

## DEPENDENȚA STĂRII OXIDO-REDUCĂTOARE A CĂPȘUNILOR ȘI ZMEURII DE CONȚINUTUL ÎN ACID ASCORBIC, ANTOCIANE ȘI POLIFENOLI TOTALI

*E. Sandulachi*

*Universitatea Tehnică a Moldovei*

### INTRODUCERE

Căpșunele (*Fragaria*) și zmeura (*Rugus*) sunt fructe aromate, cu gust plăcut, datorită acestor calități senzoriale sunt solicitate pentru consumul în stare proaspătă. De menționat că pe lângă proprietățile senzoriale aceste pomușoare sunt surse bogate în bioantioxidanți cu proprietăți terapeutice.

Cei mai valoroși bioantioxidanți din compoziția chimică a căpșunilor și zmeurii sunt acidul ascorbic, polifenolii și antocianele. Acțiunea bioantioxidanților în organismul uman (*in vivo*) este legată de proprietatea de a inactiva radicalii liberi, de a proteja membranele celulare de leziuni, participând astfel la profilaxia bolilor cardiovasculare, gastro - intestinale și a stresului oxidativ [1, 2, 3].

Mulți savanți au constatat că căpșunile și zmeura ocupă primul loc după activitatea bioantioxidanților *in vivo* printre fructele și legumele des consumate [1, 3].

Însă e cert că conținutul bioantioxidanților în compoziția materiei prime vegetale scade ca rezultat al degradării oxidative. În legume și fructe bioantioxidanții exercită funcția de antioxidanți, participând activ la prevenirea degradării oxidative a țesutului vegetal. Protejarea și stabilizarea lor în materii prime prezintă o problemă primordială în asigurarea alimentelor de origine vegetală cu un conținut de substanțe biologice active în special cu *bioantioxidanți*.

În această direcție de cercetare s-a constatat că conținutul și activitatea bioantioxidanților în alimente vegetale și în materii prime sunt influențate de mai mulți factori chimici, fizico - chimici, biochimici. În ansamblu acești indici caracterizează așa numita stare oxido-reducătoare a alimentelor [4, 5].

Starea oxido-reducătoare a alimentelor reprezintă un indice ce reflectă capacitatea reducătoare a compușilor chimici în ansamblu, inclusiv și starea activă a bioantioxidanților

În această lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale a stării oxido-reducătoare a căpșunilor și zmeurii, influența stării pomușoarelor de conținutului în stare activă a

acidului ascorbic, polifenolilor și antocianelor totali.

### 1. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Pentru cercetare s-au utilizat căpșune și zmeură în stare proaspătă, achiziționate din sistemul de comerț, recoltate în anii 2004 și 2005. În total au fost analizate 43 loturi de căpșune și zmeură, din fiecare lot s-au analizat trei probe.

În mostrele de căpșune și zmeură s-a determinat conținutul substanțelor hidrosolubile, aciditatea activă (pH), gradul de maturitate. De asemenea a fost estimat conținutul în bioantioxidanți: acidul ascorbic, prin metoda potențiomtrică [7]; polifenolii totali, prin metoda Folin – Ciocăltău [8]; antocianele totale prin metoda fizico-chimică standard [8].

Starea oxido-reducătoare a căpșunilor și a zmeurii a fost determinată prin metoda potențiomtrică, elaborată la catedra Tehnologia conservării U.T.M. [4, 5, 6]. Principiul acestei metode constă în aprecierea stării oxido-reducătoare a probei analizate față de un sistem etalon. Drept sistem de referință a servit acidul L - hidroascorbic, unul din cei mai activi bioantioxidanți naturali. A fost determinată activitatea reducătoare a soluției apoase a acidului L - hidroascorbic egală cu activitatea probei examinate. Starea oxido-reducătoare a mostrelor de căpșune și zmeură a fost exprimată prin indicele K, ce caracterizează starea oxido-reducătoare a unui gram de substanță hidrosolubilă a produsului exprimat prin concentrația acidului L - hidroascorbic în miligrame (mg acid L - hidroascorbic / 1,0 gram substanță hidrosolubilă). În lucrare acest indice este notat prin K, mg AA/g SU. Determinările experimentale au fost efectuate la temperatura de  $20 \pm 1,0$  °C. Indicele K a fost calculat prin relația:

$$K = \frac{C_1 * V_1 * m_1}{C_2 * m_2 * m_3}, \quad (1)$$

unde:

