

JOANNA KOLNIAK

## WPLYW SPOSOBU ZAMRAŻANIA, ROZMRAŻANIA ORAZ DODATKÓW KRIOOCHRONNYCH NA ZAWARTOŚĆ POLIFENOLI OGÓŁEM, ANTOCYJANÓW I POJEMNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCĄ MROŻONEK TRUSKAWKOWYCH

### Streszczenie

Praca miała na celu ocenę wpływu sposobu zamrażania, rozmrażania oraz dodatku substancji kriochronnych, po 6-miesięcznym przechowywaniu w warunkach zamrożenia, na trwałość związków fenolowych, a także aktywność przeciwutleniającą truskawek. Porównano zawartość polifenoli ogółem i antocyjanów w truskawkach świeżych oraz po przechowywaniu zamrażalniczym. Ponadto w rozmrożonych truskawkach oznaczono ich aktywność przeciwutleniającą.

Stwierdzono, że największą zawartością polifenoli charakteryzowały się świeże truskawki odmiany Elkat (178,3 mg/100 g), natomiast najwięcej antocyjanów zawierała odmiana Senga-Sengana (39,6 mg/100 g). Po sześciomiesięcznym zamrażalniczym przechowywaniu stwierdzono wzrost zawartości polifenoli ogółem (średnio od 157,1 do 252,9 mg/100 g w zależności od wariantu doświadczenia). Najwięcej polifenoli oznaczono w próbkach z dodatkiem kwasu askorbinowego (252,9 mg/100 g), natomiast najmniej w próbkach z dodatkiem cukru i pektyny jako substancji kriochronnych (163,2 mg/100 g). Zawartość antocyjanów po przechowywaniu znacznie zmalała (średnio od 39,6 do 10,44 mg/100 g w zależności od wariantu doświadczenia). Największą degradację tych związków zaobserwowano w próbkach z dodatkiem kwasu askorbinowego (do 10,88 mg/100 g) natomiast najmniejszą w próbkach kontrolnych (do 39,09 mg/100 g). Największą pojemnością przeciwutleniającą charakteryzowały się truskawki z dodatkiem kwasu askorbinowego (2202,2  $\mu$ M Trolox/100 g), natomiast najmniejszą próbki z dodatkiem cukru i pektyny (252,4  $\mu$ M Trolox/100 g).

Przeprowadzone badania wykazały, że na wartość pojemności przeciwutleniającej oraz zawartość polifenoli ogółem i antocyjanów korzystniej wpływa szybkie zamrażanie w ciekłym azocie niż zamrażanie w zamrażarce oraz szybkie rozmrażanie w kuchni mikrofalowej w porównaniu z rozmrażaniem w temperaturze 20 °C w ciągu 20 h.

**Słowa kluczowe:** truskawki, zamrażanie, dodatki kriochronne, pojemność przeciwutleniająca

## Wprowadzenie

Truskawka, należąca do rodzaju *Fragaria*, jest jednym z najmłodszych gatunków roślin sadowniczych. Dzięki takim właściwościom, jak specyficzny smak i aromat oraz wysoka wartość odżywcza i dietetyczna, truskawki są doskonałym surowcem do bezpośredniej konsumpcji oraz produkcji mrozonek, soków, dżemów i kompotów [2]. Cenna wartość odżywcza truskawek objawia się tym, że zawierają one łatwo rozpuszczalne cukry, kwasy organiczne, witaminy (A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> i C) oraz sole mineralne, których składnikiem jest żelazo, wapń, fosfor i potas [22].

Do naturalnych przeciwutleniaczy występujących w truskawkach można zaliczyć m.in. związki fenolowe różniące się między sobą strukturą, właściwościami fizykochemicznymi i aktywnością biologiczną. Na zawartość związków fenolowych w truskawkach wpływają: warunki glebowe, klimatyczne, stopień dojrzałości owoców i sposób postępowania z nimi po zbiorze [1, 8].

Związki fenolowe występujące tylko w surowcach roślinnych należą do najaktywniejszych przeciwutleniaczy znajdujących się w diecie człowieka. Wśród polifenoli aktywność przeciwutleniającą wykazują m.in. flawonoidy i fenolokwasy. Mogą one działać jako substancje redukujące nadtlenki, związki blokujące wolne rodniki, tworzące kompleksy z metalami katalizującymi reakcje utleniania oraz związki hamujące działalność enzymów utleniających, na przykład lipooksygenaz [1, 12].

Proces zamrażania truskawek polega na jak najszybszym, kontrolowanym obniżeniu ich temperatury, poprzez odprowadzenie ciepła z owoców do ośrodka chłodniczego aż do temperatury od -20 do -30 °C. Ze względu na delikatność tkanek, zamrażanie truskawek powoduje częściowe uszkodzenie ich struktury komórkowej i zahamowanie procesów biologicznych. Zmiany jakościowe mrożonych truskawek są wypadkową szczytkowych przemian chemicznych i biochemicznych oraz przemian fizycznych zachodzących głównie na powierzchni owoców. Przemiany te mają charakter jednokierunkowych procesów rozkładu, którym towarzyszy obniżenie jakości sensorycznej i walorów użytkowych. Przemiany o charakterze fizycznym, chemicznym i biochemicznym zachodzące w mrożonych truskawkach mają wpływ na jakość końcową przechowywanych owoców. Jakość ta oznaczana jest jako PSL (Practical Storage Live). Skrót ten oznacza czas, po którym produkt nie nadaje się już do konsumpcji ani do dalszego przerobu [14].

