

ZAWARTOŚĆ POLIFENOLI ORAZ AKTYWNOŚĆ PRZECIWIUTLENIAJĄCA OWOCÓW WYBRANYCH GATUNKÓW DZIKIEJ RÓŻY

Streszczenie

Celem pracy była ocena ogólnej zawartości polifenoli oraz ich charakterystyka ilościowa w ekstraktach pozyskanych z owoców czterech gatunków dzikiej róży (*Rosa canina* L., *Rosa gallica* L., *Rosa rugosa* L., *Rosa spinosissima* L.). Ponadto oceniono aktywność przeciwutleniającą z wykorzystaniem rodnika DPPH oraz kationorodnika ABTS, a także aktywność chelatującą otrzymanych ekstraktów.

Słowa kluczowe: owoce dzikiej róży, polifenole, aktywność przeciwutleniająca, chelatowanie

Wstęp

Dzikié róże to jedne z najbardziej popularnych krzewów występujących w warunkach naturalnych, a także w uprawach ogrodowych. Należą do rodziny różowatych, obejmującej bardzo liczne gatunki krzewów ozdobnych dziko rosnących, jak również hodowanych do celów dekoracyjnych i leczniczych. Róża dzika występuje w naturalnych siedliskach prawie w całej Europie, Azji Mniejszej i Północnej Afryce [1].

Obecnie wyróżnia się na świecie około 200 gatunków róż. Jednak tylko niektóre z nich znalazły większe zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym czy ziołolecznictwie i aromaterapii. Owoce i płatki róży są bogatym źródłem witaminy C, ale też innych bioaktywnych składników, co jest istotne przy przetwarzaniu i witaminizacji produktów, których bazowym surowcem są inne owoce. Wpływają one na wzbogacenie smaku oraz wartości odżywczej wielu produktów owocowych [2].

Wykorzystanie owoców róży w ziołolecznictwie i żywieniu człowieka jest znaczące. Owoce oraz kwiaty mają właściwości zwiększające odporność na choroby, działają przeciwzapalnie, odtruwająco, moczopędnie, wskazane są w czasie rekonwalescencji oraz wykazują działanie przeciwnowotworowe, dzięki ich wysokiemu potencjałowi antyoksydacyjnemu [2, 3]. Napar z płatków róży może być używany do płukania gardła w celu uśmierzania bólu. Woda różana jest zlecana do mycia cery ze zmianami trądzikowymi, a także łagodzi miejscowo bóle po zwichnięciach i stłuczeniach. Płatki róży przetworzone na konfitury czy syropy stanowią atrakcyjny dodatek do napojów, babeczek, szarlotek, słodczy, sałatek, aromatyzowanego octu itp. Kandyzowane płatki róży są wykorzystywane jako element dekoracyjny przez cukierników [3].

Owoce róży są źródłem wielu cennych składników (tab. 1), głównie witaminy C (na poziomie 130 do 6700 mg/100 g), lecz w przejrzałych owocach zauważa się jej spadek nawet o 40% [3].

W owocach róży znajdują się także witaminy A, K, B1, B2, flawonoidy, kwasy organiczne, nienasycone kwasy tłuszczowe, karotenoidy (m.in. likopen w ilości wyższej niż jego zawartość w pomidorach), olejki eteryczne, garbniki, pektyny, tokoferole, antocyjany i aminokwasy [3].

Celem badań była ocena zawartości polifenoli i potencjału antyoksydacyjnego ekstraktów wodnych z owoców czterech gatunków róży (*Rosa canina* L., *Rosa gallica* L., *Rosa rugosa* L., *Rosa spinosissima* L.).

Materiał i metody badań

Materiał badawczy

Do badań wyselekcjonowano owoce czterech gatunków dzikiej róży *Rosa canina* L., *Rosa rugosa* L., które pozyskano z plantacji Oleśnica pod Wrocławiem (szer. 51°12'48"N i dł. 17°23'23"E) oraz *Rosa spinosissima* L. i *Rosa gallica* L., które zakupiono w sieci detalicznej. Wybrano owoce w ilości 100 g o jednolitym kształcie i kolorze oraz na tym samym etapie dojrzałości (dojrzałe z twardą owocnią). Wilgotność owoców wynosiła ok. 46-49%. Nasiona zostały usunięte, a analizie poddano miąższ owocowy. Przed procesem suszenia owoce (w formie połówek) ważono na elektronicznej wadze z dokładnością 0,01 g. Próbkę umieszczono w komorze suszarniczej (SENCOR SFD 851GR) i suszono w temperaturze 60°C przez 45 minut, a następnie w 35°C do uzyskania wilgotności 8%, co pozwala na jej przechowywanie. Próbkę zmielono w młynku laboratoryjnym firmy Retsch GM 200.

