

Aldona Jasińska-Stępnik

Katedra Biochemii i Analizy Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Zmiany zawartości tokoferoli i kwasów tłuszczowych w olejach tłoczonych na zimno z orzechów włoskich, laskowych i migdałów

Changes in the concentrations of tocopherols and fatty acids in cold pressed oils manufactured from walnuts, hazelnuts and almonds

Słowa kluczowe: promieniowanie jonizujące, liczba nadtlenkowa, tokoferole, niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe, współczynnik Harrisa

W pracy przebadano zmiany zawartości tokoferoli w zależności od wartości liczby nadtlenkowej w olejach z orzechów laskowych, włoskich i migdałów przechowywanych w 20°C oraz poddanych napromienieniu (2,5–20 kGy). Rozpad procentowy tokoferoli zawartych w olejach był porównywalny, zależny od temperatury, czasu przechowywania i dawki promieniowania. Ilościowy skład kwasów tłuszczowych podczas trwania doświadczenia nie zmieniał się w sposób statystycznie istotny.

Jako kryterium wartości odżywczych olejów przyjęto zmiany stosunku ekwiwalentu α -tokoferolu do polinienasyconych kwasów tłuszczowych, który znany jest jako współczynnik Harrisa. Współczynnik ten niezależnie od temperatury i czasu przechowywania oraz dawki promieniowania zachowywał właściwą fizjologicznie wartość w olejach z orzechów laskowych i migdałów, natomiast w przypadku oleju z orzechów włoskich już na początku doświadczenia miał fizjologicznie niedostateczną wartość, która malała w czasie przechowywania i po obróbce radiacyjnej.

Key words: ionizing radiation, peroxide value, tocopherols, essential unsaturated fatty acids, Harris coefficient

In this study changes in the concentration of tocopherols in relation to the peroxide number in hazelnut, walnut and almond oils stored at the temperature of 20°C and subjected to irradiation (2.5–20 kGy) were analysed. The examined oils were characterised by varying concentrations of tocopherols and their homologue composition.

The percentage break-up of tocopherols contained in the experimental oils was comparable and depended on temperature, storage conditions and the irradiation dose.

Changes in the ratio of α -tocopherol to polyunsaturated fatty acids, known as the Harris coefficient, were adopted as the criterion of the nutritional value of the examined oils. Harris coefficient, irrespective of the applied temperature, storage time and irradiation dose, maintained its proper physiological value in oils manufactured from hazelnuts and almonds, whereas in the case of the walnut oil, its physiological value was not satisfactory already at the beginning of the experiment and it continued to decline during storage and after the irradiation treatment.

Wstęp

Tłuszcze, w tym oleje, są nie tylko źródłem energii, ale także związków warunkujących budowę i funkcjonowanie komórek. Lipidy są najbardziej labilnymi składnikami produktów spożywczych. Utleniane, hydrolizowane i polimeryzowane tworzą często związki toksyczne i nieprzyswajalne dla ludzi i zwierząt, które obniżają ich wartość odżywczą i zmieniają natywne cechy organoleptyczne (Niewiadomski 1984, Hras i in. 2000).

W olejach roślinnych największe znaczenie fizjologiczne mają występujące w nich polinienasycone kwasy tłuszczowe (NNKT) i kwas oleinowy, wchodzące w skład triacylogliceroli, oraz przeciwutleniacze, w tym dziesięć nasyconych tokochochromanoli — związków witamino-E-aktywnych (Lechner i in. 1999).

Fizjologicznie pożądanym stosunek ekwiwalentu α - tokoferolu [mg] do NNKT [g] w diecie wg Harrisa powinien wynosić 0,6. Został on zmodyfikowany przez Berie'go, poprzez podwojenie masy kwasu linolenowego ($C_{18:3}$) przy sumowaniu masy NNKT w olejach (Ziemiański, Budzyńska-Topolowska 1991).

Rozpad tokochochromanoli i zmiany ilościowe NNKT, a także ich *trans*-izomerizacja podczas niektórych procesów technologicznych i przechowywania produktów żywnościowych oraz w przypadku niewłaściwej diety mogą być przyczyną patologii wielu chorób: dystrofii mięśni, miażdżycy, schorzeń układu nerwowego, alergii atopowej i innych (Ziemiański 1986).

Badanie zmian oksydacyjnych triacylogliceroli tłuszczów ma na celu ustalenie stymulującego wpływu różnych warunków fizycznych na zachodzące procesy autooksydacyjne. W testach przechowalniczych, w których zmienne są warunki cieplne, okresowo oznacza się najczęściej liczbę nadtlenkową, co pozwala określić przydatność konsumpcyjną produktu, jego walory smakowe i zapachowe, a także kontrolować przyspieszony proces autooksydacji triacylogliceroli. Ponadto, jeżeli w czasie doświadczeń oznacza się skład NNKT i rozpad tokoferoli, umożliwia to określenie wartości odzywczey badanych tłuszczów. Zastosowanie w pracy promieniowania jonizującego miało cel badawczy i stanowiło odrębny, nowatorski test procesu utleniania tłuszczów.

Mając na uwadze dużą energię, jaką można oddziaływać na produkt w krótkim czasie, postanowiono wykorzystać promieniowanie jonizujące gamma Co_{60} do stymulacji zmian oksydacyjnych, jakie zachodzą w modelowym układzie badawczym. Zastosowanie w pracy różnych dawek promieniowania jonizującego może być podstawą dla opracowania testu przyspieszającego utlenianie tłuszczów.

