

*Zofia Zaborowska, Krzysztof Przygoński, Bożena Dziarska, Elżbieta Wojtowicz,
Anna Kupka*

WPŁYW EKSTRAKTÓW TYMIANKU I ROZMARYNU NA STABILNOŚĆ OKSYDATYWNĄ OLEJU SŁONECZNIKOWEGO

Oddział Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych w Poznaniu
Instytutu Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie
Dyrektor Oddziału: dr inż. *M. Remiszewski*, prof. IBPRS

Oznaczono wpływ dodatku ekstraktów tymianku i rozmarynu na stabilność oksydacyjną oleju słonecznikowego przechowywanego w temperaturze 4 °C, 18 °C i 38 °C przez okres 29 dni, bez dostępu światła. Ocenę zmian zachodzących w przechowywanych próbach oleju dokonano w oparciu o wskaźniki charakteryzujące stopień hydrolizy i utleniania lipidów: liczbę kwasową, liczbę nadtlenkową, liczbę anizydynową i wskaźnik Totox. Stwierdzono, że etanolowe ekstrakty tymianku i rozmarynu wykazywały właściwości przeciwutleniające wobec stabilnych rodników DPP i kationorodników ABTS^{•+} oraz skutecznie obniżały zmiany oksydacyjne zachodzące w trakcie przechowywania prób oleju słonecznikowego. Wpływ ten był szczególnie widoczny w podwyższonych warunkach temperaturowych.

Hasła kluczowe: olej słonecznikowy, tymianek, rozmaryn, utlenianie lipidów.
Key words: sunflower oil, *Thymus vulgaris* L., *Rosmarinus officinalis* L., lipids oxidation.

W żywieniu człowieka ważną rolę odgrywają tłuszcze, które są obok węglowodanów głównym składnikiem energetycznym pożywienia, dostarczają ustrojowi niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT), a także witamin rozpuszczalnych w tłuszczach (1). Bogatym źródłem niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych takich jak kwas linolowy i alfa – linolenowy są oleje roślinne. Ze względu na dużą zawartość kwasów nienasyconych oleje, pomimo wchodzących w ich skład naturalnych przeciwutleniaczy, są podatne na procesy utleniania (2, 3). Dlatego też w celu zabezpieczenia olejów przed tego typu przemianami zachodzi potrzeba dodatku różnorodnych przeciwutleniaczy (4-6). W ostatnich latach coraz więcej uwagi poświęca się związkom naturalnie występującym w surowcach roślinnych posiadającym, właściwości przeciwutleniające (7, 8). Działanie antyoksydacyjne w stosunku do tłuszczu, jak podają liczne doniesienia, stwierdzono m. in. w przypadku rozmarynu i tymianku (9, 10). Ekstrakty ziół są lepiej akceptowane przez konsumentów, a ich skuteczność jako antyoksydantów jest porównywalna, a niejednokrotnie nawet wyższa niż przeciwutleniaczy syntetycznych. Takie dodatki mają również uzasadnienie technologiczne, gdyż ich korzystny wpływ jako przeciwutleniaczy jest połączony z sensorycznym wzbogacaniem żywności (11).

Celem przedstawianej pracy było zbadanie wpływu dodatku ekstraktów tymianku i rozmarynu na stabilność oksydacyjną oleju słonecznikowego w trakcie jego przechowywania w różnych warunkach temperaturowych.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem do badań był olej słonecznikowy „Fabiola”, który zakupiono w handlu detalicznym. Ziola tymianku i rozmarynu użyte do przygotowania ekstraktów alkoholowych zostały nabyte w lokalnej zielarni w formie suszonych liści. Ekstrakty uzyskano w wyniku 6 godzinnej ekstrakcji rozdrobnionych liści (10g) w 100 ml 95% alkoholu etylowego w temperaturze jego wrzenia. Uzyskany ekstrakt przefiltrowano i odwirowano (4000 rpm, 10 min). W otrzymanych ekstraktach tymianku i rozmarynu oznaczono spektrofotometrycznie ogólną zawartość związków fenolowych (metodą z odczynnikiem *Folin-Ciocalteu*) opisaną przez *Singelton* i współpr. (12), a uzyskane wyniki wyrażono w mg kwasu galusowego/ml ekstraktu. Oznaczanie zdolności przeciwutleniającej wykonano metodą z odczynnikiem ABTS (2,2'-Azino-bis(3-etylobenzothiazoline-6-sulfonic acid) (13) oraz z odczynnikiem DPPH (1,1-Diphenyl-2-picrylohydrazyl) (14) a wyniki wyrażono w mg Troloksu/ml ekstraktu.

