

MIROSLAWA TELESZKO, ANETA WOJDYŁO, JAN OSZMIAŃSKI

ZAWARTOŚĆ KWASU ELAGOWEGO I SPOLIMERYZOWANYCH PROANTOCYJANIDYN W PSEUDOOWOCACH WYBRANYCH GATUNKÓW RÓŻ

Streszczenie

Kwas elagowy (KE) występuje w niektórych roślinach w postaci wolnej, glikozydowej i estrowej. W formie estrowej znajduje się w taninach hydrolizujących, do których należą elagotanniny (ET) i galotaniny. Oprócz tanin hydrolizujących w surowcach roślinnych występują także proantocyjanidyny (inaczej taniny skondensowane lub niehydrolizujące). Wymienione związki znane są ze swoich prozdrowotnych właściwości. Wartościowym źródłem tanin, zwłaszcza hydrolizujących, są przede wszystkim owoce granatowca oraz maliny. Znaczne ich ilości występują także w pseudoowocach róż.

Celem pracy było oznaczenie całkowitej zawartości kwasu elagowego i spolimeryzowanych proantocyjanidyn w pseudoowocach 3 gatunków róż: *Rosa rugosa* (nieodmianowa oraz odmiany 'Płowid'), *Rosa canina* oraz *Rosa pomifera* (odmiana 'Karpatia'). Całkowitą zawartość KE w roztworach po hydrolizie oraz zawartość polimerów proantocyjanidyn oznaczono z wykorzystaniem ultrasprawnej chromatografii cieczowej (UPLC).

Stwierdzono, że badane surowce stanowiły wartościowe źródło skondensowanych i hydrolizujących tanin. Więcej kwasu elagowego zawierały gatunki róż pospolicie występujących na obszarze Polski, tj. róża pomarszczona - *Rosa rugosa* (1247,3 µg/g s.m.) oraz *Rosa canina* (1035,5 µg/g s.m.) niż róże hodowlane, w tym odmiana 'Płowid' (403,1 µg/g s.m.). Najwięcej polimerów proantocyjanidyn oznaczono w pseudoowocach *Rosa rugosa* 'Płowid' (44716,98 µg/g s.m.), najmniej zaś w róży dzikiej (*Rosa canina*) - 21221,59 µg/g s.m.

Słowa kluczowe: róża, taniny, kwas elagowy, polimery proantocyjanidyn

Wprowadzenie

Kwasy fenolowe (KF) są jedną z podklas polifenoli, stanowiących liczną grupę wtórnych metabolitów roślinnych. Ze względu na budowę wyróżnia się hydroksylowe pochodne kwasu benzoowego i cynamonowego [43]. W zmiennych ilościach znajdują się praktycznie we wszystkich produktach roślinnych (warzywa, owoce, ziarna zbóż)

*Mgr inż. M. Teleszko, dr hab. inż. A. Wojdyło, prof. dr hab. J. Oszmiański, Katedra Technologii Owo-
ców, Warzyw i Zbóż, Wydz. Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy, ul. Chelmońskiego 37/41, 51-
630 Wrocław*

[28], kumulując się w różnych częściach anatomicznych: korzeniach, łodygach, liściach, a także nasionach [21, 36]. Zwykle kwasy fenolowe tworzą złożone, skoniugowane formy, powstałe na skutek procesów glikozylacji, metoksylacji, estryfikacji czy hydroksylacji enzymatycznej [31]. Łatwość kompleksowania się fenolokwasów z flavonoidami, strukturalnymi cząsteczkami komórek roślinnych (białka, ligniny, celuloza) czy innymi kwasami (np. maleinowym, winowym) decyduje o różnorodności tej grupy związków [32, 41].

W surowcach roślinnych najbardziej rozpowszechnione są pochodne kwasu cynamonowego, w tym kwas ferulowy, kawowy, *p*-kumarowy i synapinowy oraz ich estryfikowane bądź eteryfikowane koniugaty, m.in. kwas chlorogenowy [10, 44].

Zainteresowanie tą grupą związków polifenolowych wynika z szerokiego spektrum ich prozdrowotnego działania. Liczne badania przeprowadzone zarówno na modelach *in vitro*, jak i *in vivo* dowodzą wysokiej aktywności biologicznej fenolokwasów. Sotillo i Hadley [37] zaobserwowali zmniejszenie zawartości cholesterolu i triacylogliceroli w plazmie krwi i wątrobie szczurów na skutek podawania im kwasu chlorogenowego. Stwierdzono, że stężenie cholesterolu i TAG w plazmie (na czczo) zmniejszyło się odpowiednio o 44 i 58 %, zaś stężenie triacylogliceroli wątroby było zredukowane o 24 %. Z kolei Jung i wsp. [16] wykazali hipoglikemiczny efekt działania kwasu ferulowego. Zmniejszenie stężenia glukozy we krwi i zwiększenie stężenia insuliny w osoczu zaobserwowali u myszy z cukrzycą typu 2. po doustnym podawaniu tego kwasu przez 17 dni. Wykazali także znaczące obniżenie poziomu cholesterolu całkowitego i frakcji LDL w osoczu.

