

Vplyv extraktov z niektorých bylín a korenín na stabilitu repkového oleja

MÁRIA TAKÁCSOVÁ - KITTI KRISTIÁNOVÁ
- NGUYEN DAC VINH - DANG MINH NHAT

SÚHRN. Na štúdium antioxidačného účinku extraktov z bylín a korenín sme použili etanolový extrakt medovky, yzopu, zázvora, muškátového kvetu a koriandra, ktoré sme aplikovali do repkového oleja a skladovali v termostate pri teplote 60 °C počas 21 dní. Priebeh autooxidácie sme sledovali stanovením čísla kyslosti, peroxidového čísla, tiobarbiturového čísla a množstva konjugovaných diénov a triénov. Všetky použité extrakty z bylín a korenín mali antioxidačný účinok. Z hľadiska tvorby primárnych a sekundárnych produktov autooxidácie bol najúčinnnejší extrakt zázvora.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: antioxidanty, antioxidačná aktivita, koreniny, byliny, repkový olej

Lipidy sú dôležité zložky potravín, ktoré ovplyvňujú ich výživovú a senzorickú hodnotu. V lipidickom podiele potravín zaujímajú najvýznamnejšie miesto tuky a oleje. Z výživového hľadiska predstavujú zásobu veľmi koncentrovanej energie, pričom mnohé z nich obsahujú esenciálne výživové faktory - polynenasýtené mastné kyseliny [1]. Práve tieto esenciálne zložky podliehajú najviac oxidačným zmenám [2].

Počas výroby, spracovania, distribúcie a skladovania zhoršujú kvalitu potravín chemické a mikrobiálne procesy. Pri oxidácii lipidov sa z nich tvoria hydrogénperoxidy, ktoré sú schopné ďalšej oxidácie alebo rozkladu na sekundárne reakčné produkty. V mnohých prípadoch tieto zlúčeniny nežiaduco ovplyvňujú nutritívnu, senzorickú a hygienickú hodnotu [3]. Zároveň klesá zdravotná bezpečnosť potravín. Je známe, že hydrogénperoxidy poškadzujú DNA. Hydrogénperoxidy, epoxidy a ich rozkladné produkty pravdepodobne prispievajú k vzniku rakoviny [4]. K zhoršeniu kvality, ku ktorému prispieva aj bakteriálne a enzýmové kazenie, dochádza vplyvom

Doc. Ing. Mária TAKÁCSOVÁ, CSc., Ing. Kitti KRISTIÁNOVÁ, Ing. Nguyen Dac VINH, Ing. Dang Minh NHAT, Katedra sacharidov a konzervácie potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1.

oxidačného procesu, ktorý je iniciovaný a propagovaný atmosferickým kyslíkom.

Na ochranu potravín pred oxidáciou sa aplikujú antioxidanty. Dnešný konzument uprednostňuje výrobky na prírodnej báze, preto sa pozornosť obrátila na prírodné antioxidanty, ktoré okrem predĺženia trvanlivosti výroby chránia zdravie konzumenta pred chorobami spôsobenými nežiaducimi oxidačnými procesmi. V tele spôsobuje peroxidácia lipidov destabilizáciu a dezintegráciu bunkovej membrány, čo vedie k poškodeniu pečene, obličiek, ateroskleróze, starnutiu a náchylnosti k rakovine, ako aj k cukrovke [2,4,5].

Zdrojom prírodných antioxidantov je rastlinný materiál, napr. aj koreni-ny, ktoré sa už dávno používajú na zlepšenie senzorických vlastností potravín. V súčasnosti sa skúmajú koreniny a byliny [6,7] pre ich antioxidačné pôsobenie, čo je predmetom aj tejto práce.

Materiál a metódy

Na sledovanie antioxidačného účinku extraktov medovky, yzopu, zázvora, muškátového kvetu a koriandra sme použili nízkoerukový repkový olej „Raciol“ od firmy Palma-Tumys, a. s. Bratislava. Obsahuje veľké množstvo nenasýtených mastných kyselín a nepridáva sa do neho žiaden antioxidant. Skladovaním pri vyššej teplote sa rýchlo oxiduje, preto je výhodný na sledovanie antioxidačného účinku korenín [6].

