

## Stopové prvky vo výrobe slnečnicového oleja lisovaného za studena

MÁRIA KOREŇOVSKÁ, OLGA POLÁČEKOVÁ

*Food Research Institute, Bratislava, Slovak Republic*

### Abstract

KOREŇOVSKÁ M., POLÁČEKOVÁ O. (2000): **Trace elements content in virgin sunflower oil production.** Czech J. Food Sci., 18: 61–65.

Trace elements content Cd, As, Hg, Pb, Ni, Cr, Fe, Cu, Zn, Co and Mn in the single steps of virgin sunflower oil production were studied. It was determined that mercury is cumulated in sunflower kernel and passes into oil. Chromium is concentrated in sunflower hulls and therefore is not passing into oil. Nickel, iron, copper, cobalt, manganese remained in pressed sunflower meal. Only their decreased content was found in oil because mechanical purifying (separation and filtration) minimized their content. We determined the levels of selected trace elements in sunflower virgin oils produced in Slovakia in 1995 and 1996. Methods of atomic absorption spectrometry using graphite furnace and flame were used.

**Key words:** trace elements; virgin sunflower oil; sunflower virgin oil production; atomic absorption spectrometry

### Súhrn

KOREŇOVSKÁ M., POLÁČEKOVÁ O. (2000): **Stopové prvky vo výrobe slnečnicového oleja lisovaného za studena.** Czech J. Food Sci., 18: 61–65.

Sledovali sme obsah stopových prvkov (Cd, As, Hg, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Zn, Co, Mn) v jednotlivých stupňoch výrobného procesu slnečnicového oleja lisovaného za studena. Zistili sme, že ortuť sa kumuluje v jadrách slnečnice a prechádza do oleja. Chróm sa kumuluje v šupkách, a preto do oleja neprechádza. Nikel, železo, meď, kobalt a mangán zostávajú vo vylisovanej múčke a v technologickom procese výroby sa pri mechanickom čistení (odstreďovanie a filtrácia) zachytávajú a do oleja prechádzajú len v minimálnych množstvách. Zistili sme hladiny sledovaných stopových prvkov v slnečnicových olejoch lisovaných za studena vyrobených na Slovensku v roku 1995 a 1996. Na meranie sme použili metódu atómovej absorpčnej spektrometrie.

**Kľúčové slová:** stopové prvky; panenský slnečnicový olej; výrobný proces; atómová absorpčná spektrometria

V súčasnosti sa pozornosť konzumentov sústreďuje na oleje získavané netradičným postupom (lisovaním za studena), tzv. panenské oleje, vhodné na konzumáciu v prirodzenej forme. 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 vysoko-kvalitný rastlinný olej, ktorý si zachováva biologicky najcennejšie zložky ako sú vitamín E, lecitín a nenasýtené mastné kyseliny – linolová, linolenová a olejová. Zo suroviny môžu však do neho prejsť aj cudzorodé látky, ktoré sú v olejoch nežiadúce, lebo pri koncentráciách niekoľko mg na 1 kg urýchľujú oxidačné reakcie, ktoré ovplyvňujú procesy tuchnutia olejov (GARRIDO *et al.* 1994). Ide naj-

mä o prvky ako meď, zinok, železo, nikel, kobalt, mangán, kadmium, vanád, selén a molybdén (KALAČ *et al.* 1989). Autooxidačný účinok stôp ťažkých kovov môžeme vysvetliť tým, že ión kovu s vyšším mocenstvom rozloží molekulu hydroperoxidu za vzniku voľného hydroperoxidového radikálu a prejde na ión s nižším mocenstvom. Tento môže reagovať s ďalšou molekulou hydroperoxidu a vytvoriť ďalší voľný radikál – alkoxylový. Tento proces sa opakuje ako reťazová reakcia. Voľné radikály rozkladajú v tuku rozpustné vitamíny, tokoferoly, tokotrienoly alebo retinol, najmä však  $\beta$ -karotén (RUIZ GUTIERREZ 1985). 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, ale tiež môžu interagovať s komponentami potravín – proteínmi a pigmentami a tak ovplyvňovať činnosť



určitých karcinogénov. Preto je dôležité poznať, ako kovy zo suroviny prechádzajú vo výrobnom procese do olejov, a kontrolovať ich prítomnosť v olejoch.

