

Bogumiła Kupczyk, Marek Gogolewski, Małgorzata Nogala-Kalucka

Akademia Rolnicza im. Augusta Cieszkowskiego w Poznaniu, Katedra Biochemii i Analizy Żywności

Przebieg degradacji natywnych tokoferoli w olejach roślinnych wzbogaconych menadionem (wit. K₃) pod wpływem promieniowania gamma

The course of degradation of native tocopherols in plant oils supplemented with menadione (vit. K₃) after exposure to gamma radiation

Słowa kluczowe: olej rzepakowy, olej sojowy, menadion (wit. K₃), autooksydacja, promieniowanie gamma

Badano wpływ promieniowania gamma i menadionu (wit. K₃) na degradację tokoferoli i utlenianie triacylogliceroli w olejach roślinnych. Próby oleju rzepakowego i sojowego wzbogaconego menadionem napromieniowano dawkami od 2,5 do 20 kGy, po czym przechowywano przez osiem tygodni.

Stwierdzono, że rozkład tokoferoli zależał od homologicznej formy i wzrastał z zastosowaną dawką promieniowania oraz czasem przechowywania prób. Promieniowanie jonizujące i menadion miały wpływ na autooksydację, która przebiegała w tych olejach z różną dynamiką. Podczas 8 tygodni przechowywania obserwowano stopniowy ubytek natywnych tokoferoli oraz wzrost liczby nadtlenkowej. Promieniowanie gamma i menadion nie powodowały dimeryzacji natywnych tokoferoli i nie miały istotnego wpływu na zmiany zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych w badanych olejach.

Key words: rapeseed oil, soybean oil, menadione (vit. K₃), autoxidation, gamma-radiation

The objective of this study was to determine the effect of menadione (vit. K₃) and gamma-radiation on changes in tocopherols content in plant oils. In the present work the influence of the tested parameters on the lipid oxidation was also studied.

The rapeseed and soybean oils with addition of menadione with equal molar concentration (0.05 mM of menadione / 0.05 mM of tocopherols) were used in this investigation. The samples of all oils were irradiated with 2.5 to 20 kGy doses, using Co⁶⁰ as the radiation source and were stored at the temperature of 4°C. After 4 and 8 weeks of storage the samples of oils were taken for peroxide value, tocopherols and fatty acids determination.

The tocopherols content was determined by HPLC, the fatty acids compositions were measured with GC. The oxidation of all oils was determined by measurement of peroxide value.

The results obtained in these studies indicate that ionizing radiation and menadione had significant influence on the dissolution of native tocopherols in tested oils. The decomposition of natural antioxidants in tested oils was varied, but it depended on homologous form and increased in statistically significant way together with the increase of the radiation doses and storage time. The degradation of vitamin E (homologous tocopherol) in tested oils caused decreasing of their nutritive value.

The results obtained showed that ionizing radiation and menadione had influence on the lipid oxidation. The autoxidation was different in each oils. During storage, oxidation of oils was accelerated because radiation causes gradual decrease of the content of natural antioxidants. No dimerization of tocopherols was observed under the applied experimental conditions. Gamma radiation did not significantly affect decomposition of unsaturated fatty acids in oils chosen for this experiment.

Wstęp

Oleje roślinne są źródłem energii i związków niezbędnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmów ludzi i zwierząt. Do tych niezbędnych zalicza się nie syntetyzowane w ich organizmach polienowe kwasy tłuszczowe z rodzin n-6 i n-3 oraz tokoferole. Zawartość powyższych składników jest zależna od rodzaju oleju roślinnego. W czasie przechowywania olejów następuje rozkład biologicznie cennych składników oraz zachodzą procesy chemiczne powodujące powstawanie substancji szkodliwych. Tłuszcze, w tym oleje, wchodzą w skład pasz wraz z naturalnymi komponentami (np. śruta sojowa, wytloki rzepakowe) jako dodatki podwyższające ich wartość energetyczną. Procesy radiacyjne w przypadku pasz mogą być wykorzystane do ich utrwalania. Składnikiem pasz jest także menadion (syntetyczna wit. K₃), który ze względu na swoją chinonową budowę może być utleniaczem natywnych tokoferoli występujących w olejach i przyspieszać procesy ich autooksydacji (Kupczyk i Gogolewski 2001, 2003).

Celem podjętych badań było określenie wpływu promieniowania gamma i menadionu na zmiany zawartości homologicznych tokoferoli w olejach roślinnych i szybkość procesu autooksydacji.

