

TOMASZ KRUPA, KAZIMIERZ TOMAŁA

WPLYW WARUNKÓW PRZECHOWYWANIA NA ZAWARTOŚĆ ANTOCYJANÓW I AKTYWNOŚĆ PRZECIWUTLENIAJĄCĄ JAGÓD BORÓWKI WYSOKIEJ

Streszczenie

Dojrzałe owoce borówki wysokiej odmiany Bluecrop, bez uszkodzeń, zbierano ręcznie i przechowywano w chłodni z kontrolowaną atmosferą (8 wariantów) o zróżnicowanym składzie gazów CO₂ : O₂ (12:1,5; 12:3; 12:6; 12:12 i 18:1,5; 18:3; 18:6; 18:12) oraz w chłodni zwykłej przez okres 8 tygodni, w temp. 0°C. Rozdział antocyjanów wykonano przy użyciu techniki HPLC. W borówkach zidentyfikowano 14 związków z grupy antocyjanów, tj. delfinidyno-3-glukozyd, delfinidyno-3-galaktozyd, delfinidyno-3-arabinozyd, cyjanidyno-3-glukozyd, cyjanidyno-3-galaktozyd, cyjanidyno-3-arabinozyd, peonidyno-3-glukozyd, peonidyno-3-galaktozyd, petunidyno-3-glukozyd, petunidyno-3-galaktozyd, petunidyno-3-arabinozyd, malwidyno-3-glukozyd, malwidyno-3-galaktozyd, malwidyno-3-arabinozyd. Borówki przechowywane w warunkach KA odznaczały się istotnie wyższą zawartością antocyjanów ogółem niż owoce przechowywane w chłodni zwykłej. Wraz z wydłużaniem okresu przechowywania zawartość antocyjanów wykazywała tendencję malejącą. Zmiany aktywności przeciwutleniającej borówek wykazały dużą zależność z zawartością antocyjanów ogółem.

Słowa kluczowe: borówka wysoka, antocyjany, HPLC, aktywność przeciwutleniająca

Wstęp

Właściwości prozdrowotne owoców wiążą się w dużej mierze z zawartością związków przeciwutleniających, które wspomagają naturalne mechanizmy obronne organizmu człowieka. Bogatym źródłem przeciwutleniaczy są owoce jagodowe, a zwłaszcza owoce borówki wysokiej, które zawierają dużo antocyjanów. Zawartość przeciwutleniaczy w borówkach zależy od odmiany, która w znacznym stopniu może być modyfikowana przez warunki środowiskowe. Häkkinen i wsp. [8] oraz Ehlenfeldt i Prior [4] stwierdzili wzrost zawartości antocyjanów w trakcie przechowywania borówek, przy czym tempo tego procesu zależało od stanu fizjologicznego owoców oraz warunków ich przechowywania. Wzrost zawartości antocyjanów do 14. dnia

przechowywania w warunkach chłodni zwykłej obserwowali Zheng i wsp. [14], zaś Forney i wsp. [5] podają, że stężenie dwutlenku węgla powyżej 15%, powoduje utratę barwy skórki borówek. Aktywność przeciwutleniająca owoców borówki wysokiej waha się w zakresie od 17,0 do 42,3 $\mu\text{moli Troloxu} \cdot \text{g}^{-1}$ [11]. W literaturze podkreślany jest także istotny związek między aktywnością przeciwutleniającą owoców a zawartością w nich polifenoli, a szczególnie antocyjanów [2].

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu składu gazowego atmosfery chłodni i okresu przechowywania owoców borówki wysokiej odmiany Bluecrop na zawartość antocyjanów oraz ich aktywność przeciwutleniającą.