Promieniowanie jonizujące determinuje zmiany chemiczne tłuszczów, w tym utlenianie. Zależnie od wielkości dawki promieniowania zawartość tokoferoli maleje, wzrasta liczba nadtlenkowa prób, a dynamika tego procesu jest zindywidualizowana i zależna od rodzaju badanego oleju. Czynnikiem decydującym o szybkości

zmian oksydacyjnych olejów jest skład kwasów tłuszczowych oraz jakościowa i ilościowa kompozycja tokoferoli.

Wpływ promieniowania jonizującego na związki chemiczne był dotychczas głównie skierowany na badania jego oddziaływania na wodę (tworzenie się rodników), białka (w tym enzymy) (Warchalewski i in. 1998), aminokwasy, cukrowce i inne związki, a w mniejszym stopniu dotyczył lipidów (Kroh 1996).

Lipidy mogą być narażone na promienie jonizujące w wyniku utrwalania niektórych produktów spożywczych (zioła, ziemniaki, cebula, soja) (Fischer 1996, Ignatowicz i Szczawińska 1998), poprzez kontakt z materiałem rozszczepialnym (przechowywanym niewłaściwie, znajdującym się w przemysłowych i medycznych urządzeniach diagnostycznych), a także wskutek jego użycia do celów wojskowych (np. uran w pociskach artyleryjskich) oraz w przypadku różnego rodzaju i zasięgu awarii związanych z eksploatacją reaktorów atomowych (Diehl 2002, Glidewell 1993). Znany jest wpływ promieniowania m.in. na tokoferole zawarte w olejach sojowym, rzepakowym, palmowym, słonecznikowym, lnianym, kokosowym, pszenным i kukurydzianym, których stężenia malały wraz ze wzrostem dawki, tym samym malała wartość współczynnika Harrisa, jednak zmiana tego parametru nie następowała proporcjonalnie do zmiany stężenia tokoferoli w badanych próbach, ale indywidualnie dla każdego oleju (Gogolewski i in. 1996, 1997, 1999a).

W pracy badano trzy oleje otrzymane z orzechów włoskich i laskowych oraz migdałów, które przechowywano oraz napromieniano i oznaczono ekwiwalent α -tokoferolu, jakościowy i ilościowy skład niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz obliczono współczynnik Harrisa.

Celem pracy było stwierdzenie zmian zawartości tokoferoli i składu kwasów tłuszczowych w ww. olejach podczas przechowywania w warunkach testu termostatowego oraz po napromienieniu różnymi dawkami energii, a także po 30-dobowym ich przechowywaniu w warunkach ograniczających zmiany oksydacyjne.

Material i metody

Do badań użyto: olej z orzechów laskowych i włoskich produkcji niemieckiej, o początkowej liczbie nadtlenkowej odpowiednio 0,2 i 0,8 [mmol O₂/kg oleju], oraz olej z migdałów produkcji angielskiej o liczbie nadtlenkowej 1,8; standardy tokoferoli — firmy Merck o czystości 99,5–99,9. Odczynniki stosowane do analiz odpowiadały wymogom metodycznym.

Oleje przechowywano (płytki Petriego \varnothing 25 cm, grubość warstwy oleju 0,5 cm) w termostacie (temp. 20°C) i okresowo oznaczano liczbę nadtlenkową (wg normy PN-ISO 3960), kwasy tłuszczowe i stężenie tokoferoli.

Kwasy tłuszczowe oznaczono w olejach po otrzymaniu ich estrów metylowych (wg BN-80-50-05). Wykorzystano chromatograf gazowy firmy HEWLETT

— PACKARD 5890 II Plus z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Rozdziały chromatograficzne wykonano w kolumnie HP-INNOWAX w temp. 170–210°C, stosując hel jako gaz nośny (1,56 cm³/min).

Tokoferole rozdzielono i oznaczano ilościowo używając aparatu HPLC (*Waters*), który wyposażony był w pompę gradientu fazy ruchomej (*Waters* — model 600) i kolumnę LiChrosorb Si 60 (250 mm, 5 μm). Fazę ruchomą stanowił n-heksan z 1,4-dioksanem w stosunku objętościowym 97:3 (v/v) o szybkości przepływu 1,5 cm³/min. Stosowano detektor fluorescencyjny (*Waters*TM 474) przy wzbudzeniu $\lambda_{\max} = 290$ nm i emisji $\lambda_{\max} = 330$ nm. Zawartość tokoferoli obliczono na podstawie krzywych kalibracyjnych wykonanych dla standardów tokoferoli.

Próbki olejów (10 g) napromieniano dawkami 2,5, 5, 10, 15 i 20 kGy w urządzeniu radiacyjnym PXM-Gamma Co₆₀. Dawki promieniowania wyznaczono standardową procedurą dozymetryczną wg Frick'a (Leyko 1983), polegającą na radiacyjnym utlenianiu jonów Fe(II) w roztworze kwasu siarkowego i oznaczeniu powstałego Fe(III).

W olejach oznaczono liczbę nadtlenkową, skład kwasów tłuszczowych i zawartość tokoferoli. Napromienione próby przechowywano 30 dób w temperaturze 4°C i oznaczono w nich kwasy tłuszczowe, zawartość tokoferoli i liczbę nadtlenkową.

