

Związki aktywne owoców derenia

(*Cornus mas L.*)

Alicja Z. Kucharska

Związki aktywne owoców derenia *(Cornus mas L.)*



Wrocław 2012

Autor
Alicja Z. Kucharska

Opiniodawca
prof. dr hab. Anna Stochmal

Redaktor merytoryczny
prof. dr hab. Ewelina Dziuba

Opracowanie redakcyjne
Elżbieta Winiarska-Grabosz

Korekta
Magdalena Kozińska

Łamanie
Teresa Alicja Chmura

Projekt okładki
Aneta Pliszka

Monografie CXLVIII

Tekst monografii został przyjęty do Wydawnictwa 7 lutego 2012 r.

© Copyright by Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław 2012

ISSN 2083-5531
ISBN 978-83-7717-096-0

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU PRZYRODNICZEGO WE WROCŁAWIU
Redaktor Naczelny – prof. dr hab. inż. Andrzej Kotecki
ul. Sopocka 23, 50-344 Wrocław, tel. 71 328–12–77
e-mail: wyd@up.wroc.pl

Nakład 220 + 16 egz. Ark. wyd. 9,6. Ark. druk. 8,75
Druk i oprawa: EXPOL, P. Rybiński, J. Dąbek, Spółka Jawna
ul. Brzeska 4, 87-800 Włocławek

Wykaz skrótów i akronimów – Abbreviations and Acronyms	7
1. WPROWADZENIE.....	9
2. CEL BADAŃ.....	13
3. MATERIAŁ I METODY.....	15
3.1. Materiał badawczy	15
3.2. Metodyka badań technologicznych	17
3.2.1. Dżemy dereniowe	17
3.2.2. Nalewki dereniowe	17
3.3. Metody analiz	17
3.4. Wzory chemiczne i struktura przestrzenna	23
3.5. Statystyczne opracowanie wyników	23
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW.....	24
4.1. ETAP I. Identyfikacja i zawartość związków aktywnych w owocach derenia właściwego oraz ich właściwości przeciwutleniające	26
4.1.1. Monoterpenoidy.....	26
4.1.2. Antocyjany i parametry barwy.....	33
4.1.3. Kwasy fenolowe.....	47
4.1.4. Flawonole.....	51
4.1.5. Kwas L-askorbinowy.....	55
4.1.6. Cukry proste	57
4.1.7. Kwasy organiczne	57
4.1.8. Składniki mineralne.....	60
4.1.9. Polifenole ogółem	62
4.1.10. Związki lotne	62
4.1.11. Frakcja tłuszczowa.....	66
4.1.12. Aktywność przeciwutleniająca	68
4.2. Etap II. Przemiany związków aktywnych w produktach dereniowych	70
4.2.1. Dżemy dereniowe	70
4.2.2. Nalewki dereniowe	81
5. DYSKUSJA	99
5.1. Identyfikacja i zawartość związków aktywnych w owocach derenia właściwego	99
5.2. Związki aktywne w produktach dereniowych	108
5.2.1. Dżemy dereniowe	108
5.2.2. Nalewki dereniowe	112
6. Wnioski.....	115
7. Piśmiennictwo.....	118

Wykaz skrótów i akronimów – Abbreviations and Acronyms

A 7-glu	7-glukozyd aromadendryny (7-glukozyd dihydrokemferolu) aromadendrin 7-glucoside
ABTS	2,2'-azynobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid)
Cy 3-gal	3- <i>O</i> -galaktozyd cyjanidyny – cyjanidin 3- <i>O</i> -galactoside
Cy 3-rob	3- <i>O</i> -robinobiozyd cyjanidyny – cyjanidin 3- <i>O</i> -robinobioside
Df 3-gal	3- <i>O</i> -galaktozyd delfinidyny – delphinidin 3- <i>O</i> -galactoside
DMSO	dimetylosulfotlenek – dimethyl sulfoxide
DPPH	1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyl – 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl
HHDP	kwask heksahydrodifenolowy – hexahydroxydiphenic acid
HMF	hydroksymetylofurfuralu – hydroxymethylfurfural
Ir	irydoid – iridoid
K 3-gal	3- <i>O</i> -galaktozyd kwercetyny – quercetin 3- <i>O</i> -galactoside
K 3-glu	3- <i>O</i> -glukozyd kwercetyny – quercetin 3- <i>O</i> -glucoside
K 3-gluk	3- <i>O</i> -glukuronid kwercetyny – quercetin 3- <i>O</i> -glucuronide
K 3-rut	3- <i>O</i> -rutynozyd kwercetyny – quercetin 3- <i>O</i> -rutinoside
KA/AA	kwask L-askorbinowy – ascorbic acid
KCh	kwask chlorogenowy – chlorogenic acid
KE/EA	kwask elagowy – ellagic acid
KG/GA	kwask galusowy – gallic acid
KL	kwask loganowy – loganic acid
Ko	kornuzyd – cornuside
Kp 3-gal	3- <i>O</i> -galaktozyd kemferolu – kaempferol 3- <i>O</i> -galactoside
Kp 3-glu	3- <i>O</i> -glukozyd kemferolu – kaempferol 3- <i>O</i> -glucoside
KP	kwask protokatecholowy – protocatechuic acid
Kp-KCh	kwask <i>p</i> -kumaroilochinowy – <i>p</i> -coumaroylquinic acid
MS	spektrometria mas – mass spectrometry
nz	nieznany – unknown
NMR	spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego – nuclear magnetic resonance
Pg 3-gal	3- <i>O</i> -galaktozyd pelargonidyny – pelargonidine 3- <i>O</i> -galactoside
Pg 3-rob	3- <i>O</i> -robinobiozyd pelargonidyny – pelargonidine 3- <i>O</i> -robinobioside
s.m./d.w.	sucha masa – dry weight
ś.m./f.w.	świeża masa – fresh weight
T	troloks – trolox
TEAC	zdolność przeciwutleniająca wyrażona w równoważnikach troloksu – trolox equivalent antioxidant capacity

1. WPROWADZENIE

Dereń jadalny (właściwy) to jedna z najcenniejszych roślin owocowych z rodziny dereniowatych (*Cornaceae* Dumort). Do rodzaju dereń (*Cornus*) zalicza się około 40 gatunków występujących w stanie naturalnym w strefie klimatu umiarkowanego. Większość to drzewa lub krzewy użytkowane głównie dla ich cech dekoracyjnych (*Cornus kousa* (Miq.) Hance, *Cornus florida* L., *Cornus alba* L.), ale także medycznych (*Cornus officinalis* Siebold et Zucc.). Gatunkiem uprawianym, o atrakcyjnych, a zarazem użytkowych owocach, jest dereń jadalny (*Cornus mas* L.). Występuje przeważnie jako krzew dorastający do wysokości 9 m, jak również, chociaż rzadziej, jako małe drzewo. Zaliczany jest do roślin wolno rosnących i długowiecznych, gdyż może dożyć nawet do 300 lat [Piórecki 2007]. Zakwita bardzo wczesnie, przed pojawieniem się liści, jako pierwsza roślina sadownicza. Jest rośliną miododajną. Dojrzałe owoce są zbierane od połowy sierpnia do końca października. Owoce niektórych odmian dojrzewają jednocześnie, a u innych dojrzewanie trwa do trzech tygodni [Piórecki 2007]. Owocem derenia jest kulisty lub eliptyczny pestkowiec, o przeciętnej długości 1,5–2 cm oraz masie 1,6–2,6 g. Istnieją także odmiany wielkoowocowe, których masa może dochodzić do 9 g [Klimenko 2004]. Pestka derenia zrośnięta z miąższem może stanowić od 10 do 30% masy owocu. Pestki mogą służyć jako surowiec wtórny, np. do pozyskania oleju bogatego w nienasycone kwasy tłuszczowe [Brindza i wsp. 2007, Kucharska i wsp. 2009d], jednak jego zawartość jest około 3–4 krotnie mniejsza aniżeli w nasionach owoców jagodowych. W Polsce do II wojny światowej dereń był dobrze znanym krzewem sadzonym w miastach, parkach, jak również przy dworach. Z owoców derenia, z pestek, liści oraz drewna czerpano wtedy wiele korzyści. Lata czterdzieste i późniejsze XX w. to niestety czas, kiedy zapomniano o dereniu. Obecnie na nowo wzrasta zainteresowanie dereniem zarówno wśród naukowców, jak i sadowników, przetwórców, handlowców oraz konsumentów.

W ostatnich latach wielu autorów prac badawczych zaczęło zwracać szczególną uwagę na owoce derenia, opisując ich walory, nie tylko smakowe i jakościowe, ale i prozdrowotne [Seeram i wsp. 2002, Gasik, Mitek 2008, Tural, Koca 2008, Tarko i wsp. 2010a,b]. Skład chemiczny owoców derenia jest zróżnicowany i zależy w dużej mierze od odmiany oraz warunków uprawowych, środowiskowych i klimatycznych. Owoce derenia charakteryzują się wysoką zawartością suchej substancji (16–33%) [Bijelić i wsp. 2008, 2011b, Tural, Koca 2008, Maghradze i wsp. 2009], której około 85% stanowią związki rozpuszczalne w wodzie. Większą ich część stanowią cukry ogółem (7–26%) [Brindza i wsp. 2007, Tural, Koca 2008, Bijelić i wsp. 2011b]. Wśród cukrów dominują heksozy, w tym 4,5% glukozy i 3,9% fruktozy [Doleżał i wsp. 2001]. Za cierpko-kwaśny smak owoców derenia odpowiedzialne są kwasy organiczne, takie jak kwas jabłkowy (2,7%) i chinowy (1%) [Doleżał i wsp. 2001]. Kwasowość ogólna, w przeliczeniu na dominujący kwas jabłkowy, wynosi od 1,3 do

4,6%, a niekiedy nawet 7,4% [Brindza i wsp. 2007]. Jednakże tak wysoką kwasowością charakteryzują się najczęściej owoce roślin rosnących dziko lub w niesprzyjających warunkach nasłonecznienia. Owoce derenia zawierają pektynę, której według Maghradze i wsp. [2009] jest od 0,98 do 1,12%, a nawet, w niektórych odmianach, do 1,86% [Nawirska-Olszańska i wsp. 2010, Kucharska i wsp. 2011b]. Dereń i jego przetwory są bogatym źródłem związków mineralnych, takich jak potas, wapń, fosfor, sód, magnez, a także żelazo, cynk, miedź i mangan [Doleżał i wsp. 2001, Brindza i wsp. 2007, Krośniak i wsp. 2010]. Główne substancje zidentyfikowane i oznaczone w owocach derenia właściwego, które są odpowiedzialne za ich aktywność biologiczną, to witamina C, antocyjany, flawonoidy i kwas ursolowy [Seeram i wsp. 2002, Klimenko 2004, Yayaprakasam i wsp. 2005, 2006, Pawłowska i wsp. 2010]. Zawartość witaminy C w dereniu wynosi od 29 do 112 mg 100 g⁻¹ [Yilmaz i wsp. 2009], a nawet może osiągać, w przypadku niektórych odmian, stężenie do 200 mg 100 g⁻¹ [Klimenko 2004, Hassanpour i wsp. 2011]. Czerwone odmiany derenia są bogate w barwniki antocyjanowe. Według Klimenko [2004] ich zawartość w owocach może wynosić nawet ponad 900 mg 100 g⁻¹, przy czym w skórce jest ich około 4,5-krotnie więcej niż w miąższu. W zależności od odmiany, w miąższu owocu (bez skórki), stężenie czerwonych barwników może wahać się od 8 (barwa lekko różowa) do 190 mg 100 g⁻¹ (barwa ciemno-czerwona). Skład antocyjanów w owocach różnych gatunków derenia nie jest jednakowy [Seeram i wsp. 2002, Vareed i wsp. 2006]. Odmiany danego gatunku charakteryzują się różnym składem jakościowym i ilościowym [Pantelidis i wsp. 2007, Tural, Koca 2008, Pawłowska i wsp. 2010]. Duży wpływ na zawartość antocyjanów ma także sezonowość – owoce tej samej odmiany pochodzące z tego samego krzewu mogą mieć różne stężenie antocyjanów w kolejnych latach zbioru. Najczęściej owoce derenia zawierają mono- i diglikozydy pelargonidyny, cyjanidyny i delfinidyny [Seeram i wsp. 2002, Seeram i Nair 2002, Vareed i wsp. 2006, Yayaprakasam 2005]. **Antocyjany** zawarte w surowcach roślinnych są cennymi związkami aktywnymi biologicznie. Wykazują działanie przeciwnowotworowe [Thomasset i wsp. 2009], przeciwutleniające [Seeram, Nair 2002], skutecznie zapobiegają rozwojowi stanów zapalnych w organizmach żywych [Wang i wsp. 1999] i wpływają na obniżenie masy ciała [Prior i wsp. 2008]. W badaniach Yayaprakasam i wsp. [2005] wykazano, że antocyjany owoców derenia *C. mas* powodują wzrost wydzielania insuliny. Seeram i wsp. [2002] oraz Vareed i wsp. [2006] badali aktywność przeciwutleniającą i przeciwzapalną antocyjanów z różnych gatunków *Cornus*. Spośród flawonoli owoców derenia zidentyfikowano do tej pory pochodne kwercetyny, takie jak glukuronid, ramnozyd, ksylozyd, rutynozyd, galaktozyd i glukozyd, a także galaktozyd kemferolu oraz glukozyd aromadendryny [Pawłowska i wsp. 2010]. **Flawonole**, podobnie jak antocyjany, wykazują aktywność biologiczną. Mają one między innymi zdolność modulowania aktywności niektórych enzymów, dzięki czemu ograniczają lub zapobiegają rozwojowi wielu chorób (Saraf i wsp. 2007). Zawartość polifenoli ogółem w przeliczeniu na kwas galusowy w owocach derenia różnych odmian wynosi od 209 mg 100 g⁻¹ w odmianach chorwackich do 811 mg 100 g⁻¹ w odmianach ukraińskich [Dragović-Uzelac i wsp. 2007, Tural, Koca 2008, Rop i wsp. 2010]. W owocach polskich odmian stężenie polifenoli kształtuje się w granicach 262–464 mg 100 g⁻¹ [Kucharska i wsp. 2007c, Kucharska i wsp. 2011b]. Wyjątkowo wysoką zawartość polifenoli ogółem w owocach irańskich ekotypów (1097–2695 mg GAE 100 g⁻¹) podają w najnowszych badaniach Hassanpour i wsp. [2011]. Z wysoką zawartością polifenoli dodatkowo skorelowana jest aktywność przeciwutleniająca tych owoców. Wielu autorów badało aktywność owoców dereni właściwych [Gülcin i wsp. 2005, Dragović-Uzelac i wsp. 2007, Kucharska i wsp. 2007c, Gasik, Mitek 2008,

Tural, Koca 2008, Kucharska i wsp. 2011b, Rop i wsp. 2010, Ersoy i wsp. 2011, Popović i wsp., 2012]. Według Tural i Koca [2008] aktywność owoców dereni rosnących w Turcji wynosiła od 16,21 do 94, 43 mM g⁻¹ (FRAP) i od 0,29 do 0,69 mg ml⁻¹ (IC₅₀). Wybrane odmiany badane przez Rop i wsp. [2010] charakteryzowały się aktywnością na poziomie 3,30–9,54 g AAE kg⁻¹ ś.m. (DPPH) i 3,65–10,28 g AAE kg⁻¹ śm (ABTS). Dragović-Uzelac i wsp. [2007] w owocach dwóch odmian chorwackich oznaczyli potencjał przeciwutleniający w granicach 33,41–39,89 mM T kg⁻¹ (DPPH), 29,48–36,51 mM T kg⁻¹ (ABTS) i 119,16–175,91 mM T kg⁻¹ (ORAC), a Pantelidis [2007] w owocach greckich – 83,9 μmol AAE g⁻¹ sm. Gasik i Mitek [2008] podają aktywność jako TEAC owoców dereni od 35 do 60 μM T g⁻¹.

Doniesienia wielu autorów wskazują na obecność w surowcach z rodziny *Cornaceae* garbników hydrolizujących pochodnych kwasu galusowego i elagowego [Okuda i wsp. 1981, 1984, Hatano i wsp. 1989a,b, 1990, Sultana, Lee 2007, Vareed i wsp. 2007]. Najlepiej przebadanym gatunkiem pod tym względem jest *C. officinalis*. W gatunkach *Cornus* oznaczono także związki z grupy irydooidów. W owocach derenia japońskiego (*C. officinalis*) zidentyfikowano osiem związków z tej grupy [Inouye i wsp. 1971, Wang i wsp. 2006, Du i wsp. 2008, Zhou i wsp. 2008, Yamabe i wsp. 2007, Nawa i wsp. 2007, Lin i wsp. 2011]. W pozostałych gatunkach *Cornus*, tj. w dereniu głowiastym (*C. capitata*), kwiecistym (*C. florida*), kanadyjskim (*C. canadensis*), Nuttalla (*C. nuttallii*), kousa (*C. kousa*), szweckim (*C. suecica*) zostały oznaczone irydoidy w różnych ich częściach anatomicznych, takich jak korzenie, liście oraz gałązki [Jensen i wsp. 1973b, Tanaka i wsp. 2001, Stermitz, Krull 1998, Jensen i wsp. 1973a]. W *Cornus mas* potwierdzono obecność irydooidów tylko w korze i liściach tej rośliny [Jensen 1973c, Hegnauer 1969, 1989].

Irydoidy są dużą grupą wtórnych metabolitów występujących zarówno w wielu różnych roślinach, jak i w organizmach niektórych zwierząt. Należą one do grupy monoterpenu cyklopentanowego o podstawowym szkielecie zbudowanym z pierścienia cyklopentanu i piranu. Podklasa seko-irydooidów ma rozszczerzone wiązania w pierścieniu cyklopentanu pomiędzy atomami węgla C-7 i C-8. Irydoidy zawierają najczęściej 10, rzadziej 8 lub 9 atomów węgla. Mogą mieć budowę prostą bądź złożoną. Występują głównie w formie glikozydowej, chociaż znane są także irydoidy pozbawione cząsteczki cukru, np. w formie estrowej, acetalowej i hemiacetalowej [Devic 2009, Taskowa i wsp. 2010]. Irydoidy, w zależności od budowy, wykazują różne właściwości farmakologiczne, w tym antybiotyczne, przeciwzapalne czy hipotensyjne [Kohlmünzer 2007]. Irydoidy mają różny stopień goryczy. Szczególnie znane pod tym względem oraz z funkcji odstraszenia roślinożerców są sekoirydoidy.

Z przeglądu literatury dotyczącej owoców derenia (*Cornus mas*) wynika, że istnieje duże zróżnicowanie w składzie chemicznym tego surowca, co jest efektem dużej różnorodności w odmianach i ekotypach tej rośliny. Zarejestrowanych jest już wiele odmian derenia właściwego. Są to m.in. odmiany lub ekotypy **austrackie** (Jolico – zarejestrowany w 1991 r., Schönbrunner Gourmet Drndel, Fruchtal), **azerbejdżańskie** (Armudi-Zogal, AK-Zogal – 1990 r.), **bułgarskie** (Kasanlak, Pancharevsky, Shumensky – 1985 r.), **czeskie** (Olomoucky, Ruzynsky, Sokolnicky), **słowackie** (Devin, Titus, Ovidius, Santana – 1989 r.), **ukraińskie** (Elena, Elegantny (Elegancki), Exotichesky (Egzotyczny), Evgenia (Eugenia), Grenader, Korolovy Marka, Łukianovsky (Łukianowski), Nikolka, Radost (Radość), Semen (Siemion), Svetlyachok (Świetlik), Vavilovets (Wawilowiec), Vladimirsky (Władimirski), Vydubetsky (Wydubiecki) – 1999–2001 r.) oraz polskie (Bolestraszycki, Dublany, Florianka, Kresowiak, Paczowski, Podolski, Raciborski, Juliusz, Słowianin, Szafer – 2008 r., 2010 r.) [Klimenko 1990, 2004, 2007, Diariusz COBORU 2008, 2010, Rop i wsp. 2010]. Prowa-

dzone są w dalszym ciągu prace w dziedzinie hodowli nowych odmian derenia jadalnego. W wielu publikacjach przedstawiono ogólną charakterystykę (masa owoców, udział pestki w owocu) i podstawowy skład chemiczny (zawartość suchej masy, skład i zawartość cukrów, kwasów, a także zawartość antocyjanów i witaminy C) owoców derenia ekotypów, genotypów i nowych odmian zarejestrowanych lub zgłoszonych do rejestracji [Guleryuz i wsp. 1998, Yalcinkaya i wsp. 1999, Karadeniz 2002, Pirlak i wsp. 2003, Demir, Kalyoncu 2003, Klimenko 2004, Beranova, Benedikova 2005, Brindza i wsp. 2007, Gąstoł, Skrzyński 2007, Kucharska i wsp. 2007c, 2011b, Piórecki 2007, Bijelić i wsp. 2008, 2011ab, Tural, Koca 2008, Kalyoncu i wsp. 2009, Prokaj i wsp. 2009, Yilmaz i wsp. 2009, Hashempour i wsp. 2010, Piórecki i wsp. 2010, Rop i wsp. 2010, Ercisli i wsp. 2011, Hamid i wsp. 2011]. Jednak nie ma, jak do tej pory, doniesień na temat wpływu odmian owoców derenia jadalnego oraz sezonu zbiorczego na zawartość związków aktywnych biologicznie, w szczególności takich jak np. z grupy irydoidów.

