

Výskyt, štruktúra a účinok prírodných antioxidantov

ŠTEFAN SCHMIDT - IVANA ŠARDZÍKOVÁ - STANISLAV SEKRETÁR

SÚHRN. Je všeobecne známe, že niektoré zlúčeniny prítomné v rastlinách majú antioxidačnú aktivitu, prípadne pôsobia ako synergenty. Jednou veľkou skupinou antioxidantov sú v tuku rozpustné tokoferoly. Ďalšiu skupinu tvoria látky podieľajúce sa na regenerácii tokoferolov, ako napr. kyselina askorbová. Karotenoidy sú látky, ktoré sa zúčastňujú fotooxidačných reakcií a majú schopnosť „zhášať“ singletový kyslík. Flavonoidy, fenolické kyseliny a iné fenolické zlúčeniny sa tiež veľmi aktívne zapájajú do autooxidačných reakcií lipidov. Článok prezentuje ucelený prehľad o výskyte, chemickej štruktúre a antioxidačnej aktivite tokoferolov, kyseliny askorbovej, karotenoidov, flavonoidov, fenolických kyselín, tanínov, lignánov a diterpénov v produktoch rastlinného pôvodu.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: prírodné antioxidanty; tuky a oleje; oxidácia; tokoferoly; karotenoidy; fenolické zlúčeniny

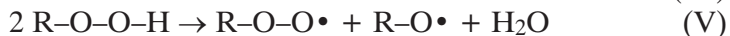
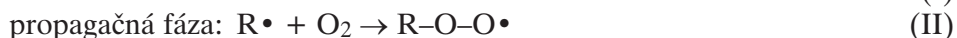
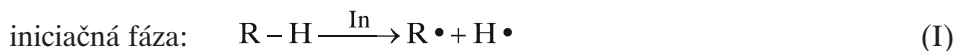
Lipidy sú dôležitými štrukturálnymi a funkčnými zložkami potravín. Sú nositeľmi esenciálnych mastných kyselín a v tuku rozpustných vitamínov (A, D, E a K). Dodávajú potravinám chuť, vôňu, farbu a podieľajú sa na ich konzistencii. Majú významný vplyv na kvalitu potravín, aj keď sa v nich vyskytujú len v minimálnom množstve [1, 2]. V procese výroby a skladovania podliehajú lipidy rôznym chemickým reakciám. Jednou z nežiaducich chemických reakcií je ich oxidácia. Oxidácia lipidov iniciuje ďalšie zmeny v potravinách obsahujúcich tuk, ovplyvňuje ich výživovú hodnotu, farbu, chuť a konzistenciu [2-4]. Antioxidanty spomaľujú oxidáciu lipidov a tak chránia kvalitu prijímaných potravín [5-9].

Autooxidačné reakcie lipidov prebiehajú radikálovým mechanizmom, ktorý pozostáva z troch hlavných fáz, iniciačnej, propagačnej a terminačnej [10]. V iniciačnej fáze (reakcia I) sa molekula mastnej kyseliny (RH) štiepi za prítomnosti iniciátora (In) na radikál mastnej kyseliny ($R\bullet$) a vodíka

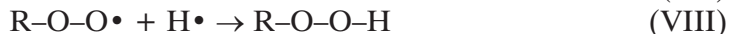
Doc. Ing. Štefan SCHMIDT, PhD., Ing. Ivana ŠARDZÍKOVÁ, PhD., Ing. Stanislav SEKRETÁR, PhD., Katedra potravinárskej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Korešpondujúci autor: Doc. Ing. Štefan SCHMIDT, CSc., e-mail: stschmidt@chtf.stuba.sk

(H•). Iniciátormi sú tepelná energia, svetlo (fotooxidácia), alebo iné voľné radikály prítomné zvyčajne v stopových množstvách v surovinách, kde vznikajú oxidáciou singletovým kyslíkom, oxidáciou katalyzovanou enzýmami, alebo kovmi prechodnej valencie. V propagačnej fáze sa voľný radikál mastnej kyseliny (R•) veľmi rýchlo viaže (reakcia II, $k = 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) so vzdušným tripletovým kyslíkom ($^3\text{O}_2$) za vzniku reaktívneho peroxidového radikálu (ROO•) [11], ktorý je schopný z ďalšieho reťazca vhodnej mastnej kyseliny odštiepiť vodík (reakcia III, $k = 10\text{-}60 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), čím prechádza na hydroperoxid (ROOH) za vzniku ďalšieho voľného radikálu mastnej kyseliny (R•) [12]. Tento reaguje opäť s kyslíkom a potom s molekulou mastnej kyseliny. Oba procesy sa stále opakujú, nastáva reťazová spotreba kyslíka a mastných kyselín, hromadia sa lipidové hydroperoxidy ako hlavný primárny produkt autooxidácie. Lipidové hydroperoxidy sú nestále zlúčeniny a už pri izbovej teplote sa môžu rozkladať voľné radikály, ktoré môžu ďalej iniciovať oxidáciu (reakcie IV a V).



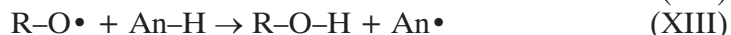
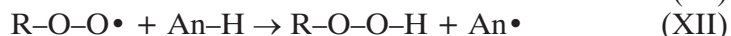
V terminačnej fáze autooxidácie dochádza k rekombinácii voľných radikálov, vznikajú stabilné neradikálové produkty a reťazová reakcia sa preruší (reakcie VI–X) [2].



Hydroperoxidy polynenasýtených mastných kyselín sú bez chuti a zápachu. Po rozštiepení väzby susednej s násobnou väzbou sa však môžu zmeniť na rôzne prchavé nízkomolekulové zlúčeniny (uhlíkovodíky, alkoholy, aldehydy, ketóny, kyseliny). Tieto sekundárne oxidačné produkty dodávajú lipidom nežiaducu chuť, farbu, vôňu a znižujú výživovú hodnotu potravín [6, 13].

Mechanizmus účinku antioxidantov (AnH) pri oddialení oxidácie lipidov spočíva v poskytnutí vodíka alkylovým (R•, reakcia XI) a peroxidovým radikálom lipidov (ROO•, reakcia XII) [5]. V priebehu reakcie vnikajú hydro-

peroxydy (ROOH) a voľné radikály antioxidantov (An•), ktoré sú relatívne stabilné a neiniciujú reťazovú oxidáciu. Podobne reagujú antioxidanty aj s voľnými alkoxylovými radikálmi (RO•) tvoriacimi sa počas rozkladu hydroperoxidov (reakcia XIII). Voľné radikály antioxidantu sa deaktivujú reakciou s peroxidovými (reakcia XIV), alkoxylovými (reakcia XV), alebo inými radikálmi antioxidantov (reakcia XVI).



Terc-butylhydroxyanizol (BHA), *di-terc*-butylhydroxytoluén (BHT), propylgalát (PG) a *di-terc*-butylhydrochinón (TBHQ) sú bežne používané syntetické antioxidanty v potravinách obsahujúcich lipidy. Za posledných 20 rokov sa zvýšil záujem o nahradenie týchto syntetických antioxidantov prírodnými látkami, kvôli ich novej úlohe pôsobiť ako promotory v karcinogéze.

Tokoferoly

Tokoferoly a tokotrienoly, spoločne nazývané ako tokoly alebo vitamín E, sú účinné inhibítory oxidácie lipidov nielen v potravinách, ale aj v biologických systémoch [7]. Tokoferoly sa najviac vyskytujú v potravinách rastlinného pôvodu, kým v živočíšnych produktoch sú prítomné len v stopových množstvách. Ich najvýznamnejším zdrojom sú semená olejní (sója, kukurica a slnečnice), nachádzajú sa aj v listoch a v iných zelených častiach vyšších rastlín [14].

