

Barbara Mazur, Eulalia Julitta Borowska

**PRODUKTY Z OWOCÓW ŻURAWINY BŁOTNEJ
– ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH
I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE**

Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie
Kierownik: prof. dr hab. R. Zadernowski

*Scharakteryzowano pod względem zawartości związków fenolowych ogółem i antocyjanów oraz właściwości przeciwutleniających świeże owoce żurawiny błotnej (*Vaccinium oxycoccus*) i produkty przetworzone, jak: owoce mrożone metodą konwekcji oraz owoce suszone metodą liofilizacji. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej stosując jednoczynnikową analizę wariancji z testem Duncana na poziomie istotności $p < 0,05$ przy użyciu programu komputerowego STATISTICA 6.0.*

Hasła kluczowe: żurawina, owoce świeże, owoce mrożone, owoce suszone, polifenole, antocyjany, rodniki DPPH• i OH•.

Key words: cranberry, fresh fruit, frozen fruit, freeze-dried fruit, total phenolics, anthocyanins, DPPH• and OH• radicals.

Żurawina błotna (*Vaccinium oxycoccus*) jest wieloletnią krzewinką niskopienną z rodziny wrzosowatych, rosnącą w stanie dzikim. Większość zagranicznych doniesień naukowych dotyczy badań prowadzonych na żurawinie wielkoowocowej, uprawianej na dużych plantacjach (1, 2). Na północy kontynentu, owoce żurawiny błotnej od niepamiętnych czasów stanowiły ważny składnik diety dostarczając witamin i innych składników bioaktywnych w okresie jesienno-zimowym, a do dziś stosowane są w medycynie ludowej. Źródła literaturowe wskazują, że owoce tego gatunku charakteryzują się wysoką aktywnością przeciwutleniającą (3, 4). Są bogate w witaminę C, tokoferole, karotenoidy. Stanowią jedno z bogatszych źródeł związków fenolowych, w tym flawonoidów. W owocach żurawiny błotnej stwierdzono znaczne ilości kwasu ferulowego, a w mniejszych ilościach katechinę i epikatechinę oraz rezweratrol (3, 5). Uważa się, że związki fenolowe wzmacniają system odpornościowy ustroju. Dzięki dużej pojemności antyoksydacyjnej, większej niż witaminy, polifenole żurawiny wykazują działanie antykancerogenne, wspomagając leczenie chorób serca i dróg moczowych (6, 7, 8, 9, 10). W ośrodkach leczenia zamkniętego w Kanadzie i Stanach Zjednoczonych, sok z żurawiny stosowany jest profilaktycznie przeciwko zapaleniom dróg moczowych, jak i w trakcie terapii lekowej, także antybiotykowej (11).

Owoce żurawiny spożywane są na ogół po przetworzeniu, podczas którego mogą zachodzić przemiany tych związków i ich aktywności. W pracy podjęto się zatem

charakterystyki owoców świeżych żurawiny błotnej oraz owoców mrożonych i suszonych, pod względem zawartości związków fenolowych, w tym antocyjanów oraz właściwości przeciwutleniających określonych poprzez zdolność zmiatania rodników DPPH[•] i OH[•].

MATERIAŁ I METODY

Materiałem wyjściowym były świeże owoce żurawiny zebrane w okolicy Olsztyna we wrześniu 2005 r. i wyprodukowane z nich owoce mrożone oraz owoce suszone. Doświadczenie przeprowadzono w skali laboratoryjnej. Owoce mrożone do temp. -18°C otrzymano stosując metodę konwekcji przy użyciu zamrażarki domowej (model 1, 8831, LØGSTRUP, Denmark). Owoce suszone otrzymano metodą liofilizacji przy zastosowaniu liofilizatora laboratoryjnego (model B-64, New Brunswick Scientific Co. Inc.). Do czasu analizy produkt przechowywano w zamkniętym słoju szklanym w temp. nie przekraczającej $+15^{\circ}\text{C}$. Analizy chemiczne wykonano w ciągu 2 tygodni od momentu otrzymania produktów. Owoce świeże i owoce mrożone (po uprzednim rozmrożeniu w temperaturze $+20^{\circ}\text{C}$) przed analizą rozdrabniano za pomocą homogenizatora laboratoryjnego Ultra Turax (DI 18 BASIC, IKA Works Brasil Ltd), a owoce liofilizowane rozdrabniano w młynku laboratoryjnym (IKA Labortechnik A 10, Janke & Kunkel GmbH & Co KG).

