

Vplyv ionizujúceho žiarenia na oxidované tuky

I. Vplyv γ -žiarenia na metylester kyseliny linolovej

M. GAŽO, Z. SALKOVÁ, R. ČECH

Napriek veľkému pokroku konzervárenskej technológie nie je možné pokladať vývoj v tomto odbore za ukončený. Hľadajú sa stále nové spôsoby predlžovania trvanlivosti potravín. Jedným z týchto spôsobov, ktorému sa v celom svete venuje značná pozornosť, je využitie ionizujúceho žiarenia na konzerváciu potravín. Radiokonzervácia má mnohé výhody, ale prináša aj problémy, ktoré treba vyriešiť skôr než ju bude možné použiť v praxi. Ionizujúce žiarenie neničí len mikroorganizmy, ale vyvoláva často aj nežiadúce zmeny v potravine.

Najcitlivejšou zložkou potravín voči ionizujúcemu žiareniu sú tuky, ktoré po ožiarení rýchlo žltnú. Z týchto dôvodov bolo potrebné skúmať vplyv žiarenia na tuky, a to najmä obsahujúce nenasýtené mastné kyseliny. Väčšina prác sa zaoberala vplyvom ionizujúceho žiarenia na rôzne tuky. Menej pozornosti sa venovalo otázke izolovaných zložiek tuku ako sú jednotlivé mastné kyseliny.

Ak chceme vedieť ako budú reagovať potraviny za podmienok praxe, nestačí len skúmať tuky, považne mastné kyseliny intaktné, ale treba sledovať vplyv ionizujúceho žiarenia na tuky čiastočne už oxidované. V potravinách sa tuky, najmä ak už boli dlhšie uskladnené, postupne oxidujú. Tento stav nemusí sa navonok prejaviť, ale pod vplyvom ionizujúceho žiarenia môžu byť miesta, na ktorých autooxidácia prebehla, východiskom k ďalším zmenám, takže medzi tukmi nezmenenými a čiastočne oxidovanými môžu vzniknúť po ožiarení kvantitatívne a kvalitatívne rozdiely.

Vplyv ionizujúceho žiarenia na tuky skúmali Chipault a spol. (1957) dávky 2 Mrep. beta a gama žiarenia na metylestery kyseliny palmitovej, olejovej, linolovej, klíčkového oleja a loja za rôznych podmienok. Účinok žiarenia hodnotili na základe peroxidového čísla, karbonylového čísla, UV a IR spektra, množstva monomerov po molekulárnej destilácii a množstva absorbovaného kyslíka a degustačnej skúšky. Pri ožarovaní metyllinoleánu pri rôznych teplotách pozorovali neočakávaný efekt, lebo pri nižších teplotách bola tvorba peroxidov a polymérov vyššia a preto pokladajú za potrebné študovať hlbšie vplyv teploty ožarovania i uskladňovania.

V práci z r. 1966 Chipault a Mizuno ožarovali a uskladňovali rôzne mäsa, metylester kyseliny linolovej, kukuričný olej a loj vo vákuu a v atmosfére kyslíka. Ožiarenie metylesteru kyseliny linolovej dávkou 4,65 Mrad

v atmosfére kyslíka prakticky eliminovalo indukčnú periódu. Peroxidové číslo stúplo prudko hneď po ožiarení. Prítomnosť antioxidantov zvýšila stabilitu ožiarneho tuku.

Vplyvom gama žiarenia na kyselinu olejovú voľnú i jej metylester sa zaoberali Dugan a Landis (1956). Pri teplote ožarovania 56 °C bola tvorba peroxidov, karbonylových zlúčenín a alfa, beta ketónov vyššia než pri teplote 7,5 °C. Pri vyššej dávkovej intenzite vzniklo pri tej istej dávke menej peroxidov než pri nižšej.

