

УДК 664.3

## Антиоксидантная активность CO<sub>2</sub>-экстрактов некоторых растений и перспективы их использования в технологии пищевых рыбных жиров

С. В. АГАФОНОВА<sup>1</sup>, канд. техн. наук Л. С. БАЙДАЛИНОВА<sup>2</sup>

<sup>1</sup>andronova\_sv@bk.ru, <sup>2</sup>ls.baydalina@gmail.com

Калининградский государственный технический университет  
236022, Калининград, Советский проспект, 1

*В настоящее время на рынке функциональных ингредиентов и биологически активных добавок (БАД) лидирующие позиции занимают полиненасыщенные жирные кислоты рыбного сырья (ПНЖК). Одной из важнейших проблем сохранения качества таких БАД является защита от окисления лабильных ПНЖК. Часто для этих целей используются искусственные антиокислители, которые могут оказывать негативное влияние на здоровье человека. Альтернативой синтетическим антиокислителям могут служить натуральные экстракты растений: розмарина, шалфея, имбиря, корицы, особенно выделяемые с помощью CO<sub>2</sub>-экстракции. Были исследованы основные показатели антиоксидантной активности используемых экстрактов: суммарное содержание водорастворимых антиоксидантов, полифенолов, антирадикальная активность. Наибольшее суммарное содержание водорастворимых антиоксидантов отмечено в экстрактах корицы (144,5 мг/мл) и шалфея (120,6 мг/мл). Дана органолептическая оценка жиру семги, стабилизированного растительными экстрактами, при этом установлено, что CO<sub>2</sub>-экстракт розмарина является наиболее предпочтительным для обогащения жира, поскольку не оказывает существенного влияния на органолептические характеристики продукта. В CO<sub>2</sub>-экстракте розмарина определено содержание биологических антиоксидантов, выявлено особо высокое содержание в нем аскорбиновой кислоты (12,03 мг/мл), лейкоантоцианов (0,83 мг/мл), катехинов (0,41 мг/мл). Показано стабилизирующее действие CO<sub>2</sub>-экстракта розмарина на липиды семги. При хранении жира семги, стабилизированного CO<sub>2</sub>-экстрактом розмарина, в условиях положительной нерегулируемой температуры в течение 6 месяцев была отмечена меньшая интенсивность гидролитических и окислительных процессов, чем в жире без антиокислителя. Кислотное число жира с антиоксидантом на конец хранения не превышало 0,7 мг KOH/г, перекисное число — 2,5 ммоль активного кислорода / кг.*

**Ключевые слова:** омега-3 полиненасыщенные жирные кислоты, рыбный жир, антиоксиданты, CO<sub>2</sub>-экстракты растений, экстракт розмарина

## Antioxidant activity of CO<sub>2</sub>-extracts of some plants and prospect of their use in technology of food fish oils

S. V. AGAFONOVA<sup>1</sup>, Ph. D. L. S. BAYDALINOVA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>andronova\_sv@bk.ru, <sup>2</sup>ls.baydalina@gmail.com

Kaliningrad State Technical University  
236022, Russia, Kaliningrad, Sovetskiy Prospect, 1

*Polyunsaturated fatty acids of fish raw materials take the leading positions in the market of dietary supplements. Protection against oxidation of fatty acids — one of the most important problems of quality of such food additives. For this purpose often use synthetic antioxidants which can damage health of the person. Natural CO<sub>2</sub>-extracts of plants (rosemary, sage, ginger, cinnamon) can be alternative to synthetic antioxidants. The main indicators of antioxidant activity of extracts were investigated: total content of water-soluble antioxidants, polyphenols, anti-radical activity. The greatest total content of water-soluble antioxidants is noted in extracts of cinnamon (144.5 mg/ml) and sage (120.6 mg/ml). The organoleptic assessment is given to fat of a salmon, stabilized by plant extracts, thus is established that CO<sub>2</sub>-extract of rosemary is the most preferable to fish oil enrichment as has no essential impact on organoleptic characteristics of a product. In CO<sub>2</sub>-extract of rosemary the content of biological antioxidants is defined, especially high content of vitamin C in it (12.03 mg/ml), leuco-anthocyanins (0.83 mg/ml), catechins (0.41 mg/ml) is revealed. The stabilizing effect of CO<sub>2</sub>-extract of rosemary on lipids of a salmon is shown. At storage of the oil of a salmon stabilized by CO<sub>2</sub>-extract of rosemary in the conditions of positive unregulated temperature within 6 months smaller intensity of hydrolytic and oxidizing processes, than in fat without antioxidant was noted. The acid value of fish oil with an antioxidant for the end of storage didn't exceed 0.7 mg KOH / g, peroxide value — 2.5 mmol of active oxygen / kg.*

**Keywords:** omega-3 polyunsaturated fatty acids, fish oil, antioxidants, CO<sub>2</sub>-extracts of plants, rosemary extract.

