

MAŁGORZATA RZĄCA, DOROTA WITROWA-RAJCHERT

AKTYWNOŚĆ PRZECIWRODNIKOWA ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH ZAWARTYCH W SUSZU JABŁKOWYM

Streszczenie

Celem pracy było określenie aktywności przeciwrodnikowej suszu jabłkowego otrzymanego metodą konwekcyjną i metodą wykorzystującą promieniowanie podczerwone oraz zbadanie zmian właściwości przeciwrodnikowych w czasie przechowywania suszy w zróżnicowanej temperaturze. Podczas suszenia konwekcyjnego aktywność przeciwrodnikowa jabłek osiągnęła około 70% aktywności surowca przed suszeniem, a w suszu promiennikowym nie stwierdzono statystycznie istotnych zmian aktywności przeciwutleniającej i zawartości polifenoli w stosunku do jabłek surowych. W czasie przechowywania następowało zmniejszenie aktywności przeciwrodnikowej i zawartości polifenoli. Większą szybkością zmian charakteryzował się susz promiennikowy, jednak osiągał on zdolność wygaszania wolnych rodników i zawartość polifenoli na poziomie przewyższającym odpowiednie wartości suszu konwekcyjnego. Przeprowadzone badania wykazały istnienie dodatniej korelacji pomiędzy aktywnością przeciwrodnikową i zawartością polifenoli.

Słowa kluczowe: aktywność przeciwrodnikowa, zawartość polifenoli, suszenie konwekcyjne, suszenie promiennikowe, przechowywanie

Wprowadzenie

Zawarte w surowcach roślinnych przeciwutleniacze mają prozdrowotne działanie na organizm człowieka. Brak związków przeciwutleniających w diecie prowadzi do zaburzeń w funkcjonowaniu organizmu. Badania biochemiczne wskazują, że za powstawanie chorób cywilizacyjnych, tj. miażdżycy, nowotworów, szybszego starzenia organizmu, zawałów serca, itd. odpowiedzialne są wolne rodniki oraz reaktywne produkty ich działania. Wolne rodniki mogą być wygaszane przez wewnątrzustrojowy mechanizm obrony enzymatycznej lub przez układ nieenzymatyczny, który tworzą m.in. witaminy, β -karoten, niektóre metale, tj. selen, mangan oraz związki polifenolowe [2, 5, 10, 11, 15, 16, 17, 18]. Niestety przetwarzanie żywności ma istotny wpływ na częściową lub całkowitą utratę właściwości przeciwutleniających produktów pochodzenia roślinnego. Aktywność

związków o charakterze przeciwutleniającym zależy również od techniki uprawy surowca, stadium rozwoju, rodzaju, odmiany surowca, czasu jego magazynowania oraz od części owocu [7, 9]. Przykładowo na skutek przetwarzania jabłek w celu otrzymania soku poziom flawonoidów i kwasu chlorogenowego w soku był zmniejszony, odpowiednio, do 3 i 50% w stosunku do surowca. Więcej przeciwutleniaczy zostało zachowanych w wytlókach niż w soku [16]. Zawartość, a tym samym aktywność, przeciwutleniaczy jest wyższa w epidermie i tkance położonej tuż pod nią niż w miąższu surowca [1, 7, 8, 15, 18]. Aktywność przeciwutleniająca jabłek ze skórką jest blisko o 100% wyższa niż owoców bez skórki [6]. W czasie produkcji skórki są najczęściej odrzucane, przez co tracone są cenne źródła związków fenolowych, a tym samym zostaje ich znacznie mniej w produkcie [18]. Suszenie jest jedną z metod przetwarzania owoców, w czasie której działanie wysokiej temperatury oraz usuwanie wody musi wpływać na obniżenie aktywności przeciwutleniającej. Informacje na temat właściwości antyoksydacyjnych suszonych produktów są stosunkowo nieliczne, szczególnie w stosunku do materiałów otrzymanych niekonwencjonalnymi metodami suszenia, do jakich można zaliczyć suszenie z wykorzystaniem promieniowania podczerwonego.