Próby oleju słonecznikowego o objętości 100 ml, zawierające 1% dodatku ekstraktów przechowywano w szklanych kolbkach z zamknięciem na szlif, w ciemności w temp. 4°C, 18°C i 38°C przez okres 29 dni i porównywano z próbami kontrolnymi. W tym czasie 5 – krotnie (1 raz tygodniowo) pobierano próby do badań i oznaczano w nich liczbę nadtlenkową (LN) (15), liczbę kwasową (LK) (16), liczbę anizydynową (LA) oraz obliczono wskaźnik Totox (Tx) (17). Oznaczenia przeprowadzono po 1, 8, 15, 22 i 29 dniach przechowywania.

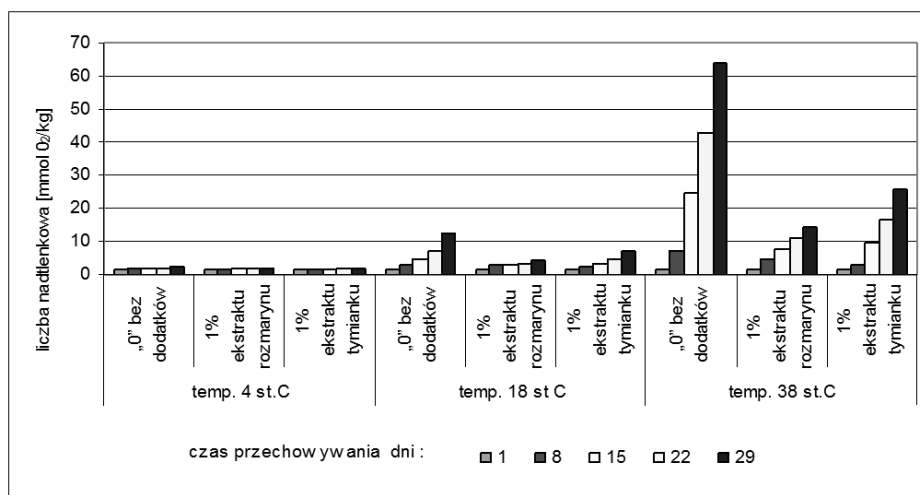
Wyniki badań przedstawiono jako wartości średnie i poddano trójczynnikowej analizie wariancji. Określono istotność różnic za pomocą testu F i NIR na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Otrzymane ekstrakty alkoholowe tymianku i rozmarynu, które stanowiły materiał do dalszych badań, charakteryzowały się stosunkowo wysoką zawartością zarówno polifenoli ogółem (odpowiednio $32,60 \pm 0,10$ i $27,30 \pm 0,03$ mg kwasu galusowego/ml) jak i wysoką aktywnością przeciwutleniającą. Aktywność przeciwutleniająca wobec rodników DPPH* była nieco wyższa dla ekstraktu z rozmarynu niż ekstraktu z tymianku i wynosiła odpowiednio $56,90 \pm 0,20$ i $54,52 \pm 0,08$ mg Troloksu/ml. Ekstrakt tymianku charakteryzował się natomiast wyższą aktywnością wobec kationorodników ABTS^{•+}, która wynosiła $77,57 \pm 0,07$ mg Troloksu/ml. Dla porównania aktywność ekstraktu rozmarynu $59,58 \pm 0,10$ mg Troloksu/ml.

Przechowywanie prób oleju słonecznikowego bez względu na warunki temperaturowe nie wpłynęło w istotny sposób na zmiany wartości liczby kwasowej (LK) niezależnie od tego, czy zawierały dodatek ekstraktów tymianku i rozmarynu czy też nie. Wartości LK mieściły się w granicach od 0,12 do 0,16 mgKOH/g próby. Istotny, bo prawie 3-krotny wzrost LK zaobserwowano jedynie w próbie kontrolnej („0”) przechowywanej w 38°C (od 0,12 do 0,32 mgKOH/g próby). Zmiany te nie przekraczały dopuszczalnej normy LK dla olejów rafinowanych.

Oceniając zmiany wartości liczby nadtlenkowej (LN) stwierdzono istotny wpływ zarówno czasu i temperatury przechowywania jak i dodatku ekstraktów. W próbach oleju do których dodano ekstrakty tymianku i rozmarynu wzrost LN był istotnie wolniejszy. Statystycznie istotne różnice pomiędzy próbą kontrolną a próbkami oleju z dodatkiem ekstraktów zaobserwowano w temp. 18°C i 38°C. W temp. 18°C w próbie kontrolnej w trakcie całego okresu przechowywania nastąpił 8,5-krotny wzrost LN, natomiast w próbkach oleju z dodatkiem tymianku i rozmarynu odpowiednio 5 i 2,8 – krotny wzrost. Dla porównania w temp. 38°C w próbie kontrolnej wzrost LN był już 43 – krotny, a w próbkach z dodatkiem tymianku i rozmarynu niższy - odpowiednio 17 i 9 – krotny. Stwierdzono, że ekstrakt rozmarynu skuteczniej chronił olej przed procesem utleniania aniżeli ekstrakt tymianku (ryc. 1).