Materiał i metody badań

Materiałem doświadczalnym były owoce borówki wysokiej (*Vaccinium corymbosum* L.) odmiany Bluecrop pochodzące z pola doświadczalnego Katedry Sadownictwa SGGW położonej we wsi Błonie, gmina Prażmów k. Piaseczna. Badania przeprowadzono w latach 2002-2003. Owoce zbierano w stadium dojrzałości konsumpcyjnej i przechowywano w chłodni z kontrolowaną atmosferą (KA) przez 8 tygodni w temp. 0°C i wilgotności względnej powietrza ok. 95%. Czynnikiem zmiennym był skład gazowy atmosfery chłodni. Borówki przechowywano w ośmiu wariantach składu gazów CO₂:O₂ – 12:1,5, 12:3, 12:6, 12:12, 18:1,5, 18:3, 18:6 i 18:12 oraz w atmosferze normalnej. Doświadczenie założono w czterech powtórzeniach. Próbę jednego powtórzenia stanowiło 0,5 kg owoców. Zawartość antocyjanów, rozdział barwników przy użyciu techniki HPLC oraz aktywność przeciwutleniającą borówek oznaczano pięciokrotnie, tj. bezpośrednio po zbiorze owoców oraz w odstępach 2-tygodniowych podczas ich przechowywania. Zawartość antocyjanów ogółem oznaczano spektrofotometrycznie metodą Fuleki i Francis [6], polegającą na określeniu różnicy absorbancji roztworów o pH 1,0 i 4,5 przy długości fali 520 nm. Wyniki podano w przeliczeniu na chlorek cyjanidyny. Analizę antocyjanów techniką HPLC prowadzono według metody Kalt i wsp. [9]. Homogenizat owocowy ekstrahowano z 25 ml mieszaniny (aceton : metanol : woda = 35 : 35 : 30) zakwaszonej 1 ml HCl o stężeniu 36%. Następnie roztwór sączono, a klarowny przesącz odparowywano pod próżnią w temp. 40°C do odparowania acetonu i metanolu. Pozostały roztwór przelewano do kolby o poj. 25 ml, uzupełniano wodą destylowaną i наносzono na szczyt kolumny Sep-Pak[®] Plus C18 (Waters). Antocyjany wyflukiwano przy użyciu 70% metanolu, a uzyskaną próbkę oczyszczano na filtrze 0,45 μm Millex[®]-HV (Millipore). Analizę rozdziału i zawartości antocyjanów prowadzono wykorzystując chromatograf cieczowy firmy PerkinElmer serii 200 z detektorem Diode Array Detektor (DAD). Rozdział prowadzono z zastosowaniem kolumny Spheri-5 RP-18, 5 μ , 220 x 4,6 mm (Brownlee Columns) przy przepływie 1 ml·min⁻¹. Temp. termostatowania kolumny wynosiła 22°C. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina woda (A) : kwas mrówkowy (B) : acetonitryl (C) o zmiennych parametrach gradientu

A i C. Identyfikacji antocyjanów dokonywano na podstawie danych literaturowych dotyczących identyfikacji antocyjanów [7, 14]. Zawartość antocyjanów podano w $\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ś.m. owoców jako ekwiwalent cyjanidyno-3-glukozy. W roku 2003 określano aktywność przeciwutleniającą według metody Saint Criq de Gaulejac i wsp. [12] z użyciem syntetycznego rodnika DPPH (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyna, Sigma). Aktywność przeciwutleniającą obliczano na podstawie pomiarów absorbancji próby właściwej (ekstrakt z owoców + DPPH) wykonywanych po 20 min przy $\lambda = 517 \text{ nm}$ w stosunku do próby kontrolnej ($\text{H}_2\text{O} + \text{DPPH}$). Wyniki podano w procentach.

Wyniki opracowano statystycznie metodą dwuczynnikowej analizy wariancji. Do oceny istotności różnic między wartościami średnimi użyto testu Newmana-Keulsa, przyjmując poziom istotności $\alpha = 0,05$. Natomiast w celu zobrazowania wpływu dwutlenku węgla i tlenu przeprowadzono trójczynnikową analizę wariancji. Dodatkowo przeprowadzono analizę metodą kontrastów w obrębie grup, które podzielono na kontrolowaną atmosferę i chłodnię zwykłą.

