

Elwira Worobiej, Katarzyna Tyszka

WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE RÓŻNYCH RODZAJÓW HERBAT CZARNYCH

Zakład Oceny Jakości Żywności Wydziału Nauk o Żywności
Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie
Kierownik: prof. dr hab. *M. Obiedziński*

W pracy badano herbaty czarne - liściaste, granulowane i ekspresowe - wiodącej marki na rynku i marki o niższej pozycji rynkowej. W naparach badano zawartość polifenoli i katechin ogółem oraz ich właściwości przeciwutleniające poprzez oznaczenie aktywności wobec kationorodników ABTS⁺ i wobec nadtlenków w emulsji kwasu linolowego, a także zdolności herbat do chelatowania jonów żelaza. Stwierdzono, że badane napary herbat droższej marki miały lepsze właściwości przeciwutleniające oraz większą zawartość katechin ogółem niż napary herbat tańszych. Napary herbat liściastych wykazywały najlepszą aktywność przeciwrodnikową wobec ABTS⁺, natomiast działały najslabiej wobec nadtlenków w emulsji kwasu linolowego.

Hasła kluczowe: herbata czarna, polifenole, chelatowanie metali, aktywność przeciwutleniająca

Keywords: black tea, polyphenols, metal ions chelating, antioxidant activity

Herbata jest napojem spożywanym regularnie przez większość ludzi na całym świecie, o czym świadczy roczna wielkość jej produkcji – 2,9 mln ton. Produkt ten powstaje z przetworzonych w odpowiedni sposób liści i pączków krzewu herbacianego z rodzaju *Camellia*. W zależności od sposobu prowadzonego procesu technologicznego produkcji wyróżnia się pięć rodzajów herbat: czarne (w pełni fermentowane), czerwone i żółte, (poddawane tylko częściowej fermentacji) oraz zielone i białe (niefermentowane) (1). Ponadto stosuje się kilka metod produkcji herbat, które pozwalają uzyskać różne formy handlowe – liściaste, granulowane i ekspresowe.

W licznych badaniach stwierdzono obecność w herbatach związków o korzystnym wpływie na zdrowie człowieka m. in. polifenoli o właściwościach przeciwutleniających, czy przeciwbakteryjnych. Wykazano także, że najsilniejsze właściwości przeciwutleniające mają herbaty zielone i białe, ponieważ nie dochodzi w nich do przemian fermentacyjnych związków polifenolowych (2, 3). Ze względu na walory sensoryczne najchętniej spożywana w Europie jest jednak herbata czarna. Celem pracy było porównanie właściwości przeciwutleniających trzech rodzajów herbat czarnych (liściastych, granulowanych i ekspresowych) dwóch marek różniących się ceną i pozycją rynkową.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem doświadczalnym były herbaty czarne (liściaste, granulowane i ekspresowe) dwóch marek, znacznie różniące się ceną, które oznaczono następującymi symbolami: L1, L2 – herbaty liściaste, G1, G2 – herbaty granulowane (CTC) i E1, E2 – herbaty ekspresowe, odpowiednio wiodącej marki na rynku - 1 i marki o niższej pozycji rynkowej - 2.

Do badań użyto napary herbat, które przygotowano w taki sposób, aby we wszystkich przypadkach zawierały 1g herbaty/100 cm³. Naważkę produktu (herbaty liściaste i granulowane) lub torebkę (herbaty ekspresowe) zalewano odpowiednią ilością wody destylowanej o temperaturze 100°C, parzono pod przykryciem 3 minuty, następnie napar sączone i studzono do temperatury pokojowej.

Zawartość polifenoli ogółem oznaczano spektrofotometrycznie przy 700 nm metodą z wykorzystaniem *Folina-Ciocalteu'a*, wyrażając wyniki w przeliczeniu na kwas galusowy (4), natomiast katechiny ogółem oznaczano przy 520 nm metodą *Swaina i Hillisa* (5).