Štruktúrne, tokoferoly a tokotrienoly pozostávajú z chromanovej hlavy (s dvomi kruhmi, jeden je fenolový a druhý heterocyklický) a alkylového chvosta [15]. V závislosti na počte a polohe metylových skupín naviazaných na benzénovom jadre sa delia na α , β , γ alebo δ -tokoly. Tokoferoly majú postranný alkylový reťazec nasýtený, kým tokotrienoly nenasýtený (obr. 1).

Antioxidačná aktivita tokoferolov

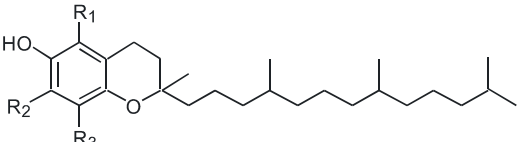
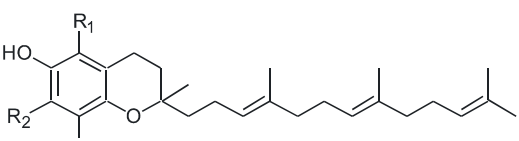
Tokoferoly spomaľujú oxidáciu lipidov tým, že v propagačnej fáze autooxidácie poskytujú atóm vodíka peroxidovým radikálom nenasýtených mast-

ných kyselín ($\text{ROO}\bullet$) za vzniku hydroperoxidov (ROOH) a tokoferoxylového radikálu ($\text{TO}\bullet$) [16, 17]. Dôkaz vzniku tokoferoxylového radikálu z tokoferolov a tokotrienolov je zrejmy zo spektier elektrónovej spinovej rezonancie (ESR - „electron spin resonance“) [18-20]. Tokoferoxylové radikály ($\text{TO}\bullet$) sú veľmi reaktívne. V prostredí, kde je dostatok alkylperoxidových ($\text{ROO}\bullet$), alkoxylových ($\text{RO}\bullet$), hydroxylových ($\text{HO}\bullet$) a iných radikálov, tvoria adukty s týmito radikálmi. Ak je v prostredí nedostatok voľných radikálov, tokoferoxylové radikály reagujú navzájom za vzniku dvoch typov dimérov. Jedným typom sú diméry vzniknuté *orto-orto*, *orto-para* alebo *para-para* zdvojením a druhým typom sú fenol-fenyléterové diméry [19]. Difenylové diméry dominujú v polárnych médiach a fenol-fenyléterové diméry v nepolárnych médiach [21].

Tiež sa zistilo, že tokoferoly majú rôzny účinok na vznik a rozpad hydroperoxidov [22-24]. Napríklad α -tokoferol vo vysokých koncentráciách podporuje vznik hydroperoxidov a inhibuje ich rozklad [6]. Hoci mechanizmus antioxidačného účinku α -tokoferolu vo vychytávaní peroxidových radikálov je už pomerne dobre objasnený, prooxidačné účinky pri vysokých koncentráciach zatiaľ nie sú úplne preštudované.

Tokoferoly a tokotrienoly chránia lipidy tiež svojou schopnosťou „zhášať“ singletový kyslík (z angl. singlet oxygen quencher) alebo tým, že s ním chemicky reagujú [25-28]. Schopnosť tokoferolov „zhášať“ singletový kyslík sa znižuje v poradí α -tokoferol > β -tokoferol > γ -tokoferol > δ -tokoferol [29].

Je zrejmé, že pre antioxidačnú aktivitu tokoferolov sú podmienky oxidácie, ako napr. teplota a zloženie substrátu, veľmi dôležité [30, 31]. Antioxidačná aktivita tokoferolov závisí aj od dostupnosti kyslíka na oxidáciu, obsa-

		R ₁	R ₂	R ₃
tokoferol	α-	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	β-	CH ₃	H	CH ₃
	γ-	H	CH ₃	CH ₃
	δ-	H	H	CH ₃

OBR. 1. Chemická štruktúra tokoferolov a tokotrienolov.
FIG. 1. Chemical structures of tocopherols and tocotrienols.

hu ťažkých kovov v substráte a od prítomnosti rozličných synergentov. V prítomnosti stopového množstva železa a medi môžu tokoferoly pôsobiť prooxidačne. S kyselinou askorbovou a kyselinou citrónovou pôsobia synergicky, čím sa zvyšuje ich antioxidačná aktivita [6, 14].

Kyselina askorbová a askorbylpalmitát

Kyselina askorbová je jedným z najznámejších biologických antioxidantov. Nachádza sa v mnohých rastlinných materiáloch vo vysokých koncentráciách. Kyselina askorbová je známa komplexom multifunkčných vlastností. V závislosti od podmienok môže pôsobiť kyselina askorbová ako antioxidant, prooxidant, kovový chelatón, redukujúce činidlo alebo kyslíkový „lapač“ [6]. V bezvodom prostredí kyselina askorbová a jej estery nie sú dobré antioxidanty [32], ale hrajú dôležitú úlohu pri regenerácii tokoferolov [33, 34].

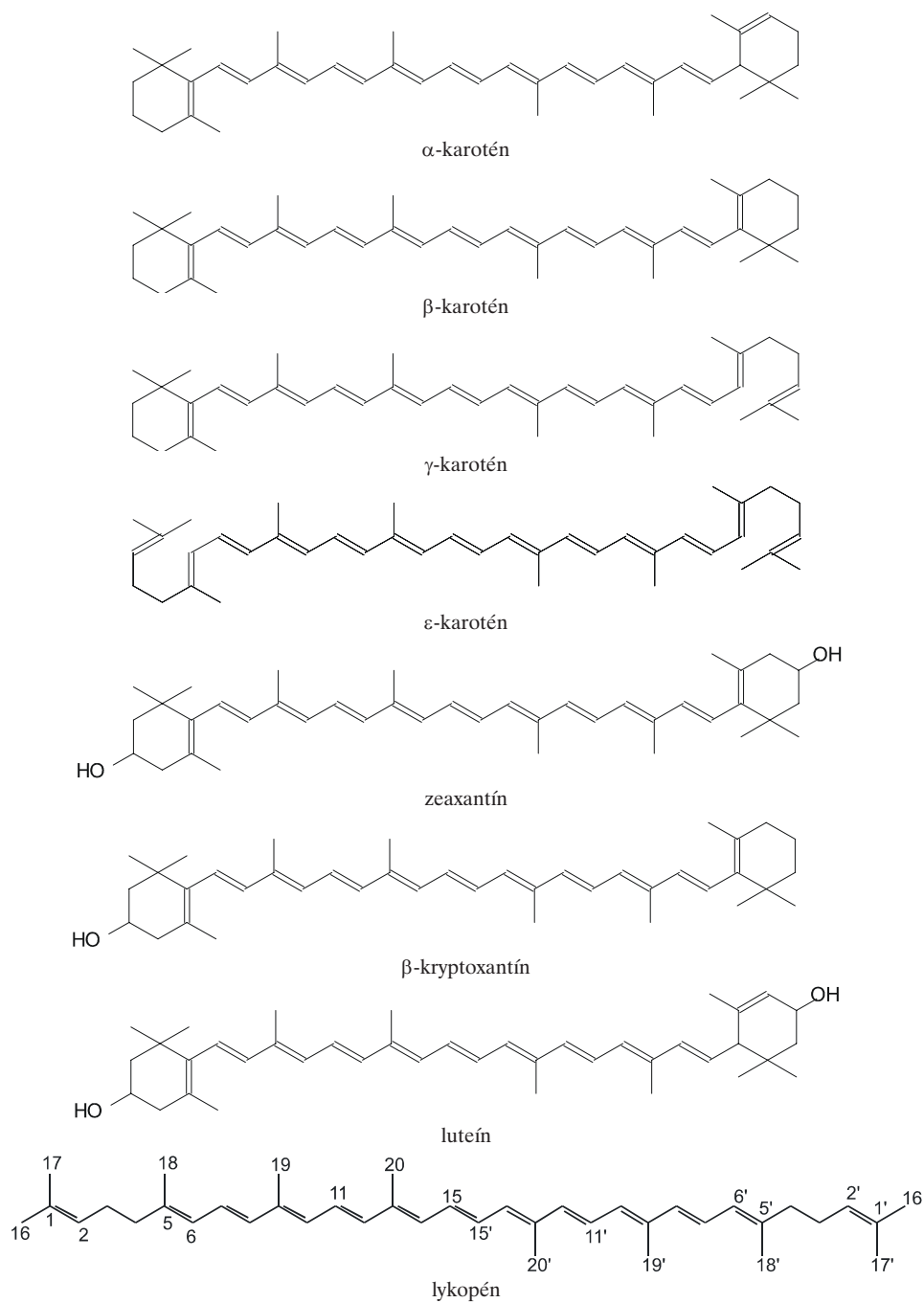
Kvôli zvýšeniu jej rozpustnosti v tukoch a olejoch sa kyselina askorbová esterifikuje vyššími mastnými kyselinami, najmä kyselinou palmitovou. Lipofilný derivát askorbylpalmitát je známy pre jeho synergický účinok s prírodnými tokoferolmi v rastlinných olejoch, kde je účinnejší ako syntetické antioxidanty BHT alebo BHA [6, 35].