Na prípravu extraktov medovky, yzopu, zázvora, muškátového kvetu a koriandra sme použili jemne zhomogenizovaný vysušený rastlinný materiál. Extrakty sme pripravili ako 10 % (hm.) roztok byliny, resp. koreniny v 96,6 %-nom etanole. Extrakcia prebiehala 2 dni pri teplote miestnosti v tme. Extrakty boli pridané do vzoriek oleja v koncentrácii 0,5 % (hm.). Vzorky sme skladovali 21 dní pri teplote 60 °C v termostate.

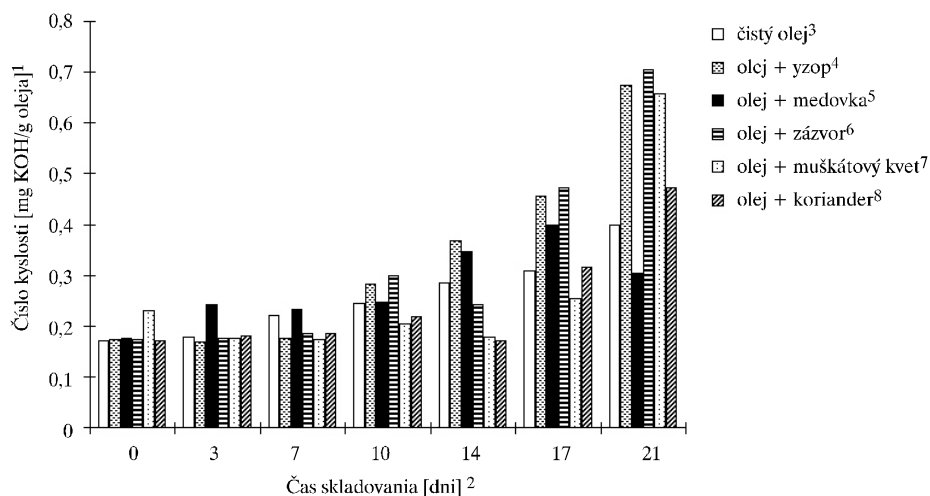
Pri analýze zmien lipidov sme použili nasledujúce metódy [8,9]:

- stanovenie čísla kyslosti (ČK) a peroxidového čísla (PČ) titračnou metódou,
- stanovenie oxidačných zmien lipidov spektrofotometricky v UV oblasti spektra v hexáne,
- stanovenie tiobarbiturového čísla (TBČ) spektrofotometricky priamou metódou pri 540 nm.

Výsledky a diskusia

Zmeny lipidov sme sledovali stanovením čísla kyslosti (ČK), peroxidového čísla (PČ), tiobarbiturového čísla (TBC) v priebehu 21-dňového skladovania a stanovením množstva oxidačných produktov lipidov spektrofotometricky v UV oblasti na začiatku a konci skladovania. Výsledky sú znázornené na obr. 1 až 5.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že charakter priebehu závislosti ČK od času skladovania (obr. 1) bol pre všetky vzorky s prídavkom extraktu, aj pre kontrolnú vzorku približne rovnaký: dochádzalo k zvyšovaniu množstva voľných mastných kyselín. Hodnoty čísla kyslosti v 0. deň skladovania boli takmer rovnaké ako kontrolnej vzorky - čistého oleja, až na vzorku s prídavkom muškátového kvetu. Postupne s narastajúcim časom skladovania sa zvyšovalo množstvo produktov hydrolytického štiepenia triacylglycerolov (TAG). Ak porovnáme množstvo voľných mastných kyselín (VMK) v 0. a 21. deň, zistíme, že menší nárast v ich obsahu nastal v prípade prídavku extraktu medovky (1,7-krát), potom u čistého oleja (2,3-krát). U ostatných vzoriek bolo číslo kyslosti väčšie ako u kontrolnej vzorky. V porovnaní s nultým dňom sa zvýšilo ČK vo vzorke s extraktom koriandra a muškátového-



OBR. 1. Výsledky stanovenia čísla kyslosti vo vzorkách oleja v priebehu skladovania.