Рыбные жиры, содержащие значительное количество полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) ряда омега-3, являются на сегодняшний день одними из самых востребованных компонентов биологически активных добавок, функциональных продуктов и лекарственных средств, обладающих широким спектром фармакологических эффектов. Дополнять ежедневный рацион биологически активными добавками на основе рыбного жира рекомендуют людям, страдающим от различных нарушений системы кровообращения, в качестве гипотензивного, антиатеросклеротического и антиаритмического средства. ПНЖК, содержащиеся в рыбном жире, положительно влияют на работу желудочно-кишечного тракта, обладают гепатопротекторным, иммуномодулирующим действием, оказывают благоприятное действие на организм при наличии хронических аутоиммунных заболеваний. Добавки на основе омега-3 ПНЖК практически не имеют противопоказаний и подходят для употребления всеми группами населения.

В качестве сырья для производства БАД используют преимущественно жир морских пелагических рыб, который накапливает большое количество эйкозапентаеновой и докозагексаеновой кислот. В последнее время все чаще изготавливают добавки на основе жира лососевых и осетровых рыб, выращенных в условиях рыбоводческих хозяйств. Такие рыбы не накапливают жирорастворимые пестициды и другие токсичные элементы, поэтому использование их жира позволяет получить экологически чистый продукт.

Независимо от вида жира, при его хранении неизбежно происходит процесс автоокисления липидов. Скорость окислительных процессов в жире зависит от состава и строения липидной фракции, относительной влажности, температуры воздуха, наличия металлов переменной валентности, света. В результате сложного процесса, протекающего по радикально-цепному механизму, образуются первичные продукты окисления — пероксиды и гидропероксиды, затем различные спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, являющиеся вторичными продуктами окисления липидов. Накопление вторичных продуктов окисления сопровождается снижением органолептической и биологической ценности жира и делает его употребление опасным для здоровья человека. Из этого следует, что замедление или предотвращение окисления жиров продуктов имеет большое социальное и экономическое значение [1].

Продление сроков хранения пищевых жиров за счет защиты от окисления липидов, может обеспечиваться при использовании антиокислителей. Антиокислители взаимодействуют со свободными радикалами, образуя при этом малоактивные соединения и прерывая реакцию автоокисления.

Наряду с использованием в качестве антиокислителей синтетических веществ (бутилоксианизол, бутилокситолуол, искусственные токоферолы), большое значение имеет применение натуральных растительных композиций, содержащих природные антиоксиданты. К таким композициям относятся экстракты, эфирные масла, абсолюты растений [2]. Природные антиоксиданты безвредны для здоровья человека и проявляют свою активность при добавлении в небольших концентрациях.

В проводимых ранее исследованиях, установлена эффективность специй при ингибировании процессов перекисного окисления жиров [3]. Отмечено, что добавление в количестве 0,2% таких пряностей как анис, кардамон, кориандр, имбирь, укроп, фенхель, майоран повышает устойчивость жиров к окислению в 2–3 раза, а добавление розмарина и шалфея — в 15–17 раз.

В составе растительных экстрактов наибольшую антиоксидантную активность проявляют природные фенолы: дубильные вещества, биофлавоноиды, оксикоричные кислоты, кумарины, хромоны, хиноны, лигнаны, токоферолы [4]. Фенолы обладают способностью торможения процессов перекисного окисления липидов за счет наличия в структуре гидроксильных групп. Благодаря обобщенной системе  $\pi$ -электронов в ароматическом кольце, происходит смещение отрицательного заряда на кислород гидроксила, в результате чего атом водорода отрывается от него достаточно легко. При взаимодействии с радикалами перекисей образуется радикал, обладающий высокой стабильностью за счет делокализации электронной плотности неспаренного электрона. Таким образом, происходит обрыв цепной реакции. Стоит отметить, что антиокислительное действие фенолов основывается также на их комплексообразующей способности с ионами металлов с переменной валентностью, являющихся активаторами цепной реакции окисления и в ряде случаев входящих в состав активных центров некоторых окислительно-восстановительных ферментов [5].

