

Antioxidačné účinky niektorých fytoncídov korenín

MÁRIA TAKÁCSOVÁ - ALEXANDER PRÍBELA

Súhrn. Prezentujú sa poznatky o chemickom zložení korenín a účinku ich niektorých zložiek na senzorickú hodnotu potravín. Osobitná pozornosť sa venuje antioxidačným účinkom niektorých fytoncídov, najmä rozmarínu, šalvie, majoránu, muškátového orecha, korenia, mäty piepornej a kučeravej, bazalky, zázvoru a škoric. Antioxidačné účinky by sa mali sledovať na širokom spektre korenín a to predovšetkým takých, ktoré majú aj antimikrobiálne účinky a ktoré by priaznivo ovplyvnili senzorickú hodnotu výrobkov, do ktorých sa aplikovali.

Chemické zloženie korenia

Prídavok korenín ako prísad, aplikovaných pri úprave potravín umožňuje zlepšiť ich senzorickú hodnotu a zároveň aj predĺžiť trvanlivosť, preto je potrebné venovať primeranú pozornosť štúdiu ich chemického zloženia [1-17].

V koreninách sa vyskytuje celý rad látok rôznej štruktúry a vlastností. Sú to predovšetkým éterické oleje, aldehydy, alkoholy, organické kyseliny, estery, ketóny, sírne zlučeniny, alkaloidy, heteroglykozidy a pod. Niektoré z týchto látok v intenzívnej miere ovplyvňujú chuť a vôňu korenín. Súčasťou korenín môžu byť aj bielkoviny, sacharidy, kyseliny, vitamíny a minerálne látky.

Dôležitou zložkou korenín sú éterické oleje, ktoré sa vyskytujú v 1 až 6 % zastúpení. Najčastejšie obsahujú buď mono- a seskviterpény, alebo fenoly, resp. fenylétery (tab.1).

Ing. Mária Takácsová, CSc., Prof. Ing. Alexander Príbelá, DrSc., Katedra sacharidov a konzervácie potravín, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Tabuľka 1. Hlavné zložky éterických olejov niektorých korenín. [1]
Table 1. The main constituents of essential oils of some seasoning. [1]

Koreniny ¹	Zložky ²
čierne korenie ³	α -pinén (22 %), sabinén (21 %), β -karyofylén (17 %), karén, limonén, β -pinén
bobkový list ⁴	1,8-cineol (50 - 70 %), α -pinén, β -pinén, α -felandré, linalool
aníz ⁵	anetol (80 - 90 %)
rasca ⁶	karvón (55 %), limonén (44 %)
kôpor ⁷	karvón (35 %), dihydrokarvón (12 %), limonén (10 %), karveol, α -terpinén
zázvor ⁸	zingiberén (30 %), β -bisabelén (10 - 15 %), seskvifelandré (15 - 20 %)
škoric ⁹	škoricový aldehyd (50 - 80 %), eugenol (10 %), safrol (0 - 11 %); linalool (10 - 15 %), kamfér
majorán ¹⁰	1,8-cineol (49 - 65 %), esdragol (25 %), α -terpineol, eugenol (11 %), linalool, ocimén
rozmarín ¹¹	1,8-cineol, kamfér, β -pinén, kamfén
šalvia ¹²	1,8-cineol, kamfér, tujón
tymián ¹³	tymol, p-cymol, karvakrol, linalool

1 - Seasoning, 2 - Constituents, 3 - Black pepper, 4 - Bay leaf, 5 - Anise, 6 - Caraway-seed, 7 - Dill, 8 - Ginger, 9 - Cinnamon, 10 - Marjoram, 11 - Rosemary, 12 - Sage, 13 - Thyme

