

Distribúcia stopových prvkov pri výrobe repkového a makového panenského oleja

MÁRIA KOREŇOVSKÁ - OLGA POLÁČEKOVÁ†

SÚHRN. Sledovali sme obsah stopových prvkov (Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Pb, As, Cd, Cr, Hg a Zn) vo výrobnom procese repkového a makového oleja lisovaného za studena. Zistili sme, že ortuť a olovo prechádzajú zo suroviny do oleja. Nikel, železo, zinok, mangán, meď, kadmium, chróm a arzén zostávajú vo vylisovanej múčke, v technologickom procese výroby sa pri mechanickom čistení oleja zachytávajú a do oleja prechádzajú len v minimálnych množstvách. Zistili sme hladiny sledovaných stopových prvkov v repkovom oleji lisovanom za studena vyrobenom na Slovensku v roku 1995 a 1996. Na meranie sme použili metódu atómovej absorpčnej spektrometrie.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: stopové prvky; panenský repkový olej; panenský makový olej; atómová absorpčná spektrometria

Panenský olej je jedlý rastlinný olej získaný mechanickými postupmi s čiastočným využitím tepla, ktoré nespôsobí zmenu oleja. V celom postupe výroby sa nepoužívajú chemické činidlá a aditívne látky. Môže byť čistený praním vodou, usadzovaním, filtráciou a centrifugáciou. Pri tomto postupe výroby sa získava vysokokvalitný rastlinný olej, ktorý si zachováva biologicky najcennejšie zložky ako vitamín E, lecitín a pôvodný obsah nenasýtených mastných kyselín - kyselinu linolovú, kyselinu linolénovú a kyselinu olejovú. Zo suroviny môžu však do neho prejsť aj cudzorodé látky, ktoré sú v olejoch nežiaduce, lebo už pri koncentráciách niekoľko mg.g⁻¹ urýchľujú oxidačné reakcie, ktoré ovplyvňujú procesy tuchnutia olejov [1]. Ide najmä o kovy ako meď, zinok, železo, nikel, kobalt, mangán, kadmium, vanád, selén a molybdén [2]. Autooxidačný účinok stôp ťažkých kovov sa týka aj rafinovaných olejov a môže sa vysvetliť tým, že ión kovu s vyšším mocenstvom rozloží molekulu hydrogénperoxidu za vzniku voľného hydrogénperoxidového radikálu a prejde na ión s nižším mocenstvom. Tento môže reagovať ďalej s ďalšou molekulou hydrogénperoxidu a vytvoriť ďalší voľný radikál - alkoxylový.

RNDr. Mária KOREŇOVSKÁ, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, P. O. box 25, 824 75 Bratislava 26. E-mail: maria.korenovska@vup.sk

Tento proces sa opakuje ako refazová reakcia. Voľné radikály rozkladajú v lipidoch rozpustné vitamíny, ako sú tokoferoly a tokotrienoly alebo retinol, najmä však β -karotén [3]. V konečnom štádiu autooxidácie olejov vznikajú oxidačné komponenty, a to peroxidy, aldehydy, ketóny, kyseliny a epoxidy. Tieto komponenty môžu mať patologické účinky na tráviaci systém a môžu tiež interagovať s niektorými komponentami potravín, proteínmi a pigmentami, a tak ovplyvňovať činnosť určitých karcinogénov. Preto je dôležité poznať ťažké kovy v rastlinných olejoch a kontrolovať ich obsah.

Podľa materiálov Codex Alimentarius sú železo, meď, olovo a arzén zaradené medzi sledované kontaminanty v olejoch, pričom najvyššie prípustné množstvá pre meď a železo sú vyššie pre panenské oleje ako pre rafinované oleje (pre panenské oleje: železo $5,0 \text{ mg.kg}^{-1}$, meď $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ a pre rafinované oleje: železo $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, meď $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) [4]. V Potravinovom kódexe SR je vytvorená kategória „rastlinné oleje“ s najvyššími prípustnými množstvami pre železo $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, nikel $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$, olovo $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ a meď $0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ [5].

