

MARIA LEJA, ANNA MARECZEK, BARBARA NANASZKO

ANTYOKSYDACYJNE WŁAŚCIWOŚCI OWOCÓW WYBRANYCH GATUNKÓW DZIKO ROSNĄCYCH DRZEW I KRZEWÓW

*Z Katedry Fizjologii Roślin
Akademii Rolniczej im. Hugona Kollątaja w Krakowie*

ABSTRACT. In fruits of wild species high content of phenolic constituents (total phenols, phenylpropanoids, flavonols and anthocyanins) accompanied by high radical scavenging activity were found. Antioxidant activity was differentiated: in extracts of some species prooxidative properties were observed.

Key words: fruits, phenols, antiradical activity, antioxidant activity

Wstęp

Owoce stanowią bogate źródło fenolowych przeciwutleniaczy (**Robards i in.** 1999). Badania 12 gatunków popularnych owoców (**Wang i in.** 1996) pozwoliły przypisać najwyższą antyrodnikową aktywność truskawce; podobne wyniki uzyskali **Proteggente i in.** (2002). Z kolei **Kalt i in.** 1999 wykazali, że antyoksydacyjny system w owocach borówki był trzykrotnie efektywniejszy niż w owocach truskawki. **Vinson i in.** (1998), którzy badali 20 gatunków owoców, zwrócili szczególną uwagę na jabłka (skórka) i żurawiny jako skutecznie ochraniające lipoproteiny przed oksydacją.

Celem podjętych badań było oznaczenie i porównanie antyoksydacyjnych właściwości wyrażonych jako zdolność neutralizowania wolnych rodników jak też hamowania utleniania lipidów w owocach dziko rosnących gatunków, z równoczesnym pomiarem zawartości składników fenolowych (sumy, fenylopropanoidów, flawonoli i antocyjanin). Owoce tych roślin mogłyby wzbogacić dietę człowieka w efektywne przeciwutleniacze.

Materiały i metody

Przedmiotem badań były owoce dziko rosnących drzew i krzewów oraz płatki kwiatów róży stulistnej. Za nadające się do analiz uznano owoce zdrowe, o odpowiednim kształcie i zabarwieniu, oraz kwiaty w pełni rozkwitu. Do badań wybrano następujące gatunki: bez czarny (*Sambucus nigra* L.), dereń jadalny (*Cornus mas* L.), głóg jednoszyjkowy (*Crataegus monogyna* Jacq.), jarzab pospolity (*Sorbus aucuparia* L.), morwa czarna (*Morus nigra* L.), rokitnik pospolity (*Hippophae rhamnoides* L.), róża dzika (*Rosa canina* L.) i tarnina (*Prunus spinosa* L.), z których zbierano owoce, oraz kwiaty róży stulistnej (*Rosa × centifolia*).

Po zbiorze materiał był przechowywany w temperaturze -20°C . Do analiz użyto 25-procentowych ekstraktów tkanki w 80-procentowym metanolu.

Pomiarów aktywności antyrodnikowej przy użyciu stabilnego rodnika DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) dokonano na podstawie metody opisanej w pracy **Pekkarinena i in.** (1999). Zdolność neutralizacji wolnego rodnika ABTS: 2,2-azynobis (3etylobenzotiazolino-6-sulfonian), oznaczono według metody **Cano i in.** (2003).

Hamowanie utleniania kwasu linolowego przez roślinne ekstrakty (aktywność antyoksydacyjna) przeprowadzono zgodnie z metodą przedstawioną przez **Toivonena i Sweeney** (1998). Zawartość związków fenolowych oznaczono według metody, którą opisali **Fukumoto i Mazza** (2000), gdzie na podstawie odczytu absorbancji badanej próby przy 280 nm, 320 nm, 360 nm i 520 nm oraz przy zastosowaniu odpowiednich standardów, takich jak: kwas chlorogenowy, kwas kawowy, kwercetyna i cjanidyna obliczono zawartość sumy fenoli, fenylopropanoidów, flawonoli i antocjanin. Wszystkie pomiary wykonano w czterech powtórzeniach. Wyniki zostały opracowane statystycznie przy użyciu testu Duncana dla $P \leq 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Związki fenolowe (tab. 1)

Zawartość związków fenolowych w badanych obiektach wykazała znaczne zróżnicowanie. Największą zawartością fenoli rozpuszczalnych cechowały się płatki róży stulistnej oraz owoce bzu czarnego. Najwyższą zawartość fenylopropanoidów stwierdzono w owocach tarniny. Flawonole i antocyjaniny w dużej ilości gromadziły się w owocach bzu czarnego. W owocach derenia jadalnego mało było flawonoli, a najmniejszą zawartość związków fenolowych wszystkich grup stwierdzono w owocach rokitnika pospolitego.

Właściwości antyrodnikowe i antyoksydacyjne (tab. 2)

Bardzo wysoką zdolnością neutralizacji wolnego rodnika DPPH cechowały się owoce derenia jadalnego, róży dzikiej, głogu jednoszyjkowego oraz płatki róży stulistnej. Najniższą wartość można było zaobserwować w przypadku owoców rokitnika pospolitego oraz morwy czarnej.

