

Katedra i Zakład Nauki o Środkach Spożywczych i Higieny Żywności. Wydział Farmaceutyczny.
Akademia Medyczna w Lublinie
p.o. kierownik: dr farm. Romuald Buliński

Romuald BULIŃSKI i Krystyna KUTULAS

Badania nad zawartością tokoferoli w olejach roślinnych i margarynach rynkowych

Исследование содержания токоферолов в растительных маслах и в сортах торгового маргарина

Investigations on the Content of Tocopherols in Vegetable Oils and in Different Sorts of Market Margarine

Tokoferol zwany również witaminą E występuje najczęściej w olejach roślinnych, zielonych jarzynach i w niewielkich ilościach w maśle (1). Kiełki różnych zbóż charakteryzują się dużą zmiennością zarówno pod względem rodzaju występujących tokoferoli, jak i ich stężenia. W porównaniu z materiałem roślinnym organa zwierzęce zawierają niewielkie ilości tych substancji. Bogate w witaminy A i D oleje z wątroby ryb są bardzo ubogie w witaminę E.

Oznaczenia ilościowe i jakościowe tokoferoli przeprowadza się głównie na zasadzie reakcji barwnej ze związkami nieorganicznymi. Do najczęściej stosowanych metod oznaczania tokoferoli należą metody: Emmerie-Engela (6), Furter-Meyera (2), z kwasem fosfomolibdenowym (7), z żelazicjankiem potasu (8), potencjometryczne (2) i chromatograficzne (9).

Ze względu na doniosłą rolę, jaką odgrywa witamina E w różnych procesach biologicznych, wydawało się celowe oznaczenie jej zawartości w różnych olejach i zestawionych tłuszczach roślinnych spotykanych w krajowym obrocie handlowym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiał badany

Zawartość tokoferoli oznaczono w 12 olejach: konopnym, kukurydzianym, lnianym rafinowanym, makowym, oliwkowym, z orzechów laskowych, z orzechów włoskich, palmowym, rycynowym, rzepakowym rafinowanym, słonecznikowym, sojowym rafinowanym oraz w margarynie mlecznej witaminizowanej, Maja, Palma i tłuszczu roślinnym Omo. Oliwa, margaryny i tłuszcz Omo zostały zakupione w lubelskich sklepach spożywczych, olej rycynowy i lniany zakupiono w aptekach. Oleje: makowy, konopny, kukurydziany, z orzechów włoskich i laskowych otrzyma-

no przez ekstrakcję wysuszonych i zmielonych nasion eterem naftowym. Ekstrakcję przeprowadzono dwukrotnie zalewając zmielone nasiona 150 ml eteru naftowego na okres 12 godzin. Po dekantacji i odsączeniu wyciągu zagęszczono go na łaźni wodnej w temperaturze 80° w atmosferze azotu. Pozostałe oleje otrzymano z Zakładów Przemysłu Tłuszczowego w Bodaczowie. Badano po 5 prób każdego gatunku oleju i margaryny, powtarzając oznaczenia dwukrotnie.

2. Metody

a) Odczynniki:

α — tokoferol cz.d.a. firmy Mercka

Chlorek żelazowy krystaliczny cz. d.a. — 0,2% roztwór w absolutnym etanolu.

Wodorotlenek potasu — stosowano roztwór zawierający 40 g KOH w 27 ml wody redestylowanej.

Eter etylowy — oczyszczony od nadtlenków: 500 ml eteru wytrząsano w rozdzielaczu przez 6 min z mieszaniną zawierającą 4 g AgNO_3 w 30 ml wody i 2 g NaOH w 50 ml wody. Po rozdzieleniu faz uzyskiwano eter pozbawiony nadtlenków.

2,2' — dwupirydył cz.d.a. — 0,5% roztwór w absolutnym etanolu.

Pirogallol cz.d.a. — 5% roztwór w absolutnym etanolu. Etanol absolutny — odwadniany przez destylację w aparacie szklanym z deflegmatorem po uprzednim dodaniu 1 g KMnO_4 i 1 g KOH na litr etanolu.

Metanol cz.d.a.

Eter naftowy cz.d.a.

Benzen cz.d.a.

Ziemia okrzemkowa.

