

MARIA TYNEK, BRONISŁAW DROZDOWSKI

MONITOROWANIE OKSYDATYWNOTERMICZNYCH PRZEMIAN TŁUSZCZÓW METODĄ SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ

Streszczenie

Zbadano możliwości oznaczenia absorpcji pochodzącej od kwasów tłuszczowych utlenionych i nieutlenionych zawierających sprzężone układy wiązań podwójnych oraz absorpcji pochodzącej od takich produktów degradacji łańcucha węglowego jak m.in. aldehydy i ketony. Przedmiotem badań były próby olejów rzepakowych o różnym stopniu przemian oksydatywnotermicznych, pochodzące z długotrwałego procesu smażenia frytek.

Stwierdzono, że dla tłuszczów, w których miały miejsce oksydatywnotermiczne przemiany, nie można w sposób bezpośredni wykorzystać pomiaru absorpcji w zakresie światła UV przy długościach fal 233 i 268 nm do wyznaczania zawartości kwasów tłuszczowych o układach sprzężonych wiązań podwójnych. Ich ocena ilościowa jest możliwa dopiero po usunięciu produktów degradacji łańcucha węglowego i przeprowadzonej redukcji wodoronadtlenków i ketokwasów zawierających sprzężone wiązania podwójne, a następnie dehydratacji hydroksykwasów, w wyniku której następuje transformacja tych ostatnich do kwasów zawierających o jedno wiązanie sprzężone więcej.

Wstęp

Podczas oksydatywnotermicznych przemian, w nienasyconych kwasach tłuszczowych powstają układy sprzężonych wiązań podwójnych. Pojawienie się kwasów o takiej budowie nie jest obojętne z punktu widzenia żywieniowego, gdyż jak wykazano na modelach zwierzęcych [6, 7, 12], izomer 9c,11t kwasu linolowego wykazuje własności antykancerogenne, natomiast nawet śladowe ilości izomeru 9, 11, 13 kwasu linolenowego przeszkadzają w syntezie prostaglandyn [14]. Odnośnie działania przeciwutleniającego kwasu C18:2 o sprzężonych wiązaniach podwójnych istnieją sprzeczne poglądy. Jedni dowodzą o jego wyraźnej aktywności antyoksydatywnej [6, 7] inni pogląd ten negują [2, 3]. W tej sytuacji szczególnego znaczenia nabiera ocena zawartości kwasów tłuszczowych o sprzężonych wiązaniach podwójnych we wszystkich tych układach, w których mogą one wystąpić np., w medium smaźalniczym termicznej ob-

róbki żywności (termooksydatywne przemiany). Ilościowe oznaczenie kwasów tłuszczowych zawierających układy sprzężonych wiązań podwójnych można uzyskać metodą spektrofotometryczną w zakresie fal o długości 200 do 400 nm, w którym w/w kwasy tłuszczowe posiadają charakterystyczne widmo absorpcyjne. Zgodnie z danymi literaturowymi maksima absorpcji dla dwóch i trzech sprzężonych wiązań podwójnych występują odpowiednio przy 233 i 268 nm. W przypadku tłuszczów utlenionych powstają także nienasycone kwasy tłuszczowe, które oprócz sprzężonych wiązań podwójnych zawierają również grupy: -OOH, -OH, -C=O. Okazuje się, że te z nich które mają grupy wodoronadtlenkowe i hydroksylowe wykazują maksima absorpcji przy tych samych długościach fal jak odpowiadające im kwasy tłuszczowe zawierające tylko sprzężone wiązania podwójne [1, 11].

Natomiast gdy grupa karbonylowa znajduje się w bezpośrednim sąsiedztwie z układem sprzężonych wiązań, to takie kwasy tłuszczowe zawierają układ powiększony o jedno wiązanie podwójne, co powoduje odpowiednie przesunięcie maksimum absorpcji. W tłuszczach o daleko posuniętych przemianach oksydacyjnych oprócz wyżej wymienionych kwasów tłuszczowych powstają również m.in. aldehydy i ketony, które absorbują promieniowanie UV, także przy długościach fal odpowiadających sprzężonym dienom i trienom [8, 10]. A zatem w przypadku występowania w układzie wszystkich produktów utlenienia otrzymuje się widmo będące sumą absorpcji poszczególnych składników tych produktów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie przydatności określenia wielkości absorpcji pochodzącej od kwasów tłuszczowych o sprzężonych wiązaniach podwójnych, w tym także zawierających grupy wodoronadtlenkowe, hydroksylowe i ketonowe, i absorpcji pochodzącej od produktów degradacji łańcucha węglowego tj. między innymi aldehydów i ketonów.

