

*Agnieszka Wojtanowska-Krośniak¹, Renata Francik², Mirosław Krośniak¹,
Tomasz Rodack¹, Stanisław Sroka³, Paweł Zagrodzki^{1,4}*

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNYCH I SKŁADU PIERWIASTKOWEGO W WYBRANYCH ODMIANACH BORÓWKI AMERYKAŃSKIEJ

¹Zakład Bromatologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Kierownik: dr hab. *P. Zagrodzki*

²Zakład Chemii Bioorganicznej Collegium Medicum

Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Kierownik: prof. dr hab. *H. Marona*

³Gospodarstwo Ogrodnicze Stanisław Bolesław Sroka.

⁴Zakład Fizykochemii Jądrowej Instytutu Fizyki Jądrowej PAN

Im. H. Niewodniczańskiego w Krakowie

Kierownik: prof. dr hab. *J.W. Mietelski*

Celem pracy było porównanie parametrów określających aktywność antyoksydacyjną (FRAP, DPPH i polifenole ogółem) oraz zawartość wybranych pierwiastków (Cu, Zn, Mn, Ca i Mg) w 37 odmianach borówki amerykańskiej. Dla soków otrzymanych z owoców zmierzono aktywność antyoksydacyjną metodami spektroskopowymi. Zawartość pierwiastków zbadano metodą płomieniowej AAS. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż część nowych odmian charakteryzowała się wysoką zawartością składników bioaktywnych.

Hasła kluczowe: borówki amerykańskie, antyoksydanty, polifenole, pierwiastki śladowe

Key words: *Vaccinium corymbosum*, antioxidants, polyphenols, trace elements

Borówka amerykańska (*Vaccinium corymbosum*) jest rośliną zaliczaną do rodziny wrzosowatych (*Ericaceae*), pochodzącą z Ameryki Północnej (1). Należy ona do roślin jagodowych, chętnie uprawianych zarówno w przydomowych ogródkach, jak i na plantacjach. Polska jest największym producentem borówki w Unii Europejskiej, z udziałem w zbiorach na poziomie 23%. Na świecie jedynie Stany Zjednoczone i Kanada produkują więcej tych owoców (2). Dotąd poznane odmiany *Vaccinium corymbosum* charakteryzują się wysoką aktywnością antyoksydacyjną (3). Ze względu na atrakcyjny wygląd oraz smak, owoce borówki amerykańskiej są chętnie spożywane w postaci świeżej oraz mrożonej. Najczęściej uprawianymi w Polsce odmianami są: *Bluecrop*, *Bluegold*, *Spartan*, *Sunrise* i *Duke* (2). W „Gospodarstwie Ogrodniczym Stanisław Bolesław Sroka” prowadzone są hodowle nowych odmian *Vaccinium corymbosum*. Odmiany te, różnią się od najpopularniejszej borówki *Bluecrop* porą dojrzewania. Dotąd nie były prowadzone badania nad ich składem pierwiastkowym oraz aktywnością antyoksydacyjną.

Celem pracy było porównanie parametrów określających aktywność antyoksydacyjną (FRAP, DPPH i polifenole ogółem) oraz zawartość wybranych pierwiastków (Cu, Zn, Mn, Ca i Mg) w 37 odmianach borówek (w tym w 11 jeszcze niezarejestrowanych).

MATERIAŁY I METODY

Wszystkie owoce z badanych odmian pozyskano z terenu „Gospodarstwa Ogrodniczego Stanisława Bolesława Sroki” w Krakowie. Po zbiorach próbki owoców zostały zamrożone do momentu analizy.

Table 1. Zestawienie pory dojrzewania owoców różnych odmian borówki amerykańskiej w porównaniu do odmiany Bluecrop.

Table 1. Summary of ripening dates of various types of blueberries in comparison to Bluecrop type.

Odmiany bardzo wczesnie dojrzewające (ok. 10 dni przed <i>Bluecrop</i>)	Odmiany wczesnie dojrzewające (ok. 5 dni przed <i>Bluecrop</i>)	Odmiany o średnio wczesnej porze dojrzewania (0–5 dni po <i>Bluecrop</i>)	Odmiany o średnio późnej porze dojrzewania (ok. 10 dni po <i>Bluecrop</i>)	Odmiany o późnej porze dojrzewania (ok. 20 dni po <i>Bluecrop</i>)
<i>Weyouth</i> <i>Bluetta</i> <i>Earliblue</i> <i>Chanticleer</i>	Polaris Sunrise Northland Patriot	Toro, Puru, Bluejay, Bluehaven, Berkeley, Blueray, Opimpia, Bonifacy, Draper, Chandler, Croatan, Rubel	Nelson Herbert Darrow	Liberty

Mieszane odmiany borówek o numerach hodowlanych 1/p, 2/p, 3/p, 6/p, 9/p, 10/p, 13/p, 14/p, 15/p, 17/p zostały specjalnie wyselekcjonowane na podstawie wcześniejszych doświadczeń i są nadal rozwijane w „Gospodarstwie Ogrodniczym Stanisława Bolesława Sroki”.

