

STANISŁAW KALISZ, MICHAŁ WOLNIAK, MARTA MITEK

ZMIANY WYBRANYCH SKŁADNIKÓW BIOAKTYWNYCH W DŻEMACH TRUSKAWKOWYCH W TRAKCIE ICH PRZECHOWYWANIA

Streszczenie

Celem pracy było określenie zmian zawartości antocyjanów i polifenoli ogółem oraz aktywności przeciwutleniającej dżemów truskawkowych, przechowywanych w temp. 4°C.

Zawartość antocyjanów, oznaczonych w dżemach bezpośrednio po ich wytworzeniu, wynosiła średnio 31,2 mg/100 g produktu. Dominującym monomerem był pelargonidyno-3-glukozyd, który stanowił 92,5% składu antocyjanowego; 4,4% przypadało na cyjanidyno-3-glukozyd, zaś pozostałe 3,1% to pelargonidyno-3-arabinozyd. W porównaniu z próbkami wyjściowymi, po 30 dniach przechowywania dżemy zawierały 1,2 razy mniej antocyjanów, a po 60 dniach 1,6 razy mniej. Stwierdzono zróżnicowane zmiany zawartości składników biologicznie czynnych w niskosłodzonych dżemach truskawkowych w trakcie ich przechowywania. Wykazano, że aktywność przeciwutleniająca była wypadkową zawartości wielu związków, w tym barwników antocyjanowych i łącznej zawartości wszystkich związków polifenolowych. Długotrwałe przechowywanie badanych produktów było niekorzystne ze względu na niestabilność antocyjanów, zwłaszcza pelargonidyny. W okresie 60-dniowego przechowywania dżemów indeks degradacji analizowanych składników wzrósł z 1,4 do 1,7. Szybkość degradacji oraz zmniejszenie właściwości przeciwutleniających miało bardziej intensywny przebieg w drugim okresie przechowywania.

Słowa kluczowe: truskawki, dżemy, polifenole, antocyjany, aktywność przeciwutleniająca

Wprowadzenie

Spośród krajowych owoców jagodowych truskawki cieszą się niezmiennym popytem wśród nabywców. Z uwagi na aromat i charakterystyczny smak są chętnie kupowane zarówno w formie świeżej, jak i przetworzonej, zwłaszcza w postaci dżemów. Dżemy wraz z marmoladami i powidłami plasują się na czwartym miejscu w strukturze produkcji sprzedanej przetworów owocowych. Od roku 1990 produkcja dżemów, marmolad i powideł wrosła z 40 do 80 tysięcy ton rocznie w ostatnim

Dr inż. S. Kalisz, dr hab. M. Mitek prof. SGGW, Zakład Technologii Owoców i Warzyw, Wydział Technologii Żywności, SGGW, ul. Nowoursynowska 159C, 02-787 Warszawa, mgr M. Wolniak, Zakład Chemii Fizycznej, Wydział Farmaceutyczny Akademii Medycznej w Warszawie, ul. Banacha 1, 02-097 Warszawa

okresie, co świadczy o niestabnącej ich popularności wśród konsumentów. Szczególnie duży popyt odnotowuje się na niskosłodzone produkty tego typu [7].

Dżemy truskawkowe należą do produktów, które oprócz walorów sensorycznych charakteryzują się wieloma związkami biologicznie aktywnymi w swym składzie, decydującymi o ich prozdrowotnym charakterze. Do tych cennych składników zaliczamy między innymi związki polifenolowe. Ich zawartość w dżemach zależy od składu recepturowego, technologii produkcji oraz warunków i czasu przechowywania.

Polifenole są naturalnie występującą w roślinach grupą związków różniących się między sobą budową strukturalną, właściwościami fizykochemicznymi oraz aktywnością biologiczną [9, 11]. Steward [10] podaje, że flawonoidom zawartym w truskawkach przypisuje się poniżej 5% całkowitej aktywności przeciwutleniającej, natomiast katechinom ponad 50%.

