

Фитоэкстракты — природные ингибиторы порчи пищевых продуктов (обзор)

канд. техн. наук Ю.Г. Базарнова

Санкт-Петербургский государственный университет
низкотемпературных и пищевых технологий

Приведена классификация пряно-ароматического сырья, описан состав некоторых эфирных масел и способы получения экстрактов пряностей. Приведены примеры проявления антиоксидантной и противомикробной эффективности пряно-ароматических экстрактов в пищевых продуктах. Обоснована возможность применения пряно-ароматических композиций для ингибирования окислительной и микробиологической порчи продуктов.

Ключевые слова: фитоэкстракты, пряно-ароматическое сырье, экологически чистые, эфирные и жирные масла, олеорезины специй, ингибиторы порчи пищевых продуктов.

Добавки природного происхождения на основе лекарственно-технического и пряно-ароматического сырья успешно можно использовать в качестве ингибиторов биохимических и микробиологических процессов, которые приводят к порче пищевых продуктов [5, 9, 13, 14, 15, 20].

Ароматические растительные продукты, применяемые в пищевой промышленности, классифицируют как пряности, ароматические семена и травянистые растения. К собственно пряностям относят душистый перец, кассию, корицу, гвоздику, имбирь, мускатный цвет, мускатный орех, черный и белый перец, куркуму и плоды стручкового перца; к ароматическим семенам — анис, кардамон, тмин, сельдерей, кумин, кориандр, укроп, фенхель, горчицу, пажитник, мак, кунжут, звездчатый анис; к травянистым растениям (травы) — лавровый лист, майоран, мяту, душицу, петрушку, розмарин, шалфей, чабер, сладкий базилик, чеснок и лук.

Пряное сырье также классифицируют по вкусу и запаху. К интенсивно душистому относят тмин, кубеба, листья и ягоды лаврового дерева, майоран, анис, розмарин, шалфей, тимьян; душистому — семена муската и сельдерея; сладкому — кориандр и фенхель.

В настоящее время актуальна замена сухих пряностей экстрактами пряно-ароматических растений [6, 9, 10, 16, 17]. Пряно-ароматические экстракты представляют собой сложный природный комплекс биологически активных веществ, в число которых входят вещества, проявляющие антиоксидантные и антимикробные свойства, действующие на организм мягче, чем добавки искусственного происхождения.

Высокая удельная поверхность растительных волокон натуральных специй весьма благоприятна для развития микрофлоры, поэтому сухие измельченные пряности, полученные из тропического и субтропического сырья, сильно загрязнены продуктами жизнедеятельности микрофлоры — микотоксинами (афлотоксинами). Для достижения стерильности пряности необходимо выдерживать при 150°C в течение 30 мин. Предварительная термическая обработка сухих специй до сих пор не представляется возможной, так как все они теряют при этом 15–20% ароматических веществ. Опыты по стерилизации пряностей токами УВЧ дали невысокую эффективность, поскольку при повышении температуры их внешний вид существенно изменяется.

Фитоэкстракты — экологически чистые продукты, поскольку при их получении полностью отделяются клетчатка и крахмалы, являющиеся источником загрязнений. Они представляют собой природные композиции нелипидной (летучие углеводороды, карбонильные и фенольные соединения, высшие спирты) и липидной (жирные кислоты и стерины — провитамин D; обладающие антиоксидантной активностью токоферолы — витамин E; каротиноиды — провитамин A; фосфорорганические соединения) фракций. Пряно-ароматические экстракты — источники витаминов C, K-филлохинона и группы B, а также восков, органических кислот, полиненасыщенных жирных кислот и многих других, полезных для организма человека природных веществ [1, 2, 7, 10, 12].

Эфирные масла, выделенные из растительного сырья, представляют собой жидкие летучие органические вещества, обуславливающие их запах. Основные компоненты эфирных масел — терпеноидные соединения — терпены $C_{10}H_{16}$ и их кислородсодержащие производные. Эфирные масла — многокомпонентные смеси с преобладанием одного или нескольких составляющих. В составе природных эфирных масел сегодня выделено более тысячи индивидуальных соединений [4]. По своей природе эфирные масла — не простые смеси отдельных веществ, а сложные стабилизированные системы. Подобные системы содержат соединения, поддерживающие определенный уровень окисляющих агентов и восстановителей, благодаря которому состав эфирных масел может оставаться стабильным в течение длительного времени [1].

