

## Možnosti použitia vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie pri určovaní stupňa znehodnotenia tukov počas smaženia

NAĎA JELÍNKOVÁ — JURAJ KALÁČ — JÁN UHNÁK

**Súhrn.** Predložená práca sa zameriava na stanovenie stupňa znehodnotenia smažených tukov Vitolu a bravčovej masti zahrievaných pri 180 °C počas 240 min. pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie s UV VIS detektorom. Sledovala sa závislosť dĺžky smaženia od adsorbancie u.f. žiarenia. Zistené hodnoty sa porovnali s obsahom mastných kyselín stanovených plynovou chromatografiou a nárastom polárnych produktov zistených stĺpcovou chromatografiou. Z výsledkov vyplýva, že počas zahrievania dochádza k degradácii niektorých zložiek tukov, čo sa prejavuje v zmenách chromatografických záznamov. Toto štúdium poukazuje na nevyhnutnosť širšieho sledovania tejto metódy ako doplnkovej metódy na určovanie stupňa znehodnotenia tukov počas tepelného spracovania.

V posledných rokoch sa veľmi pozorne sledujú zmeny počas účinku teploty na tuky, najmä pri smažení pokrmov. Smaženie je jedným z najviac používaných spôsobov prípravy jedál na celom svete. Používa sa nielen v domácnostiach a v závodoch spoločného stravovania, ale neustále vzrastá výroba priemyselne smažených jedál z mäsa a zeleniny. Na to sa používa čoraz väčšia časť jedlých tukov a olejov. Počas smaženia sa olej kontinuálne alebo opakovane používa pri vysokých teplotách za prístupu vzduchu [1].

Pôsobenie tepla je jedným z hlavných vplyvov na kvalitu tukov a olejov. V prácach, ktoré sledujú oxidačné a štiepne reakcie, dochádza sa k názoru, že ich produkty môžu mať nežiadúce až toxické účinky, najmä na zažívaci trakt [2]. Niet pochybnosti o tom, že tuky, ktoré sa zahrievajú na vysokú teplotu alebo po dlhý čas, obsahujú oxidované a polymerizované, zdraviu škodlivé zlúčeniny [3]. Prchavé degradačné produkty, ktoré vznikajú pri smažení tukov, obsahujú chemické zlúčeniny, o ktorých je známe, že môžu byť toxické. Z uvedeného vyplýva, že je veľmi aktuálne, aby sa vyvinuli metódy, ktoré by

---

Ing. Nada Jelínková, Ing. Juraj Kaláč, CSc., Ing. Ján Uhnák, CSc., Centrum hygieny, Výskumný ústav preventívneho lekárstva, Limbova 14, 833 01 Bratislava.

určili, do akého stupňa sa môže daný tuk alebo olej používať bez toho, aby vzniknuté oxidačné a polymerizačné rozkladné produkty nemali nepriaznivý účinok na ľudské zdravie.

Vysokomolekulárne zlúčeniny sú hodnovernejšie indikátory na stanovenie znehodnotenia smažených tukov ako prchavé zlúčeniny, vzhľadom na ich rovnomernú akumuláciu a stálosť [4]. Podiel týchto zlúčenín možno dnes určiť chromatografickými metódami. Perkins a kol. [5] a Pařízková a kol. [6] použili gélovú chromatografiu na sledovanie tvorby polymérov v oleji pri smažení zemiakov. Aitzemüller [7] použil HPLC na izolovanie dimérov oxytriglyceridov z nepolárnej frakcie použitých tukov a súčasne Wood a Lee [8] použili túto metódu na stanovenie mastných kyselín.

### Materiál a metódy

V našej práci sme sledovali zmeny v smaženom oleji a bravčovej masti pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie (HPLC). Pozorovali sme závislosť medzi dĺžkou smaženia a zmenami v absorpcii v u.f. oblasti. Túto závislosť sme sledovali v polárnej zložke. Sledovali sme aj vzrast polárnych produktov stĺpcovou chromatografiou a zmeny obsahu mastných kyselín plynovou chromatografiou.

Na sledovanie týchto zmien sme použili vzorku oleja Vitol (Palma, o. p., Bratislava) a škvarenú bravčovú masť (Bratislavský mäsový priemysel, n. p., Mäsokombinát Rača). Vzorky sme zakúpili v obchodnej sieti. Počas analýz sa skladovali v špeciálne uzavretých nádobách v chladničke.