Zdolność naparów do chelatowania jonów żelaza (II) oznaczano metodą z ferrozyną (6). Do badania aktywności przeciwutleniającej zastosowano spektrofotometryczny pomiar dezaktywacji kationorodników ABTS⁺ (7) oraz inhibicji autooksydacji emulsji kwasu linolowego (metoda z tiocyjanianem amonu) (8). Uzyskane wyniki aktywności przeciwrodnikowej przeliczono na aktywność wyrażoną jako mg Trolox/100 cm³ naparu. Do oznaczenia aktywności przeciwrodnikowej napary wymagały dodatkowego rozcieńczenia buforem PBS w stosunku 1:10, a do aktywności wobec nadtlenu w stosunku 1:3.

Wartości średnie i odchylenia standardowe dla wyników przynajmniej trzech powtórzeń obliczono korzystając z programu Microsoft Excel 2007.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Uzyskane w pracy wyniki zawartości polifenoli i katechin ogółem w badanych naparach herbat umieszczono w tabeli I. Najwięcej polifenoli oznaczono w naparach herbat liściastych i granulowanych marki 1 oraz herbaty liściastej marki 2. Zawartość polifenoli w naparach herbat ekspresowych obu firm oraz herbaty granulowanej G2 nie różniła się istotnie statystycznie i mieściła się w zakresie ok. 58,2-60,8 mg/100 cm³.

W badaniach *Michalczyk i Zawisłak* (9) nad właściwościami przeciwutleniającymi i antyseptycznymi naparów różnych typów herbat oznaczono 124,2 mg polifenoli/100 cm³ (napary herbat czarnych) oraz 111,3 i 135,3 mg/100 cm³ (napary herbat zielonych). Autorzy ci do przygotowania naparu używali 2 g produktu, który zalewali wrzącą wodą destylowaną (100 cm³), po czym parzyli 10 minut. Po przeliczeniu uwzględniającym dwukrotne różnice w zawartości herbaty w naparach można zauważyć, że wyniki oznaczenia uzyskane w niniejszej pracy są zbliżone.

W herbatkach czarnych podczas procesu fermentacji większość katechin ulega przemianom (oksydacyjnej polimeryzacji) do innych związków (teaflawiny, tearu-

biginy oraz związki o nie poznanej strukturze), które również posiadają właściwości przeciwutleniające (3, 10).

Tabela 1. Zawartość związków fenolowych w naparach badanych herbat czarnych
Table 1. The content of phenolic compounds in infusions of black teas

Rodzaj herbaty	Zawartość polifenoli ogółem [mg/100 cm ³] x ± SD	Zawartość katechin ogółem [mg/100 cm ³] x ± SD
Herbata L1	68,22 ± 0,64	26,83 ± 1,10
Herbata G1	66,75 ± 3,96	27,51 ± 0,42
Herbata E1	60,57 ± 2,21	42,20 ± 1,54
Herbata L2	64,07 ± 0,39	17,18 ± 0,61
Herbata G2	58,16 ± 2,01	19,87 ± 0,73
Herbata E2	60,77 ± 0,78	19,04 ± 1,23

x ± SD – średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe

L1, L2 – herbaty liściaste, G1, G2 – herbaty granulowane, E1, E2 – herbaty ekspresowe, odpowiednio wiodącej marki na rynku - 1 i marki o niższej pozycji rynkowej - 2

Na podstawie wyników oznaczenia katechin ogółem (tabela I) stwierdzono, że najwięcej katechin zawierał napar herbaty ekspresowej marki 1. Porównując wyniki uzyskane w grupie produktów poszczególnych marek można stwierdzić, że najmniejszą ilością katechin stwierdzono w naparach herbat liściastych, ale były to wartości nieznacznie niższe niż w herbatach granulowanych. Wyniki badań uzyskane w pracy sugerują ponadto, że na zawartość wyekstrahowanych katechin do naparu nie wpływa zastosowany w przypadku herbat ekspresowych proces zapakowania ich w torebki. Herbaty marki 1 charakteryzowały się ogólnie wyższą zawartością katechin (26,8-42,2 mg /100 cm³) niż herbaty marki 2 (17,2-19,9 mg/100 cm³).