Truskawki zawierają dużą grupę związków polifenolowych: fenolokwasów, flawonoli i flavan-3-oli i innych związków bioaktywnych [3]. Jak podają Macheix i wsp. [5], wśród fenolokwasów i ich pochodnych dominuje p-kumaroilo-glukoza. Ponadto w grupie tej można wyróżnić kwas: protokatechowy, wanilinowy, p-hydroksybenzoesowy, 5'-gallochinowy, p-kumarowy, glukozyd kwasu p-kumarowego, kawoilo glukozę oraz feruilo glukozę. W składzie chemicznym truskawek wśród flawonoli dominują 3-glukuronid kamferolu, 3-glukozyd kamferolu i 3-glukuronid kwercetyny. Pozostałe flawonole decydujące o właściwościach i przemianach zachodzących w truskawkach i uzyskanych z nich przetworach to: 3-galaktozyd kamferolu, 3-ksylozylglukoronid kamferolu, 3-ksylozylglukozyd kamferolu, 7-glukozyd kamferolu, 7-glikozyd kamferolu, 3-glukozyd kwercetyny, 3-galaktozyd kwercetyny i 3-ksylozylglukoronid kwercetyny. W składzie chemicznym truskawek na uwagę zasługują także flavan-3-ole: dominująca (-)epikatechina, a także występujące w mniejszych ilościach (+)epikatechina, (+)galloKatechina. Na pojemność przeciwutleniającą tych owoców bez wątpienia wpływają wyodrębnione w kilku odmianach pochodne tanin. Aktywność przeciwutleniająca polifenoli zawartych w truskawkach, jak i w przetworach z nich uzyskanych, ma potwierdzony korzystny wpływ na organizm między innymi w profilaktyce chorób serca i blokowaniu komórek nowotworczych [3].

Celem podjętych badań było określenie zmian zawartości antocyjanów i polifenoli ogółem w niskosłodzonych dżemach truskawkowych w trakcie ich przechowywania.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiły, przygotowane w skali laboratoryjnej, dżemy niskosłodzone z truskawek odmiany Honeoye. Do odważonej partii owoców dodano część cukru i wody. Całość doprowadzono do wrzenia, a następnie gotowano około 30 min do momentu wysycenia truskawek cukrem. Następnie do gorącej mieszaniny owoców z cukrem dodano roztwór preparatu pektynowego. Całość ogrzewano

w temperaturze wrzenia przez około 10 min. Pod koniec gotowania dodano roztworu kwasu cytrynowego. Po uzyskaniu 39% ekstraktu dżem rozlano na gorąco do słoje o poj. 200 ml. Schłodzone do temperatury pokojowej słoje przechowywano w temp. 4°C w chłodziarce. Badaniom poddano dżemy zaraz po wytworzeniu oraz po 30 i 60 dniach przechowywania.

Zakres badań obejmował oznaczanie: zawartości związków antocyjanowych, indeksu degradacji antocyjanów, zawartości polifenoli ogółem oraz właściwości przeciwutleniających.

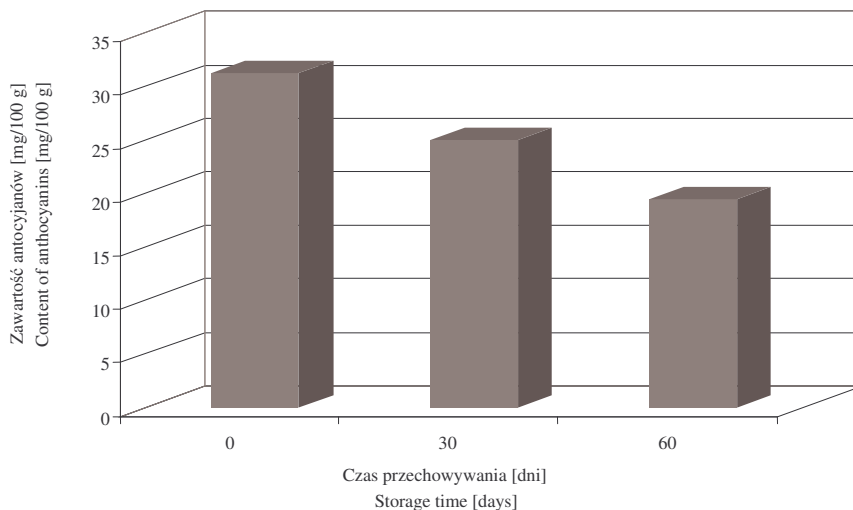
Zawartość antocyjanów oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej w zestawie firmy Shimadzu wyposażonym w detektor UV-VIS SPD-10A VP, pompę chromatograficzną LC-10AT VP, piec chromatograficzny CTO-10AS VP, degazer DEGASEX™ model DG-400 (firmy Phenomenex), współpracujący z programem do zbierania danych Chromax 2003. Rozdział prowadzono z zastosowaniem kolumny Luna 5 µm C18(2) 250 x 4,6 mm firmy Phenomenex. Analizy wykonywano metodą izokratyczną przy przepływie 1 ml/min. Temp. termostatowania kolumny wynosiła 25°C. Prowadząc chromatograficzne oznaczanie zawartości antocyjanów, jako eluent zastosowano mieszaninę woda : acetonitryl : kwas mrówkowy w proporcjach 810 : 90 : 100. Rejestrację widma prowadzono przy 520 nm.

