

Maistui skirtu sirupo su biologiškai aktyviomis medžiagomis gamybos, panaudojant natūralią medaus invertazę, tyrimai

Ervydas Juodišius¹,

Aušra Šimonėlienė²

¹ Kauno technologijos universitetas,
Maisto institutas, Taikos pr. 92,
LT-51180 Kaunas
El. paštas:ervydas.juodisius@ktu.lt

² Kauno kolegija, Pramonės pr. 20,
LT-50468 Kaunas
El. paštas: ausra.simoneliene@kauko.lt

Darbo tikslas – ištirti maistui skirtų produktų, savo sudėtimi artimų augaliniam medui, gamybos galimybes, panaudojant natūraliame meduje esančią invertazę cukrui invertuoti ir džiovintų vaistinių augalų vandeninius ekstraktus, bei ištirti pagamintų produktų fizikines-chemines savybes.

Buvo tiriama vaistinių augalų: vaistinių ramunėlių (*Matricaria recutita* L.), liepos žiedų (*Tilia cordata*), melisų (*Melissa officinalis* L.) bei pipirmėčių (*Mentha piperita* L.) vandeninių ekstraktų įtaka sacharozės fermentinės katalizės, naudojant natūralaus žiedų medaus invertazę, reakcijos greičiui. Nustatyta, kad vaistinių augalų ekstraktai lėtina sacharozės inversijos procesą. Iš visų tirtų vaistinių augalų ekstraktų labiausiai sulėtina fermentinę katalizę melisų (*Melissa officinalis* L.) ir mėtų (*Mentha piperita* L.) vandeniniai ekstraktai. Sacharozės skilimo pusperiodis bandiniuose su melisų vandeniniu ekstraktu buvo 14,5 val. ilgesnis nei kontrolinio bandinio, o bandinio su mėtų ekstraktu skilimo pusperiodis ilgesnis už kontrolinio bandinio tą patį rodiklį beveik 11 val.

Pagaminti produktai, panaudojant natūralaus žiedų medaus invertazę, savo fizikiniais-cheminiais rodikliais buvo artimi natūralaus medaus analogiškiems rodikliams. Šie produktai nerūgsta laikomi 35 °C temperatūroje, nors jų drėgnis truputį didesnis nei 20 %.

Raktažodžiai: vaistinių augalų ekstraktas, medus, sirupas, inversija

ĮVADAS

Jau keletą dešimtmečių bitininkai kai kuriose šalyse, pavyzdžiui, Rusijoje (Иоринш, 1976), Lenkijoje (Czaplicki, 2003) rekomenduoja po didžiojo medunešio, išsukus medų, bites maitinti vaisių, vaistinių augalų sultimis arba vaistinių augalų nuovirais, sumaišytais su cukraus sirupu. Bitėms, sunėšus į korius tokį sirupą ir jį užakiavus, išsuktas produktas turi biologiškai aktyvių, iš vaistažolių perėjusių, medžiagų. Tokių biologiškai aktyvių medžiagų nebūna net žiedų meduje. Taigi, yra galimybė, panaudojus bičių biotechnologiją, gauti produktus su iš anksto numatytais profilaktinėmis ir net gydymosiomis savybėmis. Toks „medus“ gali būti naudojamas kaip sveikatinantis, profilaktinis maisto papildas arba kaip sudėtinė gydomųjų sirupų bei kosmetikos priemonių dalis.

Šis „medus“ gali būti gaminamas tik pasibaigus didžiajam medunešiu ir išsukus per vasarą sunėštą žiedų medų ir lipčių. Likęs laiko tarpas (apie 20 dienų) iki bičių paruošimo žiemai labai trumpas ir riboja tokių produktų gamybos apimtį. Be to, reikėtų dar nuodugniau ištirti, kaip toks intensyvus bičių išnaudojimas veikia bičių šeimos žiemojimą ir vystymąsi pavasarį, nors literatūroje yra nuorodų teigiančių, kad dilgėlių sirupas bitėms yra naudingas (Pohorecka, 2004).

Visų minėtų žinomų ir dar nežinomų neigiamų veiksnių galima būtų išvengti gaminant analogiškus medui produktus, panaudojant pačiame meduje esančią natūralią invertazę. Invertuoto cukraus sirupo ruošimas bičių maitinimui prieš žiemą, naudojant mielių arba natūralią invertazę, yra žinomas ir jau naudojamas (Ceksterytė, 2006). Panašiu būdu galima būtų gaminti ir produktus žmonių mitybai su vaistinių augalų ekstraktais. Tačiau žinoma, kad fermentinės katalizės aktyvumas susijęs su fermentų baltyminės struktūros ypatybėmis. Fermentų globulinų sandara, palaikoma santykinai silpnomis cheminėmis jungtimis tarp atskirų polipeptidinės grandinės dalių, lengvai pažeidžiama pakitus terpės rūgštingumui, temperatūrai, druskų koncentracijai ir pan. Kadangi fermentinei katalizei būtina tiksli fermento struktūra, visi šie faktoriai įtakoja jo aktyvumą. Kiekvienas fermentas maksimaliai aktyvus tik esant atitinkamai temperatūrai, terpės pH ir kitiems faktoriams, o iš vaistinių augalų ekstrahuojasi daugybė įvairios cheminės sudėties junginių, ir, pasikeitus terpės sąlygoms į bet kurią pusę nuo optimalių, sumažėja fermentinės katalizės aktyvumas (Дженке, 1972).

