

Dział: Nauki o Żywności i Żywieniu

ISSN

http://www.npt.up-poznan.net/tom1/zeszyt1/art_4.pdf

Copyright ©Wydawnictwo Akademii Rolniczej im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu

MARZANNA HEŚ, JÓZEF KORCZAK

Katedra Technologii Żywienia Człowieka
Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu

WPŁYW PRODUKTÓW UTLENIANIA LIPIDÓW NA WARTOŚĆ ODŻYWCZĄ BIAŁKA

Streszczenie. W pracy przedstawiono niektóre aspekty wzajemnego oddziaływania tłuszczów i białek. Wskazano konsekwencje reakcji utlenionych lipidów z białkami, biorąc pod uwagę względy żywieniowe (zmiany zawartości aminokwasów oraz strawności białek) i technologiczne (tworzenie się wiązań sieciujących, powstawanie związków smakowo-zapachowych oraz tworzenie się barwnych produktów nieenzymatycznego brunatnienia).

Słowa kluczowe: utlenianie tłuszczów, wodoronadtlenki, związki karbonylowe, wartość odżywcza, niezbędne aminokwasy, strawność białka

Wprowadzenie

Kształtowanie jakości żywności zależy od przebiegu różnorodnych procesów, zarówno fizykochemicznych, jak i biochemicznych. Do najważniejszych należą przemiany powodowane utlenianiem (KANNER 1994, HALLIWELL 1991). Są one jedną z głównych przyczyn niepożądanych zmian żywności i często decydują o możliwości jej technologicznego i żywieniowego wykorzystania. Utlenianie się lipidów, zachodzące w czasie przetwarzania surowca i późniejszego przechowywania produktu, prowadzi do znacznego pogorszenia jego jakości, a nawet do zepsucia. W wyniku utleniania kwasów tłuszczowych, szczególnie polienowych, powstaje wiele różnorodnych produktów zarówno lotnych, wpływających na cechy sensoryczne, jak i nielotnych, które pogarszają cechy fizykochemiczne i rzutują na jakość zdrowotną żywności (KANNER 1994, GRAY i IN. 1996).

Zarówno pierwotne, jak i wtórne produkty autooksydacji tłuszczu są bardzo reaktywne. Mogą reagować z innymi składnikami żywności, zmniejszając jej wartość odżywcza. Dotyczy to zwłaszcza białek, które należą do najcenniejszych składników naszej diety i powinny być szczególnie chronione we wszystkich procesach związanych

z obróbką technologiczną. Zachowanie ich możliwie dużej wartości odżywczej jest konieczne podczas produkcji przetworów mięsnych, ponieważ białka mięsa są pełnowartościowe – zawierają niezbędne aminokwasy (HOFFMANN 1993). Wartość odżywczą białek mięsa determinuje nie tylko skład ilościowy i jakościowy aminokwasów, lecz także ich podatność na hydrolizę enzymami trawiennymi. Pogorszenie strawności i stopnia przyswajalności aminokwasów następuje na skutek tworzenia się wiązań sieciujących w kompleksach białkowo-lipidowych oraz reakcji grup funkcyjnych aminokwasów z produktami oksydacji tłuszczu. Dotyczy to szczególnie grupy aminowej, sulfhydrylowej i hydroksylowej (POKORNÝ i DAVÍDEK 1979).

Badanie reakcji chemicznych, jakim ulegają lipidy i białka, pozwala na określenie ich przemian w różnych warunkach przechowywania i przetwarzania. Poznanie skali ich wzajemnych oddziaływań staje się koniecznością do polepszenia jakości przetwarzanej żywności i wynika ze wzrostu wymagań żywieniowo-zdrowotnych stawianych gotowemu produktowi.

Reakcje utlenionych lipidów z białkami

Degradacja białek może zachodzić podczas ich kontaktu z czynnikami utleniającymi. Substancjami utleniającymi białka mogą być nadtlenki wprowadzone w trakcie procesów technologicznych, aktywne rodniki powstające wskutek działania światła lub enzymów i wreszcie aktywne produkty utleniania lipidów i polifenoli. Te utleniające czynniki powodują polimeryzację białek lub utlenianie aminokwasów (BARANIAK 2000, SALMINEN i IN. 2006).

Produkty utleniania lipidów tworzą wiele trwałych połączeń z białkami. Z białkami i aminokwasami mięsa mogą reagować wszystkie produkty utleniania tłuszczów powstałe wskutek przemian pierwotnych i wtórnych, wynikających również z obróbki technologicznej (JANITZ 1987, POKORNÝ i KOŁAKOWSKA 2003).

Wolne rodniki powstające w procesie utleniania lipidów mogą brać udział w łańcuchowych reakcjach substratu, albo mogą reagować z białkami (SAEED i IN. 1999). Obie reakcje rozpoczynają się w tym samym czasie (SOYER i HULTIN 2000).

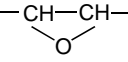
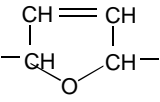
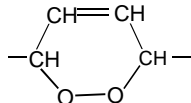
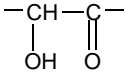
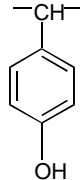
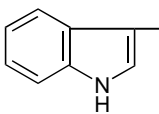
Reakcje wodoronadtlenków lipidowych z białkami mogą przebiegać gwałtownie nawet w temperaturze pokojowej, szczególnie w obecności wody (KOUŘIMSKÁ i IN. 1993). W łańcuchu polipeptydowym białka rodniki wodoronadtlenkowe reagują przede wszystkim na węglu α i w łańcuchu bocznym (GARDNER 1979). W drugorzędnych reakcjach grupy wodoronadtlenkowe są przekształcane w różne inne grupy zawierające tlen, które również wchodzi w reakcje z reaktywnymi grupami białek (tab. 1). Liczba potencjalnych kombinacji wiązań między tymi grupami jest dość duża (POKORNÝ i JANÍČEK 1975).

Przyjęto, że mechanizm reakcji tych związków z białkami sprowadza się w ogólnych zarysach do reakcji utleniania – obecność wodoronadtlenków i nukleofilowej addycji – obecność związków karbonylowych. Powstają aminy II-rzędowe i aminy III-rzędowe, co z kolei może prowadzić do procesu polimeryzacji (DAVÍDEK i IN. 1983).