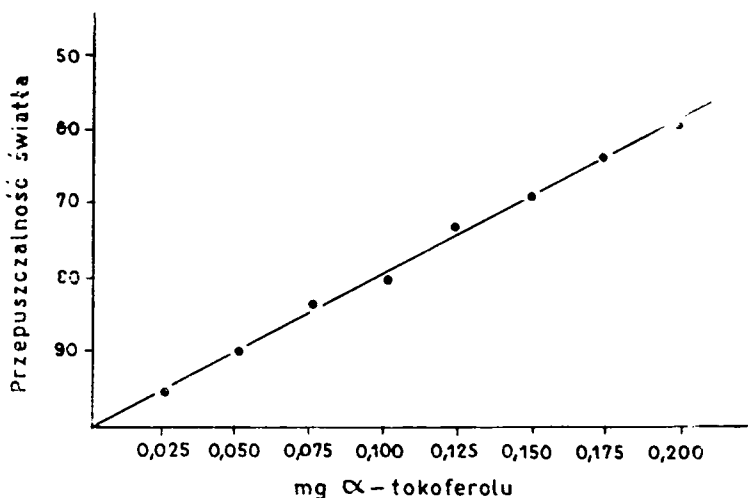
b) Oznaczanie tokoferoli:

Zawartość sumy tokoferoli oznaczano metodą kolorymetryczną wg reakcji Emmerie i Engela (6) w modyfikacji Markuzowej (9) i Rutkowskiego (4). Zasada oznaczenia polega na utlenieniu tokoferoli przez FeCl_3 i utworzeniu barwnego kompleksu zredukowanego żelaza z 2,2' — dwupirydylem. Intensywność powstałego zabarwienia jest proporcjonalna do liczby tokoferoli. Substancje przeszkadzające w tej reakcji uprzednio usuwane (sterole przez wymrożenie, a resztę steroli, karotenowce i witaminę A przez przepuszczenie na kolumnie z ziemią okrzemkową).

Wykonanie oznaczenia

Zmydlenie oleju: Do dwóch równoległych prób oleju lub stopionej margaryny (1 g w kolbie o poj. 100 ml) dodawano po 4 ml roztworu pirogallolu i przez chwilę ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej. Następnie po dodaniu 1 ml KOH łączono kolbki z chłodnicami powietrznymi i ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej celem zmydlenia tłuszczu. W czasie ogrzewania zawartość kolbek wstrząsano. Ochłodzony płyn, po zmieszaniu z 10 ml wody destylowanej przenoszono ilościowo do rozdzielacza i ekstrahowano trzykrotnie 25 ml eteru etylowego. W celu dobrego rozdziału faz dodawano 1 ml etanolu. Połączone warstwy eterowe przemywano 4-krotnie 10 ml wody destylowanej, przy czym odczyn ostatniej porcji wody powinien być obojętny wobec fenoloftaleiny.

Oczyszczanie ekstraktu: Eter oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszczano w 10 ml metanolu. Roztwór umieszczano w zamrażarce o temp. -10° na 1 noc, po czym wypadający osad steroli odwirowywano (5 min. przy 4000 obr/min). Płyn z nad osadu dekantowano. Klarowną ciecz ponownie odparowywano pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze azotu. Pozostałość po rozpuszczeniu w 5 ml benzenu przepuszczano przez kolumnę z ziemią krzemkową. Następnie kolumnę przemywano 6-krotnie 5 ml benzenu i połączone frakcje odparowywano do objętości 5 ml. Na kolumnie z ziemią krzemkową adsorbują się reszta steroli i karotenowce.



Ryc. 1

Oznaczenie sumy tokoferoli: Celem oznaczenia zawartości tokoferoli pobierano dwie próby (0,5 ml) uzyskanego płynu i dodawano po 1 ml 0,2% roztworu FeCl_3 oraz 0,5% roztworu 2,2' — dwupirydylu, a następnie uzupełniano etanolem absolutnym do 25 ml. Przepuszczalność światła badanych roztworów odczytywano przy długości fali świetlnej 520 nm w spektrofotometrze „Spekol”, po upływie 2 min od chwili dodania wszystkich odczynników. Próbę zerową stanowił roztwór zawierający wszystkie stosowane odczynniki z wyjątkiem badanej próby. Otrzymaną wartość przepuszczalności światła odnoszono do uprzednio wykonanej krzywej wzorcowej na roztworach α — tokoferolu (ryc. 1.) Wyniki wyrażone w mg% obliczono ze wzoru:

$$\text{mg}\% \text{ tokoferoli (jako } \alpha \text{ — tokoferol)} = \frac{a}{b} \cdot 100$$

gdzie:

a — odczyt z krzywej wzorcowej w mg, b — naważka oleju w g.

Wyniki przeprowadzonych badań podano w tab. 1.