We wszystkich produktach oznaczono: zawartość związków fenolowych ogółem (stosując jako ekwiwalent kwas galusowy) wg Singletona i Rossi (12), zawartość antocyjanów (wyrażając jako cyjanidyno-3-glukozyd) wg Wrolstada (13), aktywność zmiatania rodnika DPPH[•] (jako EC_{50} w mg oraz $\mu\text{mol TE/g}$) wg Brand-Williams i współpr. (14), zdolność inhibicji rodników OH[•] (jako $\mu\text{mol TE/g}$) wg Chu i współpr. (15). Ponadto, we wszystkich analizowanych produktach oznaczono zawartość suchej masy (16). Wyniki wyrażono w masie otrzymanego produktu oraz przeliczono na suchą masę.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono stosując jednoczynnikową analizę wariancji z testem Duncana na poziomie istotności $p < 0,05$ przy użyciu programu komputerowego STATISTICA 6.0.

Doświadczenie przeprowadzono dwukrotnie, a wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badane produkty: owoce świeże, owoce mrożone i owoce liofilizowane różniły się statystycznie istotnie zawartością związków fenolowych (tab. I). Zależnie od rodzaju produktu, zawartość polifenoli wyrażona jako równoważnik kwasu galusowego, kształtowała się w szerokim zakresie od 178,5 mg w 100 g owoców mrożonych do 678,9 mg w 100 g owoców liofilizowanych. W przeliczeniu na suchą masę zawartości polifenoli w owocach świeżych i mrożonych były zbliżone, odpowiednio na poziomie: 1752,3 mg/100 g i 1601,6 mg/100 g, natomiast w owocach liofilizowanych ich zawartość była o połowę mniejsza (tab. I). Na nieco większą zawartość polifenoli w świeżych owocach żurawiny wskazują Kähkönen i współpr. (17). Badane przez nich owoce zawierały 2200 mg związków fenolowych w 100 g s.m.

Tabela I

Zawartość związków fenolowych ogółem i antocyjanów w produktach z owoców żurawiny

Table I

The content of total phenolics and anthocyanins in cranberry products

Produkt	Związki fenolowe ogółem*		Antocyjany**	
	(mg/100 g produktu)	(mg /100 g s.m.)	(mg/100 g produktu)	(mg /100 g s.m.)
Owoce świeże	203,1 ^a ± 2,7	1752,3 ^a ± 26,2	58,3 ^a ± 1,3	482,1 ^a ± 2,4
Owoce mrożone	178,5 ^b ± 3,0	1601,6 ^b ± 27,4	39,8 ^b ± 1,1	358,0 ^b ± 11,7
Owoce liofilizowane	678,9 ^c ± 1,9	816,6 ^c ± 2,3	55,2 ^c ± 1,4	66,4 ^c ± 0,35

a, b, c wartości średnie oznaczone odmiennymi inskrypcjami literowymi różnią się między sobą istotnie na poziomie $p < 0,05$.

* wyrażono jako ekwiwalent kwasu galusowego.

** wyrażono jako ekwiwalent cyjanidyno 3-glukozydu.

Technologie stosowane podczas przetwarzania owoców świeżych na owoce mrożone i liofilizowane należą do bezodpadowych, zatem stwierdzone w doświadczeniu straty omawianych związków są konsekwencją parametrów zastosowanych procesów. Stwierdzona, znacznie niższa zawartość polifenoli w suchej masie owoców liofilizowanych, wskazuje zatem na destrukcyjne oddziaływanie zastosowanego procesu suszenia na związki fenolowe żurawiny. Znacznie mniejsze różnice, wynoszące ok. 5%, stwierdzono między mrożonymi i liofilizowanymi owocami borówki czernicy we wcześniejszych naszych badaniach (18). Jedną z przyczyn tych różnic może być znacznie dłuższy czas suszenia owoców żurawiny, spowodowany ich grubą, zwieszłą skórką utrudniającą usunięcie pary wodnej.

W przypadku antocyjanów stwierdzono zbliżoną ich koncentrację w owocach świeżych i owocach liofilizowanych, i nieco mniejszą w owocach mrożonych, podając wyniki w masie produktu (tab. I). Nieco niższe wartości antocyjanów dla świeżych owoców żurawiny, ale rosnących w Finlandii, podają Kähkönen i współpr. (17). W przeliczeniu na suchą masę, zawartość antocyjanów w owocach suszonych metodą liofilizacji była aż ok. 7-krotnie mniejsza w porównaniu z owocami świeżymi. Wskazuje to na małą stabilność tej grupy związków fenolowych, co potwierdzają w badaniach inni autorzy (19). Do niekorzystnych przemian antocyjanów podczas przetwarzania owoców jagodowych, należą przede wszystkim procesy oksydacji i następnie tworzenie związków spolimeryzowanych o brunatnym zabarwieniu.