V najbežnejších druhoch korenín sa vyskytujú predovšetkým acyklické monoterpény (myrcén, trans-ocimén, linalool), monocyklické (limonén, α -terpinén, karveol, α -terpineol, karvón, 1,8-cineol), bicyklické (sabinén, tujón, α a β -pinén, kamfén, karén, kamfér), monocyklické seskviterpény (β -bisabolén, zingiberén, seskvifelandré) a bicyklické (karyofylén). Z fenolov, resp. fenyléterov sa vyskytujú najmä eugenol, karvakrol, tymol, esdragol, anetol a safrol. V niektorých koreninách sú práve dominantné zlúčeniny éterických olejov charakteristickými zložkami, vyvolávajúcimi typickú arómu, napr. škoricový aldehyd v škoric, anetol v anízi, karvón v rasci, eugenol v klinčeku. Mnohé z týchto zlúčenín podliehajú ľahko oxidácii a reakciám enzýmového hneďnutia pri skladovaní potravín, do ktorých sa aplikujú. Alkaloidy sa vyskytujú najmä v koreni, kde sa

nachádza v 5 až 10 % zastúpení piperín spolu s jeho cis-cis izomérom chavicínom, ktoré podmieňujú ostrú chuť korenia. Príbuznými látkami sú piperolín A a piperylín. Čierne korenie obsahuje asi 12 % vody, celkový popol v množstve 7 % (čierne korenie), resp. 3 % (biele korenie), vlákninu v množstve 17,5 %, resp. 6 % a éterické oleje, ktoré ovplyvňujú vôňu korenia v množstve 1,4 % v celom korení a 1,1 % v mletom korení.

Glukozinoláty sa vyskytujú najmä v horčici a v chrene. Ich enzýmovou hydrolýzou vznikajú izotiokyanatany, ktoré sú charakteristické svojou štipľavou a pikantnou chuťou a vôňou.

Ostrá chuť zázvoru je podmienená zingerolom a zingerónom; kapsaicínom, dihydrokapsaicínom a nordihydrokapsaicínom v paprike.

Sírne zlúčeniny, najmä dialyldisulfidy, dialylsulfidy, dimetyltrisulfidy, dialyltrisulfidy a pod. sa vyskytujú najmä v cibuli a v cesnaku. Dôležitou zložkou cesnaku je alliín, ktorý sa enzymaticky štiepi veľmi ľahko. Medzi produktom tohto štiepenia je tiosulfinát allicín, ktorý redukciou prechádza na dialyldisulfid, ktorý je hlavnou zložkou cesnakovej silice.

Disulfidové deriváty vstupujú do interakcie s hydroperoxidmi, pričom výsledným produktom môžu byť sulfónové kyseliny a dialkylperoxydy. Interakciou primárnych produktov autooxidácie s disulfidovými zlúčeninami cesnaku a cibule by sa mohla vysvetliť inhibícia tvorby sekundárnych produktov autooxidácie.

Alylsulfidy, ktoré sú tiež súčasťou cesnakovej silice sa zúčastňujú reakcií autooxidácie klasickým mechanizmom reťazovej reakcie za vzniku sulfoxidu a hydroxyalylsulfidu.

Antioxidačné účinky majú aj niektoré zložky šalvie a rozmarínu. Najvýraznejšími účinkami sa prejavuje cyklicky diterpéndifenolkarnozolová kyselina a karnozol.

Problematike sledovania antioxidačných účinkov niektorých ďalších zložiek korenín je potrebné venovať zvýšenú pozornosť.

Množstvo účinných zložiek korenín je podmienené celým radom faktorov, predovšetkým kultivarom, pôdnymi a klimatickými podmienkami, technologickým spracovaním, skladovaním a aplikovaným obalom.

Za účelom odstránenia niektorých nedostatkov, podmienených aplikáciou korenín v tradičnej forme, ku ktorým zaraďujeme najmä značnú variabilitu vône a chuti, prítomnosť nežiadúcej mikroflóry, mechanických nečistôt, prímiesí a pod. sa nahrádza tradičná forma použitia korenín jej účinnejšou formou. Je to predovšetkým aplikácia korenín vo forme silíc (získané zo základnej suroviny destiláciou vodnou parou), oleorezínov

(extrakty korenia), saromexov (dispergovaných korenín na vhodnom nosiči), emulzií (vyrábaných špeciálnymi technológiami) alebo extraktami korenín, ktoré sú chránené pred nežiadúcimi vplyvmi špeciálnym povlakom.