Tab. 1. Zawartość sumy tokoferoli w olejach i zestalonych tłuszczach roślinnych (margarynach)

The content of tocopherols in the oils and solidified vegetable fats (margarine)

Lp.	Nazwa produktu	próby	Zawartość tokoferoli mg %	
			wahania	średnie
1	Olej palmowy	5	25,00— 42,52	33,66
2	Olej z orzechów włoskich	5	38,80 > 51,53	45,77
3	Olej konopny	5	31,77— 73,06	48,52
4	Olej oliwkowy	5	37,91 > 60,14	48,72
5	Olej z orzechów laskowych	5	37,91— 82,07	57,63
6	Olej makowy	5	55,84 > 73,06	64,67
7	Olej lniany rafinowany	5	56,15— 88,53	70,09
8	Olej słonecznikowy	5	68,4 > 104,30	82,50
9	Olej rzepakowy raf.	5	82,38— 86,07	85,33
10	Olej rycynowy	5	60,14 > 112,91	92,99
11	Olej sojowy raf.	5	104,31 > 147,75	119,50
12	Olej kukurydziany	5	122,03 > 147,76	132,30
13	Margaryna Palma	5	36,07 > 51,84	41,69
14	Tłuszcz Omo	5	36,07— 51,84	43,70
15	Margaryna mleczna witaminizowana	5	40,38 > 70,30	54,16
16	Margaryna Maja	5	42,21 > 72,55	59,15

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W wyniku przeprowadzonych badań nad sumą zawartości tokoferoli w olejach roślinnych oraz margarynach rynkowych stwierdzono, że spośród olejów najniższą zawartość witaminy E wykazuje olej palmowy średnio 33,66 mg%. Bogatymi w tę witaminę okazały się oleje: słonecznikowy zawierający średnio 82,50 mg%, olej rzepakowy rafinowany — średnio 85,33 mg%, rycynowy — średnio 92,99 mg%, sojowy rafinowany — średnio 119,50 m% oraz kukurydziany zawierający średnio 132,30 mg%. Wartości te są bardzo zbliżone do wyników podanych przez Markuzową (3), natomiast w przypadku kilku olejów od kilku do kilkunastu procent wyższe aniżeli wyniki otrzymane przez Piorra (10). Zawartość tokoferoli w różnych rodzajach margaryn rynkowych jest niższa aniżeli w olejach. Wydaje się, że nie bez wpływu są tutaj dość drastyczne procesy zachodzące podczas utwardzania olejów. Średnia zawartość sumy tokoferoli w margarynach rynkowych wahała się w granicach od 41,69 mg% w przypadku margaryny Palma do 59,15 mg% w margarynie Maja.

PIŚMIENICTWO

1. Souci-Fachmann-Kraut: Die Zusammensetzung der Lebensmittel Nährwert-Tabellen. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. MBH Stuttgart 1964.
2. Witaminy. Praca zbiorowa. Wyd. Chem. Łódź 1949.
3. Markuze Z.: Roczniki P.Z.H. **15**, 435. 1964.
4. Rutkowski A., Batura J.: Podstawowa analiza tłuszczów jadalnych. PWN, Łódź 1964.
5. Markuze Z.: Roczniki P.Z.H. **13**, 255, 1962.
6. Emmerie A., Engel C.: Rec. Trav. Chim. **57**, 1351, 1938.
7. Scher A.: Fette u. Seifen **61**, 345, 1959.
8. Jakubowski A., Piłat K.: Prace Inst. i Lab. Bad. Przem. Spoż. **20**, 31, 1970.
9. Smockiewiczowa A.: Metody chromatograficzne w badaniu witamin. PZWL, Warszawa 1965.
10. Piorr W., Toth L., Novaković N.: Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsch. **138**, 11, 1968.

Otrzymano 5.V.1971

РЕЗЮМЕ

Исследовано содержание суммы tokoферолов в маслах: пальмовом, оливковом, ореховом из грецких и лесных орехов, конопляном, льняном, подсолнечном, рапсовом, касторовом, соевом, маисовом, а также в нескольких сортах торгового маргарина: „Пальма”, „Молочный витаминизированный”, „Мая” и „Омо”.

Констатировано, что среди исследованных масел самое низкое содержание суммы tokoферолов (витамин E) имеется в пальмовом масле (в среднем 33,66 мг%), большее содержание этого витамина оказалось в подсолнечном (82,50 мг%), рапсовом (85,33 мг%), касторовом (92,99 мг%), соевом (119,50 мг%) и маисовом (132,30 мг%) маслах. Среднее содержание суммы tokoферолов в сортах торгового маргарина колебалось от 41,69 мг% (маргарин „Пальма”) до 59,15 мг% (маргарин „Мая”).

SUMMARY

Investigations were carried out on the content of tocopherols in the following oils: palm, olive, walnut, hazel, hemp, poppy, linseed, sunflower, rape, castor, soya-bean and corn oils; as well as in the different sorts of margarine called Palma, Maja, Omo and Mleczna Witaminizowana.

The lowest content of tocopherols (of vitamin E) was found in the palm oil (mean value — 33.60 mg%). High content of tocopherols was observed in such oils as sunflower (82.50 mg%), rape (85.33 mg%), soya-bean (119.50 mg%), corn (132.30 mg%), and castor (92.99 mg%) oil. The mean content of tocopherols in the different sorts of market margarine ranged from 41.69 mg% (Palma) to 59.15 mg% (Maja).

