ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 2014, 2 (93), 110 – 122

DOI: 10.15193/zntj/2014/93/110-122

MAGDALENA MICHALCZYK, JOANNA BANAŚ

WPŁYW OLEJKÓW ETERYCZNYCH Z WYBRANYCH ROŚLIN PRZYPRAWOWYCH NA STABILNOŚĆ OKSYDACYJNĄ PRZECHOWYWANEGO SMALCU WIEPRZOWEGO

S t r e s z c z e n i e

Celem pracy była ocena wpływu dodatku olejków eterycznych na szybkość utleniania przechowywanego smalcu wieprzowego. Zastosowano olejki: szałwii, hyzopu, bazylii, tymianku, rozmarynu, kolendry, majeranku i oregano w stężeniu wynoszącym 0,1 % v/m. Smalec przechowywano przez 90 dni w temperaturze 20 ± 1 °C. W świeżym surowcu oraz w trakcie jego przechowywania oznaczano liczbę nadtlenkową i wskaźnik TBARS. Wykonano także analizę widm spektrofluorymetrycznych ekstraktów eterowych prób, w zakresie odpowiadającym fluorescencji wtórnych produktów utleniania tłuszczów, w tym dialdehydu malonowego. Jedynie w przypadku dodatku olejku tymiankowego i oregano stwierdzono wyraźne zahamowanie procesu oksydacji smalcu. Dodatek pozostałych olejków nie wpłynął istotnie na zwiększenie trwałości smalcu. Dodatek olejku z hyzopu zwiększył istotnie wartości liczby nadtlenkowej w przechowywanym produkcie oraz wartość wskaźnika TBARS po 90 dniach składowania. Pomiędzy wynikami analizy TBARS oznaczonymi metodą spektrofotometryczną a intensywnością fluorescencji w zakresie odpowiadającym wtórnym produktom utleniania tłuszczów stwierdzono korelację (r = 0,76 ÷ 0,89).

Słowa kluczowe: olejek eteryczny, smalec wieprzowy, przechowywanie, liczba nadtlenkowa, TBARS

Wstęp

Właściwości przeciwutleniające olejków eterycznych wzbudzają zainteresowanie ze względu na poszukiwanie substancji naturalnych mogących zastąpić syntetyczne antyoksydanty [1, 2, 11, 19, 29]. Zapotrzebowanie na takie substancje wynika zarówno z rosnącej niechęci konsumentów do chemicznych dodatków do żywności, jak i popularności nutraceutyków, mogących zawierać szczególnie podatne na utlenianie kwasy omega-3 [1]. Opisywane są właściwości przeciwutleniające olejków eterycznych ozna-

Dr inż. M. Michalczyk, dr J. Banaś, Katedra Chłodnictwa i Koncentratów Spożywczych, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków.
Kontakt: rrmichal@cyf-kr.edu.pl

czanych w warunkach *in vitro* za pomocą takich metod, jak: analiza zdolności wygaszania wolnego rodnika DPPH, test oksydacyjnego rozkładu β-karotenu czy metoda fosfomolibdenowa [11, 19, 29].

Inną, nowszą metodą stosowaną w analizie właściwości przeciwutleniających jest metoda kropek kwantowych [12]. Analizę zmian intensywności pasm na fluorescencyjnych widmach emisyjnych kropek kwantowych (CdTe QDs) z naniesionym kwasem tioglikolowym (TGA), będących źródłem wolnych rodników, zastosowali m.in. Rameshkumar i wsp. [21] w badaniach właściwości przeciwutleniających ekstraktu z *Merremia emarginata*. Wygaszanie fluorescencji układu TGA-CdTe QDs po dodaniu do ich roztworu ekstraktu badanej rośliny stanowiło miarę jego właściwości przeciwutleniających.

Do oceny skuteczności preparatów roślinnych chętnie stosowane są również przyspieszone testy stabilności oksydatywnej, takie jak: test termostatowy Schaala, test Rancimat, test trwałości Swifta (AOM) oraz inne. Testy przyspieszone mają jednak pewne ograniczenia i zastosowanie ich ze względu na odmienne mechanizmy działania może powodować uzyskiwanie różnych wyników w odniesieniu do tych samych prób tłuszczów [10, 17, 31]. Mniej jest natomiast prac poświęconych skuteczności olejków eterycznych w przetwarzanych i przechowywanych produktach żywnościowych, a jak podają Szukalska i Drozdowski [23] test tzw. normalny najdokładniej opisuje przemiany zachodzące w tłuszczach. Olejki eteryczne i ich składniki mogą ponadto wykazywać różnice w skuteczności oddziaływania w zależności od tego, do jakiego rodzaju tłuszczu zostały dodane [32]. W warunkach *in vitro* wykazano właściwości przeciwutleniające olejków m.in. z takich roślin, jak: cząber, goździki, cynamon, gałka muszkatołowa, bazylia, oregano i tymianek [14, 19, 24].