Owoce derenia mogą być atrakcyjnym surowcem dla przetwórstwa. Istnieje wiele przepisów [Sarwa 2000, Kawecki 2007, Bieniek 2001], bazujących na starych, XIX-wiecznych doniesieniach i recepturach [Gerald-Wyżycki 1845], na sporządzanie przetworów dereniowych. Także nowsze publikacje wskazują na liczne kierunki wykorzystania owoców derenia [Gasik i wsp. 2008, Kucharska, Sokół-Łętowska 2008, Kucharska i wsp. 2007a, 2009a,b, Figiel i wsp. 2010, Kucharska i wsp. 2010a, Krośniak i wsp. 2010]. Z tego względu przemysł owocowo-warzywny zaczął doceniać walory smakowe i jakościowe owoców derenia. Producenci przetworów owocowych, aby zachęcić konsumentów do swoich produktów, są zainteresowani nowymi i atrakcyjnymi surowcami. Dodatkowym bodźcem do wytwarzania produktów dereniowych są importowane z Gruzji soki, konfitury i dżemy dereniowe, które można kupić w polskich sklepach. Jeszcze do niedawna nie było żadnych polskich produktów na bazie tego surowca, ale już w ostatnich trzech latach pojawiły się w sprzedaży nalewki, konfitury, dżemy oraz herbatki dereniowe. Produkty z owoców derenia znajdują się także na Liście Produktów Tradycyjnych Ministerstwa Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Nalewkę dereniową z województwa kujawsko-pomorskiego wpisano na tę listę 15 maja 2006 r., bazując na przepisie Jana Gajkosa z 1958 r. z książki pt. „Nalewki” wydanej przez PWG w Katowicach. Dereń kiszony podkarpacki został zgłoszony przez Arboretum i Zakład Fizjografii w Bolestraszczykach i wpisany na listę 26 lutego 2008 r. W opisie zgłoszeniowym tego produktu bazowano na publikacjach z lat: 1801, 1809 oraz 1818, kiedy to szczegółowo opisano sposób kwaszenia owoców derenia.

Wobec mnogości publikacji dotyczących technologii i jakości produktów dereniowych brakuje, jak do tej pory doniesień o wpływie procesów technologicznych i warunków przechowywania przetworów dereniowych na zmiany ilościowe i jakościowe związków aktywnych biologicznie w nich zawartych, szczególnie z grupy irydoidów.

2. CEL BADAŃ

Dużym zainteresowaniem zarówno wśród producentów, jak i konsumentów cieszą się wielkoowocowe odmiany dereni o atrakcyjnym nie tylko wyglądem, ale i składzie chemicznym. Dlatego pod tym kątem prowadzi się badania nad kolekcjonowaniem i selekcją najwartościowszych odmian. Pierwsze kolekcje derenia właściwego w naszym kraju, zawierające najcenniejsze ekotypy zebrane w południowo-wschodniej Polsce, założono w Arboretum w Bolestraszczykach koło Przemyśla, w pierwszej połowie lat osiemdziesiątych XX w. Z tych kolekcji wyselekcjonowano dwanaście odmian derenia właściwego różniących się wyglądem, terminem dojrzewania, podstawowym składem chemicznym, a także zawartością związków biologicznie czynnych i aktywnością przeciwutleniającą. Nie wszystkie związki aktywne, występujące w owocach derenia właściwego, zidentyfikowano. Nie oznaczano, tak jakościowo jak i ilościowo, aktywnych związków także w owocach polskich odmian derenia. Nie prowadzono badań nad związkami czynnymi w przetworach z owoców derenia. Z tego powodu celem podjętych badań była identyfikacja, porównanie i ocena związków czynnych zawartych w owocach derenia jadalnego (*Cornus mas*) oraz analiza przemian związków aktywnych biologicznie w produktach dereniowych, takich jak dzemy i nalewki, zarówno podczas ich produkcji, jak i przechowywania.

Dzemy są popularnym produktem, docenianym przez konsumentów. Ich trwałość wynosi 12 miesięcy i najczęściej przechowywane są w temperaturze otoczenia w warunkach narażenia na działanie światła. Dlatego ważne jest poznanie przemian związków czynnych w dżemach dereniowych z owoców różnych odmian zachodzących podczas ich produkcji oraz przechowywania w zależności od czasu przechowywania i warunków temperaturowych.

Nalewki należą do produktów, które powinno się długo przechowywać, gdyż podobnie jak wina dojrzewają i nabierają w tym czasie lepszych cech organoleptycznych. Podczas długotrwałego przechowywania w nalewkach mogą zachodzić różne przemiany związków aktywnych, w wyniku których jedne ulegają degradacji, a inne powstają z rozkładu większych cząsteczek lub z połączenia mniejszych. Dlatego interesujące jest poznanie przemian, jakim ulegają związki aktywne biologicznie w nalewkach dereniowych przechowywanych przez dłuższy czas bez i z dostępem światła.

Cel pracy realizowano w dwóch etapach, poprzez wykonanie następujących zadań badawczych:

etap I

- identyfikacja związków z grupy terpenów, terpenoidów i polifenoli, a także kwasów organicznych, cukrów i związków lotnych zawartych w owocach derenia,

- charakterystyka ilościowa związków aktywnych i właściwości przeciwutleniających owoców derenia dziesięciu odmian bolestraszyckich,
- określenie zmienności składu i aktywności przeciwutleniających owoców derenia podczas dwu- lub trzyletnich badań,

etap II

- ocena jakościowa otrzymanych dżemów i nalewek dereniowych,
- analiza przemian związków aktywnych w wyniku przetwarzania owoców derenia i przechowywania w różnych warunkach dżemów i nalewek dereniowych,
- ocena cech organoleptycznych dżemów i nalewek dereniowych.

Oczekiwano, że przeprowadzone badania wskażą surowiec bogaty w związki biologicznie czynne i dostarczą informacji o możliwościach przetwarzania owoców derenia na produkty o wysokich walorach zarówno sensorycznych, jak i o potencjalnych właściwościach prozdrowotnych.

3. MATERIAŁ I METODY

Podjęte badania obejmowały identyfikację i analizę związków czynnych oraz ocenę aktywności przeciwutleniającej owoców derenia właściwego (etap I), a także ocenę przemian związków czynnych zachodzących podczas produkcji i przechowywania produktów dereniowych (etap II).

3.1. Materiał badawczy

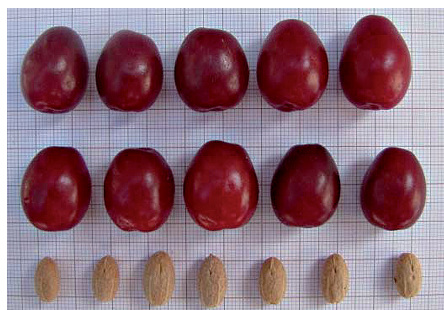
Surowiec do badań (etap I) stanowiły owoce derenia jadalnego (*Cornus mas*) pochodzące z Arboretum i Zakładu Fizjografii w Bolestraszczykach. Z kolekcji bolestraszczyckiej oceniono 10 odmian: Bolestraszczycki, Dublany, Florianka, Juliusz, Kresowiak, Paczoski, Podolski, Raciborski, Słowianin i Szafer (fot. 1). Owoce w pełni dojrzałe zbierano, w zależności od odmiany, pod koniec sierpnia, we wrześniu lub na początku października w latach 2007, 2008, 2009, 2010. Owoce przeznaczone do badań były zdrowe, jędrne i bez uszkodzeń. Do czasu analiz były one przechowywane w warunkach zamrażalniczych (-24°C) średnio 2–3 miesiące. Z zamrożonych owoców usuwano pestkę i po częściowym rozmrożeniu materiał badawczy był homogenizowany.



Bolestraszczycki



Dublany



Florianka



Juliusz



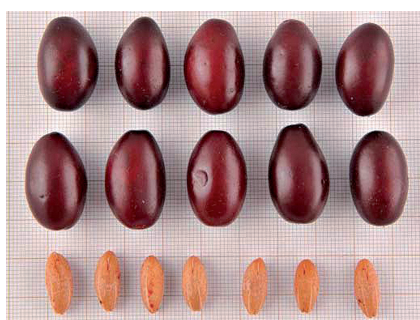
Kresowiak



Paczosi



Podolski



Raciborski



Słowianin



Szafer

Fot. 1. Owoce i pestki derenia jadalnego (*Cornus mas* L.) odmian bolestraszyckich (Fot. Arb.)

Phot. 1. Fruits and stones of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) of bolestraszyckie varieties (Phot. Arb.)

Produkty z owoców derenia (etap II) były wykonane w skali laboratoryjnej w Zakładzie Technologii Owoców i Warzyw Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

3.2. Metodyka badań technologicznych

3.2.1. Dżemy dereniowe

Dżemy dereniowe wykonano z następujących 10 odmian owoców derenia jadalnego pochodzących z kolekcji Arboretum i Zakładu Fizjografii w Bolestraszczykach: Bolestraszczycki, Dublany, Florianka, Juliusz, Kresowiak, Paczowski, Podolski, Raciborski, Słowianin, Szafer.

Ilość owoców ustalono na podstawie wskaźników zużycia wyrażonych w kg owoców na 1000 kg dżemu. Norma zużycia dla derenia wynosiła 500 kg t⁻¹. Do przygotowania dżemów niskosłodzonych o ekstrakcie 36% użyto pektyny niskometylowanej cytrusowo-jabłkowej typ NECJ-A2 (Jasło).

Mrożone owoce (dereń bez pestki) i syrop cukrowy podgrzewano do temperatury około 100°C i gotowano ok. 9,5 min. Dodano rozpuszczoną w gorącej wodzie pektynę, po czym gotowano ok. 1,5 min, uzupełniano odparowaną wodę i rozlewano na gorąco (ok. 95°C) do opakowań jednostkowych (słoiki). Słoiki zakręcano, odwrócono do góry dnem i pozostawiono na ok. 10 min i następnie ochładzano. Dżemy analizowano przed i po 6 miesiącach przechowywania w temperaturze 4 i 30°C.

3.2.2. Nalewki dereniowe

Nalewki dereniowe wykonano z 3 następujących odmian derenia jadalnego: Kotuła, Paczowski, Raciborski. Pochodziły one z kolekcji Arboretum i Zakładu Fizjografii w Bolestraszczykach. Nalewki przygotowano w 2008 r., a analizy były wykonywane po 3, 6, 12 i 28 miesiącach od momentu zalania owoców alkoholem.

Nalewki sporządzano w proporcji wagowej owoce:alkohol:cukier – 2:2:1. Stężenie alkoholu wynosiło 60% v/v. Cukier dodawano do owoców po 3 miesiącach po uprzednim oddzieleniu alkoholu. Sok powstały z owoców, po upływie 6 miesięcy, połączono z wyciągiem alkoholowym. Tak przygotowane nalewki przechowywano 28 miesięcy w temperaturze ok. 22°C w warunkach bez dostępu światła dziennego i w jego obecności.

3.3. Metody analiz

Przygotowanie próbek do analiz

Próbki do analiz polifenoli i irydoidów, cukrów, kwasów organicznych, kwasu L-askorbinowego były przygotowywane i ekstrahowane oddzielnie, zgodnie ze specyfiką poszczególnych związków. Probki przygotowano z rozmrożonego i rozdrobnionego metodą homogenizacji materiału. Z homogennego materiału (surowiec – 500 g; dżem – 150 g) sporządzano oddzielne naważki (5–10 g) do ekstrakcji różnymi rozpuszczalnikami. Analizy polifenoli i irydoidów wykonano w ekstraktach metanolowych (80% roztwór wodny metanolu z dodatkiem 0,1% kwasu solnego); analizy cukrów i kwasów organicznych – w ekstraktach

wodnych, wcześniej oczyszczonych z polifenoli na minikolumnach Sep-Pak C18; analizy kwasu L-askorbinowego – w ekstraktach wodnych (2% roztwór wodny kwasu meta-fosforowego), wcześniej oczyszczonych z polifenoli na minikolumnach Sep-Pak C18. Ekstrakcję przeprowadzano w temperaturze ok. 20°C. Nalewki przed analizami były wirowane i rozcieńczane. Celem ustalenia struktur związków wyizolowano, oczyszczano i rozdzielano według własnej procedury [Kucharska i wsp. 2010c] frakcję irydoidową, zawierającą kwas loganowy, oraz frakcję antocyjanową, stosując takie nośniki w chromatografii kolumnowej jak żywica Amberlite XAD 16 oraz MN-Polyamid CC 6,6 (Polyhexamethylendiaminadipat).

Oznaczanie ilościowe irydoidów i polifenoli metodą HPLC

Zawartość irydoidów i polifenoli w próbkach wykonano metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej HPLC na chromatografie Dionex (USA). Chromatograf był wyposażony w detektor diodowy Ultimate 3000, pompę LPG-3400A, autosampler EWPS-3000SI, termostat kolumn TCC-3000SD i oprogramowanie Chromeleon v.6.8. Rozdział prowadzono z wykorzystaniem kolumny Atlantis T3 (250 mm x 4,6 i.d., 5 µm) (Waters, Irlandia) oraz przedkolumny Atlantis T3 (20 x 4,6 i.d., 5 µm) (Waters, Irlandia). Jako eluentu użyto roztworu 4,5% kwasu mrówkowego w wodzie (odczynnik A) i 100% acetonitrylu (odczynnik B), stosując szybkość przepływu 1 ml min⁻¹ oraz nastrzyk 20 µL. Rozdział prowadzono wg gradientu nr 1: 0–1 min 5% odczynnik B izokratycznie; 1–6 min liniowy gradient od 5 do 10% odczynnik B; 6–26 min, liniowy gradient 10–20% odczynnik B; 26–33 min, liniowy gradient od 20 do 100% odczynnik B. Kolumna była termostatowana w temperaturze 30°C. Antocyjany monitorowano przy długości fali 520 nm; flawonole – 360 nm, kwasy hydroksycynamonowe i ich pochodne – 320 nm, kwasy hydroksybenzoesowe – 280 nm, kwas elagowy – 254 nm, irydoidy – 245 nm. Związki identyfikowano na podstawie widm absorpcyjnych, czasów retencji porównywanych z dostępnymi wzorcami firmy Extrasynthese oraz na podstawie danych literaturowych dotyczących poszczególnych związków lub grup związków [Macheix i wsp. 1990, Andersen, Markham 2006, Zhou i wsp. 2008, Lin i wsp. 2011]. Zawartość związków podano w mg 100 g⁻¹ ś.m. owoców. Zawartość irydoidów przeliczano na kwas loganowy, antocyjanów – na 3-*O*-glukozyd cyjanidyny, pochodne kemferolu – na 3-*O*-glukozyd kemferolu, pochodne kwercetyny – na 3-*O*-glukozyd kwercetyny, kwasy fenolowe – na odpowiednie wzorce.

Oznaczanie jakościowe antocyjanów metodą HPLC-MS/MS

Analizy HPLC-MS/MS antocyjanów wykonano za pomocą aparatu 1100 Agilent Technologies LC/MSD wyposażonego w detektor diodowy (DAD) połączony ze spektrometrem mas (potrójny liniowy analizator kwadrupolowy) wyposażonym w moduł do jonizacji pod ciśnieniem atmosferycznym (API). Analizowane cząsteczki były jonizowane poprzez rozpylanie w polu elektrycznym (ESI) przy napięciu 4000 V i temperaturze 350°C. Szybkość przepływu gazu (N₂) wynosiła 12 l min⁻¹, a ciśnienie nebulizatora – 60 psi. Aparat był używany w pozytywnym trybie skanowania jonów *m/z* od 100 do 1000, przy skanowaniu na poziomie 2,0 s cykl⁻¹. Rozdział antocyjanów otrzymano z wykorzystaniem kolumny RP C18 Grace Vydac 250 x 4,6 mm (Grace Vydac, Hesperia, CA), stosując roztwór 4,5% kwasu mrówkowego (A) i 80% roztwór acetonitrylu w roztworze A (B). Rozdział otrzymano, stosując gradient nr 2: 0–7 min 15% B, 7–15 min 20% B, 15–16 min 100% B, 16–24 min 0,0% B. Analizy wykonano w laboratorium Olds College School of Innovation, Olds College, Alberta w Kanadzie.

Oznaczanie jakościowe irydoidów i polifenoli metodą HPLC-MS/MS

Analizy HPLC-MS/MS irydoidów, kwasów fenolowych i flawonoli wykonano za pomocą aparatu serii 1200 Agilent Technologies, system LC/MSD, wyposażonego w detektor diodowy (DAD) połączony ze spektrometrem mas (potrójny analizator kwadrupolowy o konstrukcji: kwadrupol, cela kolizyjna traktowana jako drugi kwadrupol – heksapol wypełniony gazem nośnym N₂ i kwadrupol) wyposażony w ESI (jonizacją elektrorozpylanie) i oprogramowanie (Agilent Technologies, Warszawa, Polska). Rozdział związków otrzymano z wykorzystaniem kolumny RP C18 Atlantis T3 (250 mm x 4,6 i.d., 5 μm) (Waters, Irlandia) i przedkolumny Atlantis T3 (20 mm x 4,6 i.d., 5 μm) (Waters, Irlandia), stosując roztwór 4,5% kwasu mrówkowego (A) i 100% acetonitrylu (B). Rozdział otrzymano, stosując gradient nr 1: 0–1 min 5% B izokratycznie, 1–6 min liniowy gradient od 5 do 10% B, 6–26 min liniowy gradient 10–20% B, 26–33 min liniowy gradient od 20 do 100% B. Parametry MS były następujące: napięcie kapilary – 4000 V; temperatura suszenia gazu – 350°C; przepływ gazu (N₂) – 12 l min⁻¹, ciśnienie rozpylacza – 60 psi, fragmentor – 130 V. Aparat był używany w dodatnim i ujemnym trybie skanowania jonów *m/z* od 100 do 1000, przy skanowaniu na poziomie 2,0 s cykl⁻¹. Analizy wykonano w laboratorium Katedry Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

Ustalanie struktury antocyjanów i irydoidów metodą NMR

Analizy magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykonano za pomocą aparatu NMR Bruker Avance 600 MHz w Laboratorium Badań Strukturalnych NMR Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Do ustalenia struktur badanych związków wykorzystano widma wykonane technikami jednowymiarowymi: ¹H, ¹³C, DEPT-135; oraz korelacyjnymi, dwuwymiarowymi: COSY, HSQC, HMBC i ROESY. Badane substancje rozpuszczano w: dimetylosulfotlenku deuterowanym, metanolu deuterowanym z dodatkiem kwasu trifluorooctowego bądź wodzie deuterowanej. Pomiar prowadzono w temperaturze 24°C.

Oznaczanie cukrów prostych metodą HPLC

Zawartość cukrów oznaczono chromatograficznie przy użyciu HPLC firmy Varian typ. PRO-STAR. Rozdziału dokonano z wykorzystaniem kolumny Supercogel C-610H (300 mm x 7,8 mm ID) z detekcją RI. Kolumna pracowała w temperaturze 50°C. Jako fazę ruchomą stosowano 0,1% kwas orto-fosforowy (H₃PO₄), szybkość przepływu eluentu wynosiła 0,7 ml min⁻¹.

Oznaczanie kwasów organicznych metodą HPLC

Oznaczenie prowadzono przy użyciu chromatografu cieczowego firmy Dionex (USA). Chromatograf był wyposażony w detektor diodowy Ultimate 3000, pompę LPG-3400A, autosampler EWPS-3000SI, termostat kolumn TCC-3000SD i oprogramowanie Chromeleon v.6.8. Rozdział prowadzono z wykorzystaniem kolumny Aminex HPX-87H (300 mm x 7,8 mm) i przedkolumny IG Cation H (30 mm x 4,6 mm) firmy Bio-Rad w temperaturze 65°C. Jako eluentu użyto 0,01 N roztworu kwasu siarkowego, stosując przepływ 0,6 ml min⁻¹. Kwasy organiczne były monitorowane przy długości fali 210 nm. Związki identyfikowano na podstawie widm oraz czasów retencji porównywanych z wzorcami (Sigma).

Oznaczanie kwasu L-askorbinowego metodą HPLC

Zawartość kwasu L-askorbinowego oznaczano metodą HPLC na chromatografii cieczowym firmy Dionex (USA). Chromatograf był wyposażony w detektor diodowy Ultimate 3000, pompę LPG-3400A, autosampler EWPS-3000SI, termostat kolumn TCC-3000SD i oprogramowanie Chromeleon v.6.8. Rozdział prowadzono na kolumnie Atlantis T3 (250 mm x 4,6 i.d., 5 μm) (Waters, Irlandia) i przedkolumnie Atlantis T3 (20 mm x 4,6 i.d., 5 μm) (Waters, Irlandia) w temperaturze 20°C. Jako eluentu użyto 0,1% roztworu wodnego kwasu metafosforowego, stosując przepływ 1,0 ml min⁻¹. Kwas L-askorbinowy monitorowano przy długości fali 245 nm.

Oznaczanie polifenoli ogółem metodą spektrofotometryczną

Polifenole ogółem oznaczano metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr UV-2401PC firmy Shimadzu) z odczynnikiem Folina-Ciocalteu przy długości fali 765 nm według Gao i wsp. [2000]. Zawartość polifenoli przeliczono na kwas galusowy (GAE).

Oznaczanie właściwości przeciwutleniających metodą spektrofotometryczną

Określono pojemność przeciwutleniającą próbek (TEAC) metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr UV-2401PC firmy Shimadzu) z użyciem rodników DPPH (1,1-difenylo-2-pikrylohydrazyl) [Yen, Chen 1995], kationorodnika ABTS^{•+} (2,2'-azynobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian)) [Re i wsp. 1999] oraz siłę redukującą FRAP (Ferric-Reducing Antioxidant Power) [Benzie, Strain 1996]. Wyniki podano w $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ próbki.

Oznaczanie związków cyjanogennych metodą spektrofotometryczną

Oznaczanie związków cyjanogennych przeprowadzono według Haque i Bradbury [2002]. Zasada oznaczania polegała na reakcji barwnej kwasu pikrynowego z cyjanowodorem. Pomiarzy dokonano na spektrofotometrze UV-2401PC firmy Shimadzu przy długości fali 510 nm. W celu sporządzenia krzywej wzorcowej przygotowano próbki zawierające roztwór amidaliny, enzym β -glukozydazę i 0,1 M bufor fosforanowy o pH 6,0. Po umieszczeniu w probówkach z przygotowanymi próbkami papierków pikrynowych próbki szczelnie zamknięte pozostawiono na 20 godz. w temperaturze 30°C. Wyniki przeliczano na podstawie krzywej wzorcowej i podawano w mg HCN na L próbki.

