

УДК 547.915:577.11

О. А. Драгонюк – студентка V курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

М. А. Драгонюк – інженер кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Л. П. Марушко – кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної та біоорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Антиоксидантна дія екстрактів лікарських рослин родини *Lamiaceae* на стабільність олії соняшникової в процесі зберігання

Роботу виконано на кафедрі органічної та біоорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Шляхом визначення пероксидного числа (ПЧ), розрахунку індукційного періоду та % інгібування ми оцінили антиоксидантну дію ефірних олій та олійних екстрактів меліси (*Melissa Officinalis*), м'яти (*Mentha Piperita*), шавлії (*Salvia Officinalis*), чебрецю (*Thymus Serpyllum*) на олію соняшникову рафіновану виморожену дезодоровану впродовж її зберігання при кімнатній температурі. Олійні екстракти м'яти та меліси виявилися найбільш ефективними для стабілізації олії соняшникової. Індукційний період олії соняшникової зростає зі збільшенням концентрації добавлених екстрактів. Екстракт шавлії пришвидшив процес утворення пероксидів в олії соняшникової порівняно з контрольним зразком.

Ключові слова: антиоксидантний ефект, олійний екстракт, ефірна олія, пероксидне число, % інгібування, індукційний період.

Драгонюк Е. А., Драгонюк Н. А., Марушко Л. П. Антиоксидантное действие экстрактов лекарственных растений семейства *Lamiaceae* на стабильность подсолнечного масла в процессе хранения. Путем определения пероксидного числа (ПЧ), расчета индукционного периода и % ингибирования нами оценено антиоксидантное действие эфирных масел и масляных экстрактов Melissa (*Melissa Officinalis*), мяты (*Mentha Piperita*), шалфея (*Salvia Officinalis*), чабреца (*Thymus Serpyllum*) на масло подсолнечное рафинированное в замороженном дезодорированном на протяжении его хранения при комнатной температуре. Масляные экстракты мяты и Melissa оказались наиболее эффективными для стабилизации подсолнечного масла. Индукционный период подсолнечного масла возрастал при увеличении концентрации добавленных экстрактов. Экстракт шалфея ускорил процесс образования пероксидов в подсолнечном масле по сравнению с контрольным образцом (без добавок).

Ключевые слова: антиоксидантный эффект, масляный экстракт, эфирное масло, пероксидное число, % ингибирования, индукционный период.

Dragonvuk O. A., Dragonvuk M. A., Marushko L. P. Antioxidant Effect of Some Plant Extracts on the Stability of Sunflower oil During Storage. This study was designed to evaluate antioxidative activities of the essential oils and oil extracts from melissa (*Melissa Officinalis*), mint (*Mentha Piperita*), sage (*Salvia Officinalis*), thyme (*Thymus Serpyllum*) in refined, winterized and deodorized sunflower oil during storage at room temperature. The rate of oxidation was assessed by the measurement of peroxide value (PV) and calculation of such characteristics as induction period (IP), % inhibition. Mint and melissa oil extracts were found to be most effective in stabilising sunflower oil. The IP of sunflower oil increased with extract concentration. The extracts of sage slightly increased the formation of peroxides in sunflower oil as compared with pure oil.

Key words: antioxidative activities, oil extract, essential oil, peroxide value, % inhibition, induction period.

Постановка наукової проблеми та її значення. Харчові переваги будь-яких продуктів визначають їхню споживчу цінність і конкурентоспроможність. Для олійно-жирових продуктів харчові переваги визначаються великою кількістю факторів: якістю вихідної сировини, наявністю біологічно активних речовин та окиснювальною стабільністю в процесі зберігання.

Для запобігання або сповільнення окиснювальних процесів до олійно-жирових продуктів вводять антиоксиданти. Сьогодні спостерігається світова тенденція до відмови від синтетичних сполук у харчових продуктах і використання натуральних рослинних екстрактів. Екстракти розмарину

завойовують ринок природних антиоксидантів у харчових системах, оскільки вони мають один із найвищих антиоксидантних потенціалів серед спецій та лікарських рослин.