Wiele przykładów istotnej roli kwasu protokatechowego w profilaktyce chorób nowotworowych przytacza Szumiło [38]. Stosunkowo dobrze poznany jest również mechanizm przeciwzapalnego działania kwasów fenolowych [6, 9, 20].

Jednym z bardziej interesujących fenolokwasów jest kwas elagowy (KE). Związek ten jest dimerem kwasu galusowego [23], występuje przede wszystkim w owocach roślin z rodziny *Rosaceae*, m.in. w truskawkach i malinach [2, 11], krwawnicowatych (*Lythraceae*), zwłaszcza w granatowcu właściwym [24, 35, 42] oraz winogronach gatunku *muscadine* [22]. KE jest obecny w roślinach w postaci tanin hydrolizujących (tzw. elagotaniny – ET), stanowiących elementy strukturalne ścian komórkowych i błony komórkowej [39]. Kwas elagowy wykazuje m.in. właściwości przeciwnowotworowe dzięki temu, że może hamować podziały komórkowe oraz indukować apoptozę w komórkach rakowych [12, 25]. Zbadano i potwierdzono również jego działanie przeciwzapalne [4] i antyoksydacyjne [1].

Pozytywne wyniki badań nad efektywnością prozdrowotnego działania kwasu elagowego skłaniają do poszukiwania nowych, naturalnych źródeł tego cennego związku. Uwzględniając zasobność owoców w KE, na uwagę zasługują przede wszystkim róże owocowe. Zawarte w nich elagotaniny występują w dużych stężeniach,

a ich profil jest szeroko rozbudowany. Wśród ET, zidentyfikowanych m.in. w dzikiej róży, znajdują się monomeryczne i dimeryczne rugozyny (typu A, B, D, E) oraz tellimagrandyna I i II [8].

Oprócz tanin hydrolizujących w roślinach - w tym pseudoowocach rodzaju *Rosa* - występują proantocyjanidyny (inaczej taniny skondensowane lub niehydrolizujące). Związki te mają strukturę oligomeryczną lub polimeryczną. Przeważnie zbudowane są z cząsteczek flawan-3-oli, flawan-3,4-dioli lub ich mieszanin. Nie zawierają w swym szkielecie jednostek cukrowych, co odróżnia je od galo- i elagotanin [30]. Proantocyjanidyny wykazują wysoką aktywność biologiczną. Właściwości przeciwutleniające tych związków mogą być wykorzystywane w profilaktyce nowotworów, zarówno przewodu pokarmowego, jak i narządów wewnętrznych. Zapobiegają także utlenianiu frakcji LDL cholesterolu [34]. Farmakologiczna aktywność proantocyjanidyn jest stosunkowo dobrze poznana, szczególnie pod względem ich wpływu na układ sercowo-naczyniowy. Cos i wsp. [5] wykazali hamujące działanie na aktywację płytek krwi ekstraktu z nasion kakaowca, zasobnego w te związki. U osób przyjmujących preparat zaobserwowano supresję ADP lub epinefryny. Udowodniono także, że spożycie czekolady – cennego źródła proantocyjanidyn – powoduje podwyższenie poziomu prostacyklin i zmniejszenie stężenia leukotrienów we krwi [5].

Celem pracy było określenie całkowitej zawartości kwasu elagowego i spolimerizowanych proantocyjanidyn w 3 gatunkach róż: *Rosa rugosa* (nieodmianowa oraz odmiany 'Płowid'), *Rosa canina* oraz *Rosa pomifera* (odmiana 'Karpatia').

Material i metody badań

Material badawczy stanowiły zliofilizowane pseudoowoce 3 gatunków róży: *Rosa rugosa* (nieodmianowa oraz odmiany 'Płowid'), *Rosa canina* i *Rosa pomifera* odmiana 'Karpatia' (Instytut Ogrodnictwa, Skierniewice). Surowce zebrano w stadium dojrzałości konsumpcyjnej w sezonie 2009/2010.