Oznaczona aktywność zmiatania rodnika DPPH[•] i inhibicji rodników OH[•] przez otrzymane produkty była zbliżona dla owoców świeżych i liofilizowanych (tab. II). Efektywność wiązania rodnika DPPH[•] wyrażona jako EC₅₀, dla owoców świeżych, mrożonych i liofilizowanych wynosiła odpowiednio: 1,00 mg, 2,70 mg i 1,07 mg, a wyrażona jako ekwiwalent troloksu stanowiła odpowiednio – 43,92 μmol TE/g, 16,29 μmol/g i 41,01 μmol/g produktu. Podając wyniki w suchej masie analizowanych produktów, zarówno efektywność zmiatania rodnika DPPH[•] jak i inhibicji rodników OH[•] przez produkt liofilizowany, była kilkakrotnie mniejsza niż pozostałych. Podkreślana przez wielu autorów (20, 21) zależność między zawartością związków fenolowych a zdolnością zmiatania wolnych rodników, pozwala przypuszczać, że istotne znaczenie miały niekorzystne zmiany związków fenolowych, zwłaszcza antocyjanów w procesie liofilizacji.

Tabela II

Aktywność zmiatania rodnika DPPH[•] i inhibicji rodników OH[•] przez produkty z żurawiny

Table II

The activity of DPPH[•] and scavenging and OH[•] radicals inhibition for cranberry products

Produkt	Aktywność zmiatania rodnika DPPH [•]				Zdolność inhibicji rodników OH [•]	
	EC ₅₀ (mg produktu)	(μmol TE/g produktu)	EC ₅₀ (mg s.m.) ¹	(μmol TE/g s.m.)	(μmol TE/g produktu)	(μmol TE/g s.m.)
Owoce świeże	1,00 ^a ± 0,07	43,92 ^a ± 3,09	0,12 ^a ± 0,01	363,0 ^a ± 27,2	58,33 ^a ± 0,30	482,1 ^a ± 2,5
Owoce mrożone	2,70 ^b ± 0,16	16,29 ^b ± 1,02	0,30 ^b ± 0,02	146,3 ^b ± 15,3	39,87 ^b ± 0,21	358,0 ^b ± 1,7
Owoce liofilizowane	1,07 ^a ± 0,05	41,01 ^a ± 2,04	0,83 ^c ± 0,06	49,32 ^c ± 2,31	55,25 ^c ± 0,20	66,43 ^c ± 0,24

a, b, c – wartości średnie oznaczone odmiennymi inskrypcjami literowymi różnią się między sobą istotnie na poziomie $p < 0,05$.

EC₅₀ – masa produktu potrzebna do 50% redukcji rodnika DPPH[•]; w pomiarach użyto roztwórow DPPH[•] o stęż. równym 0,025 g/dm³ metanolu (badana mieszanina reakcyjna zawierała 0,1 cm³ próby badanej i 3,9 cm³ roztworu DPPH[•]).

TE – ekwiwalent troloksu.

Podsumowując, należy podkreślić, iż takie procesy przetwarzania owoców żurawiny, jak zamrażanie, a zwłaszcza suszenie liofilizacyjne, miały destrukcyjny wpływ na związki antocyjanowe w otrzymanych produktach oraz obniżały efektywność wiązania rodnika DPPH[•] i zdolność inhibicji rodników hydroksylowych.

WNIOSKI

1. Analizowane produkty z żurawiny błotnej – owoce świeże i mrożone charakteryzowały się zbliżoną zawartością związków fenolowych ogółem i antocyjanów, zarówno w masie produktu, jak i w suchej masie; owoce liofilizowane zawierały aż ok. 7-krotnie mniej tych bioaktywnych związków w przeliczeniu na s.m.

2. Otrzymane produkty różniły się znacząco aktywnością zmiatania rodnika DPPH• i zdolnością inhibicji rodników OH• w s.m.; zdecydowanie najsłabszymi właściwościami przeciwutleniającymi odznaczały się owoce liofilizowane.

3. Ze względu na znaczną destrukcję polifenoli i antocyjanów oraz osłabienie aktywności zmiatania rodników, suszenie owoców żurawiny metodą liofilizacji nie jest korzystnym procesem utrwalania tego gatunku owoców.