Material i metody

Oleje utlenione

Przedmiotem analizy były próby olejów rzepakowych o różnym stopniu przemian termooksydatywnych pochodzące z krótko (5 godz.) i długotrwałego (45 godz.) procesu smażenia frytek w temperaturze 185°C. Pod pojęciem "smażenie" należy rozumieć odpowiednią ilość cykli obróbki termicznej. Jeden cykl obejmował 5 min. zanurzenia frytek w gorącym oleju i 15 min ogrzewania oleju bez frytek. Charakterystykę medium smażalniczego zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka olejów rzepakowych o różnym stopniu przemian termooksydacyjnych.
 Characteristics of rapeseed oils with the different degree of thermooxidative transformation.

| Olej Oil | Liczby charakterystyczne | | | | Zawartość wybranych kwasów tłuszczowych Content of some fatty acids [%] | | | | | |
|--|--------------------------|------|-----------------|-------|---|--------|--------|--------|--------|---------|
| | LOO | LK | LA _n | LJ | C 16:0 | C 18:0 | C 18:1 | C 18:2 | C 18:3 | "trans" |
| Wyjściowy (Initial) | 0,6 | 0,05 | 3,8 | 113,0 | 5,0 | 1,7 | 59,6 | 21,0 | 9,1 | 0,87 |
| Po 5 godz. smażenia (After 5-hour-frying) | 8,9 | 0,10 | 113,7 | 111,5 | 5,1 | 1,8 | 60,5 | 20,5 | 8,5 | 0,99 |
| Po 45 godz. smażenia (After 45-hour-frying) | 5,4 | 1,30 | 167,9 | 104,7 | 5,4 | 1,9 | 63,5 | 18,4 | 6,7 | 1,33 |

Liczby charakterystyczne

Liczby charakterystyczne oznaczono zgodnie z następującymi normami:

liczba nadtlenkowa (LOO) wyrażona w milirówn. aktywnego tlenu/kg oleju – PN-ISO 3960 (1996),

liczba kwasowa (LK) – Pr PN-ISO 660 (1996),

liczba anizydynowa (LA_n) – ISO 6885 (1988),

liczba jodowa (LJ) – Pr PN-ISO 3961 (1996).

Skład kwasów tłuszczowych

Skład kwasów tłuszczowych oznaczano metodą GLC przy użyciu kolumny kapilarnej DB-23 (30 m x 0.25 mm, cyjanopropylpolisiloksan, J&W Scientific). Rozdzielaniu poddano estry metylowe otrzymane na drodze zmydlenia i estryfikacji stosując SOCl₂ jako katalizator (BN-72/8050-52).

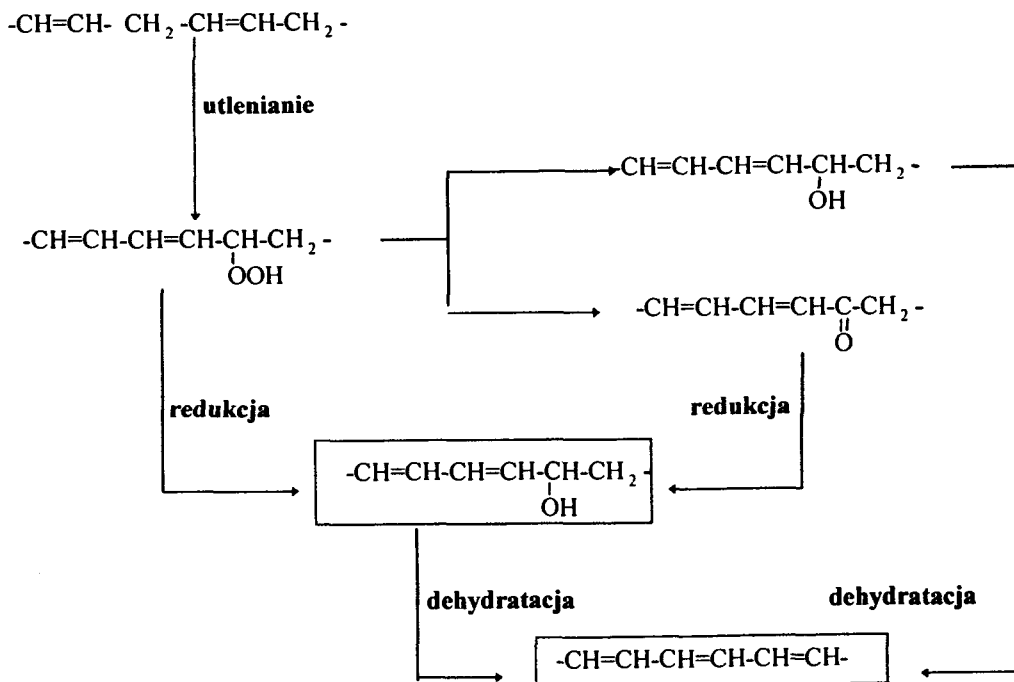
Estry metylowe przed analizą oczyszczano na żelu krzemionkowym (silica gel 60, 70-230 mesh, Merck, Germany) metodą chromatografii kolumnowej (oddzielenie zw. polarnych). Jako eluent stosowano heksan (cz.d.a., Merck, Germany) : eter etylowy (cz.d.a., POCh, Polska) 95:5.