Oprócz klasycznych metod pozwalających na określenie zakresu zmian w przetwarzanych i przechowywanych tłuszczach, takich jak: wskaźnik TBARS czy liczba nadtlenkowa stosowane są także metody instrumentalne wykorzystujące zjawisko fluorescencji. Umożliwiają one wykrywanie wtórnych produktów oksydacji tłuszczów, które reagując z innymi składnikami żywności (aminokwasami, peptydami, białkami, fosfolipidami czy kwasami nukleinowymi) tworzą połączenia wykazujące fluorescencję. Jej intensywność oraz kształt pasm widma zależą od rodzaju aldehydu powstającego w trakcie utleniania. Silną fluorescencję w matrycach mięsa: dorsza, wieprzowego i indyczego wykazywały połączenia aminokwasów i aldehydów mających wiązania podwójne w pozycjach 2,4, jak np. (E,E)-2,4-heptadienal czy (E,E)-2,4-nonadienal. Inne substancje wykazujące fluorescencję to m.in. dialdehyd malonowy i (E)-2-heksenal [26]. W układach modelowych Veberg i wsp. [26] obserwowali 10 ÷ 20-krotnie silniejszą fluorescencję pochodzącą od dialdehydu malonowego od innych testowanych związków. Jednak w matrycach wymienionych produktów mięsnych nie zaobserwowano już takiej zależności. W przypadku produktów spożywczych obser-

wowane widma fluorescencyjne pochodzą od całej grupy tych substancji, bez rozdziału na poszczególne składniki [16, 26]. Badanie zmian fluorescencji próbek mleka w proszku przechowywanego w różnych temperaturach wykazało, że dzięki pomiarowi intensywności fluorescencji uzyskiwano bardziej wiarygodne informacje odnośnie do zakresu utleniania fazy tłuszczowej niż w przypadku liczby nadtlenkowej ze względu na rozkład nadtlenków do produktów ich degradacji, zwłaszcza w wyższych temperaturach przechowywania [16].

Jednym z podstawowych tłuszczów stosowanym zarówno w kuchni, jak również w produkcji żywności, jest smalec wieprzowy. W jego skład wchodzą: nasycone kwasy tłuszczowe – palmitynowy i stearynowy, monoenowe – oleinowy oraz polienowe – kwas linolowy (10 - 15 %). Głównym przeciwutleniaczem występującym naturalnie w smalcu, w niewielkich ilościach, są tokoferole, w tym przede wszystkim α-tokoferol [3]. Mała zawartość związków antyoksydacyjnych w smalcu może stanowić zaletę w badaniach nad właściwościami przeciwutleniającymi stosowanych dodatków, ułatwiając obserwację ewentualnych korzystnych ich oddziaływań [25].

Celem pracy było określenie wpływu dodatku olejków eterycznych pochodzących z popularnych roślin przyprawowych na zakres zmian oksydacyjnych w przechowywanym smalcu wieprzowym.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań był smalec wieprzowy, do którego bezpośrednio po wytopieniu i ostudzeniu dodawano olejki eteryczne w ilości 0,1 % v/m. Zastosowano 100-procentowe naturalne olejki eteryczne: szałwii, hyzopu, bazylii, tymianku, rozmarynu, kolendry, majeranku i oregano (FSZ Pollena-Aroma, Warszawa).

Próbki (100 g) zamykano w pojemnikach polipropylenowych i przechowywano bez dostępu światła w temp. 20 ± 1 °C przez 90 dni. W świeżym surowcu oraz w próbie kontrolnej i próbkach zawierających dodatek olejków po 30, 60 i 90 dniach trwania doświadczenia oznaczano liczbę nadtlenkową oraz wskaźnik TBARS. Analizowano również widma spektrofluorymetryczne ekstraktów eterowych przechowywanych próbek.

Liczbę nadtlenkową analizowano zgodnie z PN-ISO 3960 [20]. Jej wartość wyrażano w milirównoważnikach aktywnego tlenu na kilogram próbki.

Pomiar wskaźnika TBARS polegał na ekstrakcji, a następnie na kolorymetrycznym oznaczeniu wtórnych produktów utleniania tłuszczów (głównie dialdehydu malonowego) po reakcji z kwasem 2-tiobarbiturowym (TBA). Reakcję tę prowadzono, ogrzewając próbki tłuszczu z wodnym roztworem TBA, w obecności kwasu trichlorooctowego, przy pH 2,5. Pomiaru absorbancji powstającego kompleksu dokonywano przy długości fali $\lambda = 533$ nm, a wyniki wyrażano w miligramach dialdehydu malonowego (MDA) na kilogram produktu [13].

Ekstrakty eterowe wykorzystywane w badaniach fluorymetrycznych otrzymywano przez rozpuszczenie 0,5 g poszczególnych próbek smalcu w 19,5 g eteru naftowego 40/60. Fluorescencyjne widma emisyjne tych ekstraktów rejestrowano za pomocą spektrofluorymetru Varian Cary Eclipse, przy zastosowaniu geometrii pomiaru right-angle. Wzbudzenia dokonywano lampą ksenonową przy długości fali λ = 382 nm, a intensywność fluorescencji rejestrowano w zakresie długości fali 410 - 750 nm, stosując szerokość szczeliny wzbudzenia i emisji równą 5 nm. Zakres spektralny wykorzystany w tych badaniach został wybrany na podstawie pracy Veberga i wsp. [26], którzy analizowali fluorescencję w układach modelowych zawierających wtórne produkty utleniania tłuszczów, obecne w przechowywanych produktach mięsnych, takie jak: dialdehyd malonowy, aldehyd octowy, heksanal, dekanal, (E,E)-2,4-heksadienal, (E,E)-2,6-nonadienal i inne.