Celem pracy było określenie aktywności przeciwrodnikowej jabłek suszonych metodą konwekcyjną oraz przy zastosowaniu promieniowania podczerwonego oraz jej zmian w czasie 5-miesięcznego przechowywania suszy w trzech wartościach temperatury 4, 25 i 40°C.

Materiał i metody badań

Metody suszenia

Jabłka odmiany Idared krojono w plastry o średnicy 30 mm i grubości $2,5 \pm 0,5$ mm i poddawano suszeniu. Suszenie konwekcyjne prowadzono w suszarce laboratoryjnej w temp. powietrza 70°C. Natomiast suszenie promiennikowe odbywało się przy tak ustalonych parametrach, by temperatura materiału suszonego w podczerwieni była zbliżona do temperatury materiału suszonego konwekcyjnie (odległość lamp od powierzchni suszonego materiału 20 cm, przepływ powietrza równoległy do warstwy materiału o prędkości 1,2 - 1,4 m/s). Susze przechowywano w słoikach typu twist-off bez dostępu światła w temp. 4, 25 i 40°C przez 20 tygodni.

W materiale surowym oraz w suszu oznaczano zawartość suchej substancji zgodnie z PN-90/A-75101/03 [13].

Barwę materiału surowego i suszonego określano za pomocą chromometru typu CR-300 firmy Minolta. Mierzono współrzędne trójchromatyczne x, y oraz jasność Y.

Oznaczanie aktywności przeciwrodnikowej i zawartości polifenoli w materiale

Właściwości przeciwrodnikowe surowych jabłek i suszu oznaczano metodą polegającą na określeniu stopnia wygaszania wolnych rodników DPPH[•] przez przeciwutleniacze. W celu sporządzenia ekstraktu do analiz odważano 5 g

rozdrobionego miąższu surowych jabłek i dodawano 50 ml 80-procentowego etanolu. W przypadku suszu wielkość próbki potrzebną do analizy obliczano przy założeniu, że masa suchej substancji w suszu ma być równa masie suchej substancji zawartej w 5 g surowego jabłka. Do odważonego suszu dodawano taką ilość wody, aby sumaryczna masa wynosiła 5 g, a następnie 50 ml 80-procentowego etanolu. Próbę homogenizowano przez 10 min, a następnie gotowano pod przykryciem przez 15 min. Tak przygotowany roztwór sączono. W ekstrakcie oznaczano aktywność przeciwrodnikową zgodnie z metodyką podaną przez Brand-Williams i wsp. [3]. Pomiar polegał na określeniu absorbancji przy długości fali 515 nm sześciu roztworów zawierających taką samą objętość roztworu DPPH^{*} (2 ml), o stężeniu odpowiadającym absorbancji próby kontrolnej z zakresu 0,6-0,7 (próba kontrolna = 2 ml roztworu DPPH^{*} + 2 ml 80-procentowego etanolu), ale różne objętości ekstraktu w przedziale 0,02-0,20 ml. Na tej podstawie wykreślono zależność liniową pomiędzy objętością ekstraktu a stopniem wygaszania rodników DPPH^{*}. Z równania linii prostej obliczano objętość ekstraktu, powodującą 50-procentową redukcję rodników. Wartość tę przeliczano na masę suchej substancji, odpowiadającą danej objętości ekstraktu. Tak więc efektywność wygaszania wolnych rodników przez badane susze wyrażano w formie współczynnika IC₅₀, określającego masę suchej substancji suszu, potrzebną do 50-procentowej redukcji wolnych rodników DPPH^{*}.

Zawartość związków polifenolowych oznaczano metodą Folina-Ciocalteu'a [14], stosując jako wzorzec kwas chlorogenowy. Do analiz wykorzystano ekstrakt przygotowany do oznaczania stopnia wygaszania wolnych rodników.