Celem pracy była ocena wpływu sposobu zamrażania, rozmrażania oraz dodatków kriochronnych na zawartość związków fenolowych i aktywność przeciwutleniającą mrożonych truskawek.

### **Material i metody badań**

Badania przeprowadzono w laboratorium Zakładu Technologii Owoców i Warzyw Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Do badań użyto owoców trzech odmian truskawek: Elkat, Senga-Sengana oraz Kent, pozyskanych w czerwcu 2006 roku. Surowiec odpowiadał wymaganiom jakości pierwszej klasy zgodnie z normą PN-R-75034 [13]. Truskawki przebierano, myto i odszypułkowały, a następnie poddawano badaniom na zawartość polifenoli ogółem i antocyjanów.

Jako substancji kriochronnych używano kwasu askorbinowego, cukru lub pektyny w postaci sypkiej. Z każdej z odmian odważano osiem porcji truskawek po 500 g, następnie owoce przesypano substancjami kriochronnymi i zamrażano w zamrażarce spożywczej w temp.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  lub w ciekłym azocie w temp.  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Wszystkie próby przechowywano w zamrażarce w temp.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 6 miesięcy.

Warianty doświadczenia oznaczono w następujący sposób:

- 1 – próbka kontrolna zamrożona w zamrażarce spożywczej,
- 1a – próbka kontrolna zamrożona w ciekłym azocie,
- 2 – próbka z dodatkiem 10 % cukru i 0,1 % kwasu askorbinowego zamrożona w zamrażarce,
- 2a – próbka z dodatkiem 10 % cukru i 0,1 % kwasu askorbinowego zamrożona w azocie,
- 3 – próbka z dodatkiem 10 % cukru i 0,1 % pektyny zamrożona w zamrażarce,
- 3a – próbka z dodatkiem 10 % cukru i 0,1 % pektyny zamrożona w azocie,
- 4 – próbka z dodatkiem 10 % cukru zamrożona w zamrażarce,
- 4a – próba z dodatkiem 10 % cukru zamrożona w azocie.

Po 6 miesiącach przechowywania próbki rozmrażano w temp.  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  przez 20 h lub w kuchni mikrofalowej w ciągu 3 min. Próbkom rozmrażanym w kuchni mikrofalowej dodatkowo nadawano indeks „m”.

W świeżych truskawkach oraz w truskawkach po rozmrożeniu oznaczano zawartość polifenoli ogółem metodą Folina-Ciocalteu'a [19] oraz zawartość antocyjanów metodą Fuleki i Francisa [3]. Ponadto, w rozmrożonych owocach określano aktywność przeciwutleniającą metodą ABTS\* [11], a także poprzez oznaczenie siły wygaszania rodników DPPH\* metodą Gow-Chin Yena i HuiYin Chena [5].

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą analizy głównych składowych PCA (ang. Principal Component Analysis) za pomocą programu XLSTAT (firmy Addinsoft).

### **Wyniki i dyskusja**

Świeże truskawki odmiany Senga-Sengana charakteryzowały się najmniejszą zawartością polifenoli wynoszącą 157,1 mg/100 g truskawek (tab. 1). W odmianach El-

kat i Kent oznaczono większą zawartość polifenoli, odpowiednio 178,3 oraz 175,0 mg tych związków w 100 g świeżego surowca (tab. 1). Podobne wyniki uzyskali Kmieciak, Jaworska i Lisiewska – zawartość polifenoli w badanych truskawkach wynosiła 155 mg w 100 g świeżych owoców [9]. W przeciwieństwie do zawartości polifenoli, najwięcej antocyjanów stwierdzono w odmianie Senga-Sengana (39,6 mg/100 g). Odmiana Elkat charakteryzowała się zbliżoną zawartością antocyjanów (37,3 mg/100 g), natomiast prawie trzykrotnie mniej tych związków było w odmianie Kent (13,4 mg/100 g) (tab. 1). Uzyskane wyniki podobne są do uzyskanych przez Wilską-Jeszczę i wsp. [21], które oznaczyły od 0,96 do 35,20 mg antocyjanów w 100 g świeżych truskawek różnych odmian.

Tabela 1

Zawartość polifenoli i antocyjanów w świeżych truskawkach odmiany Elkat, Senga-Sengana i Kent.  
Content of polyphenols and anthocyanins in Elkat, Senga-Sengana and Kent fresh strawberry cultivars.

Odmiana truskawek Strawberry cultivar	Polifenole / Polyphenols [mg/100 g]	Antocyjany / Anthocyanins [mg/100 g]
Senga-Sengana	157,1	39,6
Elkat	178,3	37,3
Kent	175,0	13,4

Odmianą truskawek charakteryzującą się największą zawartością analizowanych składników jest Elkat. W literaturze podaje się, że jest to odmiana przede wszystkim deserowa, lecz nadająca się również na przetwory i mrożonki o bardzo dużej wydajności [4].

