

A ZAB FLAVONOID TÍPUSÚ TERMÉSZETES ANTIOXIDÁNSAINAK ZSIRADÉK OXIDÁCIÓT GÁTLÓ HATÁSA

GÁBOR MIKLÓSNÉ DR.*

BEVEZETÉS

A keveréktakarmányok energiatartalmának növelésére szükséges a takarmányok zsírdúsítására állati zsiradékok felhasználása is. A hazai kísérletek ezzel kapcsolatosan jelentős eredményeket mutatnak.

A növényi zsiradékok nagyobb energiatartalma mellett kiemelhető azok lecitintartalma, mely kedvező hatást gyakorol a karotin felszívódására, a zsíryanycserére. Csirkék esetében gyorsabb növekedést és így jobb takarmány értékesülést figyeltek meg.

Bár a keveréktakarmányok zsiradéktartalma nem túlságosan nagy, mégis problémát jelent a korszerű gyártás és tárolásnál a zsiradék romlása, az avasodás. Ez a folyamat hő, fény, víz, a levegő oxigénje, nehézfémnyomok hatására indul meg és rohamosan felgyorsul. A kémiai átalakulás hidrolízis, illetve oxidáció, melyet egyes esetekben mikroorganizmusok is előidézhetnek. A telítetlen zsírsavak kettős kötéseire oxigén épül be, a peroxidok és más oxigén-származékok keletkeznek, melyek azután kellemetlen íz- és illatanyagokat adó aldehid- vagy ketonvegyületek formájában alakulnak tovább.

A mechanizmus a kísérletek mai állása szerint aktivált gyökök képződésével kapcsolatos. A folyamat során sok oxidációra érzékeny, táplálkozás szempontjából fontos anyag károsodik. Így hatástalanná válnak a zsírolható vitaminok is. Általában csökken a takarmány tápláléértéke. A keletkezett aldehidek vagy ketonok károsan hatnak az állati szervezetre. Avas zsírt tartalmazó takarmány etetése pl. baromfiaknál encefalomaláciát, E-vitamin hiány tüneteket, anyagcserezavarokat vált ki, mert megnövekszik a szervezet peroxidszintje. Ez jelentős baromfielhullást (2—20%) is eredményezhet.

A természetes zsiradékok avasodást késleltető anyagokat, antioxidánsokat tartalmaznak. Feldolgozás során azonban ezek jelentős mennyisége elvész, vagy hatástalanná válik. Ezért szükséges keveréktakarmányok gyártásakor antioxidánsok bekeverése.

Az antioxidánsok hatásmechanizmusa többféle:

- megszakíthatják az avasodás láncreakcióját azáltal, hogy maguk reagálnak;
- lassíthatják a folyamatot azáltal, hogy elsődlegesen reagálnak az oxidáló anyaggal, s ezen reakció igen kis reakciósebességgel megy végbe;
- reagálhatnak az avasodást katalizáló anyaggal, pl. nehézfém-ionnal;
- a keletkezett peroxiddal stabil vegyületet alkothatnak.

* Élelmiszeripari Főiskola, Kémiai Osztály

A zsiradék-antioxidánsok használata élelmiszereknél már hosszú évtizedes tapasztalatokra nyúlik vissza. A szintetikus, tehát olcsó, antioxidánsoknál alapvető problémaként jelentkezik azok toxikussága. Ezzel a kérdéssel nemcsak az egyes országok kutatócsoportjai, hanem olyan nemzetközi szervezetek, mint a Világ Egészségügyi Szervezet (WHO) és az ENSZ Élelmezési és Mezőgazdasági Bizottsága (FAO) is évek óta foglalkoznak. Számos, korábban élelmiszerekben használt antioxidánsnál állatkísérletek alapján májkárosodást, illetve rákkeltő hatást mutattak ki, s ezek további felhasználását nem javasolták. Egyre inkább tendencia mutatkozik olyan nem toxikus anyagok antioxidánsként való felhasználására, mint a természetben is megtalálható polifenolok, melyek egyik csoportját képezik a flavonoidok is. Ilyen irányú eredményeket, s ezek alapján javaslatot tettek az utóbbi évek során szovjet kutatók is.