Przygotowanie próbek i analiza spektrofotometryczna

Oleje poddane działaniu wysokiej temperatury i tlenu zawierają pierwotne i wtórne produkty utlenienia. W celu określenia absorpcji pochodzącej od kwasów o sprzężonych wiązaniach podwójnych, w tym zawierających również grupy –OOH –OH, –C=O, od produktów degradacji łańcucha węglowego między innymi takich, jak aldehy-

dy i ketony, przeprowadzono najpierw reakcję redukcji wodoronadtlenków i ketokwasów do hydroksykwasów. Następnie istniejące i powstałe w wyniku redukcji hydroksykwasu poddano reakcji odwodnienia, w wyniku której uległy one transformacji do kwasów tłuszczowych zawierających o jedno sprzężone wiązanie więcej.

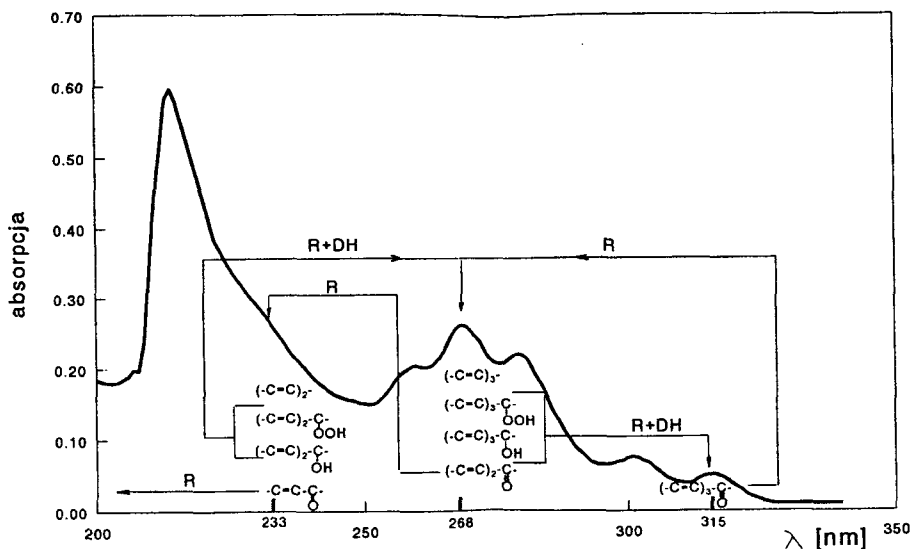
Metoda redukcji i dehydratacji była wykorzystywana przez Fishwicka i Swobodę do oceny „utlenienia” polienowych kwasów tłuszczowych [5]. W niniejszym opracowaniu oparto się na wynikach opisanych przez w/w autorów uściślając parametry reakcji oraz wprowadzając ekstrakcję produktów reakcji. Uproszczony schemat przebiegu reakcji przedstawiono na przykładzie kwasu dienowego [5].



W przypadku kwasu trienowego, zgodnie z powyższym schematem, w wyniku redukcji i dehydratacji z oksykwasów i z kwasów z grupami wodoronadtlenkowymi i wodorotlenowymi powstają kwasy tetraenowe o sprzężonym układzie wiązań podwójnych.

Na rysunku nr 1 zamieszczono poglądowe widmo absorpcyjne oleju zawierającego nieutlenione i utlenione formy kwasów tłuszczowych o układach sprzężonych wiązań podwójnych. Zaznaczono obszary widm z podaniem grup chromoforowych, które są odpowiedzialne za występujące w nich maksima absorpcji, a także zmiany zachodzące w czasie reakcji redukcji (R) i dehydratacji (DH). Dehydratacji ulegają nie tylko

hydroksykwasy powstałe podczas redukcji, lecz również hydroksydienowe i hydroksytrienowe kwasy powstałe w wyniku utlenienia. Po dehydratacji hydroksymonoenu z grupą-OH przy węglu sąsiednim do podwójnego wiązania, powstaje dien o sprzężonych wiązaniach podwójnych, co wiąże się z przyrostem absorpcji przy 233 nm. Natomiast przyrost w obszarze widma odpowiadającego sprzężonym trienom uzyskuje się w wyniku dehydratacji hydroksydienu. Dehydratacja sprzężonego hydroksytrienu prowadzi do przyrostu absorpcji przy długości fali odpowiadającej sprzężonym tetraenom.