Material i metody

W badaniach użyto dwa oleje roślinne: rzepakowy i sojowy otrzymane z Zakładów Tłuszczowych w Kruszwicy. Do olejów tych następnie dodano czysty chemicznie menadion firmy Merck w zależności od zawartości natywnych tokoferoli (0,05 mM menadionu / 0,05 mM tokoferoli). Oleje te zostały poddane napromieniowaniu dawkami 2,5, 5, 10 i 20 kGy w urządzeniu radiacyjnym PXM-Gamma Co⁶⁰. Próby po napromienieniu przechowywano w temperaturze $4 \pm 2^\circ\text{C}$ przez okres ośmiu tygodni z ograniczonym dostępem tlenu. Stopień autooksydacji w próbach olejów oznaczano liczbą nadtlenuką wg PN-ISO 396:1996. Zawartość poszczególnych tokoferoli w badanych olejach i po ich napromieniowaniu oraz w czasie przechowywania oznaczano techniką HPLC według Carpantera (1979). Oznaczenia wykonano na chromatografie ciekowym firmy Hewlett-Pacard HP 1050 z detektorem UV (295 nm). Stosowano kolumnę Adsorbosphere Silica ($4,6 \times 250$ mm, $5 \mu\text{m}$ Altech). Jako ekwent stosowano n-heksan i izopropanol (98,5 : 1,5 v/v), przy prędkości przepływu $1,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Technika GC oznaczano zawartość kwasów tłuszczowych

w olejach po otrzymaniu ich estrów metylowych (wg BN-80-50-05). Rozdziela dokonywano na chromatografie gazowej firmy Hewlett-Packard 5890 II Plus z kolumną HP-INNOWAX w temperaturze 170–210°C i detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, stosując hel jako gaz nośny (1,56 cm³/min). Otrzymane rezultaty analizowano statystycznie stosując ocenę istotności różnicy.

Wyniki i dyskusja

Do badań zastosowano olej rzepakowy i sojowy, w których zawartość jakościowa oraz ilościowa badanych związków (homologicznych tokoferoli, kwasu linolowego i linolenowego) była zgodna z podawanymi w literaturze wartościami (Beardsell i in. 2002).

Z uzyskanych rezultatów (tab. 1) wynika, że zawartość α - i γ -tokoferoli w próbach oleju rzepakowego z dodatkiem menadionu malała istotnie statystycznie ($\alpha = 0,05$) wraz ze wzrostem stosowanej dawki promieniowania w zakresie od 2,5 do 20 kGy. Podobne rezultaty otrzymano w czasie napromieniania ich standardów z dodatkiem menadionu w badanym zakresie dawek promieniowania gamma (Kupczyk, Gogolewski 1998). Najbardziej odporny na promieniowanie jonizujące okazał się obecny w badanym oleju rzepakowym δ -tokoferol, który uległ rozkładowi dopiero przy zastosowaniu dawki 10 kGy. Wyższa dawka (20 kGy) nie

Tabela 1
Zmiany zawartości natywnych tokoferoli w oleju rzepakowym z dodatkiem menadionu po napromieniowaniu i w czasie przechowywania — *Changes in native tocopherols content in rapeseed oil with addition of menadione after exposure to radiation and during storage*

Tokoferol <i>Tocopherol</i> [mg/100 g]	Czas — <i>Time</i> [tyg. — <i>week</i>]	Dawka — <i>Dose</i> [kGy]				
		0	2,5	5	10	20
alfa-T <i>alpha-T</i>	0	28,37 ^{a,1}	25,63 ^{b,1}	23,94 ^{c,1}	20,21 ^{d,1}	14,40 ^{e,1}
	4	26,78 ^{a,2}	21,36 ^{b,2}	18,46 ^{c,2}	16,31 ^{d,2}	10,53 ^{e,2}
	8	24,15 ^{a,3}	16,51 ^{b,3}	15,27 ^{c,3}	10,34 ^{d,3}	6,12 ^{e,3}
gamma-T <i>gamma-T</i>	0	41,38 ^{a,1}	37,97 ^{b,1}	33,62 ^{c,1}	31,33 ^{d,1}	17,86 ^{e,1}
	4	39,67 ^{a,2}	31,84 ^{b,2}	27,44 ^{c,2}	23,79 ^{d,2}	14,16 ^{e,2}
	8	38,24 ^{a,3}	29,23 ^{b,3}	24,70 ^{c,3}	20,28 ^{d,3}	12,34 ^{e,3}
delta-T <i>delta-T</i>	0	1,33 ^{a,1}	1,27 ^{a,1}	1,22 ^{a,1}	1,12 ^{b,1}	1,03 ^{b,1}
	4	1,30 ^{a,1}	1,23 ^{a,1}	1,12 ^{b,2}	1,08 ^{b,1}	1,02 ^{b,1}
	8	1,28 ^{a,1}	1,12 ^{b,2}	1,03 ^{b,2}	1,03 ^{b,1}	1,01 ^{b,1}

a, b, c, d, e — istotność różnicy w wierszach ($\alpha = 0,05$) dla poszczególnych tokoferoli
significance of difference in horizontal lines ($\alpha = 0,05$) for individual tocopherols