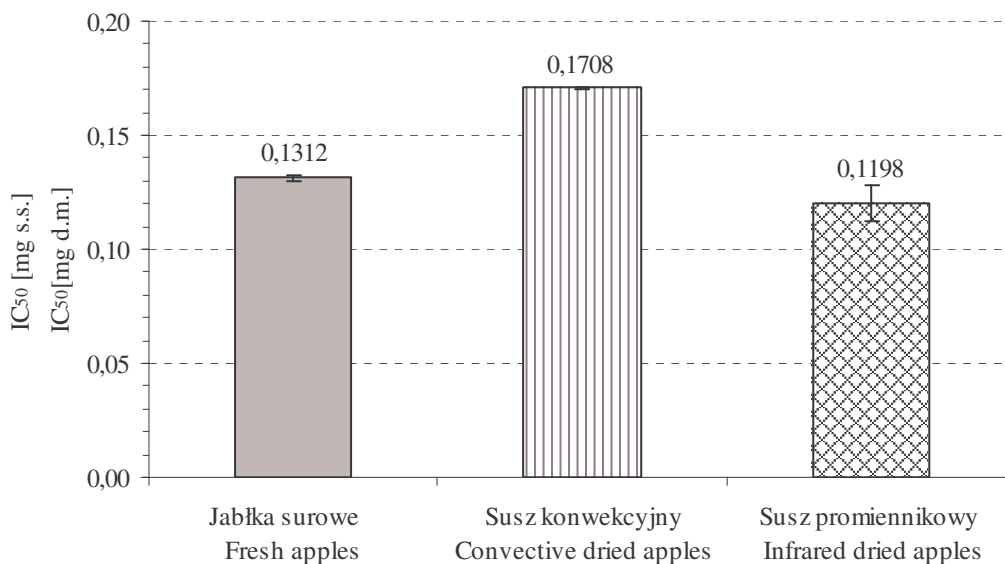
Statystyczna interpretacja wyników

W celu zbadania wpływu dwóch parametrów przechowywania, tj. temperatury i czasu, przeprowadzono dwuczynnikową analizę wariancji bez powtórzeń. Za pomocą testu t-Studenta zbadano istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi badanych parametrów. Porównania wielokrotne (szczegółowe) umożliwiły uzyskanie podziału średnich na grupy jednorodne, czyli nieróżniące się istotnie w ujęciu statystycznym.

Wyniki i dyskusja

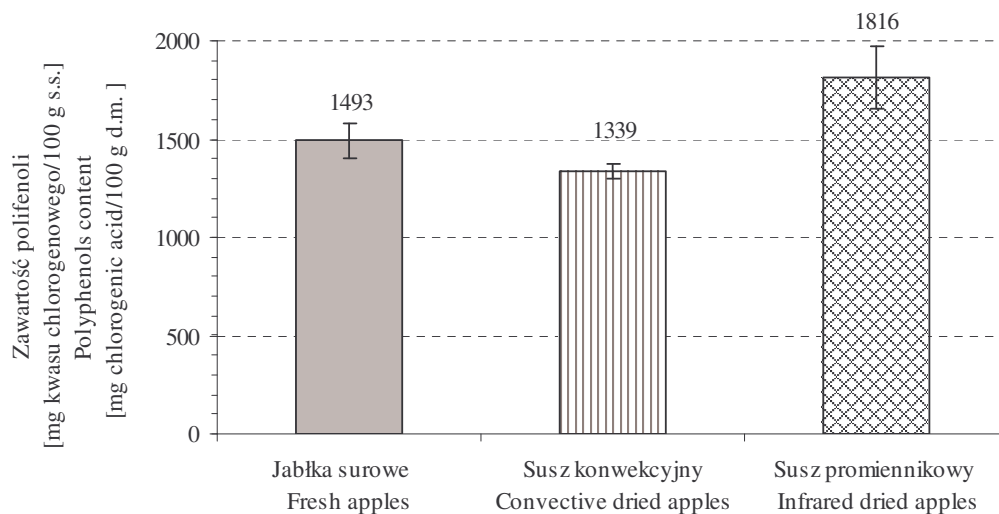
Wpływ metody suszenia na właściwości przeciwrodnikowe i zawartość polifenoli

Surowce roślinne poddawane suszeniu ulegają zmianom, powodującym najczęściej pogorszenie jakości przetworzonej żywności. Informacje na temat właściwości przeciwutleniających suszonych produktów są stosunkowo nieliczne. Podczas suszenia konwekcyjnego aktywność przeciwrodnikowa jabłek zmniejszyła się znacząco, osiągając około 70% aktywności surowca przed suszeniem (rys.1).



