

Oljna pogača navadnega rička (*Camelina sativa* (L.) Crantz) – neizkoriščeni vir fenolnih spojin

Petra TERPINC¹, Helena ABRAMOVIČ²

Received December 23, 2015; accepted January 04, 2016.

Delo je prispelo 23. decembra 2015, sprejeto 04. januarja 2016.

IZVLEČEK

Delo zajema celovito študijo fenolnih spojin, njihovo zastopanost in identifikacijo v preostankih po stiskanju olja iz semen navadnega rička slovenskega porekla, to je v oljni pogači. Poleg tega poda rezultate določitve njihove učinkovitosti z metodami, ki vključujejo različne mehanizme antioksidativnega delovanja. Izkazalo se je, da se po stiskanju olja večina fenolnih spojin akumulira v pogači. Potrjena je bila prisotnost številnih antioksidantov: sinapina, 4-vinilgvajakola, 4-vinilkatehola, 4-vinilfenola, 4-vinilsiringola, elagne kisline, protokatehulne kisline, *p*-hidroksibenzojske kisline, sinapinske kisline, salicilne kisline, katehina, kvercetina in kvercetin glukozida. Izvlečki pogače so pokazali dobro redukcijsko moč in sposobnost lovljenja radikalov. Toplotna obdelava semen vpliva na količino prostih fenolnih spojin, topnih konjugatov in netopno vezanih fenolov, kot tudi na antioksidativno učinkovitost posameznih frakcij. Tudi primerjava z ostalimi oljnicami in sintetičnim antioksidantom opravičuje smotrnost uporabe ričkove pogače v živilski industriji.

Ključne besede: navadni riček (*Camelina sativa* (L.) Crantz), oljna pogača, antioksidativno delovanje, fenolne spojine

ABSTRACT

CAMELINA (*Camelina sativa* (L.) Crantz) OILCAKE – UNTAPPED RESOURCE OF PHENOLIC COMPOUNDS

The work includes a comprehensive study of phenolic compounds, their occurrence and identification in the residues after pressing of the oil from camelina seeds of Slovenian origin, i.e. oilcake. In addition, the efficiencies of antioxidant determinations using different methods according to different mechanisms are presented. These data demonstrate that almost all of the phenolic compounds in these seeds remain in the seed oilcake. The following antioxidants were confirmed: sinapine, 4-vinylphenol, 4-vinylguaiacol, 4-vinylsyringol, 4-vinylcatechol, ellagic acid, protocatechuic acid, *p*-hydroxybenzoic acid, sinapic acid, salicylic acid, catechin, quercetin and quercetin glucoside. The oilcake has high reducing power and radical scavenging activity. Heat treatment of seeds affects the amount of free, soluble and insoluble bound phenolic compounds as well as antioxidant capacity of individual fractions. Potential applications of camelina oilcake in the food industry are further justified by comparisons with other oilcakes and synthetic antioxidant.

Key words: Camelina (*Camelina sativa* (L.) Crantz), oilcake, antioxidant activity, phenolic compound

1 UVOD

Navadni riček (*Camelina sativa* (L.) Crantz), je oljnica, ki je na Koroškem znana z imenom toter (beseda izhaja iz nemškega izraza Dotter). Arheološke raziskave so potrdile, da so ga že v bronasti in železni dobi na območjih ob Severnem morju in ob Renu uporabljali za pripravo kašnatih jedi in kruha. Po sporadični gojitvi značilni za

srednji vek, se je navadni riček v 20. stoletju razširil po deželah Evrope, kjer so iz semen pridobivali olje, proteinsko bogate oljne pogače pa so uporabljali za krmo živali (Zubr, 1997; Zubr, 2003a). Slovenija je ena redkih držav, kjer se je tradicionalna pridelava rička ohranila do danes, sejejo ga na Koroškem, medtem ko je drugod po

¹ asist. dr., Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, e-mail: petra.terpinc@bf.uni-lj.si

² izr. prof. dr., Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, e-mail: helena.abramovic@bf.uni-lj.si