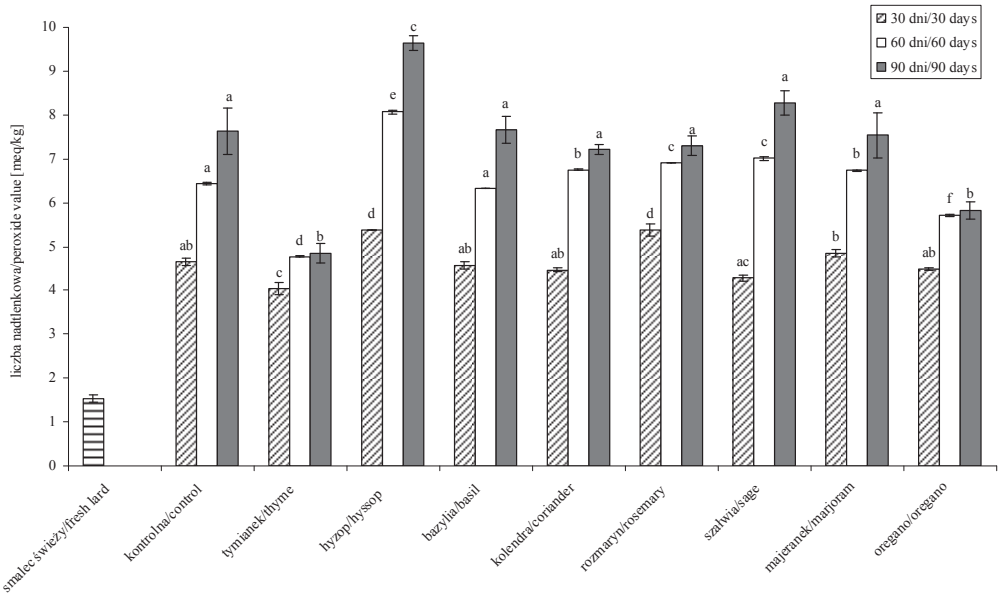
Oznaczenia liczby nadtlenkowej i wskaźnika TBARS wykonywano w trzech powtórzeniach. Spektrofluorymetryczne widma emisyjne, przedstawione w niniejszej pracy są widmami uśrednionymi z 3 pomiarów. Porównania intensywności fluorescencji przy długościach fal odpowiadających maksimum pasm widocznych na widmach z wynikami oznaczeń TBARS dokonywano, obliczając odpowiednie współczynniki korelacji (r).

Uzyskane wyniki poddano statystycznej weryfikacji, stosując jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Istotność różnic z zastosowaniem testu Scheffe'a ($p < 0,05$), a także istotność współczynników korelacji określano przy użyciu pakietu CSS Statistica (Stat Soft, Tulsa, OK, USA).

Wyniki i dyskusja

Wartości liczby nadtlenkowej smalcu świeżego i po okresie przechowywania przedstawiono na rys. 1. Liczba nadtlenkowa świeżego smalcu była niska i zgodna z wielkościami podawanymi w literaturze (1,9 ÷ 2,8 meq O_2/kg tłuszczu) [3].

W próbie kontrolnej odnotowano około trzykrotny wzrost tego wskaźnika już po 30 dniach przechowywania. W czasie dalszego składowania przyrosty liczby nadtlenkowej były coraz mniejsze. Istotnie wyższe wartości, niż w próbie kontrolnej w trakcie całego okresu przechowywania, otrzymano w odniesieniu do prób zawierających olejek hyzopu.



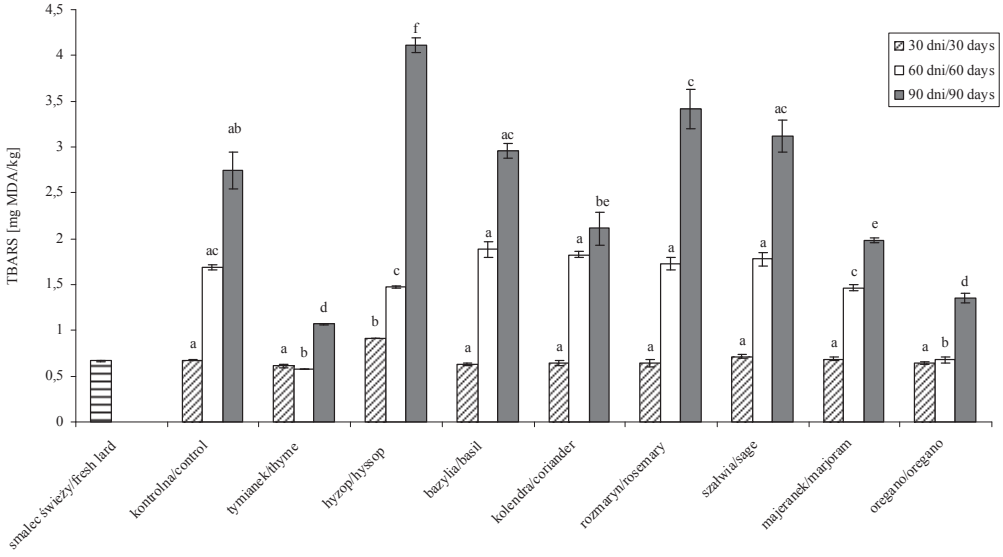
Objaśnienia: / Explanatory notes:
wartości średnie odnoszące się do tego samego okresu przechowywania oznaczone takimi samymi literami nie różnią się statystycznie istotnie (p>0,05) / mean values ref. to the same storage period and denoted by the same letters do not differ statistically significantly (p>0.05).

Rys. 1. Liczba nadtlenkowa smalcu świeżego oraz próbek po 30, 60 i 90 dniach przechowywania w temp. 20 ± 1 °C.
Fig. 1. Peroxide value in fresh lard and in samples after 30, 60, and 90 days of storage at 20 ± 1 °C.