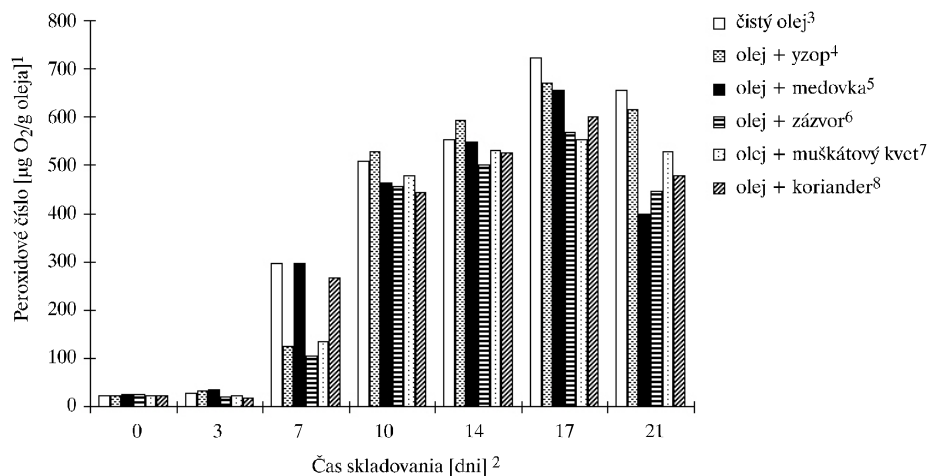
FIG. 1. Experimental acidic values in oil samples during their shelf-life.

1 - acid value [mg KOH/g oil], 2 - shelf-life [days], 3 - pure oil, 4 - oil + hyssop, 5 - oil + balm, 6 - oil + ginger, 7 - oil + macis, 8 - oil + coriander.

ho kvetu 2,8-krát, u vzorky s extraktom yzopu 3,9-krát. Vo vzorke s extraktom zázvora bol stupeň hydrolytických zmien najväčší, u nej bol nárast ČK štvornásobný. VMK, ktoré sú produktom hydrolytického štiepenia TAG, následne podliehajú oxidácii v prítomnosti kyslíka. Množstvo VMK je funkciou rýchlosti ich tvorby pri hydrolýze triacylglycerolov a spotreby pri oxidácii, preto treba priebeh čísla kyslosti hodnotiť komplexne s priebehom ďalších rozkladných reakcií. V 21. deň bolo ČK najväčšie, lebo sa nahromadili nasýtené MK, ktoré ešte nepodľahli oxidácii. Hydrolýza prebiehala počas celého skladovania a nenasýtené MK sa oxidovali na primárne produkty.