Показана эффективность масляных и водных природных экстрактов биофлавоноидной природы при стабилизации липидов мясных и рыбных колбас, паштетов, растительных и сливочных масел [6]. Однако, отмечено, что наибольшей эффективностью в сравнении с водными и масляными в отношении ингибирования процессов окисления пищевых жиров обладают  $\text{CO}_2$ -экстракты растений [7]. Экстракция сжиженной углекислотой позволяет наиболее полно извлечь биологически активные вещества растений, при этом пестициды и другие токсины, накапливающиеся в растениях, не извлекаются, и получаемый экстракт является экологически чистым продуктом.

Особый интерес представляет  $\text{CO}_2$ -экстракт розмарина. В экстракте розмарина обнаружено 22 вещества, среди которых — фенольные кислоты, производные карнозола и флавоноиды. Также содержатся терпены и терпеноиды (борнеол, карен, камфара, вербенон, карифиллен, кадинен, стероиды), воска [8, 9]. Наиболее сильными антиоксидантами в составе экстракта розмарина являются карнозол, розмариновая кислота, карнозойная кислота, кофейная кислота, розманол и розмидиаль [4]. Исследователями показана эффективность экстрактов розмарина при стабилизации липидов рыбных колбас, мясных рубленых полуфабрикатов [10–12].

Для исследования нами были выбраны  $\text{CO}_2$ -экстракты шалфея, имбиря, розмарина и корицы, производящиеся ООО «Караван» (Россия). Суммарное содержание водорастворимых антиоксидантов в экстрактах (в пересчете на кверцетин) определялось амперометрическим методом с помощью прибора «ЦветЯуза 01-ААА» в диапазоне от 0,2 до 4,0 мг кверцетина /  $\text{дм}^3$ . Суммарное содержание полифенолов (в пересчете на галловую кислоту) определяли спектрофотометрически при длине волны

Таблица 1

**Суммарное содержание водорастворимых антиоксидантов, полифенолов и антирадикальная активность CO<sub>2</sub>-экстрактов растений, мг/мл**

Объекты (CO <sub>2</sub> -экстракты)	Суммарное содержание в CO <sub>2</sub> -экстрактах		Антирадикальная активность
	водорастворимых антиоксидантов	полифенолов	
розмарин	117,4	85,8	21,0
корица	144,5	72,1	22,3
шалфей	120,6	80,5	23,9
имбирь	100,1	100,9	17,4

Таблица 2

**Органолептическая характеристика липидов семги, стабилизированных CO<sub>2</sub>-экстрактами растений**

Жир с добавлением экстракта	Цвет	Запах	Вкус
розмарина	Ярко-оранжевый	Легкий рыбный запах с пряным травянистым оттенком	Свойственный данному виду рыбы, с пряным травянистым привкусом
корицы	Ярко-оранжевый	Легкий рыбный запах с выраженным сладковатым ароматом корицы	Свойственный данному виду рыбы, с коричневым послевкусием
шалфея	Темно-оранжевый с зеленоватым оттенком	Легкий рыбный запах с выраженным пряным травянистым оттенком	Свойственный данному виду рыбы, с выраженным пряным привкусом
имбиря	Ярко-оранжевый	Легкий рыбный запах с выраженным ароматом имбиря	Свойственный данному виду рыбы, с выраженным привкусом имбиря

720 нм в присутствии растворов хлорида железа (III) и гексацианоферрата (III) калия. Метод определения антирадикальной активности (в пересчете на аскорбиновую кислоту) основан на способности связывания молекул реакционно-способного радикала 2,2-дифенил-1-пикрил-гидразил (DPPH) с антиоксидантами, содержащимися в экстрактах, при этом измерялась оптическая плотность растворов при длине волны 515 нм. В CO<sub>2</sub>-экстракте розмарина содержание витамина С определяли титрованием раствором йодата калия в присутствии крахмала; витамина Р — титрованием раствором перманганата калия в присутствии индигокармина. Содержание антоцианов, лейкоантоцианов, катехинов, каротиноидов определялось спектрофотометрическим методом.