Darbo tikslas – ištirti maistui skirtų produktų, savo sudėtimi artimų augaliniam medui, gamybos galimybes,

panaudojant natūraliame meduje esančią invertazę cukrui invertuoti ir džiovintų vaistinių augalų vandeninius ekstraktus bei ištirti pagamintų produktų fizikines-chemines savybes.

TYRIMŲ SĄLYGOS IR METODAI

Vaistinių augalų žaliavos ruošimas

Vaistinės ramunėlės – Matricaria recutita L.

Vaistinės ramunėlės žiedai (*Matricariae flos*) buvo pirkti vaistinėje. Gamintojas – UAB „Acorus calamus“.

Vaistinių ramunių žieduose yra iki 8 % flavonoidų, tarp jų – apigenino ir luteolino, 0,4–2 % **eterinių aliejų**, kuriuos sudaro bisabololis (iki 5 %), chamazulenai 1–15 % ir seskviterpeniniai laktonai (matricinas ir matrikarinas), polisacharidų (gleivių), aminorugščių, riebalų rūgščių, fenolinių rūgščių, cholino (iki 3 %) ir kumarinų (iki 0,1 %) (Kranzberger, 2000).

Liaudies medicina vaistinės ramunėlės arbatas pataria vartoti dujų žarnyne mažinimui, esant peršalimui ir kaip raminančią priemonę prieš miegą.

Mažalapė liepa – *Tilia cordata* Mill. Liepų žieduose randama eterinio aliejaus (farnezolio, geraniolio, eugenolio), iki 10 % polisacharidų, iki 4 % flavonoidų (rutino, kvercitrino), fenolkarboninių rūgščių, chlorogeno ir kavos rūgščių, taip pat amino rūgščių (alanino, cisteino, cistino ir fenilalanino), vitamino C (Barnes, 2002).

Liepų žiedai (*Tiliae flos*) buvo pirkti vaistinėje. Gamintojas – UAB „Acorus calamus“. Žiedai smulkinti.

Šių žiedų nuoviras buvo gleivingas ir jame buvo daug smukių dulkių pavidalo dalelių. Medžiaginiai filtrai neatstūrė pakibusių dalelių, o popierinis filtras užsikimšdavo ir nebuvo galima nuoviro nufiltruoti. Todėl buvo panaudoti birželio pabaigoje surinkti liepų žiedynai, o smulkintų liepžiedžių nuoviras buvo ruošiamas juos patalpinus į filtro popieriaus maišelį.

Žaliavą sudarė išsiskleidę žiedai, neišsivystę žiedai – butonai ir nesunokę vaisiai – riešutėliai. Visa tai buvo išdžiovinta vėdinamoje patalpoje, ne aukštesnėje kaip 35 °C temperatūroje. Išdžiūvusių žiedų kvapas silpnas, malonus, skonis saldokas, silpnai sutraukiantis.

Liepos žiedų preparatai pasižymi raminančiu, šlapimą varančiu, prakaitavimą skatinančiu, karščiavimą mažinančiu, atsikosėjimą gerinančiu, antibakteriniu ir priešuždegiminiu poveikiu.

Vaistinė melisa – *Melissa officinalis* L. Melisų lapų eteriniame aliejuje, kurio lapuose yra 0,02–0,35 %, esantiems citraliui ir linaloliui, geranioliui, geranilacetatui, beta kariofilenui, kariofileno epoksidui būdingas spazmolizinis poveikis, veikiantis bakterijas ir grybelius. Antimikrobinis poveikis būdingas ir aliejuje esantiems fenolkarboksirūgščių junginiams – rozmarinų rūgščiai, kurios būna iki 4,7 %. Lapuose flavonoidų yra iki 0,003 %, **tai ramnocitrinas, izokvercitrinas**. Taip pat melisų lapuose yra raugų, askorbo rūgšties, karotino, seleno (Kranzberger, 2002).

Melisos žolė (*Melissae herba*) buvo užauginta sode. Antžeminė augalo dalis – 15–30 cm ilgio stiebų viršūnės su lapais ir stiebais – nupjauta prieš pat žydėjimą. Išdžiovinta gerai vėdinamoje patalpoje, ne aukštesnėje 40 °C temperatūroje. Išdžiovinta žaliava žalios spalvos, kartoko, bet malonaus skonio, citrinų kvapo.

Melisos užpilai ir nuovirai, sirupai naudojami virškinimą gerinančių, raminančių vaistažolių mišiniuose. Melisos ekstraktai būna raminančių vaistų formų sudėtyje.