Oznaczanie związków lotnych metodą GC-MS

Zawartość lotnych związków organicznych oznaczano, badając zawartość destylatów metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Zawartość związków lotnych oznaczano po ich izolacji metodą destylacji – ekstrakcji. 200 g owoców derenia rozdrobniono i umieszczono w kolbie okrągłodennej o objętości 2 l. Jako wzorzec wewnętrzny do destylacji zastosowano 200 μg benzofenonu. Wzorzec wewnętrzny był stosowany do ilościowego oznaczania lotnych związków organicznych. Wynik końcowy przeliczono i podano w μg lotnych związków na 100 g świeżych owoców. Następnie destylowano z wykorzystaniem aparatu Derynga przez 3 godz., do czasu ustalenia się równowagi, zbierając fazę lotną do warstwy organicznej, którą był 1 ml cykloheksanu. Następnie fazę organiczną przenoszono do kolb Eppendorfa i do czasu wykonania analizy GC-MS przechowywano w temp. -17°C. Analizę wykonano przy użyciu aparatu GC-MS. Do identyfikacji lotnych związków użyto:

- porównania otrzymanych widm masowych (EI) z bazą rozpadów NIST 05 oraz Saturn98,
- porównania indeksów retencji otrzymanych związków z literaturowymi (baza NIST Webbook) oraz program Massfinder,
- porównania z komercyjnie dostępnymi wzorcami substancji (Sigma-Aldrich).

Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Saturn 2000 Varian Chrimpack i kolumny Trace TR-5 (5% fenylo-metylosiloksanu) o wymiarach 30 mm x 0,53 mm x 1 μ m. Rozpad MS otrzymano metodą jonizacji elektronowej (70 eV). Przepływ gazu nośnego (He) wyniósł 1 ml min⁻¹. Strumień próbki dzielono w proporcji 1:20. Parametry programu były następujące: temperatura początkowa pieca: 80°C, narost temperaturowy 5°C min⁻¹ 80–200°C, narost 25°C min⁻¹ 200–280°C i 5 min w 280°C. Objętość nastrzykiwanej próbki wynosiła 1 μ L. Temperatura dozownika wynosiła 200°C. Pracę spektrometru przeprowadzono w trybie Scan. Analizy wykonano w laboratorium Katedry Chemii Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

Oznaczanie frakcji tłuszczowej i kwasów tłuszczowych

Zawartość frakcji tłuszczowej oznaczano w pestkach i miążdże sześciu odmian derenia. Świeże owoce sześciu odmian derenia właściwego były zebrane we wrześniu 2008 r. Cztery odmiany (Bolestraszycki, Florianka, Słowianin, Szafer) były z Arboretum i Zakładu Fizjografii w Bolestraszykach, jedna (Golden Glory) – z Ogrodu Botanicznego Uniwersytetu Warszawskiego i jedna (Macrocarpa) – z Ogrodu Botanicznego Uniwersytetu Wrocławskiego. Z owoców usunięto ręcznie pestki. We frakcji tłuszczowej z pestek określono skład kwasów tłuszczowych. 5 g zmielonych pestek zalano 50 ml destylowanego heksanu i macerowano, mieszając w ciągu 24 godz. Następnie przefiltrowany rozpuszczalnik organiczny odparowano. Identyfikację składu tłuszczowego pestek przeprowadzono metodą chromatograficzną. Otrzymaną warstwę tłuszczową zhydrolizowano 5% roztworem KOH. Następnie otrzymane sole kwasów tłuszczowych przeprowadzono w estry metylowe roztworem BF₃ w metanolu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Po ekstrakcji heksanem, przemyliły solanką do obojętnego pH i wysuszeniu otrzymane estry poddano analizie GC-MS oraz GC. Analizę profilu kwasów tłuszczowych przeprowadzono według Chojnackiej i wsp. [2009]. Zastosowano kolumnę z 70% wypełnieniem cyjanopropylolisilofenylosiloksanu, TR-FAME (30 mm x 0,25 mm x 0,25 μ m film). Temperatura dozownika wynosiła 250°C, detektora FID 280°C. Parametry temperaturowe pracy kolumny były następujące: 3 min w 160°C, narost od 160 do 220°C min⁻¹, narost 220–260°C 30°C/min i 3 min. w 260°C przy zastosowaniu kolumny FAME. Sygnały porównywano z dostępnymi wzorcami estrów metylowych oraz rozpadem MS (biblioteka NIST05). Analizy wykonano w laboratorium Katedry Chemii Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

Oznaczanie związków mineralnych metodą ICP-OES i ICP-MS

Oznaczanie zawartości Ca, Mg, Na, K, P, Fe, Cu, Mn, Zn w liofilizacie owoców derenia odmiany Szafer wykonano metodą plazmowej spektrometrii optycznej i masowej według procedury badawczej LA 3b-003 Wyd. IV z 25.01.2008 r.; LA 3b-004 Wyd. IV z 25.01.2008 r. Próbkę przeprowadzano do fazy ciekłej w piecu mikrofalowym. Mineralizację wykonywano w kwasie azotowym. Analizy zlecono do wykonania w akredytowanym Laboratorium Chemicznym Analiz Wielopierwiastkowych Politechniki Wrocławskiej (akredytacja nr AB 696).

Oznaczanie parametrów barwy metodą kolorymetryczną

Parametry barwy (L^* , a^* , b^* , h°) oznaczano przy użyciu kolorymetru Color Quest XE firmy HunterLab w systemie klasyfikacji barw CIELab. W zależności od próbki, dokonano pomiaru w świetle odbitym lub przechodzącym, dla obserwatora 10° i iluminata D65. Barwę mierzono w kuwetach o głębokości 1 cm (w świetle przechodzącym) i 2 cm (w świetle odbitym).

Ocena organoleptyczna

Ocenę dżemów i nalewek przeprowadzano metodą skalarną w skali pięciopunktowej według normy [PN-ISO 4121:1998], gdzie jedynce odpowiadała najniższa, a piątce – najwyższa ocena. Oceniano typowe wyróżniki jakości dla dżemów: barwę, całość owoców, zapach, konsystencję i smak, a dla nalewek: klarowność, barwę, zapach i smak. Ocenę organoleptyczną wykonał zespół składający się z dwudziestu przeszkolonych osób z odpowiednią wrażliwością sensoryczną, posługujących się wcześniej opracowanymi, przez autora niniejszej pracy, tabelami ocen. W ocenie dżemów kolejne stopnie skali ocen opisano następująco: **dla barwy** – 5 – ciemnoczerwona do czerwonej, atrakcyjna, intensywna; 4 – czerwona, atrakcyjna, intensywna; 3 – jasno-czerwona, średnio intensywna; 2 – jasno-czerwona, raczej nieatrakcyjna, mało intensywna; 1 – zmieniona, obca, nieatrakcyjna, mało intensywna; **dla wyglądu** (całości) owoców – 5 i 4 – całe owoce lub ich duże fragmenty umożliwiające określenie rodzaju owocu; 3 – przewaga małych fragmentów owoców; 2 i 1 – owoce bardzo rozdrobnione; **dla zapachu** – 5 – bardzo przyjemny, zdecydowany, intensywny; 4 – przyjemny, intensywny; 3 – obojętny, słabo wyczuwalny; 2 – wyczuwalny zapach karmelu; 1 – wyczuwalny zapach karmelu, nieprzyjemny; **dla konsystencji** – 5 i 4 – żelowana, smarowna, szklista masa; 3 – słabo żelowana; 2 – słabo żelowana do luźnej; 1 – luźna z zawilgoceniem powierzchni; **dla smaku** – 5 – kwaśno-słodki, bardzo przyjemny, intensywny; 4 – kwaśno-słodki, przyjemny, intensywny, mniej zdecydowany; 3 – kwaśno-słodki, mało intensywny; 2 – kwaśno-słodki lub słodki, możliwy posmak karmelu; 1 – niedobry, możliwy posmak karmelu. W ocenie nalewek kolejne stopnie skali ocen opisano następująco: **dla klarowności** – 5, 4 i 3 – ciecz klarowna, bez zawieszonych cząstek; 2 – ciecz nieco mętna; 1 – ciecz mętna; **dla barwy** – 5 – atrakcyjna, brązowo-czerwona do brązowej, intensywna; 4 – mniej atrakcyjna, brązowo-czerwona do brązowej, średnio intensywna; 3 – mało atrakcyjna, brązowa, mało intensywna; 2 – raczej nieatrakcyjna, mało intensywna; 1 – nieatrakcyjna, nieintensywna; **dla zapachu** – 5 – bardzo przyjemny, atrakcyjny, zdecydowany, intensywny; 4 – przyjemny, intensywny; 3 – obojętny, średnio intensywny; 2 – obojętny, raczej nieprzyjemny; 1 – nieprzyjemny, możliwy zapach obcy; **dla smaku** – 5 – bardzo przyjemny, atrakcyjny, intensywny; 4 – przyjemny, intensywny; 3 – intensywny; 2 – bardzo słabo wyczuwalny; 1 – nieatrakcyjny, możliwy posmak karmelu. Przyjęto wartość mnożnika ważkości równą 3 dla wyróżników jakości takich jak barwa, konsystencja dżemu, smak oraz równą 2 dla wyróżników takich jak klarowność nalewek, wygląd (całość owoców) dżemu, zapach. Ocenę przeprowadzono w sali sensorycznej Katedry Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Wyniki uzyskane za pomocą skali pięciopunktowej opracowano statystycznie, wykorzystując analizę wariancji.

3.4. Wzory chemiczne i struktura przestrzenna

Wzory chemiczne antocyjanów i irydoidów były rysowane programem ChemDraw 12 firmy CambridgeSoft, a struktura przestrzenna irydoidów – programem HyperChem 8.0 Evaluation.

3.5. Statystyczne opracowanie wyników

Otrzymane wyniki badań poddano analizie statystycznej przy użyciu pakietu STATISTICA 8.0 lub 9.0. firmy StatSoft, stosując jednoczynnikową lub dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA). Różnice oceniono testem Duncana, przy poziomie istotności $\alpha=0,05$. Grupy jednorodne zaznaczono literami a, b, c... (w kolumnach) lub A, B, C... (w wierszach). Wyniki badań przedstawiono jako wartości średnie \pm odchylenie standardowe. Wszystkie analizy chemiczne wykonano w trzech powtórzeniach ($n=3$), natomiast ocenę organoleptyczną – w dwudziestu powtórzeniach ($n=20$).

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W rozdziale 4 przedstawiono identyfikację i zawartość związków czynnych oraz ocenę aktywności przeciwutleniającej owoców derenia właściwego (etap I), a także ocenę jakościową otrzymanych z nich produktów gotowych (etap II). Wyniki identyfikacji związków owoców derenia i nalewek dereniowych wykonane metodą chromatografii cieczowej z detektorem masowym przedstawiono w tabeli 1, a ich omówienie zawarto w dalszej części rozdziału.

Tabela 1

Table 1

Wyniki chromatograficzne i spektrometryczne związków aktywnych owoców i nalewek dereniowych
Chromatographic and spectrometric data of active compounds of cornelian cherry fruits and liqueurs

Nr piklu Peak No.	t _R LC-MS [min]	λ _{UV-Vis-max} [nm]	[M-H] ⁻ (m/z)	MS/MS MS/MS (m/z)	[M-H] ⁺ (m/z)	MS/MS MS/MS (m/z)	Związek Compound
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	5,4	274	331	271, 169			Galusan glukozy Galloyl glucose
2.	5,7	272	169	125			Kwas galusowy Gallic acid
3.	6,6	270	483				Digalusan glukozy Digalloyl glucose
4.	9,0	285			127		Hydroksymetylofurfural Hydroxymethylfurfural
5.	9,8	261; 295	153	109			Kwas protokatechowy Protocatechuic acid
6.	12,3	327	341	179			Kawoiloheksozyd Caffeoylhexoside
7.	13,7	274	635	483			Pochodna kwasu galusowego Gallic acid derivative
8.	14,0	248	375				Kwas loganowy Loganic acid
9.	16,0	278; 523	463		465	303	3-O-galaktozyd delfinidyny Delphinidin 3-O-galactoside
10.	16,1	246; 325	353	191			Kwas chlorogenowy Chlorogenic acid
11.	16,5	312	325	163			p-kumaroiloheksozyd p-coumaroylhexoside

Tabela 1 cd.
Table 1 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8
12.	16,8	315	325	145			<i>p</i> -kumaroiloheksozyd <i>p</i> -coumaroylhexoside
13.	18,2	271	785				Digalusan-HHDP-glukozy Digalloyl-HHPD-glucose
14.	18,5	281; 516	447		449	287	Cyjanidyno 3- <i>O</i> -galaktozyd Cyanidin 3- <i>O</i> -galactoside
15.	19,0	276	635				Trigalusan glukozy Trigalloyl glucose
16.	19,1		341				nz
17.	19,6	281; 517	593		595		3- <i>O</i> -robinobiozyd cyjanidyny Cyanidin 3- <i>O</i> - robinobioside
18.	20,0	272	341				Pochodna kwasu galusowego Gallic acid derivative
19.	21,0	277; 502	431		433	271	3- <i>O</i> - galaktozyd pelargonidyny Pelargonidin 3- <i>O</i> -galactoside
20.	21,8	312	337	191, 163			Kwas <i>p</i> -kumaroilochinowy <i>p</i> -coumaroylquinic acid
21.	22,1	277; 503	577		579	271	3- <i>O</i> - robinobiozyd pelargonidyny Pelargonidin 3- <i>O</i> - robinobioside
22.	22,2	245	435				Irydoid Iridoid
23.	22,5	248	403				Irydoid Iridoid
24.	25,1	272	197	169			Galusan etylu Ethyl gallate
25.	25,8	285	449				7-glukozyd aromadendryny Aromadendrin 7-glucoside
26.	26,0	276	787				Tetragalusan glukozy Tetragalloyl glucose
27.	27,6	251	433				Pentozyd kwasu elagowego Ellagic acid pentose
	27,7	255; 359	433				3- <i>O</i> -ksylozyd kwercetyny Quercetin 3- <i>O</i> -xyloside
28.	28,9	255; 355	609	463, 301			3- <i>O</i> -rutynozyd kwercetyny Quercetin 3-rutinoside
29.	29,1	257; 354	447				Pentozyd kwasu metylelagowego Methyl ellagic acid pentose
30.	29,2	254; 356	463	301			3- <i>O</i> -galaktozyd kwercetyny Quercetin 3-galactoside
31.	29,8	254; 362	301				Kwas elagowy Ellagic acid
32.	30,6	255; 354	463	301			Kwercetyno 3-glukozyd Quercetin 3-glucoside
33.	30,8	276	939				Pentagalusan glukozy Pentagalloylglucose

Tabela 1 cd.
Table 1 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8
34.	31,2	255, 355	477	301			3- <i>O</i> -glukuronid kwercetyny Quercetin 3-glucuronide
35.	34,3	265; 347	447	285			3- <i>O</i> -galaktozyd kemferolu Kaempferol 3-galactoside
36.	36,1	265; 347	447				3- <i>O</i> -glukozyd kemferolu Kaempferol 3-glucoside
37.	36,8	246; 273	541				Kornuzyd Cornuside

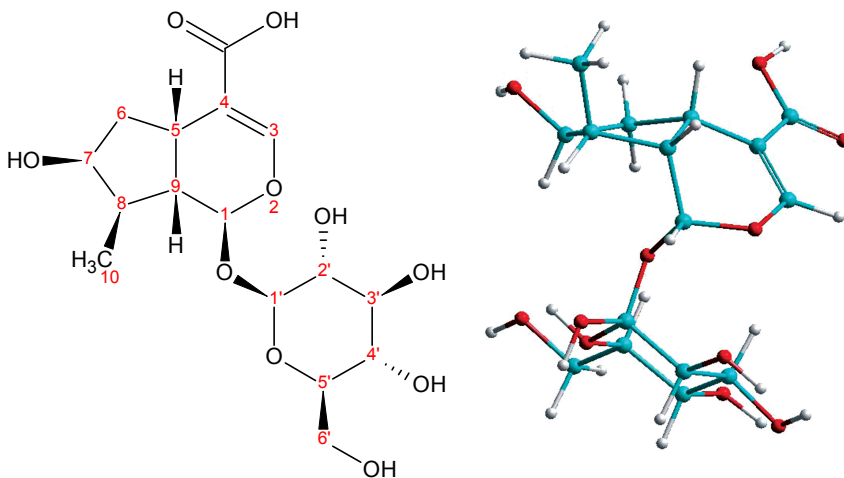
4.1. Etap I. Identyfikacja i zawartość związków aktywnych w owocach derenia właściwego oraz ich właściwości przeciwutleniające

Identyfikację przeprowadzono najnowszymi technikami analitycznymi, takimi jak HPLC, LC/MS, GC-MS, NMR. Zidentyfikowano w owocach derenia związki z grupy monoterpenoidów (irydoidy), polifenoli, w tym kwasy fenolowe, antocyjany, flawonole, a także z grupy kwasów organicznych, cukrów i związków aromatycznych. Oznaczono ilościowo związki aktywne owoców derenia dziesięciu odmian bolestraszyckich: Bolestraszycki, Dublany, Florianka, Juliusz, Kresowiak, Paczoski, Podolski, Raciborski, Słowianin, Szafer. Badania przeprowadzono na surowcu pochodzącym z dwóch lub trzech sezonów.

4.1.1. Monoterpenoidy

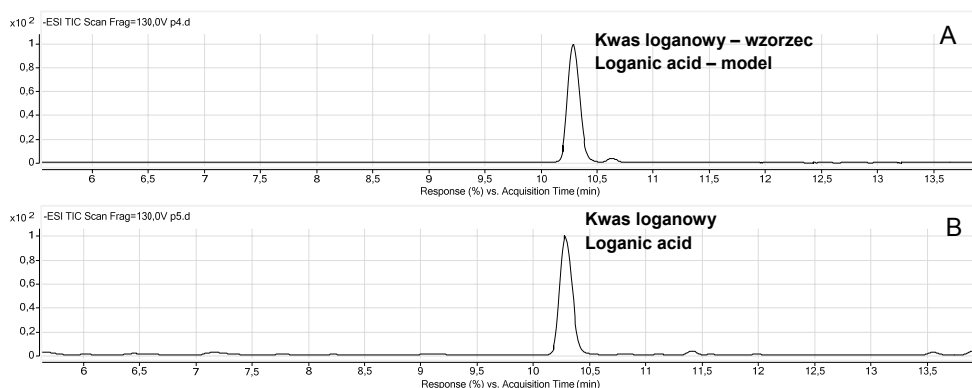
Z owoców derenia właściwego otrzymano mieszaninę związków fenolowych i monoterpenoidów z zastosowaniem żywicy Amberlite XAD 16. Mieszaninę tę rozdzielono, własną metodą [Kucharska i wsp. 2010c], z wykorzystaniem kolumny wypełnionej poliamidem, na trzy frakcje. Pierwsza frakcja zawierała jeden związek. Struktura tego związku była określona metodą węglowej i wodorowej spektroskopii NMR: ^{13}C NMR (DMSO- D_6) δ (ppm): 168.56 - CO_2H ; 150.55 C-3; 113.05 C-4; 98.97 C-1'; 96.48 C-1; 77.66 C-5'; 77.22 C-3'; 73.61 C-2'; 72.64 C-7; 70.54 C-4'; 61.60 C-6'; 45.20 C-9; 42.21 C-6; 40.97 C-8; 31.34 C-5; 14.01 C-10. ^1H NMR: 7.29 (1H, s, H-3); 5.09 (1H, d, $J=4.9$ Hz H-1); 4.48 (1H, d, $J=7.9$ Hz H-1'); 3.88 (1H, t, $J=4.7$ Hz); 3.66 (1H, d, $J=11.7$ Hz H-6'a); 3.44 (1H, dd $J=11.7$ i 6.4 Hz H-6'b); 3.15 (1H, dd, $J=9.0$ i 8.6 Hz); 3.14 (1H, m, H-5'); 3.05 (1H, dd, $J=9.4$ i 9.0 Hz, H-4'); 2.97 (1H, t, $J=8.6$ Hz, H-3'); 2.92 (1H, q, $J=7.9$ Hz, H-5); 2.07 (1H, dd, $J=13.2$ i 7.9 Hz, jeden z H-6); 1.81 (1H, ddd, $J=8.6$ i 7.9 i 4.9 Hz, H-9); 1.71 (1H, m, H-8); 1.44 (1H, ddd, $J=13.2$ i 7.9 i 4.7 Hz, jeden z H-6); 0.98 (3H, d, $J=6.8$ Hz, CH_3 -). Na podstawie powyższych wyników spektroskopowych zidentyfikowano związek – **kw酸 loganowy** (rys. 1), który jest monoterpenoidem należącym do grupy irydoidów*.

* Identyfikację przeprowadzono pod kierunkiem dra A. Szumnego z Katedry Chemii Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

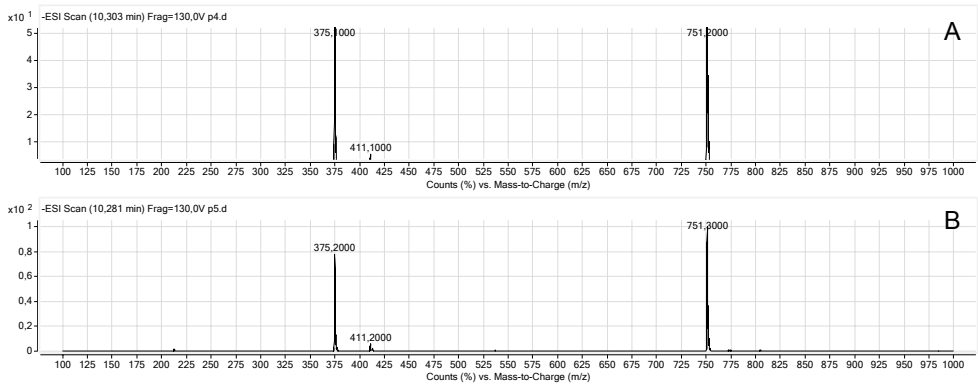


Rys. 1. Wzór chemiczny i struktura przestrzenna kwasu loganowego
 Fig. 1. The chemical and spatial structure of loganic acid

Strukturę kwasu loganowego potwierdzono na podstawie porównania ze wzorcem firmy Extrasynthese. Na rysunku 2 przedstawiono chromatogram (HPLC) czystego kwasu loganowego pozyskanego z owoców derenia właściwego odmiany Paczoski oraz wzorca kwasu loganowego oznaczonych przy długości fali 254 nm. Z uzyskanych wyników chromatograficznych wynika, że czasy retencji (10,3 min) oraz kształt widma i maksimum absorbancji przy długości fali $\lambda_{\text{max}}=246$ nm kwasu loganowego pochodzącego z owoców derenia oraz wzorca były porównywalne. Fakty te potwierdzono, badając widma masowe kwasu loganowego z owoców derenia i wzorca. Na widmie przedstawionym na rysunku 3 w jonizacji ujemnej zaobserwowano $[M-H]^-$ jon przy m/z 375. Sygnał przy m/z 751 dla $[2M-H]^-$ odpowiadał dimerowi kwasu loganowego, co zdarza się, gdy kwas obecny jest w roztworze w dość dużym stężeniu.