Antioxidačné účinky niektorých fytoncídov

V poslednom období sa venuje zvýšená pozornosť výberu a výskumu fytoncídov korenín, ktorých antimikrobiálny účinok by sa mohol v zvýšenej miere uplatniť pri konzervácii potravín. Sledovali sa predovšetkým fytoncidy cesnaku, cibule, chrenu, muškátového kvetu a bobkového listu [18,19,20,21], ale aj éterické oleje niektorých liečivých rastlín, napr. tymiánu, šalvie, rozmarínu [22].

V dostupných literárnych prameňoch sa venuje určitá pozornosť aj štúdiu antioxidačných účinkov korenín. Zistilo sa, že tieto vlastnosti majú len niektoré druhy a ich rôzne zložky [23, 24].

Korczak a kol. [24,25] skúmali vplyv korenín na stabilitu produktov z predvareného mletého mäsa, uskladneného v chladiarenských podmienkach. K produktom pridávali 0,1 až 0,5 % rozmarínu a šalvie, 0,5 až 0,1 % majoránu a 3,5 % zmesi korenín. Autori zistili, že prídavok rozmarínu a šalvie zvýšil stabilitu uskladňovaných produktov takmer dvojnásobne. Na základe dosiahnutých výsledkov, charakterizujúcich zmeny lipidov vyplýva, že rozmarín vykazoval silnejšie antioxidačné účinky ako šalvia, zatiaľ čo majorán preukázal prooxidačné účinky na stabilitu lipidov sledovaných produktov v priebehu skladovania. Sledovaním hodnoty tiobarbiturového čísla sa zistilo, že 3,5 % prídavok zmesi korenia mal vyšší inhibičný účinok na tvorbu sekundárnych produktov oxidácie ako sólová aplikácia rozmarínu a šalvie.

Antioxidačný účinok prídavkov korenia, ich extraktov a syntetických antioxidantov na stabilitu lipidov bravčovej masti, sledovali stanovením peroxidového a tiobarbiturového čísla Palitzsch a kol. [26]. Autori aplikovali 0,1 až 0,2 % prídavok muškátového orecha, bieleho korenia, majoránu, koriandru a ich zmesi do bravčovej masti, skladovanej pri 37°C. Z výsledkov ich práce vyplýva, že v priebehu 98 resp. 112 dňového skladovania najvyšší inhibičný účinok na tvorbu primárnych a sekundárnych produktov autooxidácie lipidov mal prídavok majoránu s muškátovým orechom resp. s bielym korením, prídavok extraktu muškátového orecha a jeho kombinácia s extraktom bieleho korenia. Autori ďalej zistili, že prídavok kyseliny askorbovej

k majoránu a k extraktu muškátového orecha vykazuje inhibičný účinok na tvorbu primárnych produktov autooxidácie lipidov masti, skladovanej pri teplote 16 až 18°C. Kombináciou bieleho korenia s tokoferolmi sa potvrdili výraznejšie antioxidačné účinky ako kombináciou tohto korenia s kyselinou askorbovou. Účinok 0,005 až 0,5 % koncentrácie rozličných druhov korenia a 0,005 až 0,03 % koncentrácie BHA sledovali na stabilitu lipidov masti, pričom výsledky prác autorov potvrdili, že výrazný antioxidačný účinok mali rozmarín, šalvia a muškátový orech, zatiaľ čo čierne korenie a koriander nevykazovali žiadne antioxidačné účinky.