Ponadto celem obliczenia indeksu degradacji antocyjanów oznaczano ich zawartość ogółem metodą Fuleki'ego i Francisa [2] oraz polifenoli ogółem metodą Folina-Ciocalteu'a [8].

Właściwości przeciwutleniające dżemów badano metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR, z użyciem trwałego rodnika 1,1-difenylo-2-pikrylohydrazylu (DPPH). Pomiary wykonywano w spektrometrze firmy Bruker ELEXSYS E 500 pracującym metodą fali ciągłej. Do badań użyto komory rezonansowej SHQE - Super High Q cavity. Rejestracji widm dokonywano przy założeniu podstawowych parametrów na następującym poziomie: parametr Q (stosunek v_{rez} do Δv) = 7000, częstotliwość – 9,45 GHz, moc – 20 mW, indukcja magnetyczna B – 33701 G, szerokość przemiatania – 200 G, czas przemiatania – 42 s, częstotliwość modulacji – 100 kHz, amplituda modulacji – 1 G, czułość odbiornika – 55 dB. Sygnał wzorca DPPH stanowił roztwór DPPH w metanolu o stężeniu 2,9316 mmol/dm³.

Wyniki i dyskusja

W wyniku analiz niskosłodzonych dżemów truskawkowych przeprowadzonych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC określono ilościowy i jakościowy skład antocyjanowy. W próbkach bezpośrednio po wytworzeniu przetworu stwierdzono 31,2 mg antocyjanów w 100 g dżemu (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany zawartości antocyjanów w dżemach truskawkowych w trakcie ich przechowywania.
Fig. 1. Changes in contents of anthocyanins in strawberry jams occurring while storing them.

