

BARBARA MAZUR, EULALIA J. BOROWSKA, MAGDALENA POLAK

## ZAWARTOŚĆ WITAMINY C I POJEMNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCA OWOCÓW I PRZECIERÓW Z ŻURAWINY BŁOTNEJ I WIELKOOWOCOWEJ

### Streszczenie

W pracy oznaczono zawartość witaminy C, jako sumę kwasu L-askorbinowego i dehydroaskorbinowego, oraz aktywność przeciwutleniającą z rodnikami ABTS<sup>+</sup> w owocach żurawiny: błotnej i odmian uprawnych (Ben Lear, Bergman, Early Richard, Stevens i Pilgrim) oraz w otrzymanych z tych owoców przecierach. Owoce żurawiny błotnej i odmian uprawnych charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością witaminy C – od 11,70 mg/100 g ś.m. (Bergman) do 26,77 mg/100 g ś.m. (Stevens). Ubytek witaminy C w przecierach w porównaniu z surowcem był zróżnicowany w zależności od odmiany owoców; największy odnotowano w przecierach z owoców odmiany Stevens (91 %), najmniejszy w przecierze z owoców odmiany Pilgrim (23 %). Pojemność przeciwutleniająca (TAS) owoców badanych odmian żurawiny była zbliżona i nie różniła się statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ). Proces technologiczny otrzymywania przecierów spowodował zmniejszenie pojemności przeciwutleniającej (TAS) o ok. 35 %. Uzyskane wyniki mogą wskazywać, że witamina C nie jest dominującym składnikiem determinującym pojemność przeciwutleniającą owoców żurawiny i otrzymanych przecierów.

**Słowa kluczowe:** kwas askorbinowy, aktywność przeciwutleniająca, owoce żurawiny, przeciery

### Wprowadzenie

Głównym źródłem witaminy C w diecie są świeże oraz właściwie przetworzone owoce i warzywa [12]. Witamina C, obok polifenoli, należy do ważnych przeciwutleniaczy w owocach jagodowych [2, 10]. Reguluje mechanizmy antyoksydacyjne, które chronią komórki i płyny ustrojowe przed stresem oksydacyjnym. Zapobiega zapoczątkowaniu oksydacji oraz powoduje przerwanie tego procesu, chroniąc frakcję cholesterolu LDL przed niekorzystnymi przemianami. Do niedawna uważano, że jedynie askorbinian jest efektywnym przeciwutleniaczem. Badania ostatnich lat wykazały jednak, że zarówno askorbinian, jak i dehydroaskorbinian skutecznie chronią cząstki LDL

---

*Mgr inż. B. Mazur, prof. dr hab. E.J. Borowska, Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych, dr M. Polak, Katedra Towaroznawstwa i Badań Żywności, Wydz. Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Pl. Cieszyński 1, 10-957 Olsztyn*

przed utlenianiem [4, 11, 17]. Stwierdzono, że witamina C działa prewencyjnie w powstawaniu nowotworów, wpływa korzystnie na przyswajanie żelaza i zwiększa odporność na niektóre choroby bakteryjne i wirusowe [3, 9, 20].

Jednym z cenniejszych źródeł witaminy C i innych przeciwutleniaczy są owoce żurawiny, która spożywana jest po przetworzeniu m.in. na soki, dżemy, galaretki, produkty przecierowe. W owocach żurawiny zawartość witaminy C uwarunkowana jest wieloma czynnikami – odmianą, klimatem, warunkami przechowywania, a w produktach przetworzonych także parametrami procesu technologicznego [2, 6, 8, 10, 15, 18].

Celem podjętych badań była ocena owoców żurawiny błotnej i odmian uprawnych oraz otrzymanych z nich przecierów – pod względem zawartości witaminy C i aktywności wygaszania rodników ABTS<sup>+</sup>.