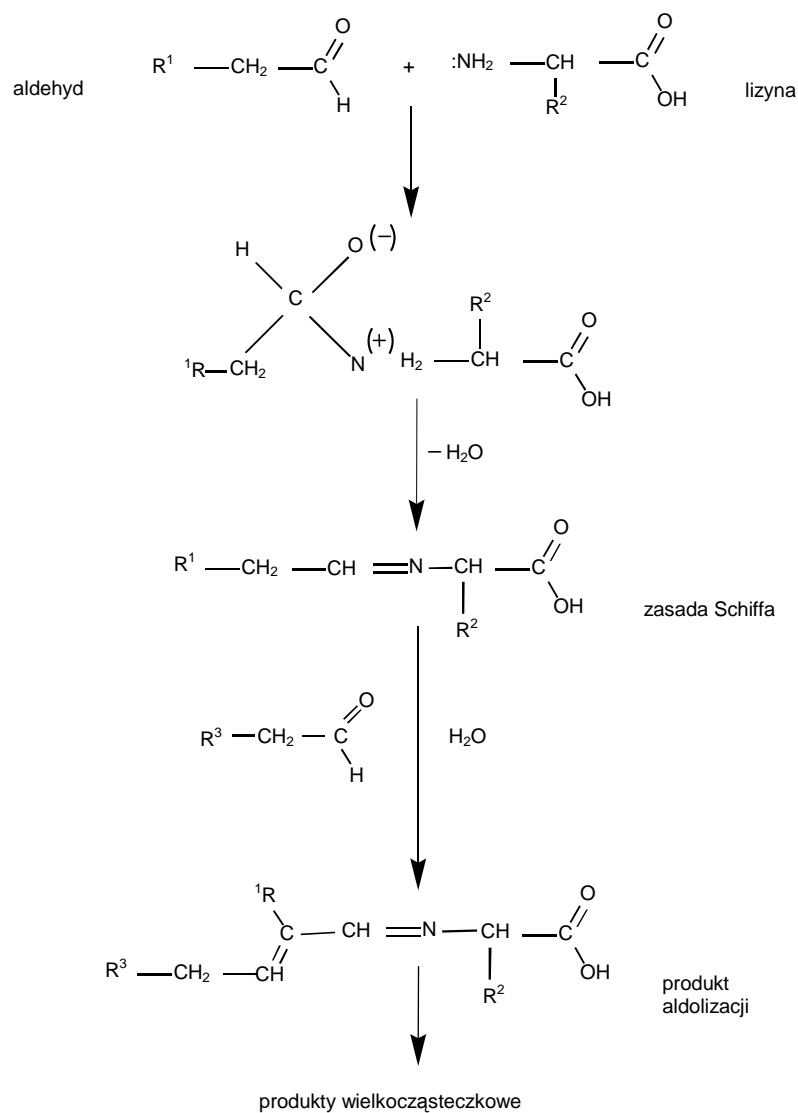
Aldehydy powstające z rozszczepienia wodoronadtlenków wiążą się z pierwszorzędową grupą aminową lizyny związanej w białku z utworzeniem bezbarwnych zasad Schiffa, które po reakcji aldolizacji i polimeryzacji przechodzą w substancje o brunatnym

Tabela 1. Grupy funkcyjne utlenionych lipidów i białek mogące brać udział w ich interakcjach (POKORNÝ i KOŁAKOWSKA 2003)

Table 1. Functional groups of oxidized lipids and proteins likely to react in lipid-protein interactions (POKORNÝ and KOŁAKOWSKA 2003)

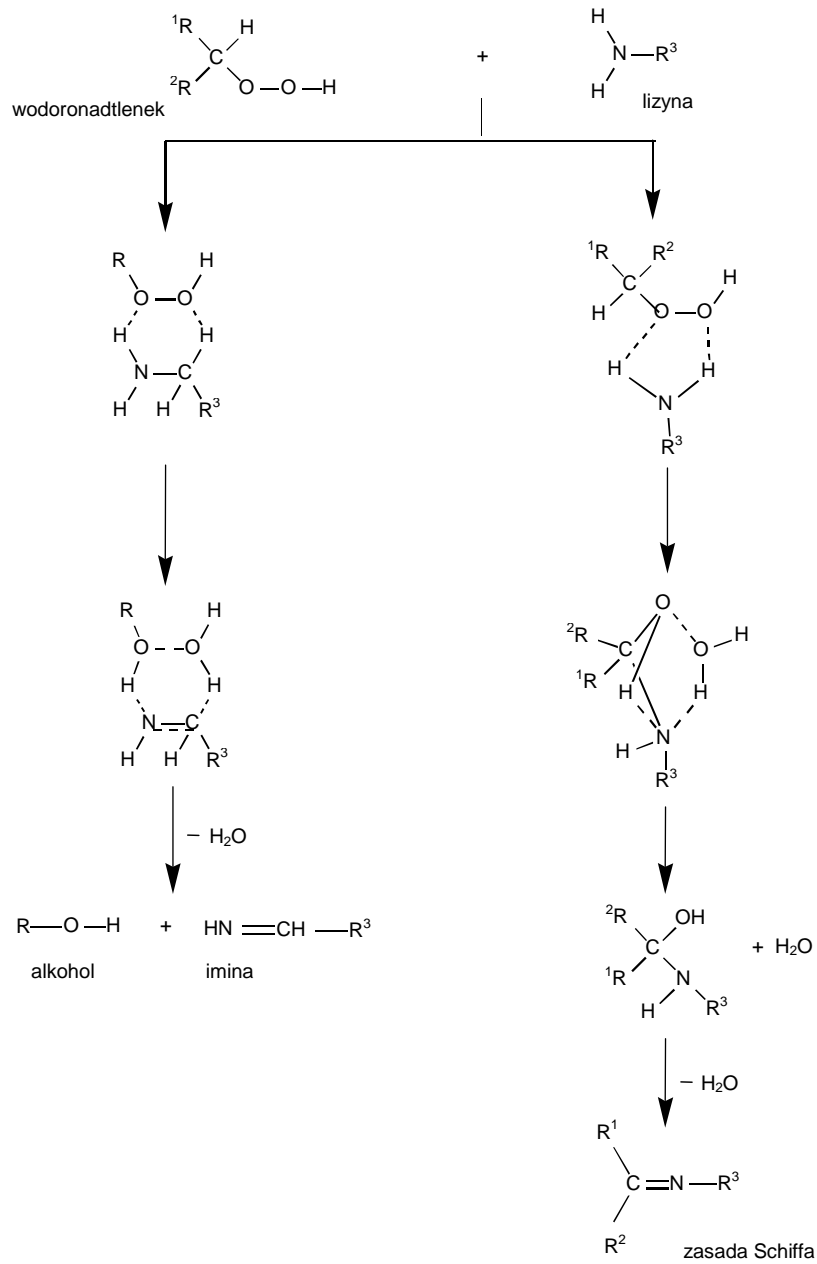
Grupy funkcyjne utlenionych lipidów		Grupy funkcyjne białek	
Grupa wodoronadtlenkowa	$-\text{OOH}$	Grupa aminowa	$-\text{NH}_2$
Grupa ketonowa	$=\text{C}=\text{O}$	Grupa amidowa	$-\text{CONH}_2$
Grupa aldehydowa	$-\text{CHO}$	Grupa tiolowa	$-\text{CH}_2\text{SH}$
Grupa epoksydowa		Grupa sulfidowa	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$
Grupa dihydrofuranowa		Grupa disulfidowa	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2$
Grupa nadtlenkowa		Wiązanie peptydowe	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$
Grupa ketolowa		Grupa hydroksylowa	$-\text{CH}_2\text{OH}$
Grupa hydroksy	$=\text{CHOH}$	Grupa <i>p</i> -fenolowa	
Grupa karboksylowa	$-\text{COOH}$	Grupa indolowa	