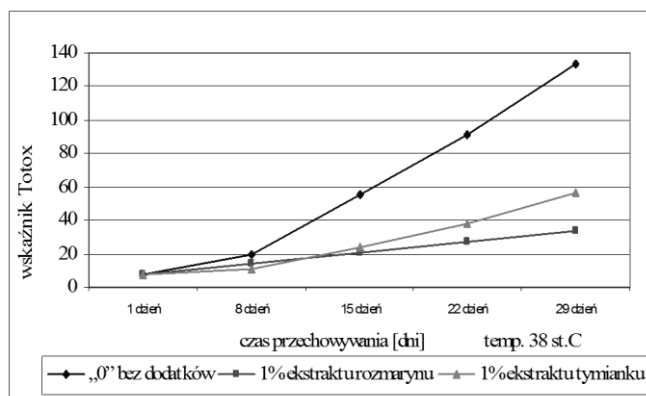
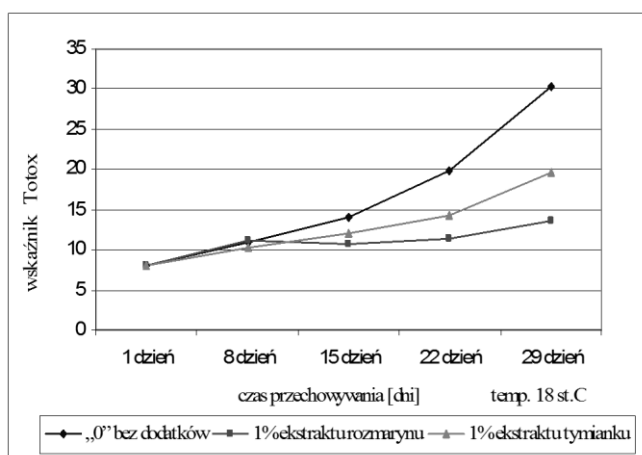
Ryc. 1. Zmiany zawartości liczby nadtlenkowej (LN) w trakcie przechowywania prób oleju słonecznikowego (temp. 4°C, 18°C, 38°C, bez dostępu światła).

Fig.1. Changes in peroxide value (PV) during storage of sunflower oil samples (temp, 4°C, 18°C, 38°C, in darkness).

Wartości liczby anizydynowej (LA) w trakcie przechowywania prób oleju słonecznikowego w 4°C nie zmieniały się w istotny sposób zarówno w próbie kontrolnej jak i próbkach z dodatkiem ekstraktów. Statystycznie istotny wzrost

wartości LA w czasie przechowywania prób oleju słonecznikowego zaobserwowano dopiero w próbach kontrolnych, przechowywanych w temp. 18^oC i 38^oC i analogicznie jak w przypadku LN ekstrakt rozmarynu najskuteczniej spowalniał niekorzystne zmiany zachodzące w próbach.

Wskaźnik oksydacji tłuszczu Totox w sposób umowny wyraża stopień utleniania olejów i tłuszczów i jest wynikiową liczby nadtlenkowej i anizydynowej. Analizując otrzymane wartości, stwierdzono statystycznie istotny wpływ zarówno czasu przechowywania, temperatury i dodatku ekstraktów. Wartości wskaźnika Totox prób oleju przechowywanego w temperaturze 38^oC były statystycznie istotnie wyższe od prób oleju przechowywanych w temp. 4^oC i 18^oC. Największe zmiany oksydacyjne stwierdzono w próbach kontrolnych a najniższe w próbach z dodatkiem ekstraktu rozmarynu (ryc.2).



Ryc. 2. Zmiany zawartości wskaźnika Totox w trakcie przechowywania prób oleju słonecznikowego (temp. 18^oC, 38^oC, bez dostępu światła).

Fig. 2. Changes in Totox value during storage of sunflower oil samples (temp. 18^oC, 38^oC, in darkness).

WNIOSKI

1. Etanolowe ekstrakty tymianku i rozmarynu wykazywały właściwości przeciwutleniające wobec stabilnych rodników DPPH• i kationorodników ABTS^{•+}.

2. Ekstrakty tymianku i rozmarynu skutecznie obniżały zmiany oksydacyjne zachodzące w trakcie przechowywania prób oleju słonecznikowego. Wpływ w ten był szczególnie widoczny w podwyższonych warunkach temperaturowych.

