

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Zawartość barwników betalainowych, azotanów i zdolność przeciwutleniająca soków z buraka ćwikłowego w zależności od odmiany i wielkości korzenia

KATARZYNA GOŚCINNA, JANUSZ CZAPSKI, KATARZYNA MIKOŁAJCZYK-BATOR,
MARCIN KIDOŃ

UNIWERSYTET PRZYRODNICZY W POZNANIU, INSTYTUT TECHNOLOGII ŻYWNOSCI
POCHODZENIA ROŚLINNEGO, ZAKŁAD TECHNOLOGII OWOCÓW I WARZYW

Słowa kluczowe: burak ćwikłowy, barwniki betalainowe, azotany, zdolność przeciwutleniająca

STRESZCZENIE

Celem pracy była ocena zawartości barwników betalainowych, azotanów (III) i (V) oraz zdolności przeciwutleniającej soku z korzeni 14 odmian buraka ćwikłowego, o różnej masie korzeni. Surowiec podzielono pod względem masy na 4 grupy wielkościowe, a następnie przygotowano z nich sok. Stwierdzono, że zawartość barwników betalainowych oraz azotanów (V) w soku istotnie zależy od odmiany i wielkości korzenia buraka ćwikłowego. W badanych odmianach buraka ćwikłowego zaobserwowano duże zróżnicowanie zawartości barwników betalainowych i azotanów (V). Wraz ze wzrostem masy korzenia zawartość barwników betalainowych oraz zdolność przeciwutleniająca maleje. Zdolność przeciwutleniająca soku była istotnie skorelowana z zawartością barwników. Azotanów (III) nie wykryto w żadnej z badanych prób.

Content betalain pigments, nitrates and antioxidant capacity of beetroot juices depending on cultivars and the size of beetroot roots

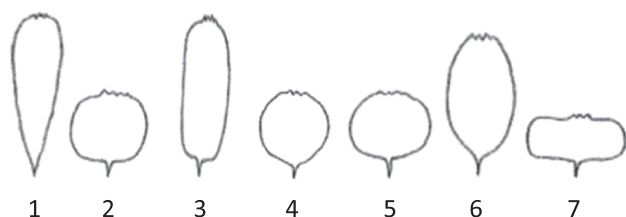
Keywords: red beet, betalains, nitrates, antioxidant capacity

ABSTRACT

The aim of this study was to estimate the content of betalain pigments, nitrate and antioxidant capacity of beetroot 14 cultivars, depending on the weight of root. The roots of red beet were divided into 4 groups according to their weight and then was prepared juice. It was found, that betalains and nitrate (V) contents of the juice significantly depends on cultivars and the size of beetroot roots. Large differences were found in betalains and nitrate (V) contents between cultivars. Betalains pigment contents and antioxidant capacity decreased with increasing root weight. The antioxidant capacity of juice is significantly correlated with pigment contents. Nitrate (III) were not detected in any tested samples.

1. WSTĘP

Na rynku polskim dostępnych jest kilkadziesiąt odmian buraka ćwikłowego. Zdecydowana większość charakteryzuje się kulistym kształtem korzenia lub zbliżonym do niego kształtem owalnym. Również odmiany o kształcie cylindrycznym zyskują coraz większą popularność ze względu na możliwość krojenia w plastry i niewielką ilość odpadów powstających w czasie obróbki mechanicznej (Rys. 1).



Rysunek 1 Kształty korzeni różnych odmian buraka ćwikłowego: 1 — klinowaty, 2 — kulisto-splaszczony, 3 — cylindryczny, 4 — kulisty, 5 — lekko splaszczony, 6 — owalny, 7 — płaski [1]

Figure 1 Shapes of the roots of different cultivars of red beet: 1 - wedge, 2 - spherical-oblate, 3 - cylinder, 4 - spherical, 5 - slightly flattened, 6 - oval, 7 - flat [1]

Wielkość korzenia, a także intensywność i zabarwienie mięszu buraka ćwikłowego są bardzo istotnymi cechami jakościowymi. Większe korzenie stają się włókniste, a na przekroju wykazują jaśniejszą barwę. Ważną cechą odmianową, która związana jest z intensywnością zabarwienia mięszu, jest szerokość i wyrazistość pierścieni na przekroju korzenia. W tym aspekcie cenniejsze są odmiany o wąskich i mało widocznych pierścieniach, które charakteryzują się wyższą zawartością barwników fioletowych.