zabarwieniu (DAVÍDEK i IN. 1983). Na rysunku 1 przedstawiono schemat reakcji aldehydowych form produktów utleniania tłuszczu z grupami aminowymi lizyny. Grupy iminowe mogą tworzyć się również przez reakcje wodoronadtlenków z aminowymi grupami lizyny (DAVÍDEK i IN. 1983). Schemat tej reakcji przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Schemat reakcji aldehydowych form produktów utleniania lipidów z grupami aminowymi lizyny (DAVÍDEK i IN. 1983)

Fig. 1. The reaction scheme of aldehydes forms of lipid oxidation products with amine groups of lysine (DAVÍDEK et AL. 1983)



Rys. 2. Schemat reakcji wodoronadtlenków z grupami aminowymi lizyny (DAVÍDEK i IN. 1983)

Fig. 2. The reaction scheme of hydroperoxides with amine groups of lysine (DAVÍDEK et AL. 1983)

Brunatnieniu często towarzyszy powstawanie substancji fluoryzujących (LIANG 1999). Związki pirolowe powstające w reakcjach utlenionych lipidów z białkami są prekursorami obu reakcji, zarówno brunatnienia, jak i powstawania składników fluoryzujących (ZAMORA i IN. 2000). Ostateczne produkty kompleksów białkowo-lipidowych mają kolor żółty, czerwony lub brązowy (POKORNÝ i IN. 1974), a intensywność koloru wzrasta gwałtownie wraz ze wzrostem nienasycenia frakcji lipidowej i koreluje ze stratą I-rzędowych grup aminowych (POKORNÝ i IN. 1975). Charakter powstałych w tych reakcjach produktów jest podobny do melanoidów z reakcji Maillarda (HIDALGO i IN. 1999). Stąd też zespół reakcji białek i aminokwasów z produktami utleniania tłuszczów, zarówno pierwotnymi, jak i wtórnymi, został zakwalifikowany do reakcji nieenzymatycznego brunatnienia (POKORNÝ 1981).

Ponieważ lipidy ryb są wysoko nienasycone, produkty ich interakcji są bardzo ciemne. Melanoidy tracą częściowo azot przez cofanie się aldolizacji – wzrasta wówczas rozpuszczalność substancji barwnych powstających w fazie lipidowej (POKORNÝ i IN. 1990). Podczas składowania ryb w chłodni barwne produkty kondensacji tworzą brunatne plamy na powierzchni białego mięsa, co budzi duże zastrzeżenia co do wyglądu ryb.

Czasami z podobnymi problemami spotykamy się podczas przechowywania drobiu (JANIČEK i IN. 1977). Podczas przechowywania jabłek plamy podobne do oparzeń również są produktami reakcji błon lipidowych z aminokwasami (BURMEISTER i DILLEY 1995).

Największą reaktywnością spośród aldehydów charakteryzują się aldehydy o mniejszej masie cząsteczkowej (TOKARZ 1990, JANITZ 1987), a zależność ich masy cząsteczkowej od reaktywności w stosunku do białek przyjmuje często charakter korelacji liniowej (POKORNÝ i JANIČEK 1975). Szczególną reaktywność wykazują dialdehydy, których przedstawicielem jest aldehyd malonowy. Reaguje on z białkami obiema grupami funkcyjnymi. Łatwość łączenia się aldehydów z białkami przypisuje się działaniu sił elektrostatycznych i hydrofobowych, przy czym istnieje prawie nieograniczona zdolność powstawania tych wiązań (JANITZ 1987). Ketony tworzące się wskutek autooksydacji są mało reaktywne w stosunku do białek, natomiast hydroksyketony wiążą się z białkami w czasie obróbki cieplnej i tworzą trwałe, brązowe produkty kondensacji. Ketole (ketony zawierające grupę wodorotlenową w sąsiedztwie ketonowej) łatwo tworzą trwałe sympleksy, a epoksydy mogą reagować np. z wolnymi grupami karboksylowymi kwasu glutaminowego i asparaginowego wchodzącymi w skład białek lub z innymi aktywnymi grupami białka (JANIČEK i IN. 1977).

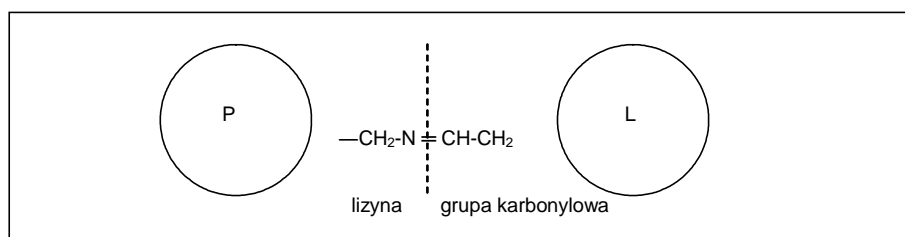
Biorąc pod uwagę chemiczne aspekty reakcji białka z tłuszczem, przyjęto, że mogą powstać dwa typy wiązań (POKORNÝ i JANIČEK 1975):

– wiązanie niestabilne – część tłuszczowa związana z białkiem za pomocą fizycznych wiązań, np. przez mostki wodorowe, które można rozerwać, używając rozpuszczalników polarnych,

– wiązanie stabilne – część tłuszczowa związana z białkiem wiązaniem kowalentnym.