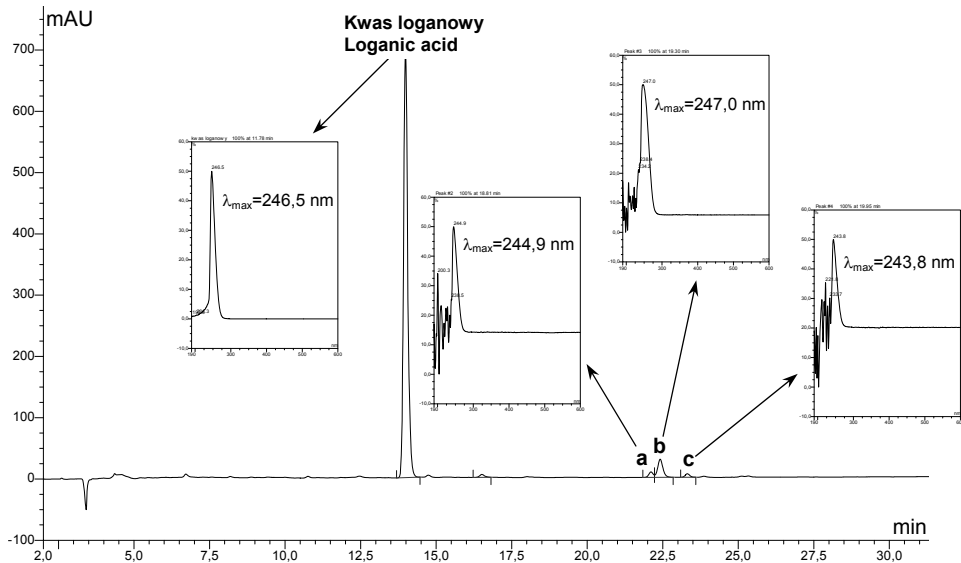
Rys. 2. Chromatogramy HPLC-ESI-MS wzorca kwasu loganowego (A) i frakcji z owoców derenia właściwego (B)
 Fig. 2. HPLC-ESI-MS chromatograms of loganic acid standard (A) and of fraction from cornelian cherry fruits (B)



Rys. 3. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji wzorca kwasu loganowego (A) i frakcji z owoców derenia właściwego (B)

Fig. 3. Negative ion HPLC-ESI-MS mass spectra of loganic acid standard (A) and of fraction from cornelian cherry fruits (B)

Otrzymana z owoców derenia właściwego frakcja zawierająca kwas loganowy charakteryzowała się dużą czystością (rys. 4). Na podstawie analizy widm UV stwierdzono, że w skład tej frakcji, oprócz kwasu loganowego, wchodziły w ilościach śladowych także inne związki (piki **a**, **b**, **c**), głównie z grupy irydoidów. Z wysuszonej frakcji uzyskano preparat zawierający 70% kwasu loganowego.



Rys. 4. Chromatogram HPLC-DAD (245 nm) i widma UV irydoidów frakcji z owoców derenia właściwego

Fig. 4. HPLC-DAD chromatogram (245 nm) and UV spectra of iridoids in fraction from cornelian cherry fruits

Po raz pierwszy zidentyfikowano kwas loganowy i określono jego stężenie w owocach derenia właściwego polskich odmian (tab. 2). Jego zawartość w owocach odmian bolestraszyckich była wysoka i mieściła się w szerokich granicach od 92,2 mg 100 g⁻¹ (odmiana Florianka, zbiór 2009 r.) do 528,0 mg 100 g⁻¹ (odmiana Raciborski, zbiór 2008 r.), zaś przeciętnie wynosiła 203,8 mg 100 g⁻¹ (tab. 2). Najbogatszym źródłem kwasu loganowego były owoce odmiany Raciborski, które zawierały 3,5 razy więcej tego związku niż np. owoce odmiany Florianka. Z badań trzyletnich wynika, że owoce odmiany Bolestraszycki i Kresowiak zawierały też dużo kwasu loganowego, odpowiednio 237,7 mg 100 g⁻¹ i 234,0 mg 100 g⁻¹. Zaobserwowano istotne różnice w zawartości tego kwasu w owocach zbieranych w poszczególnych latach. Najmniej było go w owocach z 2009 r. (śr. 149,8 mg 100 g⁻¹), a najwięcej w owocach z 2008 r. (śr. 256,9 mg 100 g⁻¹).

Tabela 2

Table 2

Zawartość kwasu loganowego w owocach derenia właściwego odmian bolestraszyckich
The content of loganic acid in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas loganowy [mg KL 100 g ⁻¹ ś.m.] Loganic acid			
		2007	2008	2009	\bar{x} 2007–2009
1.	Bolestraszycki	329,4±16,0 a	247,4±4,7 d	136,4±0,2 f	237,7 b
2.	Dublany	264,7±6,7 c	248,1±0,5 d	105,5±1,1 g	206,1 bc
3.	Florianka	120,5±3,4 g	98,3±1,2 h	92,2±2,6 h	103,7 d
4.	Juliusz	131,6±1,1 g	156,6±13,8 g	104,3±0,4 g	130,8 cd
5.	Kresowiak	186,4±8,7 f	355,0±2,1 b	160,6±4,6 d	234,0 b
6.	Paczoski	222,7±7,7 d	274,0±5,9 c	145,3±1,0 e	214,0 bc
7.	Podolski	204,4±2,4 e	197,3±1,3 f	191,0±2,0 b	197,6 bc
8.	Raciborski	285,7±11,2 b	528,0±9,1 a	246,4±2,1 a	353,4 a
9.	Słowianin	178,9±2,1 f	247,8±2,6 d	141,1±1,1 e	189,3 bcd
10.	Szafer	122,9±0,3 g	216,7±3,5 e	175,6±2,1 c	171,7 bcd
	\bar{x}	204,7 B	256,9 A	149,8 C	203,8

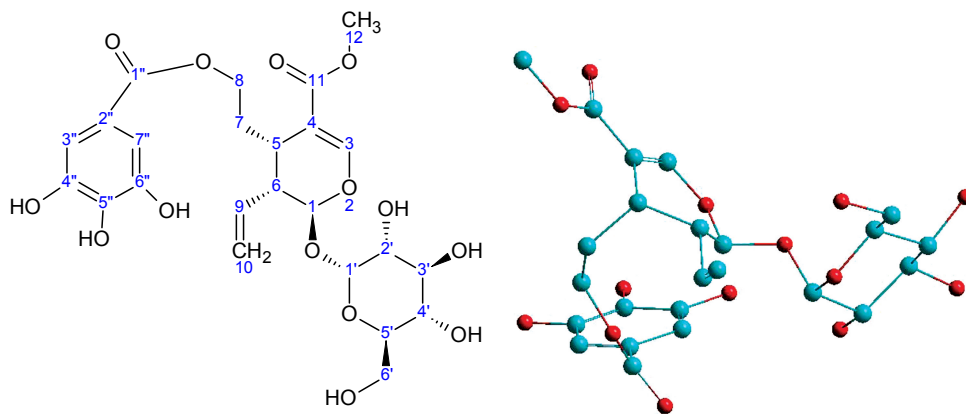
Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

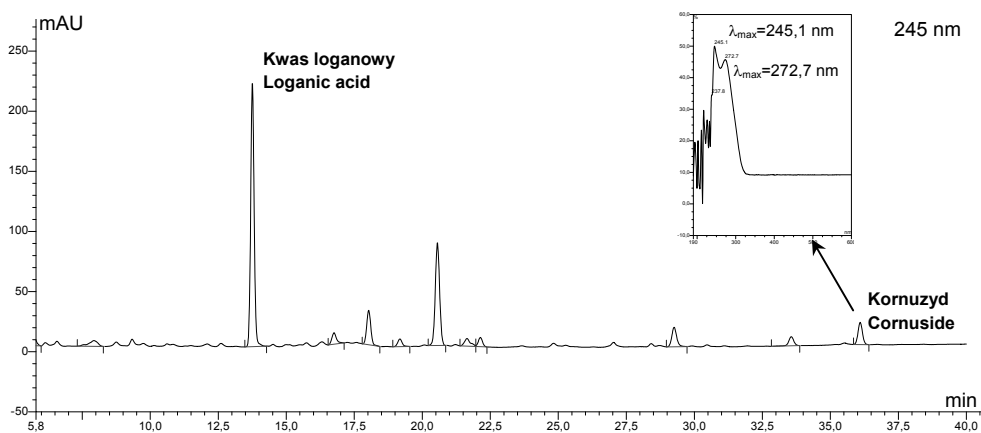
The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Kolejnym monoterpenoidem zidentyfikowanym po raz pierwszy w owocach derenia właściwego był **kornuzyd**. Jest on estrem kwasu galusowego oraz strukturalnej pochodnej kwasu loganowego (rys. 5) i zaliczany jest do grupy tzw. sekoirydoidów.

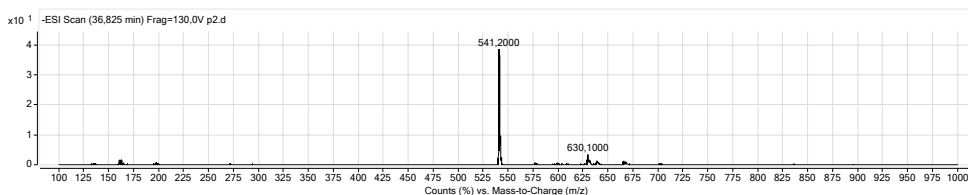


Rys. 5. Wzór chemiczny i struktura przestrzenna kornuzydu
 Fig. 5. The chemical and spatial structure of cornuside

Kornuzyd był identyfikowany przez porównanie otrzymanych wyników (czas retencji, widmo UV, wyniki spektrometrii mas MS) z wynikami literaturowymi. Na rysunku 6 przedstawiono chromatogram (HPLC) ekstraktu z owoców derenia właściwego monitorowanego przy 245 nm. Czas retencji kornuzydu wynosił 36,8 min, a maksimum absorpcji światła dla tego związku występowało przy długości fali 245 nm i 273 nm. Na widmie masowym, przedstawionym na rysunku 7 w jonizacji ujemnej, zaobserwowano jon $[M-H]^-$ przy m/z 541.



Rys. 6. Chromatogram HPLC-DAD (245 nm) ekstraktu metanolowego z owoców derenia właściwego i widmo UV kornuzydu
 Fig. 6. HPLC-DAD Chromatogram (245 nm) of methanol extract from cornelian cherry fruits and UV spectrum of cornuside



Rys. 7. Widmo mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji kornuzydu metanolowego ekstraktu z owoców derenia właściwego

Fig. 7. Negative ion HPLC-ESI-MS mass spectrum of cornuside of methanol extract from cornelian cherry fruits

Strukturę kornuzydu pozyskanego w formie czystego preparatu z derenia właściwego potwierdzono badaniami NMR: $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, D_2O): 7.51 s, 1H, **H-3**; 7.19, s, 2H, **H-3'' i7''**; 5.83, 1H, ddd, $J = 18.8$ i 11.1 i 8.5 Hz, **H-9**; 5.61, 1H, d, $J = 6.8$ Hz, **H-1**; 5.35, 1H, d, $J = 18.8$ Hz, **H-10 trans**; 5.28, 1H, d, $J = 11.1$ Hz, **H-10 cis**; 4.72, 1H, d, $J = 8.0$ Hz, **H1'**; 4.28, 2H, m, **H-8**; 3.92, 1H, dd, $J = 11.4$ i 1.2 Hz, **H-6'a**; 3.68, 1H, dd, $J = 11.4$ i 6.5 Hz, **H-6'a**; 3.63, 3H, s, **H-12**; 3.39, 1H, m, **H-3'**; 3.35 1H, m, **H-5'**; 3.27, 1H, t, $J = 9.0$ Hz, **H-4'**; 3.22, 1H, dd, $J = 9.0$ i 8.2 Hz, **H-2'**; 2.98, 1H, dd, $J = 12.0$ i 6.6 Hz, **H-5**; 2.72, 1H, dd, $J = 8.5$ i 7.2 i 4.3 Hz, **H-6**; 2.11, 1H, m, **H-7a**; 1.94, 1H, m, **H-7b**; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, D_2O): 172.9 **C-11**; 169.0 **C-1''**; 152.7 **C-3**; 146.3 **C-6'' i 4**; 140.1 **C-5''**; 134.4 **C-9**; 118.2 **C-10**; 113.8 **C-4**; 108.7 **C-3' i7'**; 98.7 **C-1'**; 96.2 **C-1**; 78.3 **C-5'**; 76.6 **C-3'**; 73.3 **C-2'**; 71.6 **C-4'**; 61.9 **C-6'**; 43.8 **C-6**; 30.1 **C-5**; 28.7 **C-7**.

Stężenie kornuzydu w owocach derenia właściwego oznaczono po raz pierwszy. Zastosowano do tego oznaczenia metodę wysoko sprawnej chromatografii cieczowej HPLC. Widmo kornuzydu ma dwie długości fali, przy których absorbancja jest porównywalnie wysoka, dlatego do wyliczeń zawartości tego związku i porównania wyników przeprowadzono obliczenia dla pików przy 245, 254 i 280 nm. Wyniki przeliczono na kwas loganowy (tab. 3). Najwyższe wartości stężeń obserwowano w przypadku obliczeń dokonanych dla powierzchni pików odczytanych przy 245 nm, a najniższe – przy 280 nm. Z tego względu do określania zawartości kornuzydu wybrano dane dla pików przy 245 nm, mimo że w analizie średnich z 10 odmian, dla trzech badanych długości fal, nie obserwowano istotnych różnic. W analizie poszczególnych odmian różnice w stężeniu kornuzydu były istotne w przypadku 7 odmian. Najniższe stężenie kornuzydu, dla obliczeń dokonanych zarówno przy 245 nm, 254 nm, jak i 280 nm, odnotowano w owocach odmiany Juliusz, a najwyższe – w owocach odmiany Raciborski. Podobnie było w badaniach przeprowadzonych w 2010 r. (tab. 4).

Z danych zamieszczonych w tabeli 4 wynika, że zawartość kornuzydu w owocach odmian bolestraszyckich wynosiła od $13,1 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ (Juliusz, 2010 r.) do $36,9 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ (Raciborski, 2009 r.) natomiast przeciętnie było go $19,8 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$. Najwięcej tego związku, podobnie jak w przypadku kwasu loganowego, było w owocach odmiany Raciborski. Stężenie kornuzydu było 10 razy mniejsze niż stężenie kwasu loganowego.

Tabela 3
Table 3

Zawartość kornuzydu w owocach derenia właściwego odmian bolestraszyckich
The content of cornuside in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kornuzyd – Cornuside [mg KL 100 g ⁻¹ ś.m.] [mg LA 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2009		
		245 nm	254 nm	280 nm
1.	Bolestraszycki	23,11±1,67cA	21,38±0,10cA	20,1±0,1 cA
2.	Dublany	18,69±0,21deA	17,25±0,25efB	16,4±0,6 eB
3.	Florianka	17,82±0,03efA	16,06±0,28fB	15,2±0,1 fC
4.	Juliusz	16,07±0,13fA	14,39±0,05Bg	13,5±0,1 gC
5.	Kresowiak	19,47±1,19deA	17,88±0,92deA	16,9±0,8 deA
6.	Paczoski	19,34±2,35deA	17,61±0,92deA	16,6±0,5 deA
7.	Podolski	28,64±1,45bA	25,13±1,05bAB	23,5±0,8 bB
8.	Raciborski	36,93±0,27aA	32,74±0,30aB	30,9±0,3 aC
9.	Słowianin	21,01±0,36cdA	18,80±0,22dB	17,6±0,1 dC
10.	Szafer	23,32±0,61cA	20,92±0,07cB	19,7±0,0 cC
	\bar{x}	22,44 A	20,22 A	19,03 A

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Tabela 4
Table 4

Zawartość kornuzydu w owoców derenia właściwego odmian bolestraszyckich
The content of cornuside in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kornuzyd – Cornuside [mg kw. log 100 g ⁻¹] [mg log acid 100 g ⁻¹]		
		245 nm		
		2009	2010	\bar{x} 2009–2010
1.	Bolestraszycki	23,11±1,67 c A	11,08±1,06 ef B	17,10 c
2.	Dublany	18,69±0,21 de A	10,82±0,77 ef B	14,76 c
3.	Florianka	17,82±0,03 ef A	10,75±0,07 ef B	14,28 c
4.	Juliusz	16,07±0,13 f A	13,09±0,48 de B	14,58 c
5.	Kresowiak	19,47±1,19 de A	15,31±0,52 d B	17,39 c
6.	Paczoski	19,34±2,35 de A	9,70±2,04 f B	14,52 c
7.	Podolski	28,64±1,45 b A	29,69±2,70 b A	29,17 ab
8.	Raciborski	36,93±0,27 a A	34,37±0,52 a B	35,65 a
9.	Słowianin	21,01±0,36 cd A	15,37±0,73 d B	18,19 c
10.	Szafer	23,32±0,61 c A	20,40±0,81 c A	21,86 bc
	\bar{x}	22,44 A	17,06 B	19,75

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

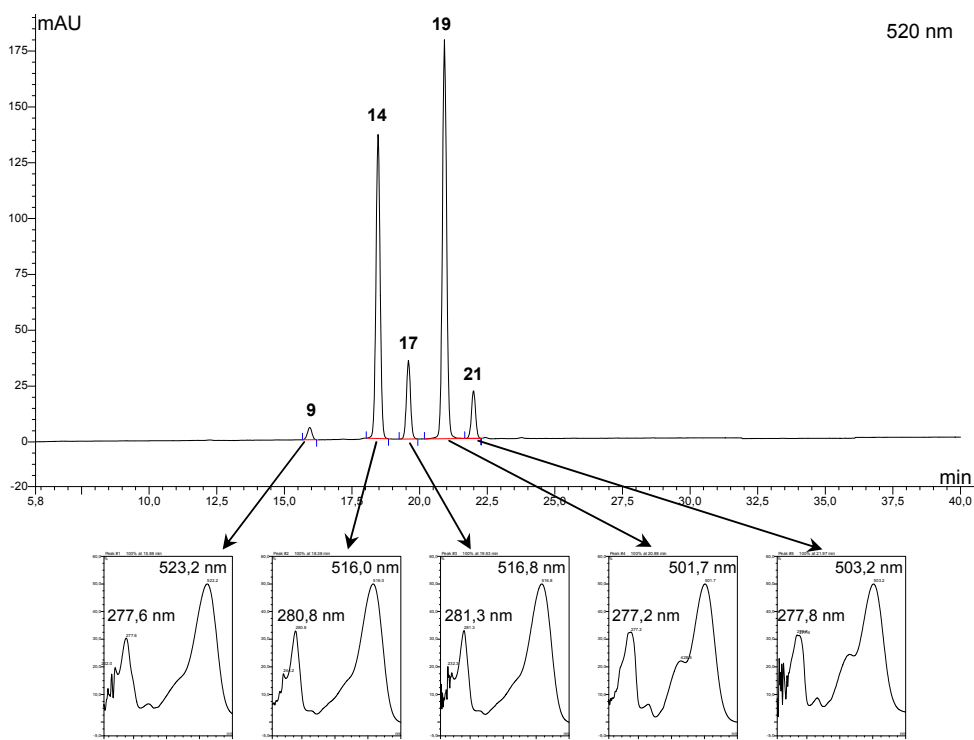
The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

4.1.2. Antocyjany i parametry barwy

Barwa owoców derenia może być bardzo zróżnicowana: od różowej, poprzez czerwoną, aż do prawie czarnej, co uzależnione jest od stężenia antocyjanów. Skórka może być ciemniejsza od miąższu albo o zbliżonym zabarwieniu. Istnieją także odmiany pomarańczowoowocowe, np. Korallowy (Korallowy) oraz żółtoowocowe, jak np. Flava, Jantarny (Bursztynowy) czy Niżny (Delikatny). W tych ostatnich (żółtych) nie ma antocyjanów.

Na rysunku 8 przedstawiono chromatogram (HPLC) antocyjanów metanolowego ekstraktu z owoców derenia właściwego oznaczonych przy długości fali 520 nm. Na chromatogramie można zaobserwować dwa dominujące piki (pik 14 i 19), dwa mniejsze (pik 17 i 21) oraz jeden bardzo mały (9). Główne piki 14 i 19 reprezentowały odpowiednio 32,5 i 50,8% całkowitej powierzchni pików przy długości fali 520 nm (tab. 5). Piki 17 i 21 stanowiły odpowiednio 9,7 i 6,4% powierzchni wszystkich pików, a pik 9 – tylko 0,6%.



Rys. 8. Chromatogram HPLC-DAD (520 nm; gradient 2) i widma UV-Vis antocyjanów metanolowego ekstraktu z owoców derenia właściwego (numery na chromatogramie odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)

Fig. 8. HPLC-DAD Chromatogram (520 nm; gradient 2) and spectra UV-Vis of anthocyanins of methanol extract from cornelian cherry fruits (numbers in chromatogram refer to compounds listed in Tab. 1)

Chromatograficzna i spektrometryczna charakterystyka antocyjanów owoców derenia właściwego
Chromatographic and spectrometric characterization of anthocyanins of cornelian cherry fruits

Nr pik Peak No.	t_R HPLC-DAD [min]	$\lambda_{UV-Vis-max}$ [nm]	Abs ₄₄₀ /Abs _{max} [%]	Powierzchnia piku* Peak area [%]	Związek Compound
9.	15,9	278; 523	44,24	0,6	Df-3gal
14.	18,4	281; 516	32,12	32,5	Cy-3-gal
17.	19,5	281; 517	31,92	9,7	Cy-3-rob
19.	20,9	277; 428; 502	56,20	50,8	Pg-3-gal
21.	22,0	278; 430; 503	45,02	6,4	Pg-3-rob

*Powierzchnia piku próbki-Kresowiak (2007 r.)