Technologický postup výroby panenského oleja (lisovaného za studena)

Semená a plody olejnatých rastlín obsahujú určitú vlhkosť, ktorá sa musí odstrániť v sušiarňi. Semená citlivé na teplo sa sušia v podtlakových sušiarňach pri teplote 40°C . Semená a plody olejnatých rastlín sa čistia na rovinných kmitavých sitách (natriasadlách). Vyčistené semená sa odvádzajú do skladu. V niektorých prípadoch sa musia šupky pred spracovaním olejnin olúpať a odstrániť. Šupky sa odstraňujú nárazom semien na oceľové segmenty v lúpacom bubne. Olejniny sa melú vo valcových stoličiach, ktoré majú jeden alebo dva páry valcov umiestnených vedľa seba alebo nad sebou diagonálne alebo vertikálne. Pre zvlášť jemné mletie sa používa až 8 valcov nad sebou. Semená repky sa rozomieľajú a formujú do tvaru vložiek v stolici s jedným párom hladkých valcov. Ďalej postupujú do miešača pasty, kde sa dokonale premiešajú. Zhomogenizovaná zmes sa stratifikátormi dávkuje do kovových valcov spolu s drenážou (olivové kôstky). Obsah valcov sa vysype do lisu a po vylisovaní olej odtieká zo spodnej časti lisu cez potrubie do zbernej nádoby, odkiaľ sa pomocou čerpadiel prečerpáva do odstredivky. Odstredením sa olej zbaví nečistôt a prímiesí, ktorých obsah môže byť 1–12 %. V nových lisovniach s veľkou spracovateľskou kapacitou sa nečistoty z oleja odstraňujú dvojstupňovým odstredovaním. Prvý stupeň je horizontálna závitová odstredivka, tzv. dekantér, v ktorej sa obsah nečistôt zníži pod 0,5 %. Druhý stupeň je vertikálna samoodkalovacia tanierová odstredivka, ktorá znižuje obsah nečistôt pod 0,1 %. Takto upravený olej sa prečerpáva do zbernej cisterny, kde krátko sedimentuje a potom sa filtruje cez filtre

z papierovej buničiny. Prefiltrovaný olej sa skladuje v cisterne, odkiaľ sa automaticky plní do fliaš [6].

Materiál a metódy

Vzorky semien, výliskov a oleja lisovaného za studena (repkový a makový) sme odobrali z výrobného procesu firmy HELIOS Lúčnica nad Žitavou v dvoch časových obdobiach. Obsah kovov v nich stanovený bol priemernou hodnotou z troch paralelných stanovení. Repkový olej „Bell“ lisovaný za studena bol zakúpený v obchodnej sieti v Bratislave počas rokov 1995 a 1996.

Na stanovenie obsahu chrómu, niklu, železa, arzenu, kobaltu, kadmia, olova, mangánu a medi v surovine, výliskoch a rastlinnom oleji lisovanom za studena sme použili metódu atómovej absorpčnej spektrometrie v grafitovej kyvete. Meranie sme robili na prístroji AAS Perkin Elmer 4100 v spojení s grafitovou kyvetou HGA 700 a autosamplerom AS 70. Obsah zinku sme stanovili v plameni acetylén-vzduch. Ortuť sme namerali na jednóúčelovom analyzátoe AMA 254 fy Altec, Praha, priamo bez predchádzajúcej mineralizácie vzorky. Správnosť metódy bola overená na certifikovaných referenčných materiáloch BCR 189 - wholemeal flour, BCR 150 - skin milk, GBW 08502 - rice flour. Referenčný materiál rovnakej matrice sme nemali k dispozícii. Použité metódy sú internými metódami akreditovaného pracoviska Výskumného ústavu potravinárskeho - Bratislava.

Optimalizáciou vhodného postupu úpravy olejovej matrice na meranie prvkov metódou AAS sme sa zaoberali v predchádzajúcom období [7].

Vzorky sme mineralizovali vo vysokotlakovom rozkladnom mikrovlnnom systéme Mileston MLS 1200 MEGA. Mineralizačnú zmes s obsahom 4 ml kyseliny dusičnej (65 %) Suprapur fy Merck a 0,5 ml peroxidu vodíka p. a. sme pridali k 0,5 g až 1,0 g zhomogenizovanej vzorky.