K – este indicele stării oxido-reducătoare, mg AA/g SU

C<sub>1</sub> – concentrația soluției etalon a acidului hidroascorbic, mg/ml;

C<sub>2</sub> – fracția masică a substanțelor hidrosolubile în probă, g/g;

V<sub>1</sub> – volumul soluției etalon a acidului hidroascorbic, ml

m<sub>1</sub> – masa probei dizolvate, g;

m<sub>2</sub> – masa probei dizolvate utilizate pentru determinări, g;

m<sub>3</sub> – masa probei de pomușoare folosită pentru analiză, g

Pentru a aprecia influența stării oxido-reducătoare a pomușoarelor (K) asupra conținutului în stare activă a acidului ascorbic, a antocianelor și a polifenolilor totali, datele experimentale au fost prelucrate statistic prin metoda lui Pearson și au fost calculați coeficienții de corelație între indicele K și conținutul în bioantioxidanți.

## 2. REZULTATE ȘI COMENTARII

În tabelul 1 sunt prezentate valorile medii ale substanțelor hidrosolubile uscate (SU), valoarea pH, conținutul total în polifenoli și antociane, conținutul în acid ascorbic al căpșunilor și al zmeurii.

În tabelul 2 sunt incluse datele referitor la interdependența stării oxido-reducătoare a căpșunilor și zmeurii față de conținutul în acid ascorbic, antociane și polifenoli totali în pomușoare, exprimate prin coeficientul de corelație Pearson. De asemenea în acest tabel sunt prezentate valorile coeficientului de corelație Pearson între indicele stării oxido-reducătoare și conținutul sumar al substanțelor biologice active cercetate în pomușoare. În baza prelucrării statistice a rezultatelor experimentale sunt prezentate figuri care relevă interdependența între valorile indicelui K și conținutul în bioantioxidanți a căpșunilor și zmeurii (recolta anilor 2004-2005). De asemenea sunt prezentate datele prelucrării statistice a dependenței conținutului sumar de bioantioxidanți pe perioada de doi ani și starea oxido-reducătoare (K) a căpșunilor și zmeurii.

Analizând datele experimentale putem constata că compoziția chimică a căpșunilor și zmeurii este foarte variabilă. De menționat că cel mai variat este conținutul în substanțe hidrosolubile. În perioada 2004-2005 conținutul substanțelor solubile a zmeurii analizate a fost estimat în limitele 7,0...14,0%. Pentru căpșune cercetate acest indice a fost în limitele 7,5... 9,8%.

Deci, este evident că și conținutul în bioantioxidanți a pomușoarelor cercetate a fost variabil.

Datele experimentale denotă că conținutul acizilor organici în pomușoare a fost mai stabil. Valoarea acidității active (pH) la zmeură a fost estimată în limitele 3,1...3,5, iar la căpșune în limitele 3,1...3,35.

Putem menționa că compoziția chimică și conținutul în bioantioxidanți al vegetalelor este influențată de condițiile climaterice, de gradul de maturitate, de soi și de alți factori.

Pentru a aprecia influența stării oxido-reducătoare de conținutul în acid ascorbic, antociane și polifenoli datele experimentale au fost prelucrate statistic separat pentru zmeură și căpșune.