Цінними є екстракти лікарських рослин, оскільки, крім речовин, що володіють антиоксидантними властивостями, вони містять й інші біологічно активні речовини.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Для одержання екстрактів лікарських рослин родини *Lamiaceae* використовують різні методи, зокрема виділення ефірних олій проводять за допомогою гідродистиляції в апараті Клевенджера. Як вихідну сировину використовують сушене листя, стебла та цвіт лікарських рослин [10]. Екстракцію розчинником найчастіше проводять за допомогою апарата Сокслета [5]. Як розчинники використовують метанол, етанол, петролейний ефір, етилацетат, ацетон. Для екстракції беруть і сушену, і свіжу вегетативну частину рослин. Також знаходять застосування методи екстракції в колбі Ерленмейера [7], круглодонній колбі з дефлегматором [3, 9], рідинно-порошкова екстракція в колонці [2] та екстракція за допомогою ультразвуку [3].

У роботі [5] наведено результати досліджень антиоксидантної дії ефірної олії, водного та спиртового екстрактів м'яти на олію соняшникову. Показано, що найвищий відсоток інгібування має водний екстракт (91,67 %) порівняно з бутилгідрокситолуеном (89,35 %). У цьому дослідженні ефірна олія неефективно сповільнювала процес окиснення (лише 26,01 % порівняно з контрольним зразком 6,41 %).

Загальний вміст фенолів методом Фоліна-Чіокальто, а також загальний антиоксидантний потенціал лікарських рослин (FRAP – Ferric Reducing/Antioxidant Power) був визначений у роботі [6]. Результати показали, що екстракт меліси є важливим джерелом фенольних сполук (2218 мг у перерахунку на катехін на 1 л витяжки) з високим антиоксидантним потенціалом (FRAP 25234 мкмоль/л) порівняно із чебрецем (876; 9069), м'ятою (706; 8987), шавлією (638; 7603).

Екстракт шавлії є ефективним природним антиоксидантом із загальним вмістом фенолів 47,67 мг у перерахунку на галову кислоту на 1 г екстракту [1]. У цій роботі показано, що оптимальна концентрація екстракту шавлії для стабілізації олії ріпакової становить 0,05 %.

Мета дослідження. Антиоксидантна активність олійних екстрактів лікарських рослин родини *Lamiaceae* – м'яти, меліси, шавлії, чебрецю – мало вивчена порівняно з представником цієї родини – розмарином, тому метою роботи є дослідження антиоксидантної дії екстрактів цих рослин на олію соняшникову в процесі її зберігання. Дослідження антиоксидантної дії екстрактів меліси, м'яти, шавлії та чебрецю є актуальним і дасть можливість оцінити ступінь ефективності цих екстрактів для запобігання окислювальному псуванню олії соняшникової та продуктів, виготовлених на її основі.

Матеріали і методи. Для приготування екстрактів використовували листя шавлії, траву меліси, траву чебрецю, листя м'яти перцевої (виробник – ЗАТ «Ліктрави», м. Житомир); етанол, концентрований розчин амоніаку, олію соняшникову рафіновану дезодоровану ТМ «Щедрий Дар».

Ефірні олії досліджуваних лікарських рослин одержували методом перегонки з водяною парою.

Олійні екстракти м'яти, меліси, шавлії та чебрецю одержували екстракцією соняшникової олії попередньо подрібненої та обробленої рослинної сировини за температури 40–50 °С протягом 6 год. Готували дві серії екстрактів із використанням для екстракції 2 г (метод 1) та 4 г (метод 2) рослинної сировини. Одержані екстракти додавали до олії соняшникової.

Ступінь окиснення олії соняшникової з додаванням екстрактів лікарських рослин визначали вимірюванням пероксидного числа (ПЧ) іодометричним методом згідно з [12]. Визначення ПЧ проводили на 7-й, 21-й, 35-й, 56-й, 70-й день від дати приготування рослинних екстрактів.