Całkowitą zawartość kwasu elagowego w pseudoowocach róż oznaczano z wykorzystaniem ultrasprawnej chromatografii cieczowej UPLC (Waters, USA) w próbie liofilizowanego materialu, rozpuszczonego w roztworze gliceryny i kwasu trójfluorooctowego. Całkowitą zawartość kwasu w pseudoowocach róż wyrażono w $\mu\text{g KE/g}$ liofilizatu. W metodzie badawczej autorstwa Klimczak i Króla [19], uwzględniono modyfikację własną.

W celu przeprowadzenia hydrolizy kwasu elagowego związanego w formie glikozydów i estrów, do probówek z PET o pojemności 2,5 ml naważano po $\pm 0,03$ g liofilizatu owocowego, dodawano 1,5 ml 70 % roztworu glicerolu oraz 75 μl stężonego TFA. Mieszaninę reakcyjną sonifikowano (BAS, Polska) przez 15 min, a następnie wytrząsano w urządzeniu typu thermo shaker (BIOSAN, Łotwa) przez 6 h w temp. 95 °C. Po przeprowadzeniu hydrolizy próbki wirowano 5 min przy 15000 obr. (MPW,

Polska) i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o poj. 5 ml, uzupełniając 100 % metanolem o czystości HPLC. Tak przygotowane próbki poddawano sonifikacji przez 15 min i po ponownym wirowaniu podawano analizie chromatograficznej. Oznaczenie prowadzono techniką gradientową w odwróconym układzie faz z wykorzystaniem 4,5 % kwasu mrówkowego (A) oraz acetonitrylu (B), przy prędkości przepływu 0,45 ml/min w ciągu 7,5 min/próbkę. Rozdział prowadzono z użyciem kolumny Aquity BEH Shield C 18 (1,7 μm ; 2,1 \times 50 mm; Waters, USA) zgodnie z gradientem: 0 - 5,0 min z 1 do 25 % B; 5,0 - 5,50 min od 25-100 % B; 5,50-6,50 min -100 % B oraz od 6,5- 7,50 stabilizacja kolumny – 1 % B.

Zawartość polimerów proantocyjanidyn w pseudoowocach róż oznaczano metodą floroglucynolizy z wykorzystaniem ultrasprawnej chromatografii cieczowej UPLC (Waters, USA), wykorzystując metodę zaproponowaną przez Kennedy'ego [18]. Liofilizowane surowce naważano do probówek typu Eppendorf ($\pm 0,0400$ g), dodając kolejno 0,8 ml metanolewego roztworu floroglucynolu (75 g/l) i kwasu askorbinowego (15 g/l) oraz 0,4 ml metanolu zakwaszonego HCl (0,3 M). Fiolki z mieszaniną reakcyjną zamykano i wytrząsano w urządzeniu typu thermo shaker (BIOSAN, Łotwa) przez 30 min w temp. 50 °C. Reakcję zatrzymywano poprzez włożenie probówek po wytrząsaniu do łaźni wodnej o temp. 2 °C i dodaniu 0,6 ml buforu octanowego (0,2 M), po czym próbki wirowano natychmiast przez 10 min w temp. 4 °C przy 20000 obr. (MPW, Polska). Oznaczenie prowadzono techniką gradientową w odwróconym układzie faz z wykorzystaniem 2,5 % kwasu octowego (A) oraz acetonitrylu (B), przy przepływie 0,45 ml/min w ciągu 7,5 min/próbkę. Rozdział prowadzono z użyciem kolumny Aquity BEH Shield C 18 (1,7 μm ; 2,1 \times 50 mm; Waters, USA) zgodnie z gradientem: 0 - 2 min z 2 do 9 % B; 2 - 5 min od 9 - 60 % B; 5-7,50 min - stabilizacja kolumny – 2 % B. Analizę chromatograficzną prowadzono w temp. 4 °C. Detekcję z wykorzystaniem detektora fluorescencyjnego (Acquity TM, Waters, USA) prowadzono przy wzbudzeniu 278 nm i emisji 360 nm. Krzywą kalibracyjną sporządzono ze wzorców (+)-katechiny, (-)-epikatechiny i procyanidyny B2 (Extrasynthese, Francja).

Do statystycznego opracowania wyników (jednoczynnikowa analiza wariancji – test Duncana przy $p = 0,05$, odchylenie standardowe) wykorzystano program Statistica 9.0 (StatSoft Inc., USA).

Wyniki i dyskusja

Wyniki analizy zawartości kwasu elagowego i polimerów proantocyjanidyn w owocach róż zestawiono w tab. 1. oraz na rys. 1 - 2B. Identyfikacji kwasu elagowego w analizowanych próbkach (rys. 2B) dokonano, wykorzystując wzorzec kwasu elagowego oraz jego widmo UV (rys. 1 i 2A).