**Zmeura.** În anul 2004 conținutul în acid ascorbic în loturile analizate a fost comparativ mic, în limitele 33,44...37,12 mg/100g. În anul 2005 conținutul în acid ascorbic la mostrele analizate a fost estimat în limitele 31,26...52,68mg/100g, abaterile maxime constituind 21,42 mg/100g. Valorile stării oxido-reducătoare (indicele K), în anul 2004 la zmeură a fost 4,56...5,53 mg AA/ g SU, iar în anul 2005 acest indice a constituit 3,26...4,88 mg AA/ g SU. Coeficienții de corelație Pearson în anul 2004 a fost  $R = 0,61$  iar în anul 2005 -  $R = 0,95$  (Tabelul 2).

În fig. 1 este prezentată corelația între indicele K și conținutul în acid ascorbic în perioada de 2 ani 2004 – 2005, gradul de corelație constituind  $R=0,51$ . În baza datelor obținute putem constata că corelația dintre acești indici este relativ mică, deci ponderea acidului ascorbic în starea oxido-reducătoare a zmeurii este nesemnificativă.

Analizând influența antocianelor asupra indicelui K s-a constatat că acești bioantioxidanți manifestă o activitate reducătoare mai mare în comparație cu acidul ascorbic. Coeficientul de corelație în anul 2004 a constituit  $R = 0,47$ , iar în anul 2005 -  $R = 0,85$ . După datele de doi ani 2004-2005 corelația acestor indici a fost  $R = 0,76$  (Tabelul2, Fig.2). Rezultă că ponderea antocianelor asupra stării oxido-reducătoare a pomușoarelor a fost esențială. Din conținutul total de antociane în zmeură predomină *cianidina -3-glicozid*, de culoare roșie și cu activitate reducătoare majorată.

Influența polifenolilor asupra stării oxido-reducătoare a zmeurii este destul de mare. Coeficientul de corelație Pearson (R) între starea oxido-reducătoare (K) și conținutul în polifenoli totali în anii 2004 și 2005 a fost respectiv 0,67 și 0,81. Datele experimentale sumare pe doi ani 2004-2005 denotă o corelație  $R=0,85$ . (Fig.3). Aceste date demonstrează că activitatea reducătoare a polifenolilor este mai mare în comparație cu cea a

acidului ascorbic și a antocianelor. Din polifenoli flavonolii au o activitate reducătoare mai mare.

Influența sumară a acidului ascorbic, antocianelor și polifenolilor asupra stării oxido-reducătoare a zmeurii este esențială (Fig.4). Coeficientul de corelație Pearson a fost 0,85. Deci este evident că conținutul sumar al acestor bioantioxidanți în pomușoare influențează semnificativ asupra stării reducătoare a zmeurii.

**Căpșunile.** Analiza datelor experimentale relevă că starea reducătoare a căpșunilor a fost de 3 ori mai mare în comparație cu cea a zmeurii. Valorile indicelui K a fost estimat în limitele 11,83...19,93 mg AA/g SU. În general starea oxido-reducătoare a căpșunilor reflectă nu numai conținutul total de substanță reducătoare, ci și activitatea reducătoare a unor compuși cu activitatea majorată. La căpșune s-a constatat o corelație mai strânsă între valorile K și conținutul de acid ascorbic. În anii 2004-2005 coeficientul de corelație a fost 0,78 (Fig.5). Acesta denotă că starea reducătoare a căpșunilor depinde semnificativ de conținutul în acid ascorbic.

Rezultate identice au fost obținute și la analiza corelației între indicele K și conținutul în antociane (Fig.6), coeficientul de corelație fiind 0,74. Practic influența antocianelor în căpșune ( $R=0,74$ ) și în zmeură ( $R=0,76$ ) asupra indicelui K este egală. Dar conținutul total al antocianelor în căpșune a fost mai mic în comparație cu conținutul în zmeură (Tabelul1) și deci ar fi rezonabil ca și coeficientul de corelație să fie tot mai mic. Însă datele experimentale indică la o corelație egală a acestor indici atât la căpșune, cât și la zmeură. Argumentarea acestor rezultate poate fi explicată prin faptul că în conținutul total al antocianelor în