W jednej z prac, w badaniach z użyciem wolnego rodnika DPPH stwierdzono, że olejek hyzopu był nieaktywny jako przeciwutleniacz [18]. Zjawisko prooksydatywnego działania preparatów z ziół obserwowano też w innych pracach. Wroniak i Łubian [31] po dodaniu ekstraktu z ziół z rodziny *Labiatae*, w tym *Origanum vulgare*, do oleju słonecznikowego tłoczonego na zimno zaobserwowały jego prooksydacyjne działanie mierzone zarówno w teście Rancimat, jak i w termostatowym. Także Hęś i wsp. [9] opisały prooksydacyjny wpływ etanolowego ekstraktu tymianku, którego dodatek zastosowany na powierzchnię mięsa liofilizowanego powodował wzrost liczby nadtlenkowej oznaczanej w czasie przechowywania. Równocześnie jednak dodatek ten hamował przez cały okres analiz powstawanie substancji reagujących z TBA. W niniejszej pracy zdecydowanie najkorzystniejsze działanie stwierdzono w odniesieniu do olejku tymiankowego, a w dalszej kolejności – do oregano. Składnikami obecnymi w olejkach z tych roślin są przede wszystkim karwakrol i tymol. De Vincenzi i wsp. [5] podają zakresy zawartości karwakrolu w olejkach z wymienionych roślin – oregano: 12,7 ÷ 74,4 %, tymianek: 9 ÷ 60 %. W olejku tymiankowym występują zna-

czące ilości tymolu, którego w olejku z oregano jest zdecydowanie mniej [4, 22]. Oba te związki są znanymi przeciwutleniaczami, przy czym tymol skuteczniej oddziałuje w tłuszczach niż karwakrol [32]. Yanishlieva i wsp. [32] przypisują to większej zawadzie sterycznej grup fenolowych w tymolu niż w karwakrolu.

Jednym z głównych, jednocześnie najbardziej szkodliwych, wtórnych produktów utleniania tłuszczów, któremu przypisuje się właściwości mutagenne i kancerogenne jest dialdehyd malonowy (MDA). Związek ten powstaje przede wszystkim z polienowych kwasów tłuszczowych mających 3 lub więcej wiązań podwójnych [6]. Wartość wskaźnika TBARS oznaczoną w poszczególnych próbach smalcu przedstawiono na rys. 2.



Objaśnienia jak pod rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 2. Wartości wskaźnika TBARS smalcu świeżego oraz próbek po 30, 60 i 90 dniach przechowywania w temperaturze 20 ± 1 °C.

Fig. 2. Value of TBARS indicator in fresh lard and in samples after 30, 60, and 90 days of storage at 20 ± 1 °C.

Po okresie przechowywania zawartość MDA wzrosła w próbie kontrolnej nieomal czterokrotnie. Dodatek olejku hyzopu spowodował istotny ($p < 0,05$) wzrost wskaźnika TBARS, jednak dopiero po 90 dniach przechowywania próbek. Podobne zjawisko stwierdzono w przypadku olejku rozmarynu. Wyniki uzyskane po 30 i 60 dniach w większości przypadków nie różniły się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) od tych uzyskanych w przypadku prób kontrolnych. W połączeniu z wysoką wartością

liczby nadtlenkowej (rys. 1) uzyskane rezultaty wskazują na prooksydacyjne działanie olejku hyzopu dodanego do przechowywanego smalcu. Badania inhibitującego wpływu ekstraktów z rozmarynu i hyzopu na utlenianie lipidów w mięsie wieprzowym wykazały, że ich przeciwutleniające działanie polegało przypuszczalnie głównie na chelatowaniu jonów metali, w tym żelaza uwalnianego z barwników hemowych, przez składniki fenolowe ekstraktów [7]. Prawdopodobnie ze względu na nieobecność tej formy w badanym smalcu nie stwierdzono korzystnego, przeciwutleniającego działania olejków z hyzopu i rozmarynu.

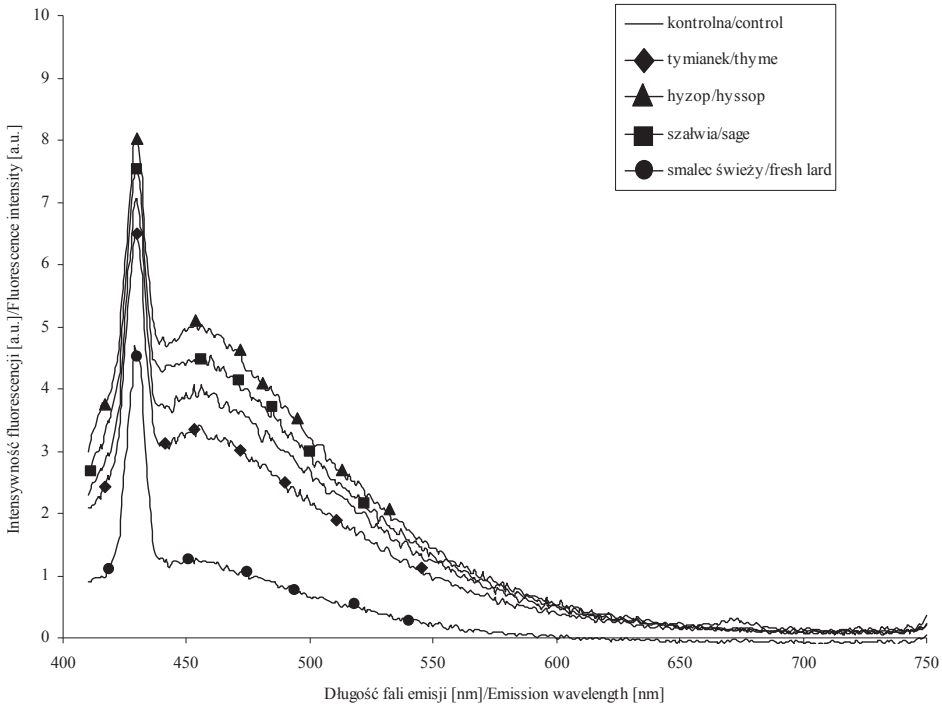
Zdecydowanie niższe wartości uzyskano w przypadku prób zawierających tymianek i oregano, co potwierdza korzystny wpływ tych olejków na spowolnienie zmian oksydacyjnych w przechowywanym smalcu wieprzowym. Również Viuda-Martos i wsp. [28] dowiedli, że olejek tymiankowy wykazywał relatywnie dużą zdolność inhibicji tworzenia nadtlenków fosfolipidów obecnych w żółtku jaja, mierzoną za pomocą testu TBARS. W przypadku pozostałych olejków wyniki analiz nie odbiegały znacząco od uzyskanych w odniesieniu do próby kontrolnej.