1, 2, 3 — istotność różnicy w kolumnach ($\alpha = 0,05$) dla poszczególnych tokoferoli
significance of difference in vertical lines ($\alpha = 0,05$) for individual tocopherols

powodowała wzrostu rozkładu tego homologu. W czasie przechowywania napromieniowanego oleju rzepakowego zawartość δ -tokoferolu obniżyła się tylko w oleju napromienionym dawkami 2,5 i 5 kGy. Nie stwierdzono tworzenia się dimerów naturalnych tokoferoli pod wpływem promieniowania gamma. We wcześniejszych badaniach (Kupczyk, Gogolewski 1998, 1999) dotyczących wpływu promieniowania gamma i menadionu na rozkład i dimeryzację tokoferoli w układach modelowych stwierdzono ich dimeryzację, podobnie jak w pracy Nilssona i in. (1968).

W prowadzonych badaniach brak powstawania dimerów tokoferoli w ich naturalnym środowisku — olejach roślinnych — można tłumaczyć obecnością znacznych ilości generowanych w toku procesu radiacji rodników nadtlenkowych, które w reakcji z rodnikami tokoferoksyłowymi mogą tworzyć inne niż dimery produkty utleniania tokoferoli (Winterle i in. 1984).

Rozkład poszczególnych tokoferoli w układzie dawka — efekt po napromienianiu, jak i w czasie przechowywania, opisano równaniem $Y = a \times \exp(-b \times D)$, którego parametry zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2
Parametry równania rozpadu natywnych tokoferoli w olejach roślinnych po napromienianiu i w czasie przechowywania — *Parameters of equation of decompositions of the native tocopherols in plant oils after exposure to radiation and during storage*

Oleje Oils	Tokoferol Tocopherol		Równanie rozpadu — <i>Equation of decomposition</i> $Y = a \times \exp(-b \times D)$				
			a	b	r	D ₍₅₀₎	D ₍₃₇₎
Rzepakowy <i>Rapeseed</i>	alfa-T <i>alpha-T</i>	0*	28,20	-0,033	0,9948	20,64	29,78
		4	24,71	-0,043	0,9856	15,97	23,04
		8	22,00	-0,060	0,9774	11,41	16,47
	gamma-T <i>gamma-T</i>	0	42,43	-0,041	0,9826	16,90	24,39
		4	37,29	-0,048	0,9910	14,28	20,60
		8	34,74	-0,053	0,9876	13,04	18,82
	delta-T <i>delta-T</i>	0	1,30	-0,012	0,7964	55,28	79,76
		4	1,24	-0,011	0,7263	59,40	85,71
		8	1,16	-0,009	0,5522	77,50	111,83
Sojowy <i>Soybean</i>	alfa-T <i>alpha-T</i>	0	12,65	-0,019	0,9646	35,12	50,68
		4	10,43	-0,027	0,9136	25,82	37,26
		8	9,10	-0,029	0,9410	23,84	34,40
	gamma-T <i>gamma-T</i>	0	58,79	-0,039	0,9024	17,65	25,47
		4	57,60	-0,050	0,9592	13,67	19,72
		8	55,92	-0,056	0,9569	12,26	17,69
	delta-T <i>delta-T</i>	0	13,49	-0,027	0,9483	25,26	36,45
		4	12,12	-0,036	0,9135	19,07	27,52
		8	11,50	-0,043	0,9464	16,14	23,29

* — czas przechowywania (tyg.) — *storage time (week) after exposure to radiation*

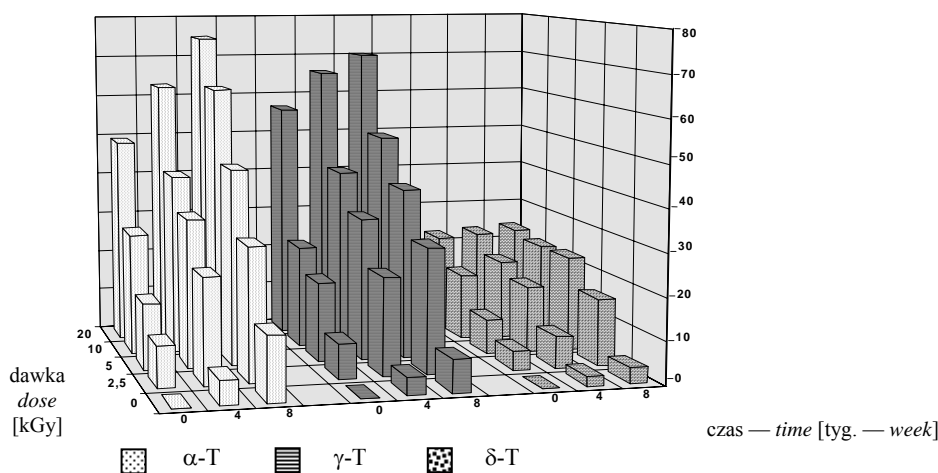
D — dawka promieniowania — *radiation dose*

D₍₅₀₎, D₍₃₇₎ — obliczone dawki promieniowania gamma — *calculated radiation doses*

Parametrami pozwalającymi porównać odporność poszczególnych tokoferoli na promieniowanie są obliczone wartości dawki $D_{(50)}$ i $D_{(37)}$ (Leyko 1983). $D_{(50)}$ jest to dawka promieniowania jonizującego, pod wpływem której ilość substancji spada o 50%, a $D_{(37)}$ określa dawkę powodującą rozkład tej substancji o 63%.