Wyniki i dyskusja

Zawartość antocyjanów w owocach zależała zarówno od warunków, w jakich przechowywano borówki, jak i od okresu przechowywania. Po dwóch tygodniach przechowywania, w porównaniu z analizami prowadzonymi bezpośrednio po zbiorze, stwierdzono wzrost zawartości antocyjanów w owocach. W kolejnych terminach analiz obserwowano systematyczne zmniejszanie zawartości barwników w materiale doświadczalnym. Mimo, że warunki KA zawsze sprzyjały wyższej zawartości antocyjanów w owocach niż warunki chłodni zwykłej, to tempo spadku tego wskaźnika, rozpatrywane w czasie, było podobne w obu technologiach przechowywania (tab. 1). Basiouny i Chen [1] oraz Kalt i McDonald [10] odnotowali wzrost zawartości antocyjanów w trakcie przechowywania borówek. Prior i wsp. [11] oraz Häkkinen i wsp. [8] zwracają uwagę, że proces ten zależy od stanu fizjologicznego owoców oraz warunków przechowywania. W niniejszej pracy, w obu latach badań, wyższą zawartością tych barwników charakteryzowały się borówki z kontrolowanej atmosfery niż z chłodni zwykłej. Natomiast spośród ośmiu wariantów KA istotnie najwyższe wartości tego wskaźnika w roku 2002 stwierdzono w owocach po przechowywaniu w atmosferach o proporcji $\text{CO}_2:\text{O}_2$ równej 18:1,5 i 12:1,5, zaś w roku 2003 – 12:1,5, 18:1,5, 12:3 i 18:3 (tab. 2).

W doświadczeniu nie stwierdzono współdziałania dwutlenku węgla i tlenu na zawartość antocyjanów ogółem. Zawartość antocyjanów zależała w niewielkim stopniu od stężenia CO_2 ; wpływ taki udowodniono jedynie w roku 2002. W przypadku tego wskaźnika kluczowe znaczenie miało stężenie tlenu. Najwyższą zawartość antocyjanów stwierdzano zawsze w owocach przechowywanych w atmosferze zawierającej 1,5% tlenu (tab. 3). Uzyskane wyniki badań są potwierdzeniem obserwacji Stewarda i wsp. [13] oraz Connora i wsp. [2]. Natomiast odmiennego

zdania są Forney i wsp. [5], którzy uważają, że dwutlenek węgla w stężeniu powyżej 15% sprzyja utracie barwy skórki borówek w czasie przechowywania.

Tabela 1

Zawartość antocyjanów ogółem w owocach borówki wysokiej zależnie od warunków i okresu przechowywania [$\text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ ś.m.].

Total anthocyanin content in high bush blueberries fruit in relation to conditions and period of storage [$\text{mg} \cdot 100^{-1}$ f.wt.].

Okres przechowywania [tygodnie] Time of storage [weeks]	2002		2003	
	Chłodnia zwykła Common cold storage	KA CA	Chłodnia zwykła Common cold storage	KA CA
Po zbiorze Harvest	184		175	
2	199 a B	215 b B	186 a B	209 b C
4	182 a B	210 b B	173 a B	187 b B
6	143 a A	171 b A	170 a B	184 b B
8	136 a A	166 b A	140 a A	153 b A

Objaśnienie: / Explanation:

Wartości średnie oznaczone tą samą małą literą w wierszach oraz dużą literą w kolumnach nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha=0,05$ wg testu Newmana-Keulsa / Mean values followed by the same small letter in line or capital letter in column do not differ statistically significantly ($\alpha=0,05$) according to Newman-Keuls test.

Stosując technikę HPLC do rozdzielu barwników, w doświadczeniu zidentyfikowano 14 związków barwnych z grupy antocyjanów. Analiza wariancji metodą kontrastów wykazała istotnie wyższe zawartości wszystkich analizowanych związków z grupy antocyjanów w borówkach przechowywanych w warunkach kontrolowanej atmosfery niż w chłodni zwykłej. Zależność tę notowano w każdym terminie analiz. Porównania prowadzone między poszczególnymi składami gazowymi w obrębie kontrolowanej atmosfery wykazały, że istotnie najwyższą zawartość związków z grupy antocyjanów oznaczono w owocach przechowywanych w dwóch wariantach $\text{CO}_2:\text{O}_2$, tj. 12:1,5 i 18:1,5, niezależnie od roku badań (tab. 2).

Tabela 2

Zawartość poszczególnych antocyjanów w owocach borówki wysokiej zależnie od warunków przechowywania; średnio z różnych okresów przechowywania [mg·100 g⁻¹ ś.m.].

Content of individual anthocyanins compounds in high bush blueberries fruit depending on storage conditions; mean for different storage periods [mg·100 g⁻¹ f.wt.].