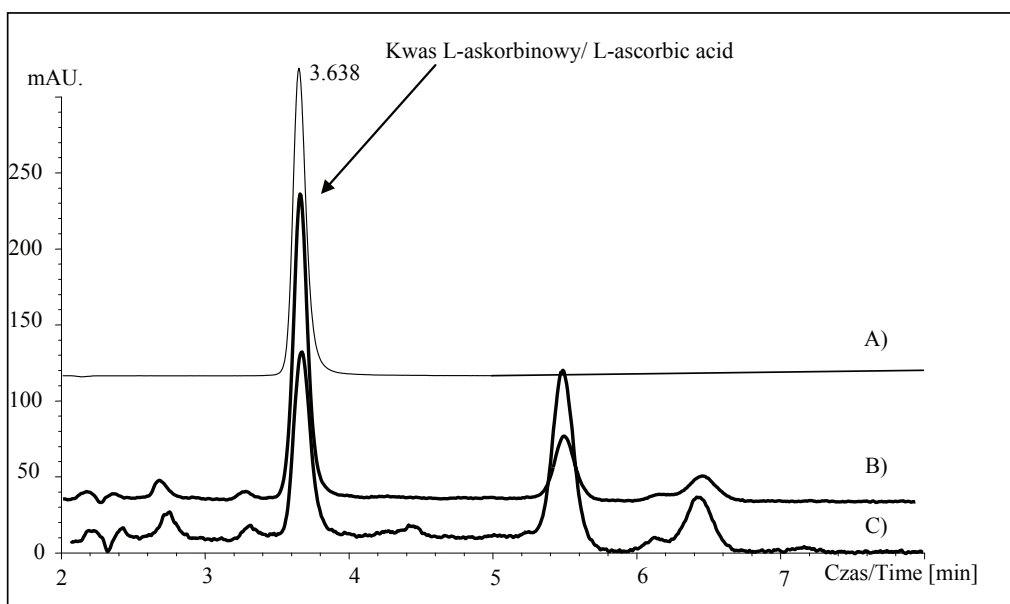
### **Materiał i metody badań**

Materiał badawczy stanowiły owoce żurawiny błotnej i pięciu odmian żurawiny wielkoowocowej: Ben Lear, Bergman, Early Richard, Pilgrim i Stevens oraz otrzymane z nich przeciery. Żurawina błotna pochodziła z lasów olsztyńskich, natomiast żurawina wielkoowocowa z pól doświadczalnych Katedry Sadownictwa SGGW w Warszawie, ze zbiorów 2007 roku. Do czasu analiz chemicznych owoce przechowywano w temp. -18 °C przez 4 tygodnie. Przed przystąpieniem do analiz próbki owoców rozmrażano w temp. pokojowej (20 ± 2 °C, 2 h), po czym rozdrabniano za pomocą urządzenia firmy Braun (typ Household N 19737).

W celu przygotowania przecierów owoce świeże poddawano wstępnemu rozdrobnieniu w urządzeniu Thermomix (typ 31-1), a następnie rozparzeniu w temp. 85 °C w ciągu 2,5 min. Miazgę przecierano przy użyciu przecieraczki ręcznej, a uzyskany przecier umieszczano w słoikach szklanych typu „twist off” i poddawano pasteryzacji w temp. 100 °C w ciągu 10 min. Po pasteryzacji próby chłodzono do temp. 20 ± 2 °C i poddawano analizie.