Najmniej odporny na działanie promieni jonizujących w oleju rzepakowym okazał się γ -tokoferol, ponieważ obliczone wartości dawki $D_{(50)}$ i $D_{(37)}$ są najniższe (tab. 2). Obniżenie obliczonych wartości dawek $D_{(50)}$ i $D_{(37)}$ dla α - i γ -tokoferolu po czterech i ośmiu tygodniach przechowywania wskazuje na zmniejszenie ich odporności na zachodzące przemiany fizyko-chemiczne w badanym środowisku oleju jadalnego.

Procentowy rozpad poszczególnych tokoferoli w oleju rzepakowym po napromieniowaniu i w czasie jego przechowywania przedstawiono na rysunku 1.



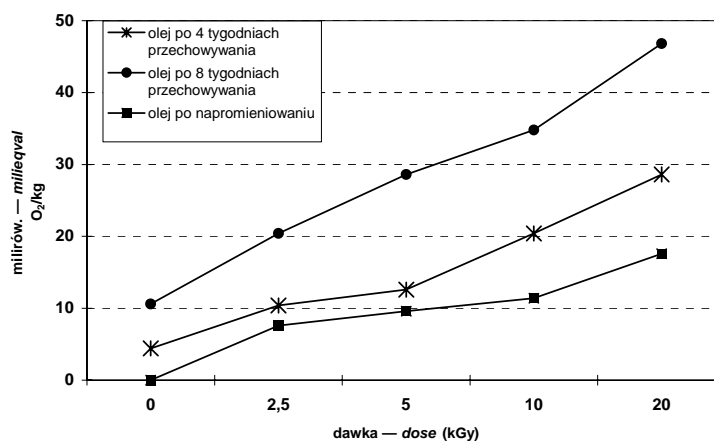
Rys. 1. Rozkład tokoferoli w oleju rzepakowym z dodatkiem menadionu po napromieniowaniu i w czasie przechowywania — *Distribution of tocopherols content in rapeseed oil with addition of menadione after exposure to radiation and during storage*

Rozpad α -tokoferolu zwiększał się istotnie wraz ze wzrostem dawki promieniowania i przy najwyższej dawce (20 kGy) wynosił 49,2%. W czasie przechowywania następowała dalsza destrukcja α -tokoferolu w zależności od wielkości zastosowanej dawki. W oleju napromieniowanym dawką 20 kGy po ośmiu tygodniach przechowywania pozostało tylko 25,1% α -tokoferolu w stosunku do jego zawartości początkowej. W oleju nie napromieniowanym po ośmiu tygodniach przechowywania zawartość α -tokoferolu obniżyła się tylko o 15%.

Rozkład γ -tokoferolu w oleju po napromieniowaniu, jak i w czasie przechowywania, zależał istotnie od wielkości zastosowanej dawki promieniowania (tab. 1). W próbie nie poddanej działaniu promieniowania rozpad γ -tokoferolu po badanym czasie przechowywania wynosił 7,6% i był dwukrotnie mniejszy od rozkładu

α -tokoferolu. Nie stwierdzono istotnego wpływu czasu przechowywania na zmiany zawartości δ -tokoferolu w oleju rzepakowym.

Promieniowanie jonizujące w badanym zakresie dawek od 2,5 do 20 kGy wpływało na znaczne przyspieszenie procesów autooksydacji zachodzących w oleju rzepakowym. Wysoki poziom powstałych nadtlenków w czasie napromieniowania i przechowywania (rys. 2) dyskwalifikuje badany olej do spożycia. Już przy dawce 2,5 kGy wartość liczby nadtlenkowej wynosiła 5,4 milirównoważników O_2/kg oleju i przekroczyła dopuszczalną przez normę wartość 4 milirównoważników O_2/kg .



