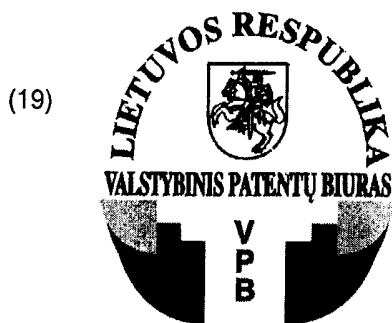




(10) **LT 4956 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patento numeris: **4956** (51) Int. Cl.⁷: **C11B 5/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2001 002**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2001 01 12**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2002 07 25**
- (45) Patento paskelbimo data: **2002 10 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Rimantas Petras VENSKUTONIS, LT
Audrius PUKALSKAS, LT
Dainora GRUZDIENĖ, LT
- (73) Patento savininkas:
Kauno Technologijos Universiteto Cheminės technologijos fakultetas,
Radvilėnų pl. 19, 3028 Kaunas, LT
- (74) Patentinis patikėtinis:
Leonas Antanas KUČINSKAS, Kaštonų g. 5-7, 2001 Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Natūralus riebalų antioksidantas
- (57) Referatas:

Išradimas priskiriamas maisto priedų gamybos pramonei ir gali būti panaudotas natūralių antioksidantų gavimui. Šie natūralūs antioksidantai pasižymi aukštu stabilizavimo efektu tiek riebaluose, tiek emulsijose, tiek kitose maisto sistemose. Natūralaus maisto antioksidanto gamybai panaudotas Lietuvoje augančios stumbražolių žolės - *Hierochloe odorata* - įvairūs ekstraktai. Metanolio-vandens stumbražolių žolės ekstraktas pasižymi stipriomis antioksidantinėmis savybėmis modelinėse sistemose, apsaugant beta-karotiną nuo oksidacijos. Stumbražolių žolės acetoninis ekstraktas - oleorezinas pasižymi aukštu antioksidantiniu aktyvumu, tiek modelinėse sistemose, tiek realiose sistemose (rapsų aliejus), surišant laisvuosius radikalus ir taip sulėtinant oksidacijos procesus. Stumbražolių žolės etanolinis ekstraktas pasižymi aukštu saulėgrąžų aliejų stabilizuojančiu efektu, kaitinant jį 190 °C temperatūroje. Stumbražolių žolės aliejinis ekstraktas pasižymi rapsų aliejaus stabilizavimo efektu 80 °C temperatūroje.

Išradimas priskiriamas maisto priedų gamybos pramonci ir gali būti panaudotas natūralių antioksidantų gavimui. Naujas natūralus maisto antioksidantas pasižymi aukštu stabilizavimo efektu tiek riebaluose, tiek emulsijose, tiek kituose maisto sistemose.

Technikos lygiu žinoma cile natūralių antioksidantų, bei jų mišinių, tinkamų naudoti maistui.

Šių dienų maisto priedų gamintojai turi gaminti natūralius antioksidantus, kurie atitiktų daugelį maisto priedams keliamų reikalavimų. Jie privalo būti:

- efektyvūs, esant mažoms koncentracijoms,
- neutralaus kvapo ir skonio,
- suderinami su substratu,
- netoksiški,
- lengvai paruošiami,
- nebrangūs.

Visų svarbiausia šiandienos žmogui, kad maisto priedai būtų natūralūs ir naudingi sveikatos požiūriu.

Anksčiau paminėtų problemų sprendimai pasiekiami labai įvairiai. Susidomėjimas natūraliais antioksidantai, gautais iš aromatinių prieskoninių augalų, didėja, kadangi jų priedai, savo sudėtyje turintys pakankamai didelį kickį antioksidantinėmis savybėmis pasižyminčių junginių, įgalina apsaugoti riebalus nuo oksidacijos daugelyje maisto sistemų, bei atsisakyti įprastinių sintetinių antioksidantų BHT, BHA, TBHQ ir kt. Šiuo metu pastebima aiški tendencija mažinti ir riboti sintetinių maisto priedų vartojimą, vietoje jų panaudojant natūralius [David W.Reishe. Antioxidants. In: Food Lipids. Chemistry, Nutrition, and Biotechnology (Casimir C. Akoh, David B.Min). Marcel Dekker, Inc. New York-Basel-Hong Kong, 1997, p.423-449].

Vartotojai domisi maisto, kurį jie vartoja, saugumu ir potencialiu sintetinių priedų poveikiu jų sveikatai. Nepaisant didelio jų efektyvumo, nedidelės kainos ir palyginti didelio sintetinių antioksidantų stabilumo maisto produktuose, įtarimas, kad šie junginiai gali sukelti vėžinių ląstelių vystymąsi, sumažino jų panaudojimą [David W.Reishe. Antioxidants. In: Food Lipids. Chemistry, Nutrition, and

Biotechnology (Casimir C. Akoh, David B. Min). Marcel Dekker, Inc. New York-Basel-Hong Kong, 1997, p.423-449].