Sloveniji skoraj neznan. Zaradi specifične prehranske vrednosti (velika vsebnost večkrat nenasičenih maščobnih kislin, prisotnost esencialnih in n-3 maščobnih kislin) se zanimanje za to alternativno oljnico v deželah Severne Evrope in Severne Amerike zadnja leta povečuje. Izsledki raziskav, ki so bile na olju in oljnih pogačah rička opravljene v Sloveniji (Abramovič in Abram, 2005; Abramovič in sod., 2007; Hrastar in sod., 2009; Hrastar in sod., 2011a; Hrastar in sod., 2011b; Hrastar in sod., 2013, Terpinc in sod., 2011a; Terpinc in sod., 2012a; Terpinc in sod., 2012b), opravičujejo potrebo po njegovih večji prepoznavnosti tudi na domačih tleh. Fenolne spojine, ki jih pridobimo iz semen, pogače in olja navadnega rička, bi se namreč lahko uporabile v živilski industriji za razvoj novih ter izboljšanje varnosti in kakovosti že obstoječih izdelkov. Posebno pozornost zasluži pogača, ki kot preostanek pri stiskanju olja predstavlja zanimiv in poceni naravni vir antioksidantov.

Navadni riček spada v družino križnic (Brassicaceae); ločimo ozimne in jare sorte (Zubr, 1997). Značilni so majhni rumeni cvetovi (približno 5 mm v premeru), plodovi hruškaste oblike vsebujejo več drobnih, rumeno rdečkastih semen, prevladuje samooprašitev (Schuster in Friedt, 1998). Semena vsebujejo med 35 in 45 ut. % olja. Viri navajajo, da je pridelek ričkovega olja na hektar do 907 litrov, kar je več kot pri sončnici in soji (Moser, 2010). Delež surovih proteinov v semenih navadnega rička je od 25 do 45 %, delež surovih vlaknin pa okoli 10 %. Kakovost semen je odvisna tako od sorte, kot tudi od rastnih razmer (Zubr, 2003b). Oljnica najbolje uspeva v zmernem podnebju, a dobro prenaša tudi sušo in nizke temperature. Ker je rastlina nezahtevna glede tal ter odporna na številne insekte, njeno gojenje ne zahteva visokih stroškov za gnojila in pesticide (Zubr, 2003b). Raziskave so potrdile, da je navadni riček primeren tudi za ekološko pridelavo (Kirkhus in sod., 2013).

Ričkovo ali totrovo olje je rumeno oranžne barve, značilnega vonja in okusa. Tradicionalno ga pridobivajo iz zmletih semen, ki jih pred stiskanjem zmešajo z vodo in toplotno obdelajo pri temperaturi do 90 °C. Zanimanje za ričkovo olje je posledica njegove specifične sestave. Vsebuje 7-14 % nasičenih, 26-41 % enkrat nenasičenih ter kar 46-64 % večkrat nenasičenih maščobnih kislin.

Med nasičenimi maščobnimi kislinami prevladujeta palmitinska in stearinska kislina (Zubr, 1997). Uživanje ričkovega olja, kjer linolna kislina (LA; 18:2n – 6) predstavlja približno 15 %, α -linolenska kislina (ALA; 18:3n – 3) pa do 40 % vseh maščobnih kislin, pomembno prispeva k manjšemu razmerju med n-6 in n-3 maščobami v prehrani. Naslednja posebnost tega olja je relativno velika vsebnost gondojske kisline (20:1n-9) (Zubr in Matthäus, 2002). Olje navadnega rička je torej pomemben vir tako esencialnih nenasičenih (LA, ALA) kot n-3 maščobnih kislin (ALA) (Zubr in Matthäus, 2002).

Olje navadnega rička se je tradicionalno uporabljalo kot domače zdravilo. Kot splošno krepilno sredstvo so ga predpisovali pri težavah zaradi rane na želodcu in dvanajsterniku, prav tako pa tudi pri raznih vnetjih ter za oskrbo opeklin in ran (Rode, 2001). Svoje mesto je navadni riček našel celo v proizvodnji biogoriv, mil, barv in lakov (Zubr, 1997; Moser, 2010). Specifični dermatološki učinki večkrat nenasičenih maščobnih kislin pa omogočajo uporabo tega olja tudi v farmacevtski in kozmetični industriji kot sestavni del raznih olj, krem in losjonov (Schuster in Friedt, 1998; Zubr, 1997). Ričkovo olje se je ob uporabi zmerne temperature izkazalo kot primerno za kuhanje, pečenje, cvrenje, poskusno so ga uporabili tudi za izdelavo raznih namazov, solatnih prelivov, majonez, sladoleda (Zubr, 1997). Pri pripravi hrane, predvsem pa kot naravno ljudsko zdravilo ga nekateri domačini na Koroškem uporabljajo še danes.