Melisa pasižymi raminančiu, skausmą mažinančiu, silpnu antibakteriniu, kraujagysles plečiančiu ir kraujospūdį mažinančiu poveikiu. Gerina apetitą, virškinamojo trakto veiklą, atpalaiduoja žarnyno spazmus, skatina tulžies išsiskyrimą, slopina pykinimą ir vėmimą.

Pipirmėtė – *Mentha piperita* L. Pipirmėtės žolė buvo užauginta sode. Pipirmėčių lapai (*Menthae piperitae folium*) buvo ruošiami pjaunant pradėjusią žydėti visą žolę (stiebus su lapais ir žiedynais). Išrinkus priemaišas ji buvo džiovinama, plonai paskleidus palėpėje, ne aukštesnėje nei 35 °C temperatūroje. Išdžiūvus žaliavai, lapai buvo nubraukti rankomis. Išdžiovinti lapai malonaus kvapo, sutraukiančio šaldančio skonio.

Pipirmėčių lapuose yra 1,2–3 % **eterinių aliejų**, kurių didžiąją dalį sudaro monoterpenai: mentolis (29–55 %), mentonas (10–40 %), cineolas (2–13 %), pulegonas (1–11 %), mentilacetatas (1–10 %), **mentofuranas (0–10 %)**, **limonenas (0,2–6 %)**. **Taip pat yra flavonoidų (luteolino, hesperidino, rutino)**, kavos, chlorogeno ir rozmarino rūgščių bei gimiščių taninų, cholino, α- ir β-karotenų, sakų, mineralinių medžiagų, dervų, α- bei γ-tokoferolių, triterpenų α-amirino ir skvaleno (Kranzberger, 2000).

Pipirmėtės užpilai naudojami vidurių lašų, virškinimą gerinančių mišinių gamyboje.

Pipirmėtės preparatai gerina apetitą, virškinimą, skatindami virškinimo liaukų sekreciją, veikia spazmolitiškai, priešuždegimiškai, skausmą slopinančiai, skatina tulžies išsiskyrimą.

Bandinių ruošimas

Iš vaistinių augalų buvo paruoštos vandeninės ištraukos. 6 g kiekvienos vaistinės žaliavos buvo užpilta 200 ml verdančio distiliuoto vandens ir palaikyta 15 min. Kiekvienos vandeninės ištraukos 100 ml buvo ištirpinta po 200 g baltojo cukraus.

Į kiekvieną tirpalą pridėjus po 100 g natūralaus žiedų medaus, buvo pradėta skaičiuoti fermentinės katalizės reakcijos pradžia.

Kontrolei buvo naudojamas tokiu pačiu sudedamųjų medžiagų santykiu paruoštas mišinys, tik vietoje vaistingųjų medžiagų ištraukos buvo naudojamas distiliuotas vanduo.

TYRIMO METODAI

Sacharozės kiekis mišiniuose buvo matuojamas Rudolph Research Analytical firmos automatinio poliariometru

„Autopol I“. Užpildžius mėginį vamzdelį, jis buvo palaikomas keletą minučių, kad temperatūra nuo 35 °C, prie kurios buvo termostatuojami pavyzdžiai, nukristų iki artimos 20 °C temperatūros. Matavimo metu prietaisas automatiškai atlieka rezultatų temperatūrinę korekciją pagal formulę:

$$\alpha_{20} = \alpha_T [1 + 0,000155 (T_s - 20)], \quad (1)$$

α_{20} – optinė kvarco mėginio rotacija (°Arc) koreguota 20 °C;

α_T – sacharozės mėginio nekoreguota optinė rotacija (°Arc);

T_s – sacharozės mėginio temperatūra.

Polarimetrui buvo užduotas darbas sacharimetro, kurio skalė sugraduota pagal ICUMSA 1988 m. standartą °Z laipsniais, režimu. Matavimai atlikti esant 589,3 nm šviesos bangos ilgiui.

TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Vaistinių augalų vandeninių ekstraktų įtaka sacharozės fermentinės katalizės reakcijai

Kadangi terpės pH įtakoja fermentinės katalizės greitį, buvo nustatytas bandymuose panaudotų augalų vandeninių ekstraktų aktyvūs rūgštingumas, kurių duomenys pateikti 1 lentelėje.

Visi ekstraktai švelniai rūgštiniai. Tik galima atkreipti dėmesį į smulkintų ir nesmulkintų liepžiedžių nuovirų pH skirtumą. Gleivės, išsiskiriančios iš smulkintų liepų žiedų,

1 lentelė. Vaistingųjų augalų vandeninių ekstraktų aktyvūs rūgštingumas pH

Table 1. Active acidity (pH) of the medicinal plant aqueous extracts

Mėtos <i>Mint</i>	Vaistinės ramunėlės <i>Medicinal chamomile</i>	Smulkinti liepų žiedai <i>Grated lime flowers</i>	Nesmulkinti liepų žiedai <i>Whole lime flowers</i>	Melisos <i>Melissa</i>
5,85 ± 0,03	5,92 ± 0,02	5,69 ± 0,03	5,57 ± 0,03	6,00 ± 0,02

