

*Antoni Rutkowski, Zdzisław Makus*

## MODYFIKACJA SZYBKIEJ METODY OZNACZANIA STABILNOŚCI OLEJÓW JADALNYCH

Instytut Przemysłu Tłuszczowego w Warszawie  
Dyrektor Instytutu: doc. dr A. Rutkowski

Metody śledzenia autooksydacji tłuszczów obejmują zarówno ilościowe jak i jakościowe oznaczenie zawartości nadtlenków w badanych tłuszczach. Do ilościowego wyrażania zawartości nadtlenków w tłuszczu stosowana jest tzw. liczba nadtlenkowa. Metoda ta pozwala na wcześniejsze wykrycie procesów autooksydacji niż można ją wykryć organoleptycznie.

Proces autooksydacji tłuszczu rozpoczyna okres indukcji, w czasie którego tworzy się stosunkowo powoli niewielka ilość nadtlenków. Po jego zakończeniu następuje gwałtowny wzrost szybkości autooksydacji wyrażający się szybkim wzrostem liczby nadtlenkowej i wyraźnym obniżeniem cech organoleptycznych tłuszczu. Na przedłużenie okresu indukcji wpływają substancje przeciwutleniające, a natomiast na jego skrócenie, substancje katalizujące proces utlenienia. Dlatego też szybkie metody określenia okresu indukcji mogą oddać poważne usługi zarówno przy badaniu samego procesu jak i przy porównawczej ocenie trwałości (stabilności) tłuszczów oraz czynników wpływających na jej obniżenie lub zwiększenie.

Do określenia stabilności tłuszczów stosowane są następujące metody.

1) manometryczne (oparte na pomiarze ilości tlenu wiązanego przez tłuszcz, najczęściej za pomocą aparatu Barcroft-Warburga;

2) miareczkowe (jodometryczne) i kolorymetryczne oparte na oznaczeniu wzrostu zawartości nadtlenków w tłuszczu, którego oksydacja jest przyspieszona przez:

a) wpływ temperatury ( $97,8^{\circ}\text{C}$ ) i przepływu powietrza — Swift Stability Test,

b) wpływ temperatury ( $60^{\circ}\text{C}$ ) bez przepływu powietrza — Schaal Oven Test,

c) rozprowadzenie tłuszczu na dużej powierzchni (bibule).

Najczęściej stosowane z omówionych powyższych metod do celów

praktycznych jak i badawczych znalazł tzw. Swift Stability Test, który uległ daleko idącej standaryzacji<sup>2, 6, 7, 8</sup>. Schaal Oven Test<sup>7</sup> ze względu na długotrwałość analizy jest stosowany rzadziej i przede wszystkim w tych przypadkach, gdy laboratorium nie posiada odpowiedniego wyposażenia do pracy metodą Swifta.

Ostatnio przywiązuje się dużą wagę do opracowania szybkiej metody oznaczania stabilności tłuszczów w temperaturze zbliżonej do warunków przechowywania tłuszczów. Przyczyną tego są rozbieżności przebiegu procesów autooksydacji w podwyższonych temperaturach (np. 100°C) i w temperaturze pokojowej, a w szczególności zależność efektu działania przeciwutleniaczy od stosowanej temperatury.

Przyspieszenie procesów autooksydacji w temperaturach niższych (20°C) uzyskuje się w drodze zwiększenia aktywnej powierzchni tłuszczu przez rozproszczenie go na bibule. Stosowane są tu różne metody. Jedną z nich jest metoda Purra<sup>3</sup>, który oznaczał stabilność tłuszczu przez rozproszczenie go na bibule i przyspieszenie procesu autooksydacji w aparacie Warburga w temp. 25—102°C. Ostatnio Täufel i Vogel<sup>4</sup> zastosowali również do oceny stabilności tłuszczów test bibułowy. Metoda ich polega na ustalaniu wzrostu ilości nadtlenczków w tłuszczu nałożonym na bibułę w postaci plam (1,25 mg). Liczbę nadtlenkową tłuszczu określa się w przybliżeniu przez porównanie intensywności barwy poszczególnych plam spryskanych indykatorem zawierającym Fe<sup>3+</sup>. W celu przyspieszenia procesu autooksydacji Täufel przeprowadził próby naświetlania bibuły z próbami smalcu i olejów promieniami ultrafioletowymi. Porównując wyniki uzyskane z prób naświetlanych promieniami ultrafioletowymi z próbami wystawionymi na światło dzienne rozproszone, stwierdzono pewną zbieżność oceny stabilności w przypadku olejów roślinnych, natomiast ocena stabilności smalcu naświetlanego promieniami ultrafioletowymi dała wynik negatywny. Wyrażenie wyników badań stabilności olejów uzyskanych przez Täufel i Vogla w postaci graficznej, nie dało charakterystycznych dla procesu oksydacji krzywych, pozwalających na ustalenie okresu indukcji. Na skutek tego metoda ta pozwala tylko na przybliżoną ocenę stabilności tłuszczu.