Tabela 1

Zawartość kwasu elagowego i polimerów proantocyjanidyn w pseudoowocach róż.
Ellagic acid and polymeric proanthocyanidins content in rose pseudofruits.

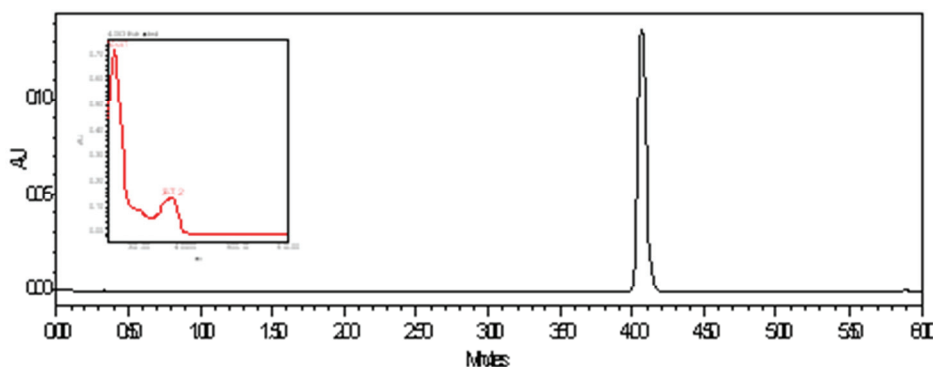
Gatunek/odmiana Species/cultivar	Kwas elagowy [$\mu\text{g/g s.m.}$] Ellagic acid [$\mu\text{g/g dw}$]	Polimery proantocyjanidyn [$\mu\text{g/g s.m.}$] Proanthocyanidin polymers [$\mu\text{g/g dw}$]
<i>Rosa canina</i>	1035,37 b \pm 2,18	21221,59 d \pm 3,00
<i>Rosa pomifera</i> 'Karpatia'	663,32 c \pm 0,80	29626,33 b \pm 2,80
<i>Rosa rugosa</i>	1247,36 a \pm 1,22	25620,26 c \pm 2,02
<i>Rosa rugosa</i> 'Płowid'	403,11 d \pm 0,20	44716,98 a \pm 3,60

Objaśnienie: / Explanatory note:

a – d - grupy jednorodne w analizie wariancji (test Duncana, $p = 0,05$, $n = 2$) / homogeneous groups in analysis of variance (Duncan test, $p = 0.05$, $n = 2$)

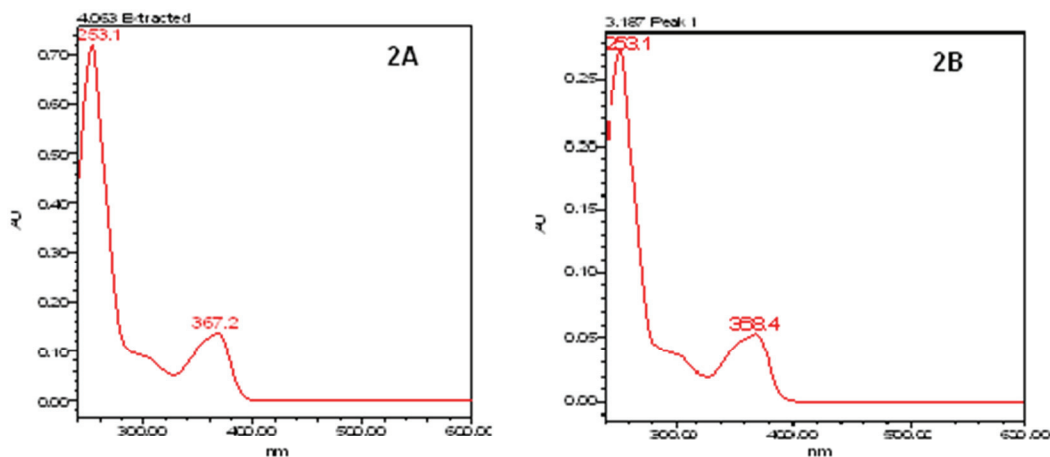
Zaobserwowano, że w obrębie poszczególnych gatunków rodzaju *Rosa* występowało duże zróżnicowanie pod względem zawartości badanych związków (tab. 1).