B. Mazur, E.J. Borowska

PRODUCTS OF CRANBERRY FRUIT – THE CONTENT OF PHENOLIC COMPOUNDS
AND ANTIOXIDANT PROPERTIES

Summary

The aim of the study was to characterize phenolic compounds and the antioxidant properties of fresh, frozen and freeze-dried cranberry fruit (*Vaccinium oxycoccus*). It has been demonstrated that, depending on the type of the product obtained in various processes, the polyphenol content ranged from 178.5 mg GAE in 100 g of frozen fruit to 678.9 mg GAE in 100 g of freeze-dried fruit. For anthocyanins, the differences were much smaller. In fresh fruit, the content of anthocyanins in terms of cyanidino-3-glucoside was 58.3 mg in 100 g of the product, while in frozen and freeze-dried fruit it was 39.8 and 55.2 mg/100 g of the analysed products, respectively. The highest efficiency of DPPH• radical binding and OH• inhibition was found for fresh cranberry fruit. EC₅₀ value was 1.00 mg, corresponding to 43.92 μmol TE/g of the product.

PIŚMIENNICTWO

1. Wang H., Cao G., Prior R.L.: Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric Food Chem.*, 1996, 44: 701- 705.
2. Wang S.Y., Stretch A.W.: Antioxidant Capacity in Cranberry is Influenced by Cultivar and Storage Temperature. *J. Agric. Food Chem.*, 2001; 49: 969-974.
3. Ehala S., Vaher M., Kaljurand M.: Characterization of Phenolic Profiles of Northern European Berries by Capillary Electrophoresis and Determination of their Antioxidant Activity. *J. Agric. Food Chem.*, 2005; 53: 6484-6490.
4. Kähkönen M.P., Hopia A.I., Vuorela H.J., Rauha J.P., Pihlaja K., Kujala T.S., Heinonen M.: Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 1999; 47: 3954-3962.
5. Prior R.L., Cao G., Martin A., Sofic E., McEven J., O'Brien Ch., Lischner N., Ehlefeldt M., Kalt W., Krewer G., Mainland C.M.: Antioxidant Capacity As Influenced by Total Phenolic and Anthocyanin Content, Maturity, and Variety of *Vaccinium* Species. *J. Agric. Food Chem.*, 1998; 46: 2686-2693.
6. Lai Yeap Foo., Yinrong Lu., Howell A.B., Vorsa N.: The structure of cranberry proanthocyanidins which inhibit adherence of uropathogenic P-fimbriated *Escherichia Coli* in vitro. *Phytochemistry*, 2000; 54:173-181.
7. Pedersen CB., Kyle J., Jenkinson AM., Gardner PT.: Effect of blueberry and cranberry juice consumption on the plasma antioxidant capacity of healthy female volunteers. *Eur. J. Clinic. Nutr.*, 2000; 54: 405-408.
8. Tsao R., Deng Z.: Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals. *J. Chromatogr. B*, 2004; 812: 85-99.
9. Häkkinen S., Seppo A.: High-performance liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry and diode array ultraviolet detection in the identification of flavonol aglycones and glycosides in berries. *J. Chromatogr. A*, 1998; 829: 91-100.
10. Schwarz KB.: Oxidative stress during viral infection: a review. *Free Radic Biol. Med.*, 1996; 21: 641- 649.

11. www.zdrowa.zywnosc.pl: Żurawina jak czerwone wino. Zdrowie · Żywność · Zdrowy Styl Życia, 2002; 57: 25-26. – 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. Wrolstad R.E.: Color and pigment analyses in fruits products. Oregon State University Agricultural Experiment Station Bulletin, 1976; 624. – 14. Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C.: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. Lebensmittel-Wissenschaft u-Technol., 1995; 28: 25-30. – 15. Chu Y.H., Chang Ch.L., Hsu H.F.: Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity. J. Sci. Food Agric., 2002; 80: 561-566. – 16. Krełowska-Kułas M.: Badanie jakości produktów spożywczych. PWE, Warszawa. – 17. Kähkönen M., Hopia A.J., Heinonen M.: Berry phenolics and their antioxidant activity. J. Agric. Food Chem., 2001; 49: 4076-4082. – 18. Szajdek A., Borowska E.J., Mazur B.: Charakterystyka związków fenolowych i właściwości przeciwutleniające wybranych produktów z owoców borówki czernicy. Bromat. Chem. Toksykol., Supplement, 2006; 39: 509-513. – 19. Hannum S.M.: Potential Impact of Strawberries on Human Health: A Review of the Science. Critical Reviews in Food and Nutrition, 2004; 44: 1-17. – 20. Meyer A.S.: Enzymatic upgrading of antioxidant phenols from wine and juice and press residues. Fruit Process., 2002; 1: 29-33.
21. Bagger-Jrgensen R., Meyer A.S.: Effects of different enzymatic pre-press maceration treatments on the release of phenols into blackcurrant juice. Eur. Food Res. Technol., 2004; 219: 620-629.

Adres: 10-957 Olsztyn-Kortowo, Pl. Cieszyński 1.