Antocyjany Anthocyanin	Rok Year	KA (CO ₂ :O ₂) / CA (CO ₂ :O ₂)								Chłodnia zwykła Common cold storage
		12:1,5	12:3	12:6	12:12	18:1,5	18:3	18:6	18:12	
Antocyjany ogółem Total anthocyanin	2002	206 ef	192 cd	181 ab	172 a	211 f	198 de	187 bc	176 a	
	\bar{X}	190 b								165 a
	2003	193 d	186 cd	181 abc	176 ab	191 cd	186 cd	179 ab	173 a	
	\bar{X}	183 b								167 a
delfinidyno -3- galaktozyd	2002	10,3 ef	9,6 cd	9,1 ab	8,7 a	10,6 f	10,0 de	9,4 bc	8,8 a	
	\bar{X}	9,6 b								8,3 a
	2003	9,6 d	9,2 bcd	9,0 abc	8,8 ab	9,5 cd	9,2 cd	8,9 ab	8,6 a	
	średnio	9,1 b								8,3 a
delfinidyno -3- glukozyd	2002	5,5 ef	5,1 cd	4,8 ab	4,6 a	5,7 f	5,4 de	5,0 bc	4,7 a	
	\bar{X}	5,1 b								4,4 a
	2003	4,9 d	4,7 bcd	4,6 abc	4,5 ab	4,8 cd	4,7 cd	4,5 ab	4,4 a	
	\bar{X}	4,7 b								4,9 a
delfinidyno -3- arabinozyd	2002	10,7 ef	10,0 cd	9,5 ab	9,0 a	11,0 f	10,3de	9,8 bc	9,2 a	
	\bar{X}	9,9 b								8,6 a
	2003	9,8 d	9,5 bcd	9,3 abc	9,0 ab	9,7 cd	9,5 cd	9,1 ab	8,9 a	
	\bar{X}	9,3 b								8,5 a
petunidyno -3- galaktozyd	2002	5,8 de	5,5 bc	5,2 ab	5,0 a	5,9 e	5,6 cd	5,3 bc	5,0 a	
	\bar{X}	5,4 b								4,8 a
	2003	6,6 d	6,4 bcd	6,2 abc	6,1 ab	6,6 cd	6,4 bcd	6,2 ab	6,0 a	
	\bar{X}	6,3 b								5,8 a
petunidyno -3- glukozyd	2002	4,8 de	4,6 bc	4,4 ab	4,2 a	4,9 e	4,6 cd	4,4 ab	4,2 a	
	\bar{X}	4,5 b								4,0 a
	2003	5,3 d	5,1 bcd	5,0 abc	4,8 ab	5,2 cd	5,1 bc	4,9 ab	4,8 a	
	\bar{X}	5,7 b								4,6 a
petunidyno -3- arabinozyd	2002	4,6 de	4,4 bc	4,2 ab	4,0 a	4,7 e	4,5 cd	4,3 ab	4,0 a	
	\bar{X}	4,3 b								3,8 a
	2003	5,7 c	5,5 bc	5,4 abc	5,2 ab	5,7 c	5,5 bc	5,3 ab	5,1 a	
	\bar{X}	5,4 b								5,0 a

c.d. Tab. 2

malwidyno -3- galaktozyd	2002	20,6 de	19,4 bc	18,3 ab	17,6 a	21,0 e	19,9 cd	18,9 b	17,8 a	
	\bar{X}	19,2 b								16,9 a

	2003	20,9 d	20,1 bc	19,6 ab	19,1 ab	20,7 cd	20,1 bc	19,4 a	18,7 a	
	\bar{X}	19,8 b								17,8 a
malwidyno- -3- glukozyd	2002	12,1 de	11,5 bc	10,9 ab	10,5 a	12,3 e	11,6 cd	11,1 ab	10,5 a	
	\bar{X}	11,3 b								10,0 a
	2003	10,4 d	10,0 bc	9,8 abc	9,5 ab	10,3 cd	10,0 bc	9,7 ab	9,4 a	
	\bar{X}	9,9 b								8,8 a
malwidyno- -3- arabinozyd	2002	20,0 de	18,8 bc	17,8 ab	17,1 a	20,4 e	19,3 cd	18,3 b	17,3 a	
	\bar{X}	18,6 b								16,4 a
	2003	20,9 d	20,1 bc	19,6 ab	19,1 ab	20,7 cd	20,1 bc	19,4 a	18,7 a	
	\bar{X}	19,8 b								17,6 a

Objaśnienie: / Explanation:

Wartości średnie oznaczone tą samą literą w wierszach nie różnią się statystycznie istotnie przy $\alpha=0,05$ wg testu Newmana-Keulsa / means in line followed by the same letter do not differ statistically significantly ($\alpha=0,05$) according to Newman-Keuls test.