Najbardziej zasobne w KE były pseudoowoce pospolicie występującej na terenie Polski róży pomarszczonej - *Rosa rugosa* (1247,3 $\mu\text{g/g s.m.}$). Jednak zawartość fenolokwasu w wyselekcjonowanej z tego gatunku odmianie 'Płowid' wynosiła zaledwie 403,1 $\mu\text{g/g s.m.}$. Znaczne ilości związku oznaczono natomiast w pseudoowocach *Rosa canina*, czyli dzikiej róży (1035,5 $\mu\text{g/g s.m.}$). Całkowita zawartość kwasu elagowego w róży jabłkowej 'Karpatia' była mniejsza, kształtując się na poziomie 663,3 $\mu\text{g/g s.m.}$. Wyniki te znajdują potwierdzenie w literaturze. Jak podaje Nowak [26], ogólna zawartość KE w badanych przez nią pseudoowocach róż, zawierała się w zakresie od 487,2 (*Rosa tomentosa*) do 1461,2 $\mu\text{g/g s.m.}$ (*Rosa rugosa*).



Rys. 1. Chromatogram i widmo UV standardu kwasu elagowego (maksimum absorpcji przy $\lambda = 366$ nm).

Fig. 1. Chromatogram and UV-spectrum of ellagic acid standard (maximum absorbance, $\lambda = 366$ nm).



Rys. 2. Przykładowe widma UV kwasu elagowego przy $\lambda = 366$ nm: A - standard kwasu elagowego ($tr = 4,063$ min), B - *Rosa rugosa* ($tr = 3,187$ min).

Fig. 2. Examples of UV-spectrum of ellagic acid ($\lambda = 366$ nm): A - ellagic acid standard ($tr = 4.063$ min), B - *Rosa rugosa* ($tr = 3.187$ min); tr – stands for retention time of substance analyzed.

Porównując uzyskane wyniki z danymi przedstawianymi przez innych autorów stwierdzono, że mimo różnic zawartości KE w materiale badawczym, pseudoowoce róż można uznać za wartościowe źródło tego biologicznie aktywnego związku. Większość spożywanych na co dzień owoców nie jest nawet w 25 % tak zasobna w kwas elagowy, jak róża odmiany ‘Płowid’. Porównywalną ilość KE oznaczono tylko w owocach malin (ok. 1500 $\mu\text{g/g}$ sm) [3]. Banany zawierają około 20 μg KE w g s.m., mandarynki i gruszki 40 μg , jabłka i śliwki zaś przeciętnie 70 μg [40].

Odmienne przedstawiały się relacje pomiędzy zawartością spolimeryzowanych procyanidyn oznaczonych metodą floroglucynolizy a gatunkiem/odmianą róż. Pseudoowoce odmiany ‘Płowid’ wyselekcjonowanej z gatunku *Rosa rugosa*, mimo najmniejszej zawartości kwasu elagowego spośród analizowanych surowców, były najzastobniejsze w taniny niehydrolizujące o strukturze polimerów (44716,98 $\mu\text{g/g}$ s.m.). Dla porównania – w pseudoowocach dzikiej róży (*Rosa canina*), która zawartością KE ustępowała tylko róży pomarszczonej, oznaczono najmniej spolimeryzowanych procyanidyn (21221,59 $\mu\text{g/g}$ s.m.). Należy przy tym zwrócić uwagę nie tyle na proporcje pomiędzy zawartością oznaczanych związków, ile na to, że w jednym surowcu występują w tak wysokiej koncentracji obie formy tanin.

Duża zawartość polimerycznych form flawanoli jest cechą charakterystyczną wielu gatunków z rodziny różowatych, do której przynależy rodzaj *Rosa*. Jak podaje Oszmiański i wsp. [27], zawartość tanin skondensowanych w suszonych korzeniach roślin

z rodziny *Rosaceae*: kuklika zwisłego (*Geum rivale*), wiązówki bulwkowej (*Filipendula vulgaris*) i parzydła leśnego (*Aruncus silvester*) wynosiła od 10,5 do 15,7 g/kg s.m. Ilość proantocyjanidyn oznaczonych w pseudoowocach róż była zatem przeciętnie 2-krotnie większa w stosunku do badanych przez nich bylin. Należy przy tym podkreślić, że uzyskane wartości odnoszą się nie tylko do różnych części anatomicznych roślin, ale również surowców o innym przeznaczeniu użytkowym. Wiadomo, że taniny występują w największych stężeniach przede wszystkim w liściach, łodygach i niedojrzałych owocach [30]. Jak wykazano, do tej grupy zaliczyć można także pseudoowoce róż.