W rozmrożonym produkcie najwięcej polifenoli oznaczono w próbkach z dodatkiem cukru i kwasu askorbinowego (2 i 2a), natomiast najmniej w próbkach z dodatkiem cukru i pektyny (3 i 3a) (tab. 2). Zawartość polifenoli w próbkach z dodatkiem kwasu askorbinowego (2 i 2a) wynosiła od 212,1 do 267,9 mg/100 g truskawek. W próbkach z dodatkiem cukru i pektyny (3 i 3a) zawartość polifenoli kształtowała się na poziomie od 163,2 do 230,7 mg w 100 g. W próbkach kontrolnych (1, 1a) oraz z dodatkiem samego cukru (4 i 4a) zawartość polifenoli utrzymywała się na średnim poziomie (tab. 2). Podobne wyniki uzyskały Skupień i Wójcik-Stopczyńska [18], które po 12 miesiącach przechowywania truskawek zaobserwowały wzrost zawartości polifenoli ogółem z 373,8 mg/100 g do 385,7 mg w 100 g. mrożonych owoców.

W mrożonych truskawkach przechowywanych przez 6 miesięcy stwierdzono wzrost zawartości polifenoli ogółem w stosunku do owoców świeżych. Häkkinen i Törrönen [7] podają, że w trakcie kilkumiesięcznego przechowywania truskawek możliwy jest zarówno wzrost, jak i zmniejszenie zawartości polifenoli. Autorzy twier-

dzą, że wzrost zawartości związków polifenolowych w badanych produktach związany może być z fizjologiczną odpowiedzią organizmów roślinnych na infekcje i uszkodzenia. Może być on również wynikiem uwolnienia się polifenoli z uszkodzonych komórek miąższu w trakcie homogenizacji truskawek, a szczególnie z twardych niełupków

Tabela 2

Zawartość polifenoli ogółem w truskawkach odmian Senga-Sengana, Elkat i Kent różniących się sposobem zamrażania, rozmrażania i dodatkiem preparatu kriochronnego, po 6 miesiącach przechowywania [mg/100 g].

Content of polyphenols in Elkat, Senga-Sengana and Kent strawberry cultivars depending on the method of freezing, thawing, and cryo-protective supplements added, after 6 months of storage [mg/100 g].

Odmiana truskawek Strawberry cultivar	Rozmrażanie Thawing	Zamrażanie Freezing							
		Zamrażarka Freezer				Ciekły azot Liquid nitrogen			
		1. Próba kontrolna 1. Control sample	2. Cukier + kw. askorb. 2. Sugar+ L-ascorbic acid	3. Cukier + pektyna 3. Sugar+ pectin	4. Cukier 4. Sugar	1a. Próba kontrolna 1a. Control sample	2a. Cukier+ kw. askorb. 2a. Sugar+ L-ascorbic acid	3a. Cukier+pektyna 3a. Sugar+ pectin	4a. Cukier 4a. Sugar
Senga-Sengana	20 °C 20 h	183,7	212,1	163,2	171,3	188,0	224,3	164,8	172,6
	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	185,4	231,4	176,8	181,9	190,2	225,7	189,6	188,4
Elkat	20 °C 20 h	216,4	232,4	183,7	195,1	209,4	247,1	190,0	197,9
	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	227,4	242,1	194,1	205,9	231,1	247,8	202,8	199,8
Kent	20 °C 20 h	200,7	227,5	180,2	176,8	177,6	222,0	176,8	178,9
	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	211,3	252,9	230,7	192,0	198,4	267,9	193,7	194,5

występujących na powierzchni truskawek, które stanowiąc 1% masy owocu zawierają 10 % sumy związków polifenolowych [6, 7]. Zastosowana metoda oznaczenia polifenoli również może mieć wpływ na uzyskane wyniki, gdyż odczynnik Folina-Ciocalteu'a reaguje także m.in. z cukrami, kwasem askorbinowym, białkami, aminokwasami, jonami miedzi i żelaza [16]. Tak więc dodatek substancji krioochronnych do badanych truskawek mógł zwiększyć wynik analizy związków fenolowych.

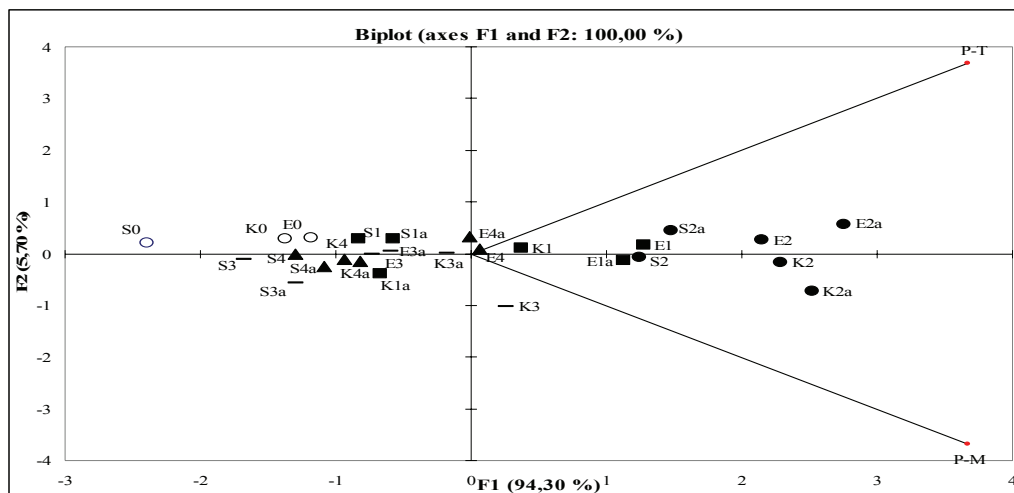
Dodatek kwasu askorbinowego w największym stopniu wpłynął na zawartość polifenoli w truskawkach. Związane jest to z ochronnym działaniem kwasu na polifenole, polegającym na redukcji powstających chinonów do fenoli, co przeciwdziała ich kondensacji i utlenianiu, a także z reakcją tego związku z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a [17].

