

Małgorzata Nogala-Kalucka, Józef Korczak*, Marzanna Hęś*,
Anna Jędrusek-Golińska*, Erwin Wąsowicz**

Akademia Rolnicza w Poznaniu, Katedra Biochemii i Analizy Żywności

* Katedra Technologii Żywnienia Człowieka, ** Instytut Technologii Żywności Pochodzenia Roślinnego

Sterole z kondensatu po dezodoryzacji oleju rzepakowego jako inhibitory w procesie autooksydacji lipidów

Sterols from rapeseed oil postdeodorization condensate as inhibitors in the process of lipid autoxidation

Słowa kluczowe: sterole, olej rzepakowy, przeciwutleniacze naturalne, utlenianie tłuszczu

Key words: sterols, rapeseed oil, natural antioxidants, lipid oxidation

Badania przeprowadzone w tej pracy miały na celu wyizolowanie i identyfikację mieszaniny steroli z kondensatu po dezodoryzacji oleju rzepakowego, a następnie określenie ich stabilizujących właściwości w układach modelowych. Z kondensatów podezodoryzacyjnych przez trzykrotne wymrażanie z roztworu acetonowego w temp. -70°C najpierw usuwano triacyloglicerole. Mieszaninę steroli rzepakowych uzyskiwano po ich krystalizacji w metanolu w temp. -20°C . Właściwości przeciwutleniające steroli badano w układach modelowych w Oxidograhie i Rancimacie. Substratem w tych doświadczeniach był smalec. Testowano układy składające się z jedno-, dwu- i trójskładnikowych mieszanin zawierających oprócz mieszanin tokoferoli otrzymywanych z kondensatu po odwanianiu oleju rzepakowego, także inne przeciwutleniacze (delta-tokoferol, beta-sitosterol, beta-karoten). Efektywność przeciwutleniającą określano współczynnikami ochronnymi (WO). Otrzymane mieszaniny steroli rzepakowych użyte w pojedynczych układach modelowych wykazywały właściwości przeciwutleniające dla których WO w obu testach wynosił średnio 2,9, a dla zastosowanego w celach porównawczych beta-sitosterolu około 1. Natomiast największą aktywność antyoksydacyjną zaobser-

The aim of the study was to isolate and identify the sterol mixtures from the condensate after deodorization of the rapeseed oil and to determine their stabilizing properties in model systems. Triacylglycerols were removed from postdeodorization condensates by three — fold freezing in the acetone solution at -70°C . The mixture of the rapeseed sterols was obtained after their crystallization in methanol at -20°C . Antioxidant properties of sterols were studied in model systems on Oxidograph and Rancimat. Lard was used as a substrate. Systems consisting of single, double and triple component mixtures containing tocopherol mixture obtained from the condensate after deodorization of rapeseed oil and also others natural antioxidants (delta-tocopherol, beta-sitosterol, beta-carotene) were tested. Antioxidant efficiency was determined as the protection factor (PF). Mixtures of the rapeseed sterols used in model systems applied displayed antioxidant properties determined as $\text{PF} = 2,9$ in average for both tests. Beta-sitosterol used for comparison had $\text{PF} = 1$. The greatest antioxidant activity was observed in triple component model systems consisting of the rapeseed oil sterol mixtures, delta-tocopherol and beta-carotene.

wowano dla potrójnych układów modelowych składających się z mieszaniny steroli z oleju rzepakowego, delta-tokoferolu i beta-karotenu.

Wstęp

Surowe oleje roślinne poddawane procesowi uszlachetniania — rafinacji — oprócz związków niepożądanych pozbawiane są substancji niezbędnych z punktu żywieniowego.

Do nich oprócz NNKT możemy zaliczyć tokoferole, karotenoidy oraz sterole (Elmadfa i Wagner 1999). Usuwanie tych związków może wpływać na mniejszą odporność antyoksydacyjną olejów rafinowanych. Ich największy sumaryczny ubytek następuje w trakcie ostatniego etapu rafinacji, w procesie odwaniania. W większości substancje te zostają oddestylowane z parą wodną i wchodzą w skład kondensatu podezdoryzacyjnego. Olej rzepakowy należy do najczęściej rafinowanego w polskich zakładach tłuszczowych, stąd pozostający po rafinacji kondensat może być cennym źródłem do otrzymywania tych związków (Henkel 1994, De Smet 1995).