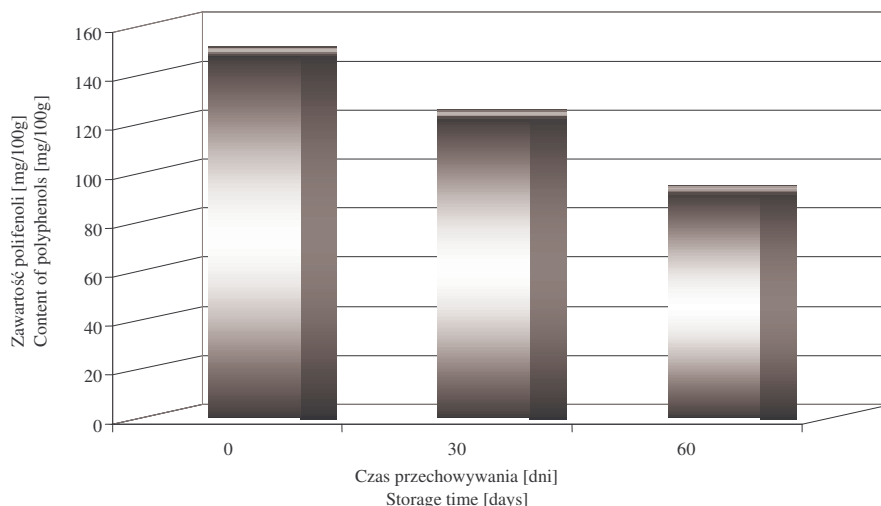
Dominującym monomerem był pelargonidyno-3-glukozyd, który stanowił 92,5% ogólnego składu antocyjanowego; 4,4% przypadało na cyjanidyno-3-glukozyd, zaś pozostałe 3,1% to pelargonidyno-3-arabinozyd. Badając dżemy po 30 i 60 dniach przechowywania odnotowano ogólny spadek zawartości antocyjanów, przy czym szybkość tych zmian była wyższa w drugim okresie przechowywania. W porównaniu z próbkami wyjściowymi, po 30 dniach dżemy zawierały 1,2 razy mniej antocyjanów, a po 60 dniach 1,6 razy mniej. Analizując zmiany jakościowe składu antocyjanowego w trakcie wydłużonego okresu składowania zaobserwowano nieznaczny spadek pelargonidyno-3-glukozydu, przy jednoczesnym wzroście udziału cyjanidyno-3-glukozydu, i pelargonidyno-3-arabinozydu. Jest to tym istotniejsze, że zróżnicowanie składu antocyjanowego, odmienna budowa i stabilność poszczególnych monomerów decydują o właściwościach przeciwutleniających, które badano w dalszej pracy. Jak podaje Steward [10], antocyjany w truskawkach odpowiadają za 20% właściwości przeciwutleniających. Należy również pamiętać, że trwałość antocyjanów zależy m.in. od ich budowy chemicznej, obecności podstawników cukrowych, ilości i rodzaju podstawników w pierścieniu B, a dominujące w składzie antocyjanowym truskawek pelargonidyny w porównaniu z innymi monomerami są mniej stabilne. Przemiany antocyjanów zależą także od warunków środowiskowych, stężenia i rodzaju związków towarzyszących [1, 4, 6].

Wraz ze zmianami składu antocyjanowego podczas przechowywania następował wzrost indeksu degradacji barwników antocyjanowych. W świeżo wytworzonych dżemach niskosłodzonych wynosił on 1,4, po 30 dniach 1,5 a po 60 wzrósł do 1,7. Analiza zmian indeksu degradacji antocyjanów w powiązaniu z pozostałymi

parametrami omawianymi w dalszej części pracy potwierdziła, że w drugim okresie przechowywania zmiany degradacyjne miały charakter bardziej intensywny.

Analizując zawartość składników bioaktywnych w dżemach, dokonano także pomiaru zawartości polifenoli ogółem. Coraz większe zainteresowanie polifenolami wynika z roli, jaką pełnią w tworzeniu cech jakościowych produktów spożywczych, a także z ich zdolności przeciwutleniającej.

Zawartość polifenoli ogółem w dżemach truskawkowych bezpośrednio po ich wytworzeniu wynosiła 148,5 mg/100 g dżemu (rys. 2). W czasie pierwszych 30 dni przechowywania zawartość związków polifenolowych zmniejszyła się do 122,6 mg/100 g produktu. Analogicznie jak w przypadku antocyjanów, w drugim okresie przechowywania nastąpił jeszcze większy spadek zawartości polifenoli do 91,9 mg/100 g. Jak dowodzą badania Stewarda i wsp. [10], szeroko rozpatrywane związki polifenolowe dają możliwość dokładnego określania pochodzącego od nich potencjału przeciwutleniającego pod warunkiem uwzględniania wielu specyficznych cech. Dlatego też w przypadku złożonych układów biologicznych nie można rozpatrywać działania przeciwutleniającego pojedynczych związków, lecz oddziaływanie całej grupy z uwzględnieniem zachodzących między nimi interakcji. Szczególnie w przypadku produktów roślinnych należy pamiętać, że określone grupy związków kumulują się w poszczególnych częściach, co z jednej strony decyduje o ich przydatności technologicznej lub farmaceutycznej, zaś z drugiej wspomaga proces wyjaśnienia złożoności naturalnych neutralizatorów wolnych rodników.