Rys. 1. Widmo absorpcyjne oleju z zaznaczonymi obszarami absorpcji dla utlenionych i nieutlenionych form kwasów tłuszczowych, zawierających układy sprzężonych wiązań podwójnych, przed i po reakcji redukcji (R) i dehydratacji (DH).

Fig. 1. Ultraviolet absorption spectra of rapeseed oils with indicated absorption regions for oxidised and unoxidised fatty acids containing conjugated double bonds, before and after reduction (R) and dehydration (DH) reactions

W celu przygotowania próbek do spektrofotometrycznej analizy zastosowano następującą procedurę:

do kolby stożkowej o poj. 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę powietrzną naważono $30 \pm 0,001$ mg próbki oleju, następnie dodano 10 ml absolutnego etanolu (sp.cz. wg ISO, POCH, Polska) i 50 mg NaBH_4 (cz.d.a., Fluka Chemie AG, Szwajcaria). Reakcję redukcji prowadzono 20 min. w temperaturze 65°C przy intensywnym mieszaniu (mieszadło magnetyczne). W przypadku gdy przedmiotem analizy spektrofotometrycznej była próba tylko po reakcji redukcji, przeprowadzono ekstrakcję lipidów. W tym celu dodano 20 ml wody destylowanej i tłuszcz ekstrahowano heksanem (do spektrosk.,

Merck, Germany) dwukrotnie po 15 ml. Ekstrakt po trzykrotnym przemyciu wodą destylowaną sączone przez bezwodny Na_2SO_4 (cz.d.a., POCH, Polska). Następnie dokonano pomiaru absorpcji w zakresie 200–400 nm. W przypadku przeprowadzenia reakcji z dehydratacją, bezpośrednio po wykonanej redukcji do mieszaniny dodawano 10 ml 10 % (w/v) roztworu kwasu siarkowego (cz.d.a., POCH, Polska) w etanolu. Reakcję prowadzono również 20 min. w temperaturze 65°C. Po tym czasie dodano 35 ml wody destylowanej i dalej ekstrahowano zgodnie z powyżej opisanym sposobem. Do pomiaru absorpcji stosowano aparat UV-Vis Genesis 2 firmy Milton Roy.

Część doświadczalna

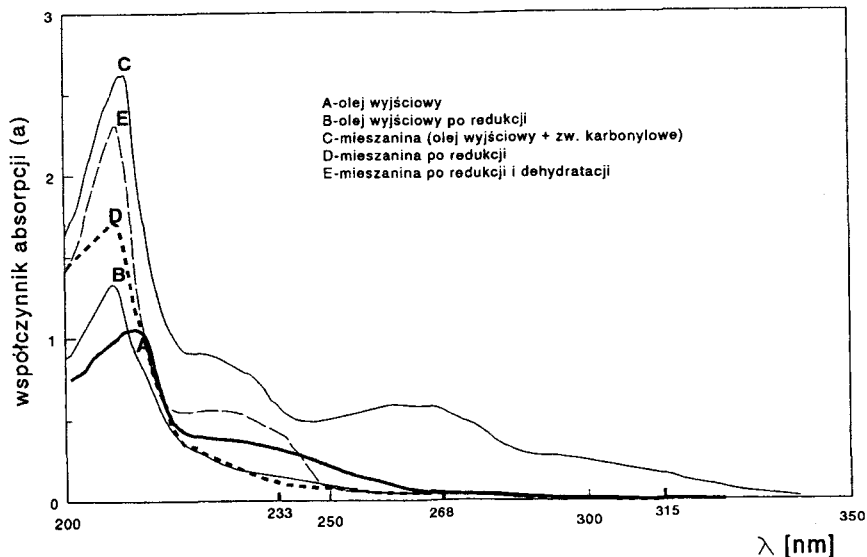
Badanie wpływu aldehydów i ketonów na widmo absorpcyjne oleju

Celem zbadania wpływu aldehydów i ketonów, które mogą być wtórnymi produktami utlenienia, na widmo absorpcyjne oleju sporządzono układ modelowy składający się z oleju rzepakowego wyjściowego (tabela 1) i wzorców aldehydów i ketonów. W przygotowaniu ich stężeń wzięto pod uwagę ilości, które mogą pojawiać się w oleju na skutek przemian termooksydacyjnych. Stężenie wzorców w mieszaninie wynosiło: 100 ppm n-pentanal (Sigma, Chemical Co, USA), 200 ppm n-heksanal (Sigma, Chemical Co, USA), 300 ppm t-2-heksenal (Sigma, Chemical Co, USA), 100ppm t-2-decena (Fluka, Chemie AG, Szwajcaria), 50 ppm t,t-2,4-dekadiena (Fluka, Chemie AG, Szwajcaria), 300 ppm 3-oktanonu (Fluka, Chemie AG, Szwajcaria). Na rys. 2 zamieszczono widma absorpcyjne oleju wyjściowego i wyżej wymienionej mieszaniny otrzymane po reakcjach redukcji i redukcji z dehydratacją.