Karotenoidy

Karotenoidy prispievajú k vychytávaniu voľných radikálov pri nízkom tlaku kyslíka a „zhášajú“ singletový kyslík [2, 16, 36]. Primárna chemická štruktúra karotenoidov (obr. 2) je symetrický polyizoprenoid s rozsiahlym systémom konjugovaných dvojitéch väzieb. Doteraz bolo preskúmaných a charakterizovaných okolo 600 karotenoidov, len 50 z nich malo biologickú aktivitu vitamínu A.

Antioxidačná aktivita karotenoidov

„Zhášanie“ singletového kyslíka β -karoténom súvisí s prenosom energie z $^1\text{O}_2$ na β -karotén [16]. Podobným mechanizmom prebieha aj vychytávanie voľných radikálov, pričom mechanizmus antioxidačného účinku karotenoidov je spájaný s delokalizáciou nespárených elektrónov v systéme dvojitéch väzieb [2, 16]. Mortensen a Skibsted uvádzajú, že mechanizmus „zhášania“ voľných radikálov karotenoidmi je oveľa komplexnejší, ako len jednoduché vytvorenie aduktov medzi voľnými radikálmi a karotenoidmi a prebieha



OBR. 2. Chemická štruktúra niektorých karotenoidov.
FIG. 2. Chemical structures of some carotenoids.

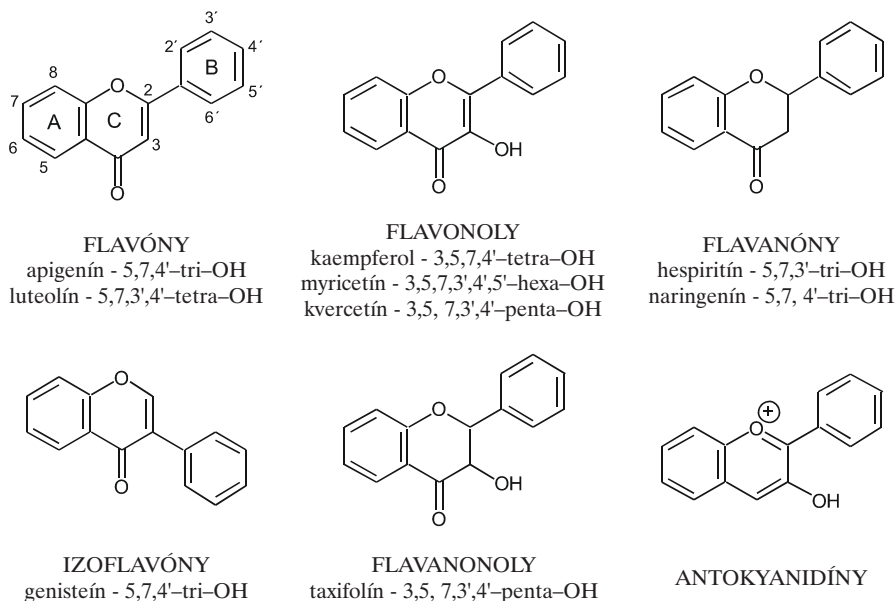
najmenej dvoma paralelnými cestami [37]. Rýchlosť paralelných reakcií medzi karotenoidmi a radikálmi sa zvyšuje so zvyšovaním počtu konjugovaných dvojitych väzieb a so znižovaním počtu hydroxy- a keto- skupín v štruktúre karotenoidov, preto autori uvažujú najmä o lykopéne ako účinnom antioxidante. Práve aktivita lykopénu, ako aj jeho biologický význam je objektom intenzívneho výskumu posledných rokov [38-43].

Porovnanie štruktúry a aktivity karotenoidov tiež naznačilo, že dvojité väzby v polohách 5, 6 a 5', 6' sú dôležité pre schopnosť vychytávať voľné radikály [44]. Podobne aj schopnosť „zhášať“ singletový kyslík je závislá od počtu dvojitych väzieb v molekule. Karotenoidy s 9, 10 alebo 11 konjugovanými dvojitymi väzbami sú lepšie „lapače“ kyslíka ako karotenoidy so 7 a menej konjugovanými dvojitymi väzbami v molekule [16].

Početné výskumy vplyvu β -karoténu na oxidáciu lipidov dokázali, že jeho antioxidačná aktivita závisí od použitej koncentrácie a vlastností prostredia [44] a jeho inhibičný účinok je závislý od koncentrácie kyslíka a prítomnosti iných antioxidantov [45]. Prooxidačný účinok lipidov na degradáciu β -karoténu sa zvyšuje so zvyšovaním nenasýtenosti mastných kyselín. Zvyčajne vyšší stupeň nenasýtenosti lipidového substrátu, ktorý je tiež zodpovedný za vyššiu iniciačnú rýchlosť oxidácie, ako aj vyššiu koncentráciu voľných radikálov, spôsobuje zrýchlenie rozpadu β -karoténu [36].