Эфирные масла получают из ароматического сырья (черный и душистый перец, гвоздика, корица, мускатный орех, лавр, чеснок, семена кориандра, укропа и тмина) отгонкой с водяным паром [16]. Недостатком этого способа получения эфирных масел является то, что с водяным паром отгоняются только легко летучие фракции эфирных масел, зачастую точно передающие аромат пряности, но не отражающие ее вкусовую гамму — помимо «легких масел» специи содержат тяжелые густые смолистые фракции (олеорезины), имеющие характерный для данной специи вкус [17]. Другой способ получения эфирных масел — холодное прессование, еще один — экстракция органическими растворителями с последующей их отгонкой водяным паром, поглощением свежим жиром («анфлераж») или мацерацией [3].

Экстракция — метод, позволяющий более полно извлечь вкусоароматические компоненты из растительного сырья. В качестве экстрагентов обычно используют гексан, спирт, ацетон, сжиженный углекислый газ. Выбор экстрагента имеет большое значение. Он должен обладать низкой токсичностью (недопустимо применение дихлорэтана, бензола, пиридина и пр.), прекрасно растворять эфирные масла и олеорезины, иметь низкую температуру кипения и как можно более полно удаляться из экстракта отгонкой [17]. Жирные масла получают из плодов пряноароматических растений прессованием или экстракцией летучими растворителями [19].

Для извлечения олеорезинов используют органические растворители, такие как гексан или этанол, с последующим удалением последних. Экстракты олеорезинов специй обычно содержат сложную смесь летучих масел (10 до 25 %), триглицеридов, стеролов, восков и смолистых материалов [16, 17]. Каждый из этих компонентов вносит разнообразие в восприятие остроты, вкуса, аромата пищевых продуктов.

Эфирные масла и олеорезины имеют, как правило, низкую взаимную растворимость [17], однако полностью сохраняют вкус и аромат натуральных пряностей, обладая при этом рядом преимуществ перед сухими специями. Во-первых, нативное содержание эфирных масел в натуральных пряностях невелико, например, в черном перце содержится в среднем около 1% эфирного масла и около 10% олеорезина. Во-вторых, в зависимости от почвенно-климатических условий и сроков сбора урожая количество масел, а также их состав могут меняться. Так, в черном перце эфирного масла от 0,4 до 2%. Кроме того, в сухих пряностях основная часть летучей фракции находится в связанном состоянии. Эти соединения освобождаются при гидролизе предшественников, например при термообработке продукта, причем этот процесс протекает не до конца

и эффективная концентрация летучих компонентов пряностей всегда меньше, чем в выделенных дистиллятах. Поэтому, используя одно и то же количество сухих пряностей, производитель каждый раз вносит в продукт разный объем ароматобразующих веществ, в результате чего вкус и запах его могут различаться [16].

С созданием технологий, позволяющих получить наиболее эффективные и однородные пряно-ароматические экстракты, появляются новые возможности промышленного применения пряностей, специй, дикорастущих пряных трав. Эти перспективы связаны с противомикробными и антиокислительными свойствами сырья.

Многие натуральные пряности обладают антиокислительными свойствами и предупреждают прогоркание жиров. Антиокислительные свойства были обнаружены у 32 видов специй; все они задерживали окисление, однако наиболее эффективной оказалась гвоздика. Добавление аниса (0,2%), кардамона, кориандра, имбиря, укропа, фенхеля, майорана повышает стойкость жиров к окислению в 2–3 раза, а добавление розмарина и шалфея — в 15–17 раз [3].

Наиболее эффективные антиоксиданты цепного жидкофазного окисления липидов — пространственно экранированные фенолы, полифенолы или соединения, содержащие хиноидную группу. В зависимости от растворителя и способа выделения биологически активных соединений из растений в экстракте содержится либо водо- либо жирорастворимые антиоксиданты. Известно, что желтая окраска растений обусловлена присутствием не только каротиноидов, но и флавонов и флавонолов. Причем соединения перечисленных классов переходят в жирорастворимую фазу и их можно экстрагировать маслами, насыщенными углеводородами.