Rys. 1. Aktywność przeciwrodnikowa suszonych jabłek.

Fig. 1. Radical scavenging activity of dried apples.

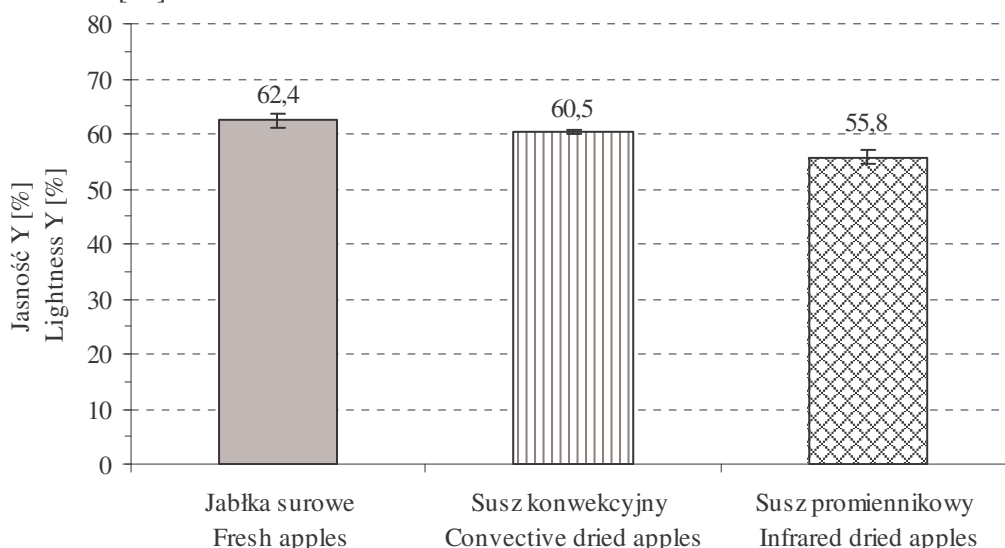


Rys. 2. Zawartość polifenoli w surowych jabłkach i suszach.

Fig. 2. Polyphenols content in raw and dried apples.

Zależność pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą i zawartością polifenoli nie są do końca poznane. Najczęściej podaje się, że przyczyną zmniejszenia zdolności wygaszania wolnych rodników jest ubytek związków fenolowych. Zawartość polifenoli w jabłkach w czasie suszenia konwekcyjnego w przeprowadzonych badaniach uległa zmniejszeniu o około 10%, jednak zmiana ta w stosunku do jabłka surowego była statystycznie nieistotna (rys. 2).

Również w przypadku suszu promiennikowego nie stwierdzono statystycznie istotnych zmian aktywności przeciwutleniającej i zawartości polifenoli w stosunku do jabłek surowych, chociaż można było zaobserwować około 8% zwiększenie aktywności przeciwrodnikowej (rys. 1) i około 20% wzrost zawartości polifenoli (rys. 2). Susz promiennikowy charakteryzował się wyższą zdolnością wygaszania wolnych rodników o około 40% i większą zawartością polifenoli o około 30% w stosunku do suszu konwekcyjnego. Wzrost aktywności przeciwrodnikowej suszu promiennikowego może być prawdopodobnie skorelowany ze zmniejszającą się jasnością tego produktu (rys.1 i 3). Stwierdzono statystycznie istotne zmiany jasności suszu promiennikowego, w porównaniu z suszem konwekcyjnym, jak i z owocami przed suszeniem. Może to świadczyć o tym, że w czasie suszenia w podczerwieni powstają związki, będące produktami procesów brunatnienia enzymatycznego i nieenzymatycznego, które mają charakter przeciwutleniaczy, co tłumaczyłoby wysoką zdolność wygaszania wolnych rodników [12].