Lück a spolupracovníci v r. 1959 skúmali vplyv katódových lúčov v dávkach 0,1, 1, 10, 100 Mrad na etylester kyseliny olejovej, olivového oleja, masti a margarínu. Pri ožiarení margarínov pozorovali vyblednutie farby ako následok sekundárnych reakcií voľných radikálov tuku s β -karotínom. Po ožiarení tukov stúpol obsah voľných mastných kyselín, ako to vyplynulo z vyššieho čísla kyslosti a zvýšenia absorbancie v IR pásme pri 1715 cm^{-1} . Tuky ožiarené vyššími dávkami vykazovali v UV spektre pokles triénovej absorpcie (268, 279 nm) a stúpnutie diénovej absorpcie pri 230 nm. Autori to vysvetľujú posunom dvojitých väzieb. V ďalšom zdelení (1961) ožarovali elektrónmi ricínový a sójový olej, masť a tripalmitín, olivový olej, metylester kyseliny olejovej a loj. Až po dávkach 10 Mrad sa zvýšila hustota a viskozita následkom polymerizácie. V práci z r. 1963 sa hlbšie venovali otázke cis-trans-izomerizácie a posunu dvojných väzieb.

U nás sledoval Sedláček (1958) vplyv ionizujúceho žiarenia na tuky a to žiarenia röntgenového, z ^{60}Co a filtrovaného z atomového reaktora. Zistil, že röntgenové a γ -lúče vyvolávajú v tukoch oxidatívne zmeny hodnotené podľa peroxidového čísla, ktoré sú v pozitívnej korelácii s dávkou použitého žiarenia.

Ako vidno z uvedených prác s mastnými kyselinami ožarovali sa preparáty čo najmenej zmenené, to znamená, že použité vzorky neboli oxidované ako to vyplýva i z udaného peroxidového čísla. Preto naše pokusy boli zamerané na tuky, ktoré boli už do určitého stupňa oxidované.

Experimentálna časť

Vychádzajúc z uvedených úvah, pokus bol zameraný na skúmanie vplyvu rôznych dávok gama žiarenia na chemické vlastnosti kyseliny linolovej čiastočne oxidovanej. Ako model sa použil metylester kyseliny linolovej oxidovaný do vyššieho stupňa, ale tak, aby následné reakcie podľa možností ešte neprebehli.

V pokuse použitý metylester kyseliny linolovej bol pripravený zo slnečnicového oleja podľa Organic syntheses sv. 22. str. 75 a bol pred ožarovaním molekulárne predestilovaný v prítomnosti kyslíka. Destiloval pri 118–120 °C a vákuu 0,005–0,001 mm Hg.

Vzorky metylesteru kyseliny linolovej s peroxidovým číslom 490 boli ožiarené ^{60}Co v dávkach 0,11; 0,52; 2,61 Mrad v kobaltovej studni Biofyzikálneho ústavu ČSAV v Brne pri teplote 16 °C v skúmavkách po 5 ml za prístupu vzduchu. Dĺžka ožarovania bola 45 min. u najnižšej dávky a 18 hod. 47 min. u najvyššej dávky.

Vo vzorkách ožiarенých i kontrolných sa stanovili čísla jódové a peroxidové podľa JAM — tuky č. 11, karbonylové číslo podľa Lapina a Clarka