Abramovič in Abram (2005) sta ugotavljali vpliv razmer skladiščenja na potek oksidacije ričkovega olja slovenskega izvora. Stopnjo primarnih oksidacijskih produktov sta spremljali s peroksidnim, stopnjo sekundarnih produktov oksidacije pa z anizidinskim številom. Izkazalo se je, da je ričkovo olje dokaj stabilno.

Naslednji poskus (Hrastar in sod., 2011a), ki je vključeval vzorce navadnega rička treh zaporednih sezon, je pokazal, da semena navadnega rička iz različnih lokacij Koroške vsebujejo 29 – 40 ut. % olja, medtem ko so avtorji v semenih potrdili tudi veliko vsebnost glukozinolatov, ki neugodno vplivajo na razvoj rakastih celic (Hayes in sod., 2008). Na podlagi dobljenih vrednosti za jodno in peroksidno število ter vsebnost prostih maščobnih

kislin, so avtorji zaključili, da se ričkovo olje lahko uporablja za najrazličnejše prehranske namene. Analizirano ričkovo olje je bilo nadalje izredno bogato z esencialno n-3 α -linolensko kislino (33,3 - 37,7 %) in γ -tokoferolom (532-798 mg/kg).

Glavni namen gojenja navadnega rička je olje. Pogača je preostanek semen po stiskanju olja. Ker je bogata s proteini, se uporablja za krmo domačih živali, predvsem perutnine (Zubr, 1997; Zubr, 2003b). V omejenih količinah se lahko dodaja krmi

prašičev in prežvekovalcev; omejujoč dejavnik so prisotni glukozinolati (15-20 μ mol/g pogače) (Schuster in Friedt, 1998; Zubr, 1997). Oljna pogača ima ugodno sestavo maščobnih kislin; izkazala se je kot pomemben vir vitaminov, mineralov in antioksidantov (Zubr, 2010; Matthäus, 2002).

Prispevek povzema rezultate raziskav, ki so bile opravljene na oljnih pogačah navadnega rička slovenskega porekla.

2 OLJNA POGAČA NAVADNEGA RIČKA – MOŽNOSTI APLIKACIJE NA PODLAGI DOSEDANJIH RAZISKAV

V okviru svoje raziskave so Terpinč in sod. (2012b) želeli ovrednotiti antioksidativni potencial pogače navadnega rička in pokazati, da je le-ta pomemben vir spojin z antioksidativno učinkovitostjo. Fenolne spojine so pridobili iz izbranih vzorcev s pomočjo ekstrakcije ob uporabi 80 % (v/v) metanola. Vsebnost skupnih fenolnih spojin so izrazili kot ekvivalent klorogenske kisline (KK) in ugotovili, da med stiskanjem olja večina fenolnih spojin preostane v pogači (1666 mg KK/100 g). Nekoliko manjše vrednosti, ki so jih določili v semenih, potrjujejo, da prisotnost vode in visoka temperatura med praženjem semen pospešita sprostitvev fenolnih spojin iz vezanih oblik. S kvalitativno LC-MS analizo fenolnih spojin so določili zastopanosti le-teh v posameznih metanolnih izvlečkih pogače navadnega rička. Potrjena je bila prisotnost različnih pomembnih spojin.

Katehin in kvercetin sta v naravi precej razširjena flavonoida, ki se ponašata z antimikrobno, antikarcinogeno in antitumorigeno aktivnostjo (Rice-Evans in sod., 1996). O prisotnosti kvercetina v listih navadnega rička so pisali že Onyilagha in sod. (2003), medtem ko so o pomembnem antioksidativnem doprinosu flavonolov v pogači, zlasti kvercetin glikozidov, nekaj let kasneje poročali tudi Salminen in sod. (2006). Kot je pokazala analiza slovenskih vzorcev, se tako katehin, kot tudi kvercetin in kvercetin glukozid nahajajo v pogači, medtem ko je bilo v olju moč zaznati le manjše deleže katehina in kvercetina. Vsebnost slednjih dveh je bila v pogači večja kot v semenih, kar kaže na to,

da je med praženjem prišlo do njune sprostitve iz konjugiranih in netopno vezanih oblik.