Kwas L-askorbinowy oznaczano techniką HPLC po uprzedniej redukcji kwasu dehydroaskorbinowego ditioreitolem i sklarowaniu próbek [5]. Do oznaczenia zastosowano kolumnę RP - C18 (5 µm) i detektor UV ( $\lambda = 254$  nm). Fazę ruchomą stanowił 0,1 % roztwór wodny H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Prędkość przepływu mieszaniny wynosiła 1 ml/min. Ekstrakt z owoców i przecierów żurawinowych przenoszono do kolby miarowej o poj. 25 ml, do której wcześniej odważano 25 mg DTT i uzupełniano 0,1 % roztworem kwasu ortofosforowego (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Tak przygotowaną próbę wirowano przez 10 min przy 13000 obr./min (*Eppendorf AG, Centrifuge 5417 R*). Supernatant w ilości 5 ml nanoszono na mini kolumnę Sep-Pak C<sub>18</sub> Waters, przepłukiwano 5 ml 0,1 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> i uzupełniano do 25 ml. Objętość próby nanoszonej na szczyt kolumny chromatograficznej wynosiła 20 µl. Identyfikacji dokonywano porównując czasy retencji pików badanych próbek ze standardem kwasu L-askorbinowego. Wyniki podano w przeliczeniu na

świeżą masę (ś.m.) oraz suchą masę (s.m.) owoców i przecierów. Na rys. 1. przedstawiono przykładowy chromatogram standardu kwasu L-askorbinowego oraz kwasu L-askorbinowego w ekstraktach z owoców i przecieru z żurawiny odmiany Bergman.



Rys. 1. Chromatogram standardu kwasu L-askorbinowego (A); kwasu L-askorbinowego w ekstrakcie z owoców żurawiny odmiany Bergman (B); kwasu L-askorbinowego w ekstrakcie z przecieru otrzymanego z owoców odmiany Bergman (C).

Fig. 1. Chromatogram of L-ascorbic acid standard (A); of L-ascorbic acid in the extract of the Bergman cranberry fruit cultivar (B); of L-ascorbic acid in the extract of the pulp made of Bergman cranberry cultivar (C).

Pojemność przeciwutleniającą TAS oznaczano poprzez spektrofotometryczny pomiar zmian stężenia kationorodnika ABTS generowanego w układzie metmioglobina – nadtlenek wodoru oraz ABTS (sulfonian 2,2'-azyno-bis-3-etylobenzotiazoliny-6). Wyniki podano jako ekwiwalent Troloksu (2-karboksylo-6-hydrokso-2,5,7,8-tetrametylochroman). Do analizy użyto zestawu do oznaczania TAS produkcji Randox Laboratories Ltd. U.K. (nr kat. NX2332). Pomiary przeprowadzono w spektrofotometrze (Shimadzu UV-1601PC) z kontrolowaną temperaturą (37 °C) przy długości fali  $\lambda=600$  nm. Wcześniej dokonano kalibracji aparatu względem pustej kuwety. Zmierzone początkową absorbancję próby zerowej (20  $\mu$ l wody dejonizowanej z dodatkiem 1 ml chromogenu) oraz standardu (20  $\mu$ l przygotowanego odczynnika zmieszanego z 1 ml chromogenu). W tych samych warunkach wykonywano kolejno pomiary prób zawierające 20  $\mu$ l ekstraktu i 1 ml chromogenu. Do każdej próby dodawano 200  $\mu$ l

substratu i dokładnie po 180 s mierzono absorbancję końcową. Wyniki wyrażano w przeliczeniu na świeżą masę (ś.m.) owoców i przecierów.

Doświadczenie przeprowadzono dwukrotnie, a wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach. Do testowania statystycznej istotności różnic pomiędzy średnimi wartościami witaminy C zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji z testem Duncana na poziomie istotności  $p < 0,05$  przy użyciu programu komputerowego Statistica 8.0 (*StatSoft Inc.*).