Tab. 1. Zawartość wybranych grup związków w owocach róży [3]
Table 1. Content of selected groups of compounds in rose fruits [3]

Kwasy organiczne	Karotenoidy	Kwasy tłuszczowe	Składniki mineralne	Flawonoidy	Związki polifenolowe
cynamonowy	α karoten	stearynowy	potas	izokwercetyna	garbniki
jabłkowy	β karoten	olejowy	fosfor	kwercetyna	antocyjany
szczawiowy	γ karoten	linolenowy	żelazo	rutyna	
	rubiksantyna	linoleinowy	mangan	astragalina	
	zantaksantyna		magnez	glikozydy flawonoidowe	
	taraksantyna		miedź		
	luteina		cynk		
	zeaksantyna				
	likopen				

Metody badań

Ekstrakcja wodna

Owoce róży ekstrahowano wodą pod ciśnieniem atmosferycznym, a proces przebiegał w następujących warunkach: 4 g zmielonego miąższu owocowego ekstrahowano 40 ml dejonizowanej wody o temperaturze 95°C. Najpierw przeprowadzono ekstrakcję w łaźni wodnej z wytrząsaniem przez 15 minut. Ekstrakt przesączono przez bibułę Whatman nr 4 i przechowywano w warunkach chłodniczych do czasu oznaczeń. Przygotowane surowe ekstrakty przechowywano w suchym, ciemnym i chłodnym miejscu do czasu ich analizy.

Gęstość i wydajność ekstrakcji

Wydajność ekstrakcji została wyrażona jako % s.s. ekstraktu. Gęstość określono przez zważenie 1 ml ekstraktu w naczyniu wagowym i wyrażono w g/ml.

Oznaczenie zawartości flawonoli i aktywności ekstraktów

Oznaczenie zawartości flawonoli przeprowadzono za pomocą Agilent UPLC (Agilent, CA, USA) z detektorem UV-Vis przy $\lambda = 370$ nm. Do rozdzielania flawonoli wykorzystano kolumnę NovaPack C18 (5 mm, 150 x 3,9 mm). Rozdział został przeprowadzony w gradiencie, w temperaturze 40°C. Fazę ruchomą stanowiły dwa rozpuszczalniki: 0,3% wodny roztwór kwasu mrówkowego (A) oraz acetonitryl (B). Program gradientu rozpoczynał się od 85% roztworu A i kończył na 25% roztworu B w 40 minucie rozdzielania. Prędkość przepływu rozpuszczalników przez kolumnę wynosiła 1 ml/minutę.

Oznaczenie aktywności wobec rodników DPPH wykonano w oparciu o metodę opisaną przez Amarowicza i in. [4]. Zasada metody polegała na spektrofotometrycznym (Metertek SP-830, Tajwan) pomiarze barwy mieszaniny reakcyjnej, w której w zależności od zdolności antyoksydacyjnej badanego ekstraktu, wolne rodniki DPPH (1,1-difenylo-2-pirylohydrazyl) ulegały zmniejszeniu. Pomiaru absorbancji przy długości fali 517 nm dokonano po 30 minutowej inkubacji w temperaturze pokojowej, bez dostępu światła. Obliczony procent zmiatania podstawiono do krzywej standardowej dla Troloksu ($y = 87,54x - 5,44$, $r^2 = 0,955$). Aktywność przeciwrodnikową wyrażono w mmol Troloksu na 1 g suchej masy ekstraktu. Oznaczenie aktywności wobec kationorodników ABTS wykonano w oparciu o metodę opisaną przez Re i in. [5]. Badany roztwór wprowadzono do środowiska reakcyjnego zawierającego wcześniej wygenerowany kationorodnik ABTS [2,2'-azynobis (3etylobenzotiazolino-6-sulfonian)]. Obecność przeciwutleniaczy powodowała zmianę barwy mieszaniny