Сверхкритическая экстракция позволяет получать наиболее богатые по составу эфирные масла. Результаты исследований некоторых сверхкритических экстрактов пряностей с целью определения суммарного количества антиоксидантов в препаратах методом кумольной пробы приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Экстракт	Суммарное количество антиокислителей	
	М/кг	% к массе пробы
Шалфея	0,140	3,10
Розмарина	0,070	1,60
Чабреца	0,018	0,40
Черного перца	0,003	0,07

Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов сильнее, чем экстрактов, полученных классическими методами [7, 8, 10].

В составе сверхкритических экстрактов наиболее широко и разнообразно представлены терпеновые соединения, а также воски, пигменты, высокомолекулярные насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, алкалоиды, витамины и фитостерины [10]. Многие из перечисленных веществ обладают биологической, антимикробной и антиокислительной активностью. Высока антиокислительная активность сверхкритического экстракта чеснока в растительных маслах. Перекисное число контрольного образца через 5 ч выдерживания при 90°C возросло с 4 до 27 ммоль 1/2 O, образца с экстрактом чеснока достигло лишь 6 ммоль 1/2 O [8]. Антиоксидантная эффективность сверхкритического экстракта розмарина выше, чем ионола (БОА) в 10 раз. В экстрактах *Rosmarinus officinalis* и *Salvia officinalis* идентифицировано 22 вещества, основные из которых — фенольные кислоты, производные карнозола и флавоноиды. Наиболее эффективные из них в плане ингибирования окисления липидов — карнозол, розмариновая кислота, карнозойная кислота, кофейная кислота, розманол и розмадиаль. Карнозойная кислота и карнозол — мощные ингибиторы перекисного окисления липидов в микросомной и липосомной системах, а также поглотители пероксильных радикалов и супероксидного аниона. Экстракт розмарина эффективно также защищает цвет пищевых продуктов [20]. Установлено, что экстракты розмарина и шалфея обладают хорошей устойчивостью к воздействию высоких температур, причем первый проявляет более высокой антиокислительный эффект, чем второй. Антиокислительные свойства экстрактов розмарина зависят от параметров экстракции и состава экстрагента. Однако четкого влияния растворителя на антиокислительную активность пряно-ароматических экстрактов, полученных с помощью гексана, метанола и CO₂, не выявлено [18].

Имеется опыт применения эфирных и жирных масел пряностей в качестве антиокислительных добавок в мясоперерабатывающей отрасли. Изучено влия-

ние добавок на основе эфирных и жирных масел на окислительные процессы, протекающие в липидах при хранении вареных колбасных изделий [11]. Используются композиции на основе жирного шалфейного масла и эфирных масел чабреца, чаберы, лаванды, мяты, фенхеля и чеснока. Композиции на основе жирных и эфирных масел задерживали окисление липидов. Антиоксидантная эффективность композиций объясняется высоким содержанием тимола, обладающего ярко выраженными антиокислительными свойствами. Например, в эфирном масле чабера до 37,0% тимола, чабреца — 12–15% [11].

Действие препаратов растительного происхождения на микроорганизмы сложное, многостороннее и недостаточно изученное. Эфирные масла, являющиеся одними из самых биологически активных компонентов растений — прекрасные антисептики с противовоспалительной активностью [2, 5]. Противовирусный эффект некоторых препаратов, приготовленных из растительного сырья, связан с наличием таких биологически активных соединений, как полифенолы, токоферолы, флавоноиды, убихиноны, витамины и т. д. Высокое содержание в растениях фенольных соединений, в частности дубильных веществ, флавоноидов, простых фенолов и их гликозидов, фенолокислот, фенолоспиртов, антоцианов предопределяет их антимикробную активность [12]. Эти вещества, объединенные ранее термином «фитонциды», часто без уточнения, какое именно из них действующее в конкретном случае, проявляют бактерицидные, фунгицидные и протистоцидные свойства, продуцируются растительным организмом и принимают прямое участие в формировании фитоиммунитета, играя роль во взаимоотношениях организмов в биогеоценозах.