Для исследования антиокислительного действия CO<sub>2</sub>-экстракта розмарина в составе рыбного жира был выбран жир семги с высоким содержанием ПНЖК. Жир получался вытапливанием, затем при пониженной температуре отделялась фракция ненасыщенных жирных кислот. CO<sub>2</sub>-экстракт розмарина добавлялся в количестве 0,2% к массе жира. Стабилизированный CO<sub>2</sub>-экстрактом жир и контрольный образец (без антиоксиданта) хранились в течение 6 месяцев при положительной нерегулируемой температуре без доступа света и кислорода воздуха. В процессе хранения через каждый месяц в образцах оценивалась интенсивность гидролитических и окислительных процессов по динамике кислотных и перекисных чисел (ГОСТ 7636–85).

В результате исследований содержания водорастворимых антиоксидантов, полифенолов и антирадикальной активности CO<sub>2</sub>-экстрактов розмарина, шалфея, корицы и имбиря (табл. 1) установлена достаточно высокая антиоксидантная активность исследуемых CO<sub>2</sub>-экстрактов в сравнении с данными, полученными при исследовании антиоксидантных свойств масляных экстрактов розмарина, шалфея, имбиря [12]. Установлено, что суммарное

содержание водорастворимых антиоксидантов в CO<sub>2</sub>-экстрактах растений в сотни раз превышает таковое в масляных экстрактах. Наиболее высокие показатели антиоксидантной активности выявлены для CO<sub>2</sub>-экстрактов шалфея и корицы.

Для определения возможности использования CO<sub>2</sub>-экстрактов при стабилизации рыбного жира, были исследованы органолептические свойства образцов липидов семги с добавлением 0,2% CO<sub>2</sub>-экстрактов розмарина, корицы, шалфея и имбиря (табл. 2).

Анализ результатов показал, что наиболее предпочтительным для стабилизации жира семги является использование CO<sub>2</sub>-экстракта розмарина, который не оказывает влияния на цвет продукта и вносит легкие пряные вкус и аромат. CO<sub>2</sub>-экстракты шалфея и имбиря обладают слишком выраженными вкусо-ароматическими свойствами, CO<sub>2</sub>-экстракт шалфея оказывает негативное влияние на цвет жира. Наличие у экстракта корицы интенсивного аромата делает более целесообразным использование жира, обогащенного им, в технологии кондитерских изделий.

Исследование содержания биологических антиоксидантов в CO<sub>2</sub>-экстракте розмарина (табл. 3) показывает

Таблица 3

**Содержание биологических антиоксидантов в CO<sub>2</sub>-экстракте розмарина**

Показатель	Значение, мг/мл
Рутин (витамин Р)	0,18
Аскорбиновая кислота (витамин С)	12,03
Антоциановые пигменты	0,21
Катехины	0,41
Лейкоантоцианы	0,83
Каротиноиды	0,095

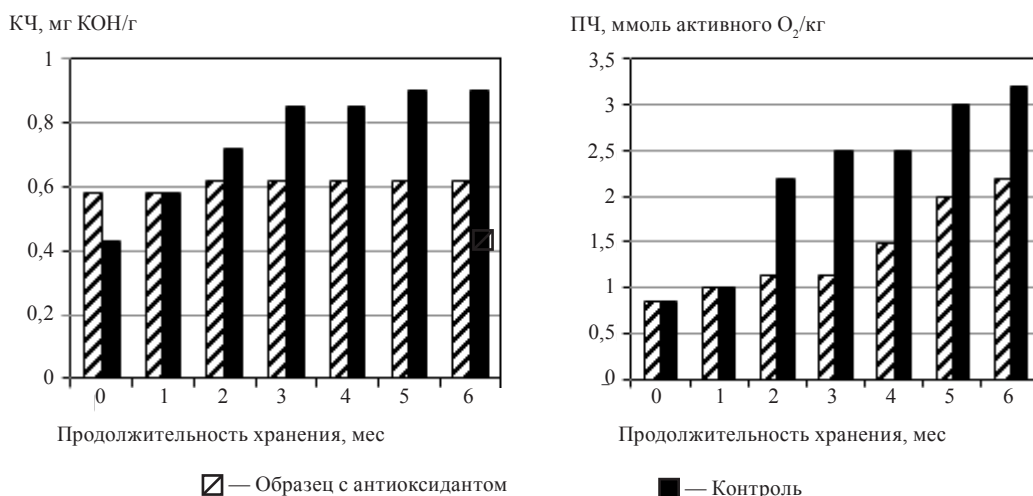


Рис. 1. Влияние  $CO_2$ -экстракта розмарина на интенсивность гидролитических и окислительных процессов при хранении жира семги

большое содержание антиоксидантов фенольной природы, среди которых преобладают лейкоантоцианы и катехины. Велико содержание в экстракте аскорбиновой кислоты, которая сама по себе является мощным антиоксидантом и, кроме того, обладает свойствами синергиста, восстанавливая фенольные соединения и связывая металлы с переменной валентностью [1].