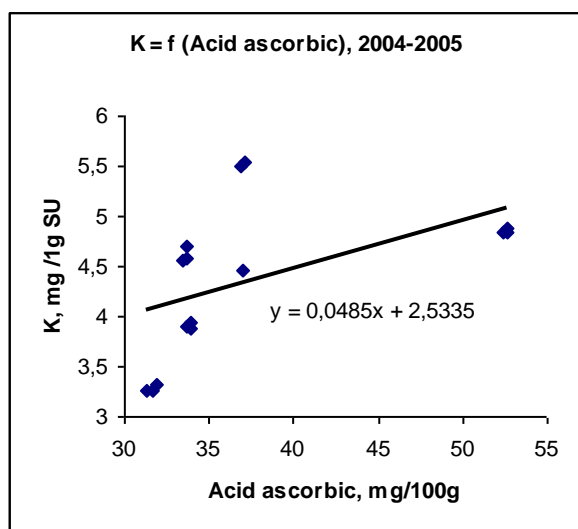
căpșune predomină *pelargonidina -3-galactozid*, care manifestă o capacitate reducătoare mai puternică în comparație cu *cianidina -3-glicozid* din zmeură. Pelargonidina are o culoare roșie deschisă, o stabilitate inferioară și are o influență puternică asupra aspectului căpșunilor.

Starea oxido-reducătoare a căpșunilor este influențată destul de puternic de conținutul de polifenoli. Coeficientul de corelație R între K și conținutul în polifenoli a fost 0,92 (anul 2004) și  $R=0,99$  (anul 2005). Aceste rezultate indică încă o dată că polifenolii manifestă cea mai mare activitate reducătoare.

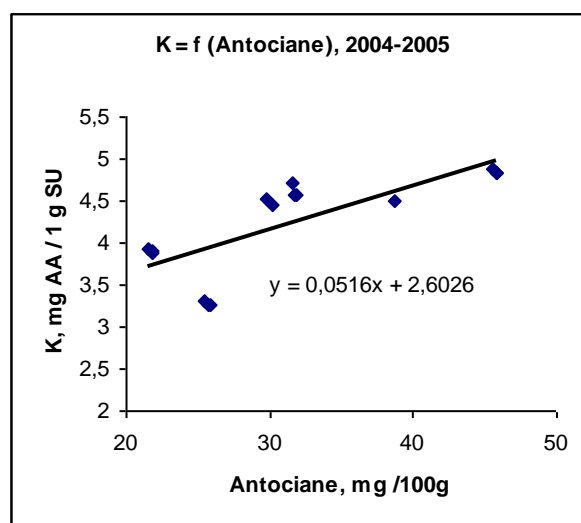
Analiza datelor în ansamblu pe perioada anilor 2004-2005 a demonstrat că coeficientul de corelație între K și conținutul în polifenoli totali a fost 0,78, mai mic în comparație cu datele luate separat pe anii 2004 și 2005 (Fig7).

Per total pe doi ani corelația între conținutul sumar de acid ascorbic, antociane și polifenoli în căpșune și valorile indicelui K a fost 0,78(Fig.8).

În baza datelor experimentale și prelucrării statistice putem menționa că există o corelație semnificativă între starea oxido-reducătoare și conținutul în bioantioxidanți în căpșune și zmeură. Cercetările efectuate demonstrează că în zmeură și în căpșune raportul între conținutul total de substanțe în stare redusă și în stare oxidantă este deplasat în partea redusă – conținutul substanțelor reduse este mai mare decât cel al substanțelor oxidate. În general starea oxido-reducătoare a zmeurii și a căpșunilor poate fi caracterizată ca stare redusă cu valorile indicelui K la zmeură 3,26...5,53 mg AA/g SU iar la căpșune 11,83...19,93 mg AA/g SU.