1. stupeň	2. stupeň	3. stupeň	4. stupeň	5. stupeň
250 W	0 W	250 W	400 W	650 W
1 min	1 min	5 min	5 min	5 min

Použili sme rozkladný program:

Mineralizát sme riedili podľa potreby do 10 ml alebo 50 ml odmernej banky redestilovanou vodou.

Podmienky merania a parametre metódy boli už publikované [8].

Výsledky a diskusia

V tabuľke 1 sú uvedené namerané obsahy Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Pb, As, Cd, Cr, Hg a Zn vo výrobnom procese repkového oleja lisovaného za studena. Vo vstupnej surovine sme namerali nadlimitné množstvo ortuti a chrómu, ostatné sledované prvky neprekročili platné hygienické limity pre olejniny, alebo ostatné potraviny. Nadlimitné množstvo ortuti sme namerali aj v repkovom oleji, keďže ortuť sa vo výrobnom procese neminimalizuje, ale prechádza do oleja. Chróm v oleji nebol v nadlimitnom množstve, pretože prešiel do výliskov. Kumulácia vo výliskoch sa výrazne prejavila u niklu, železa, zinku, mangánu a arzénu. Relatívne malé množstvá olova, kadmia a kobaltu sme namerali v surovine, výliskoch a oleji.

TABUĽKA 1. Obsah kovov vo výrobe repkového panenského oleja.
TABLE 1. Contents of metals in the virgin rapeseed oil production.

Prvok ¹	Repka ² [mg.kg ⁻¹]	Výlisky ³ [mg.kg ⁻¹]	Repkový olej ⁴ [mg.kg ⁻¹]
Cu	1,53	1,75	0,092
Ni	1,55	3,3	0,097
Fe	2,13	3,9	1,41
Co	0,074	0,031	0,036
Mn	9,81	10,2	0,14
Pb	0,051	0,062	0,045
As	0,14	0,27	0,02
Cd	0,02	0,026	0,008
Cr	1,33	1,47	0,43
Hg	0,085	0,065	0,082
Zn	18,3	27,7	3,34

1 - element, 2 - rapeseed, 3 - press cakes, 4 - rapeseed oil.

V tabuľke 2 sú uvedené namerané obsahy Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Pb, As, Cd, Cr, Hg a Zn vo výrobnom procese makového oleja lisovaného za studena. Vo vstupnej surovine - maku sme nenamerali nadlimitné množstvo žiadneho sledovaného prvku. Do výliskov sa kumulovala meď, železo, mangán, chróm, kadmium, arzén, nikel a zinok. Ortuť sme namerali približne rovnakú v surovine, výliskoch a v oleji. Potvrdilo sa, že ortuť prechádza do oleja

TABUĽKA 2. Obsah kovov vo výrobe panenského makového oleja.
TABLE 2. Content of metals in the virgin poppy seed oil production.

Prvok ¹	Mak ² [mg.kg ⁻¹]	Výlisky ³ [mg.kg ⁻¹]	Olej makový ⁴ [mg.kg ⁻¹]
Cu	13,4	21	0,16
Ni	1,03	1,96	0,052
Fe	6,68	10,9	0,16
Co	0,11	0,028	0,005
Mn	37,6	79,7	0,46
Pb	ND	0,044	ND
As	0,076	0,097	ND
Cd	0,29	0,35	0,01
Cr	0,078	0,17	0,009
Hg	0,026	0,026	0,016
Zn	37,0	59,1	1,32

ND - nedetegované.

ND - not detected. 1 - element, 2 - poppy, 3 - press cakes, 4 - poppy oil.

zo suroviny, a preto je dôležité, aby bola vstupná surovina kontrolovaná na obsah ortuti. Toto tvrdenie sa preukázalo aj vo výrobnom procese slnečnicového oleja lisovaného za studena, čo sme publikovali [4].

V tabuľke 3 sú uvedené obsahy Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Pb, As, Cd, Cr, Hg a Zn v repkovom oleji „Bell“ lisovanom za studena sledované v rokoch 1995 a 1996. V tomto období sme nenamerali nadlimitný obsah žiadneho prvku. Zistené množstvá sledovaných prvkov v repkovom oleji lisovanom za studena sú porovnateľné s obsahmi publikovanými Garridom [1].