Med fenolnimi kislinami so avtorji (Terpinč in sod., 2012b) v izvlečkih pogače navadnega rička uspešno identificirali tri hidroksibenzojske (protokatehulna, *p*-hidroksibenzojska in salicilna kislina) in eno hidroksicimetno kislino (sinapinska kislina). Slednja je bila že pred leti razglašena za enega najpomembnejših antioksidantov pogače navadnega rička (Salminen in sod., 2006). Med fenolnimi kislinami se je v olje prenesla v manjši meri le sinapinska kislina, medtem ko je bila prisotnost salicilne in *p*-hidroksibenzojske kisline skorajda zanemarljiva, protokatehulna pa celo pod pragom detekcije. Količina slednje je v pogači glede na semena precej večja, tudi zastopanost *p*-hidroksibenzojske in salicilne kisline je bila večja v pogači kot v semenih, kar nakazuje, da so visoke temperature omogočile omenjenim spojinam sprostitvev iz vezanih oblik. Naslednji pomembni antioksidant, ki so ga uspešno identificirali v izvlečkih omenjene oljnice slovenskega porekla, je elagna kislina, ki ima v svoji strukturi štiri hidroksilne skupine, kar ji vsekakor omogoča velik potencial za lovljenje prostih radikalov (Hayes in sod., 2009). Med stiskanjem se le v manjši meri prenese v olje, v večji meri pa ostane v pogači. Sinapin je ester sinapinske kisline in holina, njegova prisotnost v pogači navadnega rička pa je bila potrjena že pred leti (Matthäus in Zubr, 2000; Salminen in sod., 2006). V raziskavi slovenskih vzorcev so ugotovili, da je vsebnost sinapina v pogači in semenih praktično enaka, medtem ko v olje ne prehaja, kar je v skladu tudi z drugimi publikacijami (Matthäus in Zubr, 2000). Zadnjo

skupino uspešno identificiranih fenolnih spojin predstavljajo 4-vinil derivati hidroksicimetnih kislin (4-vinilgvajakol, 4-vinilkatehol, 4-vinilfenol, 4-vinilsiringol), ki se prav vsi ponašajo s pomembnimi antioksidativnimi lastnostmi (Terpinc in sod., 2011b).

Antioksidanti se razlikujejo tako po kemijskih kot fizikalnih lastnostih in delujejo na različne načine - kot reducirajoči dejavniki, lovilci prostih radikalov in/ali kelatorji kovin. V opravljeni raziskavi (Terpinc in sod., 2012b) se je izkazalo, da so fenolne spojine prisotne v izvlečku iz pogače slabši reducenti kot tiste v izvlečkih semen in olja, medtem ko so najuspešnejši lovilci radikalov prisotni v pogači. Metoda beljenja β -karotena se od ostalih analiznih metod razlikuje po tem, da reakcija med antioksidantom in radikalom poteka v sistemu emulzije linolne kisline v vodi. Ta metoda predstavlja enega bolj realnih medijev, saj so živila pogosto heterogeni koloidni sistemi. Kot najučinkovitejši se je izkazal izvleček iz olja. Glede na majhno število identificiranih spojin v olju ter na njihov majhen delež, Terpinc in sod. (2012b) predvidevajo, da so sodelovale zlasti neidentificirane in nekvantificirane fenolne spojine. Olje je namreč nepolaren medij in kot tak se vanj med stiskanjem semen prenesejo zlasti manj polarne spojine. Kot je splošno znano, se polarni antioksidanti zadržujejo v vodni fazi emulzije, zaradi česar so v oljni fazi slabše zastopani in tako posledično manj učinkoviti v zaščiti linolne kisline. Pravilnik o aditivih za živila (2010) omejuje uporabo sintetičnih antioksidantov, kot je butilirani hidroksitoluen (BHT), na 100 ppm. Kot se je izkazalo, so fenolne spojine v izvlečku iz olja izjemno učinkovite že pri precej manjši koncentraciji (30 ppm). Sposobnost vezave kovinskih ionov je naslednji način delovanja antioksidantov. Kot je znano, kovinski ioni katalizirajo verižno radikalsko reakcijo lipidne oksidacije, ki vodi v kvar živil (Andjelković in sod., 2006). Rezultati opravljene analize (Terpinc in sod., 2012b) so pokazali, da je za fenole iz pogače in semen značilna znatno manjša aktivnost kot jo ima izvleček iz olja s skoraj absolutno sposobnostjo keliranja kovinskih ionov.