Zawartość MDA oznaczono spektrofotometrycznie jako wynik reakcji z kwasem 2-tiobarbiturowym. Z TBA reagują również inne substancje jak np. hydroksylononenal [8]. Jednym z ograniczeń powszechnie stosowanego testu TBARS jest mała stabilność MDA i innych krótkołańcuchowych produktów utleniania tłuszczów, wynikająca z ich dalszej oksydacji do alkoholi i kwasów organicznych [6]. Zastrzeżeniem do tej metody są również jej niska czułość i specyficzność [8]. Stąd, w celu poszerzenia zakresu informacji dotyczących wpływu poszczególnych dodatków na szybkość zmian zachodzących w smalcu w trakcie przechowywania, zarejestrowano jego fluorescencyjne widma emisyjne. Na rys. 3. przedstawiono fluorescencyjne widma emisyjne wybranych prób smalcu w zakresie 410 ÷ 750 nm, zarejestrowane po 30, 60 i 90 dniach przechowywania. Załączono również widmo próby smalcu świeżego w celu obserwacji zakresu zmian zachodzących w przechowywanej próbie kontrolnej. Na przedstawionych widmach widoczny jest pik przy ok. 430 nm oraz szerokie pasmo pozbawione cech spektralnych mające maksimum przy ok. 460 nm. Wartości intensywności fluorescencji w maksimach pasma przy 430 nm (I_{430}) i 460 nm (I_{460}) zestawiono w tab. 1. W czasie przechowywania próby kontrolnej obserwowano stały wzrost intensywności fluorescencji i odpowiadający mu postępujący zakres utleniania tłuszczu.

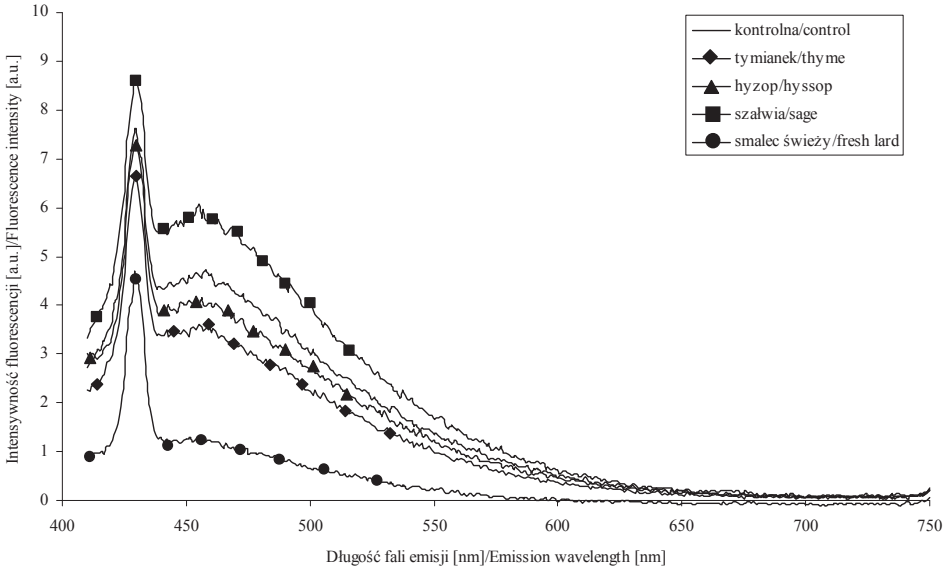
Podobny trend był już wcześniej obserwowany w trakcie badań fluorymetrycznych prowadzonych na próbkach mięsa drobiowego [30] i przechowywanego masła [27]. W przypadku próbek z dodatkiem tymianku intensywność pasm nie ulegała większym zmianom, co może potwierdzać obserwowane wcześniej silne przeciwutleniające działanie tego olejku (rys. 1 i 2).