Ostatnio szczególną uwagę zwraca się na sterole roślinne, które w przeciwieństwie do steroli zwierzęcych — cholesterolu, mogą odgrywać ważką rolę w profilaktyce przeciwmiażdżycowej (Wagner i Elmadfa 1999). W badaniach nad przyswajalnością steroli przez organizm ludzki stwierdza się ich niewielkie wchłanianie na poziomie od 1,5 do 10%, w porównaniu do ilości od 20 do 80% pasywnie wchłanianego cholesterolu (Elmadfa i Wagner 1999). Rezultatem wielu przeprowadzonych prac są również obserwacje dotyczące korzystnego wpływu steroli pochodzenia roślinnego na zasięg i przebieg niekorzystnych zmian w kwasach tłuszczowych acylogliceroli (Blekas i Boskou 1985, 1995, 1999).

Do tej pory jednak nie wyjaśniono jaki jest udział oraz rola steroli wraz z innymi przeciwutleniaczami w procesie autooksydacji lipidów, podczas których stwierdzono powstawanie oksy-pochodnych steroli (Blekas i Boskou 1989, Małecka 1996). W przypadku oksy-pochodnych cholesterolu badania potwierdziły ich szkodliwy wpływ na organizm ludzki (Smith 1996, Wąsowicz 1997), brak jednak danych czy oksysterole roślinne mogą podobnie oddziaływać.

Celem podjętych badań było wykorzystanie jako surowca odpadów po odwanianiu oleju rzepakowego do wyizolowania z nich steroli, a następnie określenie efektywności przeciwutleniającej otrzymanej mieszaniny steroli w układach modelowych imitujących naturalnie występujące zestawy antyoksydantów.

Material i metody

Koncentraty tokoferoli uzyskiwano przez usunięcie z kondensatów podezodoryzacyjnych otrzymanych w procesie odwaniania oleju rzepakowego, acylogliceroli i kwasów tłuszczowych na drodze ich krystalizacji z roztworu acetonowego w temp. -70°C (Gogolewski i in. 1976, Nogala-Kałucka i in. 1998). Oznaczenia ilościowego tokoferoli dokonywano metodą HPLC (Gertz i Hermann 1982, Schulz i in. 1984). Preparat zawierał w 1 gramie 120,3 mg tokoferoli, w tym 45,3 mg α -tokoferolu, 71,3 mg γ -tokoferolu i 3,6 mg δ -tokoferolu.

Mieszanie steroli otrzymywano po wydzieleniu ich z koncentratu tokoferoli poprzez frakcjonowanie metanolem, z którego sterole krystalizowały po 24 godzinach w temp. -20°C (Chow i in. 1969, Nogala-Kałucka 1999). Oznaczanie składu steroli wykonywano po uprzedniej silylacji za pomocą BSTFA, a ich estry analizowano techniką chromatografii gazowej. Rozdziału dokonywano na chromatografie gazowym Hewlett Packard 5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i wprowadzaniem próbki bezpośrednio na kolumnę, stosując kolumnę kapilarną DB-5 (J & W California) o wymiarach $25\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,17\text{ }\mu\text{m}$. Sterole identyfikowano, porównując czasy retencji ze standardami (Plant Sterols Mixture /Matreya Inc.). Wyniki przeliczano na udział procentowy steroli w próbach.

W otrzymanych mieszaninach średni skład steroli przedstawiał się następująco: brassikasterol 27,5; kampesterol 41,5; stigmasterol 0,2 i beta-sitosterol 30,8%.

