

Vplyv ionizujúceho žiarenia na oxidované tuky

II. Zmeny počas uskladnenia metylesteru kyseliny linolovej ožiareného gamalúčami

M. GAŽO, Z. SALKOVÁ, R. ČECH

V predchádzajúcej práci (Gažo a spol. 1966) sa skúmal vplyv gama-žiarenia na chemické vlastnosti metylesteru kyseliny linolovej, čiastočne oxidovaného. Pretože sa očakávalo že gama-žiarenie bude mať vplyv aj na oxidačné pochody počas uskladňovania, doplnil sa uvedený pokus o sledovanie chemických zmien prebiehajúcich v ožiarenom metylesteri kyseliny linolovej počas dvojmesačného uskladnenia pri dvoch rôznych teplotách. Teploty uskladnenia sa volili $+5^{\circ}\text{C}$ a -18°C , čím sa mali priblížiť experimentálne podmienky podmienkam praxe.

Vlastný pokus

Na pokus sa použili vzorky metylesteru kyseliny linolovej čiastočne oxidovaného, ktorý bol ožiarený nasledovnými dávkami gama-žiarenia z Co-60 (tab. 1) podľa postupu popísaného v predošlej práci (Gažo a spol. 1966).

Tab. 1. Schéma pokusu

Označenie vzorky	Dávka Mrad	Teplota skladovania $^{\circ}\text{C}$
37	0	+5
38	0	-18
39	0,11	+5
40	0,11	-18
41	0,52	+5
42	0,52	-18
43	2,61	+5
44	2,61	-18

Vzorky sa po ožiarení cca 24 hodín transportovali v pevnom CO_2 a rozdelili na 3 časti. Časť sa použila hneď na rozbor a dve rovnaké časti sa naliali do

dvoch Petriho misiek. Na rozbor v príslušnom časovom intervale sa potom vzal celý obsah jednej misky. Týmto sa zabezpečilo, že povrch i výška vrstvy boli po celú dobu uskladnenia rovnaké a nezmenili sa pri odbere vzorky po 1 mesačnom skladovaní. Celkový povrch vystavený vzduchu bol $10,3 \text{ cm}^2$ a špecificky povrch $2,7 \text{ cm}^2/\text{ml}$. Výška vrstvy cca $0,5 \text{ cm}$. Vzorky v otvorených Petriho miskách boli v tme a pri teplotách podľa schémy v tab. 1, a to po 2 mesiace. Hneď po ožiarení a potom po 1 a 2 mesačnom uskladňovaní sa vzorky podrobili rozboru. Vo vzorkách sa stanovili tie isté hodnoty ako je to uvedené v predošlej práci, len s tým rozdielom, že sa po 1, a 2 mesačnom skladovaní stanovila absorpcia v charakteristických pásmach UV spektra na spektrofotometri SF—4 v jednocentimetrových kremenných kyvetách — taktiež v hexanových roztokoch. Výhodnocovalo sa na základe špecifického extinkčného koeficientu.

Výsledky a diskusia

V priebehu skladovania metylesteru kyseliny linolovej pri teplote -18°C jódové číslo sa málo menilo (obr. 1), hoci bolo pozorovať i menšie stúpanie. Tento úkaz je ťažšie vysvetliť, možno ho však odôvodniť prítomnosťou peroxidov. Pri vyššej teplote jódové číslo v priebehu uskladňovania klesalo.

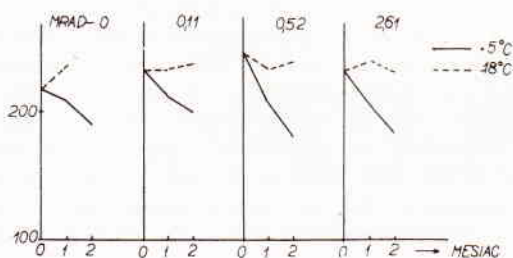
Peroxidové číslo (obr. 2), ktoré bolo značne vysoké, sa pri mraziarenskej teplote len málo zväčšovalo. Pri vyššej teplote, ako sa dalo i očakávať, prudko stúpalo. Závislosť od dávky nebola pozorovateľná snáď okrem najvyššej dávky, pri ktorej peroxidové číslo pri $+5^\circ\text{C}$ bolo oproti ostatným nižšie. To je možné skôr vysvetliť rozkladom peroxidov, čomu nasvedčuje aj prudký vzrast karbonylových zlúčenín (obr. 3). Karbonylové čísla metylesteru kyseliny linolovej pri nízkych teplotách sa zmenšovali aspoň prvý mesiac. Pri teplote $+5^\circ\text{C}$ však prudko stúpili. TBA číslo sa zvyšovalo skoro u všetkých 7 vzoriek po 1 mesačnom skladovaní (obr. 4), potom kleslo. Vplyv žiarenia sa prejavil teda hlavne u karbonylových a TBA čísiel po najväčšej dávke a pri vyššej teplote uskladňovania.