Badania wykazały wpływ sposobu rozmrażania na zawartość związków polifenolowych. Próbkę rozmrażaną w temperaturze pokojowej (20 °C) zawierały mniej polifenoli niż próbki rozmrażane w kuchni mikrofalowej. Związane jest to ze znacznie krótszym okresem oddziaływania tlenu i światła na rozmrażany surowiec oraz większą szybkością procesu rozmrażania spowodowaną powstawaniem energii cieplnej wewnątrz produktu, co mogło ochronić polifenole przed procesem utleniania zwłaszcza enzymatycznego, który nasila się w uszkodzonych rozmrożonych tkankach [11, 14].

W większości próbek zamrażanych w ciekłym azocie zaobserwowano nieznacznie większą zawartość polifenoli w porównaniu z rozmrażaniem w temp. 20 °C w ciągu 20 h. Może to być związane z pozytywnym oddziaływaniem ultraszybkiego mrożenia kriogenicznego na tkanki owoców. Niezniszczona struktura ochroniła polifenole przed dostępem tlenu, nie dopuszczając do ich utlenienia [14].

Odmianą truskawek charakteryzującą się największym wzrostem zawartości polifenoli ogółem była odmiana Kent (wzrost o 53 % – dodatek mieszaniny cukru i kwasu askorbinowego) (tab. 2). W odmianie Elkat zaobserwowano najmniejszy wzrost o 39 % przy zastosowaniu tych samych substancji krioochronnych. Potwierdza to pozytywny wpływ kwasu askorbinowego na związki polifenolowe bez względu na odmianę truskawek.

Analiza PCA wykazała dodatnią korelację pomiędzy zawartością polifenoli a dodatkiem do próbek mieszaniny cukru i kwasu askorbinowego (2 i 2a, symbol ●). Dodatek mieszaniny cukru i pektyny (3 i 3a, symbol —) oraz dodatek samego cukru (4 i 4a, symbol ▲) wykazały niewielką, dodatnią korelację z zawartością polifenoli w badanych próbkach. W stosunku do próbek bez dodatku substancji krioochronnych (1 i 1a, symbol ■) nie można jednoznacznie zinterpretować wyników, ponieważ część próbek wykazała dodatnią, a część ujemną korelację z zawartością polifenoli w truskawkach po 6-miesięcznym przechowywaniu.



Objaśnienia: / Explanatory notes:

S – truskawki odmiany Senga-Sengana / Senga-Sengana cultivar strawberries

E – truskawki odmiany Elkat / Elkat cultivar strawberries,

K – truskawki odmiany Kent / Kent cultivar strawberries,

a – truskawki zamrażane w ciekłym azocie / strawberries frozen in liquid nitrogen,

■ – próba kontrolna / control sample,

● – próbka z dodatkiem cukru i kw. askorbinowego / sample with sugar and L-ascorbic acid added,

— – próbka z dodatkiem cukru i pektyny / sample with sugar and pectin added,

P-M – truskawki rozmrażane w kuchni mikrofalowej / strawberries thawed in microwave oven,

P-T – truskawki rozmrażane w temp. 20 °C w ciągu 20 h / strawberries thawed at 20 °C during a period of 20 h.

Rys. 1. Analiza PCA zawartości polifenoli w truskawkach odmian Senga-Sengana, Elkat i Kent różniących się sposobem zamrażania, rozmrażania i dodatkiem preparatu kriochronnego, po 6 miesiącach przechowywania.

Fig. 1. PCA (analysis) of the content of polyphenols in Elkat, Senga-Sengana, and Kent strawberry cultivars depending on the method of freezing, thawing, and cryo-protective supplements added, after 6 months of storage.

Kolejną grupą związków analizowanych w truskawkach były antocyjany (tab. 3). W trakcie 6-miesięcznego przechowywania nastąpiły niewielkie straty zawartości tych związków. W świeżych truskawkach zawartość antocyjanów przyjmowała wartości od 13,4 do 39,6 mg/100 g (tab. 1). W rozmrożonych owocach największą degradację antocyjanów stwierdzono w próbkach z dodatkiem kwasu askorbinowego (2 i 2a) (tab. 3). Zawartość barwników w tych próbkach wynosiła od 10,85 do 34,34 mg/100 g truskawek. Najmniejszy ubytek zawartości antocyjanów oznaczono w próbkach kontrolnych (1 i 1a) (tab. 3). Ich zawartość wynosiła od 10,79 do 39,09 mg w 100 g truskawek. Podobna degradacja barwników nastąpiła w próbkach z mieszaniną pektyny i cukru oraz z samym cukrem (3, 3a, 4 i 4a).

Tabela 3

Zawartość antocyjanów w truskawkach odmian Senga-Sengana, Elkat i Kent różniących się sposobem zamrażania, rozmrażania i dodatkiem preparatu kriochronnego, po 6 miesiącach przechowywania [mg/100 g].

Content of anthocyanins in Elkat, Senga-Sengana, and Kent strawberry cultivars depending on the method of freezing, thawing, and cryo-protective supplements added, after 6 months of storage [mg/100 g].