### Wyniki i dyskusja

Wykazano, że owoce żurawiny błotnej i wielkoowocowej uprawiane w kraju są dobrym źródłem witaminy C (tab. 1). Największą jej zawartość stwierdzono w owocach żurawiny wielkoowocowej odmiany Stevens (26,77 mg/100 g ś.m.). Stosunkowo dużą jej zawartość, aczkolwiek różniącą się statystycznie istotnie w porównaniu z odmianą Stevens ( $p < 0,05$ ), oznaczono w owocach żurawiny błotnej (19,28 mg/100 g ś.m.). Najmniejszą zawartością witaminy C, spośród badanych, charakteryzowały się owoce odmiany Bergman (11,70 mg/100 g ś.m.). Arnal i wsp. [1] podają zawartość witaminy C w żurawinie błotnej na poziomie 13 mg/100 g ś.m., natomiast wg Michalczyk i wsp. [13] jej zawartość wynosi 25 mg/100 g ś.m. Zbliżone wyniki podaje Häkkinen i wsp. [7].

W przecierach zawartość witaminy C była znacznie mniejsza aniżeli w owocach i zawierała się w zakresie od 2,30 mg/100 g ś.m. (przecier z odmiany Stevens) do 9,26 mg/100 g ś.m. (przecier z odmiany Pilgrim) (tab. 1). Straty witaminy w owocach poszczególnych odmian były znacznie zróżnicowane. W odmianie Stevens, w porównaniu z surowcem zmniejszenie zawartości witaminy C wynosiło aż 91 %, a w owocach odmiany Pilgrim – 23 %. W przypadku żurawiny błotnej straty sięgały 82 %. Dużo mniejsza zawartość witaminy C w przecierach aniżeli w owocach spowodowana była niewątpliwie warunkami procesu technologicznego. Stosowane zabiegi i procesy jednostkowe, jak rozdrabnianie owoców, rozparzanie przed przecieraniem, przenoszenie do opakowań i pasteryzacja, mogły być przyczyną dużych strat witaminy C [6, 14, 16]. W wyniku działania ciepła może mieć miejsce rozkład kwasu askorbinowego, wynikiem czego jest szereg pochodnych, np. furfural, przy czym w warunkach beztlenowych mniejszą stabilnością odznacza się kwas dehydroaskorbinowy. Nie można wykluczyć również możliwości strat witaminy C na drodze tworzenia się kopigmentów antocyjanów i kwasu askorbinowego [16].

Pojemność przeciwutleniająca ekstraktów z owoców żurawiny badanych odmian oznaczona w teście z ABTS była zbliżona i wynosiła od 22,43  $\mu\text{mol TR/g}$  ś.m. w owocach odmiany Stevens do 23,26  $\mu\text{mol TR/g}$  ś.m. w owocach odmiany Ben Lear (rys. 2). Wang i wsp. [18] w badaniach owoców jagodowych podają pojemność przeciwutleniającą w zakresie od 13,9  $\mu\text{mol TR/g}$  ś.m. do 45,9  $\mu\text{mol TR/g}$  ś.m. Biorąc pod

uwagę istotne różnice zawartości witaminy C w owocach badanych odmian żurawiny (tab. 1), można wysnuć wniosek, że jej udział w kształtowaniu pojemności przeciwutleniającej tego gatunku nie był znaczący. Jest to potwierdzeniem badań Velioglu i wsp. [19], którzy wskazują, że właściwości antyoksydacyjne owoców związane są przede wszystkim z obecnością polifenoli. Wg Wang i wsp. [18] udział witaminy C w kształtowaniu całkowitej aktywności przeciwutleniającej owoców jagodowych mierzonych metodą ORAC nie przekracza 15 %.

Tabela 1

Zawartość witaminy C w owocach i przecierach z żurawiny błotnej (*Vaccinium oxycoccus*) i uprawnej (*Vaccinium macrocarpon*).

Content of vitamin C in fruit and pulps made of wild (*Vaccinium oxycoccus*) and cultivated (*Vaccinium macrocarpon*) cranberry cultivars.