2 lentelė. Bandinių optinis aktyvumas, prieš sumaišant su medumi °Z

Table 2. Optical activity (°Z) of the samples before mixing with honey

Mėtos <i>Mint</i>	Vaistinės ramunėlės <i>Medicinal chamomile</i>	Smulkinti liepų žiedai <i>Grated lime flowers</i>	Nesmulkinti liepų žiedai <i>Whole lime flowers</i>	Melisos <i>Melissa</i>	Kontrolinis bandinys <i>Control</i>
168,65 ± 0,104	170,298 ± 0,009	167,408 ± 0,016	167,408 ± 0,016	116,070 ± 0,027	163,880 ± 0,031

3 lentelė. Vaistingųjų augalų vandeninių ekstraktų optinis aktyvumas °Z

Table 3. Optical activity (°Z) of the medicinal plant aqueous extracts

Mėtų ekstraktas <i>Extract of mint</i>	Vaistinių ramunėlių ekstraktas <i>Extract of medicinal chamomile</i>	Smulkintų liepų žiedų ekstraktas <i>Extract of grated lime flowers</i>	Nesmulkintų liepų žiedų ekstraktas <i>Extract of whole lime flowers</i>	Melisos ekstraktas <i>Extract of melissa</i>
-0,20 ± 0,014	-0,17 ± 0,008	0,00 ± 0,000	0,00 ± 0,000	-0,06 ± 0,007

mažina nuoviro rūgštingumą. Bandymams naudoto medaus aktyvūs rūgštingumas buvo 4,28.

Kadangi cukrus, tirpdamas vandenyje, nekeičia aktyviojo rūgštingumo, tai kontrolinio ir bandymams skirtų bandinių su ištirpintu cukrumi pH nebuvo matuojamas. Buvo išmatuoti tik °Z, duomenys pateikiami 2 lentelėje.

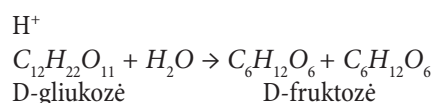
Tirpalo, kuriame yra optiškai aktyvių medžagų, poliarizuotos šviesos sukimo kampas lygus algebrinei kiekvienos jame esančios optiškai aktyvios medžiagos sukimo kampų sumai. Esant 20 °C ir bangos ilgiui $\lambda = 589,3$ nm, vandeninių sacharozės tirpalų sukimo kampas $[\alpha]_D^{20} = 66,5^\circ$; gliukozės $[\alpha]_D^{20} = 52,7^\circ$; fruktozės $[\alpha]_D^{20} = -92^\circ$. Sacharozė ir gliukozė poliarizuotą šviesą suka į dešinę, o fruktozė labai stipriai į kairę (Маханова, 2006). Kadangi su vaistingųjų augalų vandeninėmis ištraukomis paruoštų tirpalų °Z rodikliai skyrėsi nuo 47,81 (melisa) iki -6,418 (vaistinės ramunėlės), buvo išmatuotas optinis vaistingųjų augalų vandeninių ekstraktų optinis aktyvumas (3 lentelė).

Kaip matyti iš 3 lentelėje pateiktų duomenų, visi ekstraktai optiškai aktyvūs, išskyrus liepžiedžių ekstraktus, ir visi jie suka poliarizuotą šviesą į kairę. Galima manyti, kad tai ekstraktuose esančios fruktozės, o gal kitų optiškai aktyvių medžiagų rezultatas. Tačiau gautos skaitinės reikšmės nepaaiškina 2 lentelėje esančių duomenų skaitinių reikšmių skirtumų.

Sumaišius paruoštus tirpalus su medumi, prasideda sacharozės fermentinės katalizės reakcija, tačiau dėl didelio mišinio klampio, maišymo metu patekė oro burbuliukai ilgai neiškyla į paviršių ir apie 20 min. negalima atlikti optinių matavimų.

Kontrolinio pavyzdžio tyrimo duomenys pateikti 4 lentelėje.

Vykstant sacharozės hidrolizei susidaro D-gliukozė ir D-fruktozė.



Naudojantis šia integruota formule (Malinauskas, 2005)

$$k_1 = 1/t \times \ln a/a - x, \quad (2)$$

4 lentelė. Kontrolinio pavyzdžio sacharozės fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko

Table 4. Dependency of the sucrose enzyme catalysis on reaction time in the control sample