Tepelne sa tuky spracúvali v laboratórnych podmienkach. Do nerezovej nádoby sme naliali 700 ml oleja a zahrievali na elektrickom variči pri 180 °C 240 min. Podobne sa postupovalo aj pri vzorkách bravčovej masti. Na tepelnú úpravu sa použilo 500 g masti.

Mastné kyseliny sme stanovovali plynovou chromatografiou na prístroji Fractovap 2400 V (Carlo Erba) s plameňovoionizačným detektorom [9]. Prípravu metylesterov mastných kyselín sme robili podľa Christophersena a Glas-  
sa [10].

Vzorku tuku pre HPLC sme rozdelili na stĺpci silikagélu [11]. Nepolárnu frakciu sme oddelili a zvážili a stĺpec silikagélu sme ďalej premývali čistým dietyléterom, čím sme z kolóny získali polárnu frakciu. Dietyléter sme odparili a zvyšok rozpustili v roztoku metanol—voda (70 : 30). Vzorku sme riedili v pomere 1 : 100.

Pracovali sme na kvapalinovom chromatografe Spectra-Physics 8000 B s UV VIS detektorom SP 8400.

### Podmienky HPLC:

nástrek vzorky	10 $\mu$ l
kolóna	LiChrosorb 10 RP-8
dĺžka kolóny	25 cm
priemer	4,6 mm
zakotvená fáza	C-8 hydrokarbón
mobilná fáza	metanol—voda (70 : 30)
prietok	2 ml/min
detekcia	232 nm
posuv papiera	1 cm/min
citlivosť	0,01

### Výsledky a diskusia

Obsah mastných kyselín v oleji Vitol zistený plynovou chromatografiou uvádza tabuľka 1.

Z tabuľky 1 vyplýva, že v zložení mastných kyselín nedochádza ani po 240

Tabuľka 1. Pomerné zastúpenie mastných kyselín v oleji Vitol (%)  
Table 1. Proportion of fatty acids in Vitol oil (in %)

Číslo píku <sup>1</sup>	Mastná kyselina <sup>2</sup>	Čerstvý olej <sup>14</sup>	Olej smažený 240 min <sup>15</sup>
1	laurová <sup>3</sup>	—	—
2	myristová <sup>4</sup>	st. <sup>16</sup>	st. <sup>16</sup>
3	palmitová <sup>5</sup>	4,6	4,9
4	palmitoolejová <sup>6</sup>	st. <sup>16</sup>	st. <sup>16</sup>
5	stearová <sup>7</sup>	2,6	3,0
6	olejová <sup>8</sup>	49,7	50,0
7	linolová <sup>9</sup>	26,6	25,2
8	arachová <sup>10</sup>	st. <sup>16</sup>	st. <sup>16</sup>
9	linolénová <sup>11</sup>	10,1	8,8
10	behénová <sup>12</sup>	—	—
11	eruková <sup>13</sup>	6,7	7,2

<sup>1</sup>Peak No.; <sup>2</sup>Fatty acid; <sup>3</sup>Lauric acid; <sup>4</sup>Myristic acid; <sup>5</sup>Palmitic acid; <sup>6</sup>Palmitic-oleic acid; <sup>7</sup>Stearic acid; <sup>8</sup>Oleic acid; <sup>9</sup>Linoleic acid; <sup>10</sup>Arachic acid; <sup>11</sup>Linolenic acid; <sup>12</sup>Behenic acid; <sup>13</sup>Erucic acid; <sup>14</sup>Oil before frying; <sup>15</sup>Oil fried for 240 min; <sup>16</sup>Traces.

min tepelnom zásahu k podstatnejším zmenám. Dá sa pozorovať iba menší pokles pri kyseline linolovej (1,4 %) a linolénovej (1,3 %).

Nepriaznivý vplyv pôsobenia tepla na kvalitu oleja sa prejavil výrazne v obsahu polárnej frakcie, ktorej obsah sa zvýšil až na 45 % oproti 12 % v nepoužitom oleji.

Podobne sa stanovili aj mastné kyseliny v bravčovej masti. Výsledky uvádza tabuľka 2.