Odmiana Variety	Witamina C/ Vitamin C			
	Owoce / Fruit		Przeciery / Pulps	
	[mg/100 g ś. m.] [mg/100 g f. m.]	[mg/100 g s.m.] [mg/100 g d.m.]	[mg/100 g ś. m.] [mg/100 g f. m.]	[mg/100 g s. m.] [mg/100 g d. m.]
Błotna Wild	19,28 ± 1,03 <sup>a</sup>	158,2 ± 8,4 <sup>a</sup>	3,39 ± 0,04 <sup>a</sup>	27,81 ± 0,35 <sup>a</sup>
Ben Lear Ben Lear	18,21 ± 0,36 <sup>a</sup>	135,8 ± 2,7 <sup>b</sup>	4,88 ± 0,07 <sup>b</sup>	36,36 ± 0,53 <sup>b</sup>
Bergman Bergman	11,70 ± 0,70 <sup>b</sup>	94,5 ± 5,6 <sup>c</sup>	5,27 ± 0,13 <sup>b</sup>	42,54 ± 1,02 <sup>c</sup>
Early Richard Early Richard	18,87 ± 0,14 <sup>a</sup>	137,2 ± 1,0 <sup>b</sup>	6,17 ± 0,19 <sup>c</sup>	44,84 ± 1,36 <sup>c</sup>
Pilgrim Pilgrim	12,02 ± 0,18 <sup>b</sup>	99,9 ± 1,5 <sup>c</sup>	9,26 ± 0,47 <sup>d</sup>	76,99 ± 3,90 <sup>d</sup>
Stevens Stevens	26,77 ± 0,27 <sup>c</sup>	220,8 ± 2,2 <sup>d</sup>	2,30 ± 0,09 <sup>e</sup>	19,01 ± 0,73 <sup>e</sup>

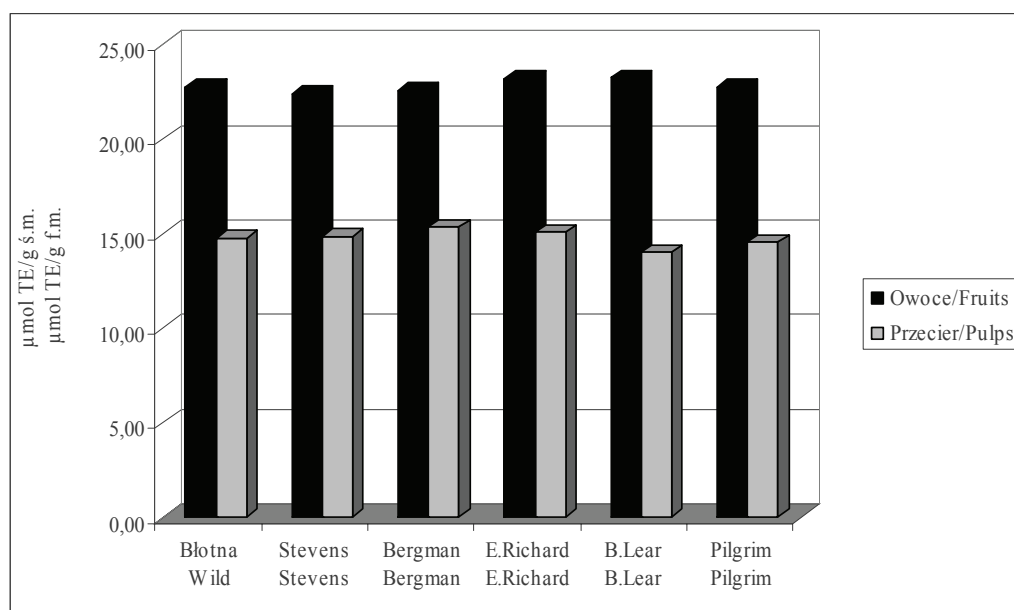
Objaśnienia / Explanatory notes:

ś.m. – świeża masa / fresh matter; s.m. – sucha masa / dry matter;

a, b, c, d, e – wartości średnie oznaczone różnymi inskrypcjami literowymi różnią się między sobą statystycznie istotnie na poziomie  $p < 0,05$  / a, b, c, d, e – mean values denoted by different letter inscriptions significantly differ between each other at a level of  $p < 0.05$ .