Flavonoidy

Štúdie poukazujú, že flavonoidy sú účinné „zhášače“ hydroxylových, peroxidových a superoxidových radikálov [46]. Základná chemická štruktúra molekuly flavonoidov pozostáva z dvoch aromatických jadier spojených alifatickým trojuhlíkovým reťazcom, ktorý je kondenzovaný do formy pyránu (obr. 3). Na základe substitúcie skupín v kruhu C a polohy kruhu B sa flavonoidy delia do podskupín. Hlavné podskupiny flavonoidov sú flavóny, flavonoly, izoflavóny, flavanóny, flavanonoly, flavan-3-oly (katechíny) a antokyanidíny. V súčasnosti je známych viac ako 4 000 flavonoidov. Nachádzajú sa takmer v každej rastline, v ovocí, zelenine, bylinách, obilninách, strukovinách, olejninách a iných rastlinách, zvyčajne vo forme glykozidov (jeden alebo viac vodíkov je substituovaných sacharidom). Častejšie sa vyskytujú ako o-glykozidy, kde sacharidová zložka je napríklad glukóza, galaktóza, ramnóza, arabinóza, xylóza alebo rutinóza. Glykozidácia zvyšuje polaritu flavonoidov a tým aj ich rozpustnosť vo vode, čo je potrebné pre ich uloženie vo vakuolách rastlinných buniek [46, 47]. Hydrolytickým pôsobením črevnej mikroflóry sa flavonoidy uvoľnia z glykozidu vo forme aglykónu [48]. Stupeň



OBR. 3. Chemická štruktúra niektorých flavonoidov.
FIG. 3. Chemical structures of some flavonoids.

glykozidácie významne ovplyvňuje antioxidačné vlastnosti flavonoidov. Napríklad aglykóny kvercetín a myricetín boli účinnejšie antioxidanty ako ich glykozidy pri oxidácii metylesteru kyseliny linolovej [49].

Antioxidačná aktivita flavonoidov

Mnohé flavonoidy vykazujú antioxidačnú aktivitu v modelových systémoch [50]. Ich antioxidačná aktivita sa prejavuje najmä v ich schopnosti poskytovať vodíkový atóm iným molekulám, viazať kovy do komplexov [16], redukovať α -tokoferoxylové radikály a tak regenerovať α -tokoferol, a tiež vychytávať singletový kyslík [51].

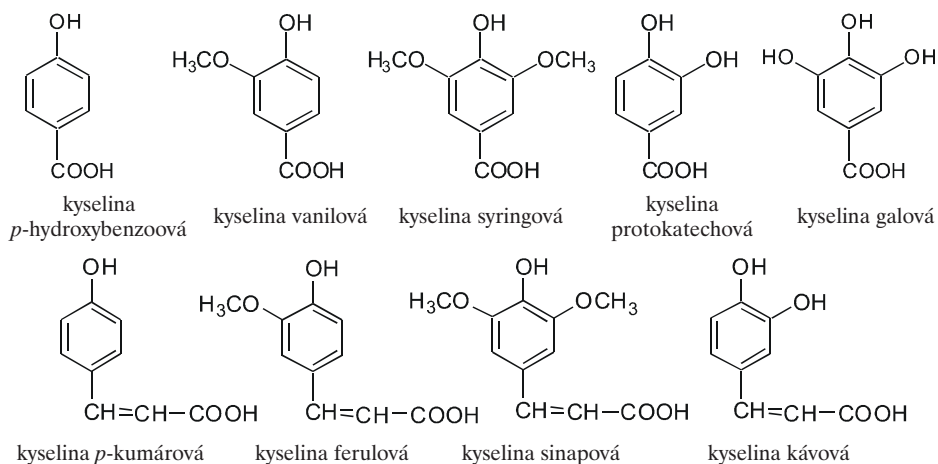
Poloha a stupeň hydroxylácie kruhu B vplyvajú na antioxidačnú účinnosť flavonoidov. Vinson a kol. zistili, že flavonoly a flavanonoly boli aktívnejšie antioxidanty ako flavóny a flavanóny [52]. Tiež sa zistilo, že k antioxidačnej aktivite a „zhášaniu“ voľných radikálov je potrebná *o*-dihydroxylová štruktúra v kruhu B, 2,3 dvojité väzby v spojení s 4-oxo skupinou a prítomnosť OH skupiny v polohách 3 a 5 pre silnejšiu absorpciu radikálu [48].

V závislosti od prostredia sa antioxidačná aktivita flavonoidov môže meniť. Rutín a apigenín majú vysokú antioxidačnú aktivitu vo vodnom pro-

stredí, ale v lipidickom prostredí je ich antioxidačná aktivita nízka. Kvercetin a myricetin majú dobrú antioxidačnú aktivitu v olejoch [53, 54], v modelovom systéme [49], ale aj v oxidácii lipidov indukovanej UV žiarením [55]. V alkalickom prostredí a v prítomnosti kovov je ich antioxidačná aktivita oslabená [53].

Fenolické kyseliny

Fenolické kyseliny sa početne nachádzajú v rastlinnej ríši a boli identifikované v mnohých semenách olejní [14]. V rastlinných tkanivách sa vyskytujú väčšinou v konjugovanej alebo esterifikovanej forme, viazané na glykozidy, prípadne proteíny. Len malá časť je prítomná vo voľnej forme [56]. Z hľadiska chemickej štruktúry sú fenolické kyseliny odvodené od kyseliny hydroxybenzoovej a kyseliny hydroxyškoricovej (obr. 4). Kyseliny syringová, ferulová a vanilová sa nachádzajú v bavníkových semenách, podzemnicových semenách a sójovej múčke [57], kyselina sinapová dominuje v repkových semenách [58], kyselina kávová spolu s kyselinou chlorogenovou sú prítomné v slnečnicových semenách a v rajčiakoch, kyselina ferulová sa tiež nachádza v obilninách, zelenine a je jednou z dôležitých antioxidačných zlúčenín v pive [59].



OBR. 4. Chemická štruktúra fenolických kyselín.

FIG. 4. Chemical structures of phenolic acids.

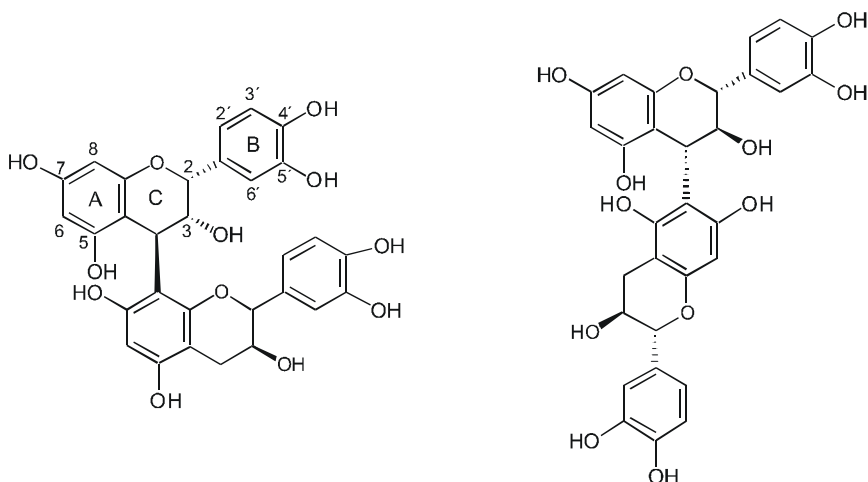
Antioxidačná aktivita fenolických kyselín

Mechanizmus antioxidačnej aktivity fenolických kyselín je podobne ako u tokoferolov založený na poskytnutí atómu vodíka z molekuly antioxidantu (Ar-OH) alkylperoxidovému radikálu ($\text{ROO}\cdot$) za vzniku aroxylového radikálu ($\text{Ar-O}\cdot$) a hydroperoxidu (ROOH) a na vzájomnej reakcii alkoxylového radikálu ($\text{RO}\cdot$) a aroxylového radikálu ($\text{Ar-O}\cdot$) za vzniku neradikálového produktu (ROOAr) [16, 60].