Barwniki betalainowe to wtórne metabolity syntetyzowane z aminokwasu tyrozyny w roślinach z rzędu *Caryophyllales*, z wyjątkiem rodziny *Caryophyllaceae* i *Molluginaceae* [2]. Betalainy obejmują dwie klasy związków: fioletowe betacyjany oraz żółte betaksantyny [3]. Podstawowym elementem struktury obu grup barwników jest układ chromoforowy (kwas betalainowy) trzech sprzężonych wiązań podwójnych - 1,7-diazaheptametynowy. Sośród fioletowych barwników buraka ćwikłowego najważniejsza jest betanina, zawierająca fenolową i cykliczną grupę aminową, która nadaje jej właściwości przeciwutleniające. Wśród żółtych barwników buraka ćwikłowego wyróżnia się wulgaksantynę I, zbudowaną z kwasu betalainowego i glutaminy oraz wulgaksantynę II,

w której podstawnikiem jest kwas glutaminowy [4]. Obie grupy barwników wykazują właściwości przeciwutleniające.

Zawartość azotanów w burakach ćwikłowych poza tym, że uwarunkowana jest odmianą, zależy także od wieku rośliny i warunków uprawy. Burak ćwikłowy charakteryzuje się dużą skłonnością do nadmiernej akumulacji azotanów. Azotany (V) są związkami o niewielkiej toksyczności; w przeciwieństwie do produktów ich przemiany – azotanów (III), nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia. Po spożyciu azotany (V) wchłaniają się z jelita cienkiego i transportowane są do gruczołów ślinowych, gdzie ulegają koncentracji. Po uwolnieniu się do śliny, symbiotyczne bakterie jamy ustnej redukują je do azotanów (III). Azotany (III) po połyknięciu ostatecznie wchłaniają się z jelita do układu krążenia [5, 6]. W kwaśnym środowisku żołądka azotany (III) są zdolne do tworzenia nitrozoamin. Ze względu na możliwość wywoływania przez nie różnych chorób, dąży się do zmniejszenia poziomu azotanów w diecie. Z drugiej strony okazuje się, że azotany (V) wywierają korzystny wpływ na układ sercowo-naczyniowy. Presley i in. [7] zauważyli, że słaby przepływ krwi przyczynia się do rozwoju wielu chorób układu krążenia oraz może być czynnikiem spadku funkcji fizycznych i poznawczych w procesie starzenia. Jak sugerują naukowcy, azotany mogą przyczynić się do zwiększenia przepływu krwi w szczególności do miejsc, w których brakuje tlenu [7]. Badania wskazują, że spożywanie warzyw bogatych w azotany prowadzi do wzrostu azotanów (V) i (III) w osoczu.

2. MATERIAŁY I METODY

2.1 Surowiec

Materiałem badanym były soki otrzymane z 14 odmian buraków ćwikłowych, pochodzących ze zbiorów z 2010 r. Surowiec pozyskano ze Stacji Doświadczalnej Oceny Odmian w Szczecinie. Ocenie poddano korzenie buraka ćwikłowego odmian Action, Alto, Astra, Boltadry, Bonel, Boro, Ceryl, Detroit Dark Red, Nochowski, Okrągły Ciemnoczerwony, Pablo, Polglob, Rywal i Wodan. Korzenie buraków charakteryzowały się jednakowymi warunkami wzrostu i uprawy podczas wegetacji, a także okresem przechowywania po zbiorze. Surowiec umyto, a następnie podzielono pod względem masy na następujące 4 grupy wielkościowe: A - korzenie o masie < 100 g (średnio 80 g),

B - korzenie o masie 101 – 200 g (średnio 150 g),
C - korzenie o masie 201 – 400 g (średnio 260 g),
D - korzenie o masie 401 – 500 g (średnio 470 g).
Sok z korzeni buraków otrzymano za pomocą sokowirówki Zelmer, a części stałe oddzielono od soku metodą wirowania.