Obliczono wartość współczynnika Harrisa, który wyraża stosunek mg ekwiwalentu α -tokoferolu do sumy masy (w g) kwasu linolowego i podwojonej ilości kwasu linolenowego. Ekwiwalent α -tokoferolu obliczono wg następującego równania: mg α -tokoferolu + 0,5 × mg β -tokoferol + 0,25 × mg γ -tokoferol + 0,01 × mg δ -tokoferol + 0,2 × mg α -tokotrienol + 0,04 × mg β -tokotrienol + 0,04 × mg γ -tokotrienol (Nogala-Kałużka, Gogolewski 1984).

Oznaczenia prowadzono w minimum trzech powtórzeniach, a do interpretacji wyników przyjęto ich średnią arytmetyczną.

Wyniki

Szeroka gama surowców roślinnych, z których można tłoczyć oleje spowodowała, że w ofercie handlowej znalazły się mało dostępne do tej pory oleje, np. olej z nasion sezamu, ogórecznika, pestek dyni, a także oleje z różnych gatunków orzechów (Gogolewski i in. 1999b, Zadernowski i in. 1999, Jasińska-Stępnia i in. 2001).

Oleje tłoczone na zimno bogate są w związki biologicznie aktywne, takie jak: tokoferole, karotenoidy, fitosterole czy polifenole, które w dużej mierze decydują o stabilności oksydacyjnej triacylogliceroli tłuszczów (Oszmiański 1995, Rotkiewicz, Konopka 1998).

Niewłaściwe przechowywanie, czy zła obróbka kulinarna mogą przyczynić się do szybszego jęlczenia tłuszczu, co powoduje jego dyskwalifikację do kon-

sumpcji (Zadernowski i in. 2002). Efektem tych zmian może być m.in. zmniejszenie zawartości tokoferoli, NNKT, wzrost liczby nadtlenkowej, świadczące o powstawaniu wolnych rodników, a w konsekwencji związków toksycznych dla organizmu (Quites i in. 2002).

W pracy badano szybkość tworzenia się nadtlenców w olejach z orzechów włoskich, laskowych i migdałów. Stosowano dwa rodzaje doświadczeń stymulujących autooksydację — test termostatowy (20°C) oraz test z zastosowaniem promieniowania jonizującego gamma Co₆₀.

W tabeli 1 przedstawiono skład kwasów tłuszczowych poszczególnych olejów, oznaczony na początku doświadczenia, następnie dla prób, w których liczba nadtlenkowa osiągnęła wartość 2 i 10 (20°C), a także dla prób napromienionych dawką 10 kGy (maksymalna dawka stosowana do utrwalania żywności) i napromienionych prób przechowywanych 30 dób w temperaturze 4°C.

Analizując skład kwasów tłuszczowych w triacyloglicerolach poszczególnych olejów wykazano różnice ilościowe, np. w przypadku oleju z orzechów włoskich dominującymi kwasami były C_{18:2} (60,25%) i C_{18:1} (17,10%), oleju z orzechów laskowych C_{18:1} (77,17%) i C_{18:2} (13,39%), a oleju z migdałów C_{18:1} (61,28%) i C_{18:2} (26,31%). Skład jakościowy i ilościowy kwasów tłuszczowych w olejach był zgodny z danymi literaturowymi (Parcerisa i in. 1998) i nie ulegał istotnym zmianom w czasie przechowywania prób, a także po napromienieniu.

Orzechy i tłoczone z nich oleje zawierają w swoim składzie nie tylko tokoferole, ale wiele innych związków fenolowych, które jako przeciwutleniacze mogą oddziaływać synergistycznie. Z badań prowadzonych w Katedrze Biochemii i Analizy Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu (dane niepublikowane) wynika, że zawartość związków fenolowych ogółem w orzechach włoskich wynosi 392,7 mg/100 g, orzechach laskowych 33,77, a w migdałach 4,62.

W tabeli 2 podano procent ubytku tokoferoli w próbach olejów termostatowanych w 20°C, których liczba nadtlenkowa osiągnęła wartość 2 i około 10. Największą stabilność oksydacyjną wykazano dla oleju z orzechów laskowych (liczba nadtlenkowa prób równa 10 w 145 dobie przechowywania), następnie dla oleju z orzechów włoskich (liczba nadtlenkowa równa 10 po 118 dobach). Największą dynamiką procesów autooksydacyjnych triacylogliceroli charakteryzował się olej z migdałów, w którym wartość liczby nadtlenkowej przekraczała 10 już po 55 dobach jego przechowywania.

W oleju z orzechów włoskich i z migdałów oznaczono trzy homologe tokoferoli α , γ i δ w ilości odpowiednio 12,94, 35,12 i 11,71 mg/100 g oraz 49,10, 18,10 i 16,37 mg/100 g, natomiast w oleju z orzechów laskowych oznaczono α - i γ -tokoferol — odpowiednio 29,37 i 18,54 mg/100 g.