Opravljena je bila tudi študija primerjave pogače navadnega rička z izvlečki pogač nekaterih drugih oljnic in sintetičnim antioksidantom BHT (Terpinc in sod., 2012a). Izsledki raziskave so pokazali, da

vsebuje pogača navadnega rička več fenolov kot pogača oljne ogrščice (*Brassica napus* L. var. *napus*) in lanu (*Linum usitatissimum* L.), vendar manj kot bela gorjušica (*Sinapis alba* L.), katero je kot najbogatejši vir med naštetimi razglasil že Matthäus (2002). Nadalje so avtorji z metodo določitve redukcijske sposobnosti ugotovili, da so spojine, ki se nahajajo v pogači navadnega rička, boljši reducenti od tistih v beli gorjušici, medtem ko sta se oljna ogrščica in lan izkazala bolje. DPPH test je pokazal, da je izvleček navadnega rička primerljiv z izvlečki nekaterih drugih oljnic in učinkovitejši od BHT. Rezultati določitve sposobnosti keliranja so pokazali, da imajo fenolne spojine ekstrahirane iz navadnega rička boljšo sposobnost vezave kovinskih ionov od izvlečkov oljne ogrščice in bele gorjušice, medtem ko se je kot najučinkovitejši izkazal izvleček iz pogače lanu. V sistemu emulgirane linolne kisline v vodi in β -karotena so se antioksidanti prisotni v izvlečku pogače navadnega rička med vsemi testiranimi oljnicami izkazali kot najučinkovitejši, boljši od navadnega rička je bil le nepolarni BHT. Med začetno fazo oksidacije nenasičenih maščobnih kislin pride v maščobnokislinski verigi do premestitve dvojne vezi in nastanka konjugiranega sistema, ki absorbira svetlobo pri 234 nm. Vpliv dodanih metanolnih izvlečkov iz pogač testiranih oljnic oz. BHT na tvorbo konjugiranih dienov (primarnih produktov oksidacije) in trienov (sekundarnih produktov oksidacije) so avtorji omenjene raziskave (Terpinc in sod., 2012a) spremljali v olju barvilnega rumenika, žafranike (*Carthamus tinctorius* L.), ki so ga inkubirali pri temperaturi 50 °C. Salminen in sod. (2006) so ugotovili, da je izvleček iz pogače navadnega rička učinkovit antioksidant tako v preprečevanju proteinske kot lipidne oksidacije. Rezultati raziskave slovenskih vzorcev so potrdili, da je nastanek konjugiranih dienov in trienov v olju ob prisotnosti izvlečka pogače navadnega rička omiljen v primerjavi s kontrolo (olje brez dodatka antioksidantov), primerljiv s preostalimi izvlečki, vendar obsežnejši v primerjavi z BHT. Pri tem je potrebno upoštevati, da je bila koncentracija dodanih izvlečkov znatno pod dovoljeno za sintetične antioksidante v živilski industriji. Polifenoli so resda glavna komponenta rastlin z antioksidativnimi lastnostmi, a vsekakor ne edina (vitamin C, vitamin E, karotenoidi, itd.) (Moure in sod., 2001). Še več, celo vzorci s podobno koncentracijo skupnih fenolnih spojin neredko

izražajo povsem različen antioksidativni potencial, ki ga med drugim lahko pripišemo tudi medsebojnemu delovanju antioksidantov ter vplivu medija na reaktivnost antioksidanta.

Fenolne spojine v rastlinski celici ne obstajajo le v prosti obliki (Huang in sod., 2009). T.i. netopno vezane fenolne spojine so sestavni del celične stene, kjer so običajno vezane na kompleksne ogljikove spojine kot sta lignin in arabinosilan (Adom in Liu, 2002). Druge se nahajajo v vakuolah, kjer so povezane z različnimi sladkorji, alkoholi, organskimi kisljinami in drugimi fenolnimi spojinami. To skupino pojmujejo topni konjugati (Liyana-Pathirana in Shahidi, 2006). Z ustrezno predpripravo semen (toplotna obdelava, mletje in razmastitev) in izbranim ekstrakcijskim postopkom (80 % metanol (v/v) ter alkalna hidroliza) lahko pridobimo posamezne frakcije fenolnih spojin. Izkazalo se je, da so fenolne spojine v razmaščenih zmletih semenih (v pogači) navadnega rička prisotne kot proste, kot topni konjugati in kot netopno vezane (Terpinc in sod., 2011a). Najmanjši delež so predstavljale ravno proste fenolne spojine. To pomeni, da se večina fenolnih spojin ne ekstrahira že s samim metanolom, ampak je za to potrebna hidroliza, ki omogoči ustrezno cepitev vezi. Raziskovalci so izvedli alkalno hidrolizo, ki je v primerjavi s kislinsko ali encimsko hidrolizo pogosteje uporabljena. Praženje pri višjih temperaturah je znatno povečalo vsebnost prostih fenolov. Temperatura je vplivala tudi na dobiti topnih konjugatov, ki so bili v pogači toplotno netretiranih semen navadnega rička slabše zastopani od fenolov vezanih na celično steno. Tako je bilo mogoče ugotoviti, da je bilo za sprostitev slednjih in cepitve vezi v topnih konjugatih potrebno praženje pri 160 °C, medtem ko je prišlo do sprostitve topnih konjugatov kot takih že pri nižjih temperaturah. Hkrati je potekala tudi študija vpliva različnih načinov predpriprave semen na vsebnost skupnih flavonoidov, izraženih kot ekvivalent rutina. Dvig temperature praženja je pozitivno vplival na vsebnost prostih flavonoidov v pogači; optimalna temperatura je tako znašala 160 °C, medtem ko so bile za sprostitev netopno vezane frakcije primernejše nižje temperature (80 °C). Za cepitev vezi v tej frakciji pa temperatura nad 120 °C.