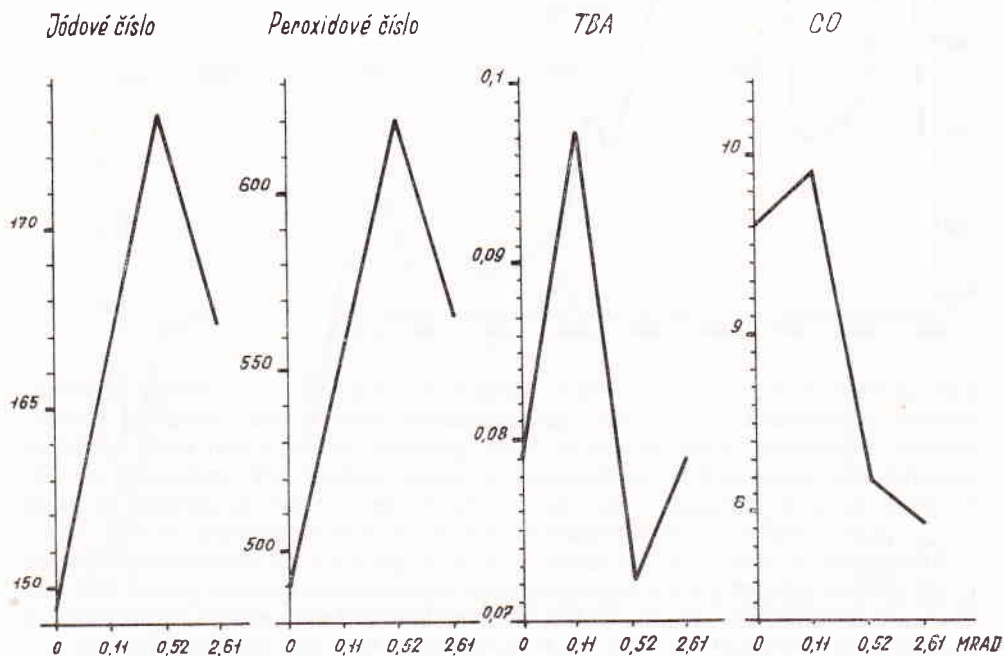
(1951) a TBA — test postupom uvedeným u Beythiena a Diemara (1963).

UV spektrá sa premerali v roztokoch o koncentrácii 0,05 g v 50 ml prečisteného hexanu v 1 cm kremenných kyvetách v oblasti od 220 nm do 400 nm na registračnom spektrofotometri Unicam SP-700.

Ďalej sa vzorky podrobili chromatografickému deleniu na tenkých vrstvách. Použili sa sypané vrstvy kysličníka hlinitého o aktivite III. podľa Brockmana a vyvíjalo sa chloroformom. Karbonyly sa detegovali nasýteným roztokom 2,4-dinitrofenylhydrazínu v metanole s jednou až dvomi kvapkami kyseliny soľnej. Vysušený chromatogram sa znovu postriekal roztokom KOH v metanole. Karbonyly sa objavili ako žlté až červené škvrny. Peroxidy sa detegovali zmesou ľadovej kyseliny octovej, nasýteného vodného roztoku KJ a škrobového mazu 3:2:5.

Výsledky a diskusia

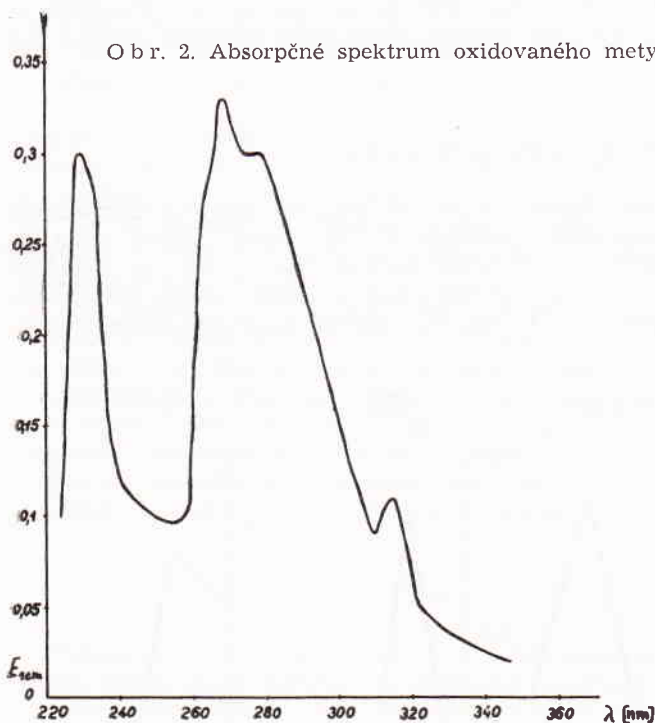
Vplyvom ožiarenia nastali zmeny, ktoré sa prejavili ako na chemických ukazovateľoch tak i absorpčných spektrách v UV oblasti. Jódové číslo po ožiarení stúplo a to u dávky s 0,52 Mrad najviac (tab. 1 obr. 1). Podobný úkaz pozorovali i Lück a Kohn (1963) i keď v menšej miere. Peroxidové číslo malo obdobný priebeh (tab. 1, obr. 1.). Taktiež najvyššia hodnota bola