Tabela 1

Skład kwasów tłuszczowych w olejach z orzechów laskowych, włoskich i z migdałów [%]
Fatty acid concentrations in walnut, hazelnut and almond oils [%]

Kwasy tłuszczowe <i>Fatty acids</i>	Olej z orzechów włoskich — <i>Walnut oil</i>				Olej z orzechów laskowych — <i>Hazelnut oil</i>				Olej z migdałów — <i>Almond oil</i>			
	kontrola <i>control</i>	LOO ≈ 2	10 kGy 120 4°C, <i>day</i>	DS	kontrola <i>control</i>	LOO ≈ 2	10 kGy 120 4°C, <i>day</i>	DS	kontrola <i>control</i>	LOO ≈ 2	10 kGy 120 4°C, <i>day</i>	DS
C _{14:0}	0,04	0,04	0,04	0,00	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,01
C _{16:0}	7,38	7,40	7,40	7,38	5,10	5,12	5,11	5,11	6,62	6,61	6,61	0,01
C _{16:1}	0,09	0,09	0,08	0,09	0,20	0,20	0,19	0,19	0,49	0,48	0,48	0,01
C _{17:0}	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,12	0,11	0,13	0,01
C _{18:0}	2,59	2,58	2,60	2,61	2,41	2,40	2,44	2,42	1,43	1,48	1,45	0,02
C _{18:1}	17,10	17,11	17,12	17,09	77,17	77,16	77,19	77,17	61,28	61,30	61,25	0,02
C _{18:1n9}	0,91	0,96	0,99	0,98	1,06	1,08	1,01	1,06	1,42	1,43	1,42	0,01
C _{18:2n6}	60,25	60,23	60,22	60,24	13,39	13,38	13,32	13,36	26,31	26,28	26,30	0,01
C _{18:3n3}	11,22	11,20	11,14	11,18	0,24	0,24	0,24	0,23	0,30	0,28	0,29	0,01
C _{20:0}	0,12	0,11	0,11	0,10	0,13	0,13	0,13	0,14	0,11	0,12	0,12	0,01
C _{20:1}	0,24	0,23	0,23	0,23	0,20	0,20	0,20	0,22	1,87	1,88	1,87	0,00
Suma <i>Sum</i>	99,99	100	99,98	99,99	99,99	100	99,91	99,97	100	99,99	99,97	99,99

LOO — liczba nadlenkowa — *peroxide number* [mmol O₂/kg oil]

DS — odchylenie standardowe — *standard deviation*

Tabela 2

Zmiany zawartości tokoferoli i liczby nadtlenkowej w przechowywanych olejach z orzechów włoskich, laskowych i migdałów (20°C) — *Changes in tocopherol concentrations and peroxide number in walnut, hazelnut and almond oils during their storage (20 °C)*

Doba Day	LOO	Tokoferol — <i>Tocopherol</i>						Suma — <i>Sum</i>	
		α		γ		δ			
		[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]
<i>Olej z orzechów włoskich — Walnut oil</i>									
0	0,80	12,94	0,00	35,12	0,00	11,71	0,00	59,77	0,00
75	2,31	10,45	19,24	29,18	16,91	9,13	22,03	48,76	18,42
118	10,25	9,10	29,68	23,54	32,97	6,48	44,66	39,12	34,55
<i>Olej z orzechów laskowych — Hazelnut oil</i>									
0	0,23	29,37	0,00	18,54	0,00	—	—	47,91	0,00
79	2,01	26,51	9,74	16,58	10,57	—	—	43,09	10,06
145	10,01	19,84	32,45	12,82	30,85	—	—	32,66	31,83
<i>Olej z migdałów — Almond oil</i>									
0	1,80	49,10	0,00	18,10	0,00	16,37	0,00	83,57	0,00
18	2,43	41,10	16,29	17,23	4,81	15,79	3,54	74,12	11,31
55	10,50	33,73	31,30	14,07	22,27	14,36	12,28	62,16	25,62

LOO — liczba nadtlenkowa — *peroxide number* [mmol O₂/kg oil]

W czasie przechowywania prób zawartość tokoferoli malała, np. po przekroczeniu terminu przydatności do konsumpcji oleju (liczba nadtlenkowa prób równa 2) oznaczono około 10% ubytek tokoferoli w olejach z orzechów laskowych i migdałów, a ponad 18% w oleju z orzechów włoskich. Procentowy rozpad tokoferoli był uwarunkowany obecnością wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Zaobserwowano, że w próbach, w których stężenie kwasów C_{18:2} było większe, rozpad tokoferoli wzrastał, np. w oleju z orzechów włoskich, w którym liczba nadtlenkowa osiągnęła wartość 2 rozpad δ -tokoferolu przekraczał 22%, γ — 16,91 i α — 19,24%.

Najmniejszy ubytek sumy tokoferoli przy liczbie nadtlenkowej 10 stwierdzono w przypadku oleju z migdałów (mimo szybkiego wzrostu wartości liczby nadtlenkowej w czasie przechowywania). W próbach oleju z orzechów laskowych i włoskich ubytek sumy tokoferoli, przy liczbie nadtlenkowej 10 sięgał ok. 32 i 35%. Ubytek tokoferoli był indywidualny (niezależnie od ich kompozycji) dla każdego oleju i nie korespondował ze zmianami liczby nadtlenkowej w próbach.

W tabeli 3 przedstawiono zmiany liczby nadtlenkowej i ubytek tokoferoli w olejach poddanych napromienieniu dawką 2,5, 5, 10 i 20 kGy. Napromienienie prób dawką 20 kGy miało cel poznawczy i aspekt teoretyczny.