Z badanych owoców uzyskano soki, które poddano analizie: spektroskopowej (FRAP – Ferric Reducing-Antioxidant Power, DPPH i polifenole). Aktywność antyoksydacyjną oznaczano metodą FRAP opisaną przez *Benzi i Strain* (4). Podstawą używanej metody jest redukcja jonów żelaza III, znajdujących się w kompleksie z tripirydylotriazyną (TPTZ), do jonów żelaza II. Zdolność do inaktywacji wolnych rodników, w próbkach rozcieńczonych 20-krotnie, oznaczono metodą DPPH opisaną przez *Zych i wsp.* (5). Oprócz tych dwóch parametrów, wyznaczono także całkowite stężenie polifenoli, wykorzystując metodę opisaną przez *Singleton i Rossi* z niewielkimi modyfikacjami (6). Stężenia wybranych pierwiastków (Cu, Zn, Mn, Ca i Mg) wyznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS). W przypadku oznaczeń pierwiastków otrzymane wyniki podano w przeliczeniu na suchą masę. Podobieństwa pomiędzy przebadanymi odmianami borówek ustalono metodą analizy skupień. Analizę statystyczną wykonano posługując się pakietem statystycznym Statistica, v. 10, Statsoft, Tulsa, USA.

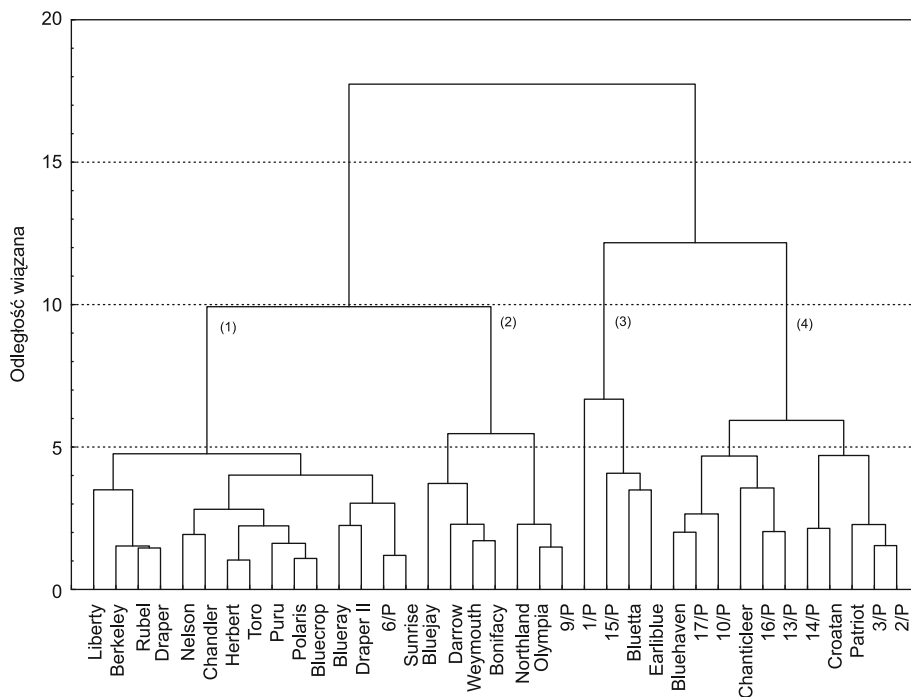
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Uzyskane wyniki zebrano w tabeli II oraz przedstawiono na rysunku 1.

Tabela II. Stężenie pierwiastków [mg/kg] oraz aktywność antyoksydacyjna i całkowita zawartość polifenoli w sokach z borówek (średnia±odchylenie standardowe).