Róże owocowe nie mają większego znaczenia gospodarczego, mimo że są surowcem zasobnym w wiele związków korzystnie oddziałujących na ludzki organizm. Zawierają znaczne ilości witaminy C, więcej niż owoce czarnych porzeczek [7, 17], pektyn [29] i karotenoidów [13, 14]. Stanowią także znaczące źródło związków polifenolowych [15, 33], w tym (co udowodniono w niniejszej pracy) kwasu elagowego.

Niedostateczna ilość profesjonalnych plantacji oraz trudności w zbiorze i przerobie owoców róży tylko częściowo tłumaczą ich ograniczone wykorzystanie przemysłowe. Ze względu na swój potencjał prozdrowotny zasługują jednak w pełni na rozpropagowanie. Stanowiąc mogą bazę do komponowania produktów żywnościowych o dużej zawartości tanin, np. soków mętnych, przecierów, koktajli.

Wnioski

1. Pseudoowoce róż stanowią wartościowe źródło skondensowanych i hydrolizujących tanin.
2. Większą zawartością kwasu elagowego odznaczały się gatunki róż pospolicie występujących w Polsce, tj. róża pomarszczona – *Rosa rugosa* (1247,3 µg/g s.m.) oraz *Rosa canina* (1035,5 µg/g s.m.) niż róże hodowlane, w tym odmiana ‘Płowid’ (403,1 µg/g s.m.).
3. Najwięcej polimerów proantocyjanidyn oznaczono w pseudoowocach *Rosa rugosa* ‘Płowid’ (44716,98 µg/g s.m.), najmniej zaś w róży dzikiej (21221,59 µg/g s.m.).
4. W związku ze znaczną koncentracją kwasu elagowego i spolimeryzowanych proantocyjanidyn pseudoowoce róż mogłyby stanowić cenny surowiec do produkcji jedno- lub wieloskładnikowych prozdrowotnych przetworów, np. soków, przecierów czy koktajli owocowych.

Praca została wykonana w ramach projektu PO IG 01.01.02-00-061/09 „Nowa żywność bioaktywna o zaprogramowanych właściwościach prozdrowotnych”.

Literatura

- [1] Aiyer H.S., Vadhanam M.V., Stoyanova R., Caprio G.D., Clapper M.L., Gupta R.C.: Dietary berries and ellagic acid prevent oxidative DNA damage and modulate expression of DNA repair genes. *Int. J. Mol. Sci.*, 2008, **9**, 327-341.
- [2] Amakura Y., Okada M., Tsuji S., Tonogai Y.: High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits. *J. Chromat. A*, 2000, **896**, 87-93.
- [3] Bala I., Bhardwaj V., Harihan S., Kumar M.N.V.R.: Analytical methods for assay of ellagic acid and its solubility studies. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2006, **40**, 206-210.
- [4] Corbett S., Daniel J., Drayton R., Field M., Steinhardt R., Garrett N.: Evaluation of the anti-inflammatory effects of ellagic acid. *J. PeriAnesthesia Nursing*, 2010, **25** (4), 214-220.
- [5] Cos P., De Bruyne T., Hermans N., Apers S., Vanden Berghe D., Vlietinck A.J.: Proanthocyanidins in health care: current and new trends. *Curr. Med. Chem.*, 2004, **11**, 1345-1359.
- [6] da Cunha F.M., Duma D., Assreuy J., Buzzi F.C., Niero R., Campos M.M., Calixto J.B.: Caffeic acid derivatives: in vitro and in vivo anti-inflammatory properties. *Free Radic Res.*, 2004, **38** (11), 1241-53.
- [7] Ercisli S.: Chemical composition of fruits in some rose (*Rosa* spp.) species., *Food Chem.*, 2007, **104**, 1379-1384.
- [8] Fecka I.: Qualitative and quantitative determination of hydrolysable tannins and other polyphenols in herbal Products from meadowsweet and dog rose. *Phytochem. Anal.*, 2009, **20**, 177-190.
- [9] Fernandez M.A., Saenz M.T., Garcia M.D.: Anti-inflammatory activity in rats and mice of phenolic acids isolated from *Scrophularia frutescens*. *J. Pharmacy Pharmacol.*, 1998, **50** (10), 1183-1186.
- [10] Gawlik-Dziki U.: Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2004, **4** (41) S, 29-40.
- [11] Häkkinen S.H., Törrönen A.R.: Content of flavonols and selected phenolic acids in strawberries and *Vaccinium* species: influence of cultivar, cultivation site and technique. *Food Res. Int.*, 2000, **33**, 517-524.
- [12] Han D.H., Lee M.J., Kim J.H.: Antioxidant and apoptosis-inducing activities of ellagic acid. *Anti-cancer Research*, 2006, **26**, 3601-3606.
- [13] Hodisan T., Socaciu C., Ropan I., Neamtu G.: Carotenoid composition of *Rosa canina* fruits determined by thin-layer chromatography and high-performance liquid chromatography. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1997, **16**, 521-528.
- [14] Hornero-Mendez D., Minquez-Mosquera M.I.: Carotenoid pigments in *Rosa mosqueta* hips, an alternative carotenoid source for foods. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 825-828.
- [15] Hvattum E.: Determination of phenolic compounds in rose hip (*Rosa canina*) using liquid chromatography coupled to electrospray ionisation tandem mass spectrometry and diode- array. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2002, **16**, 655-662.
- [16] Jung E., Kim S., Hwang K., Ha T.Y.: Hypoglycemic effects of a phenolic acid fraction of rice bran and ferulic acid in C57BL/KsJ-db/db mice. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 9800-9804.
- [17] Kazaz S., Baydar H., Erbas S.: Variations in chemical compositions of *Rosa damascena* Mill. and *Rosa canina* L. fruits. *Czech J. Food Sci.*, 2009, **27** (3), 178-184.
- [18] Kennedy J.A., Hayasaka Y., Vidal S., Waters E.J., Jones G.P.: Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, **49**, 5348-5355.
- [19] Klimczak E., Król B.: Oznaczanie zawartości różnych form kwasu elagowego w ubocznych produktach przerobu truskawek. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, **4** (71), 81-94.