Rys. 2. Zmiany liczby nadtlenkowej oleju rzepakowego z dodatkiem menadionu po napromieniowaniu i w czasie przechowywania — *Changes of peroxide value in rapeseed oil with addition of menadione after exposure to radiation and during storage*

Ubytek ilościowy naturalnych przeciwutleniaczy oleju rzepakowego i powstanie wolnych rodników w czasie procesu radiacji są przyczyną jego dalszej autooksydacji w czasie przechowywania. Wysoka liczba nadtlenkowa wynosząca 10,8 milirównoważników O_2/kg po czterech tygodniach i 22,6 milirównoważników O_2/kg po ośmiu tygodniach przechowywania w temperaturze $4 \pm 2^\circ C$ nie napromieniowanego oleju z dodatkiem menadionu może być powodowana wpływem syntetycznej witaminy K_3 na procesy autooksydacji. Potwierdzeniem są wcześniejsze badania podane przez Gogolewskiego i in. (1993), którzy przechowywali czysty olej rzepakowy w tych samych warunkach doświadczalnych do osiągnięcia wartości liczby nadtlenkowej równej 4 milirównoważnikom O_2/kg , określającej koniec okresu indukcyjnego autooksydacji, przez okres 265 dni, a do osiągnięcia wartości 10 milirównoważników O_2/kg przez okres 362 dni. Wpływ menadionu na akcelerację procesów autooksydacyjnych oleju rzepakowego potwierdzają także rezultaty otrzymane przez Kupczyk i Gogolewskiego (2001, 2003). Autorzy badając proces utleniania czystych olejów roślinnych i wzbogaconych menadionem stwierdzili, że witamina K_3 powodowała akcelerację utleniania triacylogliceroli. Działanie prooksy-

dacyjne witaminy K₃ może być powodowane przez anionorodnik ponadtlenkowy, który powstaje z jej zredukowanej formy w reakcji z tlenem (Bartosz 2004).

Ubytek nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych spowodowany napromieniowaniem i towarzyszącymi reakcjami był tak nieznaczny, że nie stwierdzono statystycznie istotnych zmian. W związku z tym w tabeli 3 zamieszczono tylko wyniki oznaczeń kwasu linolowego i linolenowego (NNKT), które są niezbędne od obliczenia współczynnika Harrisa, określającego poziom witaminy E (0,6–1) w stosunku do ilości spożywanych NNKT. Właściwy stosunek witaminy E do NNKT zapobiega ich utlenianiu (Harris i Embree 1963).

Tabela 3

Zmiany zawartości witaminy E, NNKT i współczynnika Harrisa w olejach po napromieniowaniu i w czasie ich przechowywania — *Changes in vitamin E, PUFA and Harris coefficient content in oils after exposure to radiation and during storage*

Olej Oil	Dawka Dose [kGy]	Ekwiwalent α -T Equivalent α -T [mg/100 g]			NNKT PUFA [g]			Współczynnik Harrisa Harris coefficient		
		Czas przechowywania — Storage time [tyg. — week]								
		0	4	8	0	4	8	0	4	8
Rzepakowy Rapeseed	0	38,72	37,71	33,72	30,17	29,99	30,15	1,02	1,00	0,89
	2,5	35,13	29,33	26,83	30,24	29,98	29,51	0,92	0,78	0,71
	5	32,36	25,33	21,44	30,01	29,81	29,34	0,86	0,68	0,58
	10	28,63	22,26	15,42	29,93	29,84	29,22	0,76	0,59	0,41
	20	18,85	14,08	10,21	29,83	29,73	29,10	0,50	0,38	0,28
Sojowy Soybean	0	31,64	28,19	26,83	54,82	54,74	54,59	0,51	0,46	0,44
	2,5	24,46	20,86	19,00	54,74	54,58	54,45	0,39	0,34	0,31
	5	20,95	18,42	16,61	54,70	54,65	54,40	0,34	0,30	0,27
	10	20,15	16,62	15,18	54,49	54,38	54,34	0,33	0,27	0,25
	20	16,92	11,86	10,50	54,68	54,45	54,37	0,27	0,19	0,17

W celu określenia wpływu promieniowania jonizującego na obniżenie wartości odżywczej oleju rzepakowego w tabeli 3 zestawiono rezultaty dotyczące zmian zawartości witaminy E po napromieniowaniu tego oleju i w czasie jego przechowywania. Wartości te wyrażono w ekwiwalentach α -tokoferolu, który uwzględnia wartość biologiczną poszczególnych tokoferoli występujących w oleju. Obliczono również wartości współczynnika Harrisa, który dla oleju rzepakowego przed radiacją był korzystny (1,02), co świadczy o jego odpowiedniej wartości odżywczej. Obniżenie tego współczynnika po napromieniowaniu oleju i w czasie całego okresu przechowywania prób jest wskaźnikiem niepożądanego działania promieniowania gamma na tokoferole, mimo że ubytek procentowy kwasów tłuszczowych był niewielki (tab. 3).