Porovnanie štruktúry fenolických kyselín a ich antioxidačnej aktivity naznačuje, že monofenoly sú menej účinné antioxidanty ako polyfenoly, teda zavedenie druhej hydroxylovej skupiny do polohy *orto* alebo *para* zvyšuje antioxidačný účinok fenolickej kyseliny. Preto sú kyseliny protocatechová a kávová účinnejšie antioxidanty ako ich príslušné monofenolické kyseliny *p*-hydroxybenzoová a *p*-kumárová. Kyselina galová s tromi hydroxylovými skupinami je ešte účinnejšia, ale prítomnosť ďalších hydroxylových skupín už nezvyšuje antioxidačnú účinnosť kyselín. Tiež substitúcia jednej alebo dvoch metoxylových skupín v *orto* polohe za hydroxylovú skupinu výrazne zvyšuje antioxidačný účinok fenolickej kyseliny. Pravdepodobne preto je kyselina sinapová účinnejšia ako kyselina vanilová a *p*-hydroxybenzoová [16, 61]. Deriváty kyseliny benzoovej (kyselina *p*-hydroxybenzoová, vanilová, syringová a 3,4-dihydroxybenzoová) majú slabšie antioxidačné vlastnosti ako deriváty kyseliny škoricovej (kyselina *p*-kumarová, ferulová, sinapová a kávová) [62-64]. Esterifikácia fenolických kyselín neovplyvňuje ich antioxidačnú aktivitu, napríklad kyselina galová a jej propylester majú podobné antioxidačné účinky [61].

Taníny

Taníny sú zložité polyfenolické látky, ktoré majú vysokú molekulovú hmotnosť (500 - 20 000). Na základe ich štruktúry a odolnosti voči kyslej hydrolýze sa rozdeľujú na hydrolyzovateľné taníny a kondenzované taníny (proantokyanidíny). Hydrolyzovateľné taníny sú zložené zo sacharidov (najčastejšie glukózy), ktoré majú hydroxylové skupiny čiastočne alebo úplne esterifikované kyselinou galovou (galotaníny) alebo kyselinou elagovou (elagotaníny). Hydrolýzou v miernych podmienkach (slabými kyselinami alebo zásadami) sa z nich uvoľňujú fenolické kyseliny a sacharidy. Za tých istých podmienok sa proantokyanidíny nehydrolyzujú. Proantokyanidíny sú v rastlinnej ríši početnejšie distribuované ako hydrolyzovateľné taníny. Tieto polyfenolické látky sú zložené z flavonoidových jednotiek (najmä flavan-3-olov) spojených navzájom väzbou uhlík-uhlík (obr. 5), ktorá sa hydrolýzou



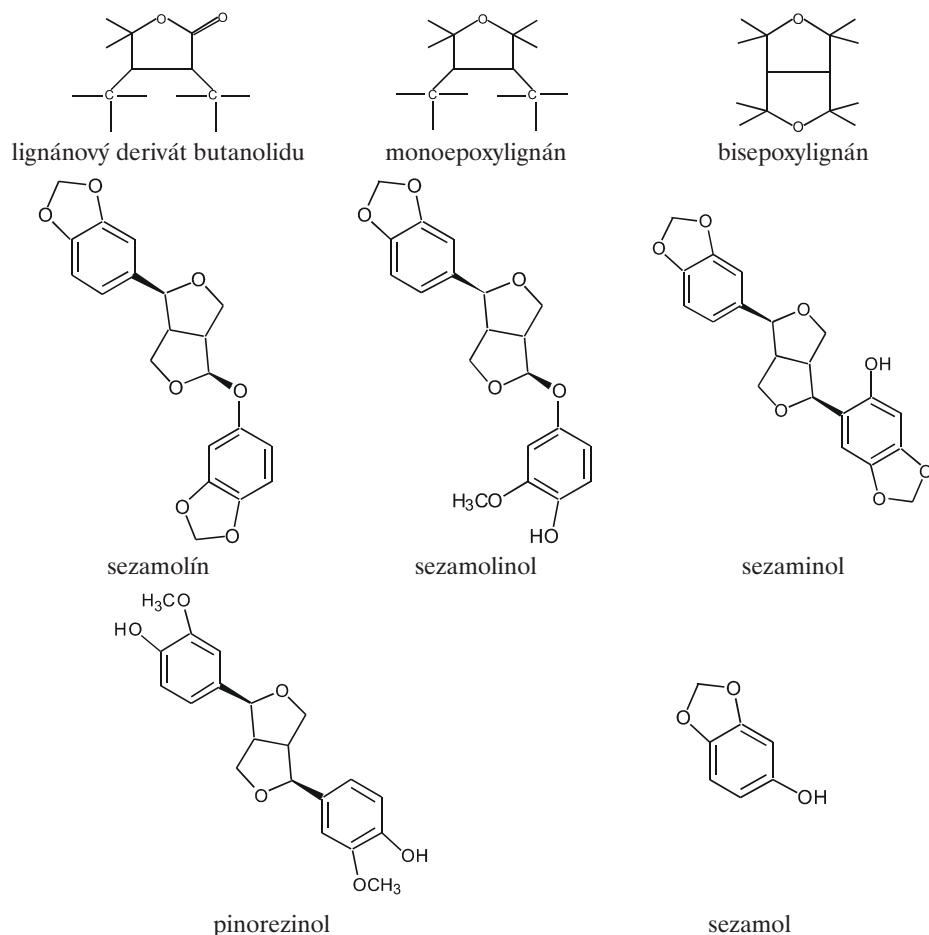
OBR. 5. Chemická štruktúra kondenzovaných tanínov.
FIG. 5. Chemical structures of condensed tannins.

neštiepi. Hydroxylová skupina v polohe 3, ako aj hydroxylové skupiny v kruhu B môžu byť esterifikované kyselinou galovou [65].

Antioxidačná aktivita tanínov je závislá na rozšírení počtu konjugovaných násobných väzieb, počtu a usporiadania hydroxylových skupín a molekulovej hmotnosti [66-68]. Silnú antioxidačnú aktivitu majú monomérmne flavan-3-oly epikatechín, epikatechíngalát, epigalokatechín a epigalokatechíngalát prítomné najmä v zelenom čaji. Tieto zlúčeniny účinne „zhášajú“ hydroxylové a superoxidové radikály, inhibujú tvorbu lipidových hydrogénperoxidov, inhibujú vznik sekundárnych oxidačných produktov a zúčastňujú sa na viazaní kovových iónov do neaktívnych komplexov [69].

Lignány

Lignány sú diméry fenyylpropanoidových jednotiek (C_6-C_3) spojených cez uhlíky ich postranných reťazcov (obr. 6). Podľa stupňa oxygenácie základného štruktúrneho skeletu sa delia do podskupín na lignány (deriváty butánu), lignanolidy (deriváty butanolidu), monoepoxylignány (deriváty tetrahydrofuránu), biepoxylignány (deriváty 3,7-dioxabicyklo-(3,3,0)-oktánu) a cyklolignány (deriváty tetrahydronaftalénu a naftalénu). Tieto zlúčeniny boli izolované z rastlín alebo olejnatých semien a preukázali sa dobrými anti-



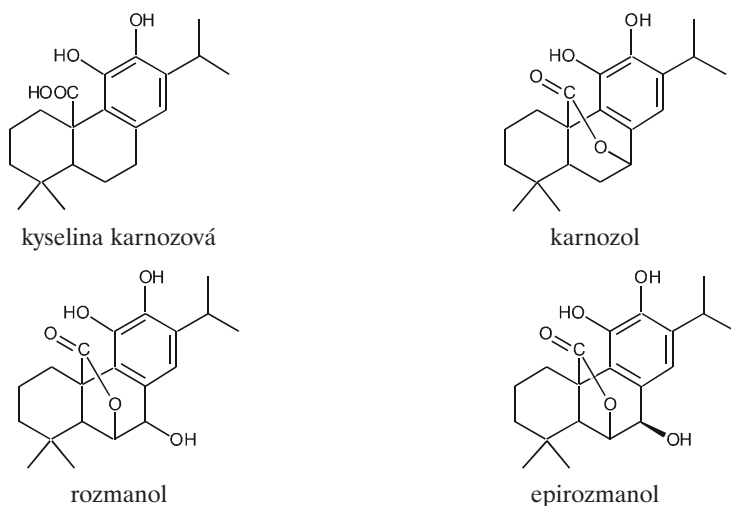
OBR. 6. Základná chemická štruktúra lignánov a štruktúra lignánov identifikovaných v sezamových semenách.