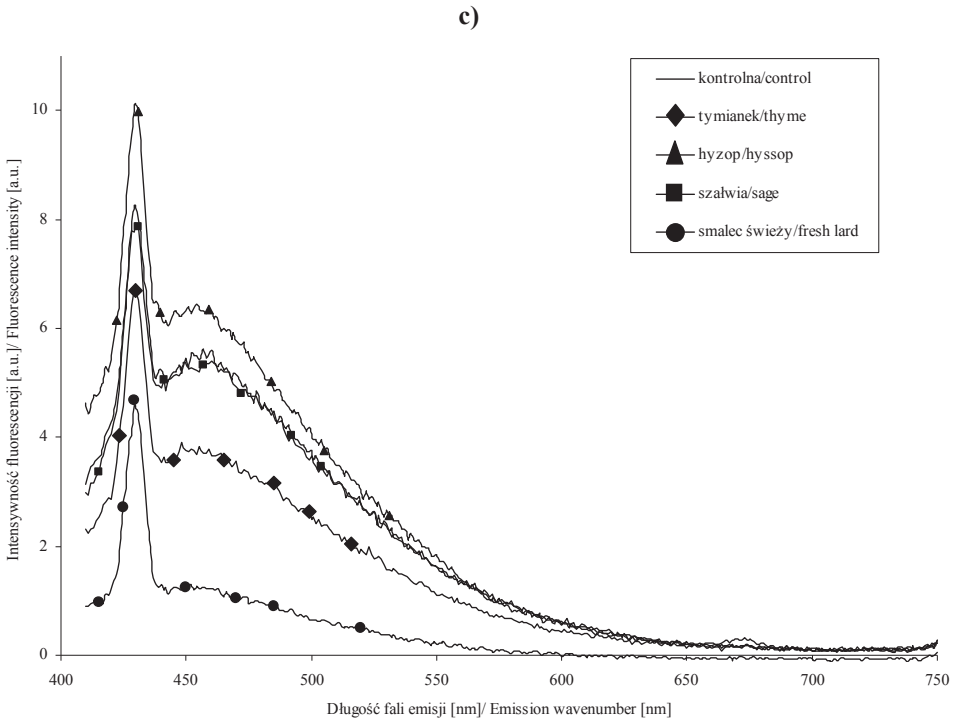
Również dodatek oregano spowalniał oksydacyjne przemiany w próbach smalcu (tab. 1).

a)


kontrolna/control
tymianek/thyme
hyzop/hyssop
szałwia/sage
smalec świeży/fresh lard
Intensywność fluorescencji [a.u.]/Fluorescence intensity [a.u.]
Długość fali emisji [nm]/Emission wavelength [nm]

b)


kontrolna/control
tymianek/thyme
hyzop/hyssop
szałwia/sage
smalec świeży/fresh lard
Intensywność fluorescencji [a.u.]/Fluorescence intensity [a.u.]
Długość fali emisji [nm]/Emission wavelength [nm]



Rys. 3. Fluorescencyjne widma emisyjne smalcu świeżego i wybranych próbek po 30 (a), 60 (b) i 90 dniach (c) przechowywania w temp. 20 ± 1 °C.

Fig. 3. Spectrofluorometric emission spectra obtained for fresh lard and for selected samples after 30 (a), 60 (b), and 90 days (c) of storage.

Najsilniejsze prooksydacyjne działanie w oznaczeniach TBARS i LN wykazywał dodatek olejku z hyzopu, co było także widoczne w postaci najwyższych intensywności fluorescencji wtórnych produktów utleniania tłuszczów po 30 i 90 dniach przechowywania. Pewnym wyjątkiem od tego trendu było widmo otrzymane po 60 dniach przechowywania, na którym najwyższą intensywnością wyróżniały się pasma na widmie smalcu z dodatkiem olejku z szałwii, bazylii i rozmarynu.

Badania przeprowadzone na modelowych układach złożonych z aminokwasów z dodatkiem różnych aldehydów, które najczęściej powstają w procesach utleniania tłuszczów w żywności wykazały, że nasycone aldehydy po reakcji z aminokwasami nie wykazują fluorescencji bądź też intensywność pików jest bardzo mała. W wyniku połączenia nienasyconych aldehydów z aminokwasami (lizyna i glicyna) powstawały zasady Schiffa, a fluorescencja pojawiała się na skutek istnienia sprzężonych wiązań podwójnych. Wspomniane pasma pojawiały się w zakresie 400 ÷ 550 nm przy długości fali wzbudzenia $\lambda = 382$ nm [26].

Duże podobieństwo obserwowane w przebiegu zmian wskaźnika TBARS oraz intensywności fluorescencji w zakresie 410 ÷ 550 nm wskazuje na potencjalną korelację pomiędzy tymi wielkościami. Wyniki porównania intensywności fluorescencji przy dwóch długościach fal emisji: 430 i 460 nm z wynikami oznaczeń wartości wskaźnika TBARS przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1. Wartości współczynników korelacji (r) pomiędzy wartościami wskaźnika TBARS a intensywnościami fluorescencji w maksimum pasma przy 430 nm (I_{430}) i 460 nm (I_{460}).
Table 1. Values of correlation coefficient (r) between values of TBARS indicator and fluorescence intensities at band maximum at 430 nm (I_{430}) and 460 nm (I_{460}).

Czas przechowywania [dni] Storage time [days]	Próbka Sample	TBA [mg MDA/kg]	I_{430}	I_{460}	r (I_{430}-TBA)	r (I_{460}-TBA)
30	kontrolna / control	0,675	7,06	3,94	0,79 *	0,76 *
	tymianek / thyme	0,610	6,49	3,22		
	hyzop / hysop	0,910	8,03	4,96		
	szałwia / sage	0,716	7,53	4,54		
	kolendra / coriander	0,647	7,16	4,14		
	bazylia / basil	0,633	7,23	4,05		
	rozmaryn / rosemary	0,637	7,48	4,42		
	majeranek / marjoram	0,688	7,20	4,02		
	oregano / oregano	0,642	6,73	3,69		
60	kontrolna / control	1,686	7,63	4,71	0,86 **	0,83**
	tymianek / thyme	0,574	6,65	3,6		
	hyzop / hysop	1,470	7,28	4,04		
	szałwia / sage	1,776	8,69	5,74		
	kolendra / coriander	1,827	7,87	4,85		
	bazylia / basil	1,882	8,61	5,91		
	rozmaryn / rosemary	1,732	8,78	5,79		
	majeranek / marjoram	1,465	7,57	4,64		
	oregano / oregano	0,676	6,73	3,79		
90	kontrolna / control	2,750	8,25	5,59	0,87**	0,89**
	tymianek / thyme	1,066	6,69	3,78		
	hyzop / hysop	4,110	8,81	6,35		
	szałwia / sage	3,118	7,93	5,41		
	kolendra / coriander	2,111	8,13	5,63		
	bazylia / basil	2,963	8,51	5,36		
	rozmaryn / rosemary	3,411	8,62	6,01		
	majeranek / marjoram	1,980	8,16	5,39		
	oregano / oregano	1,353	6,71	3,98		