Uwzględnia się również pośredni wariant produktów, w którym obie molekuly (białka i tłuszczu) są związane kilkoma mostkami wodorowymi.

Typowym przykładem tworzenia się wiązania kowalentnego mogą być wiązania iminowe, tworzące się między grupami karbonyłowymi utlenionych tłuszczów a grupami aminowymi białek (np. lizyny; rys. 3).



Rys. 3. Przykład białkowo-lipidowego wiązania kowalentnego; L – faza lipidowa, P – białko (POKORNÝ i KOŁAKOWSKA 2003)

Fig. 3. Example of the protein-lipid covalent bond; L – lipid phase, P – protein (POKORNÝ and KOŁAKOWSKA 2003)

KOŁAKOWSKA i IN. (1995) podają, że w mrożonym leszczu 35% wszystkich lipidów jest związane z białkami wiązaniem kowalentnymi.

Konsekwencje reakcji utlenionych lipidów z białkami

Próbie usystematyzowania konsekwencji interakcji białkowo-tłuszczowych można ująć w obrębie dwóch zagadnień:

1) żywieniowe aspekty interakcji białkowo-tłuszczowych, które są rozpatrywane w zakresie zmian zawartości aminokwasów, szczególnie egzogennych oraz strawności białek;

2) technologiczne aspekty tworzenia się kompleksów białkowo-tłuszczowych, które obejmują sieciowanie białek, co wiąże się ze zmniejszeniem ich wodochłonności i rozpuszczalności oraz zmianą właściwości reologicznych, tworzenie się barwnych produktów nieenzymatycznego brunatnienia z uwzględnieniem ich właściwości przeciwutleniających oraz tworzenie się związków smakowo-zapachowych.

Aspekty żywieniowe

Wpływ produktów utlenienia tłuszczów na zmiany zawartości przyswajalnych aminokwasów

Produkty utlenienia tłuszczów reagują przede wszystkim z grupami funkcyjnymi białek i aminokwasów. Dotyczy to szczególnie grupy aminowej, sulfhydrylowej i hydroksylowej. Z przeprowadzonych badań wynika, że produkty utlenienia tłuszczów mają destrukcyjny wpływ na zmiany zawartości przyswajalnych form lizyny, metioniny, cysteiny oraz tyrozyny (POKORNÝ i DAVÍDEK 1979, MERCIER i IN. 2004, HIDALGO i IN. 1992, HĘŚ i IN. 2005 a). Spośród aminokwasów najbardziej wrażliwych na uszkodzenie należy wymienić lizynę i aminokwasy zawierające siarkę. Ich straty mają zasadnicze znaczenie w fizjologii żywienia, ponieważ są to aminokwasy egzogenne i jednocześnie ograniczające wartość odżywczą białka większości produktów (FRIEDMAN 1996). KORCZAK i IN. (2004) wykazali destrukcyjny wpływ produktów utlenienia tłuszczu na zawartość przyswajalnej formy lizyny w mrożonych pulpetach z mięsa wieprzo-

wego, a dodatek przeciwutleniaczy w istotny sposób hamuje spadek strawności białka produktów mięsnych oraz zmniejsza straty ilościowe lizyny.

Przemiany chemiczne, które mogą powodować spadek zawartości aminokwasów, można usystematyzować w trzech grupach. Są to reakcje (JANITZ 1985 b, BARANIAK 2000):

- utleniania aminokwasów,
- powstawania dodatkowych wiązań sieciujących pomiędzy białkami lub białkami i tłuszczami,
- blokowania lub przekształcania grup aminowych i sulfhydrylowych.

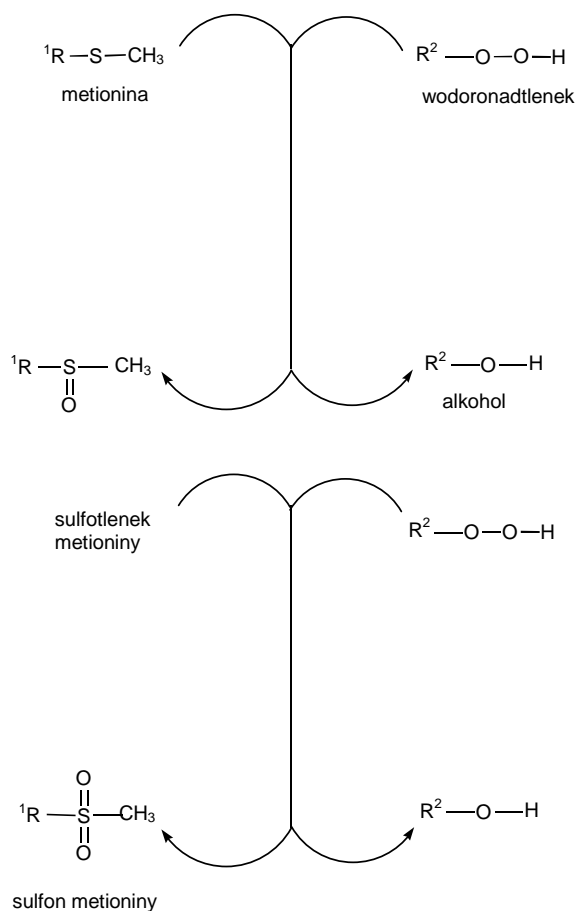
Przedstawione typy reakcji są inicjowane przede wszystkim przez hydronadtlenki. Aldehydy mogą inicjować sieciowanie białek oraz blokowanie i przekształcanie grup funkcyjnych. W przypadku białek mięsa większą reaktywność wykazują wodoronadtlenki niż wtórne produkty oksydacji (JANITZ i IN. 1990 a, b).