Podľa materiálov Codex Alimentarius (1993) sú zaradené medzi sledované kontaminanty v olejoch železo, meď, olovo a arzén, pričom najvyššie prípustné množstvá pre meď a železo sú vyššie pre panenské oleje ako pre rafinované (tzv. nepanenské) oleje. V Potravinovom kódexe SR (1996) je vytvorená kategória „rastlinné oleje“ s najvyššie prípustnými množstvami pre železo, nikel, olovo a meď (tab. 1).

Tab. 1. Najvyššie prípustné množstvá kontaminantov v olejoch [mg/kg] – Maximum limits of certain contaminants in oils [mg/kg]

Codex Alimentarius				
Olej <sup>1</sup>	železo <sup>2</sup>	meď <sup>3</sup>	olovo <sup>4</sup>	arzén <sup>5</sup>
Panenský <sup>6</sup>	5,0	0,4	0,1	0,1
Nepanenský <sup>7</sup>	1,5	0,1	0,1	0,1
Potravinový kódex SR <sup>8</sup>				
Olej <sup>1</sup>	železo <sup>2</sup>	meď <sup>3</sup>	olovo <sup>4</sup>	nikel <sup>9</sup>
Rastlinný <sup>10</sup>	1,5	0,4	0,1	0,1

<sup>1</sup>oil; <sup>2</sup>iron; <sup>3</sup>copper; <sup>4</sup>lead; <sup>5</sup>arsenic; <sup>6</sup>virgin oil; <sup>7</sup>purified oil; <sup>8</sup>Codex of Foods SR; <sup>9</sup>nickel; <sup>10</sup>vegetable oil

## MATERIÁL A METÓDY

Na sledovanie množstva chrómu, niklu, železa, arzenu, kobaltu, kadmia, olova, mangánu a medi v slnečnici a jednotlivých stupňoch výrobného procesu slnečnicového oleja lisovaného za studena sme použili metódu atómovej absorpčnej spektrometrie na grafitovej kyvete. Meranie sme robili na prístroji AAS Perkin Elmer 4100 spojením s grafitovou kyvetou HGA 700 a autosamplerom AS 70. Na plameni acetylén–vzduch sme stanovili vyššie obsahy železa, mangánu a zinku:

	Fe	Mn	Zn
Detekčný limit [mg/kg]	0,8	0,01	0,06
Limit kvantifikácie [mg/kg]	2,5	0,04	0,20
Relatívna kombinovaná neistota merania $u_c$ [%]	11,4	3,4	14,1

Výberu vhodného postupu úpravy olejovej matrice na meranie prvkov metódou AAS sa podrobnejšie zaoberali KOREŇOVSKÁ *et al.* (1996). Vzorky boli mineralizované vo vysokotlakovom rozkladnom mikrovlnnom systéme Mileston MLS 1200 MEGA. Mineralizačná zmes 4 ml kyseliny dusičnej (65%) Suprapur fy Merck a 0,5 ml peroxidu vodíka p.a. sa pridala k 0,5–1,0 g zhomogenizovanej vzorky. Maximálny tlak v nádobkách (100ml TFM – tetrafluormethaxil) bol 110 bar. Nádobky sa chladili v chladiacom systéme 10 minút.

Rozkladný program zostával z 5 stupňov: 1. (250 W) a 2. (0 W) po čas 1 min a po dobu 5 min stupeň 3 (250 W), 4 (400 W) a 5 (650 W).

Na meranie prvkov metódou GF-AAS sa mineralizát dopĺňal redestilovanou vodou do 10 ml a pri meraní na plameni argón do 50 ml (tab. 2).

Pri stanovení prebiehala atomizácia zo steny kyvety s pyrolytickým povrchom. Pri stanovení medi sme použili pyrolytickú kyvetu s L'vov platformou s dávkovaním 0,02 ml mineralizátu. Pri stanovení arzenu sme použili kombinované modifikačné činidlo – 0,015 mg Pd a 0,01 mg  $Mg(NO_3)_2$ .

Ortúť sme stanovili na jednoúčelovom analyzátore 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 v Bratislave.