Zdolność poszczególnych naparów herbat do kompleksowania jonów Fe (II) przedstawiono w tabeli II. Napary wszystkich form herbat marki 1 charakteryzowały się nieróżniącą się statystycznie (44,5-47,2%) zdolnością do chelatowania. Najślabsze właściwości chelatujące wykazywały herbaty granulowane i ekspresowe.

we marki 2. Napary tych herbat chelatowały prawie dwukrotnie mniej żelaza (27,3-28,7%) niż napary herbaty liściastej L2 tej marki (49,7%).

Największą aktywność przeciwrodnikową wobec ABTS⁺⁺ spośród badanych form handlowych herbat wykazały napary herbat liściastych, a najmniejszą herbat granulowanych (tabela II). Napary herbat marki 1, z wyjątkiem herbaty granulowanej, miały wyższą aktywność przeciwrodnikową (0,6-0,7 mM Troloxu /100 cm³) niż napary herbat marki 2 (0,3-0,4 mM Troloxu/100cm³). *Horżić i współpr.* (11) w swoich badaniach oznaczyli zdolność do dezaktywacji rodników ABTS⁺⁺ naparów indyjskich herbat czarnych na poziomie 0,94 mM Troloxu/100 cm³ oraz naparów japońskich herbat zielonych - 1,05 mM Troloxu/100 cm³. Różnice w uzyskanych wartościach aktywności przeciwrodnikowej mogą być spowodowane czynnikami środowiskowymi wpływającymi na właściwości przeciwutleniające herbat (np. region pochodzenia), a także procesem produkcji i pakowania (3).

Tabela II. Aktywność przeciwutleniająca badanych naparów herbat czarnych

Table II. Antioxidant activity of the investigated infusions of black teas

Rodzaj herbaty	Zdolność do chelatowania Fe(II) (%) x ± SD	Aktywność przeciwrodnikowa wobec ABTS (mM Trolox/100 cm ³) x ± SD	Aktywność przeciwutleniająca wobec nadtlenków (%) x ± SD
Herbata L1	46,7 ± 1,1	0,67 ± 0,02	67,2 ± 4,6
Herbata G1	44,5 ± 0,8	0,29 ± 0,04	70,7 ± 2,9
Herbata E1	47,2 ± 3,5	0,56 ± 0,02	95,6 ± 0,3
Herbata L2	49,7 ± 0,7	0,38 ± 0,06	37,5 ± 3,7
Herbata G2	27,3 ± 0,2	0,28 ± 0,02	51,3 ± 5,5
Herbata E2	28,7 ± 0,2	0,34 ± 0,02	40,8 ± 3,5

x ± SD – średnia arytmetyczna ± odchylenie standardowe

L1, L2 – herbaty liściaste, G1, G2 – herbaty granulowane, E1, E2 – herbaty ekspresowe, odpowiednio wiodącej marki na rynku - 1 i marki o niższej pozycji rynkowej - 2

Wyniki uzyskane w pracy wykazały, że bez względu na proces produkcji herbaty czarne miały dobre właściwości przeciwutleniające wobec nadtlenków kwasu linolowego, co spowodowało konieczność trzykrotnego rozcieńczenia naparów w celu wykrycia różnic w działaniu badanych herbat (tabela II). Najlepszą zdolność do inhibicji reakcji autooksydacji emulsji kwasu linolowego miały napary herbaty ekspresowej marki 1 (95,6%). W przypadku obu marek herbaty liściaste

charakteryzowały się najniższymi wartościami aktywności wobec nadtlenków kwasu linolowego (67,2 i 37,5%, odpowiednio herbaty marki 1 i 2). Stwierdzono ponadto, że zachodzi silna dodatnia korelacja między aktywnością przeciwtleniającą naparów herbat wobec nadtlenków kwasu linolowego i sumaryczną zawartością katechin ($r = 0,95$; $\alpha = 0,05$).

