

Antioxidačný účinok extraktov z repkových a pupalkových šrotov

ŠTEFAN SCHMIDT – IVANA NIKLOVÁ – STANISLAV SEKRETÁR

SÚHRN. V práci sa sledoval vplyv etanolových extraktov repkových a pupalkových šrotov na oxidačnú stabilitu slnečnicového a repkového oleja. Antioxidačná aktivita sa vyhodnotila pomocou meracieho prístroja Oxidograf pri teplote 110 °C a bola porovnaná s účinkom niektorých syntetických, resp. komerčných antioxidantov.

Repkový a pupalkový extrakt mali navzájom porovnateľný antioxidačný účinok, ktorý príliš nezaostával za účinkom komerčných antioxidantov. Z nich bol najúčinnnejší Grindox-118 v slnečnicovom oleji a butylhydroxytoluén v repkovom oleji.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: prírodné antioxidanty, repkový šrot, pupalkový šrot, rastlinné extrakty, slnečnicový olej, repkový olej, pupalka dvojročná (*Oenothera biennis*)

Oxidácia je hlavnou príčinou neželaných zmien vo výživovej a senzorickej hodnote potravín, pričom oxidačnému znehodnoteniu podlieha najmä lipidická zložka potravín [1,2]. Na spomalenie oxidácie lipidov sa v potravinárskych výrobkoch používajú nielen syntetické, ale v ostatnom čase čoraz častejšie aj prírodné antioxidanty. Medzi najviac používané syntetické antioxidanty patria najmä fenoly, ako napr. butylhydroxyanizol (BHA), butylhydroxytoluén (BHT), terc-butylhydrochinón (TBHQ) a galáty.

Z prírodných antioxidantov, prípadne synergentov, sa v mnohých potravinových produktoch účinne uplatňujú predovšetkým tokoferoly, karotenoidy, rastlinné fenoly, flavonoidy, kyselina askorbová, aminokyseliny a proteíny. V súčasnosti sa veľa prác venuje nahrádzaniu škodlivých syntetických antioxidantov látkami získavanými z prírodných zdrojov [3,4].

Repka olejná (*Brassica napus*) je pre územie nášho štátu a pre oblasti s podobnými klimatickými podmienkami najdôležitejšou olejninou. Extrakčné šroty obsahujú značné množstvo bielkovín (38 %), vitamíny A, E, mine-

Doc. Ing. Štefan SCHMIDT, CSc., Ing. Ivana NIKLOVÁ, Ing. Stanislav SEKRETÁR, CSc.
Katedra mlieka, tukov a hygieny požívatin, Chemickotechnologická fakulta STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

rálne látky, polyfenoly (1 - 2 %), flavonoidy a kondenzované taníny [5]. Fenolické zlúčeniny izolované z extraktu repkového semena majú pomerne významnú antioxidačnú aktivitu a sú väčšinou zložené z derivátov fenolických kyselín. Tieto kyseliny sú prítomné vo voľnej, v nerozpustnej, resp. viazanej forme a taktiež ako rozpustné estery a glykozidy [6–8]. Wanasundara a Shahidi [9] nedávno izolovali z repkového semena glykozid kyseliny sinapovej, 1-*O*- β -D-glukopyranozylsinapát (GPS), s veľmi dobrým antioxidačným účinkom.

Semená pupalky dvojročnej (*Oenothera biennis*) obsahujú proteíny (15,2 %), škrob, dextrín a cukor (5,6 %), lignín (16 %), vodu (8,3 %), fenolické kyseliny, flavonoidy, organické kyseliny a taníny. Ich antioxidačný účinok je porovnateľný s repkovými semenami [10,11]. Lu a Foo [12] študovali zloženie antioxidačne pôsobiacich látok v semenách pupalky dvojročnej. Vyslovili názor, že pravdepodobne najúčinnnejšie zložky pupalkového extraktu sú flavonoidné katechíny a galáty prokyanidínov.

Cieľom tejto práce bolo určiť antioxidačný účinok extraktov repkového a pupalkového šrotu a porovnať ich účinnosť s vybranými komerčnými antioxidantmi v našich najbežnejšie používaných rastlinných olejoch, v slnečnicovom a repkovom oleji.