Odmiana truskawek Strawberry cultivar	Rozmrażanie Thawing	Zamrażanie Freezing							
		Zamrażarka Freezer				Ciekły azot Liquid nitrogen			
		1. Próba kontrolna 1. Control probe	2. Cukier + kw. askorb. 2. Sugar+ L-ascorbic acid	3. Cukier + pektyna 3. Sugar+ pectin	4. Cukier 4. Sugar	1a. Próba kontrolna 1a. Control probe	2a. Cukier+ kw. askorb. 2a. Sugar+ L-ascorbic acid	3a. Cukier+pektyna 3a. Sugar+ pectin	4a. Cukier 4a. Sugar
Senga-Sengana	20 °C 20 h	38,33	33,12	33,31	35,37	37,45	32,39	32,70	37,97
	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	38,86	33,39	35,66	33,83	39,09	34,34	35,47	34,70
Elkat	20 °C 20 h	36,14	30,92	27,61	27,88	34,33	31,02	31,98	31,31
	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	36,21	32,61	33,94	33,43	37,03	31,23	34,03	33,66
Kent	20 °C 20 h	13,25	10,85	12,38	10,44	10,79	12,45	12,88	12,81
	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	13,03	10,88	12,93	11,97	13,32	12,86	13,17	13,31

Uzyskane wyniki potwierdzają opisaną w literaturze wrażliwość antocyjanów na obecność kwasu askorbinowego. Markakis [10] podaje, że jest to prawdopodobnie działanie pośrednie. Czynnym związkiem powodującym destabilizację cząsteczek antocyjanów jest nadtlenek wodoru tworzący się w procesie utleniania kwasu askorbinowego. Również dostęp tlenu i światła powoduje rozkład lub polimeryzację antocyjanów. Prawdopodobnie wrażliwość antocyjanów na obecność cukru i produktów jego

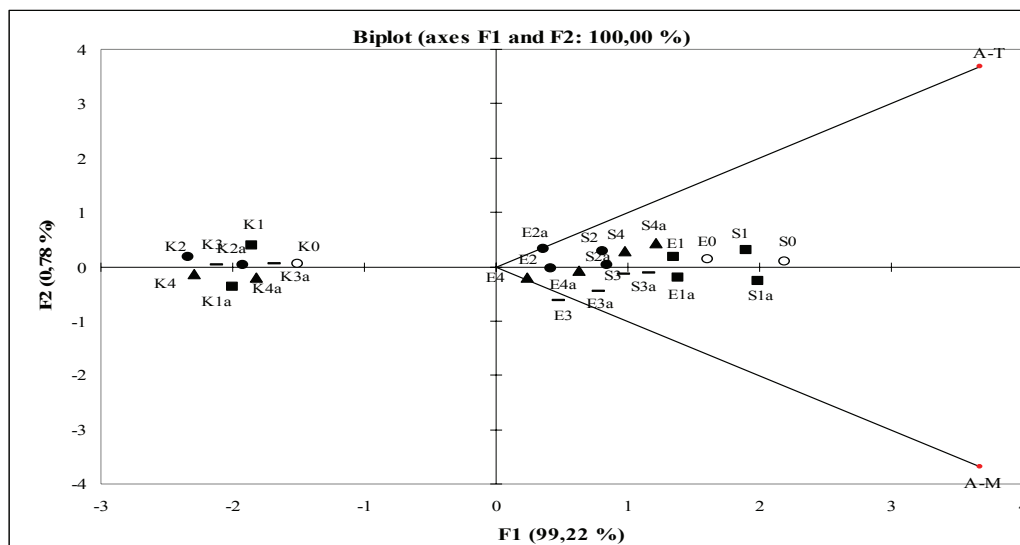


degradacji spowodowała, że najmniejszy ubytek zawartości tych związków oznaczono w próbce bez dodatku cukru jako substancji kriochronnej.

Podobnie, jak w przypadku polifenoli, zaobserwowano mniejszy ubytek zawartości antocyjanów w trakcie rozmrażania mikrofalowego w porównaniu z rozmrażaniem w temperaturze pokojowej. Związane może to być z niską stabilnością barwników w obecności tlenu i światła, jaka występowała w trakcie powolnego rozmrażania w temperaturze 20 °C [11].

Zaobserwowana została zależność pomiędzy sposobem zamrażania a zawartością antocyjanów. W próbkach zamrażanych w ciekłym azocie oznaczono większą zawartość barwników niż w próbkach zamrażanych w tradycyjny sposób. Zwiększona zawartość antocyjanów związana jest zapewne z szybkością procesu zamrażania i szybkim przejściem w przedziale temperatur od -2 do -5°C, w której występuje najwięcej przemian składników komórek [14].

Odmianą najbardziej odporną na degradację antocyjanów była odmiana Senga-Sengana (tab. 3). Maksymalny stopień degradacji wynosił 18 %. Truskawki odmiany Elkat wykazała najmniejszą odporność na degradację antocyjanów (26 %).



Objaśnienia jak pod rys.1. / Explanatory notes see Fig. 1.

Rys. 2. Analiza PCA zawartości antocyjanów w truskawkach odmian Senga-Sengana, Elkat i Kent różniących się sposobem zamrażania, rozmrażania i dodatkiem preparatu kriochronnego, po 6 miesiącach przechowywania.

Fig. 2. PCA (analysis) of the content of anthocyanins in Elkat, Senga-Sengana, and Kent strawberry cultivars depending on the method of freezing, thawing, and crio-protective supplements added, after 6 months of storage.