Absorpcja mieszaniny po redukcji (widmo D) znacznie spadła i zbliżyła się do absorpcji otrzymanej po redukcji oleju wyjściowego (widmo B), zarówno w obszarze sprzężonych dienów jak i trienów. Można zatem wnioskować, że aldehydy i ketony w wyniku reakcji redukcji przechodzą w odpowiednie alkohole, które podczas ekstrakcji heksanem pozostają w mieszaninie wodnoalkoholowej.

Widmo mieszaniny po reakcji redukcji i bezpośrednio po niej następującej dehydratacji, bez usunięcia produktów redukcji aldehydów i ketonów (widmo E), w obszarze absorpcji sprzężonych dienów charakteryzuje się wyższą wartością absorpcji niż w przypadku mieszaniny po redukcji (widmo D). Prawdopodobnie w tych warunkach po dehydratacji z niektórych alkoholi powstały inne pochodne o sprzężonym układzie wiązań podwójnych w tym węglowodory. Pomiedzy tymi dwoma widmami w obszarze absorpcji sprzężonych trienów, nie zaobserwowano istotnych różnic.

Zastosowanie tylko redukcji daje możliwość usunięcia z analizowanej próby aldehydów i ketonów, które przeszkadzają w ocenie kwasów tłuszczowych o sprzężonych wiązaniach podwójnych zarówno występujących w formie nieutlenionej oraz utlenionej.



Rys. 2. Widmo absorpcyjne oleju: A – oleju rzepakowego wyjściowego, B – oleju wyjściowego po redukcji, C – mieszaniny wzorcowej (olej wyjściowy + związki karbonylowe), D – mieszaniny wzorcowej po redukcji, E – mieszaniny wzorcowej po redukcji i dehydratacji.

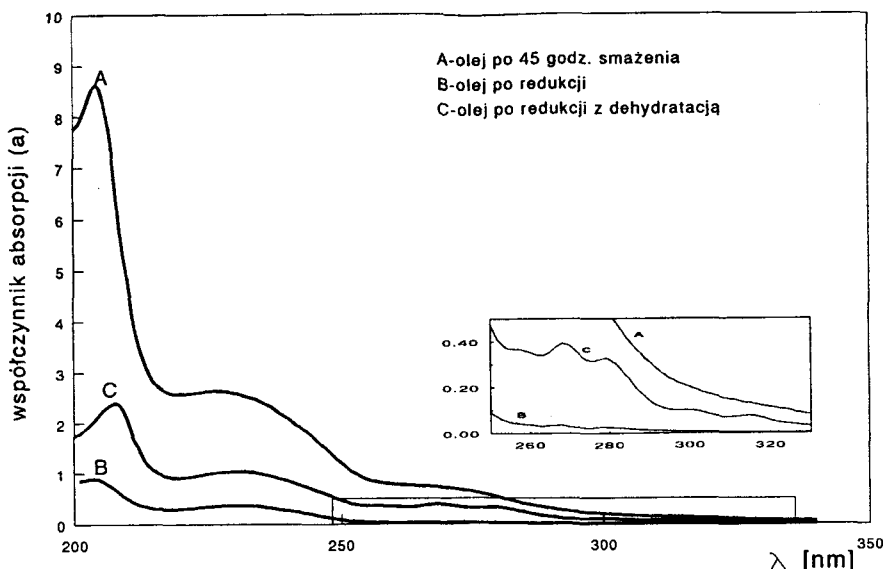
Fig. 2. Ultraviolet absorption spectra: A – initial oil, B – initial oil after reduction reaction, C – standard mixture, D – standard mixture after reduction, E – standard mixture after reduction and dehydration reactions.

Ocena zawartości kwasów tłuszczowych o układach sprzężonych wiązań podwójnych występujących w formie utlenionej i nieutlenionej

Rysunek 3 przedstawia widmo oleju rzepakowego po 45 godzinach smażenia frytek (charakterystyka oleju w tabeli 1) oraz widma tego oleju po reakcjach redukcji i redukcji z dehydratacją.

Porównując widma A, B, C można stwierdzić, że po reakcji redukcji (widmo B) nastąpiła duża zmiana w stosunku do widma wyjściowego (A), a zatem część wtórnych produktów utlenienia została usunięta w wyniku zastosowanej procedury. W obszarze absorpcji sprzężonych dienów wykształcone maksimum świadczy o obecności kwasów tłuszczowych o dwóch sprzężonych wiązaniach podwójnych zarówno występujących w formach utlenionych jak i nieutlenionych. Przy długości fali 268 nm widoczne jest niewielkie maksimum. Wskazuje to na śladową obecność kwasów tłuszczowych o trzech sprzężonych wiązaniach podwójnych. Natomiast po redukcji i dehydratacji (C) pojawiają się wyraźniejsze maksima absorpcji przy długościach fal 268 nm i 315 nm. Powstały one w wyniku transformacji utlenionych kwasów tłuszczowych o dwóch

i trzech sprzężonych wiązaniach podwójnych, odpowiednio do kwasów trienowych i tetraenowych.