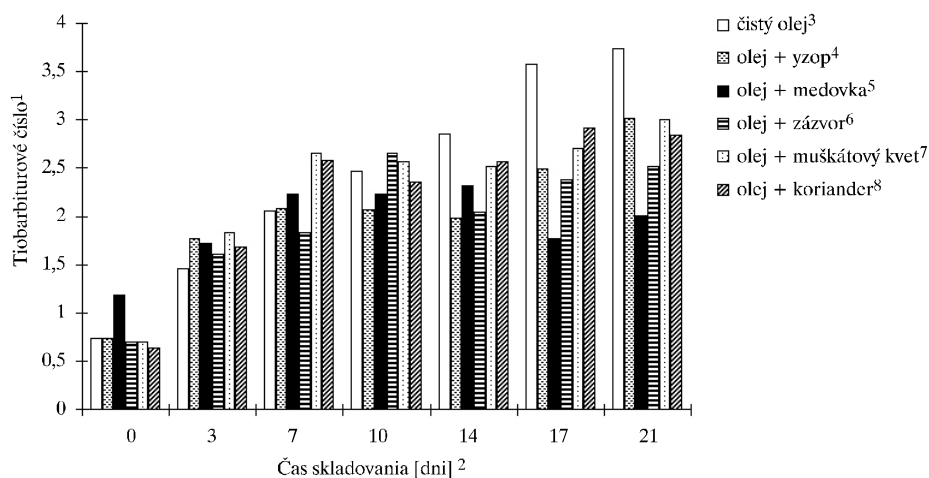
Peroxidové číslo sa mení podľa krivky, ktorá má tri charakteristické časti. Najprv prebieha pomalý nárast množstva hydrogénperoxidov, nasleduje fáza exponenciálnej tvorby, nakoniec PČ pozvoľna klesá v dôsledku odbúrania primárnych produktov oxidácie na sekundárne produkty [1]. Takúto krivku sledovali aj experimentálne hodnoty PČ vzoriek (obr. 2). V nultý deň bolo množstvo hydrogénperoxidov takmer rovnaké vo všetkých sledovaných vzorkách. Prudké zvýšenie množstva primárnych produktov oxidácie sme zaznamenali v 7. deň skladovania, v ďalšie dni toto stúpanie pokračovalo, až kým sa nedosiahlo maximum tvorby. Maximum PČ sa u všetkých vzoriek prejavilo v 17. deň skladovania. Najviac hydrogénperoxidov sa vytvorilo u kontrolnej vzorky - čistého oleja ($PČ = 722,84 \mu\text{g O}_2/\text{g tuku}$). Porovnaním maximálnych hodnôt PČ sme zistili, že všetky extrakty znížili tvorbu hydrogénperoxidov v porovnaní s čistým olejom, t. j. výber etanolu ako extrakčného činidla sa ukázal vhodným pre zlúčeniny s antioxidačným účinkom. Prídavok extraktu muškátového kvetu, zázvora, resp. koriandra, znížili najviac maximum PČ v porovnaní s maximom kontrolnej vzorky. Zníženie predstavovalo u extraktu muškátového kvetu 23,3 %, u extraktu zázvora 21,4 %, u extraktu koriandra 16,8 %. Extrakt medovky znížil PČ v maxime v porovnaní s maximom kontrolnej vzorky už len o 9,4 % a extrakt yzopu len o 7,4 %. Pokles obsahu peroxidov po dosiahnutí maxima, charakteristický pre všetky vzorky, je spôsobený zapojením sa hydrogénperoxidov do ďalších rozkladných reakcií. Podobne ako voľné mastné kyseliny, aj peroxidy sú produktom jednej a substrátom druhej rozkladnej reakcie.

U každej vzorky s aplikovaným extraktom, ako aj u kontrolnej vzorky, bol priebeh zmien závislosti TBC od času skladovania takmer rovnaký: množstvo malónďaldehydu sa vo vzorkách zvyšovalo. Závislosť zmien TBC od času znázorňuje obr. 3. K nevýznamným zmenám došlo v 10. deň u vzoriek s extraktom muškátového kvetu, koriandra a yzopu, v 14. deň u vzorky



OBR. 2. Výsledky stanovenia peroxidového čísla vo vzorkách oleja v priebehu skladovania.
FIG. 2. Experimental peroxide values in oil samples during their shelf-life.

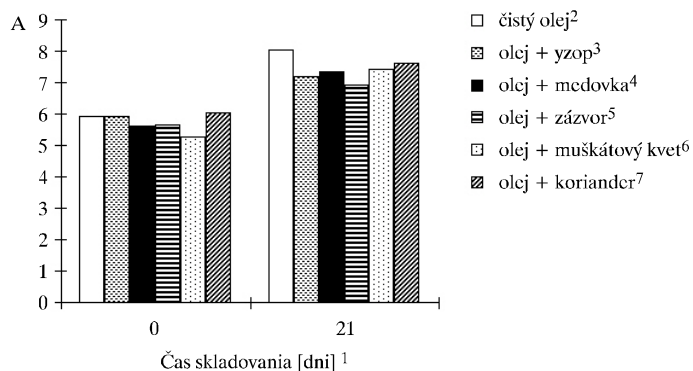
1 - peroxide value [µg O₂/g oil], 2 - shelf-life [days], 3 - pure oil, 4 - oil + hyssop, 5 - oil + balm, 6 - oil + ginger, 7 - oil + macis, 8 - oil + coriander.