Izsledki proučevanja vpliva razmer predpriprave semen na vsebnost najbolj zastopanih fenolnih spojin v posameznih frakcijah so pokazali, da se skoraj ves sinapin nahaja v prosti obliki in sicer največ v pogači po praženju semen pri 160 °C. Večina protokatehulne kisline je vezana kot sestavni del celične stene, njena vsebnost v izvlečkih je naraščala s temperaturo toplotne obdelave. 4-vinilsiringol je bil med vsemi dekarboksilacijskimi produkti hidroksicimetnih kislin daleč najbolj zastopan, kot prost je dosegel maksimalno vrednost v izvlečku pogače po obdelavi pri 160°C. Prosta frakcija 4-vinilkatehola je s praženjem naraščala in v nasprotju s stanjem v toplotno neobdelanih semenih prevladala nad vezano obliko.

V okviru iste raziskave (Terpinc in sod., 2011a) so proučili tudi antioksidativne lastnosti fenolnih spojin, ki so prisotne kot proste, zaestrene ali netopno vezane. Rezultati so pokazali, da, neodvisno od toplotne obdelave, posedujejo največji redukcijski potencial tisti fenoli, ki so sestavni del celične stene, medtem ko so najmanj učinkoviti tisti, ki tvorijo topne konjugate. Ugotovili so, da dosežejo fenolne spojine, ki so prisotne kot proste oz. netopno vezane, maksimalno redukcijsko moč, če semena predhodno obdelamo pri 120 °C, medtem, ko se je za topne konjugate izkazalo, da so kot reducenti najučinkovitejši, če semen ne pražimo. Nadalje so ugotovili, da temperatura toplotne obdelave močno zaznamuje tudi sposobnost lovljenja DPPH' radikalov, pri čemer je najboljšo učinkovitost pokazala frakcija prostih fenolov, kot optimalna pa se je izkazala temperatura praženja 120 °C. Kot so zapisali že Daglia in sod. (2000), je antioksidativna aktivnost odvisna od razgradnje obstoječih fenolnih spojin ter na drugi strani od uspešne tvorbe novih spojin z antioksidativno učinkovitostjo, predvsem produktov Maillardove reakcije, kadar so semena podvržena intenzivnejši toplotni obdelavi. V emulziji so se kot najslabši antioksidanti izkazale fenolne spojine, ki so prisotne kot topni konjugati, medtem ko so bili najučinkovitejši zoper alkilperoksilne radikale tisti fenoli, ki se v preiskovanem rastlinskem matriksu nahajajo v netopno vezani obliki. Nasprotno pa so se prosti fenoli izkazali za najučinkovitejše kelatorje. Frakcija topnih konjugatov v izvlečku iz pogače tako praženih kot nepraženih semen ni izkazala aktivnosti. Ker pa je praženje semen

pogosto neizogibno tako zaradi nastanka zelene arome, barve, teksture, kot tudi povečane hranilne vrednosti, so avtorji kot sprejemljivo izbiro

priporočili toplotno obdelavo pri 80 °C, saj je pri omenjenih pogojih obseg razpada kelatorjev najmanjši.