W badaniach naszych podjęliśmy koncepcję Täufela i Vogla przyspieszenia autooksydacji tłuszczu rozproszzonego na bibule przez naświetlanie promieniami ultrafioletowymi, starając się jednak opracować takie warunki prowadzenia natlenienia, które poza oceną ogólnej stabilności tłuszczu pozwoliłyby również na uzyskanie charakterystycznego przebiegu krzywej autooksydacji. Do ustalania ilości nadtlenczków stosowaliśmy metodę jodometryczną pozwalającą na ilościowe określenie ich zawartości, a wyniki przeprowadzonych doświadczeń porównaliśmy z metodą standardową Swift Stability Test oraz z Schaal Oven Test.

Po oddaniu niniejszej pracy do druku, autorzy otrzymali pracę O. K. Paladiny i K. S. Steparowej (Masołoboino-żirowaja Promyszlennost' 22, nr 4, s. 16, 1956 r.), w której podana jest również szybka metoda oznaczania stabilności tłuszczu zbliżona do metody proponowanej przez autorów niniejszej pracy. W ten sposób została potwierdzona słuszność przyjętych przez autorów założeń.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

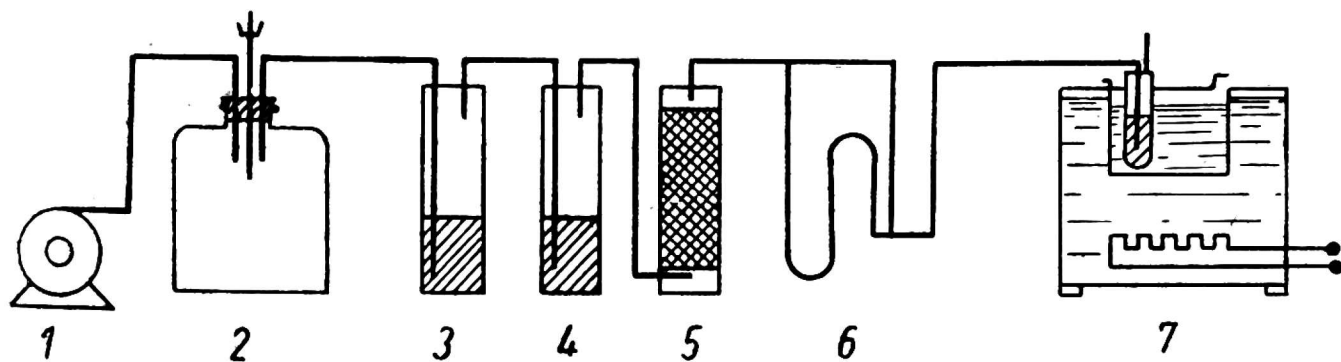
### METODY ANALITYCZNE

W toku niniejszej pracy stosowano następujące metody oznaczania stabilności tłuszczów.

#### METODA SWIFT STABILITY TEST (AOM) WG BECKERA<sup>2</sup>

Badania przeprowadzono przez użycie standardowej aparatury (rys. 1). Próbkę tłuszczu o objętości 25 ml wprowadzono do probówki reakcyjnej. Probówkę umieszczono w łaźni olejowej o temp. 98° C. Przez próbkę tłuszczu przedmuchiwało powietrze z szybkością 2,5 cm<sup>3</sup>/sek.

W czasie napowietrzania pobierano za pomocą pipety w określonych odstępach czasu próbki tłuszczu o wadze ok. 1,00 g do oznaczenia liczby nadtlenkowej. Naczynko wagowe wraz z tłuszczem wprowadzono do



Rys. 1. Schemat zestawu aparatu Swifta stosowanego w niniejszej pracy: 1 — pompa powietrzna, 2 — wyrównanie ciśnienia, 3 — płuczka z NaOH, 4 — płuczka z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 — rura z wodą, 6 — fleometr, 7 — łaźnia olejowa i probówka reakcyjna

słoika napełnionego CO<sub>2</sub>, dodawano 10 ml chloroformu, 15 ml lodowatego kwasu octowego i 1 ml nasyconego roztworu KJ. Wszystkie te czynności wykonywano przy stałym przepływie CO<sub>2</sub>. Następnie próbkę po 15 min. przechowywania w ciemności miareczkowano 0,01-n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> używając skrobi jako wskaźnika. Liczbę nadtlenkową wyrażano w milirównoważnikach tlenu na 1 kg tłuszczu. To używane określenie liczby nadtlenkowej jest zalecane przez „International Comission for the Study of Fats“ (Liczba Lea = 2. LN wyrażona w milirównoważnikach tlenu na 1 kg tłuszczu)<sup>8</sup>.

## METODA SUSZARKOWA — SCHAAL OVEN TEST (SOT) WG L E R O Y'

Próby tłuszczu o obj. 50 ml umieszczano w parownicach „Sial” (średn. górn. 8 cm, średn. doln. 4 cm). Parownice z tłuszczem przechowywano w suszarce o temp. 60° C.