Oznaczona pojemność przeciwutleniająca przecierów (TAS) była mniejsza w porównaniu z owocami i wynosiła od 14,00  $\mu\text{mol TE/g}$  ś.m. w przecierze z owoców Ben Lear do 15,35  $\mu\text{mol TE/g}$  ś.m. w przecierze z odmiany Bergman (rys. 2). Wartości pojemności przeciwutleniającej przecierów z owoców badanych odmian nie różniły się między sobą statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ). Zmniejszenie pojemności antyoksydacyjnej przecierów w porównaniu z owocami wyniosło ok. 35 %. W literaturze [8, 16]

podkreśla się duży wpływ procesów utleniania, degradacji termicznej polifenoli i witamin oraz interakcji, jakie mają miejsce podczas przetwarzania owoców, na kształtowanie właściwości przeciwutleniających.



TE- ekwiwalent troloksu / TE- trolox equivalent.

Rys. 2. Pojemność przeciwutleniająca (TAS) ekstraktów z owoców żurawiny i przecierów.

Fig. 2. Antioxidant capacity (TAS) of extracts made of cranberry fruit and pulps.

## Wnioski

1. Owoce żurawiny błotnej i odmian uprawnych: Ben Lear, Bergman, Early Richard, Pilgrim, Stevens charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością witaminy C; największą zawartością wyróżniła się odmiana Stevens.
2. Proces otrzymywania przecierów z żurawiny spowodował znaczące zmniejszenie zawartości witaminy C w porównaniu z surowcem, zróżnicowane w poszczególnych odmianach; największy ubytek odnotowano w przypadku odmiany Stevens (91 %), a najmniejszy odmiany Pilgrim (23 %).
3. Pojemność przeciwutleniająca (TAS) owoców badanych odmian żurawiny była zbliżona i nie różniła się statystycznie istotnie ( $p < 0,05$ ).
4. Proces technologiczny otrzymywania przecierów spowodował zmniejszenie pojemności przeciwutleniającej (TAS) o ok. 35 %.
5. Uzyskane wyniki wskazują, że witamina C nie jest dominującym składnikiem determinującym pojemność przeciwutleniającą owoców żurawiny i otrzymanych przecierów.