Фитонциды открыты Б.П. Токиным в 1928–1929 гг. Он обнаружил, что поврежденные растения выделяют летучие вещества, убивающие микроорганизмы на расстоянии. Первые результаты были получены при исследовании лука, чеснока, горчицы и хрена. Летучие вещества свежеприготовленной кашицы этих растений убивают дрожжевую культуру, находящуюся на расстоянии нескольких сантиметров от поверхности кашицы. Летучие вещества уничтожают также одноклеточных простейших. Тогда же было обнаружено мощное бактерицидное действие лука и чеснока. При этом установлен ряд закономерностей: фитонцидная активность неодинакова для различных видов, разных органов и частей одного и того же растения и зависит от его физиологического состояния, стадии развития, климатических, почвенных, сезонных, погодных, температурных и других условий. Фитонциды проявляют бактериостатическое или бактерицидное действие, механизм которого полностью не изучен, но, ве-

роятнее всего, объясняется нарушением деятельности ферментов микробной клетки и изменением наиболее важных сторон ее метаболизма.

Выраженным антимикробным действием обладают растения семейства крестоцветных (горчица, хрен и др.). Горчица давно известна как народное лечебное средство. Так, летучие фитонциды горчицы успешно используют для увеличения продолжительности хранения рыбы и других пищевых продуктов и для борьбы с заболеваниями плодов цитрусовых, вызываемых грибами. Установлена возможность консервирования фитонцидами хрена мяса и фруктов. Антимикробные свойства горчицы и хрена, содержащих горчично-масляные гликозиды, многократно изучали с целью выяснения возможности их использования для консервирования мяса, фруктов и ягод. В герметически закрытых сосудах сырье растительного и животного происхождения сохранялось в присутствии фитонцидов этих растений в течение длительного срока, иногда исчисляемого годами. Экспериментально доказана возможность хранения мяса под влиянием фитонцидов черемши, чеснока или хрена на протяжении 7 лет при 18–25°C. За это время изменился только цвет (приблизился к цвету вяленого мяса). При этом посевы на питательные среды оставались стерильными. Гистологические исследования показали, что структура мышечных волокон сохранена: в большей степени при консервировании мяса черемшей, несколько меньше — чесноком и хреном. Подробно изучены томатыдин томата, гумулон и лупулон хмеля, аллицин и аллинин чеснока, лука и хрена. Наибольший интерес представляет антибактериальная активность этих веществ. В пряностях содержатся также вещества, действующие против плесеней. Исследованы специи и эфирные масла 27 видов на 19 разновидностях дрожжей. Отмечено, что водные вытяжки корицы, перца, ямайского перца препятствовали росту дрожжей в бульонных культурах, в то время как вытяжки из листьев горчицы, имбиря, зерен черного и красного перца, мускатного ореха не предотвращали роста дрожжей. Эфирные масла корицы, гвоздики, горчицы эффективны в концентрациях более 1%. Наиболее ярко выражен бактериостатический эффект для эфирных масел аниса, ямайского перца и лука. Масла черного и белого перца напротив, стимулируют рост дрожжей. Наиболее явной антибактериальной активностью в отношении спорных микроорганизмов — типичных представителей микрофлоры вареных мясных продуктов — обладают эфирные масла чеснока, дудчатой монарды, чабреца, горного чабера, эвгенольного базилика, а также масло корицы. Установлено также, что активность сухих пряностей (перец горький черный, перец душистый, корица, гвоздика, лавровый лист, кори-

андр, анис, тмин, имбирь, горчица в зернах, хмель) в отношении спор бактерий, дрожжей и спор плесени значительно выше при нагревании до 30–40°C [8].

Однако применение эффективных концентраций эфирных масел обуславливает чрезмерный аромат, который не совместим с большей частью пищевых продуктов. Составление пряно-ароматических композиций дает возможность целенаправленно использовать антиоксидантную и противомикробную эффективность эфирных масел и олеорезинов специй в пределах органолептически приемлемых концентраций, благодаря синергетическому взаимодействию природных веществ.