Obr. 1. Jódové, peroxidové, karbonylové a TBA číslo metylesteru kyseliny linolovej po ožiarení v závislosti od dávky.

T a b. 1. Jódové, peroxidové, karbonylové a TBA číslo metylesteru kyseliny linolovej po ožiarení.

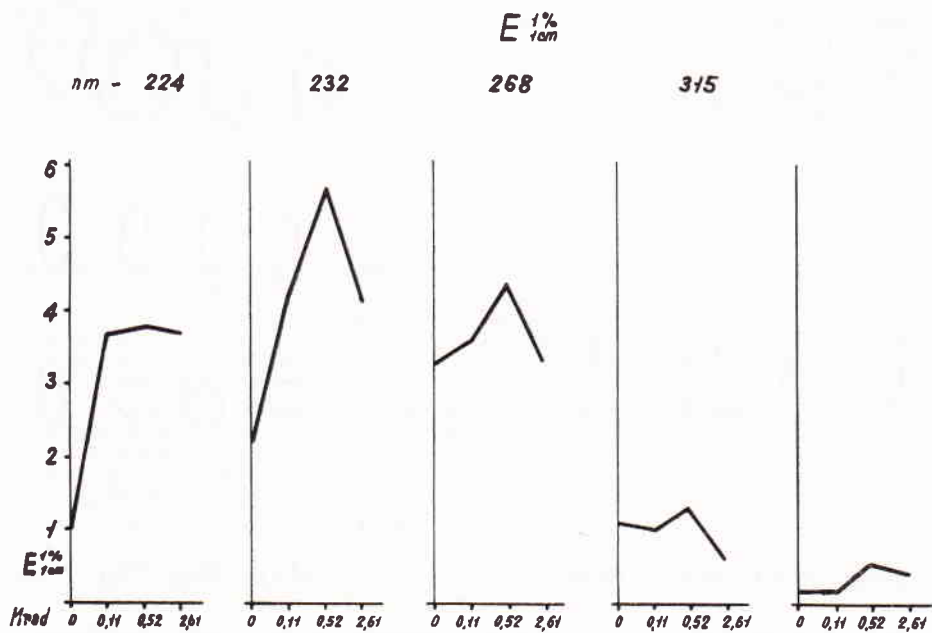
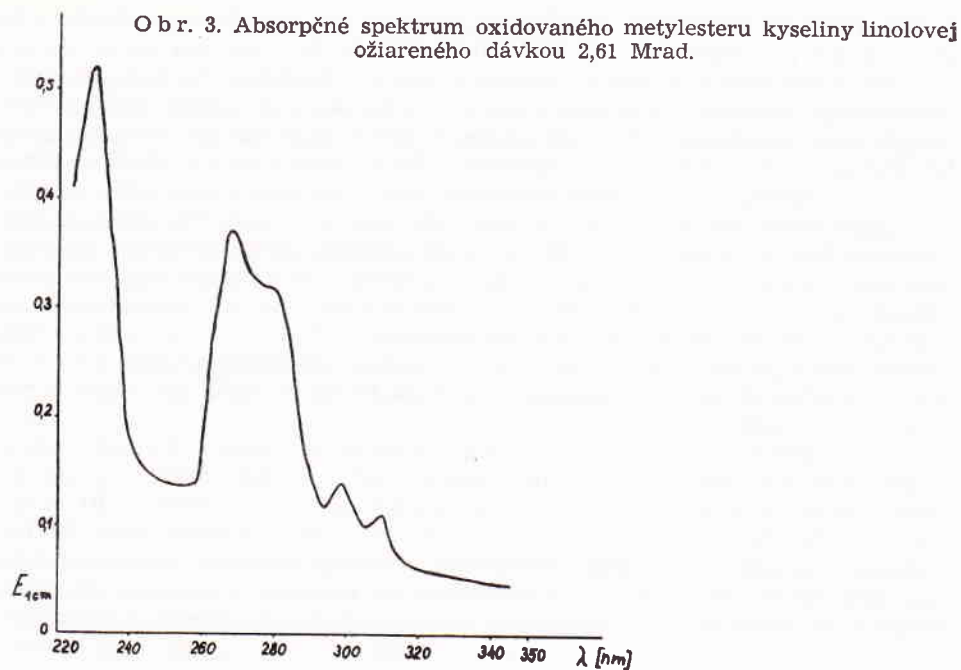
| Označenie vzorky | Dávka Mrad | Jódové číslo | Peroxidové číslo | TBA | Karbonylové číslo |
|------------------|------------|--------------|------------------|-------|-------------------|
| 37/38 | 0 | 159 | 490 | 0,079 | 9,6 |
| 39/40 | 0,11 | 167 | 546 | 0,097 | 9,9 |
| 41/42 | 0,52 | 173 | 619 | 0,072 | 8,2 |
| 43/44 | 2,61 | 166 | 564 | 0,079 | 8,0 |