Tabela 3

Zawartość tokoferoli [mg/100 g] w olejach z orzechów włoskich, laskowych i migdałów po napromienieniu — *Concentration of tocopherols [mg/100 g] in walnut, hazelnut and almond oils after irradiation*

Doba Day	LOO*	Tokoferol — <i>Tocopherol</i>						Suma — <i>Sum</i>	
		α		γ		δ			
		[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]
<i>Olej z orzechów włoskich — Walnut oil</i>									
2,5	2,02	—	—	25,57	27,19	9,55	18,45	35,12	41,24
5	2,49	—	—	19,71	43,88	8,01	31,60	27,72	53,62
10	3,51	—	—	16,63	52,65	6,47	44,75	23,10	61,35
15	4,53	—	—	11,71	66,66	5,86	49,96	17,57	70,60
20	4,89	—	—	9,24	73,69	4,38	62,60	13,62	77,21
<i>Olej z orzechów laskowych — Hazelnut oil</i>									
2,5	1,47	19,06	35,10	11,17	39,75	—	—	30,23	36,90
5	1,76	18,40	37,35	10,24	44,77	—	—	28,64	40,22
10	2,43	12,49	57,47	6,57	64,56	—	—	19,08	60,18
15	3,27	10,54	64,11	5,59	69,85	—	—	16,13	66,33
20	4,05	9,45	67,82	4,93	73,41	—	—	13,90	70,99
<i>Olej z migdałów — Almond oil</i>									
2,5	2,57	25,26	48,55	9,76	46,08	12,06	26,33	47,08	43,66
5	2,99	23,83	51,47	7,75	57,18	10,05	38,61	41,63	50,19
10	4,14	20,96	57,31	6,32	65,08	9,76	40,38	37,06	55,65
15	5,29	18,09	63,16	5,22	71,16	8,33	49,11	31,64	62,14
20	6,24	15,79	67,84	4,08	77,46	5,88	64,08	25,75	69,19

LOO — liczba nadtlenkowa — *peroxide number* [mmol O₂/kg oil]

% — obliczony ubytek tokoferoli

decomposition calculated in relation to the initial concentration of tocopherol

% sum — obliczony ubytek sumy tokoferoli

decomposition calculated in relation to the initial concentration sum of tocopherols

Oleje z orzechów włoskich i migdałów napromienione dawką 2,5 kGy straciły przydatność konsumpcyjną, a rozpad sumy tokoferoli przekraczał 40%. Rozpad tokoferoli wzrastał wraz z dawką promieniowania.

W pracy (Al-Bachir 2004) omawiającej wpływ promieniowania jonizującego na procesy utleniania zachodzące w orzechach włoskich i laskowych wykazano, że zastosowana dawka 2 kGy dyskwalifikowała je do konsumpcji. Liczba nadtlenkowa oleju uzyskanego z orzechów napromienionych dawkami mniejszymi niż 2 kGy wzrastała nieznacznie, a ocena sensoryczna oleju była pozytywna.

Na podstawie danych doświadczalnych (tab. 3) wyznaczono równania liniowe typu $y = ax + b$, opisujące zmiany liczby nadtlenkowej prób olejów w zależności od dawki promieniowania (tab. 4). Szybkość zmian liczona w jednostkach liczby nadtlenkowej na 1 kGy była największa w przypadku oleju z orzechów włoskich ($a = 0,2547$), następnie oleju z migdałów ($a = 0,2203$) i oleju z orzechów laskowych ($a = 0,1726$). Zmiany zawartości sumy tokoferoli w próbach w zależności od dawki promieniowania opisano równaniem wykładniczym $y = ae^{-kx}$ (tab. 5). Dynamika zmian stężenia tokoferoli w zależności od dawki promieniowania była zróżnicowana, największa w przypadku oleju z orzechów włoskich ($k = 0,064$), następnie z orzechów laskowych ($k = 0,057$) i migdałów ($k = 0,047$).

Tabela 4

Zmiany liczby nadtlenkowej prób olejów z orzechów włoskich, laskowych i migdałów w zależności od dawki promieniowania — *Changes in the peroxide value in walnut, hazelnut and almond oils in relation to the dose of the ionizing irradiation*

Olej — Oil	$y = ax + b$	R^2
Olej z orzechów włoskich — <i>Walnut oil</i>	$y = 0,2547x + 1,1051$	0,9867
Olej z orzechów laskowych — <i>Hazelnut oil</i>	$y = 0,1726x + 0,6915$	0,9583
Olej z migdałów — <i>Almond oil</i>	$y = 0,2203x + 1,9104$	0,9975

Tabela 5

Zmiany zawartości sumy tokoferoli w próbach olejów z orzechów włoskich, laskowych i migdałów w zależności od dawki promieniowania — *Changes in the content of the sum of tocopherols in walnut, hazelnut and almond oils in relation to the dose of the ionizing irradiation*

Olej — Oil	$y = ae^{-kx}$	R^2
Olej z orzechów włoskich — <i>Walnut oil</i>	$y = 77,291e^{-0,064x}$	0,9115
Olej z orzechów laskowych — <i>Hazelnut oil</i>	$y = 81,816e^{-0,057x}$	0,9167
Olej z migdałów — <i>Almond oil</i>	$y = 74,909e^{-0,047x}$	0,8204

Napromienione oleje (2,5 do 20 kGy) przechowywano w temperaturze 4°C przez 30 dób (tab. 6). Stwierdzono niewielki wzrost liczby nadtlenkowej, a także rozpadu sumy tokoferoli sięgający 40–84%. Wartość liczby nadtlenkowej w czasie miesięcznego przechowywania prób wzrosła przykładowo dla oleju włoskiego z 3,51 (10 kGy) do 3,65, a ubytek sumy tokoferoli zwiększył się o ok. 7%. W tabeli 7 podano równania opisujące zmiany liczby nadtlenkowej prób poddanych napromienieniu i termostatowanych przez 30 dób w 4°C.