Rys. 3. Jasność jabłek surowych i suszonych.

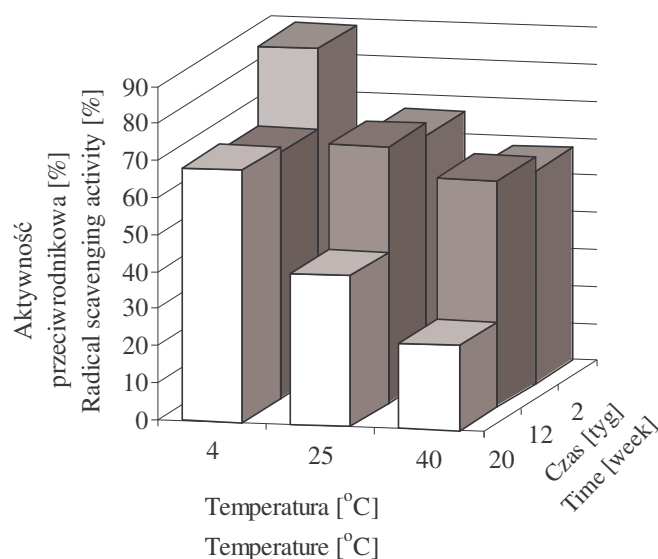
Fig. 3. Lightness of raw and dried apples.

Wpływ przechowywania suszu na właściwości przeciwrodnikowe i zawartość polifenoli

W czasie przechowywania następowało zmniejszenie aktywności przeciwrodnikowej i zawartości polifenoli (rys. 4-7). Podobną tendencję malejącej aktywności przeciwutleniającej odnotowali Caro i wsp. [4] w czasie przechowywania, przez 4 miesiące, suszonych śliwek. Czas i temperatura przechowywania suszu konwekcyjnego nie miały statystycznie istotnego wpływu na aktywność przeciwrodnikową oraz zawartość polifenoli. Natomiast analiza wariancji wyników suszu promiennikowego wykazała, że większy wpływ na aktywność

przeciwrodnikową miała temperatura przechowywania niż czynnik czasowy, a na zawartość polifenoli parametry te nie miały wpływu.

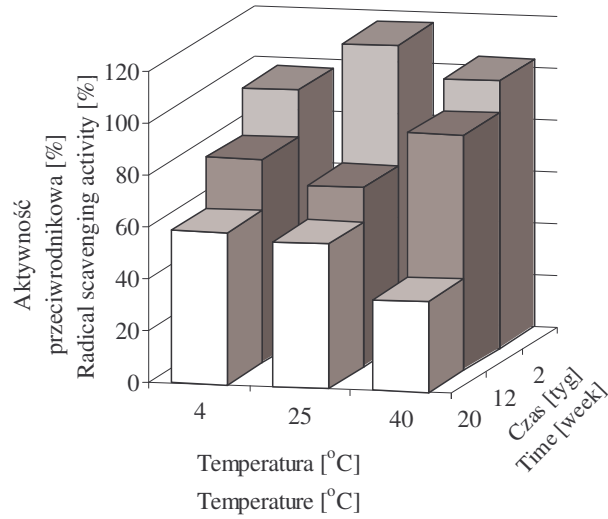
Zdolność wygaszania wolnych rodników w przypadku suszu konwekcyjnego zmniejszyła się po 12 tygodniach od 2 do 7%, a suszu promiennikowego od 20 do 40% w stosunku do suszu wyjściowego (rys. 4 i 5). Zależności te zostały potwierdzone zmianami zawartości polifenoli (rys. 6 i 7). Największą stratę polifenoli, wynoszącą 28% w suszu konwekcyjnym i 40% - w promiennikowym, w porównaniu z suszem wyjściowym, stwierdzono w temp. 25°C. W temp. 40°C nastąpiły najmniejsze straty polifenoli, wynoszące odpowiednio 15 i 24%.