O b r. 2. Absorpčné spektrum oxidovaného metylesteru kyseliny linolovej.

zistená vo vzorke ožiarenej strednou dávkou t. j. 0,52 Mrad. U vzorky ožiarenej dávkou päťnásobne vyššou bolo už peroxidové číslo nižšie. Závislosť peroxidového a jódového čísla od dávky mala podobný priebeh ako mala závislosť špecifických extinkčných koeficientov v danej oblasti UV spektra (obr. 4). U TBA testu a karbonylového čísla (tab. 1. obr. 1) pri použitých dávkach nie je možné hovoriť o jednoznačnom vzťahu a vcelku rozdiely neboli veľké.

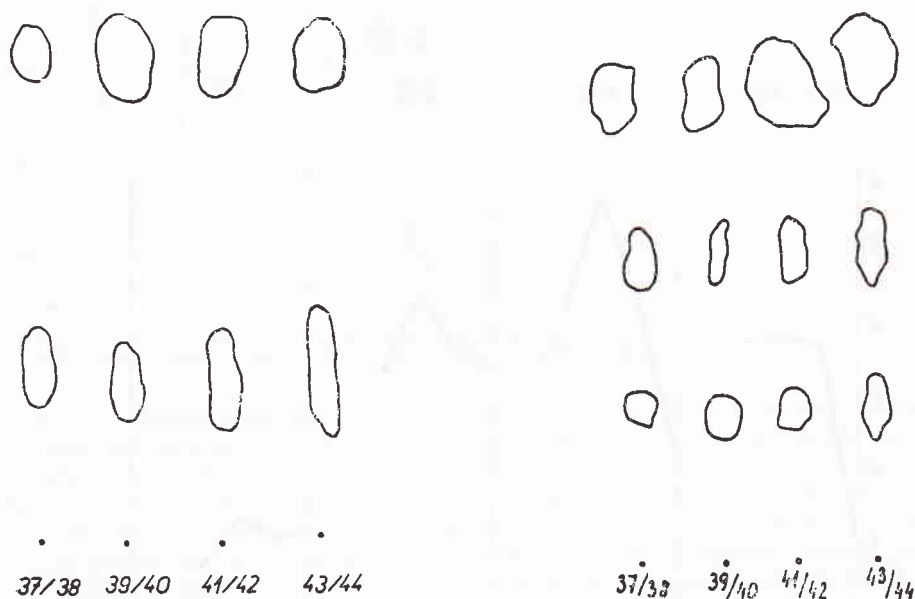
Následkom ožiarenia nastali zmeny, ktoré sa prejavili na absorpčnom spektre v UV oblasti (obr. 2, 3). Zvlášť výrazné je zvýšenie absorpcie v pásme 230 nm. V charakteristických oblastiach UV spektra boli zistené zmeny v špecifických extinkčných koeficientoch (obr. 4). U metylesteru kyseliny linolovej pri 224 nm, čo má zodpovedať α , β -nenасыteným karbonylom, sa ožiarením zvýšila absorpcia, a to už dávkou 0,11 Mrad. V oblasti polyénových absorpcií (J a n í č e k