reakcyjnej. Jednocześnie, w celu sporządzenia krzywej kalibracji, prowadzono równoległe pomiar absorbancji przy tej samej długości fali 735 nm próbek zawierających odpowiednie stężenia substancji wzorcowej - Troloksu, a wyniki wyrażono w jego równoważnikach ($y = 44,32x + 0,25$, $r^2 = 0,959$). Zasada metody polegała na tworzeniu kompleksu przeciwutleniacza z żelazem (Fe^{2+}) przez przyłączenie przez cząsteczkę przeciwutleniacza, zawierającą wolną parę elektronów jonu metalu za pomocą wiązania koordynacyjnego. Zmianę barwy układu reakcyjnego rejestrowano spektrofotometrycznie przy długości fali 562 nm, a aktywność chelatującą obliczono ze wzoru uwzględniając wartość absorbancji:

$$ChA = 1 - \frac{E_p - E_0}{E_k} \cdot 100\%$$

gdzie:

ChA - zdolność chelatowania żelaza [%],

E_p - absorbancja próby właściwej,

E_0 - absorbancja próby zerowej,

E_k - absorbancja próby kontrolnej.

Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach, a wyniki wyrażono jako średnią \pm odchylenie standardowe. Analizy statystyczne wykonano przy użyciu oprogramowania Statistica 13.3 (Statsoft, Polska).

Wyniki i dyskusja

Wykazano, że wydajność ekstrakcji różniła się w zależności od badanego surowca (tab. 2). Stwierdzono najwyższą wydajność ekstrakcji w przypadku owoców *Rosa spinosissima* L., a najniższą dla owoców *Rosa canina* L. Związki fenolowe tworzą ważną grupę antyoksydantów w żywności pochodzenia roślinnego, natomiast ich skład i proporcje występowania decydują o całkowitej aktywności przeciwutleniającej wybranego surowca. Wykazano, że wszystkie badane próby zawierały znaczną ilość polifenoli, zróżnicowaną dla poszczególnych gatunków róży. Najwyższą zawartość związków fenolowych stwierdzono w ekstraktach z owoców gatunku *Rosa gallica* L. ($2,43 \pm 0,08$ mg/g s.m.), a najniższą dla gatunku *Rosa canina* L. ($1,87 \pm 0,12$ mg/g produktu), choć należy zaznaczyć, że nie była ona istotnie różna w porównaniu z *Rosa rugosa* L. i *Rosa spinosissima* L.

Zawartość poszczególnych flawonoli w ekstraktach z owoców dzikiej róży kształtowała się następująco: rutyna > kwercetyna > kempferol (tab. 3). Dominującym flawonolem była rutyna, której zawartość mieściła się w zakresie od 4632 ± 76 μ g/g s.m. dla gatunku *Rosa canina* L. do

Tab. 2. Charakterystyka ekstraktów z owoców róży oraz ogólna zawartość polifenoli

Table 2. Characteristics of rose fruit extracts and general polyphenol content

Gatunek	Gęstość (mg/ml)	Wydajność ekstraktu (%)	Polifenole ogółem (mg/g s.m.)
<i>Rosa canina</i> L.	1.21	12.31	$1.87 \pm 0,12$
<i>Rosa gallica</i> L.	1.05	14.26	$2.43 \pm 0,08$
<i>Rosa rugosa</i> L.	1.11	13.62	$1.98 \pm 0,07$
<i>Rosa spinosissima</i> L.	1.15	15.44	$1.94 \pm 0,06$

Źródło: opracowanie własne / Source: own study

Tab. 3. Zawartość wybranych flawonoli w ekstraktach z owoców dzikiej róży

Table 3. Total flavonoids content in different extracts of wild rose

Komponent	<i>Rosa canina</i> L.	<i>Rosa gallica</i> L.	<i>Rosa rugosa</i> L.	<i>Rosa spinosissima</i> L.
Rutyna (μ g/g s.m.)	4632 ± 76	5143 ± 31	6743 ± 87	4645 ± 93
Kwercetyna (μ g/g s.m.)	654 ± 98	986 ± 35	587 ± 76	811 ± 43
Kempferol (μ g/g s.m.)	243 ± 14	412 ± 55	624 ± 11	354 ± 11
Ogółem flawonole (μ g/g s.m.)	5529 ± 188	6541 ± 121	7954 ± 174	5810 ± 147