## Literatura

- [1] Arnal B., Bureau L., le Jeune R.: La canneberge d'Amérique, propriétés et indications. *Phytotherapie.*, 2008, **6**, 129-132.
- [2] Benvenuti S., Pellati F., Melegari M., Bertelli D.: Polyphenols, anthocyanins, ascorbic acid and radical scavenging activity of *Rubus*, *Ribes* and *Aronia*. *J. Food Sci.*, 2004, **69**, FCT 164-FCT169.
- [3] Borek-Wojciechowska R.: Znaczenie witaminy C dla organizmu człowieka. *Przem. Spoż.*, 2000, **2**, 52-53.
- [4] Duthie G.G., Kyle J.A., Jenkinson A.M.: Increased salicylate concentrations in urine of human volunteers after consumption of cranberry juice. *J. Agric. Food. Chem.*, 2005, **53**, 2897-2900.
- [5] Gökmen V., Acar J.: A simple HPLC method for the determination of total vitamin C in fruit juices and drinks. *Fruit Processing.*, 1996, **5**, 198-201.
- [6] Gumul D., Korus J., Achremowicz B.: Wpływ procesów przetwórczych na aktywność przeciwutleniającą surowców pochodzenia roślinnego. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **4 (45)**, 41-48.
- [7] Häkkinen S.H., Kärenlampi S.O., Heinonen I.M., Mykkänen H.M., Törrönen A.R.: Content of the flavonols quercetin, myricetin, and kaempferol in 25 edible berries. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 2274-2279.
- [8] Horubała A.: Pojemność przeciwutleniająca i jej zmiany w procesach przetwarzania owoców i warzyw. *Przem. Ferm.*, 1999, **3**, 30-32.
- [9] James C.F.: New support for a folk remedy: Cranberry juice reduces bacteriuria and pyuria in elderly women. *Nutrition Reviews.*, 1994, **5 (5)**, 168-170.
- [10] Kalt W., Forney C.H.F., Martin A., Prior R.L.: Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after storage of small fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 4638-4644.
- [11] Łata B.: Owoce jagodowe źródłem antyoksydantów. *Ogrodnictwo*, 2002, **6**, 11-13.
- [12] Melo E de A., Lima V.L.A.G., Maciel M.I.S., Caetano A.C. da S., Leal F.L.L.: Polyphenol, ascorbic acid and total carotenoid contents in common fruits and vegetables. *Braz. J. Food Technol.*, 2006, **9**, 89-94.
- [13] Michalczyk M., Macura R., Złobecki A.: Zmiany jakości przechowywanych syropów z owoców żurawiny (*Vaccinium oxycoccus* L.) i brusznicy (*Vaccinium Vitus-idaea* L.) otrzymanych różnymi metodami. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **6 (55)**, 116-126.
- [14] Rojas A.M., Gerschenson L.N.: Ascorbic acid destruction in sweet aqueous model systems. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 1997, **30**, 567-572.
- [15] Skupień K., Oszmiański J.: Comparison of six cultivars of strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.) grown in northwest Poland. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004, **219**, 66-70.
- [16] Stasiak A., Pawlak M., Sosnowska D., Wilska-Jeszka J.: Szybkość degradacji barwników antocyjanowych i kwasu askorbinowego w roztworach o różnym stężeniu sacharozy. *Przem. Ferm. Owoc.-Warz.*, 1998, **12**, 26-34.
- [17] Sroka Z., Gamian A., Cisowski W.: Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego. *Postępy Hig Med. Dośw.*, 2005, **59**, 34-41.
- [18] Wang, H., Cao, G., Prior, R.L.: Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric Food Chem.* 1996, **44**, 701-705.
- [19] Velioglu Y.S., Mazza G., Gao L., Oomah B.D.: Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables, and grain products. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 4113-4117.
- [20] Zuo Y., Wang C., Wen J.: Antioxidant and antibreast cancer capacity of American cranberry and other fruits. The 225<sup>th</sup> American Chemical Society annual meeting. New Orleans, LA, 2003, 23-27.

**CONTENT OF VITAMIN C IN AND ANTIOXIDANT CAPACITY OF WILD AND CULTIVATED CRANBERRY FRUIT AND OF THEIR PULPS****S u m m a r y**

In the paper, there were determined the content of vitamin C, expressed as a total content of L-ascorbin and dehydroascorbin acids, and antioxidant activity with ABTS radicals in fruit of wild and cultivated varieties of cranberry (Ben Lear, Bergman, Early Richard, Stevens, and Pilgrim cultivars), as well as in the pulps thereof. The fruit of wild and cultivated cranberry cultivars were characterized by a varying content of vitamin C ranging from 11.70 mg/100 g f.m. (Bergman) to 26.77 mg/100 g f.m. (Stevens). In the pulps of this fruit, the content of vitamin C decreased compared to the raw material, and this decrease varied depending on the fruit varieties; the highest decrease was found in the pulps made of the Stevens cultivar (91 %), whereas the lowest in the pulps of the Pilgrim cultivar (23 %). The antioxidant capacity (TAS) of fruit of the studied cranberry fruit cultivars was similar and did not differ statistically significant ( $p < 0.05$ ). The technological process of manufacturing pulps caused the antioxidant activity (TAS) to decrease by ca. 35 %. The results obtained can be the evidence that the vitamin C is not a dominant compound determining antioxidant capacity of cranberry fruit and of the pulps made thereof.

**Key words:** L-ascorbic acid, antioxidant activity, cranberry fruit, pulps 