Objaśnienia: / Explanatory notes:
* - wartości statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / statistically significant values ($p < 0.05$);
** - wartości statystycznie istotnie ($p < 0,01$) / statistically significant values ($p < 0.01$).

Stwierdzono wysoką korelację pomiędzy wartościami wskaźnika TBARS a wskaźnikami intensywności fluorescencji poszczególnych próbek w całym okresie przechowywania. Uzyskane współczynniki korelacji mogą sugerować, że głównym wtórnym produktem utleniania smalcu był dialdehyd malonowy i obecność przede wszystkim tego związku jest widoczna w postaci pasm fluorescencji na analizowanych widmach emisyjnych. Wysoką korelację pomiędzy wynikami oznaczenia TBARS a intensywnością fluorescencji stwierdzono także w innych pracach, w przypadku przechowywanego chłodniczo mięsa kurczaków oraz preparatu uzyskanego z oleju sojowego i izolatu białka sojowego [8, 15].

Wnioski

1. Spośród badanych olejków eterycznych istotny korzystny wpływ na spowolnienie zmian oksydacyjnych w przechowywanym smalcu wieprzowym wykazywały: olejek tymiankowy i, w nieznacznie mniejszym stopniu, oregano.
2. Dodatek olejku z hyzopu wpłynął na zwiększenie wartości wszystkich wskaźników zmian oksydacyjnych badanego tłuszczu.
3. Pozostałe olejki eteryczne w większości przypadków nie wywarły statystycznie istotnego wpływu na zmierzone wartości wskaźników utleniania tłuszczu.
4. Wysokie wartości współczynników korelacji pomiędzy wartościami wskaźnika TBARS a intensywnością fluorescencji, przy wybranych długościach fali emisji, wskazują na możliwość zastąpienia analizy wskaźnika TBARS stosunkowo szybką metodą spektrofluorymetryczną.

Literatura

[1] Bera D., Lahiri D., Nag A.: Studies on a natural antioxidant for stabilization of edible oil and comparison with synthetic antioxidants. J. Food Eng., 2006, **74**, 542-545.

[2] Czapska A., Bałasińska B., Szczawiński J.: Działanie przeciwbakteryjne i przeciwutleniające ekstraktów przypraw żywnościowych. Med. Weter., 2006, **62 (3)**, 302-305.

[3] De Leonardis A., Macciola V., Lembo G., Aretini A., Nag A.: Studies on oxidative stabilisation of lard by natural antioxidants recovered from olive-oil mill wastewater. Food Chem., 2007, **100**, 998-1004.

[4] De Martino L., de Feo V., Nazzaro F.: Chemical composition and in vitro antimicrobial and mutagenic activities of seven *lamaceae* essential oils. Molecules, 2009, **14**, 4213-4230.

[5] De Vincenzi M., Stammati A., de Vincenzi A., Silano M.: Constituents of aromatic plants: carvacrol. Fitoterapia, 2004, ***75***, 801-804.

[6] Fernández J., Pérez-Álvarez J.A., Fernández-López J.A.: Thiobarbituric acid test for monitoring lipid oxidation in meat. Food Chem., 1997, **59** (**3**), 345-353.

[7] Fernandéz-López J., Sevilla L., Sayas-Barberá E., Navarro C., Marín F., Pérez-Alvarez J.A.: Evaluation of the antioxidant potential of hyssop (*Hyssopus officinalis* L.) and rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extracts in cooked pork meat. J. Food Sci., 2003, **68 (2)**, 660-664.

[8] Gatellier P., Gomez S., Gigaud V., Berri C., Le Bihan-Duval E., Santé-Lhoutellier V.: Use of a fluorescence front face technique for measurement of lipid oxidation during refrigerated storage of chicken meat. Meat Sci., 2007, **76**, 543-547.

[9] Hęś M., Jeżewska M., Szymandera-Buszka K., Gramza-Michałowska A.: Wpływ dodatków przeciwutleniających na wybrane wskaźniki wartości odżywczej mięsa suszonego. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2011, **5(78)**, 94-106.

[10] Hęś M., Korczak J., Nogala-Kałucka M., Jędrusek-Golińska A., Gramza A.: Przydatność przyspieszonych metod badania trwałości stabilizowanego oleju rzepakowego. Rośliny Oleiste, 2001, XXII, **(2)**, 517-526.

[11] Hussain A.I., Anwar F., Sherazi S.T.H., Przybylski R.: Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of basil (*Ocimum basilicum*) essential oils depends on seasonal variations. Food Chem., 2008, **108***,* 986-995.

[12] Jhonsi M.A., Vaishnavi E., Suganya R., Kathiravan A., Renganathan R.: Investigation on the photoinduced interaction between water soluble CdTe Quantum dots and certain antioxidants. Adv. Sci. Lett., 2011, **4 (11-12)**, 3490-3495.