Zvlášť markantné rozdiely po 1 mesačnom skladovaní v závislosti od veľkosti dávky a teploty uskladnenia (obr. 5) sa ukázali v absorpčnom pásme 232 nm , kde sa absorbancia podľa teplôt diametrálne od seba rozchádzajú. Pri teplote -18°C absorbancia klesá v pozitívnej závislosti od veľkosti dávky, kdežto pri skladovacej teplote $+5^\circ\text{C}$ ožiarenie spôsobilo zvýšenie absorbancie. Pri 315 a 346 nm závislosť absorbancie od dávky pri sledovaných teplotách mali taktiež protichodný priebeh. Pri -18°C maximum bolo pri $0,11 \text{ Mrad}$, zatiaľ čo pri skladovaní pri $+5^\circ\text{C}$ sa pri $0,11 \text{ Mrad}$ zistilo minimum. Absorbancia pri 268 nm vo vzorkách uskladnených pri -18°C bola nemerateľná. Transmisia hexanových roztokov ožiarených vzoriek pri tejto vlnovej dĺžke bola totiž nižšia než hexanu. Pre tento fenomén, ktorý bol zistený meraním na dvoch prístrojoch (SF—4 a Zeiss VSU—1), nemáme plauzibilné vysvetlenie. Že tu neide o náhodný jav naznačuje už spomínaná tendencia závislá od veľkosti dávky.

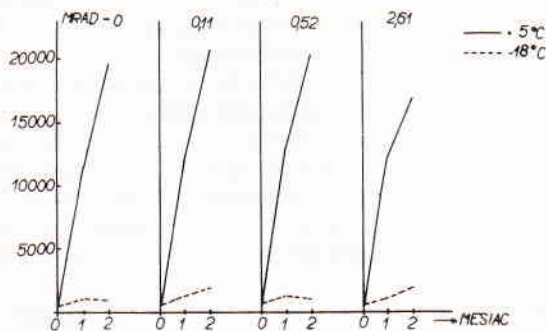
Po 2 mesačnom skladovaní priebeh závislosti absorbancie od dávky bol iný najmä u vzoriek skladovaných pri $+5^\circ\text{C}$ (obr. 6), kde bolo možno pozorovať

pozitívnu závislosť od veľkosti dávky najmä v pásme 268 nm. Vo vzorkách uskladnených pri -18°C sa zvýšila absorbančia u dávky 2,61 Mrad na hodnoty z kontroly, takže vzniklo minimum pri dávke 0,52 Mrad.

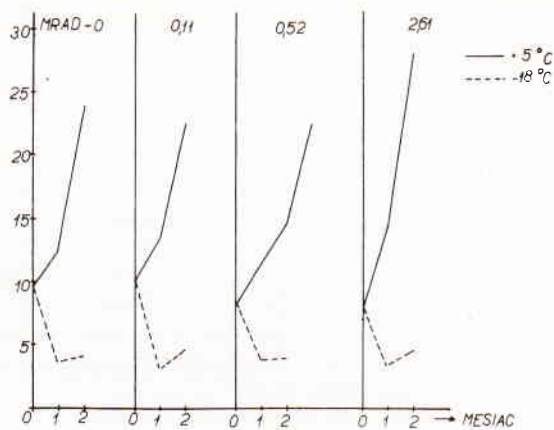
Zmeny v absorbancii v priebehu uskladnenia v závislosti od veľkosti dávky v charakteristických pásmach ilustrujú krivky na obr. 7, 8, 9. V kontrole prvý mesiac nebolo možné pri 224 nm pozorovať zmeny. Po ožiarení naopak nastalo zníženie absorbancie, t. j. obsahu nenasýtených karbonylov, ktoré vznikli hneď po ožiarení, na hodnotu kontroly. Po ďalšom mesiaci uskladnenia nastalo zvýšenie rovnaké ako v kontrole. Rozdiely vo vzťahu k teplote neboli pozorovateľné. Rozdiel v druhom mesiaci pri dávke 0,52 Mrad pokladáme za náhodný. Obdobne prebiehala absorbančia pri 232 nm (obr. 8). Zvlášť odlišný priebeh u vzoriek skladovaných za rozdielných teplôt vykazovala absorbančia v pásme 268 nm (obr. 9). Pri vyššej skladovacej teplote nastalo prudké zvyšovanie absorbancie až po 1 mesiaci. Konečná hodnota bola najvyššia u vzorky ožiarenej najvyššou dávkou. Dotiaľ sa hodnoty len relatívne málo menili. U vzoriek, ktoré boli uskladnené pri teplote -18°C po 1 mesačnom uskladnení bolo pozorovať pokles absorbancie, a to ako u kontrolnej neožiarenej, tak aj u ožiarených. Tento pokles, ktorý má obdobný priebeh ako v pásmach 224 a 232 nm zdá sa, že je v priamej závislosti s veľkosťou dávky. Po 2 mesačnom uskladnení dosiahla absorbančia pôvodnú hodnotu, ktorú možno pokladať za rovnakú ako u vzorky neožiarenej.