O b r. 4. $E_{1cm}^{1\%}$ pre charakteristické absorpčné pásma oxidovaného metylesteru kyseliny linolovej v závislosti od dávky.

a kol. 1962) sa pozorovalo maximálne zvýšenie pri absorbovanej dávke 0,52 Mrad a nie pri najvyššej t. j. 2,61 Mrad. Z toho by vyplynul záver, že pri ožiarení metylesteru kyseliny linolovej, ktorý obsahoval značné množstvo peroxidicky viazaného kyslíka, nastáva tvorba konjugovaných polyénových väzieb, resp. iných zlúčenín s absorpciou v týchto pásmach pri dávkach okolo 0,5 Mrad, t. j. pri dávkach pasterizačných. Pri vyšších dávkach účinkom gama žiarenia prevládajú reakcie pravdepodobne iného charakteru. Najväčšie rozdiely boli pozorované pri absorpcii 230 resp. 232 nm, t. j. zodpovedajúcej konjugovaným diénom a potom pri 268 nm, zodpovedajúcej konjugovaným triénom. Samozrejme nie je vylúčené, že zmeny pri týchto absorpčných pásmach poukazujú na vznik iných zlúčenín najmä kyslíkatých, ktorých spektrá sa prekrývajú s konjugovanými diénami alebo triénami. Podobné maximum v tejto vlnovej dĺžke po ožiarení s 1 Mrad proti vyšším dávkam pozorovali Lück a Kohn (1963). Výsledky vykonaného pokusu môžu potvrdiť ich názor o posune dvojitych väzieb.

Chromatografiou na tenkých vrstvách, metódou ako bola vykonaná, nebolo možné pozorovať vplyvom ožiarenia žiadnu tvorbu nových zlúčenín s peroxidicky viazaným kyslíkom, a to ani u vzorky ožiarenej dávkou 2,61 Mrad (obr. 5). Podobná situácia bola aj u karbonylových zlúčenín (obr. 6) len s takým rozdielom, že vzorky metylesteru kyseliny linolovej, ktorá obdržala najvyššiu dávku, sa u škvrny s najvyšším R_f pozorovalo zvýšenie R_f. Toto zvýšenie sa prejavilo i pri opakovaní chromatografie v rôznom usporiadaní.



Obr. 5. Tenkovrstvové chromatogramy peroxidov z oxidovaného metylesteru kyseliny linolovej ožiareného rôznymi dávkami γ -lúčov.

Obr. 6. Tenkovrstvové chromatogramy karbonylových zlúčenín oxidovaného metylesteru kyseliny linolovej ožiareného rôznymi dávkami γ -lúčov.

Z á v e r

Ako vyplýva z výsledkov pokusov s ožiarením kyseliny linolovej čiastočne oxidovanej vo forme metylesteru, následkom dávok gama-žiarenia nastali zmeny najmä na dvojných väzbách. Zintenzívnila sa tvorba zlúčenín hlavne s peroxidicky viazaným kyslíkom. Nové zlúčeniny tohto charakteru ako na to poukazuje tenkovrstvová chromatografia ožarovaním asi nevznikajú. Na základe zmien v UV spektre možno predpokladať, že nastali pri ožiarení presuny z izolenových polyénov do polôh konjugovaných. Je zaujímavé, že zmeny v sledovaných ukazovateľoch v skúmanom metylesteri kyseliny linolovej čiastočne oxidovanom neboli v lineárnej korelácii s veľkosťou dávky, ale maximálny efekt sa prejavil pri strednej použitej dávke, t. j. 0,5 Mrad. Pri najvyššej použitej dávke, ktorá bola päťkrát vyššia, pozorované zmeny boli nižšie. Pretože pre tento fenomén chýba ešte vysvetlenie, bude potrebné hlbšie študovať otázku vplyvu ionizujúceho žiarenia na nenasytené tuky.