Materiál a metódy

Skúšané oleje

Slnečnicový a repkový olej sme odobrali priamo z technologického procesu akciovej spoločnosti Palma-Tumys, Bratislava. Slnečnicový olej (SO) devoskovaný sme odobrali z dezodorizačnej kolóny Lurgi a repkový olej (RO) s nízkym obsahom kyseliny erukovej a glukozinolátov (v tzv. kvalite 00) sme odobrali z dezodorizačnej kolóny Krupp. V oboch vzorkách rastlinných olejov sme stanovili jódové číslo (JČ) podľa Hanuša, číslo kyslosti (ČK) a peroxidové číslo (PČ) podľa [13].

Skúšané šroty

Repkový šrot, dodaný firmou Palma-Tumys a. s., bol vedľajším produktom pri výrobe repkového oleja v kvalite 00. Pupalkový šrot sme získali z firmy Flaveko s. r. o., Pardubice (ČR), ako vedľajší produkt pri výrobe pupalkového oleja technológiou extrakcie superkritickým oxidom uhličitým. Repkový šrot bol vyrobený tradičnou technológiou priemyselnej extrakcie hexánom.

Skúšané antioxidanty

Použili sme nasledovné antioxidanty: butylhydroxytoluén (BHT) firmy Sigma, Grindox-118 (komerčný zmesný antioxidant dodávaný firmou Grindsted so zložením askorbylpalmitát 10 %, propylgalát 20 % a monoglycerolester kyseliny citrónovej 70 %), ďalej askorbylpalmitát 95 % (AP) dodaný firmou Neuber-Chemika s. r. o., komerčný α -tokoferol odobraný z Palmy Tumys a. s. a β -karotén od firmy Aldrich.

Účinnosť uvedených komerčných antioxidantov sme porovnávali s laboratórne pripravenými etanolovými extraktmi z repkového šrotu (RE) a pupalkového šrotu (PE).

Príprava etanolových extraktov šrotov

Repkové a pupalkové šroty sme extrahovali 4 hodiny etanolom použitím extrakčnej aparatury podľa Soxhleta [13]. Etanol účinne extrahuje fenolické zlúčeniny a v potravinárstve je ako rozpúšťadlo povolený. Rozpúšťadlo sme odparili na vákuovej odparke do konštantnej hmotnosti. Výťažok extrakcie z repkového šrotu bol 11,5 % a z pupalkového šrotu 9,1 %. Extrakty sme po rozpustení v alkohole použili na stanovenie antioxidačného účinku.

Urýchlená oxidácia tukov a olejov

Použili sme prístroj Oxidograf (Mikrolab Aarhus, Dánsko), ktorý umožňuje merať spotrebu kyslíka v meracej cele. Meranie prebieha na princípe snímania poklesu tlaku v dôsledku oxidácie tukov a olejov. Teplota meracieho bloku bola nastavená na hodnotu 110 °C.

Aktivitu antioxidantov sme vyjadrili na základe stanovenia indukčnej periódy (IP), t. j. doby, počas ktorej oxidácia tuku stagnuje alebo prebieha pomalou rýchlosťou. Kritériom antioxidačnej aktivity je tzv. stabilizačný faktor (SF) [14], ktorý udáva koľkokrát je väčšie predĺženie indukčnej periódy tuku s prídavkom antioxidantu (IP_A), ako bez prídavku antioxidantu (IP₀).

$$SF = \frac{IP_A}{IP_0}$$

Hodnota SF závisí od druhu a čerstvosti stabilizovaného tuku alebo oleja, od teploty a od koncentrácie antioxidantov v tukovej matrici.