2.2 Pomiar zawartości barwników betalainowych

Barwniki betalainowe oznaczono spektrofotometryczną metodą różnicową wg Nilssona [4]. Odwirowany sok rozcieńczano 0,1 M buforem fosforanowym o pH 6,5, aby otrzymać absorbancję przy długości fali 538 nm w granicach 0,3 – 0,8. Zawartość barwników fioletowych wyrażano w mg betaniny, a barwników żółtych w mg wulgaksantyny na 1 litr soku.

2.3 Pomiar zawartości azotanów (III) i azotanów (V)

Azotany (III) i (V) oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC z użyciem aparatu firmy Thermo Separation, składającego się z dozownika eluentów, pompy P 200, autosamplera AS 1000 oraz detektora diodowego Spectra System UV - 300. Rozdział analityczny przeprowadzono na kolumnie Waters o wymia-

rach 4,6 x 250 mm i średnicy ziaren wypełnienia 5 µm, w odwróconym układzie faz RP. Prowadzono elucję izokratyczną w temperaturze pokojowej, przy przepływie 1 cm³/min. Stosowano 1 fazę, która składała się z fosforanu tetrabutylamoniowego i metanolu (20%/80% V/V) [8].

2.4. Pomiar zdolności przeciwutleniającej z kationorodnikiem ABTS⁺

Oznaczenie zdolności przeciwutleniającej wykonywano w odwirowanych sokach metodą opracowaną przez Re i in. [9] z wykorzystaniem kationorodnika ABTS. Przygotowane rozcieńczenia soku posłużyły do wykreślenia zależności procentowej, wielkości absorbancji kationorodnika od stężenia próby, która jest zależnością prostoliniową. Na podstawie współczynników prostej regresji dla próby badanej oraz krzywej standardowej roztworu Troloxu wyznaczono wartość TEAC poszczególnych prób w mmolach Troloxu na 1000 ml soku.

3. WYNIKI I DISKUSJA

Wszystkie wyniki oznaczeń przedstawiono w Tabeli 1. Stwierdzono, że zawartość barwników

Tabela 1 Zawartość barwników fioletowych, barwników żółtych, azotanów i zdolność przeciwutleniająca w zależności od odmiany i masy korzenia buraka ćwikłowego

Table 1 Content red and yellow pigments, nitrates, and antioxidant capacity depending on cultivars and the size of beetroot roots

Odmiana	kształt korzenia	średnia masa korzenia	barwniki fioletowe mg/l	barwniki żółte mg/l	b. fioletowe/b. żółte	Azotany mg/l	ABTS mmol Troloxu/l
Action	kulisty	102	1159	546	2,1	1218	15,4
Alto	cylindryczny	192	1108	447	2,5	448	13,9
Asta	owalny	209	1165	615	1,9	443	16,1
Boltadry	kulisty	159	1163	519	2,2	329	14,2
Bonel	kulisto-splaszczony	199	1100	536	2,1	349	15,5
Boro	kulisto-splaszczony	202	805	343	2,3	1735	12,9
Ceryl	kulisto-splaszczony	238	1169	462	2,5	699	14,5
Detroit Dark Red	kulisty	204	1313	475	2,8	442	15,7
Nochowski	kulisty	284	1457	646	2,3	909	16,4
Okragły Ciemno.	kulisto-splaszczony	248	893	401	2,2	952	12,5
Pablo	kulisto-splaszczony	205	945	400	2,4	1644	12,5
Polglob	owalny	360	852	411	2,1	643	13,3
Rywal	cylindryczny	304	1118	416	2,7	425	13,6
Wodan	owalny	149	1132	564	2,0	277	15,1

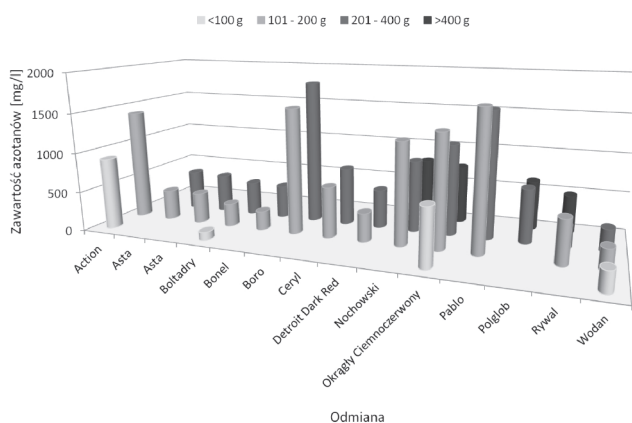
betalainowych oraz azotanów (V) w soku istotnie zależy od odmiany, kształtu i wielkości korzenia buraka ćwikłowego.