Rys. 3. Widmo absorpcyjne oleju rzepakowego: A – po 45 godz. smażenia frytek, B – po reakcjach redukcji, C – po redukcji z dehydratacją.

Fig. 3. Absorption spectra of rapeseed oil: A – after potatoes frying by 45 hours, B – after reduction, C – after reduction with subsequent dehydration.

Wartości absorpcji wyrażone współczynnikiem absorpcji właściwej (a_λ) zestawiono w tabeli 2 i 3.

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że proporcjonalnie największe różnice pomiędzy współczynnikiem absorpcji właściwej przy 233 nm wystąpiły dla oleju wyjściowego i oleju po 5 pierwszych godz. smażenia. Po tym czasie smażenia współczynnik a_{233} zmienił się z wartości 0,12 do 0,999 co stanowi jego prawie 8 krotny wzrost. Natomiast pomiędzy 5 a 45 godz. smażenia odnotowuje się jego około 2 krotny wzrost. Taka sama tendencja zmian absorpcji występuje przy 268 nm. Świadczy to, że przemiany termooksydatywne najszybciej przebiegają w czasie pierwszych godzin obróbki termicznej.

Wartości a_{233} po przeprowadzonej reakcji redukcji dla olejów po 5 i 45 godzinach smażenia są niższe niż przed redukcją odpowiednio 4 i 6 razy (tabela 2). Oznacza to, że na wartość tego współczynnika miały wpływ obecne w oleju aldehydy i ketony. Olej wyjściowy ze względu na niski stopień utlenienia charakteryzuje się zbliżonymi współczynnikami przed i po reakcji redukcji. Na podstawie zmian wartości a_{233} po

Tabela 2

Wartość współczynnika absorpcji właściwej a_{233} i a_{268} olejów przed i po reakcji redukcji i (R).
Values of specific absorption coefficients a_{233} and a_{268} of rapeseed oils before and after reduction reaction (R).

| Olej (Oil) | a_{233} | | a_{268} | |
|--|---------------------|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|
| | Przed R Before R | Po R ¹⁾ After R | Przed R Before R | Po R ²⁾ After R |
| Wyjściowy (Initial) | 0,120 | 0,099 | 0,020 | 0,010 |
| Po 5 godz. smażenia (After 5-hour-frying) | 0,999 | 0,254 | 0,274 | 0,020 |
| Po 45 godz. smażenia (After 45-hour-frying) | 1,815 | 0,302 | 0,423 | 0,024 |

absorpcja pochodząca od KT zawierających grupy:

- 1) $(-C=C)_2$, $(-C=C)_2-C-$ obecne w oleju + powstałe z $(-C=C)_2-C-$ i $(-C=C)_2-C-$
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- 2) $(-C=C)_3$, $(-C=C)_3-C-$ obecne w oleju + powstałe z $(-C=C)_3-C-$ i $(-C=C)_3-C-$
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

Tabela 3

Wartość współczynnika absorpcji właściwej a_{268} olejów po reakcji redukcji (R) i redukcji z dehydratacją (RD).

Values of specific absorption coefficient a_{268} of rapeseed oils after reduction (R) and reduction with subsequent dehydration (RD).

| Olej (Oil) | a_{268} | |
|--|-------------------------------|---------------------------------|
| | Po R ¹⁾ After R | Po RD ²⁾ After RD |
| Wyjściowy (Initial) | 0,010 | 0,017 |
| Po 5 godz. smażenia (After 5-hour-frying) | 0,020 | 0,196 |
| Po 45 godz. smażenia (After 45-hour-frying) | 0,024 | 0,386 |

absorpcja pochodząca od KT zawierających grupy:

- 1) $(-C=C)_3$, $(-C=C)_3-C-$ obecne w oleju + powstałe z $(-C=C)_3-C-$ i $(-C=C)_3-C-$
 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{OOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- 2) $(-C=C)_2$ - obecne w oleju + powstałe z $(-C=C)_2-C-$, $(-C=C)_2-C-$, $(-C=C)_2-C-$
 $\begin{array}{c} \text{OOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

redukcji można wnioskować o ilości powstających kwasów tłuszczowych utlenionych i nieutlenionych, zawierających dwa sprzężone wiązania podwójne. Przyrost współczynnika absorpcji przy 233 nm w czasie pierwszych 5 godz. smażenia (od 0,099 do 0,254) był znacznie większy niż pomiędzy 5 a 45 godz. (od 0,254 do 0,302).