Spadek zawartości aminokwasów wywołany reakcjami utleniania dotyczy cysteiny, metioniny i tryptofanu. Produktem utlenienia cysteiny jest kwas cysteinowy, tryptofanu – formyrokynureina, a z metioniny powstaje sulfotlenek lub nawet sulfon metioniny (rys. 4) (DAVÍDEK i IN. 1983, JANITZ 1985 a, JANITZ 1987, FRIEDMAN 1996). Lizyna i cysteina ulegają reakcjom blokowania lub przekształcania grup funkcyjnych (POKORNÝ i DAVÍDEK 1979), a w reakcjach prowadzących do powstawania wiązań sieciujących białka uczestniczą przede wszystkim aminokwasy siarkowe, lizyna i tyrozyna (DAVÍDEK i IN. 1983).

Wspomniane kierunki przemian, które mogą prowadzić do strat ilościowych aminokwasów, są dość umowne, ponieważ reakcje utleniania aminokwasów mogą być początkiem sieciowania białek oraz przekształcania ich grup funkcyjnych. Podatność aminokwasów na dane reakcje zależy głównie od właściwości fizykochemicznych białek (POKORNÝ i KOŁAKOWSKA 2003). Zaobserwowano, że uprzednia denaturacja białek mięsa lub dodatek NaCl zwiększają straty ilościowe aminokwasów po inkubacji białek z utlenionym linolanem metylu lub heksanalem (JANITZ 1985 b).

Wielu naukowców badało problem interakcji białek i produktów utlenienia tłuszczu w celu określenia zakresu i wielkości zmian w obrębie materiału białkowego (BUDZYŃSKA-TOPOŁOWSKA 1976, SZEBIOTKO i IN. 1979, ZIEMLAŃSKI 1991, MEYNIER i IN. 2004). Badania nad wpływem utlenionego kwasu linolowego na straty aminokwasów białek trzech enzymów: rybonukleazy, trypsyny i pepsyny wykazały, że we wszystkich trzech przypadkach metionina uległa prawie całkowitemu zniszczeniu pod wpływem działania zarówno nadtlenków kwasu linolowego, jak i wtórnych produktów utleniania tego kwasu. Straty te przekraczały 80%, a niekiedy wynosiły aż 99%. Lizyna uległa zniszczeniu tylko w kompleksie rybonukleazy. Jej straty wynosiły 50%. W kompleksie rybonukleazy, powstałym pod wpływem działania nadtlenków kwasu linolowego, ubyło też tyrozyny i cystyny (ZIEMLAŃSKI i BUDZYŃSKA-TOPOŁOWSKA 1991, BUDZYŃSKA-TOPOŁOWSKA 1976).

Podobne doświadczenie przeprowadzono dla cytochromu *c* inkubowanego z utlenionym kwasem linolowym. Wszystkie aminokwasy tego białka uległy częściowemu zniszczeniu, a straty wynosiły od 17 do 60%. W doświadczeniu, w którym w obecności γ -globuliny, albuminy i hemoglobiny krwi bydlęcej poddano utlenieniu ester metylowy kwasu arachidonowego, zaobserwowano największe straty: lizyny, histydyny, metioniny, alaniny, a w hemoglobinie i γ -globulinie – także tyrozyny. Mniejsze spadki zawartości dotyczyły wszystkich pozostałych aminokwasów (BUDZYŃSKA-TOPOŁOWSKA 1976).



Rys. 4. Schemat reakcji utleniania metioniny (DAVÍDEK i IN. 1983)

Fig. 4. The reaction scheme of methionine oxidation (DAVÍDEK et AL. 1983)

Czynnikami mogącymi determinować reakcje aminokwasów z produktami utlenienia tłuszczów są: różnica temperatur, pH środowiska, koncentracja tłuszczu, typ emulsji – jeżeli mamy do czynienia z takim układem – zawartość dodatków przeciwutleniających i katalizujących reakcje (HEŚ i IN. 2005 a, b, 2006).

Zmiany strawności białka

Produkty utleniania tłuszczów wpływają na spadek strawności białka mierzonej metodą „in vivo” oraz „in vitro”. Interpretację tego zjawiska należy rozpatrywać w kategoriach statycznych i dynamicznych. Argumentacja statyczna dotyczy zmian w strukturze chemicznej białek, a dynamiczna uwzględnia zmiany aktywności enzymów trawienych w obecności utlenionych tłuszczów.

Zmiany w strukturze chemicznej białek dotyczą obecności dodatkowych wiązań w obrębie samych białek oraz wiązań białek z produktami utleniania tłuszczów. Wiązania te, zwane krzyżowymi lub poprzecznymi, są wiązaniami kowalentnymi (JANITZ 1987, POKORNÝ i DAVÍDEK 1979). Usieciowane łańcuchy polipeptydowe są odporne na działanie enzymów proteolitycznych. Prowadzi to do zmniejszenia strawności białka oraz ograniczenia ilości przyswajalnych aminokwasów (JANITZ 1985 b).

Zmiany aktywności enzymów trawiennych wynikają z bezpośredniego oddziaływania produktów utleniania tłuszczów, co przyczynia się do uszkodzenia natywnej struktury białka enzymów trawiennych. W czasie inkubacji trypsyny czy pepsyny z wodoronadtlenkami kwasu linolowego lub wtórnymi produktami jego oksydacji zaobserwowano ubytek niektórych aminokwasów w białku tych enzymów, powodujący spadek ilości aktywnej trypsyny zdolnej do procesu trawienia.