Záver

Na záver môžeme konštatovať, že pri výrobe repkového a makového oleja lisovaného za studena prechádzajú do oleja len malé množstvá stopových prvkov, nakoľko zostávajú vo vylisovanej múčke a počas mechanického čistenia oleja sa ich obsah ešte znižuje.

TABUĽKA 3. Obsah kovov v repkovom panenskom oleji „Bell“ v rokoch 1995–1996.

TABLE 3. Contents of metals in rapeseed virgin oil „Bell“ in years 1995–1996.

Prvok ¹		Obsah ² [mg.kg ⁻¹]	
		1995	1996
Cu	priem.	0,049	0,031
	min.-max.	0,033–0,059	0,020–0,042
Ni	priem.	0,013	0,040
	min.-max.	0,008–0,018	0,012–0,077
Fe	priem.	–	0,611
	min.-max.	–	0,508–0,807
Co	priem.	–	0,007
	min.-max.		ND–0,009
Mn	priem.	–	0,049
	min.-max.		ND–0,074
Pb	priem.	0,010	0,026
	min.-max.	0,006–0,016	0,020–0,035
As	priem.	–	0,015
	min.-max.		0,013–0,020
Cd	priem.	0,003	0,010
	min.-max.	0,002–0,004	ND–0,020
Cr	priem.	0,020	0,022
	min.-max.	0,017–0,031	0,006–0,039
Hg	priem.	0,001	0,035
	min.-max.	0,001–0,002	0,023–0,041
Zn	priem.	0,482	0,587
	min.-max.	0,379–0,503	0,222–0,826

ND - nedetegované.

ND - not detected. 1- element, 2 - contents.

Literatúra

1. GARRIDO, M. D. - FRÍAS, I. - DÍAS, C. - HARDISSON, A.: Concentration of metals in vegetable edible oils. Food Chemistry, 50, 1994, s. 237-243.
2. KALÁČ, J. - UHNÁK, J. - SZOKOLAY, A.: Cudzorodé látky v jedlých tukoch a v olejoch. Československá hygiena, 34, 1989, č. 7-8, s. 474-478.
3. RUIZ GUTIERREZ, V.: Toxicología de aceites y grasa cosmetibles. I. Gracias Aceites, 36, 1985, s. 390-398.

4. Codex Alimentarius: Vol. 8 - Fats, Oils and Related Products. Roma : FAO, 1993. 141 s.
5. Príloha č. 2 tretej hlavy druhej časti Potravinového kódexu SR - Kontaminanty v potravinách. Vestník Ministerstva zdravotníctva SR, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 113-117.
6. KOREŇOVSKÁ, M. - POLÁČEKOVÁ, O.: Stopové prvky vo výrobe slnečnicového oleja lisovaného za studena. Czech Journal of Food Science, 18, 2000, č. 2, s. 1-5.
7. KOREŇOVSKÁ, M. - ZAUŠKOVÁ, P. - POLÁČEKOVÁ, O.: Metrologická charakterizácia úpravy olejovej matrice na stanovenie železa a medi metódou GF-AAS. In.: Zborník XIII. Seminár atómovej spektrometrie, Podbanské. Košice : Štroffek, 1996, s. 251-260.
8. DRDÁK, M. - STUDNICKÝ, E. - MÓROVÁ, E. - KAROVIČOVÁ, J.: Základy potravinárskych technológií. Bratislava : Malé centrum, 1996. 495 s.

Do redakcie došlo 3.4.2000.

Trace elements distribution in production of virgin rapeseed and poppy oil

KOREŇOVSKÁ, M. - POLÁČEKOVÁ, O.: Bull. potrav. Výsk., 39, 2000, p. 265-271.

SUMMARY. Trace element contents (Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Pb, As, Cd, Cr, Hg and Zn) in virgin rapeseed and poppy seed oil production were studied. It was determined that mercury and lead passed from the raw material into oil. Nickel, iron, zinc, manganese, copper, cadmium, chromium and arsenic remained in the pressed meal, they were retained during processing by mechanical oil purification and only their minute amounts passed to oil. Levels of selected trace elements in rapeseed virgin oil produced in Slovakia in 1995 and 1996 were determined. The method of atomic absorption spectrometry was used for the analyses.

KEYWORDS: trace elements; virgin rapeseed oil; virgin poppy seed oil; atomic absorption spectrometry