W badaniach *Wołosiaka* i współpr. (12) wykazano, że aktywność przeciwtleniająca naparów herbat zielonych (także trzykrotnie rozcieńczonych) oznaczona wobec nadtlenków kwasu linolowego (69,4-94,1%) była porównywalna z herbatami marki 1 oraz ponad dwukrotnie wyższa od herbat 2 marki. Należy jednak zauważyć, że *Wołosiak* i współpr. zastosowali niższą temperaturę zaparzania (75°C) niż użyta w pracy (100°C), co mogło powodować niepełną ekstrakcję związków o działaniu przeciwtleniającym.

WNIOSKI

1. Wszystkie napary badanych herbat czarnych charakteryzowały się dobrymi właściwościami przeciwtleniającymi, przy czym napary herbat liściastych miały najlepszą aktywność przeciwtlenkową wobec ABTS^{•+}, natomiast działały najslabiej w inhibicji utlenienia emulsji kwasu linolowego.

2. Napary herbat liściastych obu marek wykazywały mniejszą zawartość katechin w porównaniu do naparów herbat granulowanych i ekspresowych.

3. Badane napary herbat droższej marki miały lepsze właściwości przeciwtleniające (w tym zdolność do chelatowania jonów żelaza) oraz większą zawartość katechin ogółem niż napary herbat tańszych.

E. Worobiej, K. Tyszka

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF VARIOUS BLACK TEA TYPES

Summary

Six black teas were used for the presented investigations: leafy, granulated and express teas of an important brand and of a chipper one. The total catechins contents and total polyphenols contents were determined in the infusions. Antioxidant activity of the infusions against ABTS^{•+} radical cations and antioxidant activity towards peroxides in linoleic acid emulsion was also analysed as well as the chelating ability of the infusions. The results obtained indicate that more expensive tea's infusions contained more catechins and had better antioxidant activity than the chipper one's.

Leaf tea infusions showed the best antioxidant activity against ABTS^{•+} radical cations, but were the weakest towards peroxides in linoleic acid emulsion.

PIŚMIENNICTWO

1. *Gramza-Michalowska A.*: Herbata aromatyczny napój czy superantyoksydant? *Przemysł Spożywczy*, 2010, 6: 32-36. – 2. *Kania M., Baraniak J.* Wybrane właściwości biologiczne i farmakologiczne zielonej herbaty (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze). *Postępy Fitoterapii*, 2011; 1: 34-40. – 3. *Almajano M.P., Carbo*

R., Jimnez J.A., Gordon M. H.: Antioxidant and antimicrobial activities of tea infusions. *Food Chemistry*, 2008; 108: 55-63. - 4. *Singleton V.L., Rossi J.A.:* Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1965; 16: 144-158. - 5. *Swain T., Hillis W.:* The phenolic constituents of *Prunus domestica*: *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1959; 1: 63-68. - 6. *Lai L. S., Chou S. T., Chao W. W.:* Studies on the antioxidant activities of Hsian – tsao leaf gum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001; 49: 963-986. - 7. *Re R., Pellergrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.:* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 1999; 26: 1231-1237. - 8. *Kuo J.M., Yeh D.B., Sunpan B.:* Rapid photometric assay evaluating activity in edible plant material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999; 47: 3206-3209. - 9. *Michalczyk M., Zawisłak A.:* The effect of tea infusions on the proliferation of selected bacteria important for the human intestinal tract. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria*, 2008; 7(1): 59-65. - 10. *Sikorski Z. E.* (red.): *Chemia żywności*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2007; Warszawa. - 11. *Horzić D., Komes D., Belščak A., Kovačević Ganić K., Iveković D., Karlović D.:* The composition of polyphenols and methylxanthines in teas and herbal infusions. *Food Chemistry*, 2009; 115: 441-448. - 12. *Wołosiak R., Mazurkiewicz M., Drużyńska B., Worobiej E.:* Aktywność przeciwutleniająca wybranych herbat zielonych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008; 4(59): 290-297.

Adres: 02-776 Warszawa, ul Nowoursynowska 159