Tabela 4

Wartość pojemności przeciwutleniającej jako zdolność wygaszania rodnika DPPH<sup>•</sup> i ABTS<sup>•</sup> w truskawkach odmian Senga-Sengana, Elkat i Kent różniących się sposobem zamrażania, rozmrażania i dodatkiem preparatu kriochronnego, po 6 miesiącach przechowywania [ $\mu$ Mole Trolox/100 g].

Value of antioxidant capacity as dissolution differences of DPPH<sup>•</sup> and ABTS<sup>•</sup> radicals in Elkat, Senga-Sengana, and Kent strawberry cultivars depending on the method of freezing, thawing, and cryo-protective supplements added, after 6 months of storage [ $\mu$ Mole Trolox/100 g].

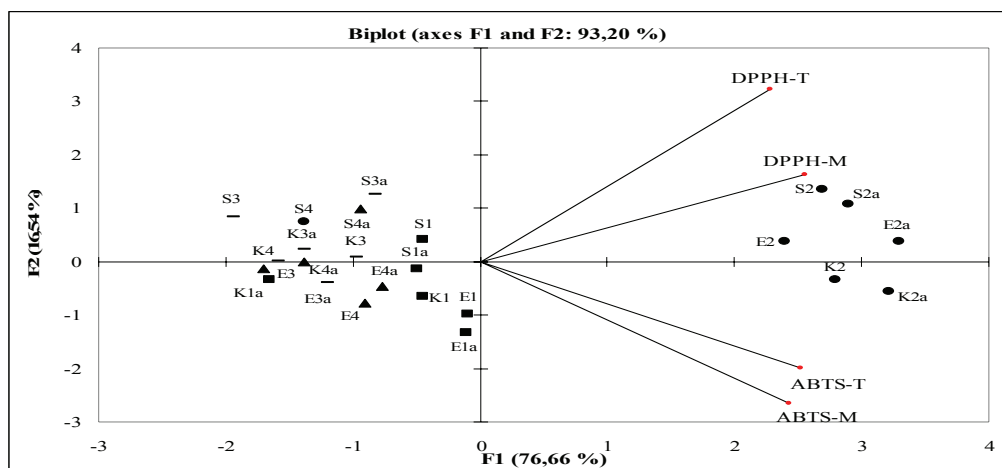
Odmiana truskawek Strawberry cultivar	Rodnik Radical	Rozmrażanie Thawing	Zamrażarka / Freezer				Zamrażanie / Freezing			
			Zamrażarka / Freezer				Ciekły azot / Liquid nitrogen			
			1. Próba kontrolna 1. Control probe	2. Cukier + kw. askorb. 2. Sugar + L-ascorbic acid	3. Cukier + pektyna 3. Sugar + pectin	4. Cukier 4. Sugar	1a. Próba kontrolna 1a. Control probe	2a. Cukier + kw. askorb. 2a. Sugar + L-ascorbic acid	3a. Cukier + pektyna 3a. Sugar + pectin	4a. Cukier 4a. Sugar
Senga - Sengana	DPPH*	20 °C, 20 h	1665,3	2101,8	1435,4	1442,0	1513,1	1985,8	1572,5	1605,8
		Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	1636,0	1975,6	1442,9	1551,3	1647,6	2106,2	1704,0	1549,3
		20 °C, 20 h	280,5	359,3	270,6	286,8	293,8	345,6	252,4	275,5
Elkat	DPPH*	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	309,7	325,8	265,3	269,2	312,8	328,6	310,8	299,7
		20 °C, 20 h	1349,7	1783,9	1285,3	1283,0	1352,1	1874,7	1249,9	1343,9
		Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	1571,8	1815,1	1406,6	1453,3	1496,9	1946,1	1453,4	1488,0
Kent	DPPH*	20 °C, 20 h	329,2	367,7	279,1	305,1	326,4	387,8	279,4	307,1
		Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	348,9	371,1	316,1	343,1	357,2	382,5	344,8	335,5
		20 °C, 20 h	1423,9	1859,6	1320,6	1477,8	1290,1	1639,3	1367,5	1410,8
Kent	ABTS*	Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	1407,5	1881,8	1400,0	1229,6	1404,9	2202,2	1468,5	1394,1
		20 °C, 20 h	324,2	362,6	312,0	332,5	324,6	352,1	298,8	325,8
		Kuchnia mikrofalowa Microwave oven	285,5	370,6	293,5	302,4	314,9	379,9	340,9	327,6

Analiza PCA wykazała, że na zawartość barwników w próbkach rozmrażanych w temperaturze pokojowej, jak i w kuchence mikrofalowej, pozytywnie wpłynął brak dodatku jakichkolwiek substancji kriochronnych (1 i 1a, symbol ■). Natomiast dodatek do truskawek mieszaniny cukru i pektyny (3, 3a, symbol —) wpłynął pozytywnie na zawartość antocyjanów w próbkach rozmrażanych mikrofalowo. Może to być związane z utworzeniem ochronnej warstwy pektynowej.