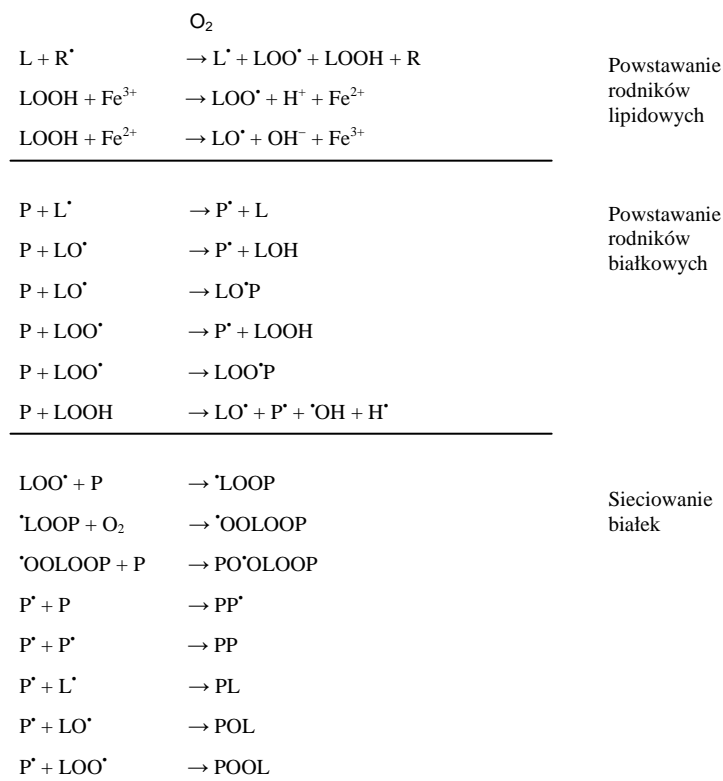
Aspekty technologiczne

Tworzenie się wiązań sieciujących

Zjawisko powstawania wiązań dodatkowych w obrębie samych białek oraz wiązań białek i lipidów jest zwane sieciowaniem lub oligomeryzacją białek. Powstawanie wiązań sieciujących inicjują rodniki. Rodnik lipidowy odszczepia wodór z cząsteczki białka na węglu α lub w łańcuchu bocznym, zwłaszcza reszt lizyny, argininy, histydyny, tryptofanu, cysteiny i cystyny. W reszcie cysteiny funkcja rodnikowa występuje w atomie siarki. Rodniki białkowe reagują z różnymi składnikami środowiska. Na rysunku 5 przedstawiono możliwości sieciowania białek pod wpływem rodników lipidowych (SIKORSKI 2002).

Utlenione lipidy mogą także rozrywać łańcuchy peptydowe białek, prawdopodobnie przez tworzenie grup nadtlenkowych na węglu α z udziałem aktywnego tlenu. Działanie wodoronadtlenków lipidów najszybciej uszkadza te reszty aminokwasów, które łatwo tworzą rodniki. Białka reagują też z produktami rozkładu wodoronadtlenków lipidowych, w tym głównie z aldehydami i związkami epoksydowymi (SIKORSKI 2002). Aldehyd malonowy sieciuje białka, reagując np. z ϵ -aminowymi grupami reszt lizyny, z N -końcowymi grupami reszt kwasu asparaginowego oraz z resztami tyrozyny, metioniny i argininy. Reakcje aldehydów z białkami mają duże znaczenie w długotrwałym przechowywaniu mrożonych ryb, gdyż ich szybkość jest większa w temperaturze -20°C niż 0°C . Inny reaktywny związek powstający jako wtórny produkt autooksydacji lipidów – glioksal oraz jego homolog – reaguje z grupami guanidylowymi reszt argininy (SIKORSKI 1988, POKORNÝ i JANÍČEK 1975).

Wiązania sieciujące przyczyniają się do zmniejszenia rozpuszczalności białek, co wiąże się ze zmianą właściwości reologicznych produktu. Czynnikiem wpływającym na stopień wiązania wody jest zdolność dysocjacji grup kwasowych i aminowych występujących w łańcuchach peptydowych. Zjonizowana grupa ma nie tylko moment dipolowy, lecz i ładunek zewnętrzny, co sprawia, że wiąże większą ilość cząsteczek wody niż grupa niezdysonizowana. Wodę związaną stanowią cząsteczki wody bezpośrednio otaczające grupy polarne lub zdysocjowane jony w łańcuchach białkowych.



Rys. 5. Możliwości sieciowania białek pod wpływem rodników lipidowych; L – lipid, P – białko, R – rodnik (SIKORSKI 2002)

Fig. 5. The influence of the lipid radicals on the possibilities of binding of the cross-links in proteins; L – lipid, P – protein, R – radical (SIKORSKI 2002)

Właściwości przeciwutleniające produktów nieenzymatycznego brunatnienia

Wykazano, że barwne kompleksy białkowo-tłuszczowe są dość aktywnymi przeciwutleniaczami (DECKER i IN. 2001, ALAIZ i IN. 1998). Aktywność przeciwutleniająca produktów reakcji nieenzymatycznego brunatnienia, powstałych w wyniku reakcji utlenionych tłuszczów z białkami, była przedmiotem wielu prac (ALAIZ i IN. 1996 a, b, 1997 a). Ta sama grupa uczonych porównywała właściwości przeciwutleniające tych produktów z właściwościami produktów powstałych w ramach klasycznych reakcji Maillarda (ALAIZ i IN. 1997 b). Nie stwierdzono różnic w ich aktywności, dlatego produkty obu reakcji mogą mieć podobne właściwości ochronne żywności przed utlenianiem. Makrocząsteczkowe produkty barwne otrzymane w układach modelowych z (E)-4,5-epoxy-(E)-2-heptenal i lizyny charakteryzowali HIDALGO i ZAMORA (1993) oraz ZAMORA i HIDALGO (1995).

Powstawanie związków smakowo-zapachowych

Reakcje z białkami mogą neutralizować niepożądany jełki zapach produktów tłuszczowych lub wywoływać nowe wrażenia zapachowe. Produkty reakcji utlenionych estrów metylowych kwasów tłuszczowych z olejów rybich z kazeiną oraz lizyną i innymi aminokwasami wywołują wrażenia węchowe przypominające zapach ryb świeżych, marynowanych suszonych lub pieczonych, z równoczesnym zanikiem jełkiego zapachu oleju (SIKORSKI 1988, POKORNÝ i JANÍČEK 1975).

Podsumowanie

Jak wynika z dotychczasowych badań i przedstawionych rozważań, poznanie zespołu reakcji utlenionych tłuszczów z białkami, szczególnie białkami mięsa, jest konieczne w wielu przedsięwzięciach technologicznych zmierzających do polepszenia jakości przetwarzanej żywności.