3. Ekstrakt rozmarynu w porównaniu do ekstraktu tymianku skuteczniej hamował zmiany oksydacyjne oleju słonecznikowego pomimo niższej zawartości sumy związków fenolowych i aktywności przeciwutleniającej wobec kationorodników ABTS^{•+}, co można tłumaczyć synergistycznym działaniem składników tego ekstraktu i oleju.

Z. Zaborowska, K. Przygoński, B. Dziarska, E. Wojtowicz, A. Kupka

ANTIOXIDATIVE EFFECT OF THYME (*THYMUS VULGARIS* L.) AND ROSEMARY (*ROSMARINUS OFFICIALIS* L.) EXTRACTS IN SUNFLOWER OIL

Summary

Lipid oxidation is a main problem during food processing, storage and consumption leading to losses of quality, stability, safety and nutritive value. Antioxidants have been used to prevent oxidation changes and off - flavour development in food products. These compounds were found in considerable amounts in spices and herbs, among them rosemary and thyme. Plant antioxidants are regarded as less harmful in comparison with synthetic antioxidants. The aim of the research was to evaluate antioxidative effect of thyme and rosemary ethanol extracts on sunflower oil during its storage at different temperature conditions. Extracts were characterized by total polyphenol content. Their antioxidant activity was estimated with the use of DPPH and ABTS^{•+} radicals scavenging methods. The oil samples were stored in darkness at 4°C, 18°C, 38°C for 29 days. Acid value (LK), peroxide value (LN), anisidine value (LA) and Totox in oil samples, with and without addition of thyme and rosemary, ethanol extracts were determined. The study showed high polyphenol content, DPPH and ABTS^{•+} radicals scavenging activity of ethanol thyme and rosemary extracts that were evaluated. Both thyme and rosemary extracts prolonged stability of sunflower oil and they may be potent antioxidants for stabilization.

PIŚMIENNICTWO

1. Drodzowski B.: *Lipidy*. W: Chemia żywności – pod red. Z.E. Sikorskiego. 2006; WNT, Warszawa.
- 2. Choe E., Min D.B.: Mechanism and factors for edible oil oxidation, *Comp. Rev. Food Sci. Food Safety*, 2006; 5: 169-186.
- 3. Ramirez G., Hough G., Contarini A.: Influence of temperature and light exposure on sensory shelf-life of a commercial sunflower oil, *Journal of Food Quality*, 2001; 24, 3, 195-204.
- 4. Giese J.: Antioxidants: Tools for preventing lipid oxidation, *Food Technology*, 1996; 50: 73-80.
- 5. Jarosławska A., Sokół-Łętowska A., Oszmianski J.: Stabilizacja emulsji olejowych antyoksydatami naturalnymi, *Żywność. Technologia. Jakość*, 2002; 1, (30), 99-108.
- 6. Jarosławska A., Sokół-Łętowska A., Oszmianski J.: Próba zastosowania naturalnych poliferoli do stabilizacji oleju słonecznikowego, *Żywność. Technologia. Jakość*, 2003; 2, (35), 77-86.
- 7. Abdalla A.E., Roozen J.P.: Effect of plant extracts on the oxidative stability of sunflower oil and emulsion, *Food Chem.*, 1999; 64: 323 – 329.
- 8. Jukić M., Miloš M.: Catalytic oxidation and antioxidant properties of Thyme essential oils (*Thymus vulgarae* L.), *Croatia Chem. Acta CCACAA*, 2005; 78 (1): 105-110.
- 9. Abramović H.,

Abram V.: Effect of added rosemary extract on oxidative stability of *Camelina sativa* oil, *Acta agriculturae Slovenica*, 2006; 87: 255-261. – 10. *Ramalho V., Jorge N.*: Antioxidant action of Rosemary extract in soybean oil submitted to the thermooxidation, *Grasas Y Aceites*, 2008; 59 (2), 128-131, - 11. *Miura K., Nakatani N.*: Antioxidative activity of flavonoids from Thyme (*Thymus vulgaris* L.), *Agric. Biol. Chem.*, 1989; 53 (11): 3043 – 3045. – 12. *Singleton V. L. Rossi J.A.*: Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic - Phosphotungstic Acid Reagents. *Am. J. Enol. Viticult.*, 1965; 16: 144-158. – 13. *Re R., Pellegrini N., Prollegente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. A.*: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.*, 1999; 9-10: 1231-1237, - 14. *Yen G.-Ch., Chen H.-Y.*: Antioxidant activity of various tea extract in relation to their antimutagenicity, *J. Agric. Food Chem.*, 1995; 43: 27 -32. - 15. PN-ISO 3960:1996 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce - Oznaczenie liczby nadtlenkowej. - 16. PN-ISO 660:1998/Apl:1999 Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczenie liczby kwasowej i kwasowości, - 17. PN-93/A-86926 – Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczenie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox, -

Adres: 61-361 Poznań, ul. Starołęcka 40.