Smalec wieprzowy o składzie kwasów tłuszczowych: $\text{C}_{16:0}$ – 24,9; $\text{C}_{18:0}$ – 13,6; $\text{C}_{18:1}$ – 43,1; $\text{C}_{18:2}$ – 8,6; $\text{C}_{18:3}$ – 1,0; $\text{C}_{20:1}$ – 1,9; $\text{C}_{22:0}$ – 0,4 i $\text{C}_{22:1}$ – 1,1; oraz początkowej wartości liczby Lea = 0 zakupiono bezpośrednio po wytopie z Zakładów Mięśnych „Pozmeat” w Poznaniu.

Do smalcu dodawano delta-tokoferol (Eisai Co. Ltd) lub mieszaninę tokoferoli w ilości 0,05% w odniesieniu do próby smalcu, beta-sitosterol (Sigma) lub mieszaninę steroli w ilości 0,3% oraz beta-karoten (Sigma) w ilości 0,001%. W celach porównawczych używano BHT (Merck) w ilości 0,02%. Stosowano dodatki pojedynczych preparatów przeciwutleniających oraz kilka ich dwuskładnikowych i trójskładnikowych mieszanin.

Stabilność prób smalcu z dodatkiem przeciwutleniaczy oraz bez dodatku (próba kontrolna) określano w aparatach Rancimat (Methrom, Szwajcaria) i Oxidograph (Mikrolab, Dania) w temperaturze 110°C (Korczak i in. 1998).

Aktywność przeciwutleniającą badanych układów wyrażano współczynnikiem ochronnym W_O :

$$W_O = OI_A / OI_K$$

gdzie: OI_A — okres indukcyjny próby z dodatkiem przeciwutleniacza
 OI_K — okres indukcyjny próby kontrolnej.

Synergizm lub antagonizm przeciwutleniaczy stosowanych w mieszaninie określano obliczając współczynnik tzw. wspólnego działania przeciwutleniającego (WDP):

$$\text{WDP} = (W_{\text{om}} - \Sigma W_{\text{oi}}) \times 100 / \Sigma W_{\text{oi}}$$

gdzie: W_{om} — współczynnik ochronny mieszaniny przeciwutleniaczy,

ΣW_{oi} — suma współczynników ochronnych pojedynczych składników mieszaniny.

Wyniki i ich omówienie

Do badań wykorzystano produkt odpadowy — kondensat po dezodoryzacji oleju rzepakowego, z którego wyizolowano, stosując krystalizację materiału balastowego, natywne tokoferole i sterole.

We frakcji steroli oleju rzepakowego występują beta-sitosterol, kampesterol, brassikasterol oraz w śladowych ilościach stigmasterol, $\Delta 5$ avenasterol, $\Delta 7$ stigmasterol oraz cholesterol (Przybylski 1994). Określony skład steroli i obecność brassikasterolu odróżnia olej rzepakowy od pozostałych olejów roślinnych. Sterole należą do substancji niezmydlających się, a ilość ich sięga do 0,9% w stosunku do masy oleju (Małecka 1996), natomiast w kondensacie po odwanianiu olejów mogą stanowić nawet do 50% tej frakcji (De Smet 1995).

Otrzymana mieszanina steroli z kondensatu po odwanianiu oleju rzepakowego miała odmienny procentowy skład od występującego w oleju. Brassikasterolu było dwukrotnie więcej niż naturalnie występującego w oleju, natomiast udział procentowy beta-sitosterolu sięgał tylko 30%. W oleju rzepakowym ilość tego sterolu może dochodzić do 50% ogólnej ich zawartości (Przybylski 1994).

Do badania trwałości tłuszczów opracowano szereg przyspieszonych testów, opartych przede wszystkim na zwiększonym kontakcie substratu z tlenem w podwyższonej temperaturze. W przeprowadzonych badaniach próby testowano w Oxidographie i Rancimacie.

Smalec użyty jako substrat wykazywał niższą trwałość w warunkach stosowanych w Oxidographie (pomiar spadku ciśnienia spowodowanego pochłanianiem tlenu), w którym średni czas indukcji wynosił tylko 1,53 godz. Natomiast w Rancimacie, w którym pomiar polega na określeniu ilości lotnych produktów utleniania o charakterze związków karboksylowych, czas indukcji dla samego substratu był ponad dwukrotnie dłuższy (tab. 1).