Эффективность экстрактов растений может увеличиваться в случае их применения в сочетании с другими консервирующими ингредиентами. Сотрудники ялтинского НИИ физических методов лечения и медицинской климатологии имени И.М. Сеченова установили, что добавление к эфирному маслу эвкалипта, обладающему слабым противомикробным действием, масла базилика повышает его бактерицидный эффект в отношении *St. Aureus* в 20 раз. Некоторые эфирные масла при смешивании потенцируют эффект противомикробного действия. Подобный эффект наблюдается и при смешивании некоторых эфирных и жирных масел, в частности, эфирного и жирного масел шалфея мускатного [17]. Показано, что смешивание некоторых других эфирных масел снижает их индивидуальную антибактериальную активность [16].

Антимикробной активностью обладают также некоторые жирные масла. В частности, чаульмугровое масло оказывает бактерицидное действие в отношении *Mycobacterium leprae* и бактериостатическое действие в отношении *Mycobacterium tuber-culosis*. Жирное масло шалфея мускатного обладает бактериостатическим действием в отношении *S. Enteritidis*, *Ech. freundi*; *Pr. vulgaris*; *Sh. Newcastle*. Жирное масло эхинацеи пурпурной оказывает бактериостатическое действие как на грамположительные, так и на грамотрицательные микроорганизмы. Водные экстракты шалфея, освобожденные от эфирного масла, эффективно подавляют дизентерийные бактерии и бактерии группы *Coli*; умеренно угнетают золотистый стафилококк, а также некоторые другие патогенные микроорганизмы. Из шалфея лекарственного выделен антибиотик сальвин. Он представляет смесь органических кислот и в определенных концентрациях вызывает чрезвычайно быстрое отмирание бактерий.

Таким образом, антимикробная эффективность биологически активных веществ фитоэкстрактов связана с их концентрацией, продолжительностью воздействия, особенностью химического строения. Известно, что флороглюцин и кумарины обладают высокой активностью в отношении ряда микроорганиз-

мов. Антимикробные свойства проявляют также хиноны, альдегиды, кетоны, жирные спирты, моноглицериды. Имеются данные, позволяющие утверждать, что моноглицериды жирных кислот со средней длиной цепи проявляют активность в отношении бактерий, дрожжей, плесневых грибов. Установлен мембраноатакующий механизм действия спиртов жирного ряда. Они вызывают глубокие изменения в структуре клеточных мембран, в результате чего изменяется осмотическое давление микробной клетки, происходит ингибирование метаболических процессов, торможение простого деления клеток бактерий [13]. Альдегиды реагируют с аминокруппами белков, вызывая тем самым гибель микроорганизмов. Хиноны — сильные окислители. В результате окисления органических веществ микробной клетки хинонами происходит деструкция молекул. Для окислителей, подобных хинонам, характерен микробоцидный эффект действия [13].

В настоящее время, в связи с увеличением спроса на пряности в пищевой отрасли разработаны технологии получения наиболее однородных пряно-ароматических экстрактов. CO₂-экстракты, олеорезины и эфирные масла транспортируют в виде дисперсий в растительных маслах или других липидах. Кроме того, такие дисперсии могут быть стабилизированы с помощью моно-, ди-, триглицеридов, полисорбатов. Другой способ упростить применение экстрактов — создание порошкообразных экстрактсодержащих продуктов. Для этого получают эмульсию олеорезинов, эфирных масел и крахмала и подвергают распылительной сушке [4]. Наиболее технологичны и перспективны, на наш взгляд, — инкапсулированные фитоэкстракты. С помощью инкапсулирования можно создавать оригинальные вкусо-ароматические композиции. Использование в качестве материала носителя моно- и диглицеридов, производных стеариновой кислоты и других эмульгаторов позволяет гомогенно распределять действующие вещества фитоэкстрактов в жировой фазе пищевых эмульсий. Оболочка капсул пролонгирует фитонцидное и антиоксидантное действие экстрактов пряностей и позволяет практически полностью сохранить вкусо-, ароматобразующие и биологически активные вещества при замораживании и последующем холодильном хранении пищевых продуктов.