Výsledky a diskusia

Stabilizácia olejov komerčnými antioxidantmi

V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty indukčnej periódy (IP) a stabilizačného faktora (SF) slnečnicového a repkového oleja v závislosti od prídavku vybraných komerčných antioxidantov syntetického pôvodu. Pôvodné oleje, bez prídavku antioxidantu, mali hodnoty indukčných periód $IP_{SO} = 3,33$ h a $IP_{RO} = 4,86$ h. Rastlinné oleje neobsahovali žiadne prídavné látky, boli odobrané bezprostredne po priemyselnej dezodorizácii, prípadne devoskácii a oba druhy skúšaných olejov boli vyrobené a odobrané v úzkom časovom rozpätí. Rozdielne hodnoty IP svedčia o tom, že rýchlosť oxidácie čerstvých olejov závisí predovšetkým od stupňa nenasýtenosti a menej od obsahu sprevádzajúcich prírodných antioxidantov, resp. synergentov. Stupeň celkovej nenasýtenosti oleja vyjadruje jódové číslo, ktoré bolo pre slnečnicový olej 134,5 g $J_2/100$ g a pre repkový olej 114,6 g $J_2/100$ g. Vyšší stupeň nenasýtenosti slnečnicového oleja sa zjavne premietol do nižšej hodnoty indukčnej periódy. Základné chemické parametre, vyjadrujúce stupeň oxidačného poškodenia, boli pri oboch rastlinných olejoch nízke a navzájom si podobné ($\check{C}K_{SO} = 0,24$ mg KOH/1 g, $\check{C}K_{RO} = 0,21$ mg KOH/1 g a $P\check{C}_{SO} = 1,34$ mmol $\frac{1}{2}O_2/1$ kg, $P\check{C}_{RO} = 0,79$ mmol $\frac{1}{2}O_2/1$ kg).

Z údajov uvedených v tabuľke 1 ďalej vyplýva veľmi zaujímavý fakt, že slnečnicový a repkový olej reagujú na prítomnosť komerčných antioxidantov rozdielne. V slnečnicovom oleji je zmesný antioxidant Grindox-118 účinnejší (SF = 1,39) ako BHT (SF = 1,15), a naopak v repkovom oleji je účinnejší

TABUĽKA 1. Stabilizácia slnečnicového a repkového oleja komerčnými antioxidantmi.

TABLE 1. Rapessed oil and sunflower oil stabilization with commercial antioxidants.

| Antioxidant [hm. %] ¹ | Slnečnicový olej ² | | Repkový olej ³ | |
|----------------------------------|-------------------------------|------|---------------------------|------|
| | IP [h] | SF | IP [h] | SF |
| Bez prídavku ⁴ | 3,33 | 1,00 | 4,86 | 1,00 |
| BHT 0,01 | 3,84 | 1,15 | 7,97 | 1,64 |
| Askorbylpalmitát 0,02 | 3,54 | 1,06 | 5,59 | 1,15 |
| Grindox-118 0,02 | 4,63 | 1,39 | 6,17 | 1,27 |
| α -tokoferol 0,02 | 3,36 | 1,01 | 4,83 | 0,99 |
| β -karotén 0,02 | 3,30 | 0,99 | 4,96 | 1,02 |

IP – indukčná perióda, SF – stabilizačný faktor.

IP – induction period, SF – stabilization factor, 1 - antioxidant [w/w %], 2 – sunflower oil, 3 – rapeseed oil, 4 - without addition.

BHT (SF = 1,64 verus SF = 1,27 pre Grindox-118). Ďalšie skúšané antioxi-danty stabilizovali slnečnicový a repkový olej veľmi podobne, iba v rámci nevýznamných odchýlok.

Stabilizácia olejov extraktmi zo šrotov olejní

Vzhľadom k skutočnosti, že repkový olej je našim najbežnejším rastlin-ným olejom, adekvátne zhodnotenie repkového šrotu nadobúda mimoriad-ny význam. V nepomerne menšom množstve sa produkuje pupalkový šrot, ako vedľajší produkt pri výrobe biologicky veľmi cenného pupalkového oleja (v anglosaskej literatúre “evening primrose oil”). Tento olej patrí medzi tzv. dietetické oleje s protektívnym účinkom pri srdcovocievnych a iných ochor-eniach a je distribuovaný v lekárňach najčastejšie vo forme želatínových kapsúl.

Z porovnania IP a SF hodnôt uvedených v tabuľke 2 a 3 vyplýva, že pu-palkový a repkový extrakt majú približne rovnaký stabilizačný účinok na obidva skúšané oleje.