- [20] Koxsel O., Ozdulger A., Tamer L., Cinel L., Ercil M., Degirmenci U., Unlu S., Kanik A.: Effects of caffeic acid phenethyl ester on lipopolysaccharide-induced lung injury in rats. *Pulm. Pharmacol. Ther.*, 2006, **19**, 90-95.
- [21] Kolesnikov M.P., Gins V.K.: Phenolic substances in medicinal plants. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2001, **37** (4), 392-399.
- [22] Lee J-H., Talcott S.T.: Fruit maturity and juice extraction influences ellagic acid derivatives and other antioxidant polyphenolics in muscadine grapes. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 361-366.
- [23] Losso J.N., Bansode R.R., Trappey A., Bawadi H.A., Truax R.: *In vitro* anti-proliferative activities of ellagic acid. *J. Nutr. Biochem.*, 2004, **15**, 672-678.
- [24] Mousavinejad G., Emam-Djomeh Z., Rezaei K., Khodaparast M.H.H.: Identification and quantification of phenolic compounds and their effects on antioxidant activity in pomegranate juices of eight Iranian cultivars. *Food Chem.*, 2009, **115**, 1274-1278.
- [25] Narayanan B.A., Geoffroy O., Willingham M.C., Re G.G., Nixon D.W.: p53/p21(WAF1/CIP1) expression and its possible role in G1 arrest and apoptosis in ellagic acid treated cancer cells. *Cancer Lett.*, 1999, **136**, 215-221.
- [26] Nowak R.: Determination of ellagic acid in pseudofruits of some species of rose. *Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research*, 2006, **63** (4), 289-292.
- [27] Oszmiański J., Wojdyło A., Lamer-Zarawska E., Świader K.: Antioxidant tannins from *Rosaceae* plant roots. *Food Chem*, 2007, **100**, 579-583.
- [28] Pennington J.A.T.: Food composition databases for bioactive food components. *J. Food Comp. Anal.*, 2002, **15**, 419-434.
- [29] Pirone B.N., Ochoa M.R., Kessler A.G., De Michelis A.: Chemical characterization and evolution of ascorbic acid concentration during dehydration of rosehip (*Rosa eglanteria*) fruits. *Am. J. Food Technol.*, 2007, **2** (5), 377-387.
- [30] Pleszczyńska M., Szczodrak J.: Taniny i ich rozkład enzymatyczny, *Biotechnologia*, 2005, **1** (68), 152-165.
- [31] Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.: Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Sci.*, 1997, **2**(4), 152-159.
- [32] Robbins R.J.: Phenolic acids in foods: An overview of analytical methodology. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51** (10), 2866-2887.
- [33] Salminen J.P., Karonen M., Lempab K., Liimatainen J., Sinkkonen J., Lukkarinen M., Pihlaja K.: Characterisation of proanthocyanidin aglycones and glycosides from rose hips by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, and their rapid quantification together with vitamin C. *J. Chromat. A*, 2005, **1077**, 170-180.
- [34] Santos-Buelga C., Scalbert A.: Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *J. Sci. Food. Agric.*, 2000, **80**, 1094-1117.
- [35] Seeram N.P., Lee R., Heber D.: Bioavailability of ellagic acid in human plasma after consumption of ellagitannins from pomegranate (*Punica granatum* L.) juice. *Clinica Chimica Acta*, 2004, **348**, 63-68.
- [36] Skupień K., Kostrzewa-Nowak D., Oszmiański J., Tarasiuk J.: *In vitro* antileukaemic activity of extracts from chokeberry (*Aronia melanocarpa* [Michx] Elliott) and mulberry (*Morus alba* L.) leaves against sensitive and multidrug resistant HL60 cells. *Phytother. Res.*, 2008, **22**, 689-694.
- [37] Sotillo D.V.R., Hadley M.: Chlorogenic acid modifies plasma and liver concentrations of: cholesterol, triacylglycerol, and minerals in (fa/fa) Zucker rats. *J. Nutr. Biochem.*, 2002, **13**, 717-726.
- [38] Szumiło J.: Kwas protokatechowy w prewencji nowotworów., *Post. Hig. Med.. Dośw.*, 2005, **59**, 608- 615.
- [39] Vattem D.A., Shetty K.: Biological functionality of ellagic acid: a review. *J. Food Biochem.*, 2005, **29**, 234-266.