Źródło: opracowanie własne / Source: own study

Tab. 4. Aktywność chelatująca i przeciwutleniająca wyciągu z owoców dzikiej róży z rodnikami DPPH i ABTS
Table 4. Chelating and antioxidant activity of rose extracts with DPPH and ABTS radicals

Składnik	<i>Rosa canina</i> L.	<i>Rosa gallica</i> L.	<i>Rosa rugosa</i> L.	<i>Rosa spinosissima</i> L.
DPPH mM Trolox/g s.m.	3.54 ± 0.13	5.37 ± 0.09	4.75 ± 0.10	3.11 ± 0.14
ABTS mM Trolox/g s.m.	2.44 ± 0.11	2.13 ± 0.05	2.65 ± 0.03	2.34 ± 0.12
Aktywność chelatująca (%)	57.66 ± 0.87	78.32 ± 2.95	68.26 ± 4.09	52.87 ± 1.51

Źródło: opracowanie własne / Source: own study

6743 ± 87 µg/g s.m. dla gatunku *Rosa rugosa* L. i była kilkukrotnie wyższa niż pozostałych. Najwięcej flawonoli ogółem (7954 ± 174 µg/g s.m.) zawierał ekstrakt z owoców *Rosa rugosa* L.

W badanych ekstraktach oceniono również aktywność przeciwutleniającą z rodnikiem DPPH, kationorodnikiem ABTS oraz oceniono aktywność chelatującą (tab. 4). Najwyższą aktywność wobec rodnika DPPH wykazano dla ekstraktu z owoców *Rosa gallica* L., która wynosiła 5.37 ± 0.09 mM Trolox/g s.m., a najniższą dla *Rosa spinosissima* L. - 3.11 ± 0.14 mM Trolox/g s.m. Najwyższą aktywność przeciwutleniającą z kationorodnikiem ABTS wykazano dla ekstraktu z owoców gatunku *Rosa rugosa* L., która wynosiła 2.65 ± 0.03 mM Trolox/g s.m. Ekstrakt z *Rosa gallica* L. wykazał najwyższą aktywność chelatującą, która wynosiła 78.32 ± 2.95%.

Charakterystyka składu i właściwości dzikiej róży były przedmiotem także innych wcześniejszych badań realizowanych w różnych ośrodkach badawczych. W pracach tych wykazano, że część anatomiczna, stopień przetworzenia oraz gatunek róży decydują o proporcji składników aktywnych i właściwościach przeciwutleniających. Zawartość związków fenolowych oznaczono w owocach dzikiej róży we frakcji miąższu i nasion [6]. Wykazano, że zawartość była kilkukrotnie wyższa w owocach i wyniosła 4,8% suchej masy. Inni autorzy oznaczali polifenole w soku, płatkach i syropie różanym [7]. Najwięcej polifenoli stwierdzono w soku z owoców róży, następnie w syropie z płatków, a najmniej w syropie z owoców. Autorzy wskazali, że wysoka aktywność przeciwutleniająca wynika z zawartości fitozwiązków obecnych w owocach. W ich składzie występują nie tylko polifenole, ale także witamina C, karotenoidy oraz tokoferole. Podobnie silne właściwości antyrodnikowe i antyoksydacyjne owoców dzikiej róży (*Rosa canina* L.) na poziomie 95,08% aktywności antyrodnikowej z DPPH wykazali Leja i in. [8]. Rutkowska i in. [2] wskazali, że aktywność przeciwutleniająca liofilizowanych owoców róży (*Rosa rugosa* L.) jest zależna od metody suszenia i wynosi 72% dla owoców liofilizowanych oraz 49% dla suszonych konwencjonalnie. Na niższą aktywność ma wpływ wyższa temperatura procesu. Zujko i in. [9] oznaczyli wysoki potencjał do zmiatania rodnika DPPH w herbatkach owocowych z owoców dzikiej róży, w których udział owoców był na poziomie 50-66%. Leja i in. [8] porównali dziko rosnące owoce takie jak: róża (*Rosa canina* L.), dereń jadalny (*Cornus mas* L.), morwa czarna (*Morus nigra* L.) i bez czarna (*Sambucus nigra* L.) pod kątem potencjału przeciwutleniającego i zawartości fitozwiązków. Owoce róży w teście z kationorodnikiem ABTS wykazywały najwyższą aktywność, podobną do owoców bzu czarnego. Kruszewski i in. [7] prowadzili badania dotyczące