Współczynnik Harrisa (1963) obliczono wg wzoru:

$$\text{Wsp. Harrisa} = \frac{\text{ekwiwalent } \alpha - T [\text{mg}]}{C_{18:2} [\text{g}] + 2 \times C_{18:3} [\text{g}]}$$

Ekwiwalent α -T (mg) obliczono wg wzoru:

$$\text{Ekwiwalent } \alpha\text{-T} = \alpha\text{-T} + 0,5 \beta\text{-T} + 0,25 \gamma\text{-T} + 0,01 \delta\text{-T} + 0,2 \alpha\text{-T3}$$

Do badań nad rozkładem i dimeryzacją tokoferoli pod wpływem działania promieniowania jonizującego i menadionu wybrano olej sojowy, który podobnie jak olej rzepakowy jest powszechnie spożywany.

Rozkład α -, γ - i δ -tokoferoli w oleju sojowym wzbogaconym menadionem był nierównocenny i zależał istotnie od wielkości stosowanej dawki promieniowania. Stwierdzono, że w czasie całego okresu przechowywania wzrastał znacznie ich rozkład (tab. 4).

Tabela 4
Zmiany zawartości natywnych tokoferoli w oleju sojowym z dodatkiem menadionu po napromieniowaniu i w czasie przechowywania — *Changes in native tocopherols content in soybean oil with addition of menadione after exposure to radiation and during storage*

Tokoferol <i>Tocopherol</i> [mg/100 g]	Czas — <i>Time</i> [tyg. — <i>week</i>]	Dawka — <i>Dose</i> [kGy]				
		0	2,5	5	10	20
alfa-T <i>alpha-T</i>	0	13,35 ^{a,1}	11,94 ^{b,1}	10,79 ^{c,1}	10,34 ^{d,1}	8,68 ^{e,1}
	4	11,23 ^{a,2}	9,16 ^{b,2}	8,63 ^{c,2}	7,37 ^{d,2}	6,48 ^{e,2}
	8	10,14 ^{a,3}	8,34 ^{b,3}	7,24 ^{c,3}	6,38 ^{d,3}	5,58 ^{e,3}
gamma-T <i>gamma-T</i>	0	72,61 ^{a,1}	49,58 ^{b,1}	40,26 ^{c,1}	38,87 ^{d,1}	28,63 ^{e,1}
	4	67,31 ^{a,2}	46,37 ^{b,2}	38,85 ^{c,2}	36,73 ^{d,2}	21,27 ^{e,2}
	8	66,24 ^{a,3}	42,21 ^{b,3}	37,15 ^{c,3}	34,97 ^{d,3}	18,08 ^{e,3}
delta-T <i>delta-T</i>	0	14,32 ^{a,1}	13,10 ^{b,1}	10,42 ^{c,1}	10,21 ^{d,1}	8,02 ^{e,1}
	4	13,98 ^{a,2}	11,39 ^{b,2}	8,73 ^{c,2}	7,49 ^{d,2}	6,42 ^{e,2}
	8	13,16 ^{a,3}	10,54 ^{b,3}	8,04 ^{c,3}	6,85 ^{d,3}	5,27 ^{e,3}

Objaśnienia jak w tabeli 1 — *Symbols, see Table 1*

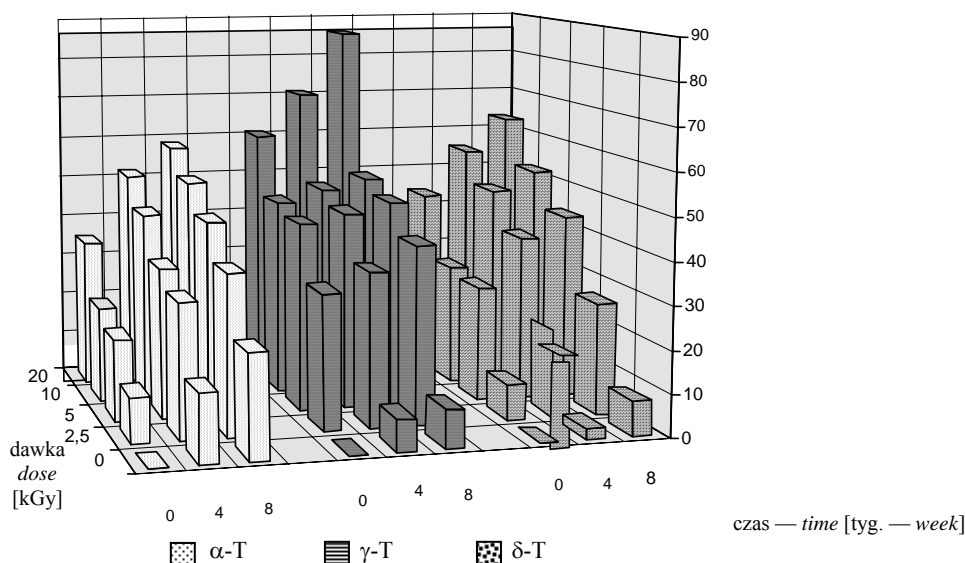
Podobnie, jak w próbach oleju rzepakowego, nie stwierdzono powstawania pod wpływem badanych czynników dimerów tokoferoli, które powstawały w trakcie wcześniejszych badań w układach modelowych po napromieniowaniu ich standardów (Kupczyk, Gogolewski 1998, 1999).