Tabuľka 2. Pomerné zastúpenie mastných kyselín v bravčovej masti (%)  
Table 2. Proportion of fatty acids in fat (in %)

Číslo píku <sup>1</sup>	Mastná kyselina <sup>2</sup>	Čerstvá masť <sup>12</sup>	Masť smažená 240 min <sup>13</sup>
1	myristová <sup>3</sup>	2,1	2,5
2	palmitová <sup>4</sup>	25,4	27,3
3	palmitoolejová <sup>5</sup>	3,1	3,5
4	stearová <sup>6</sup>	12,2	14,6
5	olejová <sup>7</sup>	43,2	45,1
6	linolová <sup>8</sup>	10,6	5,5
7	arachová <sup>9</sup>	1,2	0,7
8	linolénová <sup>10</sup>	0,6	0,1
9	behénová <sup>11</sup>	0,6	0,2

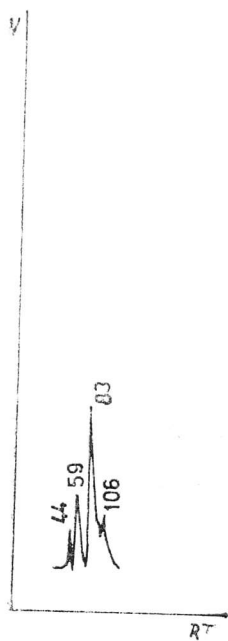
<sup>1</sup>Peak No.; <sup>2</sup>Fatty acid; <sup>3</sup>Myristic acid; <sup>4</sup>Palmitic acid; <sup>5</sup>Palmitic-oleic acid; <sup>6</sup>Stearic acid; <sup>7</sup>Oleic acid; <sup>8</sup>Linoleic acid; <sup>9</sup>Arachic acid; <sup>10</sup>Linolenic acid; <sup>11</sup>Behenic acid; <sup>12</sup>Fat before frying; <sup>13</sup>Fat fried for 240 min.

Vplyvom tepelného pôsobenia poklesol v bravčovej masti obsah kyseliny linolovej (5,1 %) a kyseliny linolénovej (0,5 %). Vzhľadom na nízky obsah týchto nenasýtených mastných kyselín sa dá predpokladať, že nemajú výrazný podiel na znehodnotení masti, ale môžu prispieť k senzorickým vlastnostiam smažených pokrmov.

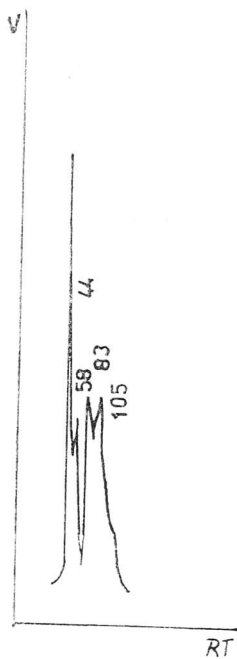
Obsah polárnej frakcie v bravčovej masti sa zvýšil zo 7 % v čerstvej masti na 48 % v zahrievanej masti po 240 min.

Výsledky kvapalinovej chromatografie sú na obrázkoch 1—4. Na obrázku 1 je chromatografický záznam polárnych látok čerstvého Vitolu. Na obrázku 2 je chromatografický záznam polárnych látok Vitolu po tepelnej úprave. Tento olej sa zmenil aj senzoricky, zvýšila sa očividne jeho viskozita a zapáchal. Porovnaním záznamu nesmaženého a smaženého vitolu vidíme niektoré zmeny. Je to vzrast píku s retenčným časom 44 a 105 a pokles píku s retenčným časom 83. Okrem toho je na zázname smaženého oleja väčšie množstvo píkov ako na zázname nesmaženého oleja, čo hovorí o degradácii látok v tepelne spracovanom oleji i vzniku nových látok.

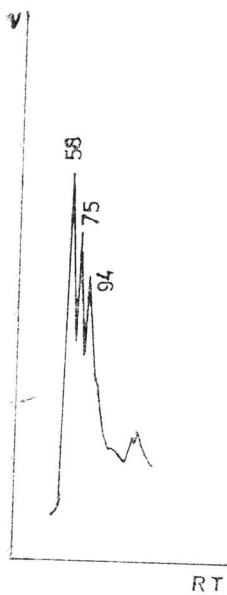
Na obrázku 3 je chromatografický záznam polárnych látok čerstvej bravčovej masti.