Tabela 6

Zawartość tokoferoli w próbach olejów z orzechów włoskich, laskowych i migdałów napromienionych i przechowywanych 30 dób — *Concentration of tocopherols [mg/100 g] in walnut, hazelnut and almond oils after irradiation and over 1 month period of storage*

Doba Day	LOO	Tokoferol — <i>Tocopherol</i>						Suma — <i>Sum</i>	
		α		γ		δ		[mg/100 g]	[%]
		[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]	[mg/100 g]	[%]		
<i>Olej z orzechów włoskich — Walnut oil</i>									
2,5	2,48	—	—	21,10	39,92	8,54	27,07	29,64	50,41
5	2,79	—	—	17,37	50,54	6,91	31,60	24,28	59,38
10	3,65	—	—	16,63	52,65	6,47	40,99	18,79	68,56
15	5,12	—	—	10,53	70,02	4,56	61,06	15,09	74,75
20	6,06	—	—	8,13	76,85	2,85	75,66	10,98	81,63
<i>Olej z orzechów laskowych — Hazelnut oil</i>									
2,5	2,17	18,48	37,08	10,19	45,04	—	—	28,67	40,16
5	2,33	15,39	47,60	7,15	61,43	—	—	22,54	52,95
10	2,85	10,72	63,50	5,38	70,98	—	—	16,10	66,40
15	3,73	7,79	73,48	4,21	77,29	—	—	12,00	74,95
20	4,24	5,39	81,65	2,71	85,38	—	—	8,10	83,09
<i>Olej z migdałów — Almond oil</i>									
2,5	5,26	21,58	56,05	8,15	54,97	10,07	38,49	39,80	52,36
5	5,27	21,07	57,09	6,76	62,65	8,83	46,06	36,66	56,13
10	5,75	19,07	61,16	5,24	71,05	7,73	52,78	32,04	61,66
15	7,00	16,07	67,27	4,38	75,80	6,75	58,77	27,20	67,45
20	8,48	14,38	70,71	3,20	82,32	4,75	70,98	22,33	73,28

LOO — liczba nadtlenkowa — *peroxide number* [mmol O₂/kg oil]

% — obliczony ubytek tokoferoli

decomposition calculated in relation to the initial concentration of tocopherol

% sum — obliczony ubytek sumy tokoferoli

decomposition calculated in relation to the initial concentration sum of tocopherols

Tabela 7

Zmiany liczby nadtlenkowej napromienionych prób olejów z orzechów włoskich, laskowych i migdałów, przechowywanych 30 dób w temperaturze 4°C, w zależności od dawki *Changes in the peroxide value in walnut, hazelnut and almond oils stored for 30 days at the temperature of 4 °C in relation to the dose of the ionizing irradiation*

Olej — <i>Oil</i>	$y = ax + b$	R ²
Olej z orzechów włoskich — <i>Walnut oil</i>	$y = 0,1850x + 1,5712$	0,9014
Olej z orzechów laskowych — <i>Hazelnut oil</i>	$y = 0,1693x + 1,1102$	0,8593
Olej z migdałów — <i>Almond oil</i>	$y = 0,2626x + 3,2959$	0,8206

30-dobowy okres przechowywania prób miał zróżnicowany wpływ na tworzenie się nadtlenków. Wartość współczynnika $a = 0,2626$ dla prób napromienionego oleju z migdałów wskazuje na jego większą podatność na utlenianie w czasie przechowywania w porównaniu do prób oleju z orzechów włoskich ($a = 0,1850$) i laskowych ($a = 0,1693$).

Dynamika zmian stężenia tokoferoli w przechowywanych napromienionych próbach była zróżnicowana (tab. 8), największa w przypadku oleju z orzechów laskowych ($k = 0,083$), następnie z orzechów włoskich ($k = 0,072$) i migdałów ($k = 0,059$).

Tabela 8

Zmiany zawartości sumy tokoferoli napromienionych prób olejów z orzechów włoskich, laskowych i migdałów, przechowywanych 30 dób w temperaturze 4°C, w zależności od dawki
Changes in the content of the sum of tocopherols in walnut, hazelnut and almond oils stored for 30 days at the temperature of 4 °C in relation to the dose of the ionizing irradiation

Olej — Oil	$y = ae^{-kx}$	R^2
Olej z orzechów włoskich — Walnut oil	$y = 71,002e^{-0,072x}$	0,8809
Olej z orzechów laskowych — Hazelnut oil	$y = 80,971e^{-0,083x}$	0,9615
Olej z migdałów — Almond oil	$y = 69,078e^{-0,059x}$	0,7709

W celu stwierdzenia zmian wartości odżywczej w badanych olejach obliczono współczynnik Harrisa (tab. 9), jako stosunek ekwiwalentu α -tokoferolu (mg) do ilości NNKT (g) zawartych w próbach kontrolnych, próbach przechowywanych w temperaturze 20°C (liczba nadtlenkowa równa 2 i 10) i próbach poddanych napromienieniu (10 kGy), a następnie przechowywanych w temperaturze 4°C przez 30 dób. Najmniejszą wartość współczynnika Harrisa (poniżej pożądanej fizjologicznie 0,6) obliczono dla oleju z orzechów włoskich, zarówno dla prób kontrolnych — 0,26, jak i termostatowanych — 0,22 (liczba nadtlenkowa 2) i 0,18 (liczba nadtlenkowa 10). W przypadku prób oleju poddanego napromienieniu, po 30-dobowym przechowywaniu wartość współczynnika Harrisa zmniejszyła się odpowiednio do 0,10 i 0,04.