Исследование влияния  $CO_2$ -экстракта розмарина на динамику накопления свободных жирных кислот и пероксидов в жире (рис. 1) позволило установить интенсивное накопление в процессе хранения при нерегулируемой положительной температуре свободных жирных кислот и перекисей в контрольном образце жира.

Кислотные (КЧ) и перекисные (ПЧ) числа в образце жира с  $CO_2$ -экстрактом розмарина также возрастают, но не столь интенсивно, и по истечении 6 месяцев хранения стабилизированный жир обладает значительно большим по сравнению с контрольным образцом запасом стабильности [13].

Таким образом, установлено, что  $CO_2$ -экстракты розмарина, шалфея, корицы и имбиря обладают высокой антирадикальной активностью и содержат значительное количество водорастворимых антиоксидантов и полифенолов. Суммарное содержание водорастворимых антиоксидантов в  $CO_2$ -экстрактах розмарина, шалфея и имбиря превосходит таковое в масляных экстрактах из этих же растений.  $CO_2$ -экстракт розмарина ингибирует процессы перекисного окисления липидов при хранении жира семги с высоким содержанием ПНЖК за счет наличия в его составе биологических антиоксидантов фенольной природы, аскорбиновой кислоты, каротиноидов. Использование  $CO_2$ -экстракта розмарина в технологии производства биологически активных добавок на основе липидов рыбного сырья позволяет добиться их эффективной стабилизации, увеличить срок хранения, сохранить качество продукта и биологическую ценность этого продукта.

## Список литературы

1. Нечаев А. П., Кочеткова А. А., Зайцев А. Н. Пищевые добавки. — М., 2002. 256 с.
2. McCarthy, T. L. Evaluation of antioxidant potential of natural food / plant extracts as compared with synthetic antioxidants and vitamin E in raw and cooked pork patties // Meat Science. 2001. No 1. P. 45–52.
3. Булдаков А. С. Пищевые добавки: справочник. — СПб., 1996. 240 с.
4. Базарнова Ю. Г. Фитоэкстракты — природные ингибиторы порчи пищевых продуктов. // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». 2010. № 2. С. 1–11.
5. Чукичева И. Ю., Кучин А. В. Природные и синтетические терпенофенолы. // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2004. № 3. С. 21–37.
6. Stöckmann, H., Holthausen, A. Einsatz von Antioxidantien zur Stabilisierung von Fisch- und Sojaöl. // Lohmann Information. 2005. No 4. — p. 1–5.
7. Сизова Н. В. Сравнение антиоксидантной активности пихтового масла и  $CO_2$ -экстракта пихты, подсолнечного масла и  $CO_2$ -экстракта семян подсолнечника. // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 99–102.
8. Попова И. Ю., Сизова Н. В., Водяник А. П. О применении сверхкритических углекислотных экстрактов из растительного сырья в качестве антиоксидантных добавок. // Рынок БАД. 2003. № 4. С. 20–22.
9. Cavero, S., Jaime, L., Martin-Alvarez, P. J., Senoras, F. J. In vitro antioxidant analysis of supercritical fluid extracts from rosemary // European Food Research and Technology. 2005. No 3–4. P. 478–486.
10. Robbins, K., Sewalt, V. Extending freshness with rosemary extract // Food Technology. 2005. No 16 (8). P. 534–535.
11. Талаб А. П. С., Хала Е. Г. Влияние добавок экстракта розмарина на сохраняемость рыбной колбасы // Естественные науки. 2010. № 1 (30). С. 48–58.