Literatura

- ALAIZ M., HIDALGO F.J., ZAMORA R., 1997 a. Antioxidative activity of nonenzymatically browned proteins produced in oxidized lipid/protein reactions. *J. Agric. Food Chem.* 45: 1365-1369.
- ALAIZ M., HIDALGO F.J., ZAMORA R., 1997 b. Comparative antioxidant activity of Maillard- and oxidized lipid-damaged bovine serum albumin. *J. Agric. Food Chem.* 45: 3250-3254.
- ALAIZ M., HIDALGO F.J., ZAMORA R., 1998. Effect of initial slight oxidation on stability of polyunsaturated fatty acid/protein mixtures under controlled atmospheres. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 1127-1133.
- ALAIZ M., ZAMORA R., HIDALGO F.J., 1996 a. Antioxidative activity of pyrrole, imidazole, dihydropyridine, and pyridinium salt derivatives produced in oxidized lipid/amino acid browning reactions. *J. Agric. Food Chem.* 44: 686-691.
- ALAIZ M., ZAMORA R., HIDALGO F.J., 1996 b. Contribution of the formation of oxidized lipid/amino acid reaction products to the protective role of amino acids in oils and fats. *J. Agric. Food Chem.* 44: 1890-1895.
- BARANIAK B., 2000. Aktywność biologiczna produktów degradacji białek roślinnych. W: *Żywność w dobie ekspansji naukowej: potencjał, oczekiwania, perspektywy*. Materiały XXXI Sesji Naukowej Komitetu Technologii i Chemii Żywności PAN. Prodruck, Poznań: 37-45.
- BUDZYŃSKA-TOPOŁOWSKA J., 1976. Symposium „Kontrola procesów oksydacji lipidów w żywności w świetle postępów chemii i techniki analitycznej”. NOT, Gdańsk: 16-25.
- BURMEISTER D.M., DILLEY D.R., 1995. A scald-like controlled atmosphere storage disorder of Empire apples- a chilling injury induced by CO₂. *Postharvest Biol. Technol.* 6: 1-7.
- DAVÍDEK J., JANÍČEK G., POKORNÝ J., 1983. *Chemie potravin*. SNTL/ALFA, Praha.
- DECKER E.A., IVANOV V., BEN Z.Z., FREI B., 2001. Inhibition of low-density lipoprotein oxidation by carnosine and histidine. *J. Agric. Food Chem.* 49: 511-516.
- FRIEDMAN M., 1996. Nutritional value of proteins from different food sources. A review. *J. Agric. Food Chem.* 44: 6-29.
- GARDNER H.W., 1979. Lipid hydroperoxide reactivity with proteins and amino acids: a review. *J. Agric. Food Chem.* 27: 220-229.
- GRAY J.I., GOMAA E.A., BUCKLEY D.J., 1996. Oxidative quality and shelf life of meats. *Meat Sci.* 43: 111-123.

- HALLIWELL B., 1991. The biological toxicity of free radicals and other reactive oxygen species. W: *Free radicals and food additives*. Red. O.I. Aruoma, B. Halliwell. Taylor and Francis, London: 37-57.
- HEŚ M., KORCZAK J., GÓRECKA D., GRAMZA A., JĘDRUSEK-GOLIŃSKA A., 2005 a. Czynniki wpływające na zmiany ilościowe lizyny i metioniny w układach modelowych zawierających zemulgowane estry kwasów tłuszczowych. *Żyw. Człow. Metab.* 32, supl. 1, cz. II: 891-899.
- HEŚ M., KORCZAK J., GÓRECKA D., GRAMZA A., JĘDRUSEK-GOLIŃSKA A., 2005 b. Stopień oddziaływania produktów utleniania tłuszczu na zmiany ilościowe dostępnej lizyny i metioniny w układach modelowych o zróżnicowanym odczynie środowiska. *Bromat. Chem. Toksykol.*, supl.: 455-460.
- HEŚ M., KORCZAK J., GRAMZA A., JĘDRUSEK-GOLIŃSKA A., 2006. The influence of BHT on quantitative changes in available lysine and methionine in model systems containing emulsified fatty acid esters. *Pol. J. Environ. Stud.* 15: 248-252.
- HIDALGO F.J., ALAIZ M., ZAMORA R., 1999. Effect of pH and temperature on comparative non-enzymatic browning of proteins produced by oxidized lipids and carbohydrates. *J. Agric. Food Chem.* 47: 742-747.
- HIDALGO F.J., ZAMORA R., ALAIZ M., 1992. Modifications produced in food proteins following interactions with oxidizing lipids. Cz. II. Mechanisms of oxidizing lipid-protein interactions. *Grasas Aceites* 43: 31-38.
- HIDALGO F.J., ZAMORA R., 1993. Non-enzymatic browning and fluorescence development in a (E)-4,5-epoxy-(E)-2-heptenal/lysine model system. *J. Food Sci.* 58: 667-670.
- HOFFMANN K., 1993. Nutritional value of proteins and protein requirements of people with special reference to meat proteins. *Mitt. Bundesanst. Fleischforsch.* 32: 422-429.
- JANIČEK G., DAVÍDEK J., POKORNÝ J., 1977. *Chemia żywności*. WNT, Warszawa.
- JANITZ W., 1985 a. Chemiczne wskaźniki wartości odżywczej mięsa i jego przetworów oraz tłuszczu zwierzęcego. Zbiór wybranych metod analitycznych. Wyd. AR, Poznań.
- JANITZ W., 1985 b. Interakcje tłuszczów i białek mięsa ze szczególnym uwzględnieniem wpływu utlenionych tłuszczów na wartość odżywczą białka (badania modelowe). *Rocz. AR Pozn. Rozpr. Nauk.* 147.
- JANITZ W., 1987. Technologiczne i żywieniowe konsekwencje reakcji utlenionych tłuszczów z białkami mięsa. *Med. Wet.* 1: 24-26.
- JANITZ W., GRZEŚKOWIAK B., KORCZAK J., BERGHOFER E., 1990 a. Einfluss technologischer Massnahmen auf die Reaktionen oxidiertes Fette mit Fleischproteinen. III. Nährwertveränderungen. *Fleischwirtschaft* 70: 600-604.
- JANITZ W., PYRCZ J., GRZEŚKOWIAK B., BERGHOFER E., 1990 b. Einfluss technologischer Massnahmen auf die Reaktionen oxidiertes Fette mit Fleischproteinen. I. Qualitative und quantitative Veränderungen der Fett-Proteinkomplexe. *Fleischwirtschaft* 70: 206-209.
- KANNER J., 1994. Oxidative processes in meat and meat products: quality implications. *Meat Sci.* 36: 169-189.
- KOŁAKOWSKA A., KOŁAKOWSKI E., SZCZYGIELSKI M., 1995. Effect of unidirectional freezing on lipid changes during storage of minced bream. *Proc. 19th Int. Congr. Refrig, The Hague* 2: 196.
- KORCZAK J., 2003. Białka w technologii potraw. W: *Białka w żywności i żywieniu*. Red. J. Gawęcki. Wyd. AR, Poznań: 72-92.
- KORCZAK J., HEŚ M., GRAMZA A., JĘDRUSEK-GOLIŃSKA A., 2004. Influence of fat oxidation on the stability of lysine and protein digestibility in frozen meat products. *Electron. J. Pol. Agric. Univ., Ser. Food Sci. Technol.* 7: 1-13.
- KOŮRIMSKÁ L., POKORNÝ J., JASCHKE A., RÉBLOVÁ Z., 1993. Reactions of linoleic acid hydroperoxide with muscle proteins under storage conditions. W: *Food Proteins: Structure and Functionality*. Red. K.D. Schwenke, R. Mothes. VCH, Weinheim: 236.