Reakcijos laikas min. Reaction time, min.	Sacharozės kiekis mišnyje °Z Sucrose content, °Z	Didžiausia reikšmė °Z Max, °Z	Mažiausia reikšmė °Z Min, °Z
27	116,655 ± 0,009	116,67	116,65
67	114,946 ± 0,013	114,97	114,94
125	112,322 ± 0,016	112,34	112,31
145	109,250 ± 0,037	109,28	109,19
253	107,260 ± 0,000	107,26	107,26
371	102,730 ± 0,000	102,73	102,73
497	97,948 ± 0,016	97,96	97,93
1257	73,102 ± 0,016	73,12	73,09

k_1 – pirmojo laipsnio reakcijos greičio konstanta,

t – reakcijos laikas,

a – sacharozės koncentracija pradinio reakcijos momentu,

x – sureagavusios sacharozės kiekis,

galima patikrinti, ar nagrinėjama reakcija priklauso pirmojo laipsnio reakcijoms. Kadangi negalėjome atlikti matavimų reakcijos pradžioje, norėdami nustatyti sacharozės koncentraciją pradinio reakcijos momentu, tai šį rodiklį nustatėme ekstrapoliacijos būdu. Kadangi kontrolinio pavyzdžio °Z ir reakcijos laiko funkcinė priklausomybė aprašoma regresijos lygtimi

$$y = 117,52e^{-0,0004x} \quad (3)$$

y – sacharozės koncentracija °Z;

x – reakcijos laikas min.,

tai $x = 0, y = 117,52$ °Z – sacharozės koncentracija reakcijos pradžioje.

Apskaičiavus eksperimentinius duomenis pagal lygtį 2 (apskaičiuotos k reikšmės), duomenys pateikiami 5 lentelėje.

5 lentelė. Kontrolinio pavyzdžio sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos

Table 5. Time and rate constants of the sucrose enzyme-catalysed reaction in the control sample

t min.	k min ⁻¹
27	0,000274
67	0,000331
125	0,000362
253	0,000361
371	0,000363
497	0,000367
1 257	0,000378

Kadangi atskirais laiko tarpais k reikšmės praktiškai vienodos, tai ši reakcija turi būti priskiriama pirmojo laipsnio, tiksliau pseudo pirmojo laipsnio reakcijoms.

Visoms pirmojo laipsnio reakcijoms galioja šie dėsniniai:

1. Pirmojo laipsnio reakcijos greičio konstantos dimensija yra atvirkštinis laikas, ją galima išreikšti s⁻¹, min⁻¹, h⁻¹ ir pan.

2. Kadangi koncentracijos įeina į lygtis kaip santykiai, nėra svarbu, kokiais vienetais jos matuojamos, nuo to k reikšmės nepriklauso.

3. Pirmojo laipsnio reakcijoms vienodoms laiko atkarpos atitinka vienodas sureagavusios medžiagos kiekius.

Išanalizavus bandinio su vaistinių ramunėlių ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybę nuo reakcijos laiko, duomenys pateikiami 6 lentelėje.

6 lentelė. Bandinio su vaistinių ramunėlių ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko

Table 6. Dependency of enzyme catalysis on the reaction time in the sample of medicinal chamomile extract

Reakcijos laikas min. Reaction time, min.	Sacharozės kiekis mišnyje °Z Sucrose content, °Z	Didžiausia reikšmė °Z Max, °Z	Mažiausia reikšmė °Z Min, °Z
27	114,080 ± 0	114,08	114,08
63	113,264 ± 0,013	113,27	113,24
1 010	84,458 ± 0,016	84,47	84,44
1 020	82,540 ± 0,000	82,54	82,54
1 112	81,646 ± 0,039	81,70	81,61
1 117	80,648 ± 0,016	80,66	80,63
1 227	79,396 ± 0,025	79,42	79,36
1 319	77,528 ± 0,016	77,54	77,51
1 453	75,834 ± 0,016	74,86	74,83
2 447	60,772 ± 0,034	60,82	60,73

Bandinio su vaistinių ramunėlių ekstraktu °Z ir reakcijos laiko funkcinė priklausomybė aprašoma lygtimi

$$y = 111,74e^{-0,0003x} \quad (4)$$

Kaip matome, pirmosios dvi apskaičiuotos konstantos turi neigiamas reikšmes, nes ekstrapoliacijos būdu pagal 4 lygtį nustatyta pradinė sacharozės koncentracija 111,74 °Z yra mažesnė nei koncentracijos išmatuotos 27 ir 63 reakcijos minutėmis (7 lentelė). Tai gali būti matavimų netikslumai, nes visos kitos reakcijos greičio konstantos praktiškai gana artimos.

7 lentelė. Bandinio su vaistinių ramunėlių ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos

Table 7. Time and rate constants of the sucrose enzyme-catalysed reaction in the sample of medicinal chamomile extract

t min.	k min ⁻¹
27	-0,00077
63	-0,00022
1 010	0,000277
1 020	0,000297
1 112	0,000282
1 117	0,000292
1 227	0,000279
1 319	0,000277
1 453	0,000267
2 447	0,000249

Bandinio su melisų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko pateikiama 8 lentelėje.

Bandinio su melisų ekstraktu °Z ir reakcijos laiko funkcinė priklausomybė aprašoma lygtimi

$$y = 116,16e^{-0,0002x} \quad (5)$$

Apskaičiuotos bandinio su melisų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos (9 lentelė).

9 lentelė. Bandinio su melisų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos

Table 9. Time and rate constants of the sucrose enzyme-catalysed reaction in the sample of Melissa extract

t min.	k min ⁻¹
82	0,000000945
117	0,00000714
1 105	0,000250
1 265	0,000257
1 397	0,000250
1 557	0,000235
2 512	0,000219

Kaip ir bandinių su vaistinių ramunėlių ekstraktu tyrimuose, taip ir su melisų ekstraktu, pirmosios dvi apskaičiuotos konstantos savo reikšmėmis išsiskiria iš kitų, tačiau pastarosios kinta labai mažai.