Tabela 3

Zawartość antocyjanów ogółem w owocach borówki wysokiej zależy od stężenia tlenu i dwutlenku węgla w KA; średnio z różnych okresów przechowywania [$\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ ś.m.].

Total anthocyanin content in high bush blueberries fruit in relation to oxygen and carbon dioxide concentration in CA; mean for different storage periods [$\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ f.wt.].

CO ₂ / O ₂	2002			2003		
	12%	18%	\bar{X}	12%	18%	\bar{X}
1,5%	206 a C	211 a D	208 C	193 a B	191 a B	192 C
3%	192 a B	198 a C	195 B	186 a AB	186 a B	186 B
6%	181 a A	187 a B	184 A	181 a A	179 a AB	180 A
12%	172 a A	176 a A	174 A	176 a A	173 a A	174 A
\bar{X}	187 a	192 b	-	184 a	182 a	-

Objaśnienie jak w tab. 1. / Explanation as in Tab. 1.

Następnie oceniano, czy dodatni wpływ warunków KA na zawartość poszczególnych barwników antocyjanowych zależy zarówno od stężenia CO₂ jak i O₂, czy może któryś z tych komponentów atmosfery odgrywa rolę nadrzędną. Stwierdzono, że oddziaływanie dwutlenku węgla na zawartość antocyjanów było sporadyczne. Wpływ taki udowodniono wyłącznie w roku 2002 w przypadku czterech spośród czternastu analizowanych związków. Wówczas oznaczono wyższą zawartość delfinidyno-3-galaktozydu, delfinidyno-3-arabinozydu, malwidyno-3-galaktozydu i malwidyno-3-arabinozydu w owocach przechowywanych w atmosferze zawierającej 18% CO₂. Czynnikiem, który wywierał istotny wpływ na zawartość związków z tej

grupy było stężenie tlenu. W tym przypadku stwierdzono, że owoce przechowywane w atmosferze niskotlenowej (1,5% O₂), niezależnie od poziomu dwutlenku węgla, charakteryzowały się zawsze największą zawartością barwników w skórce (tab. 4).

Tabela 4

Zawartość poszczególnych antocyjanów w owocach borówki wysokiej zależnie od stężenia tlenu i dwutlenku węgla w KA; średnio z różnych okresów przechowywania [mg·100 g⁻¹ ś.m.].

Some individual anthocyanins compounds in high bush blueberries fruit in relation to oxygen and carbon dioxide concentration in CA; mean for different storage periods [mg·100 g⁻¹ f.wt.]

Antocyjany Anthocyanin	CO ₂ O ₂	2002			2003		
		12%	18%	\bar{X}	12%	18%	\bar{X}
delfinidyno- 3-galaktozyd	1,5%	10,33 a C	10,57 a C	10,45 D	9,67 a B	9,55 a B	9,61 C
	3%	9,65 a B	9,95 a B	9,80 C	9,29 a	9,29 a B	9,29 BC
	6%	9,09 a A	9,38 a A	9,24 B	9,04 a AB	8,93 a AB	8,99 AB
	12%	8,65 a A	8,80 a A	8,72 A	8,80 a A	8,65 a A	8,72 A
	\bar{X}	9,43 a	9,68 b	-	9,20 a	9,10 a	-
delfinidyno- 3-glukozyd	1,5%	5,55 a C	5,68 a D	5,61 D	4,94 a B	4,89 a B	4,92 C
	3%	5,19 a B	5,34 a C	5,27 C	4,77 a AB	4,76 a AB	4,77 BC
	6%	4,89 a AB	5,05 a B	4,97 B	4,66 a A	4,59 a A	4,62 AB
	12%	4,65 a A	4,73 a A	4,69 A	4,52 a A	4,45 a A	4,48 A
	\bar{X}	5,07 a	5,20 a	-	4,72 a	4,67 a	-
delfinidyno- 3-arabinozyd	1,5%	10,79 a C	11,04 a D	10,91 D	9,88 a B	9,78 a B	9,83 C
	3%	10,09 a B	10,39 a C	10,24 C	9,54 a AB	9,52 a AB	9,53 BC
	6%	9,51 a A	9,81 a B	9,66 B	9,31 a A	9,18 a A	9,25 AB
	12%	9,06 a A	9,21 a A	9,13 A	9,03 a A	8,90 a A	8,97 A
	\bar{X}	9,86 a	10,11 b	-	9,44 a	9,35 a	-
petunidyno- 3-galaktozyd	1,5%	5,83 a C	5,92 a C	5,88 D	6,67 a B	6,60 a B	6,63 C
	3%	5,52 a B	5,61 a B	5,56 C	6,44 a AB	6,43 a B	6,43 BC
	6%	5,28 a AB	5,36 a B	5,32 B	6,29 a A	6,20 a AB	6,24 AB
	12%	5,06 a A	5,07 a A	5,06 A	6,10 a A	6,01 a A	6,05 A
	\bar{X}	5,42 a	5,49 a	-	6,37 a	6,31 a	-
petunidyno- 3-glukozyd	1,5%	4,86 a C	4,93 a C	4,90 D	5,33 a B	5,28 a B	5,31 C
	3%	4,60 a B	4,67 a B	4,64 C	5,15 a AB	5,14 a B	5,15 BC
	6%	4,40 a AB	4,46 a B	4,43 B	5,03 a A	4,96 a AB	5,00 AB
	12%	4,22 a A	4,22 a A	4,22 A	4,88 a A	4,81 a A	4,84 A
	\bar{X}	4,52 a	4,57 a	-	5,10 a	5,05 a	-