Таким образом, натуральные пряно-ароматические фитокомпозиции не только улучшают вкус и аромат пищевых продуктов, обогащают их биологически активными веществами, но и способствуют увеличению продолжительности хранения охлажденной и замороженной продукции.

Список литературы

1. Андреенков В.А., Мишарина Т.А., Полшков А.Н. Изменение состава эфирных масел пряно-ароматических растений при хранении // Пищевая промышленность. 2001. № 7, 8.
2. Базарнова Ю.Г., Веретнов Б.Я. Ингибирование радикального окисления пищевых жиров флавоноидными антиоксидантами // Вопросы питания. 2004. № 3.
3. Булдаков А.С. Пищевые добавки. Справочник. 2-е изд. – М.: ДеЛи принт, 2001. — 435 с.
4. Бурцева Г.А., Балакришнан К.В. Экстракты специй // Пищевая промышленность: сырье и добавки. 2002. № 8.
5. Кузнецова Л.С., Снежко А.Г., Ходоровская А.И., Розанцев Э.Г. О свойствах перспективных пищевых консервантов // Мясная индустрия. 2001. № 1.
6. Латин Н.Н., Банашек В.М., Касьянов Г.И. Применение CO₂-экстрактов пряностей в мясной промышленности // Мясная Индустрия. 2002. № 7.
7. Лепешков А.Г., Водяник А.Р., Прокофьев В.Н., Кириллов Г.Г. Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов // Пищевая промышленность: сырье и добавки. 2003. № 12.
8. Ливинская С.А., Козлова А.Е. Сверхкритический экстракт чеснока // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. 2004. № 1.
9. Митасева Л.Ф., Дегтярев П.С., Селищева А.Н. Использование экстрактов растений в качестве антиоксидантов // Мясная индустрия. 2002. № 12.
10. Стасьева О.Н., Латин Н.Н., Касьянов Г.И. CO₂ — экстракты Компании Караван – первый класс натуральных пищевых добавок. — Краснодар: КНИ-ИХП. 2005. — 324 с.
11. Толкунова Н.Н. Антиокислительные свойства композиций эфирных и жирных масел // Мясная индустрия. 2002. № 6.
12. Толкунова Н.Н. Исследование химического состава растительных экстрактов // Мясная индустрия. 2003. №12.
13. Толкунова Н.Н, Бидюк А.Я. Влияние экстрактов некоторых лекарственных растений на окислительные изменения липидов вареных колбасных изделий. // Масложировая промышленность. 2004. № 1.
14. Толкунова Н.Н., Криштафович В.И., Жебелева И.А. Бактерицидная эффективность консервирующих добавок на основе жирного шалфейного масла и композиций эфирных масел пряноароматических растений // Хранение и переработка сельхозсырья. 2002. № 3.

15. Толкунова Н.Н., Криштафович В.И., Жебелева И.А. Бактерицидная эффективность консервирующих добавок на основе жирного шалфейного масла и композиций эфирных масел пряноароматических растений // Хранение и переработка сельхозсырья. 2002. № 10.
16. www.aromaros.ru
17. www.dena-m.ru
18. <http://fortunita.narod.ru>
19. www.kashrut.com
20. Lalas S., Dourtoglou V. Use of Rosemary Extract in Preventing Oxidation During Deep-Fat Frying of Potato Chips // Jaocs, Vol. 80. 2003. № 6.

Phytoextracts are natural inhibitors of food spoilage (review)

Bazarnova U.G.

Saint-Petersburg State University of Refrigeration
and Food Engineering

A classification of spicy-aromatic raw material is given, composition of some essential oils and ways of receiving spicery extracts being described. Examples of antioxidant and antimicrobial efficiency of spicery-aromatic extracts in foods are presented. Feasibility of using spicy-aromatic compositions is substantiated for inhibiting oxidizing and microbiological spoilage of foods.

Keywords: phytoextracts, spicy-aromatic raw material, ecologically pure products, essential oils, oleoresins of spices, spoilage inhibitor of foods.