Table II. Concentration of selected elements [mg/kg], antioxidant activity and polyphenols concentration in blueberry juices (mean±standard deviation)

Odmiana	Mg	Cu	Mn	Zn	Ca	Polifenole g/L X±SD	FRAP μmol Fe/g X±SD	DPPH % inhibicji X±SD
Liberty	10,3±0,23	2,59±0,09	16,96±0,42	1,03±0,08	398,5±15,8	0,99±0,17	5,73±0,07	17,18±0,59
Berkeley	16,4±0,47	3,74±0,11	30,34±0,75	4,62±0,15	393,6±12,7	1,11±0,20	5,68±0,09	20,33±1,03
Rubel	14,0±0,33	3,12±0,08	23,33±0,69	1,74±0,16	409,4±16,1	1,04±0,08	4,08±0,07	16,99±0,94
Draper	11,4±0,27	3,17±0,09	16,96±0,36	2,97±0,11	401,8±15,9	0,98±0,13	3,66±0,05	15,39±0,85
Nelson	8,8±0,18	2,94±0,11	10,44±0,42	0,62±0,06	250,7±10,2	1,34±0,37	6,26±0,10	21,06±0,97
Chandler	10,1±0,36	2,51±0,08	14,55±0,56	1,79±0,21	239,3±9,8	0,97±0,10	5,47±0,08	20,09±0,75
Herbert	14,6±0,44	3,90±0,14	19,96±0,60	2,43±0,18	328,0±14,1	0,89±0,07	3,70±0,07	6,39±0,63
Toro	13,8±0,31	3,02±0,14	17,57±0,55	5,06±0,21	333,6±9,9	0,99±0,07	4,74±0,07	17,18±0,59
Puru	12,3±0,27	3,23±0,11	17,37±0,40	3,04±0,19	349,3±13,2	1,09±0,03	5,31±0,08	18,50±0,64
Polaris	12,9±0,32	2,30±0,12	28,90±0,67	2,22±0,20	305,1±12,7	1,12±0,02	4,59±0,09	16,16±0,70
Bluecrop	11,9±0,32	2,74±0,10	16,12±0,32	2,08±0,18	365,5±14,1	0,90±0,11	4,53±0,07	16,89±0,67
Blueray	14,0±0,41	4,02±0,16	25,11±0,52	3,66±0,45	422,8±15,7	0,88±0,13	3,64±0,05	14,87±0,58
Draper II	12,0±0,34	2,94±0,13	17,30±0,41	3,52±0,29	376,0±14,5	0,97±0,07	5,11±1,41	14,81±0,55
6/p	13,7±0,29	3,87±0,11	19,90±0,49	3,31±0,28	366,0±13,3	1,20±0,23	3,55±2,12	18,76±1,32
Sunrise	12,2±0,34	3,66±0,15	26,52±0,66	6,26±0,42	358,7±11,1	1,30±0,06	5,09±1,44	23,09±0,91
Bluejay	16,4±0,31	2,94±0,09	34,11±0,72	5,09±0,42	453,7±22,1	0,87±0,03	2,57±0,55	18,14±0,86
Darrow	10,4±0,28	2,30±0,10	10,20±0,28	1,72±0,12	381,3±16,4	1,53±0,10	11,76±0,11	29,03±1,14
Weymouth	13,3±0,18	3,47±0,14	16,17±0,44	4,22±0,21	369,3±10,0	1,17±0,30	5,77±0,10	18,39±1,03
Bonifacy	12,2±0,42	3,82±0,17	18,11±0,51	3,45±0,20	346,7±14,6	0,86±0,04	3,73±0,05	16,23±0,72
Northland	14,4±0,26	2,95±0,12	23,06±0,51	2,97±0,25	366,5±12,2	1,44±0,18	7,10±0,12	20,35±0,77
Olympia	12,1±0,39	2,89±0,12	29,89±0,80	3,74±0,31	344,6±13,6	0,96±0,05	4,98±0,09	18,55±0,95
9/p	15,0±0,40	3,38±0,16	31,34±0,73	2,41±0,18	414,1±17,7	0,86±0,04	3,41±0,06	15,54±0,79
1/p	14,2±0,23	4,23±0,17	17,91±0,47	3,03±0,23	380,7±15,8	0,90±0,08	4,39±0,09	17,55±0,86
15/p	9,5±0,16	2,82±0,15	9,61±0,30	0,83±0,14	327,1±14,2	0,99±0,05	4,67±0,08	19,16±0,85
Bluetta	13,4±0,35	3,68±0,08	22,20±0,61	3,39±0,20	370,0±13,3	1,12±0,10	4,90±0,09	17,80±0,93
Earliblue	12,9±0,34	3,03±0,14	18,10±0,52	2,49±0,17	373,3±12,9	1,26±0,42	5,25±0,10	19,32±0,96
Bluehaven	10,0±0,29	3,02±0,12	18,34±0,49	2,07±0,18	330,9±13,7	1,33±0,30	5,88±0,10	20,11±1,02
17/p	11,0±0,43	3,66±0,15	11,54±0,37	4,33±0,31	402,0±16,6	0,96±0,19	4,73±0,08	19,02±1,05
10/p	16,6±0,48	3,67±0,13	31,55±0,75	3,31±0,26	418,2±18,6	1,33±0,15	5,07±0,13	20,44±1,45
Chanticleer	11,1±0,20	2,60±0,08	18,70±0,54	1,94±0,17	303,9±14,3	1,27±0,20	3,23±0,10	17,07±0,63
16/p	14,2±0,39	3,89±0,12	12,36±0,42	3,24±0,25	388,9±12,5	0,99±0,18	5,68±0,09	20,00±0,65
13/p	13,3±0,32	3,95±0,18	16,95±0,67	2,20±0,17	246,8±10,0	1,16±0,50	5,91±0,11	17,51±0,68
14/p	13,5±0,42	3,37±0,14	27,70±0,77	3,85±0,28	427,4±17,3	1,99±0,84	9,01±0,17	21,62±0,60
Croatian	13,1±0,33	4,32±0,19	17,46±0,44	4,14±0,22	322,4±10,5	1,57±0,37	8,83±0,12	23,94±1,23
Patriot	11,4±0,26	3,46±0,16	21,65±0,72	2,41±0,19	292,5±9,3	1,68±0,24	6,86±0,14	20,60±0,89
3/p	11,5±0,30	2,38±0,09	39,16±0,73	1,52±0,10	361,8±14,4	1,26±0,84	5,80±0,10	20,52±0,88
2/p	18,6±0,55	3,9±0,17	28,8±0,53	4,7±0,18	350,2±13,2	1,01±0,30	4,44±0,10	18,94±0,78