Az állati takarmányokban használt antioxidánsok toxikusságának kérdése idáig másként vetődött fel. A viszonylag rövid élettartamú állatoknál a toxikusság nagyobb toleranciát mutat elvileg, mert az úgynevezett akkumulálódás (tehát az egyes belső szervekben hosszabb idő alatt történő felhalmozódás egészen a toxikusságot már kifejtő mennyiségig) gyakorlatilag nem jelentkezik, vagy lényegesen kisebb súllyal, mint az emberi táplálkozásnál. Ennek alapján lehetőség nyílt olyan antioxidánsok alkalmazására is, melynek toxikusságát az emberi szervezet viszonylatában nem ismerjük kellőképpen, azonban igen jó antioxidáns hatást mutatnak, s így felhasználásuk előnyösnek látszik. Ilyen anyagok esetében feltétlenül meg kell vizsgálni az állati szervezetben való felszívódás kérdését: zsírolható anyagok lévén, ha az állati szervezetben nem bomlanak el, igen könnyen bejuthatnak az emberi szervezetbe is, pl. a húst átszövő zsírszövetek, a tej zsiradéktartalma vagy a tojássárgájában levő nagy tojásolajtartalom révén.

1. TÁROLÁSI KÍSÉRLETEK

A fenti megfontolások alapján végeztünk kísérleteket zablisztben található polifenol alapú természetes antioxidánsok ilyen hatásának kimérésével.

A tárolási kísérlethez egyrészt napraforgóolajat, másrészt repceolajat használtunk fel zsiradékként, mivel mindkét anyagban a telítetlen zsírsavak viszonylag nagy mennyiségben találhatók, s így avasodási hajlamuk nagy.

A tárolást 20 és 40 °C-on eszközöltük.

Az olajokhoz 30% tömegarányban kevertünk zablisztet, melyet előzőleg petroléterrel és dietiléterrel zsírtalanítottunk és gondosan homogenizáltunk bemérés előtt.

Az antioxidáns hatás felméréséhez kontroll, zablisztet nem tartalmazó olajmintákat használtunk.

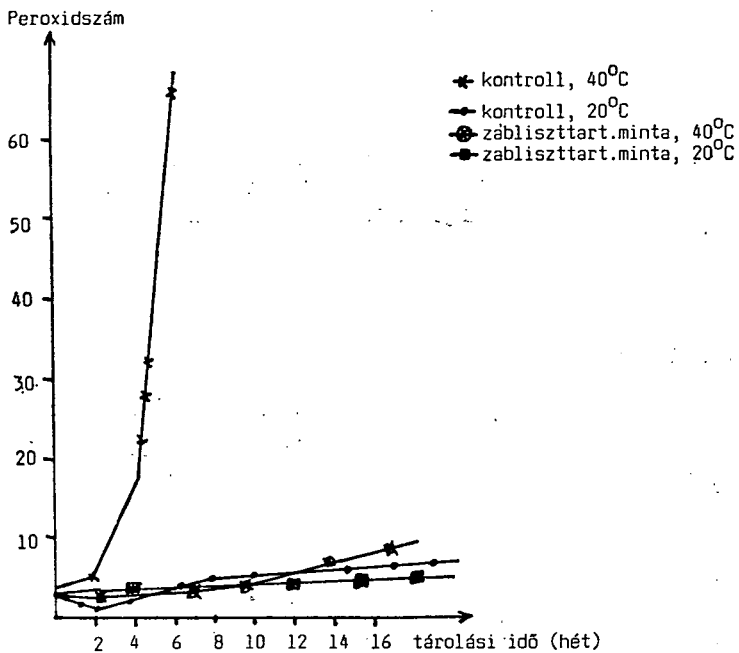
Az antioxidáns hatás mértékét a minták peroxidszámának meghatározásával fejeztük ki számszerűen.

A tárolási kísérlet mellett elvégeztük még az ún. stabilitás vizsgálatot is, mely jelenleg nemzetközileg elismert vizsgálat, s a minták hétnapos, 50 °C fokos tárolása alatt bekövetkező peroxidszám növekedéssel fejezhető ki.

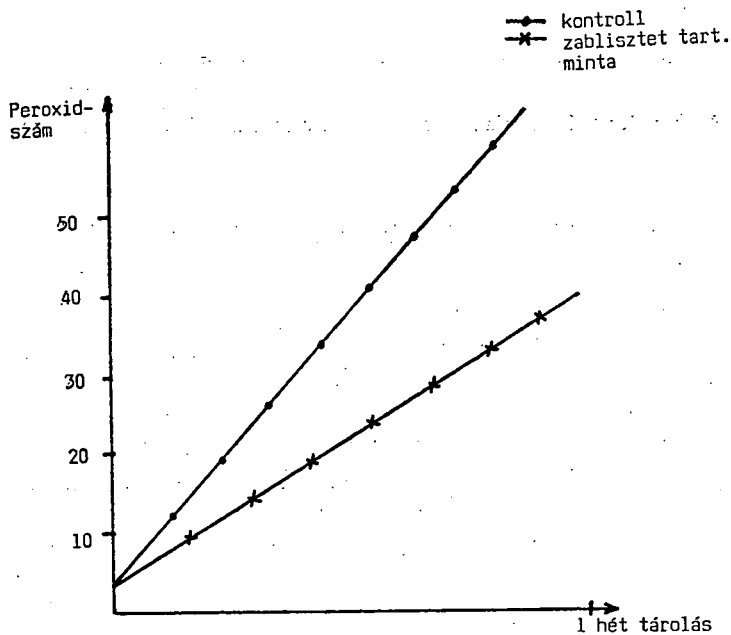
Vizsgálati adatainkat az alábbi ábrák szemléltetik:

Napraforgóolaj stabilitás vizsgálata: a kontroll minta peroxidszáma egy hét alatt jelentősen megnőtt. A zablisztet tartalmazó mintában ez a növekedés mintegy feleakkora. Ez jelentékeny antioxidáns hatást jelent.

Repceolaj-stabilitás vizsgálata: a kontroll mintában igen kicsi a peroxidszám-növekedés. A zablisztet tartalmazó minta peroxidszám-értéke gyakorlatilag válto-



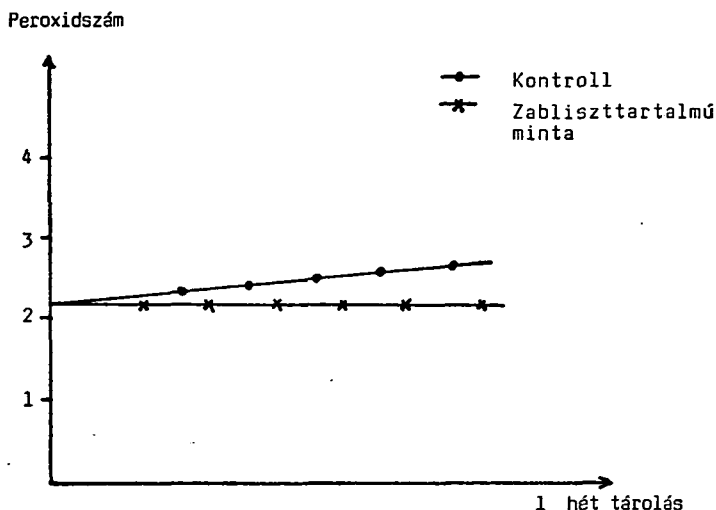
1. ábra. Peroxidszám alakulása repceolaj alapú mintákban 20 és 40 °C-on



2. ábra. Peroxidszám alakulása 1.hetes tárolás után (50 °C) napraforgóolajban

zatlan. Ez azt mutatja, hogy a zabban levő antioxidáns igen érzékeny, s jól reagál az avasodást iniciáló aktiváló anyaggal.

Napraforgóolaj tárolása 20 és 40 °C fokon kontroll és zablisztet tartalmazó mintáknál: a 20 °C-os mintáknál a kezdeti szakaszban a kontrollminta kedvezőbb peroxidszámot mutat, de igen fontos, hogy zabliszt esetében a peroxidszám növekedése az idő előrehaladtával csökkenő tendenciát mutat, s a 10. hét után alacsonyabb értékek mutatkoznak. 40 °C-on a zabliszt hatása igen pozitív a tárolás egész időtartama alatt, a peroxidszám-értékek jóval alacsonyabbak, mint a kontroll mintában, a 12. héten kb. a fele.