Na początku przetestowano właściwości przeciwutleniające pojedynczych dodatków do smalcu (tab. 1). Spośród stosowanych dodatków naturalnych przeciwutleniaczy najlepszym antyoksydantem w stosunku do triacylogliceroli smalcu okazał się delta-tokoferol, zarówno w jednym jak i drugim teście. Jego efektywność przeciwutleniająca wyrażona współczynnikiem ochronnym (WO)

wynosiła średnio ponad 10. Aktywność delta-tokoferolu była nieco wyższa od zastosowanego w celach porównawczych syntetycznego przeciwutleniacza – BHT (tab. 1 test przeprowadzany na Oxidographie).

Tabela 1
Wpływ dodatku pojedynczych naturalnych przeciwutleniaczy na stabilność smalcu w testach przyspieszonych — *Effect of addition of single natural antioxidants on the stability of lard in the accelerated tests*

Przeciwutleniacz <i>Antioxidant</i>	Test Oxidograph <i>Oxidograph Test</i>		Test Rancimat <i>Rancimat test</i>	
	okres indukcyjny <i>induction time</i>	współczynnik ochronny* <i>protection factor</i>	okres indukcyjny <i>induction time</i>	współczynnik ochronny* <i>protection factor</i>
Beta-karoten — <i>Beta-carotene</i>	1,30 ± 0,10 **	0,84	3,28 ± 0,22**	0,98
Delta-tokoferol — <i>Delta-tocopherol</i>	17,40 ± 0,69	11,37	32,73 ± 2,67	9,98
Beta-sitosterol	1,39 ± 0,007	0,90	3,64 ± 0,18	1,09
Mieszanina steroli z kondensatu rzepakowego — <i>Mixture of sterols from rapeseed condensate</i>	4,25 ± 0,15	2,77	9,94 ± 0,2	2,98
Koncentrat tokoferoli <i>Tocopherols concentrate</i>	3,74 ± 0,008	2,44	4,1 ± 0,07	1,23
BHT	16,78 ± 0,01	10,97	9,21 ± 0,56	2,76

* Dla próby kontrolnej (bez przeciwutleniaczy) uzyskano następujące okresy indukcyjne: test Oxidograph 1,53 godz., test Rancimat 3,33 godz.
For control sample (without antioxidant) the following induction time was found: Oxidograph test 1.53 h, Rancimat test 3.33 h

** Dane przedstawiają wartości średnie z trzech powtórzeń oraz odchylenie standardowe
Data presents mean values from three replicates and standard deviations

Najniższymi współczynnikami ochronnymi na poziomie wartości 1 charakteryzowały się próby z beta-karotenem i beta-sitosterolem. Porównując działanie stabilizujące na triacyloglicerole smalcu standardu beta-sitosterolu i otrzymanej mieszaniny steroli, stwierdzono trzykrotnie silniejsze działanie przeciwutleniające wyizolowanych steroli. Oddzielnie dodane mieszaniny steroli i tokoferoli wykazywały podobną aktywność antyoksydacyjną (WO = 2,9), przy czym minimalnie wyższą w przypadku Rancimatu charakteryzowała się mieszanina steroli. W kolejnych testach stosowano mieszaniny przeciwutleniaczy składające się z dwóch lub trzech preparatów, które występują naturalnie w olejach roślinnych, a są usuwane w czasie rafinacji.

Przygotowane dwuskładnikowe złożone mieszaniny przeciwutleniaczy wykazały najlepsze właściwości przeciwutleniające w układach, w których zastosowano delta-tokoferol z beta-karotenem oraz delta-tokoferol z mieszaniną steroli (tab. 2). Zjawisko to było interesujące, bowiem sam beta-karoten nie wykazał działania przeciwutleniającego (tab. 1). Efektywność antyoksydacyjna układu mieszaniny steroli z tokoferolami w stosunku do triacylogliceroli smalcu była niższa i wielkość współczynnika ochronnego oscylowała wokół wartości 4.