c.d. Tab. 4

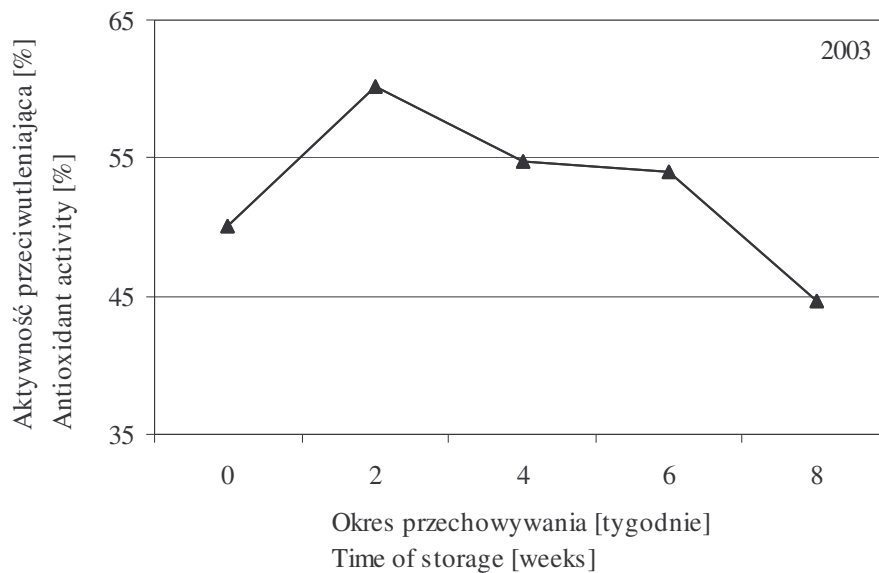
petuni- dyno- 3- arabin- ozyd	1,5%	4,68 a C	4,75 a C	4,72 D	5,75 a B	5,70 a B	5,72 C
	3%	4,43 a B	4,50 a B	4,47 C	5,56 a AB	5,55 a B	5,55 BC

	6%	4,24 a AB	4,30 a B	4,27 B	5,43 a A	5,35 a AB	5,39 AB
	12%	4,07 a A	4,07 a A	4,07 A	5,26 a A	5,19 a A	5,23 A
	\bar{X}	4,35 a	4,40 a	-	5,50 a	5,45 a	-
malvidyno- 3-galaktozyd	1,5%	20,62 a C	21,05 a D	20,83 D	20,98 a B	20,72 a B	20,85 C
	3%	19,40 a B	19,91 a C	19,66 C	20,18 a AB	20,18 a B	20,18 BC
	6%	18,39 a A	18,92 a B	18,65 B	19,64 a A	19,41 a AB	19,53 AB
	12%	17,67 a A	17,87 a A	17,77 A	19,11 a A	18,79 a A	18,95 A
	\bar{X}	19,02 a	19,44 b	-	19,98 a	19,77 a	-
malvidyno- 3-glukozyd	1,5%	12,16 a C	12,35 a C	12,26 D	10,49 a B	10,36 a B	10,42 C
	3%	11,50 a B	11,68 a B	11,59 C	10,09 a AB	10,09 a B	10,09 BC
	6%	10,98 a AB	11,16 a B	11,07 B	9,82 a A	9,70 a AB	9,76 AB
	12%	10,52 a A	10,53 a A	10,53 A	9,56 a A	9,40 a A	9,48 A
	\bar{X}	11,29 a	11,43 a	-	9,99 a	9,89 a	-
malvidyno- 3-arabinozyd	1,5%	20,02 a C	20,43 a D	20,23 D	20,99 a B	20,73 a B	20,86 C
	3%	18,84 a B	19,33 a C	19,08 C	20,18 a AB	20,18 a B	20,18 BC
	6%	17,85 a A	18,37 a B	18,11 B	19,64 a A	19,41 a AB	19,53 AB
	12%	17,16 a A	17,34 a A	17,25 A	19,11 a A	18,79 a A	18,95 A
	\bar{X}	18,47 a	18,87 b	-	19,98 a	19,78 a	-