Extrakt z repkových šrotov majú preukázaný najvyšší antioxidačný úči-nok spomedzi ostatných, tukovým priemyslom bežne produkovaných šrotov z olejní [15]. Z tohto pohľadu porovnateľný antioxidačný účinok etanolové-ho extraktu z pupalkového šrotu je veľmi sľubný výsledok. Dá sa povedať, že bol naplnený predpoklad nevyhnutného obsahu antioxidačne pôsobiacich látok v pupalkovom semene, ako ochranného faktora pred znehodnotením vysoko nenasýteného pupalkového oleja (JČ = 144,5 g J₂/100 g). Z tabuliek je navyše zrejma vyššia účinnosť etanolových extraktov pri stabilizácii rep-

TABUĽKA 2. Stabilizácia slnečnicového oleja etanolovým extraktom
z repkového a pupalkového šrotu.

TABLE 2. Sunflower oil stabilization with ethanol extracts from rapeseed
meal and evening primrose seed meal.

| Prídavok extraktu ¹ [hm. %] | Repkový šrot ² | | Pupalkový šrot ³ | |
|---|---------------------------|------|-----------------------------|------|
| | IP [h] | SF | IP [h] | SF |
| 0,01 | 3,51 | 1,05 | 3,33 | 1,00 |
| 0,05 | 3,49 | 1,05 | 3,43 | 1,03 |
| 0,1 | 3,54 | 1,06 | 3,51 | 1,05 |
| 0,5 | 3,62 | 1,09 | 3,64 | 1,09 |

IP – indukčná perióda, SF – stabilizačný faktor.

IP – induction period, SF – stabilization factor, 1 - addition of the extract [w/w %], 2 - rape-seed meal, 3 - evening primrose seed meal.

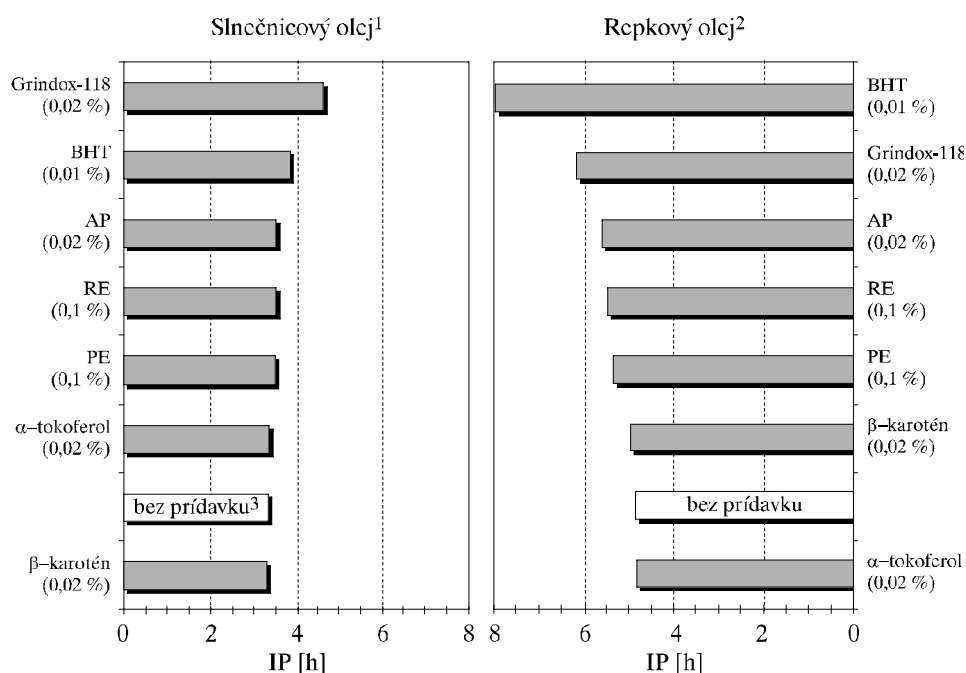
TABUĽKA 3. Stabilizácia repkového oleja etanolovým extraktom
z repkového a pupalkového šrotu.