Nustatyta bandinio su mėtų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko (10 lentelė).

Bandinio su mėtų ekstraktu °Z ir reakcijos laiko funkcinė priklausomybė aprašoma lygtimi

$$y = 116,19e^{-0,0003x} \quad (6)$$

Apskaičiuotos bandinio su mėtų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos (11 lentelė).

8 lentelė. Bandinio su melisų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko

Table 8. Dependency of enzyme catalysis on reaction time in the sample of Melissa extract

Reakcijos laikas min. Reaction time, min.	Sacharozės kiekis mišnyje °Z Sucrosecontent, °Z	Didžiausia reikšmė °Z Max, °Z	Mažiausia reikšmė °Z Min, °Z
82	116,07 ± 0,027	116,10	116,04
117	115,194 ± 0,013	115,20	115,17
1 105	88,092 ± 0,016	88,20	88,17
1 265	83,920 ± 0,000	83,92	83,92
1 397	81,960 ± 0,021	81,99	81,93
1 557	80,552 ± 0,20	80,57	80,52
2 512	66,94 ± 0,21	66,97	66,91

10 lentelė. Bandinio su mėtų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko

Table 10. Dependency of enzyme-catalysed reaction on the time period in the sample of mint extract

Reakcijos laikas min. Reaction time, min.	Sacharozės kiekis mišnyje °Z Sucrosecontent, °Z	Didžiausia reikšmė °Z Max, °Z	Mažiausia reikšmė °Z Min, °Z
63	120,138 ± 0,094	120,40	120,17
93	117,842 ± 0,086	117,95	117,74
1 018	87,740 ± 0,021	87,77	87,71
1 085	84,948 ± 0,011	84,96	84,94
1 279	82,612 ± 0,016	82,63	82,60
1 375	81,058 ± 0,016	81,07	81,04
1 500	78,720 ± 0,182	78,96	78,55
2 481	64,642 ± 0,016	64,66	64,63

11 lentelė. Bandinio su mėtų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos

Table 11. Time and rate constants of the sucrose enzyme-catalysed reaction in the sample of mint extract

t min.	k min ⁻¹
63	-0,00011
93	0,00000176
1 018	0,000276
1 085	0,000269
1 279	0,000267
1 375	0,000262
1 500	0,00026
2 481	0,000236

Kaip ir ankstesnių nagrinėtų bandymų rezultatuose, bandinių su mėtų ekstraktu tyrimuose taip pat pirmosios dvi apskaičiuotos konstantos savo reikšmėmis išsiskiria iš kitų. Galima manyti, kad sumaišius bandinius su medumi mikroskopiniai oro burbulėliai labai klampioje terpėje neiškyla per tą laiką, kai atliekami pirmieji matavimai, ir daro įtaką matavimų rezultatams, nors vizualiai tirpalai atrodo pakankamai skaidrūs.

Nustatyta bandinio su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko (12 lentelė).

Bandinio su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu °Z ir reakcijos laiko funkcinė priklausomybė aprašoma lygtimi

13 lentelė. Bandinio su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos

Table 13. Time and rate constants of sucrose enzyme catalysis in the sample of non-crushed lime blossom extract

t min.	k min ⁻¹
5	0,003608
137	0,000291
195	0,000277
259	0,000296
308	0,000303
420	0,000301
560	0,000302
1 355	0,000313

$$y = 118,79e^{-0,0003x} \quad (7)$$

Apskaičiuotos bandinio su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos (13 lentelė).

Bandinio su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu katalizės reakcijos greičio koeficientai pakankamai pastovūs, išskyrus pirmojo matavimo (po 5 min. nuo reakcijos pradžios), kuris viena pakopa didesnis už kitus.

Nustatyta bandinio su smulkintų liepų žiedų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko (14 lentelė).

12 lentelė. Bandinio su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko

Table 12. Dependency of enzyme catalysis on reaction time in the sample of non-crushed lime blossom extract

Reakcijos laikas min. Reaction time, min.	Sacharozės kiekis mišnyje °Z Sucrose content, °Z	Didžiausia reikšmė °Z Max, °Z	Mažiausia reikšmė °Z Min, °Z
5	116,666 ± 0,009	116,67	116,65
137	114,148 ± 0,016	114,16	114,13
195	112,538 ± 0,40	112,60	112,49
259	110,012 ± 0,016	110,03	110,00
308	108,210 ± 0,000	108,21	108,21
420	104,666 ± 0,058	104,75	104,60
560	100,282 ± 0,016	100,30	100,27
1 355	77,748 ± 0,022	77,77	77,72

14 lentelė. Bandinio su smulkintų liepų žiedų ekstraktu fermentinės katalizės priklausomybė nuo reakcijos laiko