Podobnie jak przy 233 nm zmiany współczynnika absorpcji przy 268 nm, po obu czasach smażenia, po przeprowadzonej redukcji świadczą, że absorpcja pochodząca od kwasów tłuszczowych występujących zarówno w formie utlenionej jak i nieutlenionej, zawierających w łańcuchu węglowym trzy sprzężone wiązania podwójne, stanowi niewielką część absorpcji zmierzonej przed redukcją. Po 5 godzinach smażenia tylko 7,3% absorpcji, a po 45 godzinach 5,7% pochodzi od w/w kwasów tłuszczowych. Te wartości absorpcji wyrażone jako a_{268} wynoszą odpowiednio 0,02 i 0,024. Oznacza to, że sprzężone trieny (formy utlenione i nieutlenione) występują w badanych olejach na poziomie śladowym. Ich zawartość jest prawie taka sama w oleju po 5 jak i po 45 godzinach smażenia. Z kolei mając powyższe na uwadze oraz na podstawie porównania a_{268} po RD (tabela 3) oleju wyjściowego i po różnych czasach smażenia wynika, że wartości tego współczynnika rosną, co potwierdza wyżej omawiany przyrost w czasie procesu smażenia głównie zawartości form utlenionych kwasów tłuszczowych, zawierających dwa sprzężone wiązania podwójne, podczas gdy utlenione sprzężone trieny występują na poziomie śladowym. Na te śladowe ilości (rys. 3) wskazuje pojawienie się po RD niewielkiego maksimum przy 315 nm (a_{315} po 45 godz. smażenia wynosił 0,075).

Z powyższego wynika, że pomiar absorpcji w zakresie 200–400 nm w przypadku olejów, w których procesy termooksydatywne zaszły stosunkowo głęboko, nie może być wykorzystany do bezpośredniego oznaczenia ilościowego kwasów tłuszczowych o sprzężonych wiązaniach podwójnych, co jest często praktykowane [12–14]. Absorpcja pochodząca od kwasów tłuszczowych, występujących w formie utlenionej i nieutlenionej, zawierających układy sprzężonych wiązań podwójnych stanowi tylko część całkowitej absorpcji mierzonej zarówno przy długości fali 233 nm jak i 268 nm.

Oznaczenia ilościowe zawartości kwasów tłuszczowych, zawierających układy sprzężonych wiązań podwójnych w olejach, w których miały miejsce przemiany termooksydatywne będą przedmiotem kolejnego opracowania.

Podsumowanie

W tłuszczach o daleko posuniętych przemianach oksydacyjnotermicznych powstaje szereg związków, które absorbują promieniowanie UV przy długościach fal charakterystycznych dla sprzężonych dienów (233nm) i trienów (268nm). Absorpcja pochodząca od kwasów tłuszczowych występujących w formie utlenionej i nieutlenionej, zawierających układy sprzężonych wiązań podwójnych, stanowi tylko część całkowitej absorpcji mierzonej zarówno przy długości fali 233 nm jak i 268 nm. Ocena

ilościowa kwasów tłuszczowych o sprzężonych układach podwójnych wiązań jest możliwa dopiero po usunięciu z badanej próbki tłuszczu produktów degradacji łańcucha węglowego, takich jak m.in. aldehydy i ketony oraz po przeprowadzeniu redukcji wodoronadtlenków i keto pochodnych tych kwasów do hydroksypochodnych, które następnie (obecne w oleju oraz powstałe w wyniku redukcji) zostaną poddane dehydratacji. Bezpośredni pomiar absorpcji w zakresie 200–400 nm może być wykorzystany tylko jako monitoring postępu przemian termooksydacyjnych, natomiast nie może być zastosowany bezpośrednio do ilościowego oznaczania kwasów tłuszczowych o sprzężonych wiązaniach podwójnych.