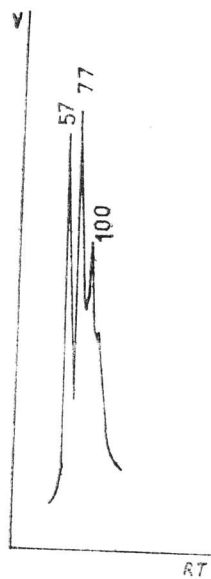
Obr. 1.  
Fig. 1.



Obr. 2.  
Fig. 2.



Obr. 3.  
Fig. 3.



Obr. 4.  
Fig. 4.

Na obrázku 4 je chromatografický záznam smaženej bravčovej masti. Vidieť, že aj tu dochádza k zmenám, nie však takým markantným ako pri oleji.

Z uvedených výsledkov vyplýva, že naše predbežné štúdium sledovania zmien smažených tukov a olejov pomocou HPLC poukazuje na nevyhnutnosť širšieho sledovania tejto metódy ako doplnkovej metódy na určovanie znehodnotenia tukov počas smaženia.

#### Literatúra

1. CHANG, S. S. — PETERSON, R. J. — HO, C. T.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 55, 1978, s. 718.
2. TRENČIANSKY, A.: Štúdium znehodnotenia zahrievaných tukov kvapalinovou chromatografiou. Diplomová práca. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1984.
3. BILLEK, G.: Nutr. Metab., 20, 1979, s. 200.
4. PARADIS, A. J. — NAWAR, W. W.: J. Food Sci., 05, 1981, s. 449.
5. PERKINS, E. — TAUBOLD, R. — HSIEH, A.: J. Amer. Oil Chem. Soc., 50, 1973, s. 223.
6. PAŘÍZKOVÁ, H. — POKORNÝ, S. — POKORNÝ, J.: J. Chromatogr., 170, 1979, s. 259.
7. AITZEMÜLLER, K.: J. Chromatogr., 79, 1973, s. 329.
8. WOOD, R., LEE, T.: J. Chromatogr., 254, 1983, s. 237.
9. ĎURĎOVIČ, V. — FELLEGIOVÁ, M. — UHNÁK, J.: Prům. Potravin, 8, 1984, s. 434.
10. CHRISTOPHERSON, S. W. — GLASS, R. L.: J. Dairy Sci., 52, 1970, s. 1289.
11. GUHR, G. — WAIBEL, J.: Fette, Seifen, Anstrichm., 81, 1979, s. 511.

**Возможности использования высокоэффективной жидкостной хроматографии в определении степени обесценивания жиров в процессе жарения**

#### Резюме

В предлагаемой работе наша цель состояла в определении степени обесценивания жиров „Витол” и свиного сала, нагреваемых при температуре 180 °C в течение 240 мин при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектором UV VIS. Мы изучали зависимость продолжительности жарения от доли поглощения ультрафиолетового излучения. Полученные значения сравнивались с содержанием жирных кислот, определенным при помощи газовой хроматографии, и с возрастанием полярных продуктов, выявленных хроматографией на колонках. Из результатов вытекает, что в процессе нагревания происходит расщепление некоторых компонентов жиров, что проявляется в изменениях хроматографических записей. Наше изучение указывает на

необходимость более широкого использования этого метода в качестве дополнительного метода для определения степени обесценивания жиров во время тепловой обработки.

### **Application possibilities of high-performance liquid chromatography in determining the degradation degree of fats when heated**

#### **Summary**

The subject of this study was to determine the degradation degree of the frying oil Vitol and of the fat (when heated for 240 min at 180 °C) by means of the high-performance liquid chromatography using a UV VIS detector. The correlation was studied between the time of frying and absorption of UV radiation. The received values were compared with both the content of fatty acids obtained using the gas chromatography and the increase of polar products ascertained using the column chromatography. The results achieved in this way suggest that there occurs a degradation of some constituents of fats when heated, which consequently becomes evident through differences in chromatographical recordings. It is indispensable in the authors' opinion, to study and improve the above method which can be applied as complementary means in ascertaining the degradation degree of fats during heat processing.