OBR. 3. Výsledky stanovenia tiobarbiturového čísla ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$) vo vzorkách oleja v priebehu skladovania.

FIG. 3. Experimental thiobarbituric acid values ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$) in oil samples during their shelf-life.

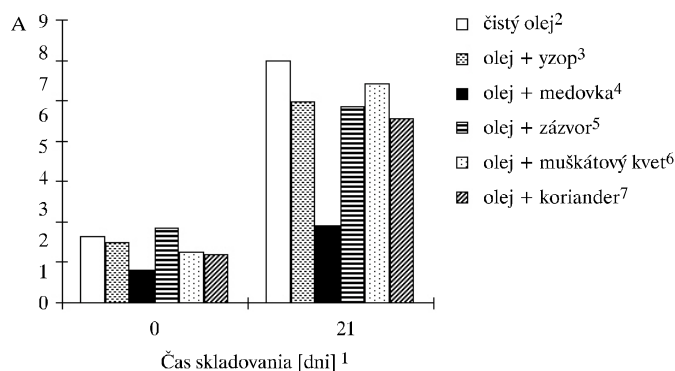
1 - thiobarbituric acid value, 2 - shelf-life [days], 3 - pure oil, 4 - oil + hyssop, 5 - oil + balm, 6 - oil + ginger, 7 - oil + macis, 8 - oil + coriander.



OBR. 4. Výsledky stanovenia diénov ($A_{1\text{ cm}}^{0,1\%}$) v UV oblasti spektra vo vzorkách oleja na začiatku a na konci 21-dňového skladovania.

FIG. 4. Experimental results of diene measurement ($A_{1\text{ cm}}^{0,1\%}$) in the UV-region in oil samples at the beginning and the end of the 21 days shelf-life.

1 - shelf-life [days], 2 - pure oil, 3 - oil + hyssop, 4 - oil + balm, 5 - oil + ginger, 6 - oil + mastic, 7 - oil + coriander.



OBR. 5. Výsledky stanovenia triénov ($A_{1\text{ cm}}^{0,1\%}$) v UV oblasti spektra vo vzorkách oleja na začiatku a na konci 21-dňového skladovania.

FIG. 5. Experimental results of triene measurement ($A_{1\text{ cm}}^{0,1\%}$) in the UV-region in oil samples at the beginning and the end of the 21 days shelf-life.

1 - shelf-life [days], 2 - pure oil, 3 - oil + hyssop, 4 - oil + balm, 5 - oil + ginger, 6 - oil + mastic, 7 - oil + coriander.

s extraktom yzopu, zázvora a medovky. Pre každý prídavok extraktu bola maximálna hodnota TBČ v 21. deň skladovania, až na vzorku s extraktom medovky, kde sa maximum TBČ dosiahlo už v 14. deň, a na vzorku s extraktom koriandra, kde v posledný deň množstvo malóndialdehydu nepatrne pokleslo. Z porovnania maximálnych hodnôt TBČ vyplýva, že množstvo malóndialdehydu znížila najintenzívnejšie vzorka s prídavkom extraktu medovky - o 38,1 % v porovnaní s maximom kontrolnej vzorky. Nasledovali vzorky s extraktom zázvora (32,7 %), koriandra (22,0 %), muškátového kvetu (19,7 %) a yzopu (19,5 %) s klesajúcim znížením maxima.