Tabela 1

Zawartość fenoli w materiale roślinnym (mg·100 g⁻¹ św.m.)
Phenolic content in plant material (mg·100 g⁻¹ f.w.)

Gatunek Species	Suma fenoli Total phenols	Fenylopro- panoidy Phenylpro- panoids	Flawonole Flavonols	Antocyjaniny Anthocyanins
<i>Cornus mas</i> L.	976,51 e	53,10 c	23,97 a	86,51 e
<i>Crataegus monogyna</i> Jacq.	62,00 d	67,40 d	72,02 d	59,60 d
<i>Hippophae rhamnoides</i> L.	177,64 a	21,19 a	22,80 ab	13,95 a
<i>Morus nigra</i> L.	474,42 c	56,36 cd	67,24 d	173,68 g
<i>Prunus spinosa</i> L.	623,48 d	273,78 g	121,92 e	66,90 d
<i>Rosa canina</i> L.	971,61 e	38,32 b	30,01 b	38,99 c
<i>Sambucus nigra</i> L.	1126,15 f	90,45 e	142,30 e	448,06 h
<i>Sorbus aucuparia</i> L.	368,18 b	102,87 f	58,47 c	23,56 b
<i>Rosa × centifolia</i> L. (petals)	1 171,06 f	93,40 e	69,87 d	132,55 f

Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie.
Means followed by the same letters are not significantly different.

Tabela 2

Aktywność antyrodnikowa i antyoksydacyjna
Antiradical and antioxidant activity

Gatunek Species	Aktywność antyrodnikowa Antiradical activity (%)		Aktywność antyoksydacyjna Antioxidant activity (%)
	DPPH [·]	ABTS ^{·+}	
<i>Cornus mas</i> L.	94,54 e	99,12 c	5,6
<i>Crataegus monogyna</i> Jacq.	91,70 e	18,04 a	89,0
<i>Hippophae rhamnoides</i> L.	38,90 a	45,12 b	58,7
<i>Morus nigra</i> L.	43,06 b	14,58 a	(-) 4,0
<i>Prunus spinosa</i> L.	55,35 c	48,85 b	(-) 56,2
<i>Rosa canina</i> L.	95,08 e	100,00 c	8,6
<i>Sambucus nigra</i> L.	81,08 d	100,00 c	(-) 2,2
<i>Sorbus aucuparia</i> L.	50,80 c	34,35 b	(-) 24,0
<i>Rosa × centifolia</i> L. (petals)	92,53 e	14,51 a	88,6

(-) właściwości prooksydacyjne.
Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie.
(-) prooxidative properties.
Means followed by the same letters are not significantly different.

Największą zdolność neutralizacji wolnego rodnika ABTS stwierdzono w owocach róży dzikiej, bzu czarnego oraz derenia jadalnego, a najmniejszą w owocach morwy czarnej i płatków kwiatowych róży stulistnej.

Obserwowano znaczne zróżnicowanie dotyczące hamowania utleniania kwasu linolowego przez badane ekstrakty roślinne. Wśród obiektów można było wyróżnić odznaczające się wysoką aktywnością antyoksydacyjną oraz takie, które wykazywały właściwości prooksydacyjne. Największą aktywnością antyoksydacyjną odznaczały się ekstrakty z płatków róży stulistnej oraz owoców głogu jednoszyjkowego. Właściwości prooksydacyjne wykazywały owoce tarniny, jarzębiny, morwy czarnej i bzu czarnego.

W większości badanych gatunków wysoki poziom sumy fenoli był zgodny z dużą zdolnością neutralizacji wolnego rodnika DPPH. W przypadku zastosowania metody z ABTS zależności powyższe są nieco słabsze (duża rozbieżność pomiędzy poziomem fenoli a neutralizowaniem ABTS u róży stulistnej, głogu jednoszyjkowego czy morwy czarnej).

Nielatwo stwierdzić, analizując zawartość składników fenolowych poszczególnych grup, które z nich odgrywają decydującą rolę w systemie antyoksydacyjnym. W badaniach zależności pomiędzy zawartością fenoli a antyoksydacyjnymi właściwościami owoców jagodowych (Kalt i in. 1999) znaleziono wysoką korelację między sumą fenoli ($r = 0,83$) i antocjanami ($r = 0,90$) a całkowitą zdolnością antyoksydacyjną. Według cytowanych autorów za zdolność antyoksydacyjną były odpowiedzialne głównie fenole, natomiast udział kwasu askorbinowego był niewielki (od 0,4 do 9,4%). Podobną prawidłowość stwierdzili Proteggente i in. (2002). W badaniach autorów (Leja i in. 2007) znaczne ilościowe i jakościowe zróżnicowanie składników fenolowych w ziarnach pyłku 12 gatunków roślin nie zawsze stanowiło odbicie ich antyoksydacyjnych zdolności. Uwagę zwracają wyniki wskazujące na zwiększoną peroksydację kwasu linolowego, przez gatunki takie jak tarnina, jarzębina, morwa czarna i bez czarna, przy stosunkowo wysokiej lub średniej aktywności antyrodnikowej. Gazzani i in. (1998) stwierdzili w sokach wielu gatunków warzyw działanie prooksydacyjne.