Проводили експериментальні розрахунки індукційного періоду олії соняшникової, що містила отримані екстракти, та визначали % інгібування вищезазначених екстрактів лікарських рослин згідно з [4].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Процес окиснення ліпідів відбувається за експоненціальним законом, тому для аналізу результатів визначення ПЧ будували експоненціальну лінію тренда. Як видно з рис. 1, ступінь наростання ПЧ при додаванні до олії соняшникової олійних екстрактів меліси та м'яти (одержаних за методом 1) менший порівняно з контрольним зразком. Зразки олії з екстрактами шавлії та чебрецю мають вищі значення ПЧ у процесі зберігання порівняно з контрольним зразком. Різна антиоксидантна дія отриманих екстрактів лікарських рослин указує на різний вміст біологічно активних речовин, що проявляють антиоксидантну дію, різний ступінь вилучення цих речовин у процесі екстракції.

Згідно з [8] антиоксидантна дія рослинних екстрактів сильно залежить від їх дозування, тобто одні й ті ж екстракти при різному дозуванні можуть поводити себе в ліпідних системах як антиоксиданти і як прооксиданти. Це залежить від багатьох факторів, зокрема від структури та властивостей біологічно активних речовин, що містяться в екстракті, наявності синергістів, хімічного складу ліпідів.

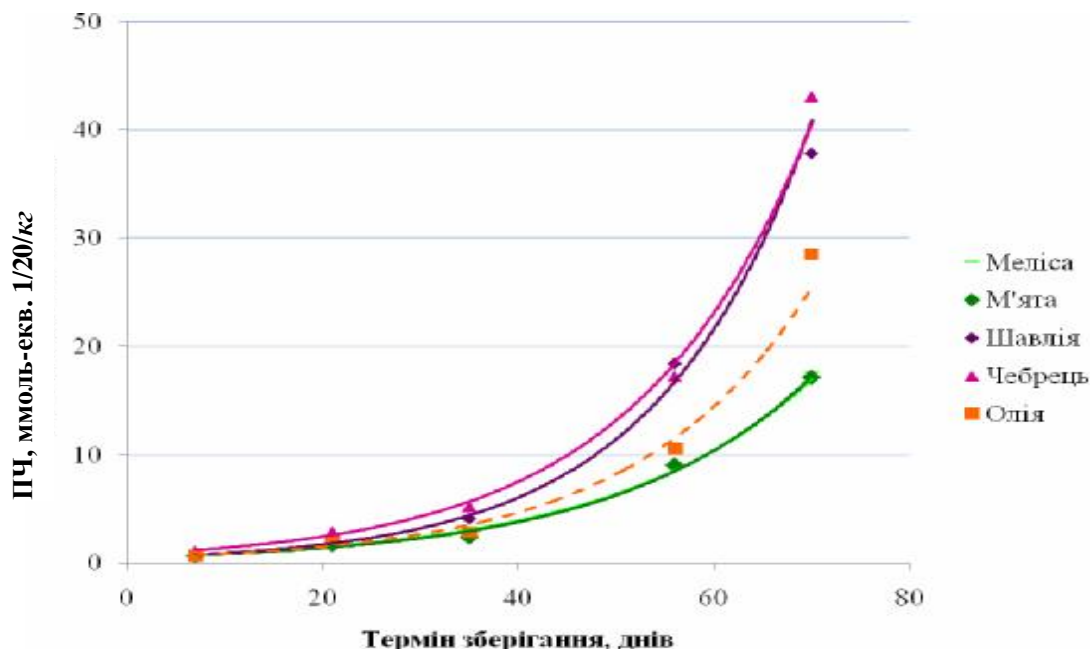


Рис. 1. Зміна ПЧ олійних зразків у процесі їх зберігання

Щоб визначити вплив різного дозування екстрактів на окислювальну стабільність соняшникової олії, для екстракції брали подвійну кількість сухої сировини порівняно з методом 1. Процес та умови екстракції були незмінні.