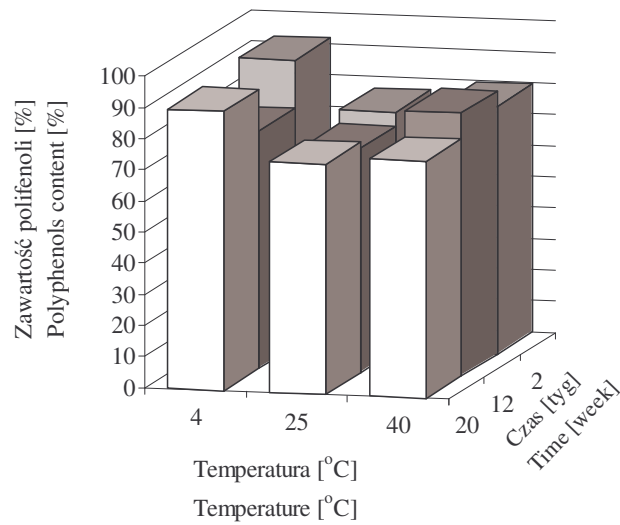
Rys. 4. Zmiana aktywności przeciwrodnikowej suszu konwekcyjnego w czasie przechowywania.

Fig. 4. The change of the radical scavenging activity in convective dried apples during storage.

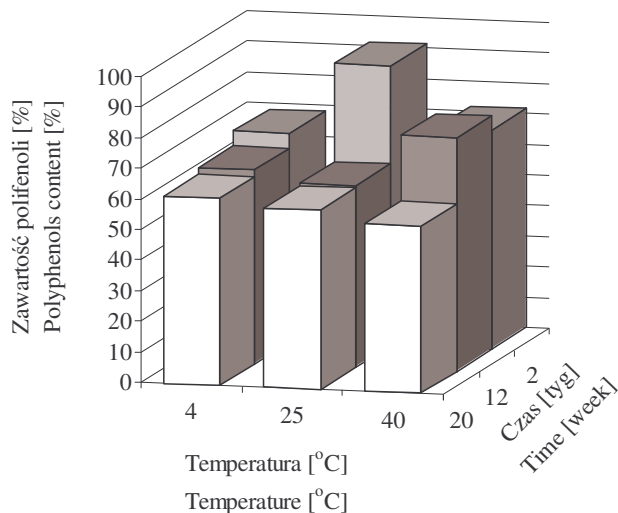
Po 20 tygodniach przechowywania suszu konwekcyjnego aktywność przeciwrodnikowa zmniejszyła się od 1 do 36% w stosunku do suszu wyjściowego, ale zmianę statystycznie istotną odnotowano jedynie w suszu przechowywanym w temp. 40°C. W przypadku suszu promiennikowego zdolność wygaszania wolnych rodników znacząco zmalała we wszystkich wartościach temperatury przechowywania od 55 do 75%. Zauważono tendencję, że wraz ze wzrostem temperatury przechowywania malała zdolność wygaszania wolnych rodników. Analizując wartości bezwzględne aktywności przeciwrodnikowej można stwierdzić, że prawie we wszystkich przypadkach susz promiennikowy charakteryzował się większą możliwością wygaszania wolnych rodników.



Rys. 5. Zmiana aktywności przeciwnoklikowej suszu promiennikowego w czasie przechowywania.
 Fig. 5. The change of the radical scavenging activity in infrared dried apples during storage.



Rys. 6. Zmiana zawartości polifenoli w suszu konwekcyjnym w czasie przechowywania.
 Fig. 6. The change of the polyphenols content in convective dried apples during storage.