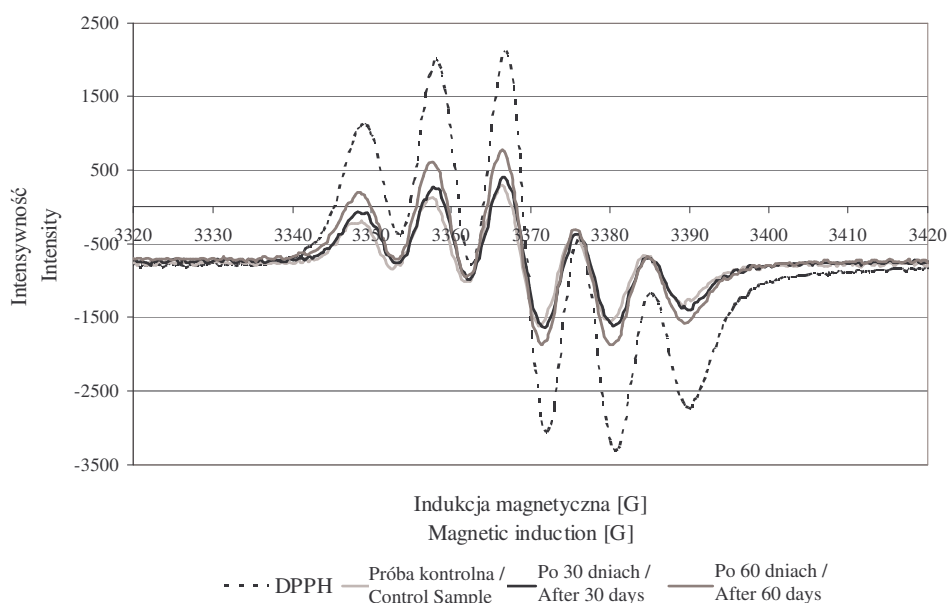


Rys. 2. Zmiany zawartości polifenoli ogółem w dżemach truskawkowych w trakcie ich przechowywania.

Fig. 2. Changes in contents of polyphenols in strawberry jams occurring while storing them.

Uwzględniając fakt, że zmiany ilościowe i jakościowe składników bioaktywnych w produkcie decydują o jego dobroczynnych właściwościach dla zdrowia, dokonano pomiaru właściwości przeciwutleniających metodą elektronowego rezonansu

paramagnetycznego z użyciem trwałego rodnika 1,1-difenylo-2-pikrylohydrazylu (DPPH). Rodnik ten reaguje ze związkami wykazującymi aktywność przeciwutleniającą w ten sposób, że ubytek stężenia rodnika jest ściśle zależny od zawartości przeciwutleniacza w próbce. Po dodaniu niskosłodzonego dżemu truskawkowego obserwowano silne zmniejszenie intensywności sygnału, co świadczy o właściwościach przeciwutleniających badanych produktów.



Rys. 3. Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR rodnika DPPH i rodnika DPPH po dodaniu dżemu truskawkowego nieprzechowywanego i przechowywanego 30 i 60 dni.

Fig. 3. Electron Paramagnetic Resonance Spectrum of a 'DPPH' and DPPH radicals upon the addition of a fresh strawberry jam and a strawberry jam stored for a period of 30 and 60 days.

Redukcja sygnału rodnika DPPH po dodatku niskosłodzonego dżemu truskawkowego wyniosła 1828 jednostek. Dodatek dżemów przechowywanych również wykazywał redukcję sygnału DPPH, lecz była ona nieco niższa i w przypadku dżemu przechowywanego 30 dni wynosiła 1754 jednostki, natomiast po dodatku dżemu przechowywanego 60 dni różnica ta zmniejszyła się do 1424 jednostek, co świadczy o znacznym spadku właściwości przeciwutleniających wraz z wydłużaniem okresu przechowywania.

Wyniki przeprowadzonych badań niskosłodzonych dżemów truskawkowych potwierdziły obecność w ich składzie dobroczynnych dla zdrowia składników. Jednocześnie stwierdzono, że wydłużenie okresu przechowywania dżemów jest niekorzystne, m.in. w związku z postępującym zmniejszeniem zawartości antocyjanów, zarówno w ujęciu ilościowym, jak i składu jakościowego antocyjanów,

szczególnie ze względu na stosunkowo małą stabilność pelargonidyny, która dominuje w składzie antocyjanowym truskawek.