Największą wartość współczynnika Harrisa obliczono dla oleju z orzechów laskowych i wynosiła ona odpowiednio dla prób: kontrolnej, przechowywanej (liczba nadtlenkowa 2 i 10 dla prób termostatowanych w 20°C) i napromienionej oraz napromienionej i przechowywanej (4°C) — 2,45, 2,21, 1,67, 1,02 i 0,87. Analogicznie obliczone wartości współczynnika Harrisa dla oleju z migdałów wynosiły 1,99, 1,70, 1,39, 0,84 i 0,76.

W próbach olejów z orzechów laskowych i migdałów, poddanych napromienieniu dawką 10 kGy, wykazano ponad 50% spadek wartości współczynnika Harrisa w stosunku do prób kontrolnych.

Tabela 9

Zmiany wartości ekwiwalentu α - tokoferolu, kwasów tłuszczowych $C_{18:2}$ i $C_{18:3}$ oraz współczynnika Harrisa w badanych olejach — *Changes of α -tocopherol equivalent, fatty acids ($C_{18:2}$ i $C_{18:3}$) and Harris coefficient of oils*

Olej Oil	Próba kontrolna Control sample	LOO		10 kGy	10 kGy, 4°C, 30 dób 30 day
		≈ 2	≈ 10		
Ekwiwalent α - tokoferolu — <i>α-tocopherol equivalent</i> [mg]					
Olej z orzechów włoskich — <i>Walnut oil</i>	21,48	17,84	15,05	4,22	3,47
Olej z orzechów laskowych — <i>Hazelnut oil</i>	34,01	30,66	23,05	14,13	12,10
Olej z migdałów — <i>Almond oil</i>	53,79	45,57	37,39	22,64	20,46
$C_{18:2} + 2 \times C_{18:3}$ [g]					
Olej z orzechów włoskich — <i>Walnut oil</i>	82,69	82,50	82,50	82,64	82,60
Olej z orzechów laskowych — <i>Hazelnut oil</i>	13,87	13,86	13,80	13,84	13,84
Olej z migdałów — <i>Almond oil</i>	26,91	26,84	26,84	26,88	26,88
Współczynnik Harrisa — <i>Harris coefficient</i>					
Olej z orzechów włoskich — <i>Walnut oil</i>	0,26	0,22	0,18	0,10	0,04
Olej z orzechów laskowych — <i>Hazelnut oil</i>	2,45	2,21	1,67	1,02	0,87
Olej z migdałów — <i>Almond oil</i>	1,99	1,70	1,39	0,84	0,76

LOO — liczba nadtlenkowa — *peroxide number* [mmol O_2 /kg oil]

30-dobowe przechowywanie w temperaturze 4°C napromienionych prób olejów z orzechów laskowych i z migdałów powodowało dalsze obniżenie wartości współczynnika Harrisa o kolejne 6 i 4%, natomiast ich wartość odżywcza pozostała na fizjologicznie właściwym poziomie (olej z orzechów laskowych — 0,87, olej z migdałów — 0,76).

Szybkość zmian oksydacyjnych była uzależniona od rodzaju prowadzonego doświadczenia oraz od indywidualnego składu jakościowego i ilościowego olejów. W warunkach testu termicznego stwierdzono, że olej z migdałów jako pierwszy został zdyskwalifikowany do konsumpcji (liczba nadtlenkowa równa 2), natomiast przydatność konsumpcyjna olejów z orzechów włoskich i laskowych była około 4-krotnie dłuższa. Rozpad sumy tokoferoli w próbach olejów termostatowanych (liczba nadtlenkowa 10) nie przekraczał 35%. Decydującym czynnikiem wpływającym na szybkość zmian oksydacyjnych olejów był ilościowy skład nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz jakościowa i ilościowa kompozycja tokoferoli.

W drugim modelu doświadczenia zastosowane promieniowanie jonizujące znacząco wpływało na zawartość tokoferoli, a najmniejsza stosowana dawka promieniowania (2,5 kGy) powodowała ich ponad 40% rozpad. Udział procentowy kwasów tłuszczowych (podobnie jak w pierwszym modelu doświadczenia) nie ulegał istotnym zmianom, co przyczyniało się do zachwiania optymalnej proporcji ekwiwalentu α - tokoferolu do NNKT.

Mniejszy rozpad tokoferoli w próbach termostatowanych (20°C) powodował, że obliczona wartość współczynnika Harrisa zmniejszała się nieznacznie, natomiast destrukcyjny wpływ promieniowania jonizującego powodował gwałtowne obniżenie zawartości tokoferoli, tym samym obliczony współczynnik Harrisa prób malał o 50–60%.