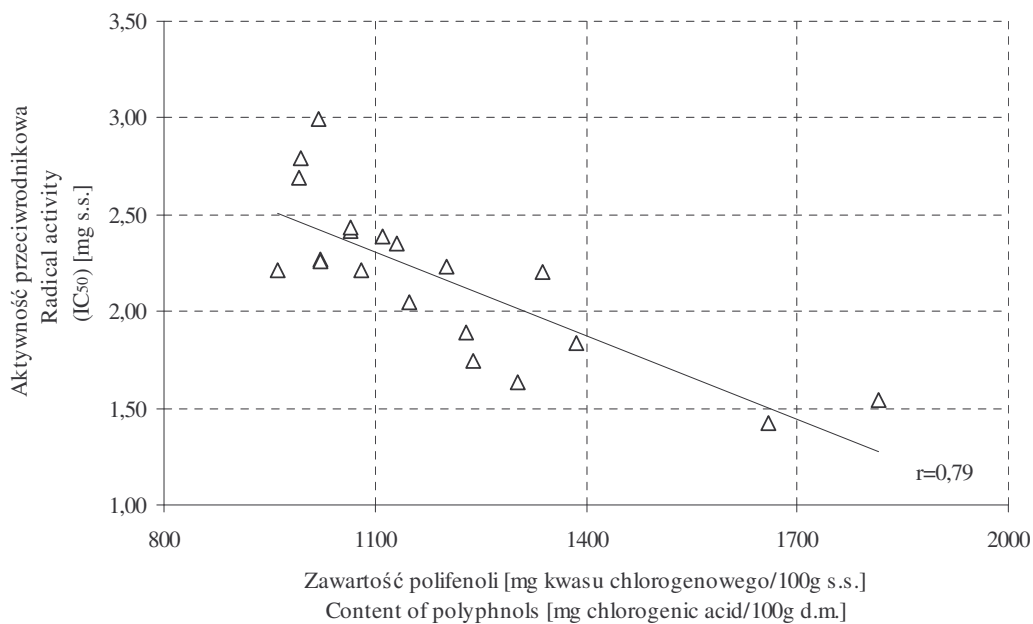


Rys. 7. Zmiana zawartości polifenoli w suszu promiennikowym w czasie przechowywania.

Fig. 7. The change of the polyphenols content in infrared dried apples during storage.

Objaśnienie: / Explanatory notes:

Na rys. 4 - 7 wartości aktywności przeciwrodnikowej i zawartości polifenoli wyrażone są jako procent w odniesieniu do jabłek surowych / On fig 4 - 7 values of radical scavenging activity and polyphenols content are showed as a percentage in relation to raw apples.



Rys. 8. Zależność między aktywnością przeciwrodnikową i zawartością polifenoli.

Fig. 8. Dependence between the radical scavenging activity and the content of polyphenols.

Uzyskane wyniki nie pozwalają w sposób jednoznaczny na określenie wpływu temperatury przechowywania na badane wskaźniki jakości. Można jednak stwierdzić,

że w przypadku suszu promiennikowego wpływ temperatury jest bardziej znaczący. Przy czym do dwunastego tygodnia przechowywania wyższa aktywność przeciwrodnikowa i zawartość polifenoli odpowiadała wyższej temperaturze przechowywania.

Na rys. 8. przedstawiono zależność aktywności przeciwrodnikowej i zawartości polifenoli. Współczynnik korelacji, $r = 0,79$, większy od wartości tablicowej na poziomie istotności $\alpha = 0,05$, świadczy o korelacji pomiędzy badanymi wartościami, czyli zawartość polifenoli ma istotny wpływ na aktywność przeciwrodnikową badanych suszy.

Wnioski

1. Aktywność przeciwrodnikowa oraz zawartość polifenoli zależą od metody suszenia, przy czym w suszu promiennikowym stwierdzono wyższe ich wartości niż w suszu konwekcyjnym.
2. Wraz z wydłużeniem czasu przechowywania następowało zmniejszenie aktywności przeciwrodnikowej i zawartości polifenoli. Większą szybkością zmian charakteryzował się susz promiennikowy, jednak osiągał on zdolność wygaszania wolnych rodników i zawartość polifenoli na poziomie przewyższającym odpowiednie wartości w suszu konwekcyjnym.
3. Stwierdzono istnienie dodatniej korelacji pomiędzy aktywnością przeciwrodnikową i zawartością polifenoli w przechowywanych suszach.