[13] Krełowska-Kułas M.: Badanie jakości produktów spożywczych. PWE, Warszawa. 1993, ss. 80-81.

[14] Kulisic T., Radonic A., Katalinic V., Milos M.: Use of different methods for testing antioxidative activity of oregano essential oil. Food Chem., 2004, **85,** 633-640.

[15] Liang J.-H.: Fluorescence due to interactions of oxidizing soybean oil and soy proteins. Food Chem., 1999, **66**, 103-108.

[16] Liang J.-H.: Kinetics of fluorescence formation in whole milk powders during oxidation, Food Chem., 2000, **71**, 459-463.

[17] Liang Ch., Schwarzer K.: Comparison of four accelerated stability methods for lard and tallow with and without antioxidants. J. Am. Oil Chem. Soc., 1998, **75 (10)**, 1441-1443.

[18] Özer H., Sökmen M., Güllüce M., Adigüzel A., Kiliç H., Şahin F., Sökmen A., Bariş Ö.: *In vitro* antimicrobial and antioxidant activities of essential oils and methanol extracts of *Hyssopus officinalis* L. ssp. Angustfolius. Ital. J. Food Sci., 2006, **18 (1)**, 73-83.

[19] Ozkan G., Simsek B., Kuleasan H.: Antioxidant activities of *Satureja cilicica* essential oil in butter and in vitro. J. Food Eng., 2007, **7***,* 1391-1396.

[20] PN-ISO 3960:1996. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.

[21] Rameshkumar A., Sivasudha T., Jeyadevi R., Sangeetha B., Arul Ananth D., Smilin Bell Aseervatham G., Nagarajan N., Renganathan R., Kathiravan A.: *In vitro* antioxidant and antimicrobial activities of Merremia emarginata using thio glycolic acid-capped cadmium telluride quantum dots. Coll. Surf. B, 2013, **101**, 74-82.

[22] Rota M.C., Herrera A., Martínez R.M., Sotomayor J.A., Jordán M.J.: Antimicrobial activity and chemical composition of *Thymus vulgaris*, *Thymus zygis* and *Thymus hyemalis* essential oils. Food Control*,* 2008, **19***,* 681-687.

[23] Szukalska E., Drozdowski B.: Metoda manostatyczna badania stabilności oksydatywnej tłuszczów. Przem. Spoż., 1993, **47(4)**, 108-110.

[24] Tomaino A., Cimino F., Zimbalatti V., Venuti V., Sulfaro V., De Pasquale A., Saija A.:. Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils. Food Chem., 2005, **89**, 549-554.

[25] Tynek M., Szukalska E., Bartoszek A.: Influence of cabbage juices on oxidative changes of rapeseed oil and lard. Eur. J. Lipid. Sci. Technol., 2009, **111 (11)**, 1142-1149.

[26] Veberg A, Vogt G., Wold J.P.: Fluorescence in aldehyde model systems related to lipid oxidation. Lebensm. Wiss. Technol., 2006, **39,** 562-570.

[27] Veberg A., Olsen E., Nilsen A.N., Wold J.P.: Front-face fluorescence measurement of photosensitizers and lipid oxidation products during the photooxidation of butter. J. Diary Sci., 2007, **90**, 2189-2199.
[28] Viuda-Martos M., Mohamady M.A., Fernández-López J., Abd ElRazik K.A., Omer E.A., Pérez-Alvarez J.A., Sendra E.: *In vitro* antioxidant and antibacterial activities of essential oils obtained from Egyptian aromatic plants. Food Control, 2011, **22**, 1715-1722.
[29] Wang W., Wu N., Zu Y.G., Fu Y.J.: Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil compared to its main components. Food Chem., 2008, **108**, 1019-1022.
[30] Wold J.P., Mielnik M., Pettersen M.K., Aaby K., Baardseth P.: Rapid assessment of rancidity in complex meat products by front-face fluorescence spectroscopy. J. Food Sci., 2002, **67 (6)**, 2397-2404.
[31] Wroniak M., Łubian M.: Ocena stabilności oksydatwnej olejów rzepakowego i słonecznikowego tłoczonych na zimno z dodatkiem ekstraktu z oregano w teście Rancimat i termostatowym. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2008, **4 (59)**, 80-89.
[32] Yanishlieva N.V., Marinova E.M., Gordon M.H., Raneva V.G.: Antioxidant activity and mechanism of action of thymol and carvacrol in two lipid systems. Food Chem., 1999, **64**, 59-66.

EFFECT OF ESSENTIAL OILS FROM COMMON HERBS ON OXIDATIVE STABILITY OF STORED LARD

S u m m a r y

The objective of the research study was to assess the effect of essential oils on the rate of oxidation process in stored lard. The essential oils used were extracted from sage, hyssop, basil, thyme, rosemary, coriander, marjoram, and oregano; their concentration was 0.1% v/m. The lard studied was stored at 20 □ 1°C for 90 days. The peroxide value and TBARS indicator were determined in the fresh and stored materials. In addition, spectrofluorometric spectra of ether extracts from the samples were analysed within the range of fluorescence of secondary products of lipid oxidation including malondialdehyde. The oils from thyme and oregano were the only additives to noticeably inhibit the process of lard oxidation. The addition of other oils had no significant effect on the increase in the stability of lard. The addition of the oil from hyssop caused a significant increase in the peroxide value in the stored lard and in the TBARS indicator after storage for 90 days. A correlation ($r = 0.76 \div 0.89$) was found between the results of TBARS analysis performed using a spectroscopic method and the intensity of fluorescence within the range corresponding to the secondary products of lipid oxidation.

Key words: essential oil, lard, storage, peroxide value, TBARS