TABLE 3. Rapessed oil stabilization with ethanol extracts from rapeseed meal and evening primrose seed meal.

| Prídavok extraktu ¹ [hm. %] | Repkový šrot ² | | Pupalkový šrot ³ | |
|---|---------------------------|------|-----------------------------|------|
| | IP [h] | SF | IP [h] | SF |
| 0,01 | 5,39 | 1,11 | 5,32 | 1,09 |
| 0,05 | 5,41 | 1,11 | 5,39 | 1,11 |
| 0,1 | 5,46 | 1,12 | 5,34 | 1,10 |
| 0,5 | 6,13 | 1,26 | 6,31 | 1,30 |

IP – indukčná perióda, SF – stabilizačný faktor.

IP – induction period, SF – stabilization factor, 1 - addition of the extract[w/w %], 2 - rapeseed meal, 3 - evening primrose seed meal.



OBR. 1. Hodnoty indukčných periód (IP) slnečnicového a repkového oleja s prídavkom vybraných komerčných antioxidantov a etanolových extraktov z repkových a pupalkových šrotov. RE - repkový extrakt, PE - pupalkový extrakt, AP - askorbylpalmitát.

FIG. 1. Induction period values (IP) of sunflower and rapeseed oils in presence of selected commercial antioxidants and ethanol oilseed meal extracts.

RE - rapeseed meal extract, PE – evening primrose seed meal extract, AP – ascorbyl palmitate, 1 - sunflower oil, 2 - rapeseed oil, 3 - without addition.

kového oleja, čo je v súlade s už diskutovanými výsledkami získanými pri stabilizácii rastlinných olejov s komerčnými, resp. syntetickými antioxidantmi.

Na obrázku 1 je znázornený vplyv vybraných antioxidačne pôsobiacich látok a extraktov na oxidačnú stabilitu slnečnicového a repkového oleja. Z obrázku vidieť rozdiely v účinnosti skúšaných antioxidantov. Indukčné periódy sa pri oboch skúšaných etanolových extraktoch pohybovali pod hodnotami troch použitých komerčných antioxidantov (Grindox-118, BHT a AP). Avšak pri porovnaní s β -karoténom a α -tokoferolom sme zistili vyššiu antioxidačnú účinnosť našich extraktov. Koncentrácie komerčných antioxidantov sme zvolili podľa odporúčania výrobcov, resp. podľa údajov uvedených v Potravinovom kódexe Slovenskej republiky. Skúšané extrakty boli použité v surovom, nepurifikovanom stave, preto sme zvolili vyššiu, v praxi ešte akceptovateľnú koncentráciu.

Záver

Cieľom práce bolo preskúmať vplyv etanolových extraktov šrotov repky olejnej a pupalky dvojročnej, ako aj vybraných komerčných antioxidantov, na oxidačnú stabilitu čerstvého slnečnicového a repkového oleja pomocou prístroja Oxidograf. Na základe získaných výsledkov možno vysloviť nasledujúce závery:

1. Rýchlosť oxidácie čerstvých rastlinných olejov je daná predovšetkým ich stupňom nenasýtenosti. Prítomnosť antioxidačne pôsobiacich sprievodných látok (napr. tokoferolov) významnejšie stabilizuje repkový a slnečnicový olej pravdepodobne až neskôr, v priebehu skladovania alebo pri kulinárnej príprave jedál.
2. Slnečnicový a repkový olej reagovali na prítomnosť skúšaných komerčných antioxidantov rozdielne. V slnečnicovom oleji mal vyšší antioxidačný účinok Grindox-118, v repkovom oleji bol účinnejší butylhydroxytoluén. Dá sa predpokladať, že za daných podmienok skúšania oxidačnej stability existuje pre každý druh rastlinného oleja optimálny (tzv. "šitý na mieru") typ antioxidantu.
3. Etanolový extrakt z pupalkového a repkového šrotu mali pri oboch skúšaných rastlinných olejoch približne rovnaký antioxidačný účinok, ktorý príliš nezaostával za účinkami skúšaných komerčných antioxidantov. Tieto vedľajšie produkty tukového priemyslu predstavujú tak veľmi sľubný zdroj dostupných naturálnych antioxidantov. Využitie repkového a pupalkového šrotu si však v tomto zameraní vyžiada ešte veľmi podrobné štúdium.

Podakovanie

Za technickú pomoc autori ďakujú pani Vilme Grmanovej.