Table 14. Dependency of enzyme catalysis on reaction time in the sample of crushed lime blossom extract

Reakcijos laikas min. Reaction time, min.	Sacharozės kiekis mišnyje °Z Sucrose content, °Z	Didžiausia reikšmė °Z Max, °Z	Mažiausia reikšmė °Z Min, °Z
47	118,634 ± 0,039	118,67	118,58
142	117,038 ± 0,016	117,05	117,02
210	115,054 ± 0,013	115,06	115,03
280	112,866 ± 0,013	112,89	112,86
327	111,058 ± 0,016	111,07	111,04
435	107,786 ± 0,013	107,81	107,78
577	103,318 ± 0,016	103,33	103,30
1 369	79,910 ± 0,015	79,91	79,88

Bandinio su smulkintų liepų žiedų ekstraktu °Z ir reakcijos laiko koreliacinė priklausomybė išreiškiama regresijos lygtimi

$$y = 122,38e^{-0,0003x} \quad (8)$$

Apskaičiuotos bandinio su smulkintų liepų žiedų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos (15 lentelė).

Kaip ir visų, išskyrus kontrolinį bandinį, taip ir bandinio su smulkintų liepų žiedų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės reakcijos greičio pirmoji konstanta skiriasi nuo visų kitų. Ji du kartus didesnė nei likusios.

15 lentelė. Bandinio su smulkintų liepų žiedų ekstraktu sacharozės fermentinės katalizės laiko ir reakcijos greičio konstantos

Table 15. Time and rate constants of sucrose enzyme catalysis in the sample of crushed lime blossom extract

t min.	k min ⁻¹
47	0,000661
142	0,000314
210	0,000294
280	0,000289
327	0,000297
435	0,000292
577	0,000293
1 369	0,000311

Pirmojo laipsnio reakcijų greičio įvertinimui svarbus dydis yra reakcijos pusperiodis, t. y. laikas, per kurį sureaguoja pusė medžiagos, mūsų atveju – sacharozės. Įstačius į $x = a/2$ gaunama lygtis $\tau_{1/2} = \ln 2/k_1 = 0,693/k_1$ (9), reakcijos pusperiodžiui apskaičiuoti.

Apskaičiuoti vidutiniai reakcijų greičiai ir sacharozės skilimo pusperiodžiai (16 lentelė).

Kaip matome šioje lentelėje, greičiausiai sureaguoja kontrolinio pavyzdžio sacharozė. Ekstraktų pridėjimas ilgina reakcijos laiką. Mūsų atliktų tyrimų atveju ilgiausias sacharozės skilimo pusperiodis bandiniuose su melisų vandeniniu ekstraktu 14,5 val. ilgesnis nei kontrolinio bandinio. Bandinio su mėtų ekstraktu skilimo pusperiodis ilgesnis už kontrolinio bandinio tą patį rodiklį beveik 11 val. Gali būti, kad reakcijos greitį įtakoja terpės pH (17 lentelė), nes aktyviojo rūgštingumo skaitinės reikšmės nebuvo visiškai vienodos. Tačiau bandinio su mėtų ekstraktu pH reikšmė daugiau nutolusi nuo kontrolinio bandinio pH reikšmės į šarminę pusę nei su melisų ekstraktu. Reikėtų manyti, kad medžiagos, išsiskiriančios ekstrahuojant vaistinius augalus vandeniui, veikia invertazę esančia meduje ir lėtina katalitinio sacharozės skilimo reakciją.

Pagaminus produktus, panaudojant natūralią medaus invertazę, buvo ištirtos jų fizikinės-cheminės savybės, kurios pateiktos 18 lentelėje.

16 lentelė. Bandinių sacharozės skilimo reakcijos vidutinio greičio ir reakcijos pusperiodžiai

Table 16. Medium rate (turnover) and reaction half-lives of sucrose splitting (cleavage) in the samples

	Kontrolė Control	Su mėtų ekstraktu With extract of mint	Su vaistinių ramunėlių ekstraktu With medicinal chamomile extract	Su smulkintų liepų žiedų ekstraktu With crushed lime-blossom extract	Su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu With whole lime blossom extract	Su melisos ekstraktu With melissa extract
Vidutinis reakcijos greičio koeficientas min ⁻¹ The average of reaction time coefficient, min ⁻¹	0,000348	0,000262	0,000278	0,000299	0,000298	0,000242
Reakcijos pusperiodis h Reaction half-lives, h	33,2	44,1	41,5	38,6	38,7	47,7

17 lentelė. Bandinių aktyvūs rūgštingumas pH

Table 17. Active acidity (pH) of the samples

Kontrolė Control	Su mėtų ekstraktu With extract of mint	Su vaistinių ramunėlių ekstraktu With medicinal chamomile extract	Su smulkintų liepų žiedų ekstraktu With crushed lime-blossom extract	Su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu With whole lime blossom extract	Su melisos ekstraktu With melissa extract
4,21	4,79	4,42	4,27	4,26	4,48