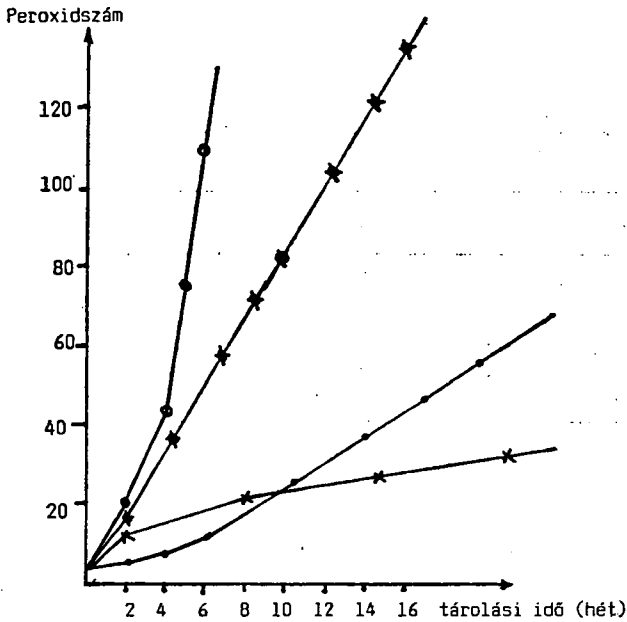


3. ábra. Peroxidszám alakulása 1 hetes tárolás után (50 °C) repceolajban

Repceolaj tárolása 20 és 40 °C-on kontroll és zablisztet tartalmazó mintáknál: itt a peroxidszám-értékek általában alacsonyabbak, melyet a stabilitás vizsgálat is igazolt. 20 °C-on kezdetben a zablisztet tartalmazó mintáé kisebb, a 8. héttől nem mutat növekvő jelleget. A kontroll mintáé a 6. héttől kisebb, de enyhe emelkedő jelleggel. Az eltérés a tárolás teljes szakaszát tekintve nem szignifikáns. 40 °C-on igen figyelemre méltó a változás: az első két hétben alig mutatkozik növekedés, majd a kontroll mintában rohamos növekedés észlelhető, míg a zablisztet tartalmazó minta peroxidszáma enyhe emelkedés után a 10. héttől stabilisnak mutatkozik.

Tárolási kísérleteink eredményeit összegezve, a zabliszt adagolása előnyösen befolyásolta mindkét zsiradék stabilitását. Bár ez a hatás a konkrét peroxidszámokat illetően pregnánsan a 40 °C-os tárolásnál jelentkezik, mindenképpen előnyösnek tekinthető jelenléte, mivel a nyári időszak hőmérsékletét, illetve a keveréktakarmánygyártás körülményeit tekintve, számolnunk kell olyan időtartammal, amely alatt a hőmérséklet nagyobb, mint 20 °C. Ily módon a lehetséges reakciók sebessége felgyorsulhat, mely az avasodásnál fellépő láncreakció esetén azután determinálólólag hat a zsiradék romlására, illetve a keveréktakarmány avasodására.

- kontroll, 40°C
- kontroll, 20°C
- zabliszttart.minta, 40°C
- ✱ zabliszttart.minta, 20°C



4. ábra. Peroxidszám alakulása napraforgóolaj alapú mintákban 20 és 40 °C-on

2. FLAVONOID VEGYÜLETEK AZONOSÍTÁSA

A zablisztben található flavonoid-típusú antioxidáns hatású anyagokat az alábbi módszerekkel próbáltuk azonosítani irodalmi adatokkal történő összevetéssel.

A zablisztet petroléteres többszöri extrahálás után metilalkohollal kezeltük. Halványsárga színű oldatot nyertünk. Az oldatot bepárolva, absz. etilalkoholban oldottuk az extrahált anyag egy részét, míg a nem oldódó komponenseket újra metilalkoholos oldatba vittük. A két oldatot fotometráltuk 400—210 nanométer határok között. Mindkét oldatnál több maximumot és inflexiós pontot kaptunk, amelyek az azonosításra nem voltak alkalmasak. Ezért először kromatográfias úton választottuk szét a keveréket.

Kromatográfias elválasztást az eredeti metanolos oldatból végeztünk: egy mintát desztillált vízzel, egy másikat 0,1 n sósavval futtattunk. Mindkét esetben a startpontban sárga folt maradt, s az oldószerfrontnál barna folt keletkezett. A kromatogramokat UV-fényben (266 nanométer) kiértékelve, a startpont körül a sósavas futtatásnál kékeszöld, a vizes kromatogramnál kék fluoreszcencia jelentkezett. A vizes kromatogram barna foltja kék, a sósavasé barnás színnel fluoreszkált. Összesen 6 foltot sikerült szétválasztani mindkét futtatószerrel, azonos R_f értékkel.

Irodalmi adatok alapján a vizes futtatószerben mutatott csekély R_f érték flavon-származékok jelenlétére mutat, míg a barna, nagy R_f értékű folt flavanonokat jelez. A sósavas futtatóval nyert barna folt ugyancsak flavonokra utal.

A flavonok jelenlétét mutatta az a kvalitatív reakció is, melyet az etanolos mintával eszközöltünk: sósavval megsavanyítva fémmagnézium jelenlétében piros elszíneződés jeletnkezett.