12. Байдалинова Л. С., Шарыгина Я. И. Природные антиоксиданты флавоноидной природы в технологии мясных полуфабрикатов: монография. — Калининград, 2012. 236 с.
13. Байдалинова Л. С., Агафонова С. В. Получение жидкой функциональной добавки на основе вторичного сырья семги, стабилизированной растительным компонентом. / XII Международная научная конференция «Инновации в науке, образовании и бизнесе — 2014». — Калининград, 2014. с. 191–193.
6. Stöckmann, H., Holthausen, A. Einsatz von Antioxidantien zur Stabilisierung von Fisch- und Sojaöl. *Lohmann Information*. 2005. No 4. — p. 1–5.
7. Sizova, N. V. Comparison of antioxidant activity of fir oil and CO<sub>2</sub>-extract of a fir, sunflower oil and CO<sub>2</sub>-ekstrkt of sunflower seeds. *Himija rastitel'nogo syr'ja*. 2004. No 3. p. 99–102. (in Russian)
8. Popova, I. Ju., Sizova, N. V., Vodjanik A. R. About use of supercritical carbon dioxide extracts from vegetable raw materials as antioxidant additives. *Rynok BAD*. 2003. No 4. p. 20–22. (in Russian)
9. Cavero, S., Jaime, L., Martin-Alvarex, P. J., Senoras, F. J. In vitro antioxidant analysis of supercritical fluid extracts from rosemary. *European Food Research and Technology*. 2005. No 3–4. P. 478–486.
10. Robbins, K., Sewalt, V. Extending freshness with rosemary extract. *Food Technology*. 2005. No 16 (8). P. 534–535.
11. Talab, A. R. S., Hala, E. G. Influence of additives of extract of rosemary on a keeping of fish sausage. *Estestvennye nauki*. 2010. No 1 (30). p. 48–58. (in Russian)
12. Baydalinova, L. S., Sharygina, Ja. I. Natural antioxidants of the flavonoidny nature in technology of meat semi-finished products. Monograph. Kaliningrad, 2012. 236 p. (in Russian)
13. Baydalinova, L. S. Receiving a liquid functional additive on the basis of secondary raw materials of the salmon stabilized by a vegetable component. The XII International scientific conference «Innovations in science, education and business — 2014». — Kaliningrad, 2014. p. 191–193. (in Russian)

## References

1. Nechaev, A. P., Kochetkova, A. A., Zajtsev A. N. Food additives. Moscow, 2002. 256 p. (in Russian)
2. McCarthy, T. L. Evaluation of antioxidant potential of natural food / plant extracts as compared with synthetic antioxidants and vitamin E in raw and cooked pork patties. *Meat Science*. 2001. No 1. P. 45–52.
3. Buldakov, A. S. Food additives: reference book. St.-Petersburg, 1996. 240 p. (in Russian)
4. Bazarnova, Ju. G. Phytoextracts — natural inhibitors of damage of foodstuff. *Nauchnyi zhurnal NIU ITMO. Seriya «Protsessy i apparaty pishchevykh proizvodstv»*. 2010. No 2. p. 1–11. (in Russian)
5. Chukicheva, I. Ju., Kuchin, A. V. Natural and synthetic terpenofenola. *Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva*. 2004. No 3. p. 21–37. (in Russian)

Статья поступила в редакцию 13.04.2015

11–13  
НОЯБРЯ 2014  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
EXPOFORUM

XXIII МЕЖДУНАРОДНАЯ  
ПРОДОВОЛЬСТВЕННАЯ  
ВЫСТАВКА

peterfood

### Разделы выставки:

- Мясо и мясопродукты. Мясная гастрономия
- Птица. Яйцо
- Рыба и морепродукты
- Овощи. Фрукты
- Замороженные продукты. П/ф.
- Молочная продукция. Сыры
- Бакалея (зернопродукты, макаронные изделия, специи)
- Готовые блюда, салаты
- Масложировая группа
- Кондитерская продукция. Снэки, орехи, сухофрукты
- Соки. Воды. Безалкогольные напитки
- Чай. Кофе. Какао
- Спиртные напитки
- Здоровое питание. Детское питание
- Консервация. Соусы
- Табак
- Салон сопутствующего оборудования «ПетерфудТех» (Холодильное, упаковочное оборудование и материалы; Торговое оборудование и автоматы, оборудование для быстрого приготовления пищи, барное оборудование. Кофемашины)

**Контакты:** тел./ф.: 8 (812) 327-49-18  
e-mail: imperia@imperiaforum.com, press@imperiaforum.com  
<http://peterfood.ru/>