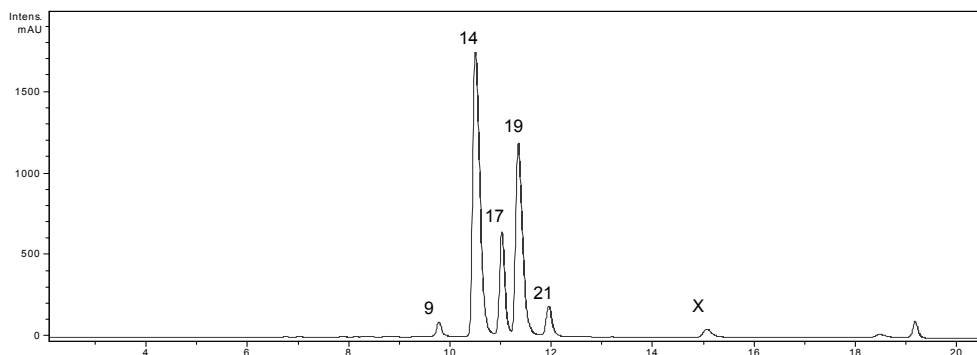
*Peak area of the sample-Kresowiak (2007)

Związki antocyjanowe były zidentyfikowane na podstawie analizy i porównania czasów retencji i widm poszczególnych pików metanolowego ekstraktu z owoców derenia z dostępnymi standardami (3-*O*-galaktozyd delfinidyny, 3-*O*-galaktozyd cyjanidyny), a także dzięki danym spektrometrycznym (HPLC-ESI-MS, szlaki fragmentacji) i spektroskopowych (¹H NMR, ¹³C NMR, korelacje HSQC, HMBC) oczyszczonego i rozfrakcjonowanego (FI i FII) barwnika antocyjanowego z owoców derenia.

Widma UV-Vis: Piki **14** i **17** miały porównywalne widma z maksimum absorbancji w świetle widzialnym przy długości fali λ_{max} równej 516 nm. Podobną prawidłowość zaobserwowano w przypadku pików **19** i **21**, dla których λ_{max} wynosiła 502 nm (rys. 8). Długość fali, przy której występuje maksimum absorbancji w zakresie widzialnym jest ściśle związana z hydroksylacją antocyjanu. Pochodne pelargonidyny zawierające w pierścieniu B jedną grupę OH mają niższą wartość λ_{max} (w zakresie widzialnym) niż pochodne cyjanidyny zawierające w pierścieniu B dwie grupy OH. Dodatkowo, pochodne pelargonidyny mają wyraźne wygięcie widma w zakresie 400–450 nm, co jest typowe dla szkieletu tego aglikonu. Na podstawie powyższych informacji można przypuszczać, że piki **14** i **17** odpowiadają pochodnym cyjanidyny, a piki **19** i **21**, o większym czasie retencji – pochodnym pelargonidyny, które mniej polarne na chromatogramie pojawiają się później niż pochodne cyjanidyny czy delfinidyny.

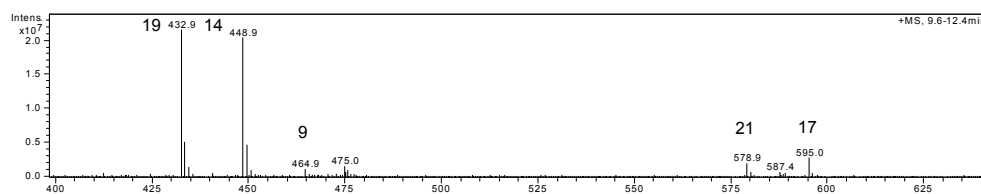
Kolejnym istotnym zagadnieniem w identyfikacji związków antocyjanowych jest określenie miejsca przyłączenia cukru do cząsteczki aglikonu. Antocyjany z cukrem przyłączonym w pozycji C-3 mają dwa lub trzy razy wyższy stosunek absorbancji przy 440 nm do absorbancji przy maksymalnej długości fali w zakresie widzialnym niż antocyjany z glikozylacją w pozycji C-5 lub jednocześnie w pozycji C-3 i C-5. Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 5 wartości Abs₄₄₀/Abs_{λmax} dla antocyjanów derenia (piki od 1 do 5) były wysokie, od 32 do 56, co świadczy, że przyłączenie cukru jest w pozycji C-3. Niska absorbancja w zakresie UV, 290–340 nm, sugeruje, że antocyjany owoców derenia nie są acylowane kwasem.

Do badań spektroskopowych wykorzystano wyekstrahowany i oczyszczony na żywicy Amberlite XAD-16 barwnik z owoców derenia. Antocyjany analizowano połączoną metodą HPLC-ESI-MS, dzięki której otrzymano chromatogram (520 nm) (rys. 9) i widma masowe jonów (rys. 10). Wyniki widm masowych przed i po fragmentacji antocyjanów owoców derenia właściwego przedstawiono w tabeli 6.



Rys. 9. Chromatogram HPLC-ESI-MS antocyjanów barwnika otrzymanego z owoców derenia właściwego (numery na chromatogramie odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)

Fig. 9. HPLC-ESI-MS chromatogram of anthocyanins of pigment obtained from cornelian cherry fruits (numbers in chromatogram refer to compounds listed in Tab. 1)



Rys. 10. Widmo mas HPLC-ESI-MS w dodatniej jonizacji antocyjanów owoców derenia właściwego (numery na chromatogramie odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)

Fig. 10. Positive ion HPLC-ESI-MS mass spectrum of anthocyanins of cornelian cherry fruit

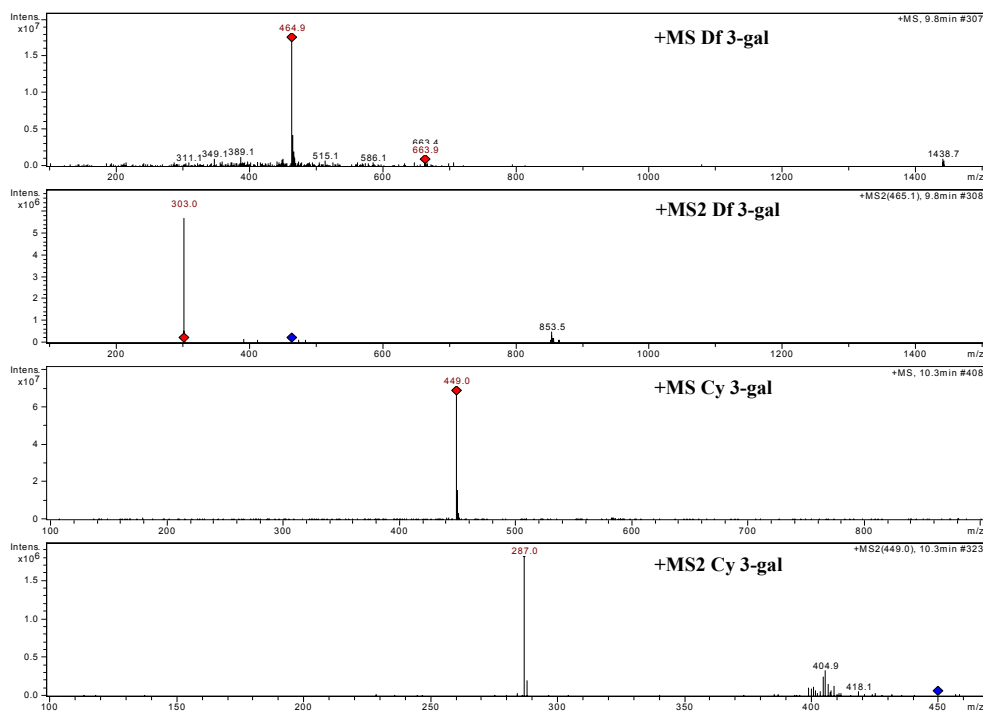
Tabela 6
Table 6

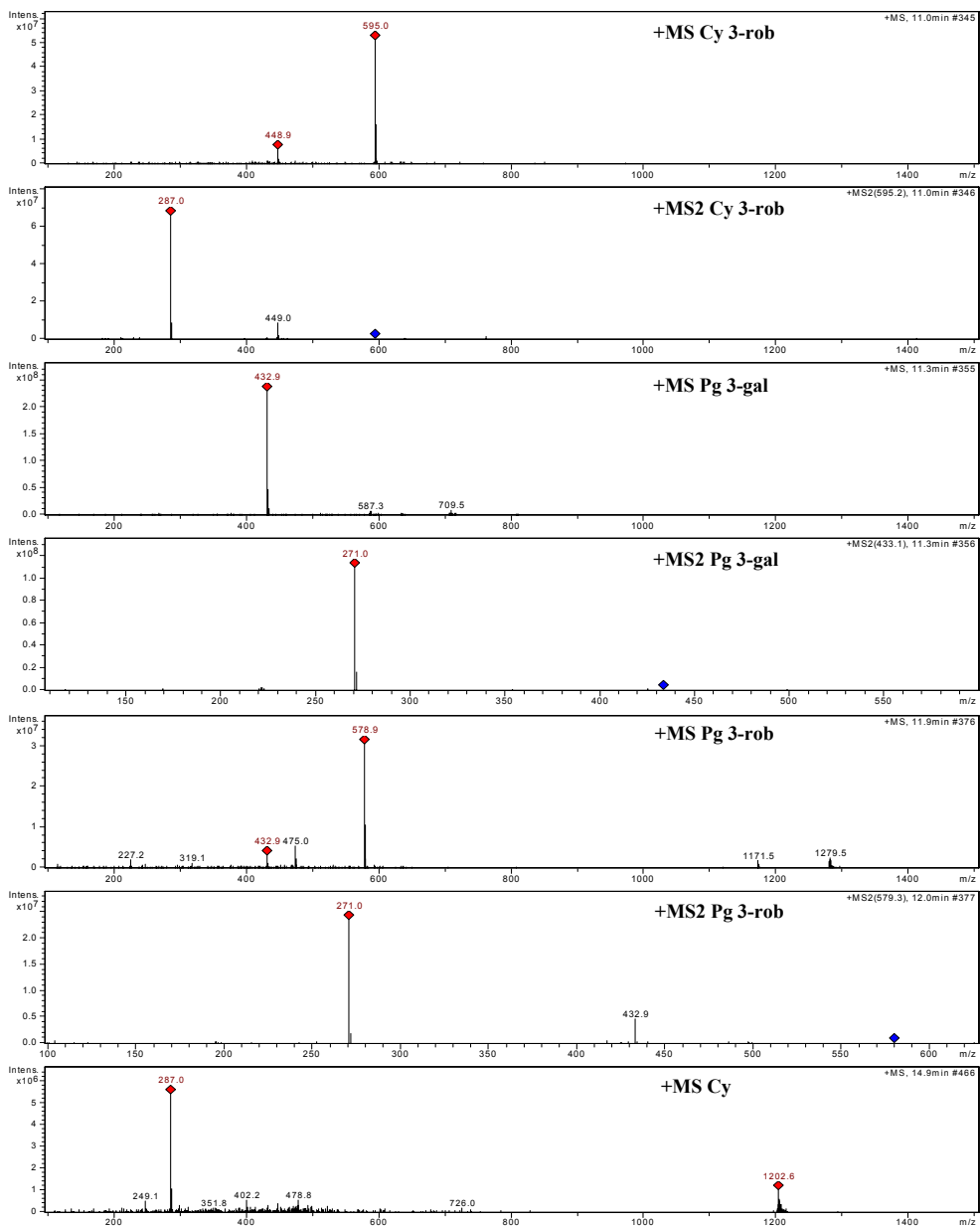
Wyniki widm mas antocyjanów owoców derenia w trybie pozytywnym
Mass spectra data positive mode of anthocyanins of cornelian cherry fruits

Nr piku Peak No.	t_R HPLC-MS [min]	M^+ (m/z)	$M^+ - X$ (m/z)	Związek Compound
9.	9,8	464,9	303	3- <i>O</i> -galaktozyd delfinidyny Delphinidin 3- <i>O</i> -galactoside
14.	10,3	449,0	287	3- <i>O</i> -galaktozyd cyjanidyny Cyanidin 3- <i>O</i> -galactoside
17.	11,0	595,0	287	3- <i>O</i> -robinobiozyd cyjanidyny Cyanidin 3- <i>O</i> -robinobioside
19.	11,3	432,9	271	3- <i>O</i> -galaktozyd pelargonidyny Pelargonidin 3- <i>O</i> -galactoside
21.	11,9	578,9	271	3- <i>O</i> -robinobiozyd pelargonidyny Pelargonidin 3- <i>O</i> -robinobioside
Cy	14,9	287,0	–	Cyjanidyna Cyanidin

Na widmie przedstawionym na rysunku 10 zaobserwowano dwa dominujące jony przy m/z 432,3 i 448,9 oraz trzy zdecydowanie mniejsze jony przy m/z 464,9, 578,9 i 595,0.

Na rysunku 11 przedstawiono widma masowe przed i po fragmentacji antocyjanów owoców derenia. Po fragmentacji związku **9** (m/z 464,9) o czasie retencji 9,8 min otrzymano jon przy m/z 303, który odpowiadał delfinidynie. Cukier przyłączony do tego aglikonu to heksoza (162 Da). Po fragmentacji związku **14** (m/z 448,9) o czasie retencji 10,3 min otrzymano jony przy m/z 287,0 odpowiadający cyjanidynie, od której oddzielił się cukier prosty – heksoza (162 Da). Na widmie przedstawionym na rysunku 11 jest widoczny jon przy m/z 595, który po fragmentacji dał jon przy m/z 287 odpowiadający cyjanidynie. Z analizy wyników fragmentacji wynika, że do cyjanidyny był przyłączony dwucukier (308 Da). Widmo masowe przedstawione na rysunku 11 pokazuje jon przy m/z 432,9, który odpowiadał pikowi **19** o czasie retencji 11,3 min. Po fragmentacji otrzymano jon przy m/z 271 odpowiadający cyjanidynie, a jon cukru przyłączony do tego aglikonu był cukrem prostym – heksozą (162 Da). Na widmie przedstawiającym widmo masowe związku **21** przy t_R równym 11,9 min widoczny jest jon dla m/z 578,9. Po fragmentacji otrzymano jon 271 odpowiadający pelargonidynie. Od zidentyfikowanego aglikonu odłączył się dwucukier, podobnie jak w przypadku piku **17**. Na rysunku 11 przedstawiono widmo masowe związku X wymywanego w 14,9 min, dla którego widoczny jest jon przy m/z 287, odpowiadający cząsteczce cyjanidyny.





Rys. 11. Widma mas HPLC-ESI-MS w dodatniej jonizacji 3-*O*-galaktozydu delfinidyny (**Df 3-gal**), 3-*O*-galaktozydu cyjanidyny (**Cy 3-gal**), 3-*O*-robinobiozydu cyjanidyny (**Cy 3-rob**), 3-*O*-galaktozydu pelargonidyny (**Pg 3-gal**), 3-*O*-robinobiozydu pelargonidyny (**Pg 3-rob**), cyjanidyny (**Cy**) przed (+MS) i po (+MS2) fragmentacji antocyjanów owoców derenia właściwego

Fig. 11. Positive ion HPLC-ESI-MS mas spectra of delphinidin 3-*O*-galactoside (**Df 3-gal**) cyanidin 3-*O*-galactoside (**Cy 3-gal**), cyanidin 3-*O*-robinobioside (**Cy 3-rob**), pelargonidin 3-*O*-galactoside (**Pg 3-gal**), pelargonidin 3-*O*-robinobioside (**Pg 3-rob**), cyanidin (**Cy**) before (+MS) and after (+MS2) fragmentation anthocyanins of cornelian cherry fruits

Do badań spektroskopowych wykorzystano wysokooczyszczony i rozfrakcjonowany (FI i FII) barwnik antocyjanowy z owoców derenia właściwego. Przesunięcia chemiczne, multipletowość i stałe sprzężeń związków antocyjanowych otrzymane w badaniach spektroskopii protonowej i węglowej (^1H , ^{13}C NMR) przedstawiono w tabelach 7 i 8. Na widmie ^1H NMR związku **17** otrzymano sygnały przy 8,79, 6,82 i 6,97 przydzielone do odpowiednio H-4, H-6 i H-8 oraz sygnały przy 8,22, 8,01 i 7,04 przydzielone do odpowiednio H-6', H-2' i H-5' pierścienia B, typowe dla szkieletu antocyjanidyny. Powyższe sygnały identyfikują aglikon związku **17** jako 3,5,7,3',4'-pentahydroksyantocyjanidynę (cyjanidynę), co potwierdza wyniki otrzymane metodą spektrofotometryczną i spektrometrii mas.

Tabela 7

Table 7

Przesunięcia chemiczne ^1H i ^{13}C , multipletowość, stałe sprzężenia (J) i korelacje (HMBC) antocyjanach frakcji FI z owoców derenia właściwego (DMSO-d6)
 ^1H and ^{13}C chemical shifts (ppm), multiplicities, coupling constants (J) and correlation (HMBC) in anthocyanins of fraction FI from cornelian cherry fruits (DMSO-d6)

Pozycja Position	3-O-(6''- α -ramnozo- β -galaktopiranoza) cyjanidyny				3-O-(6''- α -ramnozo- β -galaktopiranoza) pelargonidyny			
Aglikon Aglicon	Cyanidin				Pelargonidin			
Aglicon	3-O-(6''-ramnosyl- β -galactopyranoside)				3-O-(6''-ramnosyl- β -galactopyranoside)			
	^1H [ppm]	J [Hz]	^{13}C [ppm]	HMBC	^1H [ppm]	J [Hz]	^{13}C [ppm]	HMBC
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2			161,2	H-4			162,1	H-4
3			145,4	H-1''			145,3	H-1''
4	8,79 s		136,0		8,86 s		134,8	
5			156,7	H-4			156,8	H-6
6	6,82 d	2,2	102,3		6,83 d	1,9	102,6	
7			168,7	H-6; H-8			168,7	H-6; H-8
8	6,97 d	2,2	94,5		6,93 d	1,9	94,5	
9			156,3	H-4; H-8			156,2	H-4; H-8
10			112,8	H-6; H-8			111,9	H-4; H-6; H-8
1'			119,9	H-5'			119,7	H-3'; H-5'
2'	8,01d	2,0	117,4		8,58 d	8,6	135,1	
3'			146,3	H-5'	7,04 d	8,6	116,9	
4'			154,5	H-2'; H-6'			164,7	H-2'; H-6'
5'	7,04 d	9,0	117,1		7,04 d	8,6	116,9	
6'	8,22 dd	9,0; 2,0	127,0		8,58 d	8,6	135,1	
Galaktoza Galactose								
1''	5,28 d	7,7	102,5		5,28 d	7,7	102,5	
2''	3,65 dd	7,7; 9,8	70,0		3,65dd	7,7; 9,8	70,0	
3''	3,45 m		72,3		3,45 m		72,3	
4''	3,72 m		68,2		3,72 m		68,2	
5''	3,52 m		73,1		3,52 m		73,1	
6A''	3,40 m		65,3		3,40 m		65,3	
6B''	3,60 m				3,60 m			

Tabela 7 cd.
Table 7 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ramnoza Rhamnose								
1'''	4,49 d	1,7	100,6		4,49 d	1,7	100,6	
2'''	3,91 m		70,3		3,91m		70,3	
3'''	3,57 m		70,7		3,57 m		70,7	
4'''	3,22 m		72,3		3,22 m		72,3	
5'''	3,48 m		69,2		3,48 m		69,2	
CH ₃	0,99 d		13,9		0,99 d		13,9	

Tabela 8
Table 8

Przesunięcia chemiczne ¹H i ¹³C, multipletowość, stałe sprzężenia (*J*) i korelacje (HMBC) w antocyjanach frakcji FII z owoców derenia właściwego (DMSO-d₆)
¹H and ¹³C chemical shifts (ppm), multiplicities, coupling constants (*J*) and correlation (HMBC) in anthocyanins of fraction FII from cornelian cherry fruits (DMSO-d₆)

Pozycja Position	3- <i>O</i> -β-galaktopiranoza cyjanidyny Cyanidin 3- <i>O</i> -β-galactopyranoside				3- <i>O</i> -β-galaktopiranoza pelargonidyny Pelargonidin 3- <i>O</i> -β-galactopyranoside			
	Aglikon Aglicon	¹ H [ppm]	<i>J</i> [Hz]	¹³ C [ppm] HMBC	¹ H [ppm]	<i>J</i> [Hz]	¹³ C [ppm] HMBC	
2			161,8	H-4			162,2	H-4
3			144,4	H-1''			144,2	H-1''
4	8,86 s		134,8		8,93 s		135,8	
5			157,9	H-4			157,9	H-6
6	6,85 d	2,2	102,0		6,82 d	1,9	102,7	
7			168,7	H-6; H-8			168,7	H-6; H-8
8	7,01 d	1,5	94,6		6,98 d	2,0	94,3	
9			156,1	H-4; H-8			156,3	H-4; H-8
10			112,12	H-6; H-8			112,17	H-4; H-6, H-8
1'			119,7	H-5'			119,2	H-3'; H-5'
2'	8,01 d	2,2	117,6		8,6 d	9,4	134,1	
3'			146,4	H-5'	7,08 d	9,4	117,1	
4'			154,6	H-2'; H-6'			164,9	H-2'; H-6'
5'	7,05 d	9,0	117,2		7,08 d	9,4	117,1	
6'	8,23 dd	9,0; 2,2	127,2		8,60 d	9,4	134,1	
Galaktoza Galactose								
1''	5,27 d	7,5	102,9		5,28 d	7,9	102,9	
2''	3,65 dd(m)		70,44		3,81 dd	7,9; 9,4	70,56	
3''	3,51 dd	9,03; 9,4	73,57		3,53 dd	9,03; 9,4	73,92	
4''	3,77 m		68,3		3,71 m		69,19	
5''	3,58 m		77,16		3,74 m		76,47	
6A''	3,50 m		60,62		3,55 m		60,53	
6B''	3,55 m				3,50 m			

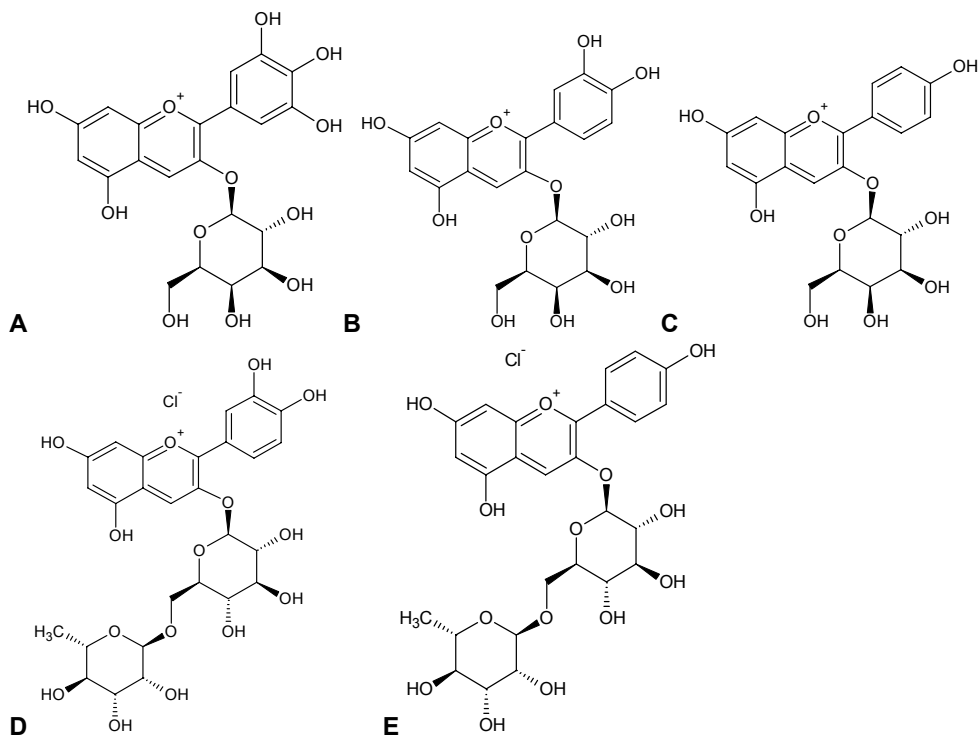
Na widmie $^1\text{H NMR}$ związku **21** otrzymano sygnały przy 8,86 (s, H-4), 6.83 (d, $J=1,9$ Hz, H-6) i 6,93 (d, $J=1,9$ Hz, H-8) oraz sygnały pierścienia B przy 8,59 (d, $J=8,6$ Hz, H-2', H-6') i 7,04 (d, $J=8,6$ Hz, H-3', H-5') typowe dla szkieletu antocyjanidyny. Powyższe sygnały identyfikują aglikon związku **21** jako 3,5,7,4'-tetrahydroksyantocyjanidynę (pelargonidynę) co potwierdza wcześniejsze wyniki otrzymane innymi metodami.