Praca częściowo finansowana przez KBN w ramach Grantu nr 915/P06/08

LITERATURA

- [1] Banks A., Keay J.N., Smith J.G.M.: Structure of Conjugated Methyl Linoleate Hydroperoxide, *Nature*, **179**, 1957, 1078.
- [2] Van den Berg J.J.M., Cook N.E., Tribble D.L.: Reinvestigation of Antioxidant Properties of Conjugated Linoleic Acid, *Lipids*, **30**, 1995, 599.
- [3] Chen Z.Y., Chan P.T., Kwan K.Y., Zhang A.: Reassessment of the Antioxidant - Activity of Conjugated Linoleic Acids, *JAOCS*, **74**, 1997, 749.
- [4] Duve K.J., White P.J.: Extraction and Identification of Antioxidants in Oats., *JAOCS*, **68**, 1991, 365.
- [5] Fishwick M.J., Swoboda P.A.T.: Measurement of Oxidation of Polyunsaturated Fatty Acids by Spectrophotometric Assay of Conjugated Derivatives, *J. Sci. Food. Agric.*, **28**, 1977, 387.
- [6] Ha Y.L., Storkson J., Pariza M.W.: Inhibition of Benzo(a)pyrene-induced Mouse Forestomach Neoplasia by Conjugated Dienoic Derivatives of Linoleic Acid, *Cancer Res.*, **50**, 1990, 1097.
- [7] Ip C., Chin S.F., Scimeca J.A., Pariza M.W.: Mamary Cancer Prevention by Conjugated Dienoic Derivative of Linoleic Acid, *Cancer Res.*, **51**, 1991, 6118.
- [8] Lang L.: Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, *Akademi Kiado, Budapest*, 1965-1971.
- [9] Melton S.L., Jafar S., Sykes D., Trigiano M.K.: Review of Stability Measurements for Frying Oils and Fried Food Flavor, *JAOCS*, **71**, 1994, 1301.
- [10] Norma IUPAC, Evidence of Purity and Deterioration from Ultraviolet Spectrofotometry, *Method ILD. 23*, 5th edn. 1979.
- [11] Sephton H.H., Sutton D.A.: The Chemistry of Polymerized Oils. V The Autoxidation of Methyl Linoleate, *JAOCS*, **33**, 1956, 263.
- [12] Shantha N.C., Decker E.A., Ustunol Z.: Conjugated Linoleic Acid Concentration in Processed Cheese, *JAOCS*, **69**, 1992, 425.
- [13] Tyagi V.K., Vasishtha A.K.: Changes in the Characteristics and Composition of Oils During Deep Fat Frying, *JAOCS*, **73**, 1996, 499.
- [14] Yurawecz M.P., Molina A.A., Mossoba M., Ku Y.: Estimation of Conjugated Octadecatrienes in Edible Fats and Oils, *JAOCS*, **70**, 1993, 1093.

MONITORING OF THERMOOXIDATIVE OILS TRANSFORMATIONS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Summary

The possibility of absorption determination of oxidised and unoxidised fatty acids with conjugated double bonds and of chain degradation products, such as aldehydes or ketones was investigated. The samples of rapeseed oils with different thermooxidative transformations after longterm potatoes frying were studied.

The study showed that for fats with deep thermooxidative changes, measurements of UV absorbance at 233 and 268 nm can not be used directly for determination of content of fatty acids with conjugated double bonds. Their quantitative determination is possible only after removing of carbon chain degradation products and after reduction of hydroperoxides and ketoacids with conjugated double bonds followed by dehydration of hydroxy acids. During the last reaction, transformation of hydroxy acids to acids containing one more conjugated bond takes place. ☒

STOWARZYSZENIE POLSKICH PRZEWOŹNIKÓW ŻYWNOŚCI z siedzibą w Poznaniu

Celem Stowarzyszenia jest między innymi koordynacja spedycji w tranzycie i docelowo w Polsce. Ze względu na rozmiary floty chłodniczej i wieloletnie doświadczenie, Stowarzyszenie może obsługiwać w imporcie i eksporcie wszystkie kraje europejskie w tym kraje WNP.

Członkami Stowarzyszenia są Firmy i Spółki przewozowe wyspecjalizowane w transporcie międzynarodowym i krajowym.

Obecnie Stowarzyszenie dysponuje taborem na terenie całego kraju:

- **150 koncesjonowanych zestawów chłodniczych,**
- **10 naczep skrzyniowych (13,60 m),**
- **35 zestawów specjalistycznych (podwozie kontenerowe, cysterny, pojazdy do przewozu żywych zwierząt), posiadających karnety TIR i HVG, a także pokazną flotą do dystrybucji krajowej.**

Zapewniamy obsługę serwisową pojazdów ciężarowych i osobowych w zakresie: diagnostyki całopojazdowej, serwisu ogumienia, bezgotówkowego tankowania paliw, naprawy pojazdów; w siedzibach i bazach członków Stowarzyszenia na terenie całego kraju, m.in. Koszalin, Sokołów Podlaski, Warszawa, Białystok, Tarnów, Poznań.

**Stowarzyszenie zapewnia koordynację importu i eksportu towarów
tranzycem przez terytorium Polski.**

Po pełne i szczegółowe informacje prosimy kontaktować się z siedzibą Stowarzyszenia w Poznaniu:

POZ-MEAT-TRANS Sp. z o.o.

61-625 Poznań, ul. Hawelańska 6

tel. +48 - 61- 823 02 11, fax:+48 - 61- 855 25 93

Prezesem Stowarzyszenia jest Pan Zenon Bukowicz