Wyniki przemian radiolitycznych w układzie dawka – efekt i ich dalszych przemian następujących w czasie przechowywania opisano równaniem:

$Y = a \times \exp(-b \times D)$, którego parametry zamieszczono w tabeli 2.

Porównując obliczone na podstawie równania wartości dawek $D_{(50)}$ i $D_{(37)}$ można stwierdzić, że odporność natywnych tokoferoli oleju sojowego na promienie gamma malała w następującej kolejności: $\alpha\text{-T} > \delta\text{-T} > \gamma\text{-T}$ (tab. 2).

Po napromieniowaniu oleju sojowego stwierdzono największy ubytek γ -tokoferolu (podobnie w oleju rzepakowym), który przy dawce 20 kGy wynosił 60,6%. Dla pozostałych tokoferoli sięgał 44% w przypadku δ -tokoferolu i 35% dla α -tokoferolu, przy tej samej dawce radiacji (rys. 3).



Rys. 3. Rozkład tokoferoli w oleju sojowym z dodatkiem menadionu po napromieniowaniu i w czasie przechowywania — *Distribution of tocopherols in soybean oil with addition of menadione after exposure to radiation and during storage*

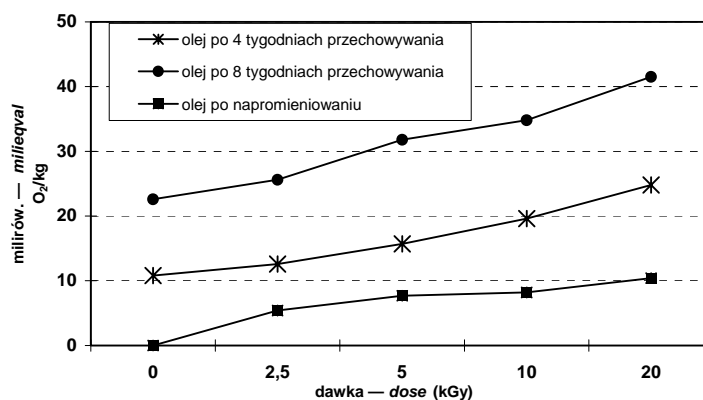
Dalsze straty tokoferoli następowały w czasie przechowywania oleju, co może świadczyć o wpływie na ich rozkład powstałych w czasie radiacji różnych form wolnych rodników, które mogą działać destrukcyjnie na homologiczne tokoferole. Po ośmiu tygodniach przechowywania w napromienionym oleju sojowym pozostało w stosunku do zawartości początkowej tylko 14% γ -tokoferolu, 36,8% δ -tokoferolu i 41,8% α -tokoferolu.

W oleju z dodatkiem menadionu niepoddanemu radiacji w czasie przechowywania nastąpił największy rozkład α -tokoferolu (24%) i był prawie trzykrotnie większy w porównaniu do ubytku γ -tokoferolu (8,8%) i δ -tokoferolu (8,1%). Większy ubytek α -tokoferolu w odniesieniu do pozostałych form może wskazywać na jego mniejszą odporność na działanie substancji utleniających, w tym przypadku zastosowanego dodatku menadionu. O wpływie syntetycznej witaminy K, jako czynnika naszym zdaniem działającego katalitycznie na destrukcję α -toko-

ferolu, świadczą również rezultaty podane przez Gogolewskiego i in. (1993), którzy stwierdzili dwukrotnie mniejszy rozkład α -tokoferolu w czystym oleju sojowym po 267 dniach przechowywania prób w takich samych warunkach jak omawiane doświadczenie.

W czasie procesu radiacji oleju sojowego w badanym zakresie dawek od 2,5 do 20 kGy nastąpiła szybsza niż w przypadku oleju rzepakowego autooksydacja, powodem tego może być większy udział kwasów polienowych.

Oznaczone wartości liczby nadtlenkowej przekraczają dopuszczalne do spożycia w normie (rys. 4). Powstałe w czasie napromieniowania wolne rodniki tokoferoloksyłowe przyspieszają znacznie proces autooksydacji, działając jako prooksydanty w porównaniu do tych procesów zachodzących naturalnie w przechowywanych olejach. Szybsze psucie się oleju jest również efektem znacznego ubytku naturalnych przeciwutleniaczy po napromieniowaniu.