Tabela 2
Wpływ dodatku podwójnych mieszanin naturalnych przeciwutleniaczy na stabilność smalcu w testach przyspieszonych — *Effect of addition of double composed mixture of natural antioxidants on the stability of lard in the accelerated tests*

Kompozycja mieszaniny przeciwutleniaczy <i>Composition of antioxidant mixture</i>	Test Oxidograph <i>Oxidograph test</i>		Test Rancimat <i>Rancimat test</i>	
	okres indukcyjny <i>induction time</i>	współczynnik ochronny* <i>protection Factor</i>	okres indukcyjny <i>induction time</i>	współczynnik ochronny* <i>protection factor</i>
Beta-karoten + delta-tokoferol <i>Beta-carotene + delta tocopherol</i>	17,20 ± 0,04	11,24	32,06 ± 0,72	9,62
Beta-karoten + mieszanina steroli z kondensatu rzepakowego <i>Beta-carotene + mixture of sterols from rapeseed condensate</i>	3,89 ± 0,05	2,54	8,18 ± 1,35	2,45
Delta-tokoferol + mieszanina steroli z kondensatu rzepakowego <i>Delta-tocopherol + mixture of sterols from rapeseed condensate</i>	17,93 ± 0,04	11,27	31,90 ± 3,13	9,57
Mieszanina steroli z kondensatu rzepakowego + koncentrat tokoferoli — <i>mixture of sterols from rapeseed condensate + Tocopherols concentrate</i>	6,21 ± 0,17	4,05	11,56 ± 2,55	3,47

* objaśnienia jak w Tabeli 1 — *Explanations as in Table 1*

Nie stwierdzono silniejszego działania stabilizującego dla mieszaniny steroli z beta-karotenem w odniesieniu do acylogliceroli smalcu. Układ ten miał nieco niższy współczynnik ochronny w obu testach niż w przypadku zastosowania dodatku tylko samej mieszaniny steroli, która wykazywała zdolność prawie trzykrotnego wydłużenia okresu indukcyjnego smalcu.

Potrójne układy zawierające beta-karoten, delta-tokoferol i mieszaninę steroli rzepakowych wykazywały właściwości przeciwutleniające podobne do testo-

wanych mieszanin dwuskładnikowych zawierających delta-tokoferol. Wartość współczynnika ochronnego dla badań przeprowadzonych w Oxidographie była nieco wyższa niż w Rancimacie.

Tabela 3

Wpływ potrójnych mieszanin naturalnych przeciwutleniaczy na stabilność smalcu w testach przyspieszonych — *Effect of addition of triple composed mixture of natural antioxidants on the stability of lard in accelerated tests*

Kompozycja mieszaniny przeciwutleniaczy <i>Composition of antioxidant mixture</i>	Test Oxidograph <i>Oxidograph test</i>		Test Rancimat <i>Rancimat test</i>	
	okres indukcyjny <i>induction time</i>	współczynnik ochronny* <i>protection factor</i>	okres indukcyjny <i>induction time</i>	współczynnik ochronny* <i>protection factor</i>
Beta-karoten + delta-tokoferol + mieszanina steroli z kondensatu rzepakowego <i>Beta-carotene + delta tocopherol + Mixture of sterols from rapeseed condensate</i>	16,43±0,9	10,73	31,63±0,92	9,49
Beta-karoten + mieszanina steroli z kondensatu rzepakowego + koncentrat tokoferoli <i>Beta-carotene + mixture of sterols from rapeseed condensate + tocopherols concentrate</i>	4,62±0,03	3,01	29,40±2,04	8,82

* Objaśnienia jak w Tabeli 1 — *Explanations as in Table 1*

Dodatek beta-karotenu do mieszaniny steroli i tokoferoli otrzymanych z kondensatu po odwanianiu oleju rzepakowego spowodował obniżenie ich aktywności przeciwutleniających w warunkach testu Oxidographu. Ta podwójna mieszanina przedłużała trwałość smalcu ponad czterokrotnie, a z beta-karotenem tylko dwukrotnie.