Pobieranie prób tłuszczu w czasie utlenienia i oznaczania liczby nadtlenkowej przeprowadzono w ten sam sposób jak przy metodzie Swifta.

### PRZYSPIESZONA METODA BIBUŁOWA (OPRACOWANIE WŁASNE)

Do kolbki miarowej odważano próbę 3,00 g tłuszczu, rozpuszczano w chloroformie i uzupełniano do 10 ml chloroformem. Następnie z kolby miarowej pobierano po 1 ml roztworu chloroformowego tłuszczu (0,3 g tłuszczu) i nasycano nim sącdek ułożony na zlewce (pojemn. 250 ml, a wysokość 9 cm). Używano sączków ilościowych Fa JHM Grycksbo Pappersbruk Sweden nr 1F, o średn. 9 cm. W celu odparowania rozpuszczalnika zlewkę wraz z sączkiem wstawiano do ciemni. Po 10 min zlewkę z sączkiem ustawiono pod lampą kwarcową. Stosowano lampę analityczną Asta A. W. Steinmann (4 Amp. 220 V). Siłę światła nastawiono wg regulatora na nr 1. Odległość sączków od palnika lampy wynosiła 40 cm. Aby zapobiec podwyższeniu temperatury na sączkach oraz usunąć powstający przy palnikach ozon, przepuszczano między lampą a sączkami strumień powietrza z wentylatora elektrycznego.

Naświetlany odpowiedni okres czasu sącdek cięto na paski (szer. ok. 0,8 cm) i wkładano do słoików wypełnionych CO<sub>2</sub>. Zalewano następnie 10 ml chloroformu, 15 ml lodowatego kwasu octowego i 1 ml nasyconego roztworu KJ (cały czas przy przepływie CO<sub>2</sub>). Po 15 min miareczkowano wydzielony jod 0,01-n Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wobec skrobi w celu oznaczenia liczby nadtlenkowej.

Z każdej próby roztworu tłuszczu przygotowano w jednakowy sposób 8 sączków, które naświetlano przez różne okresy czasu. Zestawiając wyniki oznaczeń liczby nadtlenkowej w analizowanych sączkach z tłuszczem w kolejności czasu naświetlenia uzyskiwano krzywą wzrostu liczby nadtlenkowej dla danej próby tłuszczu.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

### USTALENIE PARAMETRÓW DLA PRZYSPIESZONEJ METODY OZNACZANIA STABILNOŚCI

Opracowując podaną wyżej przyspieszoną metodę oznaczania stabilności tłuszczu opierającą się na rozprośzeniu go na bibule i naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi, wzięto przede wszystkim pod uwagę rodzaj rozpuszczalnika i wielkość próby. Badań nad wpływem intensywności światła ultrafioletowego na szybkość przebiegu analizy nie przepro-

wadzono, wychodząc z założenia, że parametr ten nie jest odtwarzalny w różnych laboratoriach i zależy od rodzaju lampy oraz wielkości emisji. Oznaczenie stabilności jest analizą porównawczą, zatem przyjęliśmy tak, jak ma to miejsce przy innych testach, że oceny stabilności przeprowadzone za pomocą różnych lamp z zachowaniem pozostałych parametrów są ze sobą porównywalne.

Na wstępie porównano przydatność jako rozpuszczalników eteru naftowego i chloroformu. Obydwa rozpuszczalniki nadawały się do tego celu i zachowywały się obojętnie w stosunku do tłuszczu naświetlonego promieniami ultrafioletowymi. Eter wykazywał jednak zbyt szybkie odparowanie z bibuły i na skutek tego uzyskiwano niedostateczne rozprowadzenie tłuszczu na bibule. Natomiast przy stosowaniu chloroformu uzyskiwano dostateczne rozprowadzenie tłuszczu.

Chloroform odparowywano z sączka w temp. pokojowej w ciemności w ciągu 10 min. W czasie odparowania chloroformu nie następowały zmiany liczby nadtlenkowej tłuszczu (tab. 1).

Wielkość próby nałożonej wraz z rozpuszczalnikiem na bibułę wahała się w granicach od 0,080 g do 0,604 g dla oleju rzepakowego i od 0,120 g do 0,400 g dla smalcu. Jako górną granicę wielkości próby przyjęto taką, która wykazywała optycznie nierównomierność rozłożenia tłuszczu na sączku, przyjmując jako podstawę sączki ilościowe JHM Grycksbo nr 1F o średnicy 9 cm. Najbardziej równomierne rozłożenie uzyskiwano przez kołowe wkroplenie rozpuszczalnika z tłuszczem na sączek.