Порівняння експоненціальних кривих окиснення показує, що при додаванні екстрактів м'яти та шавлії, одержаних екстракцією різної кількості сухої сировини (2 г і 4 г), процес окиснення не змінюється. Це можна пояснити легкістю вилучення біологічно активних речовин із вегетативної маси, яка складається переважно з листя (м'ята) та цвіту (шавлія).

Значно цікавіша ситуація з олійними зразками, що містять екстракт чебрецю. При використанні для екстракції 2 г сушеної трави чебрецю на графіку чітко видно прооксидантну дію цього екстракту (крива знаходиться над експоненціальною кривою соняшникової олії). При подвоєнні наважки трави чебрецю, узятій для екстракції, отримали менші значення П.Ч. порівняно з контрольним зразком (рис. 2).

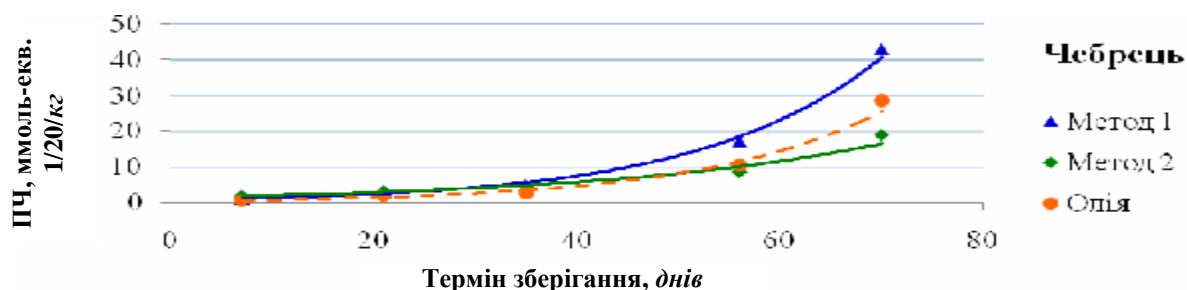


Рис. 2. Зміна ПЧ олійних зразків із додаванням екстракту чебрецю, отриманих різними методами

Згідно з [11] значення пероксидного числа в процесі зберігання олії соняшникової не повинно перевищувати 10 ммоль-екв. $\frac{1}{2}$ O /кг, а термін зберігання фасованої олії соняшникової становить чотири місяці від дня розливу.

Під час дослідження ми встановили терміни зберігання зразків олії соняшникової з рослинними екстрактами. Це максимальні терміни для кожного зразка, коли ПЧ менше 10 ммоль-екв. $\frac{1}{2}$ O /кг. Використовували екстраполяційний метод аналізу згідно з експоненціальними рівняннями процесу окиснення кожного окремого олійного зразка.

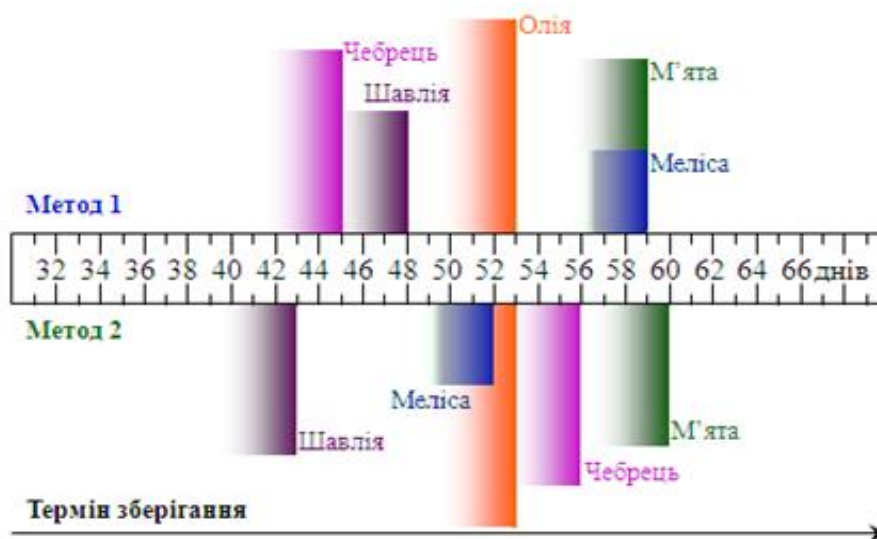


Рис. 3. Терміни зберігання олійних зразків екстрактів порівняно з соняшниковою олією