We wspomnianej pracy (Leja i in. 2007) autorzy znaleźli korelację ($r = 0,613$) między hamowaniem peroksydacji lipidów a zawartością fenylopropanoidów. Według Silvy i in. (2000) ta grupa związków charakteryzuje się silnymi antyoksydacyjnymi właściwościami, jakkolwiek najaktywniej hamują peroksydację kwasu linolowego flawonoidy (Foti i in. 1996). Gatunki o prooksydacyjnym działaniu wykazywały zarówno wysoką (tarnina), jak i stosunkowo niską (morwa czarna) zawartość fenylopropanoidów. Za związki prooksydacyjne należy, być może, uznać inne niż fenole składniki badanych owoców.

Wnioski

1. Najwyższą zawartością rozpuszczalnych fenoli, flawonoli, oraz wysoką zdolnością neutralizacji wolnych rodników charakteryzowały się ekstrakty z owoców bzu czarnego.

2. Rokitnik, w którego owocach stwierdzono małą zawartość fenoli, wykazywał stosunkowo wysokie zdolności antyoksydacyjne.

3. Zależność pomiędzy zawartością związków fenolowych a zdolnością antyoksydacyjną nie została stwierdzona u wszystkich badanych gatunków.

Literatura

- Cano A., Acosta M., Arnao M.B.** (2003): Hydrophilic and lipophilic antioxidant activity changes during on vine ripening of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *Postharvest Biol. Technol.* 28, 1: 59-65.
- Foti M., Piattell M., Baratta M.T., Ruberto G.** (1996): Flavonoids, coumarins, and cinnamic acids as antioxidants in micellar system. Structure-activity relationship. *J. Agric. Food Chem.* 44, 497-501.
- Fukumoto L., Mazza G.** (2000): Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem.* 48: 3597-3604.
- Gazzani G., Papetti A., Massolini G., Daglaia M.** (1998): Anti- and prooxidant activity of water soluble components of some common diet vegetables and effect of thermal treatment. *J. Agric. Food Chem.* 46: 4118-4122.
- Kalt W., Forney C.F., Martin A., Prior R.L.** (1999): Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics, and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *J. Agric. Food Chem.* 47: 4638-4644.
- Leja M., Marezek A., Wyżolik G., Klepacz-Baniak J., Czekońska K.** (2007): Antioxidative properties of bee pollen in selected plant species. *Food Chem.* 100: 237-240.
- Pekkarinen S.S., Stoeckmann H., Schwarz K., Heininen I.M., Hopia A.I.** (1999): Atioxidant activity and partitioning of phenolic acids in bulk and emulsified methyl linoleate. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3036-3043.
- Proteggente A.R., Pannala A.S., Paganga G., Van Buren L., Wagner E., Wiseman S., Van De Put F., Dacombe C., Rice-Evans C.A.** (2002): The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. *Free Radic. Res.* 36, 2: 217-233.
- Robards K., Prenzler P.D., Tucker G., Swatsitang P., Glover W.** (1999): Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chem.* 66: 401-436.
- Silva F.A., Borges F., Guimaraes C., Lima J.L.F.C., Matos C., Reis S.** (2000): Phenolic acids and derivatives: studies on the relationship among structure, radical scavenging activity and physicochemical parameters. *J. Agric. Food Chem.* 48: 2122-2126.
- Toivonen P.M.A., Sweeney M.** (1998): Differences in chlorophyll loss at 13°C for two broccoli *Brassica oleracea* L. cultivars associated with antioxidant enzyme activities. *J. Agric. Food Chem.* 46, 1: 20-24.
- Vinson J.A., Hao Y., Su X., Zubik L.** (1998): Phenol antioxidant quantity and quality in foods: fruits. *J. Agric. Food Chem.* 45: 3630-3634.
- Wang H., Cao G., Prior R.L.** (1996): Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.* 44: 701-705.

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF FRUITS OF CERTAIN WILD
TREE AND BUSH SPECIES

S u m m a r y

In fruits of eight wild species (*Sambucus nigra* L., *Cornus mas* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Sorbus aucuparia* L., *Morus nigra* L., *Hippophae rhamnoides* L., *Rosa canina* L., *Prunus spinosa* L.) and in petals of *Rosa × centifolia* L. phenolic constituents (total phenols, phenylpropanoids, flavonols and anthocyanins) and antioxidant capacity were determined. In most species high level of soluble phenolics as well as high antiradical activity, measured by the DPPH method were found. The highest level of soluble phenolics and the high antiradical activity (DPPH and ABTS) were observed in fruits of *Sambucus nigra* L. The low level of phenolics estimated in fruits of *Hippophae rhamnoides* L. did not correspond with relatively high inhibition of linoleic acid peroxidation and scavenging of free radicals. Low antioxidant activity and prooxidant ability was observed either in species of high or medium antiradical activity and phenolic level.