Rys. 1. Dendrogram podobieństwa pomiędzy odmianami borówek (analiza skupień, metoda Warda, odległość euklidesowa; numerami (1-4) zaznaczono cztery główne skupienia).

Fig. 1. Dendrogram of similarities between varieties of blueberries (cluster analysis, Ward's method, Euclidean distance; the numbers (1-4) were used to depict four main clusters).

Większość prowadzonych wcześniej badań, dotyczyła oznaczenia aktywności antyoksydacyjnej owoców różnych odmian borówek. Moyer i wsp. wyznaczyli całkowitą zawartość polifenoli dla kilku odmian *Vaccinium corymbosum*. Odmiany te charakteryzowały się następującymi zawartościami polifenoli (g/kg): *Bluecrop* 3,04; *Rubel* 4,35; *Brigitta Blue* 2,46; *Duke* 2,74. Autorzy wyznaczyli również aktywność antyoksydacyjną metodą FRAP. Dla tych samych odmian otrzymali wartości ($\mu\text{mol Fe/g}$) kolejno: 34,4; 74,6; 18,5; 42,3 (7) *Del Bó* i wsp. wyznaczyli zawartość polifenoli w borówkach odmiany *Brigitta* na poziomie 2,42 g/kg (3). Według innych autorów stężenie tych związków w owocach borówek, w zależności od odmiany, wahała się w granicach 08,-8,2 g/kg (8). Zbadane soki charakteryzowały się więc niższą zawartością polifenoli niż same owoce. Z faktem tym, może być związana stwierdzono przez nas niższa aktywność antyoksydacyjna. Badanie stężenia polifenoli w sokach otrzymywanych metodą wyciskania, prowadzili także *Ścibisz* i wsp. (9) Autorzy oznaczyli zawartość tych związków w surowych sokach z borówek, odmian *Bluecrop* oraz *Earlyblue*, na poziomie, odpowiednio, 3,87 i 2,77 g/kg (9). Ilości te są nieco wyższe niż uzyskane dla soków z nowych odmian *Vaccinium corymbosum*. *Bouzari* i wsp. zbadali natomiast stężenie składników mineralnych w owocach borówek (autorzy nie podali odmian, dla których wykonano oznaczenia). Stwierdzili oni

następujące stężenia pierwiastków: wapń 1020 mg/kg, magnez 610 mg/kg, cynk 4,7 mg/kg, miedź 2,8 mg/kg (10). Wartości otrzymane dla cynku i miedzi są zbliżone do uzyskanych dla nowych odmian w niniejszej pracy. Natomiast zbadane przez nas soki charakteryzowały się mniejszym stężeniem wapnia i magnezu. Analiza skupień wykazała podobieństwo cech biochemicznych różnych odmian, jednak bez wyraźnego związku z porą dojrzewania owoców. Warto zauważyć podobieństwo odmian mieszanych, które stanowiły 64% wszystkich obiektów w skupieniu 4 (rys. 1).