Schulze a kol. [27] podobne ako predchádzajúci autori sledovali účinok prírodného korenia, ich extraktov a syntetických antioxidantov na stabilitu modelových lipidov pri 26-dňovom skladovaní pri izbovej teplote. K lecitínu pridávali extrakt rozmarínu, muškátového orecha, šalvie a BHA. Zistili, že najväčšiu stabilitu mali vzorky s prídavkom rozmarínového extraktu a s BHA.

Bassiouny a kol. [23] sledovali vplyv majoránu, mäty kučeravej a piepornej a bazalky na stabilitu lipidov pekárskych výrobkov (krekry "soda") v priebehu 135-dňového skladovania pri izbovej teplote sledovaním peroxidového čísla. Aplikovali koreniny v práškovej forme s 0,5 a 1 % prídavkom sólovo a ich zmes, ako aj 0,02 % éterové extrakty týchto korenín. Výsledky ich práce potvrdili antioxidačné účinky všetkých korenín, ktoré sa prejavili najmä v konečnej fáze skladovania, výraznejšie sa však dosiahli aplikáciou extraktov, najmä mäty ako práškovou formou korenín. Vo vzorkách, do ktorých sa aplikovala zmes všetkých 4 druhov korenín v práškovej forme v koncentrácii 0,5 %, ale najmä 1,0 %, sa však zistili prooxidačné účinky týchto aditív v porovnaní so zmenami lipidov kontrolných vzoriek bez ich prídavku.

Lee a kol. [28] udávajú, že zázvor pridaný do vzoriek bravčovej masti a mäsa vykazuje antioxidačné účinky, ktorých intenzita je podmienená množstvom pridaného extraktu a hodnotou pH, zatiaľ čo vplyv teploty sa nepotvrdil.

Barbut a kol. [29] sa zaoberali použitím rozmarínu ako antioxidantu, aplikovaného do morčacích párkov. Účinok rozmarínu porovnali s účinkom BHA a BHT, pričom tieto látky aplikovali s koreninovou zmesou, ktorá obsahovala glutaman sodný, cukor, extrakt čierneho korenia, šalviu, červenú papriku, muškátový orech, zázvor a tymián. Na základe sledovania sekundárnych produktov autooxidácie lipidov zistili, že rozmarín, ako aj BHA a BHT, inhibujú ich tvorbu.

Antimikrobiálne a antioxidačné vlastnosti sa potvrdili aj pri aplikácii škorice, ktorá ovplyvňuje aj senzorickú hodnotu produktov, preto sa Hicks a Abdullah [30] zaoberajú aj jej chemickým zložením a stabilitou niektorých zložiek. Výsledky ich prác ukázali, že niektoré z nich, hlavne aldehydy, alifatické kyseliny s dlhším reťazcom a terpeny sú citlivé na fotooxidáciu.

V dostupnej literatúre sa sledovaniu antioxidačných účinkov korenia venuje pozornosť len sporadicky [26]. Niektorí autori zistili, že tieto účinky nevykazuje vôbec v koncentrácii do 0,005 %; antioxidačný účinok sa prejavuje až pri koncentrácii od 0,1 %, pričom za optimálny prídavok sa považuje koncentrácia 0,3 % [31].

Na základe štúdia literárnych prameňov vyplýva, že aj problematike sledovania antioxidačných účinkov cesnaku sa nevenuje primeraná pozornosť; známe sú predovšetkým jeho antimikrobiálne účinky. Antioxidačné účinky cesnakového extraktu sa potvrdili aj v našej práci [32], pričom inhibíciu tvorby primárnych a sekundárnych produktov autooxidácie pripisujeme prítomnosti niektorých sírnych zlúčenín.

Z uvedeného prehľadu vyplýva, že antioxidačné účinky je potrebné sledovať na širokom spektre korenín, predovšetkým takých, ktoré vykazujú aj antimikrobiálne účinky a ktoré by priaznivo ovplyvnili senzorickú hodnotu výrobkov, do ktorých by sa mohli aplikovať. Zároveň treba venovať pozornosť aj zloženiu týchto korenín a na jeho základe objasniť mechanizmus pôsobenia antioxidačného účinku ich niektorých zložiek.