Wnioski

1. Niezależnie od stosowanego testu (termostatowego i napromieniania prób) stwierdzono, że szybkość zmian oksydacyjnych była największa w przypadku oleju z migdałów, mniejsza z orzechów włoskich, a najwolniej proces utleniania zachodził w oleju z orzechów laskowych.
2. Badane oleje charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością tokoferoli i ich homologicznym składem.
3. Rozpad procentowy tokoferoli zawartych w olejach był porównywalny, zależny od temperatury, czasu przechowywania i dawki promieniowania.
4. Ilościowy skład kwasów tłuszczowych podczas trwania doświadczenia nie zmieniał się w sposób statystycznie istotny.
5. Współczynnik Harrisa niezależnie od temperatury i czasu przechowywania oraz dawki promieniowania zachowywał właściwą fizjologicznie wartość w olejach z orzechów laskowych i z migdałów, natomiast w przypadku oleju z orzechów włoskich już na początku doświadczenia miał fizjologicznie niedostateczną wartość, która malała w czasie przechowywania i po obróbce radiacyjnej.

Literatura

- Al.-Bachir M. 2004. Effect of gamma irradiation on fungal load, chemical and sensory characteristics of walnuts (*Juglans regia* L.). *Journal of Stere Products Research*, 40: 355-362.
- Diehl J.F. 2002. Food irradiation – past, present and future. *Radiation Physics and Chemistry*, 63: 211-215.
- Emmerie A., Engel C. 1953. *Analysenmethode zur Bestimmung Vitamin E in Lebens und futtermitteln*. Bern.
- Fischer W. 1996. Radiacja żywności na świecie. *Przemysł Spożywczy*, 50: 34-35.
- Glidewell S.M., Deighton N., Goodman B.A., Hillman J.R. 1993. Detection of irradiated food: a review. *Journal of Science Food Agricultural*, 61: 281-300.
- Gogolewski M., Bartkowiak-Fludra E., Jasińska-Stepniak A. 1996. Wpływ promieniowania jonizującego na jakość wybranych olejów jadalnych, cz. I. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XXIX (1): 63-70.

- Gogolewski M., Bartkowiak-Fludra E., Jasińska-Stępnik A. 1999a. Wpływ promieniowania jonizującego na jakość wybranych olejów jadalnych, cz. III. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XXXII (1): 21-26.
- Gogolewski M., Bartkowiak-Fludra E., Jasińska-Stępnik A., Galuba G. 1997. Wpływ promieniowania jonizującego na jakość wybranych olejów jadalnych, cz. II. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XXX (2): 149-153.
- Gogolewski M., Jasińska-Stępnik A., Bartkowiak-Fludra E. 1999b. Autooxidation and tocopherol content changes during storage and dunder ionising irradiation effect in sesame and thistle oils. *Food Science Technology*, 3: 29-37.
- Hras A.R., Hadolin M., Knez Z., Bauman D. 2000. Comparison of antioxidative and synergistic effect of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chemistry*, 71: 229-233.
- Ignatowicz S., Szczawińska M. 1998. Zastosowanie techniki radiacyjnej do poprawy jakości żywności i pasz. *Postępy Nauk Rolniczych*, 5: 67-86.
- Jasińska-Stępnik A., Gogolewski M., Bartkowiak-Fludra E. 2001. Effect of ionising radiation edible oil quality. *Scientific Papers of Agricultural University of Poznań, Food Science and Technology*, 5: 13-20.
- Kroh J. 1996. New trends in radiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*, 48: 146-147.
- Lechner M., Reiter B., Lorbeer E. 1999. Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 857: 231-238.
- Leyko W. 1983. *Biofizyka dla biologów*. PWN Warszawa: 310-334, 391-443.
- Napromienianie żywności, technika utrwalania i poprawy jakości zdrowotnej żywności. 1991. Translation: Fiszer W., PWRiL Poznań.
- Niewiadomski H. 1984. *Surowce tłuszczowe*. WNT Warszawa: 242-246.
- Nogala-Kałucka M., Gogolewski M. 1994. Związki witaminy E-aktywne i ich znaczenie. *PTTŻ*, 14, Poznań.
- Oszmiański J. 1995. Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności. *Przemysł Spożywczy*, 3: 94-96.
- Parcerisa J., Richardson D.G., Rafecas M., Codony R., Boatella J. 1998. Fatty acid, tocopherol and sterol content of some hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) harvested in Oregon (USA). *Journal of Chromatography A*, 85: 259-268.
- Quites J.L., Ramirez-Tortosa M.C., Gomez J.A., Huertas J.R., Mataix J. 2002. Role of vitamins E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive and sunflower oils after frying. *Food Chemistry*, 76: 461-468.
- Rotkiewicz D., Konopka L. 1998. Trwałość olejów rzepakowych tłoczonych na zimno z nasion o zróżnicowanej jakości. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XIX: 583-591.
- Warchalewski J.R., Gralik J., Kuśnierz R. 1998. The estimation of enzymatic digestibility of albumin proteins from wheat grain exposed to gamma irradiation ^{60}Co . *Scientific Papers of Agricultural University of Poznań, Food Science and Technology*, 2: 3-8.
- Zadernowski R., Nowak-Polakowska H., Pieńkowska H., Czaplicki S. 2002. Wpływ sposobu wydobycia tłuszczu z nasion wiesiołka i ogórecznika na wybrane cechy fizyko-chemiczne oraz stabilność olejów. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXIII: 471-480.
- Ziemiański S. 1986. Rola tłuszczów w zapobieganiu i leczeniu metabolicznych chorób cywilizacyjnych ze szczególnym uwzględnieniem układu krążenia. *Przegląd Lekarski*, 2: 279.
- Ziemiański S., Budzyńska-Topolowska J. 1991. *Tłuszcze pożywienia i lipidy ustrojowe*. PWN, Warszawa: 264-282.