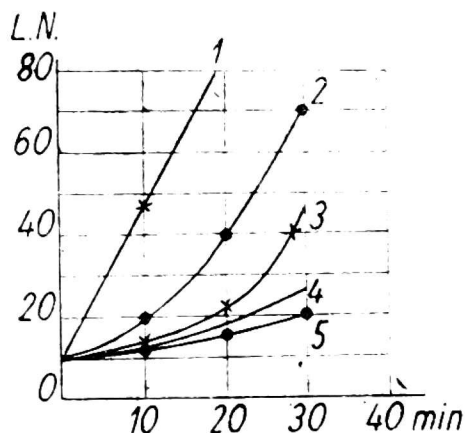
W wyniku przeprowadzonych prób stwierdzono, że optymalna wielkość próby dla oleju rzepakowego waha się w granicach 0,202 g do 0,495 g. Zwiększenie i zmniejszenie wielkości próby powodowało kształtowanie się mniej wyraźnych krzywych indukcji (rys. 2).

Brak zależności między kształtowaniem się krzywej charakteryzującej okres indukcji, a wielkością próby stwierdzono przy ustalaniu jej dla smalcu. Stwierdzono wprawdzie zależność szybkości przebiegu procesu autooksydacji od wielkości naważki, jednak uzyskiwane wyniki układały się na prostej co nie pozwalało na ustalenie okresu indukcji, który przy smalcu jest szczególnie charakterystyczny (rys. 3). Podobny przebieg autooksydacji stwierdzono i w dalszych badaniach.

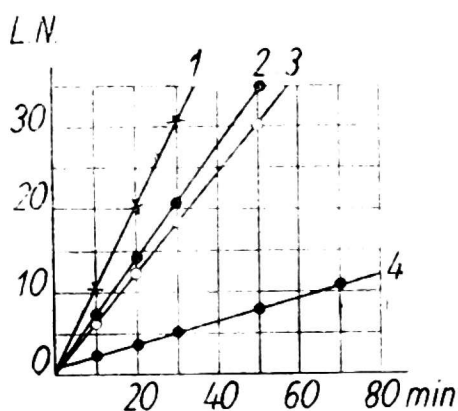
Tabela 1  
Zmiana ciężaru sączka z chloroformem w czasie przechowywania w ciemni w temp. 20° C

Czas w minutach	Ciężar sączka z chloroform. w g	Ciężar chloroform. w g
0	16,4534	1,0020
1	15,6708	0,2194
2	15,5500	0,0986
3	15,4640	0,0126
5	15,4542	0,0028
7	15,4530	0,0016
9	15,4514	—
Sączek bez chloroformu	15,4514	

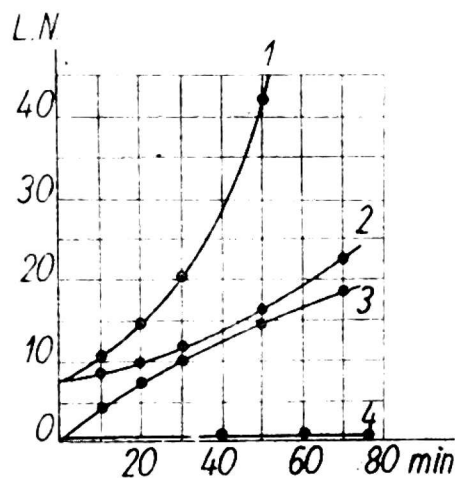
Tego rodzaju zachowanie się smalcu na sączku bibułowym nasunęło przypuszczenie, że smalec w warunkach prowadzonego doświadczenia (temp. 20° C) nie rozkłada się równomiernie na bibule. Po odparowaniu rozpuszczalnika tworzy się prawdopodobnie na powierzchni bibuły cienka warstwa zestalonego tłuszczu biorąca aktywny udział w autooksydacji i blokująca równocześnie dostęp powietrza do smalcu w głębszych warstwach bibuły. Tezę tę potwierdziła analiza przebiegu autooksydacji w róż-



Rys. 2



Rys. 3



Rys. 4

Rys. 2. Porównanie szybkości wzrostu zawartości nadtlenu w czasie natleniania w zależności od ilości oleju rzepakowego rozproszonego w sączku; stosowane wielkości prób: 1 = 0,0798, 2 = 0,2019 g, 3 = 0,3345 g, 4 = 0,4946 g, 5 = 0,6037 g

Rys. 3. Porównanie szybkości wzrostu zawartości nadtlenu w czasie natleniania w zależności od ilości smalcu rozproszonego na sączku; stosowane wielkości prób: 1 = 0,1200 g, 2 = 0,1600 g, 3 = 2590 g, 4 = 0,4000 g