FIG. 6. Basic chemical structures of lignans and structures of lignans identified in sesame seeds.

oxidačnými vlastnosťami [61]. Popisuje sa najmä antioxidačná aktivita lignánových fenolov zo sezamových semien. V sezamových semenách a oleji boli nájdené seza-mol, seza-minol, seza-molinol, pinorezinol a diméry seza-molu [50]. Seza-mol a seza-minol sú zlúčeniny, ktoré „zhášajú“ voľné radikály [70]. Obe tieto látky vnikajú zo seza-molínu, preto sa predpokladá, že seza-molín (168–350 mg/100 g oleja) slúži ako prekursor antioxidantov v sezamových semenách [71].

Diterpény

O antioxidačnej aktivite fenolických diterpénov bolo publikovaných mnoho vedeckých prác [72-82]. Byliny, ako šalvia a rozmarín, sa stali najčastejšie využívanými zdrojmi fenolických diterpénov. V súčasnosti je pre potravinársky priemysel na trhu dostupných mnoho extraktov z rozmarínu a šalvie, mnohé z nich však nesú charakteristickú arómu a farbu, niektoré z nich sú už aj dearomatizované. Za antioxidačnú aktivitu týchto extraktov sú zodpovedné zlúčeniny ako karnozol, kyselina karnozová, rozmanol, epirozmanol, izorozmanol, rozmadial, rozmarichinón, rozmaridifenol atď. (obr. 7). Karnozol a kyselina karnozová prispievajú až v 90-tich % k antioxidačnej aktivite extraktov z rozmarínu. Kyselina karnozová je však pomerne nestabilná. Jej degradáciou vzniká karnozol a potom rozmanol, epirozmanol a 7-metylepírozmanol [72]. Fenolické diterpény prítomné v rozmaríne a šalvii majú schopnosť inaktivovať voľné radikály, ktoré vznikajú pri autooxidácii nenasýtených lipidov [83]. Kyselina karnozová je účinnejšia v stabilizácii sójového oleja ako syntetické antioxidanty BHA a BHT, ale menej účinná ako TBHQ [84]. Antioxidačná aktivita kyseliny karnozovej sa prejavuje aj v kukuričnom oleji, z ktorého boli odstránené tokoferoly [73,85].



OBR. 7. Chemická štruktúra diterpénov.
FIG. 7. Chemical structures of diterpenes.

Literatúra

1. SHAHIDI, F. - WANASUNDARA, P. K. J. P. D. - WANASUNDARA, U. N.: Changes in edible fats and oils during processing. *Journal of Food Lipids*, 4, 1997, s. 199-231.
2. FRANKEL, E. N.: Lipid oxidation. Dundee : The Oily Press Ltd., 1998. 303 s.
3. ANGELO, A. J. ST.: Lipid oxidation in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 36, 1996, č. 3, s. 175-224.
4. CRAPISTE, G. H. - BREVEDAN, M. I. V. - CARELLI, A. A.: Oxidation of sunflower oil during storage. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 76, 1999, č. 12, s. 1437-1443.
5. SHAHIDI, F. - WANASUNDARA, P. K. J. P. D.: Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32, 1992, č. 1, s. 67-103.
6. FRANKEL, E. N.: Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. *Food Chemistry*, 57, 1996, č. 1, s. 51-55.
7. SHAHIDI, F.: Natural antioxidants: An overview. In: SHAHIDI, F.: Natural antioxidants. Chemistry, health effects, and applications. Champaign, Illinois : AOCS Press, 1997, s. 1-11.
8. POKORNÝ, J.: Antioxidants in food preservation. In: RAHMAN, M. S.: Handbook of food preservation. New York : Marcel Dekker Inc., 1999, s. 309-337.
9. YANISHLIEVA, N. V. - MARINOVA, E. M.: Stabilisation of edible oils with natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103, 2001, s. 752-767.
10. PORTER, N. A. - CALDWELL, S. E. - MILLS, K. A.: Mechanism of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids*, 30, 1995, č. 4, s. 277-290.
11. MAILLARD, B. - INGOLD, K. U. - SCANIANO, J. C.: Rate constant for the reactions of free radicals with oxygen in solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 105, 1983, s. 5095-5099.
12. BURTON, G. W. - INGOLD, K. U.: Autooxidation of biological molecules. 1. The antioxidant activity of vitamin E and related chain-breaking phenolic antioxidants in vitro. *Journal of the American Chemical Society*, 103, 1981, s. 6472-6477.
13. JACOBSEN, C.: Sensory impact of lipid oxidation in complex food systems. *Fett/Lipid*, 101, 1999, č. 12, s. 484-492.
14. WANASUNDARA, U. - SHAHIDI, F. - SHUKLA, V. K. S.: Endogenous antioxidants from oil-seeds and edible oils. *Food Reviews International*, 13, 1997, č. 2, s. 225-292.
15. KAMAL-ELDIN, A. - APPELOVIST, L. A.: The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 31, 1996, č. 7, s. 671-701.
16. CUPPETT, S. - SCHNEPE, M. - HALL III, C.: Natural antioxidants - Are they a reality? In: SHAHIDI, F.: Natural antioxidants. Chemistry, health effects, and applications. Champaign, Illinois : AOCS Press, 1997, s. 12-24.
17. LAMPI, A. M. - KATAJA, L. - KAMAL-ELDIN, A. - VIENO, P.: Antioxidant activities of α - and γ -tocopherols in the oxidation of rapeseed oil triacylglycerols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 1999, č. 6, s. 749-755.
18. MATSUO, M. - MATSUMOTO, S.: Electron spin resonance spectra of the chromanoxyl radicals derived from tocopherols (vitamin E) and their related compounds. *Lipids*, 18, 1983, s. 81-86.
19. LAMBELET, P. - LÖLIGER, J.: The fate of antioxidant radicals during lipid autooxidation. I. The tocopheroxyl radicals. *Chemistry and Physics of Lipids*, 35, 1984, č. 3, s. 185-198.
20. GOH, S. H. - HEW, N. F. - ONG, A. S. H. - CHOO, Y. M. - BRUMBY, S.: Tocotrienols from palm oil: Electron spin resonance spectra of tocotrienoxyl radicals. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 67, 1990, s. 250-254.
21. DENISOV, E. T. - KHUDYAKOV, I. V.: Mechanisms of action and reactivities of the free radicals inhibitors. *Chemical Reviews*, 87, 1987, s. 1313-1357.