Literatura

- [1] Bocco A., Cuvelier M.E., Richard H., Berset C.: Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46** (6), 2123-2129.
- [2] Borowska J.: Owoce i warzywa jako źródło naturalnych przeciwutleniaczy. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2003, **5**, 11-12.
- [3] Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C.: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm.-Wiss. U. – Techn.*, 1995, **28**, 25-30.
- [4] Caro A., Piga A., Pinna I., Fenu P.M., Agabbio M.: Effect of drying conditions and storage period on polyphenolic content, antioxidant capacity, and ascorbic acid of prunes. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**, 4780-4784.
- [5] Dietrych-Szóstak D., Burda S.: Występowanie i rola przeciwutleniaczy w żywności. *Biuletyn Informacyjny, IUNG, Puławy, III/IV kwartał 1999*, **11**, 18-22.
- [6] Eberhardt M.V., Lee Ch.Y., Liu R.H.: Antioxidant activity of fresh apples. *Nature*, 2000, **405**, 903-904.
- [7] Kondo S., Tsuda K., Muto N., Ueda J.: Antioxidative activity of apple skin or flesh extracts associated with fruit development on selected apple cultivars. *Scientia Horticulturae*, 2002, **96** (1-4), 177-185.
- [8] Lu Y., Foo Y.: Antioxidant and radical scavenging activities of polyphenols from apple pomace. *Food Chem.*, 2000, **68**, 81-85.
- [9] Łata B., Przeradzka M.: Changes of antioxidant content in fruit peel and flesh of selected apple cultivars during storage. *J. Fruit Ornament. Plant Res.*, 2002, **10**, 5-13.
- [10] Madsen H.L., Andersen C.M., Jorgensen L.V., Skibsted L.H.: Radical scavenging by dietary flavonoids. A kinetic study of antioxidant efficiencies. *Eur. Food Res. Techn.*, 2000, **211**, 240-246.

- [11] Mareczek A., Leja M., Ben J.: Total phenolics, anthocyanins and antioxidant activity in the peel of the stored apples. *J. Fruit Ornament. Plant Res.*, 2000, **8** (2), 59-60.
- [12] Nowak D., Lewicki P.P.: Quality of infrared dried apple slices. *Drying Techn.*, 2005, **23** (4), 831-846.
- [13] PN-90/A-75101/03 Oznaczanie zawartości suchej masy metodą wagową.
- [14] Singleton L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M.: Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.*, 1999, **299**, 152-178.
- [15] Schirmacher G., Schempp H.: Antioxidative potential of flavonoid-rich extracts as new quality marker for different apple varieties. *J. Appl. Bot. Food Quality/Angewandte Botanik*, 2003, **77** (5-6), 163-167.
- [16] Sluis A., Dekker M., Skrede G., JongenW.: Activity and concentration of polyphenolic antioxidants in apple juice. Effect of existing production methods. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50** (25), 7211-7214.
- [17] Sikorski Z. E.: *Chemia żywności. Barwniki*. WNT. Warszawa 1994, s. 431-455.
- [18] Wolfe K., Wu X., Liu R.H.: Antioxidant activity of apple peels. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51** (3), 609-614.

RADICAL SCAVENGING ACTIVITY OF PHENOLIC COMPOUNDS CONTAINED IN DRIED APPLE

S u m m a r y

The aim of this study was investigation of radical scavenging activity of apples dried by convection and with using the infrared and study of changes of radical scavenging activity during dried materials storages in different temperatures. Radical scavenging activity of apples reached about 70% of raw material during convective drying. Statistically essential changes of radical activity and polyphenols content with relation to raw apples were not observed for infrared dried material. Radical scavenging activity and polyphenols content decrease took place during the storage. Infrared dried material was characterized by higher rate of decrease, nevertheless it gained the ability to scavenging free radicals and polyphenols content on the level exceeding suitable convective dried material values. The research proved the positive correlation existence between radical scavenging activity and polyphenols content.

Key words: radical scavenging activity, polyphenols content, convective drying, infrared drying ☒