Literatúra

1. ULLRICH, L.: Chémia a technológia jedlých tukov a olejov. 1. vyd. Bratislava, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry 1963. 436 s.
2. HUI, Y. H.: Bailey's industrial oils & fat products. Vol. 3. Edible oil and fat products: products and application technology. 5. vyd. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1996. 567 s.
3. SHAHIDI, F.: Natural antioxidants, chemistry, health, and applications. Champaign Illinois, AOCS Press 1997. 414 s.
4. MADHAVI, D. L. - DESHPANDE, S. S. - SALUNKHE, D. K.: Food antioxidants, technological, toxicological, and health. New York, Marcel Dekker, Inc. 1996. 490 s.
5. NACZK, M. - SHAHIDI, F.: The effect of methanol-ammonia-water treatment on the content of phenolic acids of canola. Food Chemistry, 31, 1989, s. 159-164.
6. ZADERNOWSKI, R. - NOWAK-POLAKOWSKA, H. - KONOPKA, I.: Effect of heating on antioxidative activity of rapeseed and evening primrose extracts. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 5/46, 1996, č. 2, s. 13-20.
7. KRYGIER, K. - SOSULSKI, F. - HOGGE, L.: Free, esterified, and insoluble-bound phenolic acids. Composition of phenolic acids in rapeseed flour and hulls. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 30, 1982, s. 334-336.
8. AMAROWICZ, R. - KARAMAC, M. - RUDNICKA, B. - CISKA, E.: TLC separation of glucopyranosyl sinapate and other phenolic compounds from rapeseed. Fat Science and Technology, 97, 1995, č. 9, s. 330-333.
9. WANASUNDARA, U. N. - SHAHIDI, F.: Canola extract as an alternative natural antioxidant for canola oil. Journal of the American Oil Chemists Society, 71, 1994, č. 8, s. 817-822.
10. KRZACZEK, T. - BOGUCKA-KOCKA, A. - ŚNIEZKO, R.: The analysis of fatty acids in oil from some species of *Oenothera*. Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research, 52, 1995, č. 5, s. 429-430.
11. KRZACZEK, T. - BOGUCKA-KOCKA, A. - ŚNIEZKO, R.: The phenolic acids of some species of the *Oenothera* L. genus. Acta Societatis Botanicorum Poloniae, 64, 1995, č. 1, s. 41-44.
12. LU, F. - FOO, L.Y.: Phenolic antioxidants components of evening primrose. In: Nutrition, lipids, health and disease. Ed. A. S. H., ONG, - E. NIKY - L. PACKER. Champaign Illinois, AOCS Press 1995, s. 86-95.
13. ILAVSKÁ, E. - SCHMIDT, Š. - HOJEROVÁ, J.: Laboratórne cvičenie z mlieka a tukov. Základná analýza tukov. Bratislava, Slovenská vysoká škola technická 1990. 283 s.
14. YANISHLIEVA, N. V. - MARINOVA, E. M.: Effect of antioxidants on stability of triacylglycerols and methylesters of fatty acids of sunflower oil. Food Chemistry, 54, 1995, č. 4, s. 377-382.
15. KOZLOWSKA, H. - ZADERNOWSKI, W. - SOSULSKI, F. W.: Phenolic acids in oilseeds flours. Nahrung, 27, 1983, č. 5, s. 449-453.

Do redakcie došlo 9.11.1998.

Antioxidative activity of rapeseed meal and evening primrose seed meal extracts

SCHMIDT, Š. – NIKLOVÁ, I. – SEKRETÁR, S.: Bull. Potravn. Výsk., 37, 1998, p. 257-265.

SUMMARY. The present study examined effect of ethanol extracts, prepared from defatted rapeseed and evening primrose seed meals, on oxidative stability of sunflower and rapeseed oil. The antioxidative activity was evaluated using Oxidograph apparatus at 110 °C and compared with the one of some commercial or synthetic antioxidants.

Rapeseed and evening primrose seed meal extracts possessed a comparable antioxidative effect which was not too much behind efficiency of the commercial antioxidants. The most effective commercial antioxidant was Grindox-118 in sunflower oil and butylated hydroxytoluene in rapeseed oil.

KEYWORDS: natural antioxidants, rapeseed meal, evening primrose seed meal, plant extracts, sunflower oil, rapeseed oil, evening primrose (*Oenothera biennis*)