W badanych odmianach buraka zaobserwowano duże zróżnicowanie zawartości barwników betalainowych. Zawartość fioletowych betacyjanów wahała się od 805 do 1457 mg/1000 mL, natomiast zawartość żółtych betaksantyn kształtowała się na poziomie od 343 do 646 mg/1000 mL. Najniższą zawartością barwników betalainowych charakteryzowała się odmiana Boro, a najwyższą odmiana Nochowski. Wraz ze wzrostem wielkości korzenia zawartość barwników betalainowych malała, co jest zgodne z naszymi wcześniej publikowanymi badaniami [10]. Jedynie w przypadku odmiany Bonel nie zaobserwowano tendencji spadkowej (Tab. 2).

Okazuje się, że ta sama odmiana może wykazywać duże zróżnicowanie w zawartości barwników betalainowych. Jak podaje Czapski i in. [11] zawartość betacyjanów dla odmiany Nochowski i Okrągły Ciemnoczerwony wynosi odpowiednio 1400 i 1130 mg/l soku, zaś w naszych badaniach dla tych samych odmian odnotowano wartości 1457 i 893 mg/l.

Kształt korzenia miał istotny wpływ na zawartość barwników betalainowych w buraku ćwikłowym. Odmiany o kształcie kulistym charakteryzowały się wyższą zawartością barwników betalaino-

wych niż odmiany o wydłużonym kształcie korzenia (Rys. 2); wskazują na to także inni autorzy [12, 13].



Rysunek 2 Zróżnicowanie zawartości barwników fioletowych, żółtych i azotanów (V) w buraku ćwikłowym w zależności od kształtu korzenia

Figure 2 Differences in the content of red and yellow pigments, and nitrate (V) in red beet depending on the roots shape

Najwyższy stosunek barwników fioletowych do żółtych równy 2,8 odnotowano dla odmiany Detroit Dark Red, charakteryzującej się kulistym kształtem korzenia. Najniższy natomiast dla odmiany Asta o owalnym kształcie korzenia i wynosił on 1,9. Wykazano istotną dodatnią korelację pomiędzy zawartością barwników fioletowych i żółtych.

Tabela 2 Zawartość barwników betalainowych w 14 odmianach ze względu na masę korzenia

Table 2 Betalain pigment contents in 14 cultivars depending on size of beetroot roots

Odmiana buraka	Zawartość barwników betalainowych wg Nilssona [mg/1000 mL]									
	A < 100 g		B 101 – 200 g		C 201 – 400 g		D 401 – 500 g		średnia	
	b.f	b.ż	b.f	b.ż	b.f	b.ż	b.f	b.ż	b.f	b.ż
Action	1240	594	1111	518	no	no	no	no	1159	546
Alto	no	no	1198	514	1048	402	no	no	1108	447
Astar	no	no	1243	671	1119	581	no	no	1165	615
Boltadry	1356	649	1202	592	1081	438	no	no	1163	519
Bonel	no	no	1068	556	1119	524	no	no	1100	536
Boro	no	no	927	382	737	320	no	no	805	343
Ceryl	no	no	1412	578	1025	394	no	no	1169	462
Detroit Dark Red	no	no	1478	621	1217	391	no	no	1313	475
Nochowski	no	no	1700	840	1706	714	1234	541	1457	646
Okrągły Ciemno.	1405	665	1007	462	789	322	835	385	893	401
Pablo	no	no	940	480	947	354	no	no	945	400
Polglob	no	no	no	no	897	434	826	398	852	411
Rywal	no	no	1241	476	1184	452	1042	377	1118	416
Wodan	1360	759	1046	540	1098	510	no	no	1132	564

b.f - barwniki fioletowe; b.ż – barwniki żółte; no – nie oznaczano

Tabela 3 Współczynniki korelacji pomiędzy badanymi wyróżnikami soków
Table 3 Correlation coefficients between the parameters of juice