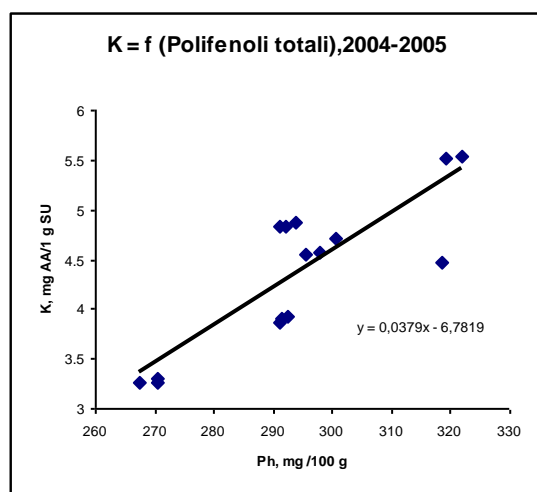
**Figura 1.** Corelația între indicele K și conținutul în acid ascorbic al zmeurii în perioada de 2 ani. 2004 – 2005



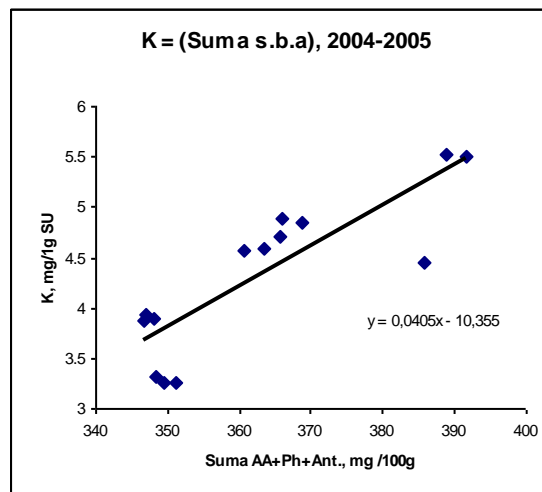
**Figura 2.** Corelația între indicele K și conținutul în antociane al zmeurii în perioada de 2 ani. 2004 – 2005.

**Tabelul 1.** Caracteristica fizico-chimică a mostrelor de pomuşoare analizate.

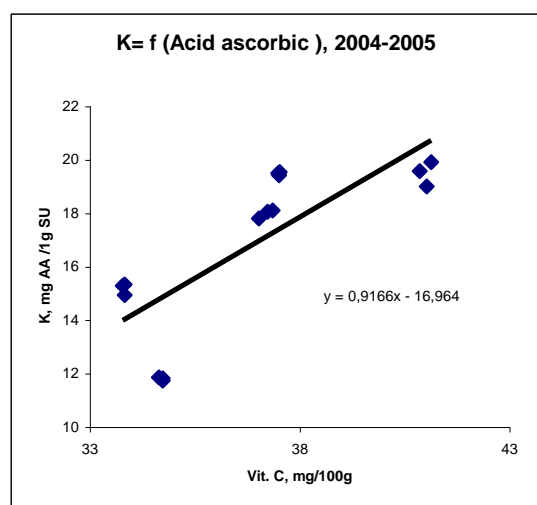
Anul recoltării	Valori	SU, %	pH	Conținut în: ( mg/100 g)			K, mg AA /g SU
				Antociane	Polifenoli	Acid ascorbic	
<b>Zmeura</b>							
2004	limite	8...14	3,2...3,3	29,8...31,8	295,5...322,0	33,4...37,0	4,46...5,53
	medie	12,7		31,8	309	35	5,0
2005	limite	7,0...9,8	3,1...3,5	21,6...45,9	267,6...293,8	31,7...52,7	3,26...4,84
	medie	8,6		31	284,4	40	4,05
2004-2005	limite	7,0...14	3,1...3,5	21,6...45,9	267,6...322,0	31,7...52,7	3,26...5,53
	medie	10,65		31,3	294,5	37,9	4,4
<b>Căpșune</b>							
2004	limite	8,2...9,8	3,1...3,3	17,2...23,5	292...314,2	35,8...41,1	10,4...19,6
	medie	8,2		20	292,8	39,1	14,99
2005	limite	7,0...9,8	3,1...3,5	21,6...45,9	267,6...293,8	31,7...52,7	11,8...18,1
	medie	8,6		31	284,4	40	14,93
2004-2005	limite	7,5...9,8	3,1...3,4	17,2...25,6	147,9...314,2	33,8...41,1	10,4...19,6
	medie	8,7		20,2	234,6	37,5	14,99