- LIANG J.H., 1999. Fluorescence due to interactions of oxidizing soybean oil and soy proteins. *Food Chem.* 66: 103-108.
- MERCIER Y., GATELLIER P., RENERRE M., 2004. Lipid and protein oxidation in vitro, and antioxidant potential in meat from Charolais cows finished on pasture or mixed diet. *Meat Sci.* 66: 467-473.
- MEYNIER A., RAMPON V., DALGALARRONDO M., GENOT C., 2004. Hexanal and t-2-hexenal form covalent bonds with whey proteins and sodium caseinate in aqueous solution. *Int. Dairy J.* 14: 681-690.
- POKORNÝ J., 1981. Browning from lipid-protein interactions. *Proc. Food Nutr. Sci.* 5: 421-428.
- POKORNÝ J., DAVÍDEK J., 1979. Influence in interactions of proteins with oxidized lipids on nutrition and sensory value of food. *Acta Aliment. Pol.* 5: 87-95.
- POKORNÝ J., DAVÍDEK J., CHOCHOLATÁ V., PÁNEK J., BULANTOVÁ H., JANITZ W., VALENTOVÁ H., VIERECKLOVÁ M., 1990. Interactions of oxidized ethyl linoleate with collagen. *Nahrung* 34: 159-169.
- POKORNÝ J., EL-ZEANY B.A., KOŁAKOWSKA A., JANÍČEK G., 1974. Correlation of autoxidation and browning reactions in lipid-protein mixtures. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* 155: 287-291.
- POKORNÝ J., JANÍČEK G., 1975. Wechselwirkung zwischen Protein and oxidierten Lipiden. *Nahrung* 19: 911-914.
- POKORNÝ J., KOŁAKOWSKA A., EL-ZEANY B.A., JANÍČEK G., 1975. Effect of free amino groups on browning reactions in lipid-protein mixtures. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch.* 157: 323-326.
- POKORNÝ J., KOŁAKOWSKA A., 2003. Lipid-protein and lipid-saccharide interactions. W: *Chemical and functional properties of food lipids*. Red. Z.E. Sikorski, A. Kołakowska. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida: 345-362.
- SAEED S., FAWTHROP S.A., HOWELL N.K., 1999. Electron spin resonance study of free radical transfer in fish lipid-protein interaction. *J. Sci. Food Agric.* 79: 1809-1816.
- SALMINEN H., ESTÉVEZ M., KIVIKARI R., HEINONEN M., 2006. Inhibition of protein and lipid oxidation by rapeseed, camelina and soy meal in cooked pork meat patties. *Eur. Food Res. Technol.* 223: 461-468.
- SIKORSKI Z.E., 1988. Białka. W: *Chemia żywności*. Red. Z.E. Sikorski. PWN, Warszawa: 212-324.
- SIKORSKI Z.E., 2002. Białka-budowa i właściwości. W: *Chemia żywności*. Red. Z.E. Sikorski. WNT, Warszawa: 243-277.
- SOYER A., HULTIN H.O., 2000. Kinetics of oxidation of lipids and proteins of cod sarcoplasmic reticulum. *J. Agric. Food Chem.* 48: 2127-2134.
- SZEBIOTKO K., GRZEŚKOWIAK Z., OLEJNIK D., WALKOWSKA A., KOPRAS B., 1979. Changes in the content of tryptophane and available lysine during autoxidation of protein-lipid preparations. *Acta Aliment. Pol.* 5: 379-389.
- TOKARZ A., 1990. Aldehydy jako produkty procesu utleniania tłuszczowców. *Bromat. Chem. Toksykol.* 23, 3-4: 127-132.
- ZAMORA R., ALAIZ M., HIDALGO F.J., 2000. Contribution of formation and polymerization to the nonenzymatic browning produced by amino-carbonyl reactions. *J. Agric. Food Chem.* 48: 3152-3158.
- ZAMORA R., HIDALGO F.J., 1995. Influence of irradiation time, pH, and lipid/amino acid ratio on pyrrole production during microwave heating of a lysine/(E)-4,5-epoxy-(E)-2-heptenal model system. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1029-1033.
- ZIEMLAŃSKI Ś., 1991. Effect of variously oxidized marine fish fat on guinea pigs organism. *Acta Aliment. Pol.* 20: 22-31.
- ZIEMLAŃSKI Ś., BUDZYŃSKA-TOPOŁOWSKA J., 1991. Ocena żywieniowa tłuszczów utlenionych. *Przem. Spoż.* 45: 98-100.

THE EFFECT OF LIPID OXIDATION PRODUCTS ON THE NUTRITION VALUE OF PROTEINS

Summary. Some aspects of interactions of lipids and proteins are presented. Nutritional and technological consequences of the reactions of oxidized lipids with proteins are shown. There are: changes of the amino acids content, digestibility of protein and the binding of the cross-links, flavouring substances and coloured products of the non-enzymic browning.

Key words: lipid oxidation, hydroperoxides, carbonylic derivatives, nutritive value, essential amino acids, protein digestibility

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Marzanna Heś, Józef Korczak, Katedra Technologii Żywności Człowieka, Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań, Poland, e-mail: marzahes@au.poznan.pl, korczakj@au.poznan.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 5.03.2007

*Do cytowania – For citation: Heś M., Korczak J., 2007. Wpływ produktów utleniania lipidów na wartość odżywczą białka. *Nauka Przyr. Technol.* 1, 1, #4.*