Množstvo diénov (obr. 4) a triénov (obr. 5) sme merali v 0. a 21. deň skladovania. Obsah oxidačných produktov lipidov, konjugovaných diénov a triénov, sa skladovaním zvýšil. Najvýraznejšie antioxidačné účinky z hľadiska tvorby konjugovaných diénov sa prejavili vo vzorkách zázvoru, avšak aj prídavok ďalších korenín a bylín znížil tvorbu týchto produktov v porovnaní s kontrolnou vzorkou.

Najvyššie množstvo konjugovaných triénov v konečnej fáze skladovania bolo v kontrolnej vzorke, teda všetky extrakty mali antioxidačný účinok. Najúčinnnejšie sa prejavili extrakty medovky a zázvoru.

Z výsledkov experimentu vyplýva, že všetky aplikované extrakty bylín a korenín mali antioxidačný účinok. Najvyšší účinok mal extrakt zázvoru, zo skúmaných korenín najviac predĺžil iniciačnú fázu autooxidácie použitého repkového oleja. Zároveň efektívne znížil maximálnu hodnotu peroxidového čísla oproti kontrolnej vzorke, zabránil prudkému vzrastu množstva konjugovaných diénov a triénov, ako aj tvorbe sekundárneho produktu autooxidácie - malóndialdehydu.

Zoznam použitých skratiek:

- ČK - číslo kyslosti
- PČ - peroxidové číslo
- TBČ - tiobarbiturové číslo
- TAG - triacylglyceroly
- VMK - voľné mastné kyseliny
- MK - mastné kyseliny

Literatúra

1. KYZLINK, V.: Základy konzervace potravin. 2. vyd. Praha : SNTL, 1980. 516 s.
2. HARAGUCHI, H. et al.: Antioxidative components in *Thymus vulgaris*. *Planta Medica*, 42,

- 1996, č. 3, s. 217-221.
3. VERCELOTTI, J. R. - ANGELO, A. J. S. - SPANIER, A. M.: Lipid oxidation in foods. In: Lipid oxidation in food. Washington : American Chemical Society, 1992, s. 1.
 4. PFEIFER, A.: Antioxidantien in Ernährung und Lebensmittelherstellung. Ernährung/Nutrition, 19, 1995, č. 4, s. 170-172.
 5. MADSEN, H. L. - BERTELSEN, G.: Spices as antioxidants. Trends in Food Science & Technology, 6, 1995, č. 8, s. 271-277.
 6. FRANKEL, E. N. et al.: Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 1996, č. 1, s. 131-135.
 7. SCHWARZ, K. - ERNEST, H.: Evaluation of antioxidative constituents from thyme. Journal of the Science of Food and Agriculture, 70, 1996, č. 2, s. 217-223.
 8. POKORNÝ, J. et al.: Návod k laboratornímu cvičení z všeobecné analýzy potravin. Praha : SNTL, 1974. 405 s.
 9. YANISHLIEVA, N. Y. - GORANOV, I. M. - TSANEV, R. B.: UV spectroscopy studies of the oxidation changes in depot and structural lipids in high-fat feeding. Die Nahrung, 32, 1998, č. 10, s. 955-960.

Do redakcie došlo 7.1.1999.

Influence of extracts from some herbs and spices on stability of rapeseed oil

TAKÁCSOVÁ, M. - KRISTIÁNOVÁ, K. - VINH, N. D. - NHAT, D. M.:
Bull. potrav. Výsk., 38, 1999, p. 17-24.

SUMMARY. Antioxidative effects of herb and spice extracts were studied. Ethanolic extracts of balm, hyssop, ginger, macis, and coriander were applied to rapeseed oil stored at 60 °C for 21 days. The process of autooxidation was monitored using determination of the acidic value, peroxide value, thiobarbituric value and conjugated dienes and trienes. All of the herbs and spice extracts used had an antioxidative effect. According to changes in amounts of primary and secondary autoxidative products it was shown that the ginger extract was the most effective antioxidant.

KEYWORDS: antioxidants, antioxidative activity, spices, herbs, rapeseed oil