Współdziałanie przeciwutleniaczy stosowanych w mieszaninie można także ocenić przez porównanie współczynników ochronnych mieszaniny i sumy współczynników uzyskanych oddzielnie dla każdego składnika mieszaniny. Na podstawie obliczonych wskaźników współdziałania przeciwutleniającego (WDP), stwierdzono, że jedyny, najwyższy efekt synergistycznego współdziałania wykazała mieszanina beta-karotenu, steroli rzepakowych i tokoferoli w aparacie Rancimat. Wartość tego wskaźnika była bardzo wysoka i sięgała 70%. W warunkach tego testu silny efekt synergistyczny pomiędzy składnikami mieszaniny powodował prawie 9-krotne przedłużenie trwałości smalcu. Podwójna mieszanina

(bez beta-karotenu) nie posiadała takiej aktywności przeciwutleniającej ($WO = 3,47$). Takiego efektu nie obserwowano w innej potrójnej mieszaninie. Dwuskładnikowa mieszanina (delta-tokoferol i mieszanina steroli) wykazywała właściwości przeciwutleniające wtedy, gdy testowano ją z beta-karotenem oraz bez jego dodatku.

We wcześniejszych badaniach nad wykorzystaniem odpadu po odwanianiu — kondensatów podezdoryzacyjnych — wyizolowywane były tylko tokoferole, których koncentraty wykazywały wysoką aktywność w stabilizacji tłuszczów (Nogala-Kałucka i in. 1998, Korczak i in. 1999). Stosując w tych doświadczeniach następny z komponentów kondensatów — sterole, również stwierdzono ich udział w hamowaniu procesu autooksydacji.

Uzyskane rezultaty wskazują na możliwe synergistyczne działanie naturalnie występujących związków we frakcji substancji niezmydlających się. Ich uczestnictwo w hamowaniu procesu autooksydacji polega na wzajemnym oddziaływaniu poszczególnych składników stosowanych mieszanin, a także ich produktów powstających podczas rodnikowego przebiegu reakcji utleniania tłuszczów (Bhagavan 1992, Mahungu i in. 1999).

W badaniach tych jednak nie określono mechanizmu działania steroli, czy m.in. hamują proces autooksydacji na zasadzie zapobiegania polimeryzacji kwasów tłuszczowych, jak sugeruje wielu autorów prowadzących badania nad sterolami (Blekas 1987, Boskou 1999).

Otrzymane wyniki potwierdzają celowość odzyskiwania steroli z kondensatów po odwanianiu olejów roślinnych i wskazują na możliwość zastosowania ich w mieszaninie z innymi naturalnymi przeciwutleniaczami do utrwalania produktów tłuszczowych.

Wnioski

- Pojedyncze dodatki beta-sitosterolu i beta-karotenu nie wykazywały efektu stabilizującego w stosunku do triacylogliceroli smalcu w stosowanych warunkach obu testów.
- Uzyskane mieszaniny steroli z kondensatu po odwanianiu oleju rzepakowego trzykrotnie przedłużały czas indukcji smalcu badanego przy użyciu Oxidographu i Rancimatu.
- Najsilniejsze właściwości stabilizujące triacyloglicerole smalcu stwierdzono dla układów modelowych podwójnych i potrójnych, w skład których wchodziła wyizolowana mieszanina steroli, delta-tokoferol i beta-karoten.