W tab. 4. przedstawiono wyniki badań nad zdolnością rozmrożonych truskawek do wygaszania rodników DPPH<sup>•</sup> i ABTS<sup>•</sup>. W przypadku rodnika DPPH<sup>•</sup>, wyniki wskazują, że największą pojemnością przeciwutleniającą charakteryzowały się próbki z dodatkiem kwasu askorbinowego (2 i 2a). Najniższa pojemność przeciwutleniająca była w próbkach z dodatkiem cukru i pektyny. Wynosiła ona od 1249,9 do 1704,0  $\mu\text{mola}/100\text{ g}$  truskawek. Wyniki uzyskane po przeprowadzeniu badań nad zdolnością wygaszania rodnika ABTS<sup>•</sup> kształtowały się podobnie w poszczególnych rodzajach próbek, jak wyniki dotyczące rodnika DPPH<sup>•</sup>. Największą zawartość  $\mu\text{moli}$  Troloxu oznaczono w próbkach z dodatkiem kwasu askorbinowego (2, 2a). Zawartość syntetycznego tokoferolu przyjmowała wartości w przedziale od 325,8 do 387,8  $\mu\text{mola}/100\text{ g}$ . Najmniejszą aktywność przeciwutleniającą wykazywały próbki z dodatkiem cukru i pektyny (3 i 3a). Zawartość Troloxu w tych próbkach przyjmowała wartości w przedziale od 252,4 do 344,8  $\mu\text{mola}/100\text{ g}$ . Uzyskane wyniki pokrywają się z wartościami oznaczonymi przez Priora i wsp. [15], którzy oznaczyli w 100 g truskawek 1540  $\mu\text{moli}$  Troloxu.

Pojemność przeciwutleniająca była tym większa im więcej polifenoli oznaczono w truskawkach (tab. 2), co wynika z faktu, że polifenole są związkami, które w ponad 50 % kształtują pojemność przeciwutleniającą truskawek [8]. Również dodatek kwasu askorbinowego wpłynął na zwiększenie pojemności przeciwutleniającej (tab. 4). Kwas askorbinowy jest silnym związkiem przeciwutleniającym, który reprezentuje około 15 % pojemności przeciwutleniającej truskawek [20].

Analiza PCA pojemności przeciwutleniającej wykazała dodatnią korelację pomiędzy dodatkiem do próbek kwasu askorbinowego a pojemnością przeciwutleniającą (2 i 2a, symbol ●). Również próbki bez dodatku substancji kriochronnych (1 i 1a, symbol ■) są dodatnio skorelowane z wysoką wartością pojemności przeciwutleniającej. Analiza PCA nie wykazała dodatniej korelacji pomiędzy dodatkiem cukru i pektyny (3 i 3a, symbol —) a wysoką wartością pojemności przeciwutleniającej. W przypadku próbek z dodatkiem samego cukru (4 i 4a, symbol ▲) nie można jednoznacznie zinterpretować wyników, ponieważ część próbek wykazała dodatnią, a część ujemną korelację z wysoką wartością pojemności przeciwutleniającej.



Objaśnienia jak pod rys.1. / Explanatory notes see Fig. 1.

Rys. 3. Analiza PCA pojemności przeciwutleniającej w truskawkach odmian Senga-Sengana, Elkat i Kent różniących się sposobem zamrażania, rozmrażania i dodatkiem preparatu kriochronnego po 6 miesiącach przechowywania

Fig. 3. PCA (analysis) of antioxidant capacity in Elkat, Senga-Sengana, and Kent strawberry cultivars depending on the method of freezing, thawing, and cryo-protective supplements addition, after 6 months of storage.

## Wnioski

1. Największą zawartością polifenoli ogółem (178,3 mg/100 g) charakteryzowały się świeże truskawki odmiany Elkat, a najwięcej antocyjanów (39,6 mg/100 g) zawierały świeże truskawki odmiany Senga-Sengana.
2. Zamrażalnicze przechowywanie truskawek z dodatkami substancji kriochronnych spowodowało wzrost zawartości polifenoli ogółem. Najkorzystniejszy wpływ na zawartość polifenoli we wszystkich trzech odmianach mrożonych truskawek miał dodatek kwasu askorbinowego.
3. W warunkach przechowywania (temp.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 6 miesięcy) nastąpił ubytek zawartości antocyjanów. Największą stabilność antocyjanów wykazano w mrożonkach bez dodatku substancji kriochronnych.
4. Największą pojemność przeciwutleniającą oznaczono w próbkach truskawek z dodatkiem kwasu askorbinowego (od 325,8 do 387,8  $\mu\text{mola Trolox}/100\text{ g}$  w przypadku rodnika ABTS' oraz od 1783,9 do 2202,2  $\mu\text{mola Trolox}/100\text{ g}$  w przypadku rodnika DPPH').
5. W porównaniu z zamrażaniem i rozmrażaniem konwencjonalnym, szybkie zamrażanie w ciekłym azocie i rozmrażanie mikrofalowe korzystniej wpływało na wielkość pojemności przeciwutleniającej oraz zawartość polifenoli ogółem i antocyjanów w mrożonych truskawkach.

6. Najkorzystniejszym wariantem obróbki jest mrożenie truskawek z dodatkiem kwasu askorbinowego w ciekłym azocie oraz rozmrażanie mikrofalowe. Odmianą truskawek najlepiej nadającą się do mrożenia jest Senga-Sengana, gdyż po rozmrożeniu w owocach stwierdza się najmniejszą degradację antocyjanów oraz największą pojemnością przeciwutleniającą, w porównaniu z odmianami Elkat i Kent.