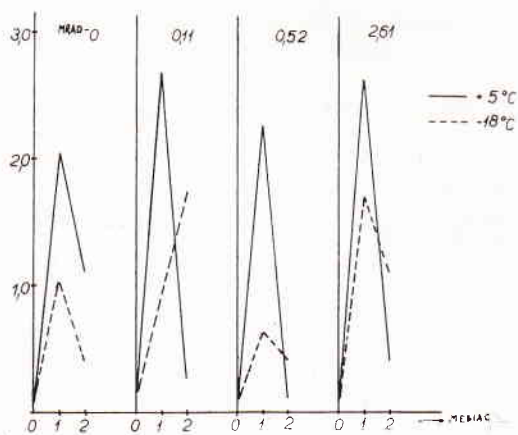
Obr. 1. Zmeny jódového čísla v závislosti od doby skladovania



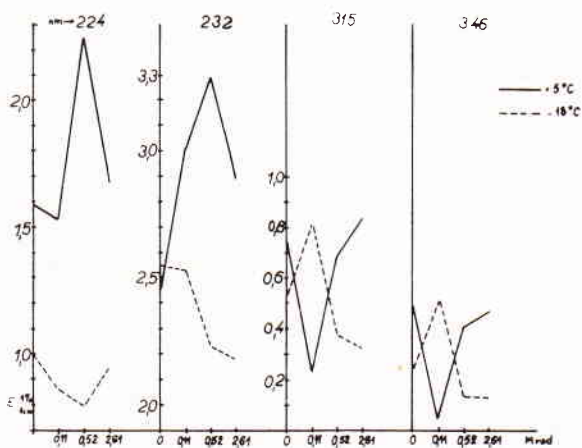
Obr. 2. Zmeny peroxidového čísla v závislosti od doby skladovania



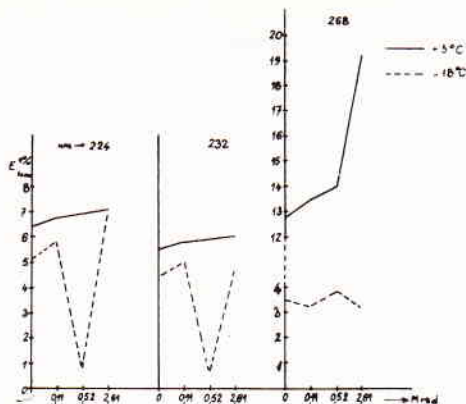
Obr. 3. Zmeny karbonylového čísla v závislosti od doby skladovania



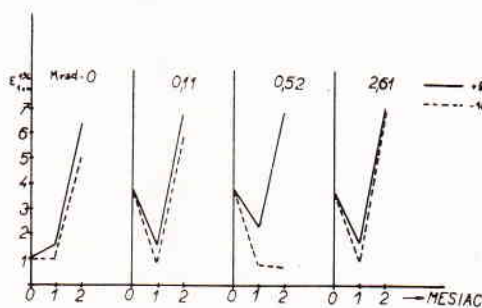
Obr. 4. Zmeny TBA čísla v závislosti od doby skladovania



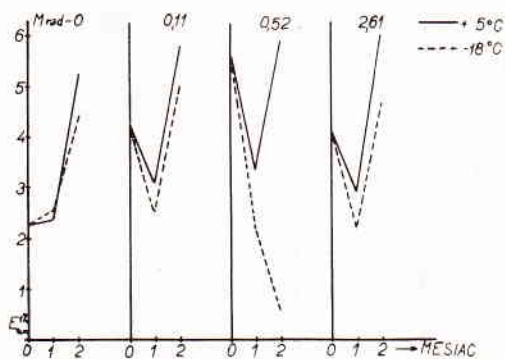
Obr. 5. $E_{1cm}^{1\%}$ pre charakteristické absorpčné pásma v závislosti od dávky po 1 mesačnom skladovaní.