Rys. 4. Porównanie szybkości wzrostu zawartości nadtlenu w czasie natleniania prób smalcu i oleju rzepakowego rozproszonych na dwóch złożonych na sobie sączkach przy naświetlaniu promieniami ultrafioletowymi: 1 — olej rzepakowy, sączek górny, 2 — olej rzepakowy, sączek dolny, 3 — smalec, sączek górny, 4 — smalec, sączek dolny

nych warstwach bibuły przeprowadzona na przykładzie oleju rzepakowego i smalcu. Mianowicie naniesiono na 2 nałożone na siebie sączki próbkę oleju lub smalcu i oznaczono zawartość nadtlenu w tłuszczu każdego z sączków podczas naświetlania ultrafioletem. W rezultacie doświadczenia przeprowadzonego z olejem rzepakowym ustalono, że zawartość nadtlenu w tłuszczu sączka górnego rośnie szybciej aniżeli w sączku dolnym, a uzyskane krzywe wykazują charakterystyczny przebieg procesów indukcji. W próbach przeprowadzonych ze smalcem wyraźny wzrost ilości nadtlenu obserwowano tylko na sączku naświetlonym (górnym), podczas gdy ilość nadtlenu w tłuszczu sączka dolnego nie wykrywała istotnych zmian. W tym przypadku nie uzyskano również charakterystycznej krzywej dla przebiegu procesu autooksydacji smalcu (rys. 4).

## OCENA PRZYDATNOŚCI PRZYSPIESZONEJ METODY DO OZNACZANIA STABILNOŚCI OLEJÓW

Do badań używano rafinowanego oleju rzepakowego o liczbie nadtlenkowej 6,0. W celu uzyskania oleju o różnej stabilności przygotowano próby z następującymi dodatkami przeciwutleniaczy:

- 1 — próbka kontrolna,
- 2 — olej + 0,001% NDGA,
- 3 — olej + 0,001% galusanu oktylowego,
- 4 — olej + 0,01% galusanu propylowego,
- 5 — olej + 0,01% NDGA.

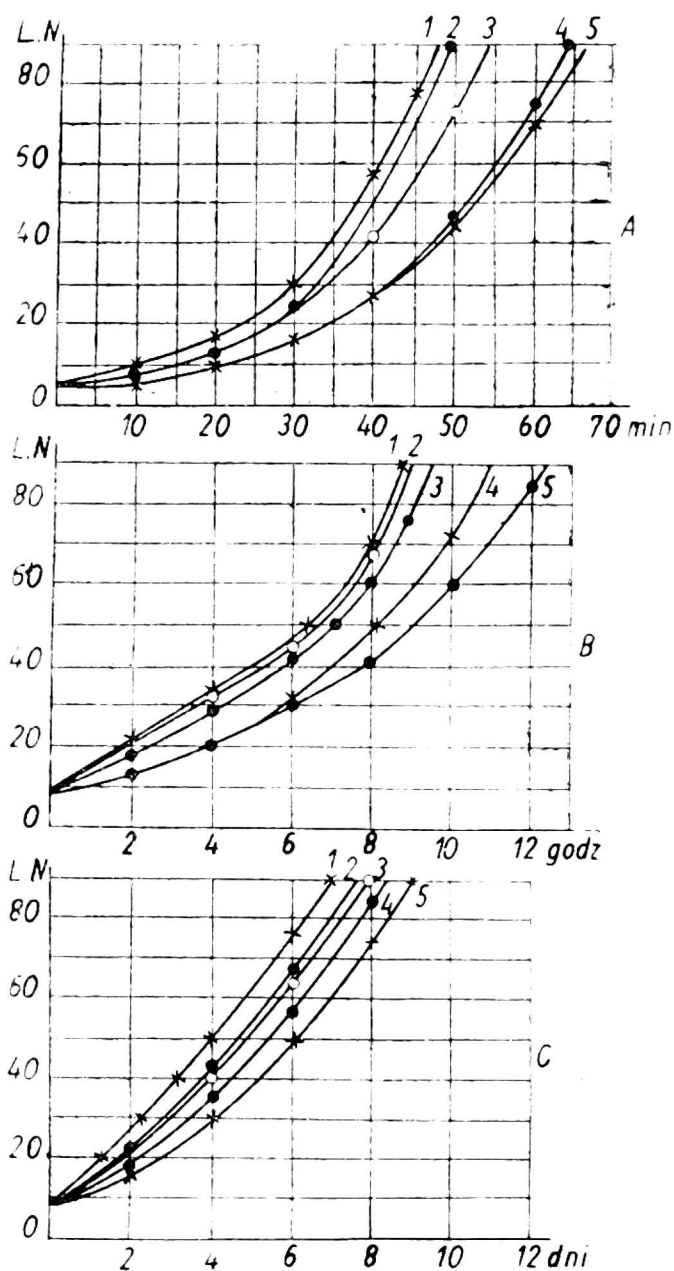
Wyniki oceny stabilności powyższych prób przedstawione na rys. 5 wskazują zbieżność charakteru krzywych uzyskanych metodą Swifta (B) i metodą przyspieszoną (A) natomiast krzywe uzyskane w czasie badania metodą SOT (C) wykazały mniej wyraźne zagięcie krzywej przy zakończeniu okresu indukcji.