18 lentelė. Produktų fizikinės-cheminės savybės

Table 18. Physical and chemical properties of the product

Produktas Product	Drėgnis % Moisture, %	Pelenų kiekis % Ash content, %	Redukuojančių sacharidų kiekis % Reducing sugars content, %	Sacharozės kiekis % Sucrose content, %	pH
Kontrolinis Control	20,9	0,021	80,7	1,2	4,19
Su mėtų ekstraktu With extract of mint	22,3	0,143	79,3	2,1	4,76
Su vaistinių ramunėlių ekstraktu With extract of medicinal chamomile	20,7	0,118	78,4	2,9	4,40
Su smulkintų liepų žiedų ekstraktu With extract of grated lime flowers	23,0	0,190	79,8	2,5	4,25
Su nesmulkintų liepų žiedų ekstraktu With extract of whole lime flowers	22,8	0,124	79,5	2,3	4,23
Su melisos ekstraktu With extract of melissa	21,0	0,104	79,6	2,8	4,44

Pagamintų produktų drėgnis buvo kiek didesnis nei reikalaujama subrendusiam medui, tačiau mėnesį laikant 35 °C temperatūroje rūgimo procesų nepastebėta. Pelenų kiekis bandiniuose buvo didesnis nei kontroliniame, nes jas papildė ekstraktų sausosios medžiagos. Sacharozės kiekis visuose bandiniuose didesnis nei būna natūraliame žiedų meduje. Gali būti, kad sacharozės inversija tyrimų metu dar nebuvo pasibaigusi, nes ši reakcija žymiai sulėtėja esant mažai substrato koncentracijai.

IŠVADOS

1. Atlikti bandymai parodė, kad vaistinių augalų vandeniniai ekstraktai lėtina sacharozės fermentinės katalizės skilimo reakciją, panaudojant natūralią medaus invertazę.

2. Labiausiai sacharozės inversiją lėtina melisų (*Melissa officinalis* L.) ir mėtų (*Mentha piperita* L.) vandeniniai ekstraktai.

3. Technologiniu požiūriu natūralią meduje esančią invertazę galima naudoti sirupų, savo sudėtimi artimų žiedų medui, gamybai.

Gauta 2011 10 11
Priimta 2012 02 06

Literatūra

- Barnes J, Anderson L., Phillipson J. 2002. *Herbal medicines a guide for healthcare professionals*. 2nd ed. London: Pharmaceutical Press.
- Ceksterytė V., Racys J. 2006. The quality of syrups used for bee feeding before winter and their suitability for bee wintering. *Journal of Apicultural Science*. Vol. 50. No. 1. P. 5–14.
- Czaplicki J. 2003. Garšė informacijai o ziolomiodach. *Pasieka*. No. 3. P. 48–50.
- Kranzberger B., Mair S. 2000. *Pflanzenmonographien*. München: Foitzick-Verlag.
- Kranzberger B., Mair S. 2002. *Handbuche der Heilpflanzen*. Augsburg.
- Malinauskas A. 2005. *Cheminės kinetikos kurso konspektas*. Vilnius. 48 p.
- Pohorecka K. 2004. Effect of standardized plant herb extracts on general condition of the honeybee (*Apis mellifera* L.). *Bull. Vet. Inst. Pulawy*. No. 48. P. 415–419.
- Дженке В. П. 1972. *Катализ в химии и энзимологии*. Москва. 314 с.
- Йориш Н. П. 1976. *Продукты пчеловодства и их использование*. Москва: Россельхозиздат. 175 с.
- Манапова Л. З., Новиков В. Б. 2006. Методические разработки к практикуму по физической химии. Часть II. *Химическая кинетика*. Казань: КГУ. 35 с.

Ervydas Juodišius, Aušra Šimonėlienė

STUDIES ON THE PRODUCTION OF SYRUPS FOR HUMAN NUTRITION ENRICHED WITH BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES USING NATURAL HONEY INVERTASE

Summary

The aim of the research was to explore possibilities for manufacturing products close to herbal honey (with regard to their composition) by means of sugar invertase contained in honey and aqueous extracts of dried medicinal plants, and to study the physical and chemical properties of the ready-made products.

The impact of the medicinal chamomile (*Matricaria recutita* L.), lime (*Tilia cordata*), melissa (*Melissa officinalis* L.) and peppermint (*Mentha piperita* L.) aqueous extracts on the reaction rate of the enzyme catalysis of sucrose was studied by means of natural invertase activity in flower honey. It was found that the medicinal plant extracts slow down the inversion process of sucrose. Of all the tested extracts the slowest enzymatic catalysis was found in melissa (*Melissa officinalis* L.) and in mint (*Mentha piperita* L.) aqueous extracts. The half-life of sucrose splitting (cleavage) in the samples of Melissa aqueous extract was longer by 14.5 hours than in the control sample, and that of the mint extract was 11 hours longer than in the control sample.

The physico-chemical characteristics of products made by means of natural flower honey invertase were close to similar parameters of natural honey. These products do not ferment at 35 °C, although the content of moisture is slightly higher than 20%.

Key words: medicinal plant extract, honey, inversion, syrup