Należy również pamiętać, że w przypadku truskawek za blisko 40% właściwości przeciwutleniających odpowiada witamina C. Dlatego też wpływ witaminy C i pozostałych składników będzie wyjaśniany w trakcie dalszych badań. Do pełnej charakterystyki przeciwutleniających właściwości dżemów konieczne jest wyznaczenie parametrów kinetycznych tej reakcji. W korelacji ze składem pozwoli to ocenić udział i oddziaływanie poszczególnych frakcji (synergizm lub antagonizm).

Wnioski

1. Niska temperatura przechowywania dżemów truskawkowych nie zapobiegła stratom zawartych w nich polifenoli, w tym antocyjanów. Po 60 dniach składowania w temp. 4°C pozostało około 60% początkowej ilości tych związków.
2. Widma EPR potwierdzają dużą zdolność neutralizowania rodników DPPH przez składniki biologicznie aktywne dżemów truskawkowych, co świadczy o ich dobrych właściwościach przeciwutleniających.
3. Zmniejszenie zawartości polifenoli, w tym antocyjanów, wpłynęło na obniżenie właściwości przeciwutleniających składowanego przez dłuższy czas produktu.

Literatura

- [1] Brouillard R.: The in vivo expression of anthocyanins colour in plant. *Phytochem.*, 1983, **22**, 1311-1323.
- [2] Fuleki T., Francis F.J.: Quantitative methods for anthocyanins. *J. Food Sci.*, 1968, **33**, 72.
- [3] Hannum S.: Potential impact of strawberries on human health: A review of the science. *Critical Rev. Food Sci. Nutr.*, 2004, **44**, 1-17.
- [4] Horubała A.: Zmiany barwy soków owocowych w procesie technologicznym ich otrzymywania i przechowywania. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1996, **8**, 31-34.
- [5] Macheix J., Fleuriet A., Billot J.: *Fruit phenolic*. CRC Press, Boca Raton FL 1990, pp. 84-90, **105**, 116-117.
- [6] Mazza G., Brouillard R.: The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solution. *Phytochem.*, 1990, **29**, **4**, 1097-1102.
- [7] Nosecka B., Bugała A., Mierwiński J., Strojewska I., Szczepaniak I., Świetlik J.: Rynek owoców i warzyw. Stan i perspektywy. IERiGŻ, Warszawa 2003, s. 22.
- [8] Peri C., Pompei G.: An assay different phenolic fraction in wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1971, **22**, **2**, 55.
- [9] Robards K., Prenzler P. D., Tucker G., Swatsitang P., Glover W.: Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **66**, 401-436.
- [10] Stewart D., Deighton N., Davies H. V.: Antioxidants in soft fruit. <http://www.scri.sari.ac.uk/Document/AnnReps/01Indiv/15Antiox.pdf>. *Plant Biochem. Cell Biol.*, 94-98.
- [11] Wang H., Cao G., Prior R. L.: Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 701-705.

CHANGES IN SOME SELECTED BIOACTIVE COMPONENTS IN STRAWBERRY JAMS IN STORAGE

S u m m a r y

The objective of this study was to determine changes in the level of anthocyanins, polyphenols, and antioxidant activity of strawberry jams stored at a temperature of 4°C. The antioxidant activity of freshly manufactured strawberry jams amounted to 31.2 mg per 100 g of fresh product. The pelargonidyne-3glucosid was a dominant monomer, its per cent content was 92.5% of the total anthocyanin content, the cyanidyno-3-glucosid per cent content was 4.4%, and the pelargonidyne-3-arabinosid: 3.1%. It was stated that the content of anthocyanins in strawberry jams after their having being stored for 30 days was by 1.2 times lower if compared with the initial samples, and 1.6 times lower after the 60 day storage. Furthermore, the investigation showed that changes in the contents of biologically active components of low-sweetened jams in storage varied. The antioxidant activity was proved to be the resultant effect of content levels of many components, including anthocyanin dyes, and of the total amount of all the polyphenol compounds. A long-time storage of products under investigations appeared to be unfavourable because of the instability of anthocyanins, in particular the pelargonidyne. When jams were stored during a period of 60 days, the degradation index of the components analyzed increased from 1.4 to 1.7. The degradation rate and the decrease in antioxidant potential of jams showed a more intense profile during a 60-day storage period.

Key words: strawberries, jams, anthocyanins, polyphenols, antioxidant activity ☒