Przydatność badanych trzech metod do analizy porównawczej stabilności tłuszczu przedstawiono przez porównanie czasów potrzebnych do uzyskania liczby nadtlenkowej 50 przez próbę kontrolną i próby z przeciwutleniaczami (tab. 2). Wyniki tego porównania wyrażono we współczynniku odporności (SO):

$$SO = \frac{t \cdot LN50 \text{ próby } n}{t \cdot LN50 \text{ próby kontrolnej}}$$

$t$  —  $LN \cdot 50$  — czas potrzebny do osiągnięcia przez próbę tłuszczu  $LN$  równej 50.

Uzyskane współczynniki odporności wykazały zgodność wszystkich trzech badanych metod w granicach błędu doświadczalnego, przy czym uzyskano stosunkowo większą zgodność między metodą Swifta



Rys. 5. Porównanie szybkości wzrostu zawartości nadtlenków w czasie badania stabilności prób oleju rzepakowego z przeciwutleniaczami i bez, metodami: przyspieszoną bibułową (A), Swift Stability Test (B) i Schaal Oven Test (C). Numery krzywych oznaczają numery prób

a metodą przyspieszoną. Liniowa zależność funkcjonalna obliczona między krzywymi autooksydacji uzyskanymi metodą Swifta i metodą przyspieszoną wynosi  $r = 0,97$ , a metodą Swifta i SOT  $z = 0,98$ . Świadczy to

**Tabela 2**  
Czas potrzebny do uzyskania LN 50 przez próby oleju rzepakowego. Oznaczono testami stabilności: AOM i SOT oraz przyspieszoną bibułą PB

Próba nr	AOM		SOT		PB	
	$t-LN$ 50 min	SO	$t-LN$ 50 min	SO	$t-LN$ 50 min	SO
1	372	1,00	5 760	1,00	38	1,00
2	390	1,05	6 768	1,18	40	1,05
3	426	1,15	6 912	1,20	43	1,13
4	498	1,34	7 488	1,30	52	1,37
5	546	1,47	8 640	1,50	53	1,40

Tabela 3

Porównanie czasów (min) faktycznych ( $t_f$ ) i obliczonych ( $t_o$ ) potrzebnych do osiągnięcia tych samych liczb nadtlenkowych przez olej rzepakowy badany testami stabilności. AOM, SOT oraz przyspieszonym bibułowym (PB)

Porównanie SST do PB	Liczba nadtlenkowa	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	$t_f$ -AOM		18	120	216	300	372	444	486	505	525
$t_f$ -PB		10	24	30	34	38	41	43	46	48	51
$t_o$ -PB		12	19	26	32	39	43	45	47	49	50
Różnica $t_o-t_f$		+2	-5	-4	-2	+1	+2	+2	+1	+1	-1
% błędu		20%	21%	13%	6%	3%	5%	5%	2%	2%	2%
Porównanie SST do SOT	$t_f$ -AOM		120	216	300	372	444	486	505	525	-
	$t_f$ -SOT		1440	2880	4320	5760	6360	8220	9240	10680	-
	$t_o$ -SOT		640	2702	4500	6041	7580	8580	8887	9315	-
	Różnica $t_o-t_f$		-800	-178	-180	+281	+1220	+360	-353	-1375	
	Różnica w %		56%	6%	4%	5%	19%	4%	4%	13%	

o tym, że wszystkie trzy metody w przypadku oleju rzepakowego dają wyniki porównywalne. Ustalono następujące równanie regresji między wynikami uzyskanymi metodą Swifta a metodą przyspieszoną na bibule:

$$x = 10,3 + 0,0734 Y$$

$x$  — czas w minutach dla metody przyspieszonej na bibule potrzebny do otrzymania wartości liczby nadtlenkowej równej liczbie osiągniętej metodą Swifta w czasie  $Y$ . Analogiczny wzór dla porównania metody Swifta z metodą SOT przedstawia się następująco:

$$x = 21,4 Y - 1920$$



$x$  — czas w minutach potrzebny do otrzymania metodą Schaal wartości liczby nadtlenkowej równej osiągniętej metodą Swifta w czasie  $Y$ .

Obliczenie, na podstawie powyższych wzorów, czasów potrzebnych do uzyskania ustalonych liczb nadtlenkowych metodami SOT i przyspieszoną bibulową (tab. 3) wykazały w zasadzie liniową zgodność przebiegu procesu autooksydacji z metodą Swifta oraz możliwości przewartościowania poszczególnych wyników.

Biorąc pod uwagę czas potrzebny do oznaczenia stabilności oleju rzepakowego ( $LN \cdot 50$ ) metodą przyspieszoną na bibule (38 min.), Swift Stability Test (372 min.) oraz Schaal Oven Test (5760 min.) uzyskuje się kolejno stosunek jak 1 : 10 : 152.