WNIOSKI

1. Dla nowych odmian borówek wykazano stosunkowo dużą zawartość składników bioaktywnych.
2. Zbadane soki charakteryzowały się niższą zawartością polifenoli niż owoce zbadane wcześniej przez innych autorów.
3. Stężenia polifenoli w zbadanych sokach były niższe niż w sokach odmian *Bluecrop* oraz *Earlyblue*.
4. Stężenia miedzi i cynku w sokach były zbliżone do stężeń tych pierwiastków we wcześniej zbadanych odmianach.
5. Stężenia wapnia i magnezu oznaczone dla soków, były niższe niż wartości wyznaczone przez innych autorów dla całych owoców.
6. Analiza skupień wykazała podobieństwo cech biochemicznych odmian mieszanych a także odmian tradycyjnych, jednak bez związku z porą dojrzewania owoców.

A. Wojtanowska-Krośniak, R. Francik, M. Krośniak, T. Rodack,
S. Sroka, P. Zagrodzki

COMPARISON OF ANTIOXIDANT ACTIVITY AND MINERAL CONTENT OF CHOOSEN TYPES OF VACCINIUM CORYMBOSUM FRUITS

Summary

The composition of trace elements and antioxidant properties of new types of *Vaccinium corymbosum*, collected in "Gospodarstwo Ogrodnicze Stanisława Bolesława Sroki," were investigated. Before the measurements, fruit juices were prepared. To determine the trace elements, Atomic Absorption Spectrometry was used. For determination of the antioxidant activity, spectroscopic methods were used. The obtained results suggest that some of the new types of *Vaccinium corymbosum* can be good dietary sources of bioactive compounds.

PIŚMIENNICTWO

1. Chen W., Cen W., Chen L., Di L., Li Y., Guo W.: Differential sensitivity of four highbush blueberry (*Vaccinium Corymbosum*) Cultivars to heat stress. Pak. J. Bot., 2012; 44(3): 853-860. – 2. Agencja Rynku Rolnego: Rynek owoców w Polsce. 2014. – 3. Del Bó C., Riso P., Campolo J., Møller P., Loft S., Klimis-Zacas D., Brambilla A., Rizzolo A., Porrini M.: A single portion of blueberry (*Vaccinium corymbosum* L) improves protection against DNA damage but not vascular function in healthy male volunteers. Nutr. Res., 2013; 33(3): 220-227. – 4. Benzie I.F., Strain J.J.: The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": the FRAP assay. Anal. Biochem., 1996; 239(1): 70-76. – 5. Zych

I., Krzepilko A.: Pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów metodą redukcji rodnika DPPH. Chem. Dydak. Ekol. Metrol., 2010; 15(1): 51-54. – 6. *Singleton V.L., Rossi J.A.*: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic acid reagents. Am. J. Enol. Vitic, 1965; 16: 144-158. – 7. *Moyer R.A., Hummer K.E., Finn C.E., Frei B., Wrolstad R.E.*: Anthocyanins, phenolics, and antioxidant capacity in diverse small fruits: vaccinium, rubus, and ribes. J. Agric. Food Chem., 2002; 50(3): 519-525. – 8. *Fredes C., Montenegro G., Zoffoli J.P., Santander F., Robert P.*: Comparison of the total phenolic content, total anthocyanin content and antioxidant activity of polyphenol-rich fruits grown in Chile. Cien. Inv. Agr., 2014; 41(1): 49-60. – 9. *Ścibisz I., Mitek M., Serwinowska K.*: Aktywność przeciwutleniająca soków i półkoncentratów otrzymanych z owoców borówki wysokiej (*Vaccinium Corymbosum* L.). ŻNTJ, 2004; 3(40): 196-203. – 10. *Bouzari A, Holstege D, Barrett DM.*: Mineral, fiber, and total phenolic retention in eight fruits and vegetables: a comparison of refrigerated and frozen storage. J. Agric. Food Chem., 2015; 63(3): 951-956.

Adres: 30-688 Kraków, ul. Medyczna 9