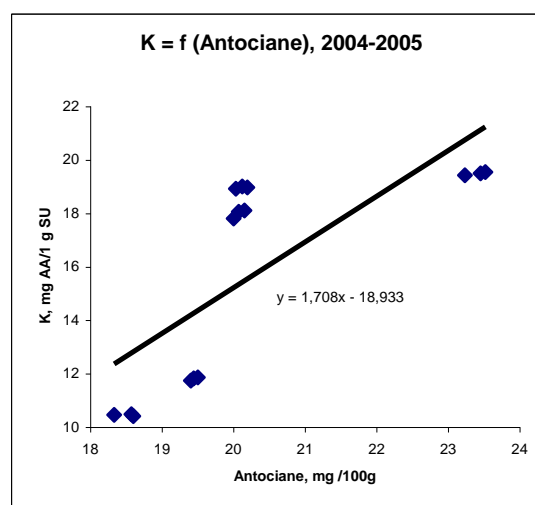
**Figura 3.** Corelația între indicele K și conținutul în polifenoli totali ai zmeurii în perioada de 2 ani 2004-2005.



**Figura 4.** Corelația între indicele K și conținutul sumar în antociane, acid ascorbic și polifenoli ai zmeurii în perioada de 2 ani 2004- 2005.



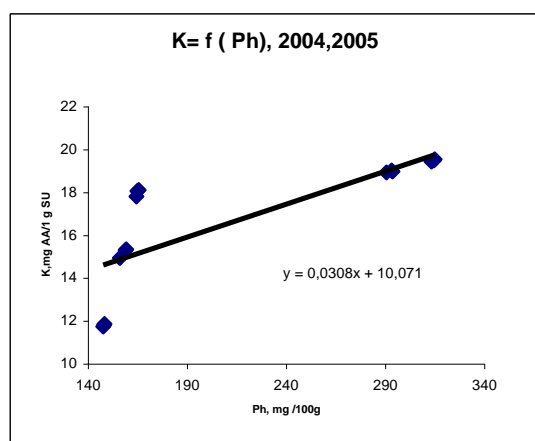
**Figura 5.** Corelația între indicele K și conținutul în acid ascorbic al căpșunilor în perioada de 2 ani 2004 – 2005



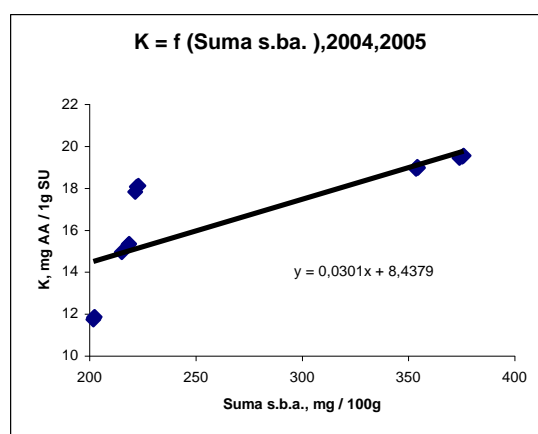
**Figura 6.** Corelația între indicele K și conținutul în antociane al căpșunilor în perioada de 2 ani 2004 – 2005.

**Tabelul 2.** Valorile coeficientului de corelație Pearson între indicele stării oxido-reducătoare (K) a pomușoarelor și conținutul în polifenoli, antociane, acid ascorbic.