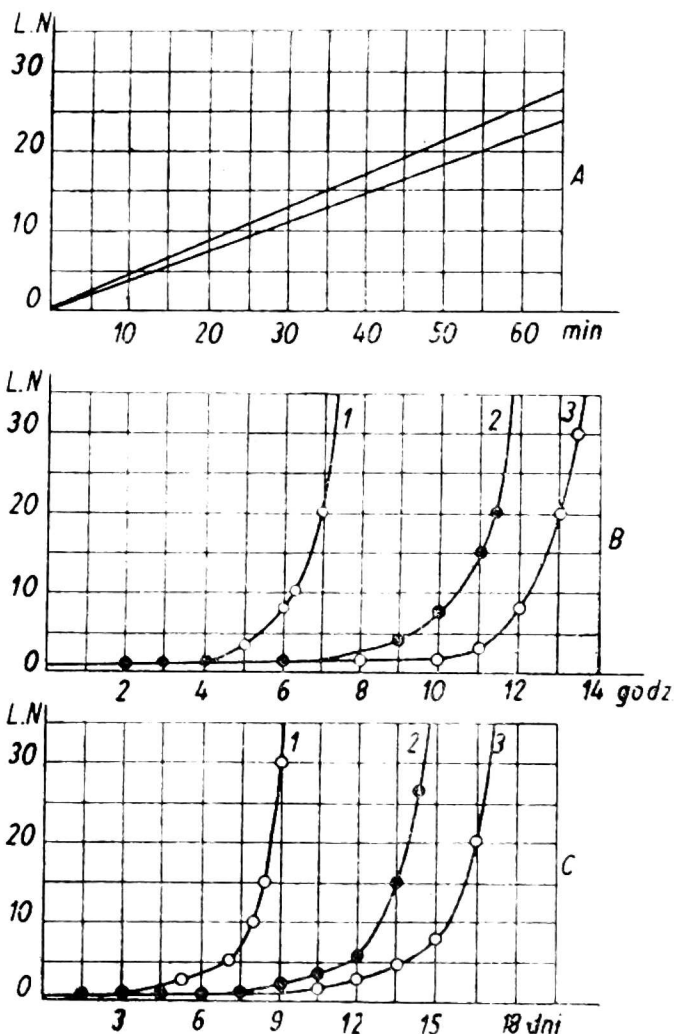
#### OCENA PRZYDATNOŚCI PRZYSPIESZONEJ METODY DO OZNACZANIA STABILNOŚCI SMALCU

Do badań używano smalcu o liczbie nadtlenkowej 0,8. W celu uzyskania smalcu o różnej stabilności przygotowano próby z następującymi dodatkami przeciwutleniaczy:

- 1 — próba kontrolna,
- 2 — smalec + 0,0012% galusanu propylowego,
- 3 — smalec + 0,0011% NDGA.

Rys. 6. Porównanie szybkości wzrostu zawartości nadtlenków w czasie badania stabilności prób smalcu z przeciwutleniaczami i bez, metodami: przyspieszoną bibulową (A), Swift Stability Test (B), Schaal Oven Test (C)

Nr 1 — próbka kontrolna, nr 2 — smalec + 0,0012 galusanu propylowego, nr 3 — smalec + 0,0011% NDGA. W doświadczeniu A rozrzut wyników znajdował się w przedziale wykreślonych prostych. Zagęszczenie i brak większego zróżnicowania wyników nie pozwolił na zaznaczenie na rysunku krzywych



Wyniki oceny stabilności powyższych prób przedstawione na rys. 6 wskazują zbieżność charakteru krzywych oznaczonych metodą Swifta (B) i metodą SOT (C) (rys. 6). Wyniki oznaczeń przebiegu procesu autooksydacji metodą przyspieszoną z zatarciem różnic stabilności między poszczególnymi próbami smalcu ułożyły się między dwiema prostymi bez ukształtowania krzywej charakterystycznej dla okresu indukcji. W tym przypadku potwierdzone zostały wyniki uzyskane w próbach wstępnych, jak i przez Täufela i Vogla<sup>4</sup>, które wykazały, że metoda ta nie nadaje się do oznaczania stabilności smalcu.

Podobnie jak przy analizie przydatności metod do oceny stabilności oleju rzepakowego, również i na przykładzie smalcu ustalono korelację między metodą SOT i metodą Swifta, pomijając jednak przyspieszoną metodę bibulową.

Przydatność metody Swifta i metody SOT do analizy porównawczej stabilności tłuszczu przedstawiono przez porównanie czasów potrzebnych do uzyskania liczby nadtlenkowej 20 przez próbę kontrolną i próby z przeciwutleniaczami (tab. 4), ustalając stosunek odporności (SO) w sposób analogiczny jak poprzednio. Uzyskane wyniki wykazują zgodność w granicach błędu doświadczalnego między metodą SOT a metodą Swifta.

Korelacja między krzywymi autooksydacji, uzyskanymi metodą Swifta i metodą SOT wynosi  $r = 0,92$ , co świadczy o porównywalności obydwu metod dla smalcu.