Jau nuo seno įvairios žolės ir prieskoniniai augalai buvo naudojami kaip maisto skonį gerinantys priedai ir ypač buvo vertinamos jų antiseptinės ir medicininės savybės. Dėl vaistinių augalų gydomosios galios susidomėta jų chemine sudėtimi, bei antioksidantiniu jų poveikiu. Vienas iš pirmųjų pranešimų apie natūralius antioksidantus, išskirtus iš augalų, buvo paskelbtas 1938 metais. Buvo nustatyta, kad iš česnako išskirtas eterinis aliejus stabilizuoja maistinį aliejų [Maveety D. J. Patent 2. U. S., 1938. 124 p.].

Dubois ir Tressler atrado, kad pipirai, šalavijas ir imbieras pasižymi antioksidantinėmis savybėmis [Dubois C. W., Tressler D. K. // Proc. Inst. Food Technol., 1943, 202p.].

Chipault išanalizavo daugiau nei 70 augalų ir nustatė, kad rozmarinas ir šalavijas geriausia stabilizuoja kiaulienos taukus ir taip pat nustatė, kad didesniu antioksidantiniu aktyvumu pasižymi ne patys raudonėlio, kmynų, lazdyno riešutų, ilgosios ciberžolės ir paprikos augalai, bet jų ekstraktai [Chipault J. R., Mizuno G. R., Hawkins J. M., Lundberg W. O. // Food Res, 17, 1952, 46p.].

Sethi ir Aggarwal tyrė cinamono, ciberžolės, lazdyno riešutų, česnako ir kitų augalų antioksidantinį poveikį kaitinant žemės riešutų aliejų [Sethi S. C., Aggarwal J. S. // J. Sci. Ind. Res. Sect., 15B, 1956, 34 p.].

Cort lygino augalų ekstraktų ir sintetinio BHT antioksidantinius aktyvumus [Cort W. M. // Food Techn., 28, 1974, 60 p.].

Tyrimais nustatyta, kad didžiausiu antioksidantiniu aktyvumu pasižymi rozmarinas, šalavijas ir česnakas, nors ir kiti prieskoniniai, tokie kaip anyžiai, bazilikas, kardamonas, cinamonas, imbieras, mairūnas, lazdyno riešutai, raudonėlis, pipirai, dašis, kmynai ar ciberžolė yra gana aktyvūs [Shahidi F. Natural antioxidants // Antioxidants from Spices and Herbs. Newfoundland, Canada, 1996. p. 64 -75.].

Sekanti tyrinėtojų užduotis buvo iš augalų išskirti antioksidantiniu aktyvumu pasižyminčius junginius. Herrmann prabilo apie rozmarinų rūgšties, kavos rūgšties ir fenolinių karboksilinių rūgščių, identifikuotų *Labiatae* šeimos augaluose, aktyvumą [Herrmann K. // Z. Lebensm. Unters. Forsch., 116, 1962, 224 p.].

Eugenolis, izoeugenolis, timolis, karvakrolis ir kiti fenoliniai junginiai pasižymi aukštu antioksidantiniu aktyvumu, tačiau dėl aštraus kvapo jų praktinis panaudojimas yra ribojamas. *Labiatae* šeimos augalai (rozmarinas, raudonėlis, kmynai, mairūnas ar dašis) antioksidantinėmis savybėmis pasižymi dėl sudėtyje esančių junginių, tokių kaip karnozolis, rozmanolis, rozmaridifenolis, karnozo ir rozmarinų rūgštys, ar mažiau polinių fenolių, tokių kaip tokoferoliai, karvakrolis ar timolis [Shahidi F. Natural antioxidants // Antioxidants from Spices and Herbs. Newfoundland, Canada, 1996. p. 64 -75.].

Augalinių ekstraktų antioksidantinis aktyvumas priklauso nuo jų gavimo technikos, nuo tirpiklio poliškumo ir tipo, nuo žaliavos susmulkinimo laipsnio ir ekstrakcijos parametrų, bei išskyrimui naudojamų tirpiklių. Palitzsch [Palitzsch, A., Fleischwirtschaft, 54, 63, 1974] palygino daugelį ekstraktų, jų liekanų ir atskirų frakcijų antioksidantinį aktyvumą ir nustatė didelius skirtumus tarp jų. Sunkumai išskiriant augalinius ekstraktus yra susiję su pradinėmis medžiagomis, su ekstrakcijos procedūros efektyvumu, gaunant aktyvius, be pašalinio skonio ir kvapo antioksidantus, bei su metodais, nustatant jų antioksidantinį aktyvumą įvairiose maisto sistemose.