kilku przetworów z róży dostępnych w handlu (soki, syropy, herbatki w torebkach, płatki oraz owoce róży) i stwierdzili, że najwyższą aktywność do zmiatania rodnika ABTS wykazywał sok z róży (67,6%), następnie ekstrakt z owoców (48,7%) oraz z płatków (35,5%). Jabłońska-Ryś i in. [10] badali 7 gatunków roślin, m.in. dziką różę (*Rosa canina* L.), jeżynę (*Rubus caesius* L.), czarną jagodę (*Vaccinium myrtillus* L.) oraz poziomkę (*Fragaria vesca* L.) pod kątem właściwości przeciwutleniających metodą antyrodnikową FRAP oraz ABTS [10]. Najwyższą aktywność do niwelowania rodnika miała róża wykazując wartość 38,75 µM Tx (metodą FRAP).

Podsumowanie

Wszystkie omówione badania wskazują, że owoce dzikiej róży są dobrym źródłem przeciwutleniaczy. Badania własne potwierdzają dodatkowo, że aktywność ta zależy od gatunku rośliny. Owoce dzikiej róży są źródłem przede wszystkim rutyny, którą w największej ilości zidentyfikowano w ekstrakcie z owoców *Rosa rugosa* L., natomiast owoce *Rosa gallica* L. charakteryzują się najwyższym potencjałem przeciwutleniającym.

Bibliografia

- [1] Matysiak B., Koniarski M.: Charakterystyka owocowania czterech gatunków róż i wykorzystanie owocujących pędów we florystyce. *Zesz. Nauk. Inst. Sadow. Kwiac.*, 2011, 19: 25-32.
- [2] Rutkowska J., Adamska A., Pielat M., Białek M.: Porównanie składu i właściwości owoców dzikiej róży (*Rosa rugosa* L.) utrwalanych metodami liofilizacji i suszenia konwencjonalnego. *Żywność Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 19/4: 32-43.
- [3] Cendrowski A., Kalisz S., Mitek M.: Właściwości i zastosowanie owoców róży w przetwórstwie spożywczym. *Żywność Nauka. Technologia. Jakość*, 2012, 19/4: 24-31.
- [4] Amarowicz R., Naczek M., Shahidi F.: Antioxidant activity of crude tannins of canola and rapeseed hulls. *Jaocs*, 2000, 77: 957-961.
- [5] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: Antioxidant activity applying in improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.*, 1999, 26, 9/10: 1231-1237.
- [6] Milala J., Król K.: Charakterystyka składu owoców Rosa pomifera 'Kapratia', I Konferencja naukowa: Róże owocowe w uprawie, przetwórstwie, żywieniu i ochronie zdrowia. Warszawa, 2013, 13-14.
- [7] Kruszewski B., Szymanowski A., Obiedziński M.: Właściwości prozdrowotne produktów z róży owocowej, I Konferencja Naukowa: Róże owocowe w uprawie, przetwórstwie, żywieniu i ochronie zdrowia. Warszawa, 2011, 11-12.
- [8] Leja M., Mareczek A., Nanaszko B.: Antyoksydacyjne właściwości owoców wybranych gatunków dziko rosnących drzew i krzewów. *Rocz. AR Poznań*, 2007, 41: 327-331.
- [9] Zujko M., Witkowska A., Mirończuk-Chodakowska I.: Potencjał antyoksydacyjny herbatki owocowych. *Bromat Chem Toksykol.*, 2001, 3: 615-619.
- [10] Jabłońska-Ryś E., Zalewska-Korona M., Kalbarczyk J.: Antioxidant capacity, ascorbic acid and phenolics content in Wild edible fruits. *J. Fruit Orn. Plant Res.*, 2009, 17/2: 15-120.

POLYPHENOL CONTENT AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FRUITS OF SELECTED ROSE VARIETIES

Summary

The aim of the study was to assess the overall content of polyphenols and their quantitative characteristics in four species of rose (*Rosa canina* L., *Rosa gallica* L., *Rosa rugosa* L., *Rosa spinosissima* L.). In addition, antioxidant activity was assessed using the DPPH radical and ABTS cation radical, as well as chelating activity. It has been shown that the studied rose fruit varieties contain a significant amount of polyphenols and also have antioxidant and chelating effects.

Keywords: rose fruits, polyphenols, antioxidant activity, chelation