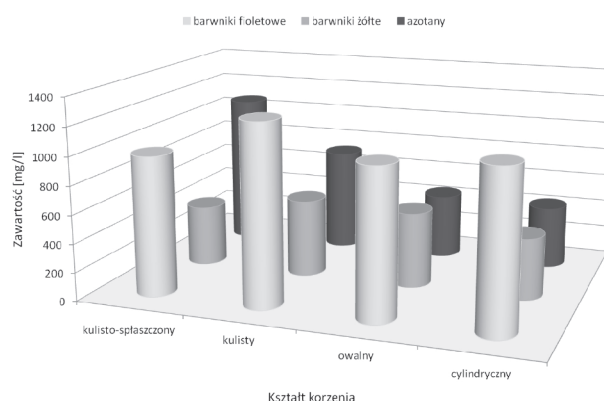
	Średnia	Odchylenie standardowe	Barwniki czerwone	Barwniki żółte	ABTS	Masa korzenia
Azotany	730,6	481,9	-0,308	-0,299	-0,280	0,002
B. czerwone	114,2	23,2	1	0,857*	0,909*	-0,414
B. żółte	51,3	12,8		1	0,911*	-0,534*
TEAC	14,8	1,9			1	-0,532*
Masa korzenia	220,6	113,3				1

*Oznaczone współczynniki korelacji są istotne na poziomie $p < ,05000$; $N=34$

Zdolność przeciwutleniająca kształtowała się w zakresie od 12,5 do 16,4 mmol Troloxu/l soku. Najwyższą wartość uzyskała odmiana Nochowski, dla której odnotowano również najwyższą zawartość barwników betalainowych. Burak ćwikłowy należy do 10 warzyw wykazujących najwyższą zdolność przeciwutleniającą [14]. W badaniach Zitnana i in. [15] burak ćwikłowy miał wyższą zdolność zmiatania wolnych rodników niż cebula i czosnek. Także Wootton-Beard i in. [16] badając zdolność przeciwutleniającą soków z 23 różnych warzyw wykazali, że sok z buraka ćwikłowego odznacza się najwyższą zdolnością przeciwutleniającą.

Na podstawie analizy statystycznej stwierdzono wysoki współczynnik korelacji pomiędzy zdolnością przeciwutleniającą a zawartością barwników fioletowych i żółtych. Według Escribano i in. [17] barwniki fioletowe mają większe znaczenie w tworzeniu potencjału przeciwutleniającego buraka ćwikłowego niż barwniki żółte. Nie ma jednak jednoznacznych badań, wskazujących na wyższą aktywność betaniny niż wulgaksantyny.

Zawartość azotanów również była zróżnicowana (Rys. 3). Polska norma podaje, że dopuszczalna zawartość azotanów (V) w korzeniach buraka ćwikłowego równa jest 1500 mg/kg surowca [18]. Tylko odmiany Boro i Pablo, dla których zawartość azotanów wynosiła odpowiednio 1735 i 1644 mg/l soku, przekraczają dopuszczalną zawartość azotanów (V). Najniższą wartość 425 mg/l stwierdzono dla odmiany Wodan. Odmiany o kształcie kulistym i kulisto-splaszczonym charakteryzowały się wyższą zawartością azotanów niż odmiany owalne i cylindryczne. Nie zaobserwowano żadnej korelacji pomiędzy zawartością azotanów a wielkością korzenia, zawartością barwników i zdolnością przeciwutleniającą soku. Azotanów (III) nie wykryto w żadnej badanej próbce.



Rysunek 3 Zawartość azotanów w 14 odmianach buraka ćwikłowego ze względu na masę korzenia

Figure 3 Nitrate (V) content in 14 cultivars depending on size of beetroot roots

4. PODSUMOWANIE

Zawartość barwników betalainowych oraz azotanów (V) w soku istotnie zależy od odmiany i wielkości korzenia buraka ćwikłowego. Istnieje duże zróżnicowanie w zawartości barwników betalainowych, azotanów (V) i zdolności przeciwutleniającej zarówno pomiędzy poszczególnymi odmianami, jak i grupami wielkościami. Odmiany o kulisto-splaszczonym kształcie korzenia charakteryzują się niższą zawartością barwników betalainowych i wyższą zawartością azotanów (V).