Ustalono następujące równanie regresji między wynikami uzyskanymi metodą Swifta a metodą SOT:

$$x = -8,3 + 31,6 Y$$

$x$  — czas w godzinach dla metody SOT, potrzebny do otrzymywania wartości liczby nadtlenkowej równej osiągniętej metodą Swifta w czasie  $Y$ .

Tabela 4

Czas potrzebny do uzyskania LN 20 przez próby smalcu.  
Oznaczono testami oceny stabilności: AOM i SOT

Próba nr	AOM		SOT	
	$t-LN 20$ godz.	SO	$t-LN 20$ godz.	SO
1	6,8	1,00	210,2	1,00
2	11,0	1,62	331,2	1,59
3	13,0	1,61	398,4	1,89

Obliczenie na podstawie powyższego wzoru czasu potrzebnego do uzyskania ustalonych liczb nadtlenkowych metodą SOT (tab. 5) wykazuje

w zasadzie liniową zgodność przebiegu procesu autooksydacji z metodą Swifta oraz możliwość przewartościowania poszczególnych wyników. Porównując czas potrzebny do oznaczenia stabilności smalcu (LN 20) metodami

Tabela 5

Porównanie czasów (godz.) faktycznych ( $t_f$ ) i obliczonych ( $t_o$ ) potrzebnych do osiągnięcia tych samych liczb nad-tlenkowych przez smalec badany testami stabilności AOM i SOT

Liczba nadtlenkowa	3	6	9	12	15	18	21	24
$t_f$ — AOM	5	5,7	6,1	6,6	6,7	6,8	7,0	7,1
$t_f$ — SOT	132	173	197	202	206	209	211	214
$t_o$ — SOT	150	172	185	200	204	207	213	216
Różnica	+18	-1	-12	-2	-2	-2	+2	+2
Różnica w %	14,0	0,6	6,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0

Swift Stability Test (6,8 g), a Schaal Oven Test (210,2 g) uzyskano stosunek jak 1 : 31.

## WNIOSKI

1. Opracowano modyfikację szybkiej metody oznaczania stabilności oleju rzepakowego w temperaturze 20° C. Przyspieszenie procesu autooksydacji uzyskano przez rozproszanie próby tłuszczu na bibule i naświetlanie jej promieniami ultrafioletowymi. Metoda ta pozwala na ustalenie przebiegu krzywych autooksydacji na podstawie ilościowego oznaczenia ilości nadtlenków.

2. Opracowana metoda daje przy oznaczeniu stabilności oleju wyniki porównywalne do metod Swift Stability Test ( $r = 0,97$ ) i Schaal Oven Test ( $r = 0,98$ ) w czasie wielokrotnie krótszym (ok. 1 godz) i przy użyciu mniejszej naważki próby (3 g).

3. Opracowana metoda nie znajduje zastosowania do oznaczenia stabilności smalcu.

## LITERATURA CYTOWANA

1. L. M. Batuner, M. J. Pozin: Metody matematyczne w technice chemicznej. PWT, Warszawa 1956.
2. E. Becker, H. Pardem, H. Petzgold: Fette u. Seifen, 1953, t. 55, s. 880.
3. A. Purr: Fette u. Seifen, 1953, t. 55, s. 239.
4. K. Täufel, R. Vogel: Fette u. Seifen, 1953, t. 57, s. 393.

5. K. Täufel, R. Vogel: Ernährungsforschung, 1956, nr 1, s. 1.
6. F. Wender: Mitt. Gebiete Lebensm. u. Hyg., 1954, t. 45, s. 364.
7. D. Le Roy: J. Am. Oil Chemists' Soc., 1955, t. 32, s. 605.
8. F. D. Tollenaar: Central Institute for Nutrition Research TNO, Rept. 1952, nr 307 E.
9. Report of the Fat Stability Subcommittee of the Fat Analysis Committee: J. Am. Oil Chemists' Soc. 1957, t. 34, s. 394.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СКОРОСТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ

### Краткое содержание

Разработан модифицированный метод скорого определения стабильности масел на фильтровальной бумаге. Этот метод состоит из ускоренной автоокиссации жиров при помощи ультрафиолетной радиации при температуре 20° C и количественного определения содержания перекисей жира, диспергированного на фильтровальной бумаге. Для этого метода установлены оптимальные количества жира, которые допускают получение характерного хода кривой автоокиссации.

## MODIFIZIERTER SCHNELLTEST ZUR BESTIMMUNG DER OXYDIERBARKEIT VON ÖLEN

### Zusammenfassung

Es wurde eine Modifikation des Papiertestschnellverfahrens zur Bestimmung von Ölen bearbeitet. Diese Methode beruht auf der Beschleunigung des Autoxydationsprozesses durch Verteilung des Öles auf dem Papierblatt, Belichtung mit UV-Lampe bei 20° C und quantitative Bestimmung von Peroxyden.

Es wurden die optimalen Größen von Fettproben festgestellt, die den charakteristischen Verlauf der Oxydationskurven erhalten lassen.