22. HUANG, S. W. - FRANKEL, E. N. - GERMAN, J. B.: Effects of individual tocopherols and tocopherol mixtures on the oxidative stability of corn oil triglycerides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 1995, s. 2345-2350.
23. SATUE, M. T. - HUANG, S. H. - FRANKEL, E. N.: Effect of natural antioxidants in virgin olive oil on oxidative stability of refined, bleached, and deodorized olive oil. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 72, 1995, s. 1131-1137.
24. HOPIA, A. - HUANG, S. W. - FRANKEL, E. N.: Effect of α -tocopherol and Trolox on the decomposition of methyl linoleate hydroperoxides. *Lipids*, 31, 1996, s. 357-365.
25. GRAMS, G. W.: Oxidation of alpha-tocopherol by singlet oxygen. *Tetrahedron Letters*, 12, 1971, č. 50, s. 4823-4825.
26. NEELY, W. C. - MARTIN, J. M. - BARKER, S. A.: Products and relative reaction rates of the oxidation of tocopherols with singlet molecular oxygen. *Photochemistry and Photobiology*, 48, 1988, č. 4, s. 423-428.
27. FUKUZAWA, K. - INOKAMI, Y. - TOKUMURA, A. - TERAOKA, J. - SUZUKI, A.: Singlet oxygen scavenging by alpha-tocopherol and beta-carotene: kinetic studies in phospholipid membranes and ethanol solution. *BioFactors (Oxford, England)*, 7, 1998, č. 1-2, s. 31-40.
28. MUNNÉ-BOSCH, S. - ALEGRE, L.: The function of tocopherols and tocotrienols in plants. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 21, 2002, č. 1, s. 31-57.
29. KAISER, S. - DI MASCIO, P. - MURPHY, M. E. - SIES, H.: Physical and chemical scavenging of singlet molecular oxygen by the tocopherols. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 277, 1990, s. 101-108.
30. FRANKEL, E. N. - HUANG, S.-W. - KANNER, J. - GERMAN, J. B.: Interfacial phenomena in the evaluation of antioxidants: bulk oils versus emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1994, s. 1054-1059.
31. LAMPI, A. M. - PIIRONEN, V.: α - and γ -tocopherols as efficient antioxidants in butter oil triacylglycerols. *Fett/Lipid*, 100, 1998, č. 7, s. 292-295.
32. PORTER, W. L.: Recent trends in food applications of antioxidants. In: SIMIC, M. G. - KAREL, M.: *Autoxidation in food and biological systems*. New York : Plenum Press, 1980, s. 295-365.
33. URI, N.: Physico-chemical aspects of autoxidation. In: LUNDBERG, W. O.: *Autoxidation and antioxidants*. Vol. 1. New York : John Wiley and Sons, 1961, s. 55-106.
34. CORT, W. M.: Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate and ascorbic acid and their mode of action. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 51, 1974, s. 321-325.
35. LEE, K. H. - YOOK, H. S. - LEE, J. W. - PARK, W. J. - KIM, K. S. - BYUN, M. W.: Quenching mechanisms and kinetics of ascorbyl palmitate for the reduction of the gamma irradiation-induced oxidation of oils. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 76, 1999, č. 8, s. 921-925.
36. GOULSON, M. J. - WARTHESSEN, J. J.: Stability and antioxidant activity of beta carotene in conventional and high oleic canola oil. *Journal of Food Science*, 64, 1999, č. 6, s. 996-999.
37. MORTENSEN, A. - SKIBSTED, L. H.: Importance of carotenoid structure in radical-scavenging reactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 1997, s. 2970-2977.
38. DI MASCIO, P. - KAISER, S. - SIES, H.: Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 274, 1989, s. 532-538.
39. ASTORG, P.: Food carotenoids and cancer prevention: An overview of current research. *Trends in Food Science and Technology*, 8, 1997, s. 406-413.
40. KHACHIK, F. - PFANDER, H. - TRABER, B.: Proposed mechanisms for the formation of synthetic and naturally occurring metabolites of lycopene in tomato products and human serum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1998, s. 4885-4890.
41. KHACHIK, F. - STECK, A. - NIGGLI, U. A. - PFANDER, H.: Partial synthesis and structural

- elucidation of the oxidative metabolites of lycopene identified in tomato paste, tomato juice and human serum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1998, s. 4874-4884.
42. HENRY, L. K. - CATIGNANI, G. L. - SCHWARTZ, S. J.: Oxidative degradation kinetics of lycopene, lutein, and 9-*cis* and all-*trans* β -carotene. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 1998, č. 7, s. 823-829.
43. ANGUELOVA, T. - WARTHESEN, J.: Degradation of lycopene, α -carotene, and β -carotene during lipid peroxidation. *Food Chemistry and Toxicology*, 65, 2000, č. 1, s. 71-75.
44. YANISHLIEVA, N. - AITZETMULLER, K. - RANEVA, V. G.: β -Carotene and lipid oxidation. *Fett/Lipid*, 100, 1998, č. 10, s. 444-462.
45. TAKAHASHI, A. - SHIBASAKI-KITAKAWA, N. - YONEMOTO, T.: Kinetic model for autooxidation of β -carotene in organic solution. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 1999, s. 897-903.
46. KANDASWAMI, C. - MIDDLETON, E.: Flavonoids as antioxidants. In: SHAHIDI, F.: *Natural antioxidants. Chemistry, health effects, and applications*. Champaign, Illinois : AOCS Press, 1997, s. 174-203.
47. JUSTESEN, U. - KNUTHSEN, P. - LETH, T.: Quantitative analysis of flavonols, flavones and flavanones in fruits, vegetables and beverages by high-performance liquid chromatography with photo-diode array and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 799, 1998, s. 101-110.
48. TERAJO, J.: Dietary flavonoids as plasma antioxidants on lipid peroxidation: Significance of metabolic conversion. In: PACKER, L. - HIRAMATSU, M. - YOSHIKAWA, Y.: *Antioxidant food supplements in human health*. San Diego : Academic Press, 1999, s. 255-268.
49. HOPIA, A. - HEINONEN, M.: Antioxidant activity of flavonol aglycones and their glycosides in methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 1999, č. 1, s. 139-144.
50. RAJALAKSHMI, D. - NARASIMHAN, S.: Food antioxidants: Sources and methods of evaluation. In: MADHAVI, D. L. - DESHPANDE S. S. - SALUNKHE, D. K.: *Food antioxidants, technological, toxicological, and health perspectives*. New York : Marcel Dekker, Inc., 1996, s. 65-157.
51. MERKEN, H. M. - BEECHER, G. R.: Measurement of food flavonoids by HPLC: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2000, č. 3, s. 577-599.
52. VINSON, J. A. - HAO, Y. - SU, X. - ZUBIK, L.: Phenol antioxidant quantity and quality in foods: Vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1998, s. 3630-3634.
53. ROEDING-PENMAN, A. - GORDON, M. H.: Antioxidant properties of myricetin and quercetin in oil and emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 1998, č. 2, s. 169-180.
54. WANASUNDARA, U. N. - SHAHIDI, F.: Stabilisation of marine oils with flavonoids. *Journal of Food Lipids*, 5, 1998, s. 183-196.
55. CHEN, X. - AHN, D. U.: Antioxidant activities of six natural phenolics against lipid oxidation induced by Fe^{2+} or ultraviolet light. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75, 1998, č. 12, s. 1717-1721.
56. TOMÁS-BARBERÁN, F. A. - CLIFFORD, M. N.: Dietary hydroxybenzoic acid derivatives - nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 2000, s. 1024-1032.
57. DABROWSKI, K. J. - SOSULSKI, F. W.: Composition of free and hydrolyzable phenolic acids in defatted flours of ten oilseeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32, 1984, s. 128-130.
58. NOWAK, H. - KUJAVA, K. - ZADERNOWSKI, R. - ROCZNIK, B. - KOZŁOWSKA, H.: Antioxi-