- [40] Williner M.R., Pirovani M.E., Güemez D.R.: Ellagic acid content in strawberries of different cultivars and ripening stages., *J. Sci. Food Agric.*, 2003, **83**, 842-845.
- [41] Würth K.: Untersuchung von Alterungsvorgängen phenolischer Inhaltsstoffe im Hinblick auf die Saftqualität und Festlegung des Mindesthaltbarkeitsdatums von roten Traubensäften (*Vitis Vinifera*) sowie Saft und Konzentrat der schwarzen Johannisbeere (*Ribes nigrum* L.) und der Aroniabeere (*Aronia melanocarpa*), Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur Verleihung des akademischen Grades "Doktor der Naturwissenschaften"- eingereichte Dissertation, 2007.
- [42] Yoshimura M., Watanabe Y., Kasai K., Yamakoshi J., Koga T.: Inhibitory effect of an ellagic acid-rich pomegranate extract on tyrosinase activity and ultraviolet - induced pigmentation. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2005, **69**(12), 2368-2373.
- [43] Zadernowski R., Naczek M., Nesterowicz J.: Phenolic amid profiles in some small berries. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 2118- 2124.
- [44] Zhao Z., Moghadasian M.H., Bioavailability of hydroxycinnamates: a brief review of *in vivo* and *in vitro* studies. *Phytochem. Rev.*, 2010, **9**, 133-145.

CONTENT OF ELLAGIC ACID AND POLYMERIZED PROANTHOCYANIDINS IN PSEUDO FRUITS OF SELECTED ROSE SPECIES

S u m m a r y

Ellagic acid (EA) occurs in some plants in its free form, as a glycoside or as an ester. As an ester it occurs in hydrolysable tannins, which include ellagitannins (ET) and gallotannins. On top of the hydrolyzable tannins, the plants also have proanthocyanidins (called proanthocyanidins or non-hydrolysable tannins). The compounds as named above are known for their health-promoting properties. Pomegranate fruits and raspberries are the main highly valuable source of tannins, especially of hydrolysable tannins. Pseudo fruits of rose also contain significant quantities thereof.

The objective of the present study was to determine the total content of ellagic acid and polymerized proanthocyanins (PP) in pseudo fruits of three rose species: *Rosa rugosa* (... and 'Plowid' cultivar), *Rosa canina*, and *Rosa pomifera* ('Karpatia' cultivar). The total EA content in the solutions after hydrolysis and the content of proanthocyanidin polymers were determined using an ultra performance liquid chromatography (UPLC).

It was found that the raw materials analyzed constituted a valuable source of condensed and hydrolysable tannins. Higher amounts of ellagic acid had the commonly occurring in Poland rose species, i.e. *Rosa rugosa* (Japanese rose) (1247.3 µg/g dm) and *Rosa canina* (1035.5 µg/g dm) compared to the cultivated roses including the 'Plowid' cultivar (403.1 µg/g dm). The highest content of proanthocyanidins was determined in the pseudo fruits of 'Plowid' cultivar of *Rosa rugosa* (44716.98 µg/g dm), whereas the lowest content in the wild rose (*Rosa canina*): 21221.59 µg/g dm.

Key words: rose, tannins, ellagic acid, proanthocyanidin polymers proanthocyanidin polymers, rose pseudo fruits ☒