Praca została zrealizowana w ramach projektu: „Nowa żywność bioaktywna o zaprogramowanych właściwościach prozdrowotnych”. Innowacyjna Gospodarka. POIG 01.01.02-00-061/09.

LITERATURA

- [1] Michalik B, Hodowla buraka ćwikłowego i szpinaku. Burak ćwikłowy [w:] K. Niemirowicz-Szczytt, Hodowla roślin warzywnych [Breeding of red garden beet and spinach. Red garden beet [in:] K. Niemirowicz-Szczytt, Vegetable Breeding J., Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 1993, 315-328 [in Polish].
- [2] Sepúlveda-Jiménez G., Rueda-Benítez P., Porta H., Rocha-Sosa M., Betacyanin synthesis in red beet (*Beta vulgaris*) leaves induced by wounding and bacterial infiltration is preceded by an oxidative burst., *Physiol. Mol. Plant Pathol.*, 64, 2004, 125-133.
- [3] Stintzing F.C., Carle R., Betalains an emerging prospects for food scientists, *Trends in Food Science & Technology*, 18, 2007, 514-525.
- [4] Nilsson T., Studies into the pigments in beetroot (*Beta vulgaris* L. ssp. *vulgaris* var. *rubra* L.), *Lantbruks-högskolans Annaler*, 36, 179-197.
- [5] Larsen F.J., Weitzberg E., Lundberg J.O., Ekblom B., Effects of dietary nitrate on oxygen cost during exercise, *Acta Physiol.*, 191, 2007, 59-66.
- [6] Lundberg J.O., Weitzberg E., Gladwin M.T., The nitrate-nitrite-nitric oxide pathway in physiology and therapeutics, *Nat. Rev. Drug Discov.*, 7, 2008, 156-167.
- [7] Presley T.D, Morgan A.R., Bechtold E., Clodfelter W., Dove R.W., Jennings J., Kraft R.A., Bruce King S., Laurienti P.J., Jack Rejeski W., Burdette J.H., Kim-Shapiro D.B., Miller G. D., Acute effect of a high nitrate diet on brain perfusion in older adults, *Nitric Oxide* 24, 2011, 34-42.
- [8] Hsu J., Arcot J., Alice Lee N., Nitrate and nitrite quantification from cured meat and vegetables and their estimated dietary intake in Australians, *Food Chem.*, 115(1), 2009, 334-339.
- [9] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C., Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free Radic. Biol. Med.*, 26, 9/10, 1999, 1231-1237.
- [10] Czapski J., Gościnną K., Kidoń M., Sok z buraka ćwikłowego. Wpływ masy i części korzenia buraka na wyróżniki soku, *Przem. Spoż.* 11, 2011, 50-52.
- [11] Czapski J., Mikołajczyk K., Kaczmarek M., Relationship between antioxidant capacity of red beet juice and contents of its betalain pigments, *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 59 (2), 2009, 119-122.
- [12] Sobkowska E., Odmiany buraków. Sprawozdanie końcowe, RR II 16 2.3 1.1., 1990.
- [13] Sobkowska E., Kaczmarek R., Czapski J., Sobiech S., Sikorski K., Czynniki wpływające na jakość buraka ćwikłowego jako surowca w przetwórstwie i do produkcji barwników, *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1991, 18-21.
- [14] Stintzing, F.C., Carle R., Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition, *Trends Food Sci. Technol.*, 15, 2004, 19-38.
- [15] Zitnanova I., Ranostajova S., Sobotova H., Demelova D., Pechan I. & Durackova Z., Antioxidative activity of selected fruits and vegetables, *Biologia*, 61, 2006, 279-284.
- [16] Wootton-Beard P.C., Moran A., Ryan L., Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after in vitro digestion measured by FRAP, DPPH, ABTS and Folin-Ciocalteu methods, *Food Research International*, 44, 2011, 217-224.
- [17] Escribano J., Pedreno M.A., Garcia-Carmona F., Munoz R., Characterization of the antiradical activity of betalains from *Beta vulgaris* L. roots, *Phytochem. Analys.*, 9, 1998, 124-126.
- [18] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności (Dz. U. z dnia 4 marca 2003, poz. 37).