Objaśnienie jak w tab. 1. / Explanation as in Tab. 1.

Ocena aktywności przeciwutleniającej borówek wykazała wzrost siły wiązania wolnych rodników DPPH po 2 tygodniach przechowywania owoców, jednak w kolejnych terminach analiz obserwowano istotne zmniejszenie wartości tego wskaźnika (rys. 1). Analiza statystyczna wyników metodą kontrastów wykazała istotnie wyższą aktywność przeciwutleniającą borówek przechowywanych w kontrolowanej atmosferze niż w chłodni zwykłej. Jednak wpływ składu gazowego atmosfery chłodni na aktywność przeciwutleniającą owoców okazał się statystycznie nieistotny (wyników nie przedstawiono). Stwierdzone w doświadczeniu zmiany aktywności przeciwutleniającej jagód wykazują zależność z zawartością antocyjanów ogółem. Uzyskane wyniki stanowią potwierdzenie badań Kalt i wsp. [9] oraz Connora i wsp. [3], którzy podają, że pojemność przeciwutleniającą owoców borówki wysokiej zależy w dużym stopniu od zawartości polifenoli, a zwłaszcza antocyjanów.

Podobnie, jak w przypadku antocyjanów, również aktywność przeciwutleniająca owoców nie zależała w sposób statystycznie istotny od stężenia dwutlenku węgla, natomiast wykazała taką zależność ze stężeniem tlenu. Owoce przechowywane w atmosferze o zawartości tlenu 1,5% wykazały istotnie wyższą aktywność przeciwutleniającą, zwłaszcza w porównaniu z borówkami, w których otoczeniu utrzymywano 12% tlenu (tab. 5).



Rys. 1. Wpływ okresu przechowywania na aktywność przeciwutleniającą owoców borówki wysokiej; średnio z różnych warunków przechowywania.

Fig. 1. Effect of time of storage on antioxidant activity blueberries fruit; mean for different storage conditions.

Tabela 5

Aktywność przeciwutleniająca owoców borówki wysokiej zależnie od stężenia tlenu i dwutlenku węgla w KA; średnio z różnych okresów przechowywania [%].

Antioxidant activity of high bush blueberries fruit depending on oxygen and carbon dioxide concentration in CA; mean for different storage periods.

		2003		
		12%	18%	\bar{x}
O ₂	CO ₂ 1,5%	55,3 a B	55,2 a B	55,3 B
	3%	53,9 a AB	54,4 a B	54,1 AB
	6%	53,1 a A	53,0 a AB	53,1 AB
	12%	52,4 a A	52,0 a A	52,2 A
	\bar{x}	53,6 a	53,6 a	

Objaśnienie jak w tab. 1. / Explanation as in Tab. 1.

Wnioski

1. Owoce borówki wysokiej przechowywane w chłodni z kontrolowaną atmosferą, zwłaszcza o niskiej zawartości tlenu (1,5 lub 3%), wyróżniają się wyższą zawartością antocyjanów oraz aktywnością wiązania wolnych rodników DPPH niż owoce z chłodni zwykłej
2. Ograniczenie zawartości tlenu w atmosferze chłodni jest głównym czynnikiem wpływającym na wysoką zawartość poszczególnych antocyjanów w owocach borówki wysokiej. Oddziaływanie dwutlenku węgla jest sporadyczne i dotyczy głównie związków z grupy delfinidyn i malwidyn.