Vzorky sme odobrali z výrobného procesu v troch časových obdobiach. Prvky boli stanovené v slnečnici celej, čiastočne olúpanej, čiastočne olúpanej a pomletej vo

Tab. 2. Podmienky merania GF-AAS a parametre metódy – Conditions of GF-AAS measurements and parameters of the method

	Pb	Cd	Cu	Ni	Cr	As	Co	Fe
Vlnová dĺžka <sup>1</sup> [nm]	283,3	228,8	324,8	232,0	357,9	193,7	240,7	248,3
Štrbina <sup>2</sup> [nm]	0,7	0,7	0,7	0,2	0,7	0,7	0,2	0,2
Prúd lampy <sup>3</sup> [mA]	10	4	15	25	25	16	30	25
Teplota pyrolýzy <sup>4</sup> [°C]	500	650	1 000	1 200	1 200	1 300	1 300	1 000
Teplota atomizácie <sup>5</sup> [°C]	1 800	1 600	2 400	2 400	2 300	2 500	2 400	2 000
Detekčný limit <sup>6</sup> [mg/kg]	0,001	0,0001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001
Limit kvantifikácie <sup>7</sup> [mg/kg]	0,003	0,0002	0,006	0,006	0,006	0,005	0,006	0,004
Relatívna kombinovaná neistota merania <sup>8</sup> $u_c$ [%]	11	3,4	11	14	8,6	12	10	9,8

<sup>1</sup>wavelength; <sup>2</sup>slit; <sup>3</sup>lamp current; <sup>4</sup>pyrolysis temperature; <sup>5</sup>atomization temperature; <sup>6</sup>detection limit; <sup>7</sup>quantification limit; <sup>8</sup>relative combined lack of reliability



výrobnom procese, šupkách, vylisovanej múčke, vylisovanej múčke s drenážou, v odstredenom oleji a prefiltrovanom oleji. Slnečnicové panenské oleje boli od slovenských výrobcov a boli zakúpené v obchodnej sieti v Bratislave v roku 1995 a 1996.

### VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tab. 3 sú uvedené namerané obsahy vybraných prvkov v jednotlivých stupňoch výroby slnečnicového oleja lisovaného za studena. Zistili sme, že ortuť sa kumuluje v jadrách slnečnice a prechádza do oleja. Arzén sa najviac

nachádza vo vylisovanej múčke a do oleja neprechádza. Najväčšie množstvo olova sme namerali vo vylisovanej múčke s drenážou. Obsah olova v oleji neprekročil najvyššiu prípustnú koncentráciu. Kadmium sa kumuluje v jadrách slnečnice, avšak do oleja neprechádza. Chróm sa hromadí v šupkách slnečnice a preto je jeho hladina v oleji nízka. Zinku je veľa v jadrách slnečnice, ale do oleja prechádza len jeho malé množstvo, nakoľko zostáva vo vylisovanej múčke. Kovy, ktoré najviac urýchľujú autooxidáciu olejov (nikel, železo, meď, kobalt, mangán), zostávajú vo vylisovanej múčke a v technologickom procese sa pri mechanickej úprave (odstred'ovaní a filtrácii) zachytávajú a do oleja

Tab. 3. Obsah stopových prvkov [mg/kg] vo výrobnom procese slnečnicového oleja lisovaného za studena (počet analyzovaných vzoriek  $n = 4$ ) – Trace elements content [mg/kg] in virgin oil production (number of analysed samples  $n = 4$ )