Literatura

- Bhagavan H.N. 1992. Antioxidants in dietary fats. In "Fatty acids in food and their health implications". Ed. Chow, Marcel Dekker Inc., New York 329-336.
- Blekas G., Boskou D. 1985. Effect of estrified sterols on the stability of heated oils. In „The shelf life of foods and beverages”. Ed. Charalambous G., Greece, 641-645.
- Blekas G., Boskou D. 1987. Effect of beta-sitosterol and stigmasterol on the rate of deterioration of heated triacylglycerols. Proceedings of 5th International Flavor Conference. Ed. Charalambous G., Greece, 403-408.
- Blekas G., Boskou D. 1989. Oxidation of stigmasterol in heated triacylglycerols, Food Chemistry 33: 301-310.
- Blekas G., Tsimidou M., Boskou D. 1995. Contribution of alfa-tocopherol to olive oil stability. Food Chemistry 52: 289-294.
- Blekas G., Boskou D. 1999. Phytosterols and stability of frying oils. In „Frying of food”. Ed. Elmadfa I., Boskou D., Technomic Publ. Co. Inc. Lancaster, 205-221.
- Boskou D. 1999. Non-nutrient antioxidants and stability of frying oils. In „Frying of food”. Ed. Elmadfa I., Boskou D., Technomic Publ. Co. Inc. Lancaster, 183-204.
- Chow C.K., Draper H.H., Csallany A.S. 1969. Methods for the assay of free and estrified tocopherols. Anal. Biochem. 32: 81-90.
- De Smet 1995. A joint study of De Smet and the University of Gent – Deodo Process. Dane niepublikowane.
- Elmadfa I., Wagner K-H. 1999. Fat and nutrition. In „Frying of food”. Ed. Elmadfa I., Boskou D., Technomic Publ. Co. Inc. Lancaster, 1-23.
- Gogolewski M., Nogala-Kałucka M., Łuczyński A. 1976. Preparative obtaining of tocopherols. Roczn. AR Poznań 89, Technol. Żywności 12: 59-65.
- Gertz Ch., Herrmann K. 1982. Zur analytik der Tocopherole und Tocotrienole in Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 174: 390-394.
- Henkel. 1994. Distillate Information – Customer Brochure.
- Korczak J., Janitz W., Hęś M. 1998. Hydrolizat śrutki rzepakowej jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy. Rośliny Oleiste XIX (1): 269-278.
- Korczak J., Janitz W., Hęś M., Nogala-Kałucka M., Gogolewski M. 1999. Stabilizacja oleju rzepakowego przy wykorzystaniu naturalnych przeciwutleniaczy. Rośliny Oleiste XX (2): 569-579.
- Mahungu S.M., Artz W.E., Perkins E.G. 1999. Oxidation products and metabolic processes. In „Frying of food”. Ed. Elmadfa I., Boskou D., Technomic Publ. Co. Inc. Lancaster, 25-45.
- Małecka M. 1996. Przeciwutleniające właściwości składników nieglicerydowych olejów roślinnych. Akademia Ekonomiczna – Poznań, Zeszyty Naukowe – seria II, zeszyt 145.
- Nogala-Kałucka M., Korczak J., Gogolewski M. 1998. Efektywność przeciwutleniająca koncentratów tokoferoli otrzymanych z kondensatu po odwanianiu oleju rzepakowego. Rośliny Oleiste XIX (2): 263-268.
- Nogala-Kałucka M. 1999. Studia nad składem niektórych komponentów kondensatów podzodoryzacyjnych z możliwością wykorzystania z nich tokoferoli. Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu, Rozprawy Naukowe, zeszyt 297.
- Przybylski R. 1994. Canola oil – chemical and physical properties. Canola Council of Canada. Winnipeg.

- Schulz H., Müller K., Feldheim W. 1984. Untersuchungen über den Tocopherolgehalt in Leber und Milz einiger Süßwasser – und mariner Fischarten. Helgolander Wiss. Meeresuntersuchungen 38: 75-81.
- Smith L.L. 1996. Review of progress in sterol oxidations: 1987–1995. *Lipids* 31 (5): 453-454.
- Wagner K-H., Elmadfa I. 1999. Nutrient antioxidants and stability of frying oils: tocopherols, beta-carotene, phylloquinone, ubiquinone 50. In. „Frying of food”, Ed. Elmadfa I., Boskou D., Technomic Publ. Co. Inc. Lancaster, 163-182.
- Wąsowicz E. 1997. Produkty utleniania cholesterolu w żywności i ich biologiczne znaczenie. *Polskie Towarzystwo Technologów Żywności, Oddz. Wielkopolski, Ser. Popul.-Nauk.*, z. 17.