Dwa anomeryczne krzyżujące się piki przy 5,28/102,5 ppm i 4,49/100,6 ppm w widmie HSQC **17** i **21** związku wskazują na obecność dwóch monosacharydów. Zaobserwowano dla dwóch anomerycznych protonów dwa dublety przy 5,28 ppm ($J=7,7$ Hz) i przy 4,49 ppm ($J=1,7$ Hz) dla odpowiednio β -galaktozy i α -ramnozy. W celu wykrycia sprzężeń dalekiego zasięgu wykonano widmo metodą HMBC. Na widmie korelacyjnym HMBC widać oddziaływanie sygnału węglowego aglikonu C-3 z anomerycznym protonem H-1'' cząsteczki cukru. Korelacyjny pik w tym eksperymencie przy 5,28/145,3 ppm pokazuje, że cząsteczka cukru była przyłączona do aglikonu w pozycji 3. Punkt połączenia pomiędzy dwoma cukrami wskazywał przy C-6'' korelacyjny pik pomiędzy anomerycznym protonem H-1''' ramnozy i C-6'' przyłączonego do aglikonu cukru (galaktozy) przy 4,49/65,3 ppm.

Na podstawie wyników uzyskanych metodą spektrofotometryczną, spektrometryczną i spektroskopową zidentyfikowano związek **17** jako 3-*O*-(6''- α -ramnozo- β -galaktopiranozę) cyjanidyny nazywaną 3-*O*-robinobiozydem cyjanidyny i związek **21** jako 3-*O*-(6''- α -ramnozo- β -galaktopiranozę) pelargonidyny nazywaną 3-*O*-robinobiozydem pelargonidyny.

Z widm NMR wynika, że antocyjany owoców derenia zawierają cyjanidynę (związek **14**) i pelargonidynę (związek **19**) oraz dodatkowo delfinidynę (związek **9**). Do wymienionych antocyjanidyn przyłączony jest jeden monosacharyd, na co wskazuje jeden anomeryczny krzyżujący się pik przy 5,27/102,9 ppm w widmie HSQC **14** i **19** związku. Dla anomerycznego protonu zaobserwowano dublet przy 5,28 ppm ($J=7,9$) dla β -galaktozy. Na widmie korelacyjnym HMBC widać oddziaływanie sygnału węglowego aglikonu C-3 (144 ppm) z anomerycznym protonem H-1'' cząsteczki cukru (5,27 ppm), co wskazuje, że cząsteczka galaktozy była połączona z aglikonem w pozycji 3. Z przeprowadzonych badań zarówno spektrofotometrycznych, spektrometrycznych, jak i spektroskopowych zidentyfikowano związek **14** jako cyjanidyno 3-*O*- β -galaktopiranozę i związek **19** jako pelargonidyno 3-*O*- β -galaktopiranozę.

Na podstawie wyników uzyskanych metodą spektrofotometryczną, spektrometryczną i spektroskopową zidentyfikowano pięć antocyjanów owoców derenia właściwego: 3-*O*- β -galaktopiranozę delfinidyny (**9**), 3-*O*- β -galaktopiranozę cyjanidyny (**14**), 3-*O*- β -galaktopiranozę pelargonidyny (**19**), 3-*O*-(6''- α -ramnozo- β -galaktopiranozę) cyjanidyny nazywaną 3-*O*-robinobiozydem cyjanidyny (**17**) i 3-*O*-(6''- α -ramnozo- β -galaktopiranozę) pelargonidyny nazywaną 3-*O*-robinobiozydem pelargonidyny (**21**) (rys. 12).



Rys. 12. Struktura 3-*O*-β-galaktopiraniozydu delfinidyny (A), 3-*O*-β-galaktopiraniozydu cyjanidyny (B), 3-*O*-β-galaktopiraniozydu pelargonidyny (C), 3-*O*-(6''-α-ramnozo-β-galaktopiraniozydu) cyjanidyny (D), 3-*O*-(6''-α-ramnozo-β-galaktopiraniozydu) pelargonidyny (E)

Fig. 12. The chemical structure of delphinidin 3-*O*-β-galactopiranoside (A), Cyanidin 3-*O*-β-galactopiranoside (B), Pelargonidin 3-*O*-β-galactopiranoside (C), Cyanidin 3-*O*-(6''-α-ramnosyl-β-galactopiranoside (D), Pelargonidin 3-*O*-(6''-α-ramnosyl-β-galactopiranoside (E)

Zawartość związków antocyjanowych w owocach derenia odmian bolestraszyckich, po raz pierwszy oznaczonych metodą chromatografii cieczowej HPLC, przedstawiono w tabeli 9. W celu lepszego porównania z danymi literaturowymi dotyczącymi innych gatunków owoców wyniki zawartości antocyjanów podano w przeliczeniu na najbardziej powszechny 3-*O*-glukozyd cyjanidyny. **Suma zawartości pięciu antocyjanów** obecnych w dereniu wynosiła od 29,2 mg 100 g⁻¹ w owocach odmiany Juliusz (2009 r.) do 175,7 mg 100 g⁻¹ w owocach odmiany Szafer (2009 r.). Z analizy trzyletnich badań wynika, że najwyższa średnia zawartość antocyjanów (powyżej 100 mg 100 g⁻¹) była w owocach odmian Szafer (149,6 mg 100 g⁻¹), Raciborski (112 mg 100 g⁻¹) i Bolestraszycki (100,5 mg 100 g⁻¹). Z pięciu zidentyfikowanych antocyjanów **galaktozydy cyjanidyny i pelargonidyny** były związkami dominującymi, których maksymalne stężenie wynosiło odpowiednio 63,1 mg 100 g⁻¹ (Szafer, 2009 r.) i 82,4 mg 100 g⁻¹ (Szafer, 2009 r.) natomiast minimalne – odpowiednio 5,8 mg 100 g⁻¹ (Juliusz, 2009 r.) i 20,5 mg 100 g⁻¹ (Podolski, 2008 r.). Analizując trzyletnie wyniki badań, zaobserwowano, że najwięcej 3-*O*-galaktozydu cyjanidyny było w owocach odmian Raciborski (55,0 mg 100 g⁻¹, średnia z trzech lat) i Szafer (53,3 mg 100 g⁻¹, średnia z trzech lat)

a 3-*O*-galaktozydu pelargonidyny – w owocach odmiany Szafer (70,9 mg 100 g⁻¹). **Robino-biozydów cyjanidyny i pelargonidyny** było zdecydowanie mniej niż galaktozydów. Najniższe stężenie 3-*O*-robinobiozydu cyjanidyny było w owocach odmiany Juliusz w 2009 r. (0,1 mg 100 g⁻¹), zaś najwyższe – w owocach odmiany Szafer w 2009 r. (18,8 mg 100 g⁻¹). 3-*O*-robinobiozydu pelargonidyny najmniej było w owocach odmiany Paczoski w 2007 r. (0,3 mg 100 g⁻¹), a najwięcej w owocach odmiany Dublany w 2007 r. (10,7 mg 100 g⁻¹). Średnie wyniki z trzech lat wskazują, że najmniej zasobne w robinobiozydy cyjanidyny i pelargonidyny były owoce odmian odpowiednio Juliusz (0,3 mg 100 g⁻¹) i Paczoski (0,6 mg 100 g⁻¹). Najwięcej 3-*O*-robinobiozydu cyjanidyny było w owocach odmiany Szafer (16,0 mg 100 g⁻¹), a 3-*O*-robinobiozydu pelargonidyny – w owocach dwóch odmian Dublany i Szafer (po 8,2 mg 100 g⁻¹). Zawartość piątego antocyjanu **3-galaktozydu delfinidyny** w większości odmian była mała. Minimalne jego stężenie wynosiło 0,24 mg 100 g⁻¹ (Juliusz, 2009 r.), zaś maksymalne – 2,74 mg 100 g⁻¹ (Raciborski, 2009 r.). Z analizy trzyletnich badań wynika, że w owocach odmian Juliusz, Dublany, Słowianin poziom df 3-gal nie przekraczał wartości 0,5 mg 100 g⁻¹, w odmianach Paczoski, Podolski i Kresowiak mieścił się w zakresie od 0,5 do 1,0 mg 100 g⁻¹, a w pozostałych odmianach było go powyżej 1,0 mg 100 g⁻¹.

Tabela 9

Table 9

Zawartość antocyjanów [mg 100 g⁻¹] w owocach derenia właściwego odmian bolestraszyckich
The content of anthocyanins [mg 100 g⁻¹] in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

Odmiana Variety	Rok Year	Antocyjany – Anthocyanins [mg 100 g ⁻¹]					Suma Total
		Df 3-gal	Cy 3-gal	Cy 3-rob	Pg 3-gal	Pg 3-rob	
1	2	3	4	5	6	7	8
Bolestraszycki	2007	0,38±0,06	27,46±1,78	6,17±0,62	45,04±1,60	4,02±0,44	80,57
	2008	0,98±0,05	29,82±0,38	7,95±0,07	48,61±1,00	7,51±0,05	94,86
	2009	2,38±0,00	31,85±0,74	7,64±0,32	72,93±0,68	8,93±0,14	123,72
		1,25 ab	29,71 b	7,25 b	55,53 b	6,82 ab	100,55 b
Dublany	2007	0,35±0,01	16,09±0,14	6,86±0,06	47,16±0,51	10,67±0,00	81,13
	2008	0,34±0,01	12,29±0,11	5,25±0,11	27,30±0,11	9,14±0,16	54,32
	2009	0,34±0,01	16,95±0,64	4,19±0,09	32,24±0,05	4,85±0,03	58,57
		0,34 c	15,11 c	5,43 b	35,57 cd	8,22 a	64,68 c
Florianka	2007	0,49±0,07	6,52±0,13	1,09±0,05	36,33±1,04	2,66±0,06	47,09
	2008	0,70±0,11	6,10±0,00	1,01±0,13	27,66±0,11	2,52±0,00	37,99
	2009	2,47±0,07	7,20±0,09	1,71±0,05	50,91±0,52	6,08±0,07	68,37
		1,22 ab	6,61 d	1,27 c	38,30 cd	3,75 c	51,15 cd
Juliusz	2007	0,25±0,01	6,49±0,13	0,29±0,13	28,56±0,94	0,93±0,05	36,53
	2008	0,24±0,04	6,23±0,08	0,48±0,21	27,42±1,51	0,86±0,03	35,23
	2009	0,24±0,00	5,83±0,09	0,18±0,00	22,58±0,32	0,40±0,02	29,23
		0,24 c	6,18 d	0,32 c	26,19 d	0,73 d	33,66 d
Kresowiak	2007	0,42±0,14	22,17±1,05	6,57±0,04	34,60±1,49	4,39±0,34	68,14
	2008	0,33±0,01	13,43±0,06	3,62±0,07	32,02±0,30	6,36±0,09	55,76
	2009	1,05±0,03	29,12±1,32	6,62±0,18	55,44±1,00	7,80±0,05	100,03
		0,60 bc	21,58 bc	5,601 b	40,69 c	6,18 b	74,64 c

Tabela 9 cd.
Table 9 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8
Paczoski	2007	0,17±0,02	20,09±0,25	0,31±0,00	35,24±0,57	0,32±0,00	56,13
	2008	0,68±0,11	25,04±1,81	0,95±0,09	44,78±2,30	1,02±0,04	72,47
	2009	0,74±0,00	37,82±0,04	0,90±0,10	46,67±0,54	0,58±0,00	86,71
		0,53 bc	27,65 b	0,72 c	42,23 bc	0,64 d	71,77 c
Podolski	2007	0,94±0,09	32,87±0,47	3,38±0,06	60,45±0,82	2,40±0,07	100,03
	2008	0,31±0,02	17,97±0,02	1,45±0,24	20,46±0,02	0,49±0,01	40,69
	2009	0,42±0,02	27,41±0,33	2,57±0,03	49,02±0,89	1,52±0,01	80,95
		0,56 bc	26,09 b	2,47 c	43,31 bc	1,47 d	73,89 c
Raciborski	2007	0,81±0,08	54,02±0,62	9,26±0,38	49,27±0,57	4,12±0,20	117,48
	2008	0,97±0,02	48,80±0,95	7,11±0,03	42,93±0,06	3,82±0,09	103,63
	2009	2,74±0,09	62,12±0,11	4,53±0,03	44,32±0,67	2,41±0,05	116,12
		1,50 a	54,98 a	6,97 b	45,51 bc	3,45 c	112,41 b
Słowianin	2007	0,12±0,00	21,54±0,25	3,03±0,06	36,92±0,21	2,30±0,01	63,92
	2008	0,27±0,00	16,02±0,24	1,82±0,06	32,02±0,21	2,40±0,04	52,52
	2009	0,81±0,04	29,79±0,52	1,98±0,09	39,80±0,72	1,87±0,03	74,25
		0,40 c	22,45 bc	2,28 c	36,24 cd	2,19 cd	63,56 c
Szafer	2007	0,64±0,02	60,19±0,51	21,27±0,30	77,56±0,13	8,63±0,07	168,30
	2008	0,88±0,03	36,75±0,92	7,97±0,18	52,81±0,91	6,36±0,10	104,77
	2009	1,99±0,07	63,06±0,50	18,76±0,06	82,37±0,52	9,56±0,04	175,74
		1,17 ab	53,33 a	16,00 a	70,92 a	8,18 a	149,60 a

Df 3-gal – 3-*O*-galaktozyd delfinidyny; **Cy 3-gal** – 3-*O*-galaktozyd cyjanidyny; **Cy 3-rob** – 3-*O*-robinobiozyd cyjanidyny; **Pg 3-gal** – 3-*O*-galaktozyd pelargonidyny; **Pg 3-rob** – 3-*O*-robinobiozyd pelargonidyny

Df 3-gal – delphinidin 3-galactoside; **Cy 3-gal** – cyanidin 3-galactoside; **Cy 3-rob** – cyanidin 3-robinobioside; **Pg 3-gal** – pelargonidin 3-galactoside, **Pg 3-rob** – pelargonidin 3-robinobioside

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

Obliczono udziały procentowe poszczególnych antocyjanów w stosunku do ich całkowitej ilości (tab. 10). W owocach poszczególnych odmian udziały procentowe antocyjanów były różne. W owocach większości dereni dominował 3-*O*-galaktozyd pelargonidyny, którego było od 48% (Szafer, śr. z trzech lat) do 75% (Florianka, śr. z trzech lat) – 78% (Juliusz, śr. z trzech lat) w stosunku do pozostałych antocyjanów. Jedynie w owocach odmiany Raciborski było więcej cy 3-gal (55%) niż pg 3-gal (46%). W dostępnej literaturze nie ma opisanego surowca, w którym byłoby dużo pg 3-gal. Dlatego dominacja tego związku w dereniu, dochodząca do 78%, jest bardzo interesująca pod względem ewentualnego pozyskiwania tego antocyjanu jako wzorca, tym bardziej że nie ma dostępnego wzorca pg 3-gal. Analizując udziały procentowe robinobiozydów zaobserwowano, że w jednych odmianach (np. Dublany, Florianka, Juliusz, Kresowiak) jest więcej pg 3-rob, a w innych (np. Podolski, Raciborski, Szafer) cy 3-rob. W owocach odmiany Dublany jest prawie 13% robinobiozydu pelargonidyny i ponad 8% cyjanidyny, a w odmianie Szafer – 10% robinobiozydu cyjanidyny i ponad 5% pelargonidyny. Udział procentowy piątego antocyjanu df 3-galaktozydu był mały i wynosił średnio od 0,5% (Dublany) do 2,2% (Florianka).

Udział procentowy związków antocyjanowych w ogólnej ilości barwników owoców derenia
odmian bolestraszyckich

Percentage of anthocyanins in the total amount of colorants in cornelian cherry fruits
of bolestraszyckie varieties

Odmiana Variety	Rok Year	Antocyjany [%] – Anthocyanins				
		Df 3-gal	Cy 3-gal	Cy 3-rob	Pg 3-gal	Pg 3-rob
1	2	3	4	5	6	7
Bolestraszycki	2007	0,5	33,0	7,4	54,2	4,8
	2008	1,0	31,4	8,4	51,2	7,9
	2009	1,9	25,7	6,2	58,9	7,2
		1,1	30,1	7,3	54,8	6,7
Dublany	2007	0,4	19,8	8,5	58,1	13,2
	2008	0,6	22,6	9,7	50,3	16,8
	2009	0,6	28,9	7,2	55,1	8,3
		0,5	23,8	8,4	54,5	12,8
Florianka	2007	1,0	13,8	2,3	77,2	5,6
	2008	1,8	16,1	2,7	72,8	6,6
	2009	3,6	10,5	2,5	74,5	8,9
		2,2	13,5	2,5	74,8	7,1
Juliusz	2007	0,7	17,8	0,8	78,2	2,5
	2008	0,7	17,7	1,4	77,8	2,4
	2009	0,8	20,0	0,6	77,2	1,4
		0,7	18,5	0,9	77,8	2,1
Kresowiak	2007	0,6	32,5	9,7	50,8	6,4
	2008	0,6	24,1	6,5	57,4	11,4
	2009	1,1	29,1	6,6	55,4	7,8
		0,7	28,6	7,6	54,5	8,5
Paczoski	2007	0,3	35,8	0,6	62,8	0,6
	2008	0,9	34,5	1,3	61,8	1,4
	2009	0,9	43,6	1,0	53,8	0,7
		0,7	38,0	1,0	59,5	0,9
Podolski	2007	0,9	32,9	3,4	60,4	2,4
	2008	0,8	44,2	3,6	50,3	1,2
	2009	0,5	33,9	3,2	60,6	1,9
		0,7	37,0	3,4	57,1	1,8
Raciborski	2007	0,7	46,0	7,9	41,9	3,5
	2008	0,9	47,1	6,9	41,4	3,7
	2009	2,4	53,5	3,9	38,2	2,1
		1,3	48,9	6,2	40,5	3,1
Słowianin	2007	0,2	33,7	4,7	57,8	3,6
	2008	0,5	30,5	3,5	61,0	4,6
	2009	1,1	40,1	2,7	53,6	2,5
		0,6	34,8	3,6	57,4	3,6

Tabela 10 cd. – Table 10 cont.

1	2	3	4	5	6	7
Szafer	2007	0,4	35,8	12,6	46,1	5,1
	2008	0,8	35,1	7,6	50,4	6,1
	2009	1,1	35,9	10,7	46,9	5,4
		0,8	35,6	10,3	47,8	5,5

Df 3-gal – 3-*O*-galaktozyd delfinidyny; **Cy 3-gal** – 3-*O*-galaktozyd cyjanidyny; **Cy 3-rob** – 3-*O*-robinobiozyd cyjanidyny; **Pg 3-gal** – 3-*O*-galaktozyd pelargonidyny; **Pg 3-rob** – 3-*O*-robinobiozyd pelargonidyny

Df 3-gal – delphinidin 3-galactoside; **Cy 3-gal** – cyanidin 3-galactoside; **Cy 3-rob** – cyanidin 3-robinobioside; **Pg 3-gal** – pelargonidin 3-galactoside, **Pg 3-rob** – pelargonidin 3-robinobioside

Naturalna, intensywna barwa owoców, a tym bardziej przetworów, przyczynia się do ich większej akceptowalności i atrakcyjności. Zachęca do nabywania oraz spożywania surowca i produktu. Jest jednym z podstawowych kryteriów oceny jakości. Ze względu na istotną rolę, jaką może odegrać barwa w określaniu jakości, dąży się do możliwie jak najbardziej obiektywnej jej oceny. Dlatego w pracy dokonano pomiaru barwy owoców derenia przy użyciu aparatu HunterLab w systemie CIELab.