Apart ekstrakcijos tirpikliais yra žinomi ir kiti būdai išgaunant antioksidantinėmis savybėmis pasižyminčius junginius iš augalinės kilmės žaliavos. Vienas iš jų, tai ekstrakcija augaliniu aliejumi, kuris susideda iš tokių etapų: antioksidantinių savybių turinčios žaliavos mikronizacija augaliniame aliejuje, mechaniškai transformuojant antioksidantus į lipidinę fazę, o po to juos atskiriant filtravimo ar centrifugavimo būdu, bei taikant molekulinę distiliaciją. Po to aktyvieji komponentai yra dezodoruojami ir balinami [U.Bracco, J.Loliger and J.-L.Viret. Production and Use of Natural Antioxidants. JAOCs, June, 1981, p. 686].

Kitas būdas – superkritinė CO₂ ekstrakcija, išgaunant *Labiatae* šeimos augalų ekstraktus [Uy Nguyen, Grigory Frakman and David A. Evans. Patent 5,017,397. Process for extracting antioxidants from Labiatae herbs, 1991].

Yra žinomas skystas, dezodoruotas komercinis rozmarinų ekstraktas (Herbor 025) ir aliejinis *Provencal* šeimos augalų mišinys (Spice Cocktail). Abu ekstraktai parodė didelį antioksidantinį aktyvumą kiaulės taukuose, tačiau silpnesnį kitose maisto sistemose, o ypač aukštose temperatūrose, tiriant

Rancimat metodu [M.M.Ahmad, S. Al. Hakim and A. A. Y. Shehata. The behavior of Phenolic Antioxidants, synergist and their mixtures in two vegetable oils. Fette, seifen, Anstrchmittel, 85, Jahrgang, 12, 1983, 479-483].

Be to, žinomi komerciniai augaliniai ekstraktai yra gaminami iš labai brangios žaliavos, kuri dėl klimatinių sąlygų negali būti kultivuojama Lietuvoje.

Išradimo tikslas – natūralus antioksidantinėmis savybėmis pasižymintis ekstraktas iš vietinės pigios žaliavos, efektyvus įvairiose maisto sistemose, kurių sudėtyje yra riebalų.

Išradimo esmė – Lietuvoje augančios stumbražolių žolės (*Hierochloe odorata*) panaudojimas antioksidanto, pasižyminčio polinėmis ir nepolinėmis savybėmis, o tuo pačiu ir antioksidantiniu aktyvumu daugelyje maisto sistemų, esant skirtingoms laikymo ir apdorojimo sąlygoms (temperatūra, trukmė ir taip toliau), gamyboje.

Tai pasiekama tuo, kad antioksidanto gavimui yra naudojama stumbražolių žolė, kuri yra džiovinama, smulkinama ekstrahuojama tirpikliais arba apdorojama hidromechaniškai, kaip nešiklį naudojant didelį kiekį oleino (apie 80%) ir mažai polinesočiųjų riebalų rūgščių (ne daugiau 10%) turintį aliejų, pvz. alyvuogių, žemės riešutų, kuomet išgaunamo ekstrakto sudėtyje yra pakankamas kiekis antioksidantinėmis savybėmis pasižyminčių fenolinių ir kitų aktyvių komponentų, galinčių sulėtinti riebalų oksidaciją.

Laboratorinėmis sąlygomis išskirtų ekstraktų antioksidantinio aktyvumo tyrimai, lyginant su sintetiniu antioksidantu BHT ir natūraliu komerciniu antioksidantu – rozmarino rūgštimi atlikti modelinėse sistemose spektrofotometrinio būdu, nustatant ekstraktų gebą surišti laisvuosius radikalus, esančius 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo tirpale ($\text{DPPH}_{\text{inaktyv.}} \% - \text{DPPH}$ inaktyvavimas procentais) ir β -karotino blukinimo testu, įvertinant β -karotino absorbcijos sumažėjimą, bei apskaičiuojant antioksidantinio aktyvumo koeficientą (AAK). Be to, stumbražolių žolės ekstraktų antioksidantinio aktyvumo tyrimai atlikti ir realiose sąlygose, įvertinant saulėgrąžų ir rapsų aliejaus stabilumą, bei apskaičiuojant stabilumo faktorių (SF), kaitinant aliejaus bandinius su etanoliniais ir aliejiniais stumbražolių žolės ekstraktų priedais ir be jų, atitinkamai, 190°C ir 80°C temperatūrose. Tyrimų rezultatai pateikti 1 lentelėje:

Pavyzdžio numeris		DPPH inaktyv., %	AAK	SF*
Stumbražolės žolės ekstraktai:				
1	metanolinio – vandens	45,5	809,3	-
2	acetoninis	84,6	478,6	7,9
3	etanolinis	-	-	6
4	aliejinis	-	-	2,5
Komerčinis antioksidantai:				
	BHT	66,3	870,7	2,9
	rozmarino rūgštis	90,1	882,5	-
	acetoninis šalavijų ekstraktas	-	-	3,85

*Etanoliniams ekstraktams stabilumo faktorius nustatytas pagal polinių junginių kinetikos kreives, kaitinant saulėgrąžų aliejų 8 valandas 190°C temperatūroje, aliejiniams, pagal bandinių svorio priaugimo kinetikos kreives, kaitinant rapsų aliejų dvi savaites 80°C temperatūroje su ekstraktų priedais ir be jų, o acetoniniams, pagal peroksidų skaičiaus kitimo kinetikos kreives, kaitinant bandinius 80°C temperatūroje, bei lyginant su sintetiniu antioksidantu BHT ir žinomu acetoniniu Šalavijų ekstraktu. Antioksidantinis ekstraktų aktyvumas vertinamas pagal indukcinį periodą, kaip laiko tarpą, per kurį, atitinkamai, tiriamojo bandinio svorio priauglis pasiekia 0.2%, peroksidų skaičius – 20 mekv/kg reikšmę, o polinių junginių kiekis aliejuje pasiekia 25% ribą ir paskaičiuojant aliejaus stabilumo faktorių kaip santykį indukcinio periodo su priedais ir be jų.

Metanolinis ir acetoninis stumbražolių žolės ekstraktai pasižymi gana aukštu antioksidantiniu aktyvumu modelinėse sistemose (1 ir 2 pavyzdžiai). Metanolinis stumbražolių žolės ekstraktas (1 pvz.) pasižymi stipriomis antioksidantinėmis savybėmis modelinėse sistemose, apsaugant β -karotiną nuo oksidacijos. Tai yra labai svarbu stabilizuojant maisto sistemas, savo sudėtyje turinčias natūralius karotinoidus, kurių nauda sveikatai įrodyta moksliniais tyrimais [KW. Kellenburg. Benefits of carotenoids besides beta – carotene. MPOPC Nutrition publication, 6th Issue, (1999), vol 2, 1p.].

Acetoninis ekstraktas (2 pavyzdys) pasižymi labai stipriomis laisvųjų radikalų surišimo savybėmis (84.6%), o β -karotino blukinimo testo rezultatai rodo, kad, lyginant su rozmarino rūgšties ir sintetinio antioksidanto BHT priedais tiriamoje modelinėje sistemoje, geriausiomis antioksidantinėmis savybėmis pasižymi metanolinis stumbražolių žolės ekstraktas (1 pavyzdys).

Pagal priimtą stabilumo faktoriaus skalę [M.M.Ahmad, S. Al. Hakim and A. A. Y. Shehata. The behavior of Phenolic Antioxidants, synergist and their mixtures in two vegetable oils. Fette, seifen, Anstrichmittel, 85, Jahrgang, 12, 1983, 479-483], tiek etanolinis, tiek acetoninis ir aliejinis stumbražolių žolės ekstraktai (2, 3 ir 4 pavyzdžiai), lyginant su sintetiniu antioksidantu BHT ir gerai žinomu efektyviu acetoniniu Šalavijų ekstraktu, pasižymi aukštu aliejus stabilizuojančiu efektu, lėtinant oksidacijos procesus realiose sistemose, prie įvairių aplinkos sąlygų ir savo antioksidantinėmis savybėmis lenkia pastaruosius, ypač kaitinant aliejų 180-190°C temperatūroje.

Išradimo apibrėžtis

1. Natūralus maisto antioksidantas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo gamybai panaudotas Lietuvoje augančios stumbražolių žolės – Hierochloe odorata ekstraktas.
2. Natūralus maisto antioksidantas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad siekiant apsaugoti nuo oksidacijos β - karotiną, jo gamybai panaudotas metanolio-vandens ekstraktas.
3. Natūralus maisto antioksidantas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad siekiant surišti laisvuosius radikalus, jo gamybai panaudotas acetoninis ekstraktas – oleorezinas.
4. Natūralus maisto antioksidantas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad siekiant stabilizuoti saulėgrąžų aliejų oksidaciją esant 190°C temperatūrai, antioksidanto gamybai panaudotas etanolinis ekstraktas.
5. Natūralus maisto antioksidantas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad siekiant stabilizuoti rapsų aliejaus oksidaciją esant 80°C temperatūrai jo gamybai panaudotas aliejinis ekstraktas.