Rys. 4. Zmiany liczby nadtlenkowej oleju sojowego z dodatkiem menadionu po napromieniowaniu i w czasie przechowywania — *Changes of peroxide value in soybean oil with addition of menadione after exposure to radiation and during storage*

Zawartość nadtlenków w oleju sojowym z dodatkiem menadionu, niepoddanym radiacji, po czterech i ośmiu tygodniach przechowywania była wyższa niż dopuszczalny jej wzrost w czasie 6-miesięcznego okresu przydatności oleju do spożycia. Dowodem wpływu samego menadionu na przyspieszenie procesu oksydacji triacylogliceroli w oleju sojowym, podobnie jak w przypadku oleju rzepakowego, są rezultaty otrzymane przez Kupczyk i Gogolewskiego (2001), którzy stwierdzili znaczny wzrost zawartości nadtlenków w próbach oleju sojowego z dodatkiem menadionu w porównaniu do prób czystego oleju.

Analizując rozkład nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych oleju sojowego z dodatkiem menadionu w zależności od wielkości dawki Co⁶⁰, jak i w czasie jego dalszego przechowywania, stwierdzono brak statystycznie istotnych różnic w ich rozkładzie. Rezultaty te są zgodne z podanymi przez Hafeza i in. (1985),

którzy również nie stwierdzili istotnego rozkładu kwasów tłuszczowych w oleju sojowym nawet dla dawki 100 kGy. Na podstawie sumarycznych zawartości NNKT obliczono współczynnik Harrisa, który w przypadku świeżego nie napromienionego oleju sojowego był poniżej normy i wynosił 0,51 (tab. 3). Duże zmiany w zawartości witaminy E w zakresie stosowanych dawek promieniowania i w czasie przechowywania oleju, wskazują na destrukcyjny wpływ procesów radiacyjnych na zmiany wartości odżywczej oleju sojowego, podobnie jak w oleju rzepakowym, nawet przy zastosowaniu promieniowania jonizującego poniżej dopuszczalnej do utrwalania żywności dawki 10 kGy.

Wnioski

1. Degradacja homologicznych tokoferoli w badanych olejach była różna, przy czym wzrastała statystycznie istotnie odpowiednio do zastosowanej dawki promieniowania i czasu przechowywania prób.
2. Promieniowanie jonizujące i menadion powodowały wzrost ilości nadtlenków w badanych olejach.
3. W czasie przechowywania następowało przyspieszenie utleniania olejów z powodu znacznego obniżenia zawartości naturalnych przeciwutleniaczy wywołanego procesami radiacji.
4. Promieniowanie jonizujące i witamina K₃ nie miały istotnego wpływu na rozkład kwasów tłuszczowych zawartych w olejach.
5. Promieniowanie jonizujące i menadion nie powodowały dimeryzacji natywnych tokoferoli.

Literatura

- Bartosz G. 2004. Druga twarz tlenu. PWN, Warszawa
- Carpanter A.P. 1979. Determination of Tocopherols in Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56: 668-671.
- Beardsell D., Francis J., Ridley D., Robards K. 2002. Health promoting constituents in plant derived edible oils. *J. Food Lipids*, 9 (2): 1-35.
- Gogolewski M., Nogala-Kałucka M., Kupeczyk B. 1993. Wpływ warunków przechowywania olejów na trwałość i przydatność konsumpcyjną. *Rocz. AR Poznań*, CCXLVIII: 11-16.
- Hafez Y.S., Mohamed A. I., Singh G., Hewedy F.M. 1984. Effects of Gamma Irradiation on Proteins and Fatty Acids of Soybean. *J. Food Sci.*, 50: 1271-1274.
- Harris L.P., Embree N.D. 1963. Quantitative Consideration of the Effect of PUFA Content of the Diet Upon Requirements for Vitamin E. *Am. J. Clin. Nutr.*, 13: 385-387.

- Kupczyk B., Gogolewski M. 1998. Effects of gamma irradiation and menadione (vit. K₃) on dissolution and dimerization of homologous tocopherols. Part I. Food Sci. Technol., Scientific Papers of Agricultural University of Poznań, 2: 19-23.
- Kupczyk B., Gogolewski M. 1999. Effects of storage time on dissolution and dimerization of irradiated homologous tocopherols. Part II. Food Sci. Technol., Scientific Papers of Agricultural University of Poznań, 3: 10-18.
- Kupczyk B., Gogolewski M. 2001. Influence of added menadione (vit. K₃) on dissolution and dimerization of tocopherols and autooxidations of triacylglycerols during storage of plant oils. Nahrung/Food, 45, 1: 9-14.
- Kupczyk B., Gogolewski M. 2003. Effects of menadione (vit. K₃) addition on lipid oxidation and tocopherols content in plant oils. Nahrung/Food, 47, 1: 11-16.
- Leyko W. 1983. Biofizyka dla biologów. PWN, Warszawa.
- Nilsson J.L.C., Doyle Daves G., Folkers K. 1968. The oxidative dimerization of α -, β -, γ - and δ -tocopherols. Acta Chim. Scand., 22: 207-218.
- Winterle J.S., Dulin D., Mil T. 1984. Products and stochiometry of reaction of vitamine E with alkyl peroksy radicals. J. Org. Chem., 49: 491-519.