Slika 1: Oljna pogača navadnega rička (*Camelina sativa* (L.) Crantz)

3 ZAKLJUČKI

Tako določitev vsebnosti skupnih fenolov, kot tudi antioksidativni testi ter analize fenolnega profila potrjujejo, da se med stiskanjem olja iz semen večina fenolnih spojin ne prenese v olje, temveč preostane v pogači. V slednji je poleg 4-vinil derivatov in sinapina, potrjena prisotnost še drugih antioksidantov: elagne kisline, protokatehulne kisline, *p*-hidroksibenzojske kisline, sinapinske kisline, salicilne kisline, katehina, kvercetin in kvercetin glukozida. Slednje je dobrodošel podatek za živilsko industrijo, saj predstavlja pogača navadnega rička, ki je sicer stranski proizvod pri pridelavi omenjenega olja, izredno pomemben in poceni, a do sedaj neizkoriščen naravni vir antioksidantov. Še zlasti kot nadomestek za potencialno škodljive sintetične antioksidante. Različne razmere toplotne obdelave semen so

močno vplivale tako na vsebnost posameznih fenolnih spojin v posameznih frakcijah kot tudi na antioksidativne značilnosti izvlečkov iz pogače. Toplotno labilnejše spojine so med praženjem razpadle, hkrati pa se je povečala vsebnost drugih; slednje predvsem kot posledica sprostitve flavonoidov in ostalih fenolnih spojin iz strukturnih materialov celice. Raziskave opravljene na slovenskih vzorcih navadnega rička so nadalje pokazale, da je izbira temperaturnega režima pri toplotni obdelavi semen odvisna od zelenih antioksidativnih lastnosti izvlečkov iz pogače: 80°C za boljšo sposobnost keliranja kovinskih ionov in lovljenje prostih radikalov v emulgiranih sistemih, 120 °C pa v primeru potrebe po optimalni redukcijski sposobnosti in anti-radikalski aktivnosti v homogenem mediju.

4 VIRI

- Abramovič H., Abram V. 2005. Physico-chemical properties, composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil. *Food technology and biotechnology*, 43: 63-70
- Abramovič H., Butinar B., Nikolič V. 2007. Changes occurring in phenolic content, tocopherol composition and oxidative stability of *Camelina sativa* oil during storage. *Food chemistry*, 104: 903-909. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.12.044
- Adom K.K., Liu R.H. 2002. Antioxidant activity of grains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 6182-6187. DOI: 10.1021/jf0205099
- Andjelković M., Van Camp J., De Meulenaer B., Depaemelaere G., Socaciu C., Verloo M., Verhe R. 2006. Iron-chelation properties of phenolic acids bearing catechol and galloyl groups. *Food Chemistry*, 98: 23-31. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.044
- Daglia M., Papetti A., Gregotti C., Bertè F., Gazzani G. 2000. *In vitro* antioxidant and *ex vivo* protective activities of green and roasted coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 1449-1454. DOI: 10.1021/jf990510g
- Hayes J., Kelleher M., Eggleston I. 2008. The cancer chemopreventive actions of phytochemicals derived from glucosinolates. *European Journal of Nutrition*, 47: 73-88. DOI: 10.1007/s00394-008-2009-8
- Hayes J.E., Stepanyan V., Allen P., O'Grady M.N., O'Brien N.M., Kerry J.P. 2009. The effect of lutein, sesamol, ellagic acid and olive leaf extract on lipid oxidation and oxymyoglobin oxidation in bovine and porcine muscle model systems. *Meat Science*, 83: 201-208. DOI: 10.1016/j.meatsci.2009.04.019
- Hrastar R., Gams Petrišič M., Ogrinc N., Košir, I.J. 2009. Fatty acid and stable carbon isotope characterization of *Camelina sativa* oil: implications for authentication. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57: 579-585. DOI: 10.1021/jf8028144
- Hrastar R., Abramovič H., Košir I.J. 2011a. In situ quality evaluation of *Camelina sativa* landrace. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114: 343-351. DOI: 10.1002/ejlt.201100003
- Hrastar R., Cheong L. Z., Xu X., Jacobsen C., Nielsen Skall N., Leth Miller R., Košir, I.J. 2011b. Deodorization optimization of *Camelina sativa* oil: oxidative and sensory studies. *European journal of lipid science and technology*, 113: 513-521. DOI: 10.1002/ejlt.201000438
- Hrastar R., Terpinc P., Košir I. J., Abramovič H. 2013. Effect of deodorization of camelina (*Camelina sativa*) oil on its phenolic content and the radical scavenging effectiveness of its extracts. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61: 8098-8103. DOI: 10.1021/jf400309j
- Huang P.V., Maeda T., Miyatake K., Morita N. 2009. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of wheat graded flours by polishing method. *Food Research International*, 42: 185-190. DOI: 10.1016/j.foodres.2008.10.005
- Kirkhus B., Lundon A.R., Haugen J.E., Vogt G., Borge G.I., Henriksen B.I. 2013. Effects of environmental factors on edible oil quality of organically grown *Camelina sativa*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 3179-3185. DOI: 10.1021/jf304532u
- Liyana-Pathirana C.M., Shahidi F. 2006. Importance of insoluble-bound phenolics to antioxidant properties of wheat. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 1256-1264. DOI: 10.1021/jf052556h
- Matthäus B. 2002. Antioxidant activity of extracts obtained from residues of different oilseeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 3444-3452. DOI: 10.1021/jf011440s
- Matthäus B., Zubr J. 2000. Variability of specific components in *Camelina sativa* oilseed cakes. *Industrial Crops and Products*, 12: 9-18. DOI: 10.1016/S0926-6690(99)00040-0
- Moser B. R. 2010. Camelina (*Camelina sativa* L.) oil as a biofuels feedstock: Golden opportunity or false hope? *Lipid Technology*, 22: 270-273. DOI: 10.1002/lite.201000068
- Moure A., Cruz J.M., Franco D., Domínguez J.M., Sineiro J., Domínguez H., Núñez M.J., Parajo J.C. 2001. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 72: 145-171. DOI: 10.1016/S0308-8146(00)00223-5
- Onyilagha J., Bala A., Hallett R., Gruber M., Soroka J., Westcott N. 2003. Leaf flavonoids of the cruciferous species, *Camelina sativa*, *Crambe* spp., *Thlaspi arvense* and several other genera of the family Brassicaceae. *Biochemical Systematics and Ecology*, 31: 1309-1322. DOI: 10.1016/S0305-1978(03)00074-7
- Pravilnik o aditivih za živila. 2010. Uradni list Republike Slovenije, 100: 15516-15612
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of

- flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20: 933-956. DOI: 10.1016/0891-5849(95)02227-9
- Rode J. 2001. Tradicionalno domace zdravilo: navadni riček - *Camelina sativa* (L.) Crantz. *Herbika*, 40-42
- Salminen H., Estévez M., Kivikari R., Heinonen M. 2006. Inhibition of protein and lipid oxidation by rapeseed, camelina and soy meal in cooked pork meat patties. *European Food Research and Technology*, 223: 461-468. DOI: 10.1007/s00217-005-0225-5
- Schuster A., Friedt W. 1998. Glucosinolate content and composition as parameters of quality of *Camelina* seed. *Industrial Crops and Products*, 7: 297-302. DOI: 10.1016/S0926-6690(97)00061-7
- Terpinc P., Čeh B., Poklar Ulrih N., Abramovič H. 2012a. Studies of the correlation between antioxidant properties and the total phenolic content of different oil cake extracts. *Industrial Crops and Products*, 39: 210-217. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.02.023
- Terpinc P., Polak T., Makuc D., Poklar Ulrih N., Abramovič H. 2012b. The occurrence and characterisation of phenolic compounds in *Camelina sativa* seed, cake and oil. *Food Chemistry*, 131: 580-585. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.09.033
- Terpinc P., Polak T., Poklar Ulrih N., Abramovič H. 2011a. Effect of heat treatment of camelina (*Camelina sativa*) seeds on the antioxidant potential of their extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59: 8639-8645. DOI: 10.1021/jf2016072
- Terpinc P., Polak T., Šegatin N., Hanzlowsky A., Poklar Ulrih N., Abramovič H. 2011b. Antioxidant properties of 4-vinyl derivatives of hydroxycinnamic acids. *Food Chemistry*, 128: 62-69. DOI: 10.1016/j.foodchem.2011.02.077
- Zubr J. 1997. Oil-seed crop: *Camelina sativa*. *Industrial Crops and Products*, 6: 113-128. DOI: 10.1016/S0926-6690(96)00203-8
- Zubr J. 2003a. Dietary fatty acids and amino acids of *Camelina sativa* seed. *Journal of Food Quality*, 26: 451-462. DOI: 10.1111/j.1745-4557.2003.tb00260.x
- Zubr J. 2003b. Qualitative variation of *Camelina sativa* seed from different locations. *Industrial Crops and Products*, 17: 161-169. DOI: 10.1016/S0926-6690(02)00091-2
- Zubr J. 2010. Carbohydrates, vitamins and minerals of *Camelina sativa* seed. *Nutrition and Food Science*, 40: 523-531. DOI: 10.1108/00346651011077036
- Zubr J., Matthäus B. 2002. Effects of growth conditions on fatty acids and tocopherols in *Camelina sativa* oil. *Industrial Crops and Products*, 15: 155-162. DOI: 10.1016/S0926-6690(01)00106-6