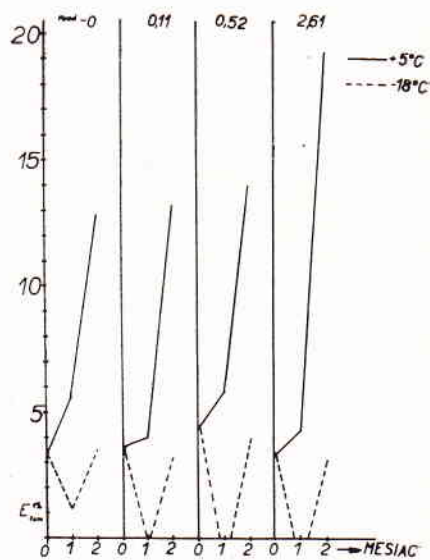
Obr. 6. $E_{1cm}^{1\%}$ pre charakteristické absorpčné pásma v závislosti od dávky po 2 mesačnom skladovaní.



Obr. 7. $E_{1cm}^{1\%}$ (224 nm) v závislosti od doby skladovania pre jednotlivé dávky ionizujúceho žiarenia.



Obr. 8. $E_{1cm}^{1\%}$ (232 nm) v závislosti od dobá skladovania pre jednotlivé dávky ionizujúceho žiarenia.



Obr. 9. $E_{1cm}^{1\%}$ (268 nm) závislosti od doby skladovania pre jednotlivé dávky ionizujúceho žiarenia.

Z á v e r

Na základe uvedených zmien v jednotlivých pásmach UV spektra možno predpokladať, že v metylesteri kyseliny linolovej, ktorý bol čiastočne oxidovaný, prebiehali v prvom mesiaci chemické zmeny. Vo vzorkách prítomné určité nenasýtené karbonylové zlúčeniny i konjugované diény absorbujúce pri 224 a 232 nm sa rozložili, a to pri oboch sledovaných teplotách. U zlúčenín s absorpčným maximom pri 268 nm, čo zodpovedá konjugovaným triénom, nastal tento rozklad len pri teplote -18°C . Pri teplote $+5^{\circ}\text{C}$ sa po 1 mesiaci pozorovalo iba malé stúpnutie. To však nevylučuje, že v priebehu prvého mesiaca nenastalo tiež zníženie hodnôt.

Z prudkých zmien absorbancie aj vo vzorkách uskladnených pri -18°C vyplýva, že chemické reakcie v metylesteri kyseliny linolovej, čiastočne oxidovanom a ožiarenom prebiehajú dostatočnou rýchlosťou aj pri tak nízkej teplote, čo je treba brať do úvahy, pri skladovaní potravín obsahujúcich takéto tuky.

Priebeh niektorých chemických a fyzikálnych ukazovateľov v sledovanom metylesteri kyseliny linolovej naznačuje, že skladovateľnosť tukov obsahujúcich čiastočne oxidovanú kyselinu linolovú a ožiarených dávkou gama-lúčov do 2,6 Mrad, je lepšia pri -18°C než pri $+5^{\circ}\text{C}$.

S ú h r n

Boli sledované chemické zmeny v ožiarenom metylesteri kyseliny linolovej, čiastočne oxidovanom počas 2 mesačného uskladnenia pri dvoch rôznych teplotách.

Zistili sa zmeny vplyvom gama-žiarenia hlavne u karbonylových a TBA čísiel po najväčšej dávke a pri vyššej teplote uskladňovania. Rozdiely v závislosti od veľkosti dávky, teploty a doby uskladnenia sa prejavili najmä v niektorých pásmach UV-spektra. Zmeny v sledovaných ukazovateľoch nevykazovali lineárny priebeh v závislosti od doby skladovania ani od veľkosti dávky.

L i t e r a t ú r a

Gažo M., Salková Z., Čech R., Bulletin ÚVÚPP, V/4, 1966

Влияние ионизирующего излучения на окисленные жиры.

II. Изменения во время хранения метилового эфира линоловой кислоты.

Выводы

Авторы исследовали химические изменения в облученном метиловом эфире линоловой кислоты, частично окисленном в течение хранения во время двух месяцев при двух разных температурах.

Были обнаружены изменения возникшие вследствие влияния гамма облучения, особенно в карбонильном и ТВА числах после самой большой дозы и при высшей температуре хранения. Разницы в зависимости от величины дозы, температуры и срока хранения проявились особенно в некоторых полосах УВ спектра. Изменения в исследованных показателях не имели линейный характер в зависимости от срока хранения ни от величины дозы.

The influence of ionizing radiation on oxidized fats. Changes during storage of linolic acid methylester radiated by gamma-rays

S u m m a r y

Chemical changes have been studied in linolic acid methylester partially oxidized during 2 month storage at different temperatures. The changes have been found influenced by gamma radiation mainly at carbonyl and TBA tests following the maximum dose and at higher storage temperature. The differences on dose temperature and storage period have been showed especially in some UV-spectrum zones. The changes in studied indices had no linear course as the functions of the storage time or dose.