- dative and bacterical properties of phenolic compounds in rapeseed. *Fat Science and Technology*, 4, 1992, s. 149-152.
59. CHEN, J. H. - HO, CH.: Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydrocinnamic acid compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 1997, s. 2374-2378.
60. MILIĆ, B. L. - DJILAS, S. M. - ČANADANOVIĆ-BRUNET, J. M.: Antioxidative activity of phenolic compounds on the metal-ion breakdown of lipid peroxidation system. *Food Chemistry*, 61, 1998, s. 443-447.
61. SHUKLA, V. K. S. - WANASUNDARA, P. K. J. P. D. - SHAHIDI, F.: Natural antioxidants from oilseeds. In: SHAHIDI, F.: Natural antioxidants. Chemistry, health effects, and applications. Champaign, Illinois : AOCS Press, 1997, s. 97-132.
62. YANISHLIEVA, N. V. - MARINOVA, E. M.: Inhibited oxidation of lipids II: Comparison of the antioxidative properties of some hydroxy derivatives of benzoic and cinnamic acids. *Fat Science and Technology*, 94, 1992, č. 11, s. 428-432.
63. YANISHLIEVA, N. V. - MARINOVA, E. M.: Effects of antioxidants on the stability of triacylglycerols and methyl esters of fatty acids sunflower oil. *Food Chemistry*, 54, 1995, č. 4, s. 377-382.
64. YANISHLIEVA, N. V. - MARINOVA, E. M.: Antioxidative effectiveness of some natural antioxidants in sunflower oil. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 203, 1996, s. 220-223.
65. MUIR, A. D.: Antioxidative activity of condensed tannins. In: SHAHIDI, F.: Natural antioxidants. Chemistry, health effects, and applications. Champaign, Illinois : AOCS Press, 1997, s. 204-212.
66. NACZK, M. - NICHOLS, T. - PINK, D. - SOSULSKI, F.: Condensed tannins in canola hulls. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1994, č. 10, s. 2196-2200.
67. NACZK, M. - OICKLE, D. - PINK, D. - SHAHIDI, F.: Protein precipitating capacity of crude canola tannins: Effect of pH, tannin, and protein concentrations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1996, s. 2144-2148.
68. HAGERMAN, A. E. - RIEDL, K. M. - JONES, G. A. - SOVIK, K. N. - RITCHARD, N. T. - HARTZFELD, P. W. - RIECHEL, T. L.: High molecular weight plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1998, s. 1887-1892.
69. HO, C.-T. - CHEN, C.-W. - WANASUNDARA, U. N. - SHAHIDI, F.: Natural antioxidants from tea. In: SHAHIDI, F.: Natural antioxidants. Chemistry, health effects, and applications. Champaign, Illinois : AOCS Press, 1997, s. 213-223.
70. FUKUDA, Y. - NAGATA, M. - OSAWA, T. - NAMIKI, M.: Contribution of lignan analogs to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63, 1986, s. 1027-1031.
71. FUKUDA, Y. - ISOBE, M. - NAGATA, M. - OSAWA, T. - NAMIKI, M.: Acidic transformation of sesamol, the sesame oil constituent, into an antioxidant bisepoxyignan, sesaminol. *Heterocycles*, 24, 1986, s. 923-926.
72. SCHWARZ, K. - TERNES, W.: Antioxidative constituents of *Rosmarinus officinalis* and *Salvia officinalis*. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 195, 1992, s. 95-107.
73. FRANKEL, E. N. - HUANG S. W.: Evaluation of antioxidant activity of rosemary extracts, carnosol and carnosic acid in bulk vegetable oils and fish oil and their emulsions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 72, 1996, s. 201-208.
74. FRANKEL, E. N. - HUANG S. W. - AESCHBACH, R. - PRIOR, E.: Antioxidant activity of a rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and in oil-in water emulsion. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1996, č. 1, s. 131-135.

75. TENA, M. T. - VALCÁRCEL, M. - HIDALGO, P. - UBERA, J. L.: Supercritical fluid extraction of natural antioxidants from rosemary: Comparison with liquid solvent sonication. *Analytical Chemistry*, 69, 1997, s. 521-526.
76. LOPÉZ-SEBASTIÁN, S. - RAMOS, E. - IBÁÑEZ, E. - BUENO, J. M. - BALLESTER, L. - TABERA, J. - REGLERO, G.: Dearomatization of antioxidant rosemary extracts by treatment with supercritical carbon dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1998, s. 13-19.
77. BASILE, A. - JIMÉNEZ-CARMONA, M. M. - CLIFFORD, A. A.: Extraction of rosemary by superheated water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1998, s. 5205-5209.
78. ŽEGARSKA, Z. - RAFALOWSKI, R. - AMAROWICZ, R. - KARAMAC, M. - SHAHIDI, F.: Stabilization of butter with deodorized rosemary extract. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung A - Food Research and Technology*, 206, 1998, č. 2, s. 99-102.
79. HALL III, C. A. - CUPPETT, S. L. - DUSSAULT, P.: Hydrogen-donating mechanism of rosmariquinone, an antioxidant found in rosemary. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75, 1998, č. 9, s. 1147-1154.
80. CUPPETT, S. L. - HALL III, C. A.: Antioxidant activity of the *Labiatae*. *Advances in Food and Nutrition Research*, 42, 1998, s. 245-271.
81. WEI, G. J. - WANG, M. - ROSEN, R. T. - HO, C. T.: Identification of thermal decomposition products of carnosol, an antioxidant in rosemary and sage. *Journal of Food Lipids*, 6, 1999, s. 173-179.
82. RICHHEIMER, S. L. - BAILEY, D. T. - BERNART, M. W. - KENT, M. C. - VININSKI, J. V. - ANDERSON, L. D.: Antioxidant activity and oxidative degradation of phenolic compounds isolated from rosemary. *Recent Research Developments of Oil Chemistry*, 3, 1999, s. 45-58.
83. ARUOMA, O. I. - HALLIWELL, B. - AESCHBACH, R. - LOLIGER, J.: Antioxidant and pro-oxidant properties of active rosemary constituents: carnosol and carnosic acid. *Xenobiotica*, 22, 1992, s. 257-268.
84. RICHHEIMER, S. L. - BERNART, M. W. - KING, G. A. - KENT, M. C. - BAILEY, D. T.: Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73, 1996, č. 4, s. 507-514.
85. HUANG, S. W. - FRANKEL, E. N. - SCHWARZ, K. - AESCHBACH, R. - GERMAN, J. B.: Antioxidant activity of carnosic acid and methyl carnosate in bulk oils and oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1996, č. 10, s. 2951-2956.

Do redakcie došlo 24.1.2003.

Occurrence, structure and activity of natural antioxidants

SCHMIDT, Š. - ŠARDZÍKOVÁ, I. - SEKRETÁR, S.: *Bull. potrav. Výsk.*, 41, 2002, p. 221-239.

SUMMARY. It is well established that certain naturally occurring substances in plants exhibit an antioxidant activity or they act as synergists. A large group of antioxidants are lipid-soluble tocopherols. Next group is represented by compounds participating in the regeneration of tocopherols, e. g. ascorbic acid. Carotenoids are compounds participating in photooxidating reactions and possess the ability to quench singlet oxygen. Flavonoids, phenolic acids and

several classes of phenolic substances are very actively involved in autooxidating reactions of lipids as well. This paper reviews occurrence, chemical structures and antioxidant activities of tocopherols, ascorbic acid, carotenoids, flavonoids, phenolic acids, tannins, lignans and di-terpenes in products of plant origin.

KEYWORDS: natural antioxidants; fats and oils; oxidation; tocopherol; carotenoid; phenolic compounds