	Slnečnica <sup>1</sup>				Vylisovaná múčka <sup>6</sup>	Vylisovaná múčka a drenáž <sup>7</sup>	Olej <sup>8</sup>	
	celá <sup>2</sup>	čiastočne olúpaná <sup>3</sup>	olúpaná pomletá <sup>4</sup>	šupky <sup>5</sup>			odstredený <sup>9</sup>	filtrovaný <sup>10</sup>
<b>Cu</b> min.	12,2	11,8	9,45	6,36	18,9	11,7	0,058	0,053
max.	15,0	13,3	13,3	11,8	28,5	14,6	0,150	0,130
priemer <sup>11</sup>	13,3	12,4	11,4	8,65	22,7	13,6	0,103	0,101
<b>Ni</b> min.	2,21	4,42	3,43	1,58	1,56	2,07	0,246	0,207
max.	4,09	5,04	3,88	3,40	4,81	2,91	0,266	0,233
priemer	3,30	4,75	3,70	2,35	3,66	2,62	0,256	0,215
<b>Fe</b> min.	14,1	21,8	34,0	14,8	26,7	15,5	0,994	0,468
max.	35,1	39,9	45,0	56,3	50,4	27,4	1,40	0,852
priemer	25,5	30,2	39,7	35,7	42,3	20,9	1,20	0,750
<b>Co</b> min.	0,034	0,024	0,034	0,022	0,020	0,048	0,009	0,004
max.	0,073	0,042	0,050	0,055	0,056	0,086	0,012	0,010
priemer	0,051	0,036	0,040	0,041	0,044	0,070	0,011	0,006
<b>Mn</b> min.	9,16	8,89	10,7	7,29	16,9	10,5	0,140	0,078
max.	14,7	13,8	12,5	14,7	18,1	18,7	0,248	0,108
priemer	12,7	12,0	11,3	9,99	17,6	14,9	0,179	0,090
<b>Pb</b> min.	0,022	0,022	0,027	0,028	0,020	0,049	0,051	0,021
max.	0,072	0,027	0,053	0,059	0,124	0,200	0,062	0,040
priemer	0,045	0,025	0,036	0,044	0,072	0,110	0,058	0,031
<b>As</b> min.	0,035	0,034	0,033	0,005	0,045	0,041	ND	ND
max.	0,053	0,047	0,052	0,033	0,080	0,055	ND	ND
priemer	0,042	0,039	0,042	0,014	0,062	0,048	ND	ND
<b>Cd</b> min.	0,095	0,112	0,117	0,038	0,160	0,113	0,005	0,005
max.	0,150	0,363	0,146	0,100	0,500	0,272	0,020	0,010
priemer	0,125	0,257	0,132	0,069	0,286	0,169	0,012	0,007
<b>Cr</b> min.	0,610	1,06	0,122	0,193	0,236	0,245	0,140	0,013
max.	0,784	2,67	0,258	5,74	0,770	0,645	0,166	0,027
priemer	0,673	1,89	0,180	3,69	0,502	0,477	0,149	0,022
<b>Hg</b> min.	0,014	0,024	0,018	0,005	0,020	0,012	0,025	0,015
max.	0,022	0,028	0,022	0,013	0,045	0,030	0,026	0,026
priemer	0,019	0,026	0,020	0,009	0,029	0,018	0,025	0,019
<b>Zn</b> min.	13,1	39,9	39,1	18,2	24,2	5,32	0,800	0,250
max.	32,3	46,2	49,6	23,6	89,9	39,9	1,18	0,304
priemer	24,1	43,8	42,9	20,5	59,6	21,2	1,03	0,279

<sup>1</sup>sunflower; <sup>2</sup>whole; <sup>3</sup>partial by hulled; <sup>4</sup>ground sunflower hulled; <sup>5</sup>hulls; <sup>6</sup>pressed sunflower meal; <sup>7</sup>pressed sunflower meal and drains; <sup>8</sup>oil; <sup>9</sup>after centrifugation; <sup>10</sup>after filtration; <sup>11</sup>average



Tab. 4. Obsah stopových prvkov [mg/kg] v slnečnicových olejoch lisovaných za studena v roku 1995 – Content of trace elements [mg/kg] in virgin sunflower oils in 1995

	Rioil <i>n</i> = 4	Helios <i>n</i> = 5	Panensky <i>n</i> = 5
<b>Cu</b> min.	0,016	0,059	0,010
max.	0,054	0,088	0,089
priemer <sup>1</sup>	0,038	0,074	0,044
<b>Ni</b> min.	0,009	0,011	0,020
max.	0,040	0,022	0,050
priemer	0,021	0,020	0,033
<b>Pb</b> min.	0,008	0,007	0,010
max.	0,015	0,020	0,089
priemer	0,008	0,007	0,049
<b>Cd</b> min.	0,002	0,002	0,002
max.	0,003	0,004	0,014
priemer	0,002	0,003	0,005
<b>Cr</b> min.	0,030	0,027	0,050
max.	0,110	0,038	0,130
priemer	0,068	0,031	0,080
<b>Hg</b> min.	0,001	0,001	0,001
max.	0,007	0,003	0,032
priemer	0,005	0,002	0,008
<b>Zn</b> min.	0,252	0,391	0,107
max.	0,538	0,476	0,542
priemer	0,391	0,436	0,287

*n* – počet analyzovaných vzoriek – number of analysed samples  
<sup>1</sup>average

prechádzajú len v menších množstvách. Výrazne sa to prejavilo najmä v množstve medi, mangánu a železa, ktoré bolo v slnečnici až 100-krát väčšie ako vo vyrobenom oleji. Množstvo niklu sa v oleji znížilo 10-násobne, ale aj tak nameraná hladina niklu bola v oleji nadlimitná. Zvýšený obsah niklu sa preukázal aj v roku 1996 v olejoch Helios a Rioil (tab. 5). V roku 1995 a 1996 sme analyzovali slnečnicové oleje lisované za studena s cieľom zistiť obsah sledovaných prvkov v olejoch vyrobených na Slovensku (tab. 4 a 5). V roku 1995 sme nezaznamenali prekročenie najvyššie prípustného množstva žiadneho prvku v slnečnicových olejoch lisovaných za studena. V roku 1996 však bolo zistené v troch vzorkách oleja nadlimitné množstvo niklu a v jednej olova.