*Praca była prezentowana podczas XIII Ogólnopolskiej Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Łódź, 28 - 29 maja 2008 r.*

### Literatura

- [1] Borowska J.: Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy (1). *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2003, **5**, 11-12.
- [2] Frączek T.: Ocena przydatności technologicznej nowych odmian truskawek. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1985, **2**, 29-32.
- [3] Fuleki T., Francis F. J.: Quantitative methods for anthocyanins determination of total antocyanin and degradation index for cranberry juice. *J. Food Sci.*, 1968, **33**, 78- 83.
- [4] Gaj W.: Truskawki i poziomki. *Wyd. II. Wyd. Warta, Warszawa 1987*, s. 8-21.
- [5] Gow-Chin Y., Hui-Yin Ch.: Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, **43**, 27-32.
- [6] Grajek W.: *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne.* WNT, Warszawa 2007, s. 141-559.
- [7] Häkkinen S.H., Törrönen A.R.: Content of flavonols and selected phenolic in strawberries and *Vaccinium* species: influence of cultivar, cultivation site and technique. *Food Res. Int.* 2000, **33**, 517-524.
- [8] Horubała A.: Pojemność przeciwutleniająca i jej zmiany w procesach przetwarzania owoców i warzyw. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1999, **3**, 30-32.
- [9] Kmiecik W., Jaworska G., Lisiewska Z.: Effect of sucrose, L-ascorbic acid and pectin on the quality of frozen strawberries. *EJPAU. Food Sci. Technol.*, 2000, **3 (2)**, 1-7.
- [10] Markakis P.: Stability of anthocyanins In ford. In *Anthocyanins as food colours.* Academic Press. New York 1982, p. 163.
- [11] Oszmiański J., Sozyński J.: Wpływ warunków otrzymywania oraz przechowywania soku z aronii na związki fenolowe i barwę. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technologia Żywności V.* 1989, **184**, 89-100.
- [12] Pellegrini N., Serafini M., Colombi B., Del Rio D., Salvatore S., Bianchi M., Brighenti F.: Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different in vitro assays. *Nutr. Requi.*, 2003, **133**, 2812- 2819.
- [13] PN-R-75034:1996. Truskawki odszypułkowane – wymagania jakościowe.
- [14] Postolski J., Gruda Z.: *Zamrażanie żywności.* Wyd. III. WNT, Warszawa 1999.
- [15] Prior R. L., Wang H., Cao G.: Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.*, 1996, **44**, 701-705.
- [16] Prior R. L., Wu X., Schaich K.: Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in food and dietary supplements. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 4290- 4302.
- [17] Robards K., Prenzler P. D., Tucker G., Swatsitang P., Gloger W.: Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. *Food Chem.*, 1999, **66**, 401- 436.

- [18] Skupień K., Wójcik-Stopczyńska B.: Ocena jakości przecierów z truskawek odmiany Elsanta. *Acta Scient. Polon., Technol. Aliment.*, 2005, **4** (2), 25-35.
- [19] Slonkart K., Singleton V. L.: Total phenol analysis: automation and comparison with manual method. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1977, **28**, 49-55.
- [20] Sokół-Lętowska A., Oszmiański J.: Właściwości przeciwutleniające naturalnych polifenoli. *Zesz. Nauk. AR. we Wrocławiu. Technologia Żywności XII*. 1998, **328**, 73-84.
- [21] Wilska-Jeszka J., Łoś J., Pawlak M.: Monomery i oligomery flawanolowe – występowanie i przemiany w owocach. *Instytut Biochemii Technicznej. Łódź* 1990, s. 79-89.
- [22] Żurawicz E. (pod red.): *Pomologia, odmianoznawstwo roślin sadowniczych*, aneks. PWRiL, Warszawa 2003.

**EFFECT OF FREEZING & THAWING METHODS AND CRYO-PROTECTIVE SUPPLEMENTS ADDED ON THE CONTENT OF TOTAL POLYPHENOLS, ANTHOCYANINS, AND ANTIOXIDANT CAPACITY IN FROZEN STRAWBERRIES**

S u m m a r y

The objective of the study was to determinate the effect of freezing and thawing methods, as well as of cryo-protective supplements added after 6 months of storage at -20 °C on the durability of phenolic compounds and antioxidant capacity in fresh and freeze-stored strawberries. The content of total polyphenols and anthocyanins was compared in fresh and freeze-stored strawberries. Moreover, in thawed strawberries, their antioxidant capacity was determined.

It was found that the highest content of polyphenols was in the fresh strawberries of Elkat cultivar (178.3 mg/100 g), and the highest anthocyanins content was in the Senga – Sengana cultivar (39.6 mg/100 g). After 6 months of freeze storage, the increase in the total polyphenols was reported (from 157.1 to 252.9 mg/100 g on average, depending on the experiment variant). The highest amount of polyphenols was determined in the samples with L-ascorbic acid added, and the lowest was in the samples with sugar and pectin added as cryo-protective substances (163.2 mg/100 g). After the storage, the content of anthocyanins significantly decreased (from 29.6 to 10.44 mg/100 g on average, depending on the experiment variant). The highest degradation of those compounds was found in the samples with L-ascorbic acid added (to 10.88 mg/100 g), whereas the lowest – in the control samples (to 39.09 mg/100 g). The strawberries with L-ascorbic acid added were characterized by the highest antioxidant capacity (2202.2 µM Trolox/100 g) and the samples with sugar and pectin added – by the lowest (252.4 µM Trolox/100 g).

The accomplished study proved that the quick, liquid N<sub>2</sub> freezing process impacted more satisfactorily the values of antioxidant capacity and the content of total polyphenols than the conventional freezing in a freezer, as did the quick thawing in microwave device compared to thawing at 20 °C during a period of 20 hours.

**Key words:** strawberries, freezing, cryo-protective supplements, antioxidant capacity ☒