S ú h r n

Bol sledovaný vplyv dávok 0,11; 0,52 a 2,61 Mrad γ -žiarenia na čiastočne oxidovaný metylester kyseliny linolovej. Zistili sa zmeny následkom ožiarenia v jódovom, peroxidovom, karbonylovom a TBA čísle a v absorpčnom spektre v UV oblasti. Absorpcie sa zvýšili po ožiarení najmä v pásme 230 a 268 nm. Zmeny v sledovaných ukazovateľoch neboli v lineárnej korelácii od veľkosti dávky, ale u niektorých bol pozorovaný maximálny efekt u strednej použitej dávky t. j. 0,5 Mrad.

Autori vyslovujú vďaka riaditeľovi a pracovníkom Biofyzikálneho ústavu ČSAV v Brne najmä Dr. B. Liškovi CSc. za pomoc pri uskutočnení pokusu.

L i t e r a t ú r a

1. Beythien, Diemar, Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, 8 vyd. Dresden 1963.
2. Dugan, Landis (1956), J. Anal. Oil. Chem. Soc. 33, 152.
3. Chipault, J. R. a spol. (1957), Ind. Eng. Chem. 49, 1713.
4. Chipault, J. R., G. R. Mizuno (1966), Agr. Food Chem. 14, 225.
5. JAM — 11 Tuky, Praha (1957).
6. Janíček a kol. (1952), Rukověť potravinářské analytiky, Praha.
7. Lapin, A. E., Clark, L. C. (1951), Analyt. Chemie 23, 541.
8. Lück a spol. (1959), Z. Lebensmittelunters. und Forschung 110, 430.
9. Lück a spol. (1961), Fette, Seifen, Anstrichm 63, 812.
10. Lück, H., Kohn, R. (1963), Die Nahrung 7, 199.
11. Sedláček (1958), Nahrung 2, 547.

Влияние ионизирующего излучения на окисленные жиры.

1. Влияние гамма — излучения на метиловый эфир линоловой кислоты

Резюме

Проводились наблюдения влияния доз 0,11; 0,52 и 2,61 Мрад гамма-излучения на частично окисленный метиловый эфир линоловой кислоты. Были обнаружены изменения возникшие вследствие облучения в йодном числе, в числе перекиси, в числах ТВА (омыления) и карбониловом, кроме того в абсорбционном спектре ультрафиолетовой области.

Абсорбция повысилась после облучения, в особенн в диапазоне 230 и 268 микро-микронов. Изменения показателей не были в прямолинейной корреляции к дозе, так как у некоторых доз максимальный эффект получался у средней дозы, то есть 0,5 Мрад

Der Einfluss von ionisierender Strahlung auf oxydierte Fette. I. Der Einfluss der Gamma - Strahlung auf das Methylester der Linolensäure

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss der Dosis von 0,11; 0,52 und 2,61 Mrad der Gamma-Strahlung auf den teilweise oxydierten Methylester der Linolensäure studiert. Es wurden die Veränderungen in Folge der Strahlung in der Jod-, — Peroxyd-, — Karbonyl und TBA — Zahl und im Absorptionsspektrum in dem UV-Gebiet festgestellt. Die Absorption wurde nach der Bestrahlung besonders in den Zonen von 230 und 268 nm erhöht. Zwischen der Veränderung der Zahlenwerte und der Grösse der Dosis bestand keine lineare Korrelation, hingegen bei einigen Zahlenwerten wurde ein maximales Effekt bei einer mittleren Dosis von 0,5 Mrad erreicht.