Az egyes foltok spektrumát oldószeres leoldás után újra felvettük. A mérési adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

1. TÁBLÁZAT

Zsírtalanított zablisztből extrahált és kromatográfiásan szétválasztott flavonoidvegyületek spektrumadatai

Sorszám	Oldószer	max. értékek, nm	Feltételezett vegyülettípus
1.	Metilalkohol	336, 308, 272	flavon
2.	Metilalkohol	312, 272, 218	flavanon
3.	Metilalkohol	308, 270	flavon
4.	Etilalkohol, absz.	340, 280	flavon
5.	Etilalkohol, absz.	325, 273	flavon
6.	Etilalkohol, absz.	348, 280	flavon

A spektrum- és kromatográfiás adatokat a rendelkezésre álló irodalmi adatokkal összevetve butin (7, 3', 4'-trihidroxi-flavanon), dihidrorobinetin (3, 7, 3', 4', 5'-penta-hidroxi-flavanol), baicalein (5, 6, 7-trihidroxi-flavon), scutellarein (5, 6, 7, 4'-tetra-hidroxi-flavon), vitexin (5, 7, 4'-trihidroxi-6-C-glikozil-flavanon) és luteolin (5, 7, 3', 4'-tetrahidroxi-flavon) található. A vegyületek közül a szabad orto-dihidroxi-csoporttal rendelkezők antioxidáns hatással bírnak, mivel a hidroxilcsoportok két hidrogén-atomja könnyen lehasad-reverzibilis jelleggel.

3. ÖSSZEFOGLALÁS

A tárolási kísérletek alapján egyértelműen megállapítást nyert, hogy a zab flavonoid vegyületei közül egyesek zsírantioxidáns tulajdonságot mutatnak. Mivel a zabliszt közvetlen felhasználható takarmányozásra, felhasználásával természetes antioxidáns hatást is tudunk így elérni.

Az antioxidáns hatás mértéke az egyéb anyagok minőségétől és a tárolás körülményeitől függ.

FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Harborne, J. B., Mabry, T. J., Mabry, H.: The flavonoids, Chapman and Hall, London, 1975.
2. Geissmann, T. A.: The chemistry of flavonoid compounds, Pergamon, Press, Oxford, 1962.
3. Perédi, J.: Olaj, szappan, kozmetika, 23, 14—18, 1974.
4. Mabry, T. J., Markham, K. R., Thomas, M. B.: The systematic identification of flavonoids, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970.

INHIBITORY ACTION OF NATURAL ANTIOXIDANTS OF THE OAT FLAVONOID TYPE ON FAT OXIDATION

E. Gábor

Storage experiments were performed with sunflower oil and with rape oil, in the presence of oat flour and on control samples. It was found that less oxidation of the plant oils occurred in the samples containing oat flour. A methanolic extract was prepared from defatted oat flour, and attempts were made to identify the components by means of chromatographic separation and spectrum recording, with comparison with literature data. A number of flavonoid compounds were found in this way, some of them displaying antioxidant action. Through the addition of natural fat antioxidants to oat flour feedstuffs, therefore, the rancidification process can also be delayed.

DIE OXIDATION IN FETTEN HINDERNDE WIRKUNG DER NATÜRLICHEN ANTIOXYDANT VON FLAVONOID-TYP DES HAFERS

Gábor, E.

Wir führten Lagerungsexperimente mit Sonnenblumen- und Rübsenöl in Gegenwart von Hafermehl und an Kontrollmustern. Wir stellten fest, daß die Oxidationsveränderungen der Pflanzenöle in geringerem Maße in den Mustern, die Hafermehl enthielten, erfolgte.

Aus dem entfetteten Hafermehl machten wir einen Metanolextrakt, und versuchten die Komponenten durch chromatographische Trennung, dann durch Spektromaufnahme zu identifizieren und mit den Angaben der Fachliteratur zu vergleichen. So fanden wir mehrere Flavonoidverbindungen, unter denen auch solche vorkamen, die Antioxydantwirkung vorzeigten. Also wenn Hafermehl in die Futter gemischt wird, kann es als natürliche Fett-antioxydant verwendet werden, und das Ranzwerden zurückhalten.

ВЛИЯНИЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ФЛАВОНОИДНОГО ТИПА ОВСА, ПРЕПЯТСТВУЮЩИХ ОКИСЛЕНИЮ ЖИРА

Эржебет Габор

Мы привели эксперименты по хранению подсолнечного масла, рапсового масла в присутствии овсяной муки и на контрольных образцах. Мы установили, что окислительное преобразование растительных масел в образцах с содержанием овсяной муки происходило в меньшей степени.

Из обезжиренной овсяной муки мы приготовили метанольный экистракт, а компонент с помощью хроматографического разделения и последующего спектрального снимка пытались идентифицировать с сопоставленными данными специальной литературы.

Таким способом мы нашли несколько флавоноидных соединений, среди которых имеются и обладающие антиокислительным действием.

Следовательно, смешением овсяной муки с кормами мы одновременно можем использовать естественные антиокислители жира для препятствия прогоркания.