Literatura

- [1] Basiouny F.M., Chen Y.: Effects of harvest date, maturity and storage intervals on postharvest quality of rabbiteye blueberries (*Vaccinium ashei* Reade). Proc. Fla. State Hort. Soc., 1988, **101**, 281-284.
- [2] Connor A.M., Luby J.J., Hancock J.F., Berkheimer M., Hanson E.J.: Changes in fruit antioxidant activity among blueberry cultivars during cold-temperature storage. J. Agric. Food Chem., 2002, **50**, 893-898.
- [3] Connor A.M., Luby J.J., Tong C.B.: Genotypic and environmental variation in antioxidant activity, total phenolic content and anthocyanin content among blueberry cultivars. J. Amer. Soc. Hort. Sci., 2002, **127**, 89-97.
- [4] Ehlenfeldt M.K., Prior R.L.: Oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and phenolic and anthocyanin concentration in fruit and leaf tissues of highbush blueberry. J. Agric. Food Chem., 2001, **49**, 2222-2227.
- [5] Forney C.F., Neily W.G., Kumudini U.K.G.N.: Controlled atmosphere storage of highbush blueberries in Nova Scotia., 2002, http://www.nsac.ns.ca/conferences/nabrew/abstracts_p.htm.
- [6] Fuleki T., Francis F.J.: Quantitative methods for anthocyanins. J. Food Sci., 1968, **33**, 72.
- [7] Gao L., Mazza G.: Quantitation and distribution of simple and acylated anthocyanins and other phenolic in blueberries. J. Food Sci., 1994, **57**, 1057-1059.
- [8] Häkkinen S.H., Kärenlampi S.O., Mykkänen H.M., Törrönen A.R.: Influence of domestic processing and storage on flavonol content in berries. J. Agric. Food Chem., 2000, **48**, 2960-2965.
- [9] Kalt W., Forney C.F., Martin A., Prior R.L.: Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruit. J. Agric. Food Chem., 1999, **47**, 4638-4644.
- [10] Kalt W., McDonald J.E.: Chemical composition of lowbush blueberry cultivars. J. Amer. Soc. Hort. Sci., 1996, **121**, 142-146.
- [11] Prior R.L., Cao G., Martin A., Sofic E., McEwen J., O'Brien C., Lischner N., Ehlenfeldt 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.
- [12] Saint Crieg de Gaulejac N., Provost C., Viras N.: Comparative study of polyphenol scavenging activities assessed by different methods. J. Agric. Food Chem., 1999, **47** (2), 425-431.
- [13] Stewart D., Oparka J., Johnstone C., Iannetta P.P.M., Davies H.V.: Effect of modified packaging (MAP) on soft fruit quality. In: Ann. Rep. Scottish Res. Institute for 1999. Scottish Crop Research Institute Invergowrie, Dundee, Scotland, 1999, s. 119-124.

- [14] Zheng Y., Wang C.Y., Wang S.Y., Zheng W.: Effect of high-oxygen atmospheres on blueberry phenolics, anthocyanins and antioxidant capacity. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 7162-7169.

EFFECTS OF STORAGE CONDITION ON ANTHOCYANIN CONTENT AND ANTIOXIDATIVE ACTIVITY IN HIGHBUSH BLUEBERRIES FRUIT

S u m m a r y

Mature 'Bluecrop' berries, with no visible damage on the fruit surface, were picked by hand and placed in CA consisting of 8 different CO₂:O₂ concentrations (12:1.5, 12:3, 12:6, 12:12 and 18:1.5, 18:3, 18:6, 18:12) and in common cold storage for 8 weeks at 0°C. HPLC was used to separate and determine individual anthocyanins compounds in blueberry fruit. Bluecrop blueberries contained 14 anthocyanins: delphinidin-3-glucoside, delphinidin-3-galactoside, delphinidin-3-arabinoside, cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-arabinoside, peonidin-3-glucoside, peonidin-3-galactoside, petunidin-3-glucoside, petunidin-3-galactoside, petunidin-3-arabinoside, malvidin-3-glucoside, malvidin-3-galactoside, malvidin-3-arabinoside. Higher contents of those pigments were observed in fruits stored in CA, especially in atmospheres of lower oxygen contents than in common cold storage. During successive dates of analysis the contents of those components decreased. Changes in the antioxidative activity of berries showed a high similarity with the total anthocyanin content.

Key words: high bush blueberries, anthocyanins, HPLC, antioxidant activity ☒