Терміни зберігання в межах 40–60 днів пояснюємо тим, що термін зберігання соняшникової олії на момент дослідження вже становив 3/5 зазначеного на пляшці терміну зберігання (12 місяців).

Ураховуючи дані екстраполяції, можна зробити висновок, що добавляння до соняшникової олії екстрактів м'ята та меліси підвищує її стабільність до окиснення, а добавляння екстракту шавлії понижує. Вплив екстракту чебрецю сильно залежить від дозування.

Щоб згрупувати досліджувані екстракти за антиоксидантною дією, розраховували фітоантиоксидантний потенціал (% інгібування) цих рослинних екстрактів за формулою:

$$\% \text{ інгібування} = \frac{\text{ПЧ(контроль)} - \text{ПЧ(антиоксидантний зразок)}}{\text{ПЧ(контроль)}} \times 100 \%$$

Для розрахунку використовували значення ПЧ досліджуваних екстрактів на 53-й день (максимально допустимий термін зберігання контрольного зразка соняшникової олії); на 70-й день (остання серія визначення ПЧ); на 90-й день (дані, отримані методом екстраполяції). Результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Інгібування екстрактів лікарських рослин, у %

Метод 1				Метод 2			
Екстракт	Антиоксидантна сила			Екстракт	Антиоксидантна сила		
	53-й день	70-й день	90-й день		53-й день	70-й день	90-й день
Меліса	24,80	33,38	42,43	Меліса	-7,06	19,66	43,16
М'ята	25,48	32,54	40,17	М'ята	20,85	44,61	63,97
Шавлія	-42,38	-60,19	-84,63	Шавлія	-63,61	-43,74	-22,98
Чебрець	-59,42	-58,36	-57,10	Чебрець	7,74	35,64	58,30

Антиоксидантний ефект визначали за значеннями ступенів інгібування згідно з [4] (табл. 2).

Таблиця 2

Антиоксидантний ефект (антиоксидантна сила) екстрактів лікарських рослин

Антиоксидантний ефект	Відсоток інгібування
прооксидант	менше –5 %;
без ефекту	від –5 % до 5 %
слабкий ефект	від 5 % до 25 %
середній ефект	від 25 % до 50 %
сильний ефект	більше 50 %

Згідно з розрахованими даними екстракти меліси та м'яти, одержані за допомогою методу 1, проявляють середній антиоксидантний ефект протягом усього періоду дослідження (53-й – 90-й дні). Екстракти шавлії та чебрецю є прооксидантами, зокрема екстракт шавлії значно прискорює швидкість ліпідного окиснення, про що свідчить різке зниження % інгібування (з –42 до –84).

При збільшенні наважки сухої рослинної сировини для екстракції до 4 г одержали екстракти, які мають виражені антиоксидантні властивості. Зокрема, екстракти меліси та м'яти, у яких спостерігався середній антиоксидантний ефект за методом 1, мали стійке зростання ефекту до сильного в процесі зберігання (90-й день). Аналогічна ситуація спостерігалася і для інших двох екстрактів. Екстракт чебрецю, одержаний за методом 2, проявляє антиоксидантний ефект від слабкого до сильного в процесі зберігання. Екстракт шавлії був прооксидантом, але, на відміну від такого ж екстракту, отриманого за методом 1, його прооксидантний вплив зменшувався.