Pomușoare	Anul recoltării	Valorile coeficientului de corelație Pearson			
		K - Antociane	K - Polifenoli	K - Acid ascorbic	K - Conținutul sumar de antociane, polifenoli, acid ascorbic
Zmeura	2004	0,47	0,67	0,61	0,70
	2005	0,85	0,81	0,95	0,86
	<b>2004-2005</b>	<b>0,76</b>	<b>0,85</b>	<b>0,51</b>	<b>0,85</b>
Căpșune	2004	0,78	0,92	0,04	0,93
	2005	0,99	0,99	0,67	0,97
	<b>2004-2005</b>	<b>0,74</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>



**Figura 7.** Corelația între indicele K și conținutul în polifenoli totali al căpșunilor în perioada de 2 ani 2004 – 2005.



**Figura 8.** Corelația între indicele K și conținutul sumar în antociane, acid ascorbic și polifenoli al căpșunilor în perioada de 2 ani 2004 – 2005.

## CONCLUZII

1. Căpșunile și zmeura sunt bogate în bioantioxidanți: acid ascorbic, antociane și polifenoli totali. Din punct de vedere fizico-chimic aceste pomușoare sunt în stare redusă și sunt caracterizate prin valori ridicate ale indicelui K.
2. Starea redusă a căpșunilor este de 3 ori mai mare decât cea a zmeurii după valorile indicelui K.
3. S-a apreciat corelația esențială între starea oxido-reducătoare și conținutul în acid ascorbic, antociane și polifenoli totali a căpșunilor și zmeurii. Coeficientul de corelație Pearson variază în limitele 0,78...0,85 după analiza pomușoarelor recoltate în anii 2004-2005. Coeficientul de corelație Pearson indică că între starea oxido-reducătoare a căpșunilor (zmeurii) și conținutul în bioantioxidanți există o legătură foarte strânsă.

## Bibliografie

1. **Vinson, J.** Phenol Antioxidant Quantity and Quality in Foods: Fruits, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5315-5321, 2001.
2. **Becker, E. M., Nissen L.R.** Antioxidant evaluation protocols; *Food quality or health effects, Eur Food Res. Technol.*, 219: 561-571, 2004.
3. **Anna R. Proteggente** The Antioxidant Activity of Regularly Consumed Fruit and Vegetables reflects

their Phenolic and Vitamina C composition, *Free radicals research*, Vol.36 (2), pp.217-233, 2002.

4. **Tatarov, P.** Evaluarea stării oxido-reducătoare a produselor vegetale naturale //, *Conferința Tehnic-științifică a Colaboratorilor, doctoranzilor și Studenților, Chișinău, Vol.1, 8-9 octombrie, 2004.*

5. **Macari, A., Tatarov, P., Sandulachi, E.,** Determinarea stării oxido-reducătoare a produselor vegetale naturale//, *Conferința Tehnic-științifică a Colaboratorilor, doctoranzilor și Studenților, Chișinău, Vol.1, 8-9 octombrie, 2004.*

6., **Macari, A., Tatarov, P., Sandulachi, E.,** Determination of Antioxidant Activity of Vegetables by Potentiometric Method //, *Papers of International Symposium Euro-aliment 2005, Galați, Romania, Editura Academica, 29-30 september 2005.*

7.. **GOST 24556-81,** Producty' pishev'y'e koncentrirrovanny'e plodovoovoch'y'e. Metody' opredeleniya vitamina Ch. Izdatel'stvo standartov, Moskva, 1981.

8. **Snegiryova, I.,** i dr. Sovremenny'e metody' issledovaniya kachestva pishev'y'x productov, *Izdatel'stvo E'conomica, Moskva, 1976.*

9. **Sandulachi, E.,** Căpșune și zmeura – surse majore de bioantioxidanți, *Agricultura Moldovei, nr.6, 2005.*

**Recomandat spre publicare: 28.06.06**