### Záver

Na záver možno poznamenať, že pri výrobe slnečnicového oleja lisovaného za studena prechádzajú zo suroviny do oleja len malé množstvá stopových prvkov, pretože zostávajú vo vylisovanej múčke a šupkách. Pri mechanickom čistení oleja sa obsah stopových prvkov znižuje, nakoľko sa pri čistení oleja zachytávajú na filtroch.

Tab. 5. Obsah stopových prvkov [mg/kg] v slnečnicových olejoch lisovaných za studena v roku 1996 – Content of trace elements [mg/kg] in virgin sunflower oils in 1996

	Rioil <i>n</i> = 4	Helios <i>n</i> = 5	Panensky <i>n</i> = 5
<b>Cu</b> min.	0,040	0,010	0,080
max.	0,088	0,051	0,240
priemer <sup>1</sup>	0,073	0,47	0,137
<b>Ni</b> min.	0,073	0,034	0,016
max.	0,146	0,254	0,082
priemer	0,109	0,192	0,059
<b>Fe</b> min.	0,698	0,613	0,607
max.	0,823	0,740	1,04
priemer	0,767	0,717	0,775
<b>Co</b> min.	0,010	0,005	0,007
max.	0,030	0,012	0,110
priemer	0,021	0,010	0,044
<b>Mn</b> min.	0,147	0,245	0,081
max.	0,172	0,326	0,297
priemer	0,160	0,278	0,183
<b>Pb</b> min.	0,034	0,010	0,005
max.	0,074	0,034	0,163
priemer	0,065	0,020	0,069
<b>As</b> min.	ND	ND	ND
max.	ND	ND	0,014
priemer	ND	ND	0,008
<b>Cd</b> min.	0,006	ND	ND
max.	0,045	0,009	0,026
priemer	0,033	0,006	0,011
<b>Cr</b> min.	0,009	0,008	0,006
max.	0,022	0,022	0,461
priemer	0,016	0,015	0,166
<b>Hg</b> min.	0,025	0,035	0,010
max.	0,029	0,042	0,049
priemer	0,027	0,039	0,030
<b>Zn</b> min.	0,144	0,105	0,568
max.	0,254	0,290	1,810
priemer	0,196	0,188	0,994

ND – nedetegované množstvo – not detected

*n* – počet analyzovaných vzoriek – number of analysed samples  
<sup>1</sup>average

### Literatúra

- Codex Alimentarius (1993): Fats, Oils and Related Products. Vol. 8, Rome.
- GARRIDO M. D., FRÍAS I., DÍAS C., HARDISSON A (1994): Concentration of metals in vegetable edible oils. Food Chem., **50**: 237–243.
- KALÁČ J., UHNÁK J., SZOKOLAY A. (1989): Cudzorodé látky v jedlých tukoch a v olejoch. Českoslov. Hyg., **34**: 474–478.



- KOREŇOVSKÁ M., ZAUŠKOVÁ P., POLÁČEKOVÁ O. (1996): Metrologická charakterizácia úpravy olejovej matrice na stanovenie železa a medi metódou GF-AAS. In: Zbor. XIII. Sem. atómovej spektrometrie. Podbanské: 251–260.
- Potravinový kódex SR (1996): Kontaminanty v potravinách. Príloha č. 2 tretej hlavy druhej časti. Vestník Ministerstva zdravotníctva SR, 44, čiastka 9–13: 113–117.
- RUIZ GUTIERREZ V. (1985): Toxicologia de aceites y grasa comestibles. I. Grasas Aceites, **36**: 390–398.

Došlo 5. 8. 1998

Prijato k publikovaniu 5. 5. 1999

---

*Kontaktná adresa:*

RNDr. MÁRIA KOREŇOVSKÁ, Výskumný ústav potravinársky, Priemyselná 4, 820 06 Bratislava, Slovenská republika, tel.: + 421 7 50 23 71 40, fax: + 421 7 55 57 14 17, e-mail: maria.korenovska@vup.sk

---

Odborná skupina pro potravinářskou a agrikulturní chemii České společnosti chemické

**pořádá ve dnech 22.–24. 5. 2000 ve Skalském dvoře**

**XXXI. Symposium o nových směrech výroby a hodnocení potravin.**

Bližší informace můžete získat na adrese:

Ing. Marie Holasová, Výzkumný ústav potravinářský Praha, tel.: 02/70 23 31