W tabelach 11, 12 i 13 przedstawiono parametry barwy miążg owoców dereni odmian bolestraszyckich. Wartość parametru L^* dla badanych próbek wynosiła od 26,6 (Szafer, 2009 r.) do 38,3 (Juliusz, 2009 r.), zaś średnio – 33,8. Nie stwierdzono istotnych różnic w jasności owoców derenia w kolejnych latach badań. Na podstawie dwuletnich badań zaobserwowano, że owoce odmiany Juliusz były najjaśniejsze (37,7), natomiast owoce odmian Raciborski, Kresowiak, Bolestraszycki i Szafer (31,4–29,6) – najciemniejsze, co było powiązane z zawartością antocyjanów. Im większa była zawartość tych barwników w owocach, tym były one ciemniejsze (niższy parametr L^*). Wartości parametrów a^* i b^* wynosiły odpowiednio od 17,9 (Bolestraszycki, 2009 r.) do 31,7 (Juliusz, 2009 r.) i od 4,6 (Raciborski, 2008 r.) do 11,8 (Juliusz, 2009 r.), natomiast przeciętnie odpowiednio 22,9 i 7,3.

Tabela 11

Table 11

Jasność barwy L^* owoców derenia odmian bolestraszyckich
Lightness L^* of cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana – Variety	L^*		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	31,85±0,11d	30,42±0,85d	31,14de
2.	Dublany	34,30±0,43b	33,92±0,23b	34,11bc
3.	Florianka	33,24±0,08b	33,87±0,28b	33,50b
4.	Juliusz	37,14±0,50a	38,26±0,14a	37,67a
5.	Kresowiak	31,61±1,26d	31,15±0,08cd	31,38de
6.	Paczoski	33,38±0,12bc	31,71±0,20c	32,54cd
7.	Podolski	33,92±0,44b	33,74±0,01b	33,83bc
8.	Raciborski	31,54±0,02d	31,33±0,23c	31,43de
9.	Słowianin	33,71±0,12b	33,43±0,11b	33,57bc
10.	Szafer	32,59±0,12cd	26,64±0,33e	29,61e
	\bar{x}	33,33 A	32,45 A	33,08

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

Tabela 12
Table 12

Wartość parametru barwy a^* owoców derenia odmian bolestraszyckich
Colour parameter a^* value of cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	a^*		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	21,18±0,11c	17,91±0,64f	19,54e
2.	Dublany	22,74±0,69bc	22,52±0,23d	22,63cd
3.	Florianka	24,47±0,45a	24,85±0,83b	26,94b
4.	Juliusz	29,04±0,51a	31,69±0,25a	30,36a
5.	Kresowiak	23,57±1,92b	18,12±0,29f	20,84de
6.	Paczoski	23,26±0,06b	20,63±0,21e	21,94cde
7.	Podolski	22,95±0,52b	23,67±0,16c	23,31cd
8.	Raciborski	18,49±0,04c	19,86±0,84e	19,17e
9.	Słowianin	22,59±0,22bc	24,89±0,21b	23,73c
10.	Szafer	21,91±0,08bc	19,62±0,59e	20,76de
	\bar{x}	22,85 A	22,37 A	22,92

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

Tabela 13
Table 13

Wartość parametru barwy b^* owoców derenia odmian bolestraszyckich
Colour parameter b^* value of cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	b^*		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	6,66±0,04bc	5,87±0,66d	6,27cd
2.	Dublany	6,13±0,45c	6,70±0,07c	6,41cd
3.	Florianka	8,62±0,13a	8,97±0,45b	9,56b
4.	Juliusz	10,14±0,69a	11,75±0,11a	10,94a
5.	Kresowiak	7,38±0,87b	5,60±0,10d	6,49cd
6.	Paczoski	7,38±0,03b	6,72±0,16c	7,05c
7.	Podolski	6,76±0,04bc	8,29±0,01b	7,53c
8.	Raciborski	4,58±0,06d	6,03±0,31cd	5,31d
9.	Słowianin	6,56±0,08bc	8,32±0,08b	7,44c
10.	Szafer	6,60±0,06bc	5,98±0,28d	6,29cd
	\bar{x}	6,91 A	7,42 A	7,33

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

4.1.3. Kwasy fenolowe

Przeprowadzono analizę jakościową i ilościową kwasów fenolowych zawartych w ekstraktach metanolowych otrzymanych z owoców derenia właściwego. Kwasy fenolowe były identyfikowane na podstawie analizy i porównania czasów retencji i widm UV/VIS oraz MS poszczególnych pików metanolowego ekstraktu z owoców derenia z wybranymi standardami. Wyniki identyfikacji kwasów fenolowych zawartych w metanolowym ekstrakcie z owoców derenia przedstawiono w tabeli 14 i na rysunkach 13–15. Po raz pierwszy zidentyfikowano w owocach derenia związki należące do grupy hydroksylowych pochodnych kwasu benzoowego i cynamonowego. Z grupy kwasów hydroksybenzoowych i ich pochodnych zidentyfikowano dwa związki (**2** i **31**). W analizie HPLC-ESI-MS, w negatywnej jonizacji, znaleziono odpowiednie dla tych związków jony. Związki **2** i **31** z jonami $[M-H]^-$ przy m/z 169 i 301 były identyfikowane jako odpowiednio **kwas galusowy**, i jego dimer – **kwas elagowy**. Po fragmentacji związku **2** otrzymano jon przy m/z 125 charakterystycznym dla kwasu galusowego. Czas retencji bardziej polarnego związku **2** wynosił 5,8 min, podczas gdy mniej polarnego kwasu elagowego – 30 min, według gradientu nr **2** (rys. 13). Długości fali, przy których występowały maksima absorbancji, były charakterystyczne dla zidentyfikowanych związków, dla kwasu galusowego – 272 nm, a dla elagowego – 354 nm i 362 nm.

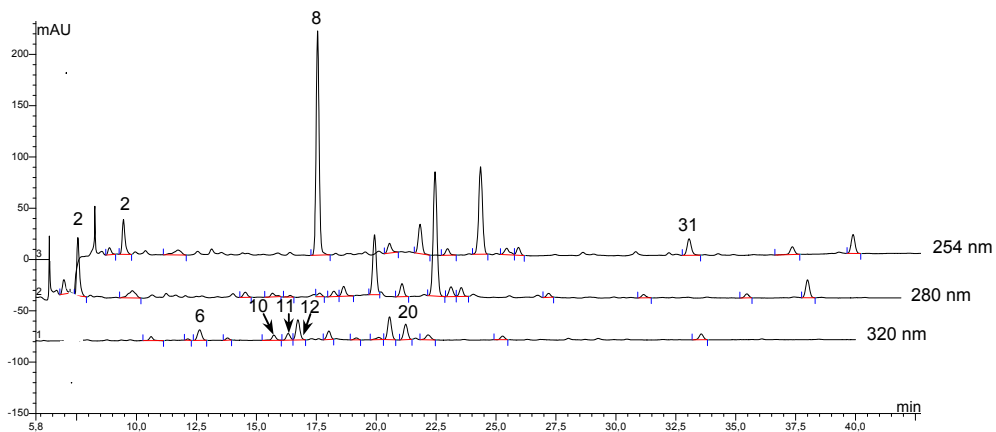
Tabela 14

Table 14

Chromatograficzna, spektroskopowa i spektrometryczna charakterystyka kwasów fenolowych i ich pochodnych owoców derenia właściwego

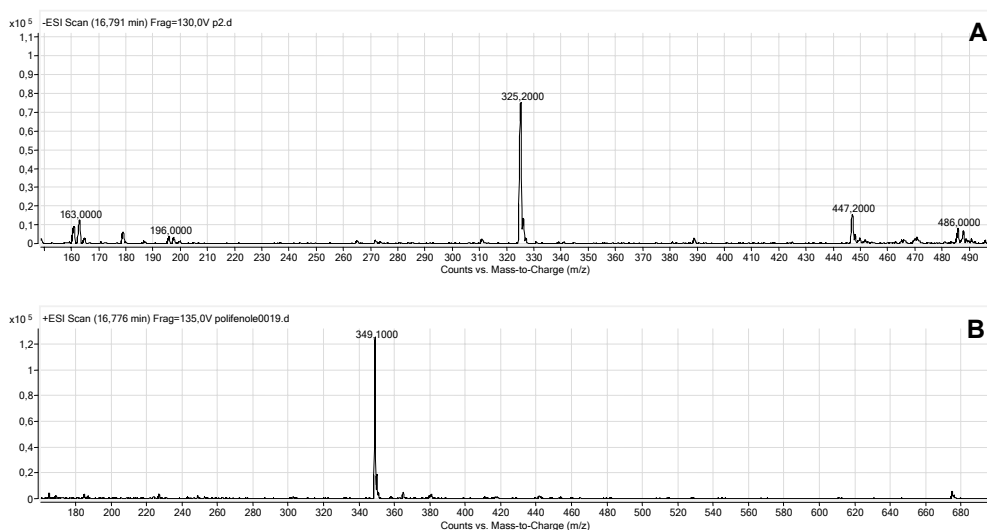
Chromatographic, spectroscopic, and spectrometric characterization of phenolic acids and their derivatives of cornelian cherry fruits

Nr pików Peak No.	Związek Compound	t_R LC-MS [min]	$\lambda_{vis-max}$ [nm]	$[M-H]^-$ (m/z)	Fragmenty MS/MS Fragments MS/MS (m/z)
2.	Kwas galusowy Gallic acid	5,8	272	169	125
6.	Kawoiloheksozyd caffeoylhexoside	12,3	327	341	179
10.	Kwas chlorogenowy Chlorogenic acid	16,1	246; 325	353	191
12.	<i>p</i> -kumaroiloheksozyd <i>p</i> -coumaroylhexoside	16,8	315	325	145
20.	Kwas <i>p</i> -kumaroilochinowy <i>p</i> -coumaroylquinic acid	21,8	312	337	191; 163
31.	Kwas elagowy Elagic acid	30,1	354; 362	301	–



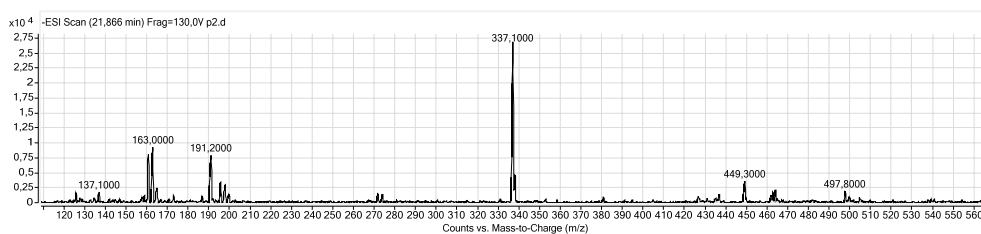
Rys. 13. Chromatogram HPLC-DAD (254 nm, 280 nm, 320 nm) związków metanolowego ekstraktu z owoców derenia właściwego (numery na chromatogramach odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)

Fig. 13. HPLC-DAD chromatogram (254 nm, 280 nm, 320 nm) of compounds of methanol extract from cornelian cherry fruits (numbers in chromatograms refer to compounds listed in Tab. 1)



Rys. 14. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej (A) i dodatniej (B) jonizacji *p*-kumaroilohexozydu ($[M-H]^-$ m/z 325; $[M+Na]^+$ m/z 349) z charakterystycznym fragmentem jonu $[M-H]^-$ przy m/z 163

Fig. 14. Negative (A) and positive (B) ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of *p*-coumaroylhexose ($[M-H]^-$ m/z 325; $[M+Na]^+$ m/z 349) with characteristic fragment ion $[M-H]^-$ at m/z 163



Rys. 15. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji kwasu *p*-kumarowochinowego ($[M-H]^-$ m/z 337) z charakterystycznymi fragmentami jonów $[M-H]^-$ przy m/z 191 i 163

Fig. 15. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of *p*-coumaroylquinic acid ($[M-H]^-$ m/z 337) with characteristic fragment ions $[M-H]^-$ at m/z 191 and 163

Z grupy kwasów hydroksycynamonowych i ich pochodnych, w owocach derenia właściwego zidentyfikowano cztery związki (**6**, **10**, **12**, **20**) (tab. 14). Po fragmentacji jonu $[M-H]^-$ przy m/z 341 związku **6** otrzymano jon przy m/z 179, co wskazuje na utratę cząsteczki heksozy (162 Da). Jon przy m/z 179 był zgodny z kwasem kawowym. Długość fali w widmie UV/Vis dla maksymalnej absorbancji wynosiła 327 nm. Maksimum było przesunięte w prawo (przesunięcie batochromowe) o 4 nm w porównaniu z maksimum wzorca kwasu kawowego ($\lambda_{\max} = 323$ nm). Taki efekt jest charakterystyczny dla połączeń estrowych, tj. przyłączenia cukru do grupy karboksylowej kwasu hydroksycynamonowego, dlatego związek **6** wydaje się być heksozydem kwasu kawowego (**kawoiloheksozydem**). Potwierdzeniem identyfikacji związku **6** jako pochodnej estrowej kwasu kawowego jest widmo mas w jonizacji dodatniej z jonem $[M+Na]^+$ przy m/z 365 charakterystycznym dla tej pochodnej.

Związek **10** (tab. 14) i wzorzec **kwasu chlorogenowego** (5-*O*-kawoilochinowy) miały porównywalne widma z maksimum przy długości fali (λ_{\max}) równej 246 i 325 nm oraz czasy retencji (t_R) 16,1 min. Na widmie mas w czasie 16,1 min zaobserwowano, w jonizacji ujemnej, jon $[M-H]^-$ przy m/z 353, a w jonizacji dodatniej, jon $[M-H]^+$ przy m/z 355. Po fragmentacji związku **10** w jonizacji ujemnej i dodatniej otrzymano odpowiednio jony $[M-H]^-$ przy m/z 191 i $[M-H]^+$ przy m/z 163 charakterystyczne dla kwasu chlorogenowego, który rozpada się w różny sposób w zastosowanych trybach jonizacji.

Fragmentacja związku **12** (tab. 14) z jonem $[M-H]^-$ przy m/z 325 dała jon przy m/z 162, co wskazuje na utratę cząsteczki heksozy (162 Da). Jon przy m/z 163 odpowiada kwasowi *p*-kumarowemu (rys. 14A). W jonizacji dodatniej związek **12** miał jon $[M+Na]^+$ przy m/z 349 (rys. 14B). Długość fali odpowiadająca maksimum w widmie UV/Vis dla związku **12** wynosiła 315 nm. Maksimum było przesunięte w prawo (przesunięcie batochromowe) o 5 nm w porównaniu z maksimum dla wzorca kwasu *p*-kumarowego ($\lambda_{\max} = 310$ nm). Taki efekt jest charakterystyczny dla połączeń estrowych, tj. przyłączenia cukru do grupy karboksylowej kwasu hydroksycynamonowego, dlatego związek **12** wydaje się być heksozydem kwasu *p*-kumarowego (***p*-kumaroiloheksozyd**), z jonem $[M+Na]^+$ w jonizacji dodatniej przy m/z 349.

Na widmie mas MS/MS (rys. 15) związku **20** (tab. 14) o czasie retencji 21,8 min widać sygnały odpowiadające jonom kwasu *p*-kumarowego i chinowego przy m/z odpowiednio 163 i 191. Związek **20** z jonem $[M-H]^-$ przy m/z 337 był identyfikowany jako kwas *p*-kumarowochinowy.

W tabeli 11 zestawiono wyniki stężeń zidentyfikowanych kwasów benzoesowych zawartych w owocach derenia odmian bolestraszyckich. Zawartość wolnego **kwasu galu-**

sowego i elagowego w badanych próbkach mieściła się w szerokich granicach i wynosiła odpowiednio 3,79 mg 100 g⁻¹ (Raciborski, 2009 r.) – 17,60 mg 100 g⁻¹ (Kresowiak, 2010 r.) i 0,77 mg 100 g⁻¹ (Florianka, 2010 r.) – 25,92 mg 100 g⁻¹ (Kresowiak, 2010 r.), natomiast przeciętnie było ich odpowiednio 7,80 mg 100 g⁻¹ i 7,96 mg 100 g⁻¹ (tab. 15). Z analizy danych zawartych w tabeli wynika, że najmniej kwasu galusowego było w owocach odmian Florianka, Podolski, Raciborski i Szafer, w których niezależnie od roku zbioru jego zawartość nie przekraczała 2 mg 100 g⁻¹. W owocach pozostałych odmian było od 5 do 10 razy więcej kwasu galusowego. Mniejsze różnice między odmianami obserwowano w zawartości wolnego kwasu elagowego. Badane kwasy wchodziły w skład wielkocząsteczkowych garbników, które w wyniku hydrolizy ulegają rozkładowi na mniejsze cząsteczki, które z kolei pod wpływem różnych czynników ulegają degradacji. Dlatego stężenia wolnych kwasów galusowego i elagowego mogą być zmienne. Jednak w większości próbek ilość wolnych kwasów była zbliżona dla konkretnych odmian w badanych latach.

Tabela 15

Table 15

Zawartość kwasu elagowego i galusowego w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The content of ellagic and gallic acid in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas elagowy – Ellagic acid [mg KE 100 g ⁻¹ ś.m.] [mg EA 100 g ⁻¹ f.w.]			Kwas galusowy – Gallic acid [mg KG 100 g ⁻¹ ś.m.] [mg GA 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2009	2010	\bar{x} 2009–2010	2009	2010	\bar{x} 2009–2010
1.	Bolestraszycki	6,29±1,01dA	5,10±0,03efA	5,70c	3,61±0,19fB	4,68±0,01eA	4,14c
2.	Dublany	15,83±0,97aA	7,91±0,12cB	11,87ab	24,44±0,06aA	13,05±0,11cB	18,75a
3.	Florianka	5,40±0,22dB	11,05±1,58bA	8,23bc	0,77±0,03iA	0,23±0,05gB	0,50c
4.	Juliusz	5,17±0,02deA	7,29±1,27cdA	6,23c	13,02±0,16bA	11,50±0,19dB	12,26b
5.	Kresowiak	10,69±0,47bB	17,60±0,10aA	14,15a	9,99±0,10dB	25,92±0,16aA	17,96a
6.	Paczoski	8,94±1,12cA	8,57±0,19cA	8,75bc	7,35±0,36eB	14,28±1,39bA	10,82b
7.	Podolski	4,98±0,05deA	6,94±0,66cdA	5,96c	1,79±0,07gA	0,93±0,01fgB	1,36c
8.	Raciborski	3,79±0,46eB	5,86±0,01deA	4,82c	1,30±0,02hA	1,85±0,21fA	1,58c
9.	Słowianin	10,39±0,18bA	3,84±0,25fB	7,12c	11,62±0,11cA	10,55±0,66dA	11,08b
10.	Szafer	5,52±0,21dA	4,80±0,48efA	5,16c	1,94±0,04gA	0,35±0,02gA	1,15c
	\bar{x}	7,70 A	7,90 A	7,80	7,58 A	8,34 A	7,96

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0,05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0,05$)

Zawartość kwasów hydroksycynamonowych w owocach derenia odmian bolestraszyckich przedstawiono na przykładzie **kwasu chlorogenowego** i **p-kumaroiloheksozydu** (tab. 16). Zawartość wymienionych związków w badanych próbkach wynosiła odpowiednio 0,68 mg 100 g⁻¹ (Bolestraszycki, 2009 r.) – 3,62 mg 100 g⁻¹ (Florianka, 2010 r.) i 1,46 mg 100 g⁻¹ (Bolestraszycki, 2010 r.) – 7,04 mg 100 g⁻¹ (Słowianin, 2009 r.), zaś przeciętnie było ich odpowiednio 1,51 mg 100 g⁻¹ i 4,19 mg 100 g⁻¹. Z analizy danych zawartych w tabeli 16 wynika, że niezależnie od roku zbioru najmniej kwasu chlorogenowego

było w owocach odmian Bolestraszycki i Szafer, a najwięcej – w owocach odmian Juliusz i Florianka. W przypadku *p*-kumaroiloheksozydu zaobserwowano duże zróżnicowanie jego zawartości w poszczególnych odmianach derenia. Istotne zróżnicowanie stężenia pochodnej kwasu *p*-kumarowego obserwowano także w zależności od roku zbioru owoców.