До складу лікарських рослин родини Глухокропівових входять ефірні олії, тому для дослідження фітоантиоксидантного потенціалу було проведено їх виділення методом перегонки з водяною парою. Проаналізувавши значення пероксидного числа екстрактів, було визначено, що додавання ефірних олій суттєво не впливає на швидкість окиснення соняшникової олії в досліджуваному інтервалі.

Висновки. Методом екстраполяції визначено потенційні терміни зберігання олійних зразків екстрактів лікарських рослин порівняно із соняшниковою олією. Найвищі терміни мають екстракти м'яти (60 днів) та меліси (59 днів) порівняно з контрольним зразком (53 дні).

Обчислено % інгібування та визначено фітоантиоксидантний потенціал рослинних екстрактів, одержаних за допомогою різних методів. До антиоксидантів середньої сили належать екстракти м'яти перцевої та меліси. Екстракт шавлії є прооксидантом. Екстракт чебрецю залежно від дозування може проявляти і прооксидантні, і антиоксидантні властивості.

Проаналізовано вплив ефірних олій вищезазначених лікарських рослин на окислювальну стабільність олії соняшникової.

Список використаної літератури

1. Bandoniene D. Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil / D. Bandoniene, A. Pukalskas, P. R. Venskutonis, D. Gruzdienė // Food Research International. – 2000. – V. 33. – P. 785–791.
2. Dastmalchi K. Chemical composition and in vitro antioxidative activity of a lemon balm (*Melissa officinalis* L.) extract / K. Dastmalchi, H. J. Dorman Damien, P. P. Oinonen // LWT – Food Science and Technology – 2008 – V. 41. – P. 391–400.
3. Herodež S. S. Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves / S. S. Herodež, M. Hadolin, M. Škerget, Ž. Knez // Food Chemistry. – 2003. – V. 80. – P. 275–282.
4. Jacobsen Ch. Antioxidant strategies for preventing oxidative flavour deterioration of foods enriched with n-3 polyunsaturated lipids: a comparative evaluation / Ch. Jacobsen, M. Let Brun, N. Nielsen Skall, A. S. Meyer // Trends in Food Science & Technology. – 2008. – V. 19. – P. 76–93.
5. Kamkar A. The antioxidative effect of Iranian Mentha pulegium extracts and essential oil in sunflower oil / A. Kamkar, A. J. Javan, F. Asadi, M. Kamalinejad // Food and Chemical Toxicology. – 2010. – V. 48. – P. 1796–1800.
6. Katalinic V. Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols / V. Katalinic, M. Milos, T. Kulisic, M. Jukic // Food Chemistry – 2006. – V. 94. – P. 550–557.
7. Kim S., Yun E. J., Bak J. S., Lee H. Response surface optimised extraction and chromatographic purification of rosmarinic acid from *Melissa officinalis* leaves / S. Kim, E. J. Yun, J. S. Bak, H. Lee // Food Chemistry. – 2010. – V. 121. – P. 521–526.

8. Laguerre M. Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: existing methods, new trends and challenges / M. Laguerre, J. Lecomte, P. Villeneuve // *Progress in Lipid Research*. – 2007. – V. 46. – P. 244–282.
9. Ribeiro M. A. *Melissa officinalis*, L.: study of antioxidant activity in supercritical residues / M. A. Ribeiro, M. G. Bernardo-Gil, M. M. Esquivel // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2001. – V. 21. – P. 51–60.
10. Tel G. Chemical composition of the essential oil and hexane extract of *Salvia chionantha* and their antioxidant and anticholinesterase activities / G. Tel, M. Öztürk, M. E. Duru // *Food and Chemical Toxicology*. – 2010. – V. 100. – P. 542–552.
11. ДСТУ 4492:2005 Олія соняшникова. Технічні умови. – К. : Держспоживстандарт України. – 2006. – 22 с.
12. ДСТУ 4570:2006 Жири рослинні та олії. Метод визначання пероксидного числа. – К. : Держспоживстандарт України. – 2007. – 10 с.

Стаття надійшла до редколегії
11.04.2012 р.