Literatúra

1. BELITZ, H.D. - GROSCH, W., Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 2.vyd. Berlin, 1985.
2. DAVÍDEK, J. - VELÍŠEK, J. - POKORNÝ, J., Chemical Changes during Food Processing. 1.vyd. New York, 1990.
3. FRANZKE, C., Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 1.vyd. Berlín, 1981.
4. FRANZKE, C., Lehrbuch der Lebensmittelchemie, 2.vyd. Berlín, 1982.
5. BALTES, W., Lebensmittelchemie. 1.vyd. Berlín, 1983.
6. SCHORMÜLLER, J., Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 2.vyd. Berlín, 1974.
7. NF V 32-130.
8. NF V 32-165.
9. NF V 32-162.
10. NF V 32-166.
11. NF V 32-171.
12. NF V 32-125.
13. NF T 75-214.
14. NF T 75-348.
15. NF T 75-343.

16. NF T 75-213.
17. NF T 75-347.
18. GRZYBOWSKY, R. - LEWICKA, B., *Przem. Spożywczy*, 41, 1987, s.165.
19. GRZYBOWSKY, R. - SIUCHNIŃSKA, W. - TROJANOWSKA, H., *Przem. Spożywczy*, 42, 1988, s.10.
20. HALL, M.A. - MAURER, A.J., *Poult. Sci.*, 65, 1986, s.1167.
21. TELEKY-VÁMOSSY, G. - PETRÓ-TURZA, M., *Nahrung*, 30, 1986, s.775.
22. FARAG, R.S. - SALEM, H. - BADEJ, A.Z.M.A. - HASSANEIN, D.E., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 88, 1986, s.69.
23. BASSIOUNY, S.S. - HASSANIEN, F.R., *Food Chem.*, 37, 1990, s.297.
24. KORCZAK, J. - FLACZYK, E. - PAZOLA, Z., *Fleischwirtschaft*, 68, 1988, s.20.
25. KORCZAK, J. - FLACZYK, E. - PAZOLA, Z., *Fleischwirtschaft*, 68, 1988, s.64.
26. PALITZSCH, A. - SCHULZE, H. - METZL, F. - BAAS, H., *Fleischwirtschaft*, 49, 1969, s.1349.
27. SCHULZE, H. - BAAS, H. - PALITZSCH, A. - LOTTER, G., *Fleischwirtschaft*, 51, 1971, s.303.
28. LEE, Y.B. - KIM, Y.S. - ASHMORE, C.R., *J. Food Sci.*, 51, 1986, s.20.
29. BARBUT, S. - JOSPHSON, D.B. - MAURER, A.J., *J. Food Sci.*, 50, 1985, s.1356.
30. HICKS, C.L. - ABDULAH, C., *J. Food Sci.*, 52, 1987, s.1041.
31. WERFEL, F. - SEDLÁČKOVÁ, J. - BENEŠOVÁ, L., *Vliv některých složek potravin na stabilitu lipidů. (Literární studie)*, VUPP STIPP, Praha, 1971.
32. TAKÁCSOVÁ, M. - DRDÁK, M. - ŠIMEK, I. - SZALAI, P., *Potravinářské vědy*, 8, 1990, s.141.

Do redakcie došlo 28.11.1992.

Antioxidant effect of some seasoning phytoncides

Summary

Information about seasoning chemical composition and effect of some compounds on sensory value of foods are presented. Special attention is paid to antioxidant effect of some phytoncides mainly to rosemary, sage, marjoram, nutmeg, black pepper, coriander, peppermint, ginger and cinnamon. The antioxidant effect should be observed on wide spectrum of seasoning especially those which have antimicrobial effects and which would favourably effect the sensory value of goods in which they are applied.