Tabela 16

Table 16

Zawartość kwasu chlorogenowego i *p*-kumaroiloheksozydu w owocach derenia odmian bolestraszyckich
 The content of chlorogenic acid and *p*-coumaroylhexoside in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas chlorogenowy Chlorogenic acid [mg KCh 100 g ⁻¹ ś.m.] [mg ChA 100 g ⁻¹ f.w.]			<i>p</i> -kumaroiloheksozyd <i>p</i> -coumaroylhexoside [mg KCh 100 g ⁻¹ ś.m.] [mg ChA 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2009	2010	\bar{x} 2009–2010	2009	2010	\bar{x} 2009–2010
1.	Bolestraszycki	0,68±0,05eA	0,74±0,07gA	0,71e	3,49±0,04gA	1,46±0,01dB	2,48d
2.	Dublany	1,20±0,05bcA	0,91±0,03efB	1,05cde	4,46±0,02eA	2,75±0,02cB	3,61cd
3.	Florianka	2,69±0,08aB	3,62±0,02aA	3,16a	6,38±0,11bA	4,12±0,04bB	5,25abc
4.	Juliusz	2,92±0,22aA	3,54±0,12aA	3,23a	6,95±0,10aA	4,75±0,02aB	5,85a
5.	Kresowiak	1,29±0,00bB	1,73±0,03bA	1,51b	4,78±0,09dA	2,82±0,07cB	3,80bcd
6.	Paczoski	0,86±0,00deB	1,05±0,02deA	0,95de	2,99±0,23hA	2,79±0,15cA	2,89d
7.	Podolski	1,36±0,27bA	1,48±0,01cA	1,42bc	6,00±0,15cA	4,84±0,10aB	5,42abc
8.	Raciborski	1,17±0,01bcA	1,11±0,07dA	1,14cd	4,15±0,02fA	2,57±0,01cB	3,36d
9.	Słowianin	1,08±0,05bcdA	1,09±0,14dA	1,08cde	7,04±0,11aA	4,05±0,41bB	5,55ab
10.	Szafer	0,93±0,07cdeA	0,84±0,04fgA	0,89de	4,81±0,03dA	2,56±0,06cB	3,69cd
	\bar{x}	1,42 A	1,61 A	1,51	5,11 A	3,27 B	4,19

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

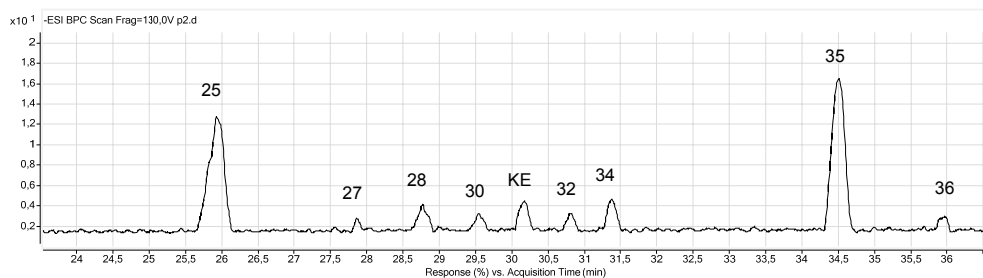
4.1.4. Flawonole

Flawonole owoców derenia właściwego, podobnie jak kwasy fenolowe, były identyfikowane na podstawie analizy i porównania czasów retencji i widm UV/VIS oraz MS poszczególnych pików metanolowego ekstraktu z owoców derenia z wybranymi standardami. Wyniki identyfikacji flawonoli zawartych w metanolowym ekstrakcie z owoców derenia przedstawiono w tabeli 17 i na rysunkach 16, 17. Zidentyfikowano w owocach derenia jeden dihydroflawonol, pięć glikozydów kwercetyny i dwa glikozydy kemferolu.

Chromatograficzna, spektroskopowa i spektrometryczna charakterystyka flawonoli owoców derenia właściwego
Chromatographic, spectroscopic, and spectrometric characterization of flavonoids of cornelian cherry fruits

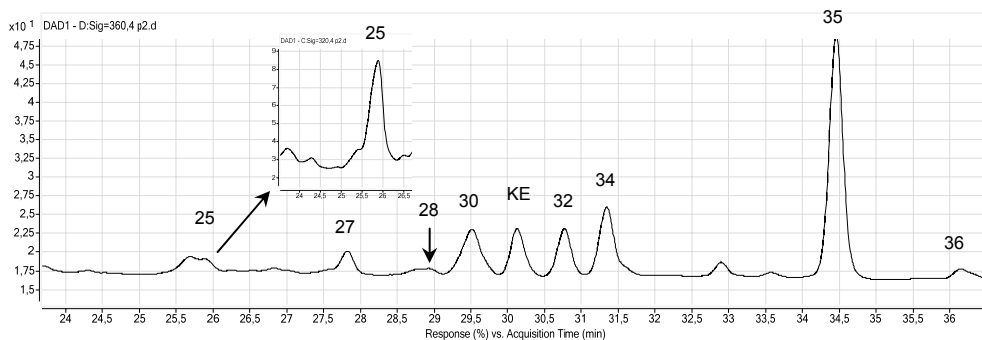
Nr piku Peak No.	Związek Compound	t_R LC-MS [min]	$\lambda_{UV-Vis-max}$ [nm]	$[M-H]^-$ (m/z)	Fragmenty MS/MS Fragments MS/MS (m/z)
25.	7-glukozyd aromadendryny Aromadendrin 7-glucoside	25,9	295	449	287
27.	3-ksylozyd kwercetyny Quercetin 3-xyloside	27,8	255, 359	433	301
28.	3-rutynozyd kwercetyny Quercetin 3-rutinoside	28,9	255, 355	609	463, 301
30.	3-galaktozyd kwercetyny Quercetin 3-galactoside	29,2	254, 356	463	301
32.	3-glukozyd kwercetyny Quercetin 3-glucoside	30,8	255, 354	463	301
34.	3-glukuronid kwercetyny Quercetin 3-glucuronide	31,4	255, 355	477	301
35.	3-galaktozyd kemferolu Kaempferol 3-galactoside	34,5	265, 347	447	285
36.	3-glukozyd kemferolu Kaempferol 3-glucoside	36,1	265, 347	447	285

Najbardziej polarnym związkiem, z tej grupy, był 7-*O*-glukozyd aromadendryny (**25**), dla którego zaobserwowano jon $[M-H]^-$ przy m/z 449 (rys. 18). Czas retencji tego związku wyniósł 25,9 min, a długość fali dla maksymalnej wartości absorbancji (λ_{max}) wynosiła 295 nm (tab. 17).



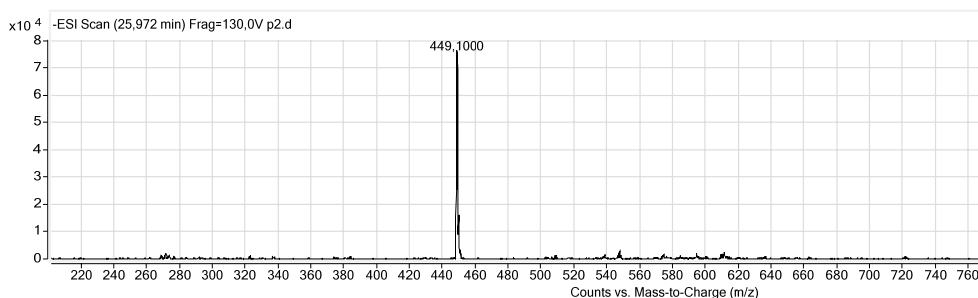
Rys. 16. Chromatogram HPLC-ESI-MS flawonoli owoców derenia właściwego (numery na chromatogramie odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)

Fig. 16. HPLC-ESI-MS chromatogram of flavonols of cornelian cherry fruits (numbers in chromatogram refer to compounds listed in Tab. 1)



Rys. 17. Chromatogram HPLC-DAD (360 nm; 320nm dla piku **25**) flawonoli owoców derenia właściwego (numery na chromatogramie odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)

Fig. 17. HPLC-DAD Chromatogram (360 nm; 320 nm for **25** peak) of flavonols of cornelian cherry fruits (numbers in chromatogram refer to compounds listed in Tab. 1)



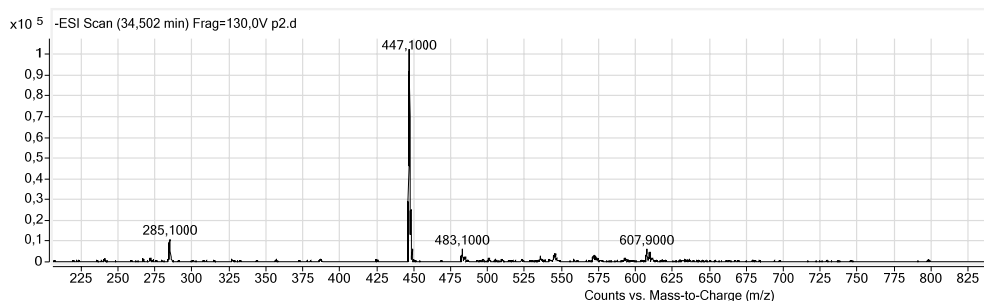
Rys. 18. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji 7-*O*-glukozydu aromadendryny ($[M-H]^-$ m/z 449)

Fig. 18. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of aromadendrin 7-*O*-glucoside ($[M-H]^-$ m/z 449)

Wśród glikozydów kwercetyny zidentyfikowano: ksylozyd (**27**), rutynozyd (**28**), galaktozyd (**30**), glukozyd (**32**) i glukuronid (**34**) (tab. 17), których m/z w ujemnej jonizacji wynosiły kolejno: 433, 609, 463, 463 i 477. Po fragmentacji związków kwercetyny z pentozą (**27**), heksozami (**30** i **32**) i kwasem glukuronowym (**34**) otrzymano jony przy m/z 301, a z dwucukrem (**28**) – jony przy m/z 463 i 301. Najmniej polarne z flawonoidów były związki **35** i **36**, których czasy retencji (t_R) wynosiły odpowiednio 34,5 i 36,1 min według gradientu **2**. Związki te miały jony $[M-H]^-$ przy m/z 447 a po fragmentacji MS/MS przy m/z 285 charakterystyczne dla kemferolu po odłączeniu heksozy (rys. 19). Po porównaniu wyników (czas retencji, widmo UV) z wynikami dla standardu zidentyfikowano związki **35** i **36** jako odpowiednio 3-*O*-galaktozyd kemferolu i 3-*O*-glukozyd kemferolu.

Wśród flawonoli owoców derenia jadalnego dominował 3-*O*-glukuronid kwercetyny, a następnie 3-*O*-galaktozyd kemferolu. Zawartość wymienionych związków w badanych odmianach przedstawiono w tabeli 18. Stężenie pochodnej kwercetyny w owocach mieściło się w szerokim zakresie wartości od 0,59 mg 100 g⁻¹ (Podolski, 2009 r.) do 4,29 mg 100 g⁻¹ (Dublany, 2009 r.), a kemferolu – od 0,92 mg 100 g⁻¹ (Słowianin, 2010 r.) do 2,82 mg 100 g⁻¹ (Szafer, 2009 r.). Glukuronidu kwercetyny przeciętnie było 2,49 mg 100 g⁻¹, a galaktozydu

kemferolu 1,5 raza mniej. Wyjątek stanowiła odmiana Podolski, której owoce zawierały ponad dwa razy więcej pochodnej kemferolu niż kwercetyny (śr. z dwóch lat). Do owoców najbardziej zasobnych w pochodną kwercetyny zaliczyć można derenie odmiany Dublany, Juliusz, Słowianin, a do najmniej zasobnych – odmiany Podolski i Kresowiak. Inaczej było w przypadku pochodnej kemferolu, której najwięcej było w owocach odmiany Szafer i Podolski, a najmniej w owocach odmiany Słowianin i Dublany.



Rys. 19. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji kemferolo 3-glukozydu ($[M-H]^-$ m/z 447)
 Fig. 19. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of keampferol 3-galactoside ($[M-H]^-$ m/z 447)

Tabela 18
 Table 18

Zawartość 3-*O*-glukuronidu kwercetyny i 3-*O*-galaktozydu kemferolu w owoców derenia właściwego odmian bolestraszyckich
 The content of quercetin 3-glucuronide and keampferol 3-galactoside in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	3- <i>O</i> -glukuronid kwercetyny Quercetin 3-glucuronide [mg K 3-glu 100 g ⁻¹ ś.m.] [mg Q 3-glu 100 g ⁻¹ f.w.]			3- <i>O</i> -galaktozyd kemferolu Keampferol 3-galactoside [mg Kf 3-glu 100 g ⁻¹ ś.m.] [mg Kf 3-glu 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2009	2010	\bar{x} 2009–2010	2009	2010	\bar{x} 2009–2010
1.	Bolestraszycki	2,93±0,00cB	3,51±0,06bA	3,22a	1,99±0,02bA	1,30±0,07eB	1,65abc
2.	Dublany	4,27±0,05aA	3,45±0,02bB	3,86a	1,01±0,00gB	1,60±0,06cA	1,31bc
3.	Florianka	2,22±0,03eA	2,21±0,03dA	2,22b	1,64±0,05cB	2,00±0,04bA	1,82ab
4.	Juliusz	3,80±0,05bA	3,48±0,06bB	3,64a	1,14±0,04fB	1,70±0,03cA	1,42bc
5.	Kresowiak	1,25±0,04fA	0,95±0,01fB	1,10c	1,65±0,06cA	1,18±0,04eB	1,41bc
6.	Paczoski	4,15±0,01aA	2,52±0,16cB	3,33a	1,51±0,03dA	1,25±0,08eA	1,38bc
7.	Podolski	0,59±0,03gB	1,15±0,07eA	0,87c	1,96±0,05bA	2,24±0,10aA	2,10a
8.	Raciborski	2,41±0,01dB	4,17±0,13aA	3,29a	2,07±0,05bA	1,57±0,03cdB	1,82ab
9.	Słowianin	2,33±0,14deA	1,00±0,08efB	1,66bc	1,32±0,05eA	0,92±0,06fB	1,12c
10.	Szafer	2,26±0,15deA	1,16±0,02eB	1,71bc	2,82±0,08aA	1,46±0,04dB	2,14a
	\bar{x}	2,62 A	2,36 A	2,49	1,71 A	1,52 A	1,61

Litery a, b, c...w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C...w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c...in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C...in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

4.1.5. Kwas L-askorbinowy

Owoce derenia właściwego są dobrym źródłem witaminy C. W niniejszej pracy w owocach derenia oznaczono po raz pierwszy kwas L-askorbinowy metodą chromatografii cieczowej HPLC. Zawartość kwasu askorbinowego w owocach derenia odmian bolestraszyckich mieściła się w szerokim zakresie wartości od 15,30 mg 100 g⁻¹ (Raciborski, 2008 r.) do 70,26 mg 100 g⁻¹ (Szafer, 2009 r.) natomiast średnio 39,95 mg 100 g⁻¹ (tab. 19). Zaobserwowano istotne różnice w stężeniu kwasu askorbinowego oznaczonego w owocach zbieranych w różnych latach. Istotnie więcej było go w surowcu ze zbiorów 2009 r. (średnia 48,15 mg 100 g⁻¹) niż 2008 r. (średnia 31,75 mg 100 g⁻¹) na co mogły mieć wpływ warunki pogodowe występujące w wymienionych latach. Najbogatszym źródłem kwasu askorbinowego były owoce odmiany Szafer (54,56 mg 100 g⁻¹) a najuboższym – owoce odmiany Słowianin (średnia 27,13 mg 100 g⁻¹). Analizując powyższe wyniki, można stwierdzić, że owoce derenia są dobrym źródłem kwasu askorbinowego, jednak jego zawartość istotnie zależy zarówno od odmiany, jak i roku zbioru.

Tabela 19

Table 19

Zawartość kwasu L-askorbinowego w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The content of L-ascorbic acid in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas L-askorbinowy – L-ascorbic acid [mg 100 g ⁻¹ ś.m.] – [mg 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	43,47±4,38 a	52,76±0,58 bcd	48,11 ab
2.	Dublany	34,58±3,11 bcd	46,32±1,87 d	40,45 ab
3.	Florianka	25,81±1,61 e	46,90±0,82 d	36,35 ab
4.	Juliusz	41,32±3,37 ab	47,84±0,03 cd	44,58 ab
5.	Kresowiak	25,47±1,91 e	56,89±6,92 bc	41,18 ab
6.	Paczoski	31,19±0,75 cde	28,31±4,53 e	29,75 b
7.	Podolski	32,38±1,34 cde	48,72±2,85 cd	40,55 ab
8.	Raciborski	15,30±0,10 f	58,43±2,02 b	36,86 ab
9.	Słowianin	29,16±2,81 de	25,10±7,58 e	27,13 b
10.	Szafer	38,87±6,91 abc	70,26±2,47 a	54,56 a
	\bar{x}	31,75 B	48,15 A	39,95

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Tabela 20
Table 20

Zawartość cukrów (glukoza, fruktoza, ksyluloza) w owocach derenia właściwego odmian bolestraszyckich
The content of sugars (glucose, fructose, xylose) in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Glukoza [%] Glucose		Fruktoza [%] Fructose		Ksyluloza [%] Xylose		Suma [%] Total	
		2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
1.	Bolestraszycki	7,48±0,46aA	4,51±0,19cB	4,38±0,74aA	2,73±0,13cA	0,40±0,02abA	0,26±0,00bB	12,25	7,50
2.	Dublany	4,92±0,17dA	3,29±0,39eB	3,17±0,26bA	2,47±0,27cdA	0,44±0,06abA	0,12±0,00dB	8,55	5,88
3.	Florianka	3,63±0,33eA	3,76±0,20dA	2,12±0,95cA	1,82±0,11eA	0,34±0,13abA	0,18±0,05dA	6,09	5,76
4.	Juliusz	3,71±0,12eA	2,70±0,14fB	1,06±0,18dA	1,10±0,00fA	0,35±0,03abA	0,30±0,00aA	5,31	4,09
5.	Kresowiak	6,79±0,14abA	5,65±0,07bB	3,60±0,28abA	3,70±0,14bA	0,29±0,04bA	0,24±0,01bA	10,69	9,59
6.	Paczoski	5,97±0,61cA	3,98±0,02dB	3,71±0,41abA	2,93±0,17cA	0,36±0,06abA	0,20±0,00cA	10,04	7,11
7.	Podolski	3,37±0,24eA	2,90±0,14efA	2,03±0,22cdA	1,70±0,14eA	0,48±0,03aA	0,17±0,00dB	5,87	4,77
8.	Raciborski	6,89±0,58abA	4,10±0,14dB	3,35±0,07abA	2,11±0,49deA	0,41±0,10abA	0,26±0,02bA	10,66	6,47
9.	Słowianin	6,43±0,19bcA	3,78±0,15dB	3,14±0,30bA	2,54±0,15cdA	0,42±0,02abA	0,15±0,02dB	9,98	6,46
10.	Szafer	5,77±0,25cA	5,70±0,14aA	3,91±0,28abA	4,42±0,16aA	0,28±0,10bA	0,25±0,02bA	9,96	10,36
	\bar{x}	5,50 A	4,04 B	3,05 A	2,55 A	0,38 A	0,21 B	8,92	6,80

Litery a, b, c...w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C...w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c...in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0,05$)

The letters A, B, C...in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0,05$)

4.1.6. Cukry proste

W tabeli 20 przedstawiono stężenia cukrów prostych oznaczonych w owocach derenia metodą chromatografii HPLC. W badanym surowcu zidentyfikowano dwie heksozy – glukozę i fruktozę oraz, po raz pierwszy, jedną pentozę – ksylozę. Wyższe stężenia oznaczonych cukrów otrzymano w surowcu ze zbiorów 2008 r. niż w 2009 r. Średnia zawartość glukozy w owocach odmian bolestraszyckich wynosiła od 4,04% (2009 r.) do 5,50% (2008 r.), fruktozy – od 2,55% (2009 r.) do 3,05% (2008 r.) a ksylozy od 0,21% (2009 r.) do 0,38% (2008 r.). Największą zawartością glukozy i fruktozy charakteryzowały się owoce odmiany Bolestraszycki, Kresowiak i Szafer, zaś najmniejszą – wcześniej dojrzewająca odmiana Juliusz i późno dojrzewająca odmiana Podolski. Z powyższych danych wynika, że ilość cukrów prostych zależy od warunków pogodowych panujących w danym roku i od odmiany, natomiast nie zależy od pory dojrzewania owoców.

Procentowy udział glukozy, w stosunku do pozostałych oznaczonych w owocach derenia cukrów, był najwyższy i przeciętnie wynosił 60–62%. Dwa razy mniej było fruktozy, od 34 do 37%, natomiast udział ksylozy był dużo niższy niż oznaczonych heksoz i wynosił od 3,3 do 4,6% (tab. 21).

Tabela 21

Table 21

Procentowy udział cukrów prostych zidentyfikowanych w owocach derenia bolestraszyckich odmian
Percentage of simple sugars identified in the cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Glukoza [%] Glucose		Fruktoza [%] Fructose		Ksyloza [%] – Xylose	
		2008	2009	2008	2009	2008	2009
1.	Bolestraszycki	61,0	60,1	35,7	36,4	3,3	3,4
2.	Dublany	57,6	56,0	37,3	42,0	5,2	2,0
3.	Florianka	59,6	65,3	34,8	31,6	5,5	3,1
4.	Juliusz	70,0	65,9	20,1	26,9	6,7	7,3
5.	Kresowiak	63,5	58,9	33,7	38,6	2,7	2,5
6.	Paczoski	59,5	56,0	36,9	41,2	3,6	2,8
7.	Podolski	57,3	60,8	34,5	35,7	8,2	3,5
8.	Raciborski	64,6	63,4	31,5	32,7	3,9	3,9
9.	Słowianin	64,4	58,4	31,4	39,3	4,2	2,2
10.	Szafer	58,0	55,0	39,2	42,6	2,8	2,4
	\bar{x}	61,8	60,0	33,6	36,7	4,6	3,3

4.1.7. Kwasy organiczne

Zawartość składników cukrowych nie jest jedynym wskaźnikiem smaku oraz przydatności surowca do przetwórstwa. Bardzo istotna jest również zawartość **kwasów organicznych**, a także właściwa proporcja cukrów do kwasów.

W niniejszej pracy, na podstawie badań chromatograficznych, oznaczono w owocach derenia sześć kwasów (tab. 22–24). W wyniku porównania czasów retencji oraz charakteru

widm zidentyfikowano, po raz pierwszy, kwas winowy i szikimowy, a także – dominujący – kwas jabłkowy oraz chinowy i występujące w śladowych ilościach kwasu szczawiowy i cytrynowy.

W tabeli 22 przedstawiono zawartość dominującego **kwasu jabłkowego** w owocach derenia odmian bolestraszyckich. Stężenie tego kwasu kształtowało się na poziomie od 1,49 g 100 g⁻¹ (Dublany, 2009 r.) do 2,77 g 100 g⁻¹ (Raciborski, 2008 r.). Średnia zawartość kwasu jabłkowego w badanych owocach wynosiła 2,16 g 100 g⁻¹. Zaobserwowano istotne różnice w stężeniu oznaczonego kwasu w owocach derenia zbieranego w dwóch kolejnych latach. Istotnie więcej kwasu jabłkowego było w owocach zbieranych w 2008 r. niż w 2009 r. Najwięcej kwasu jabłkowego oznaczono w odmianie Raciborski (2,68 g 100 g⁻¹, średnia z 2008–2009) a najmniej w odmianach Dublany (1,97 g 100 g⁻¹, średnia z 2008–2009) i Szafer (1,93 g 100 g⁻¹, średnia z 2008–2009).

Tabela 22
Table 22

Zawartość kwasu jabłkowego w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The content of malic acid in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas jabłkowy – Malic acid [g 100 g ⁻¹ ś.m.] – [g 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	2,52±0,01 bA	1,74±0,10 deB	2,13 b
2.	Dublany	2,44±0,05 bA	1,49±0,03 eB	1,97 b
3.	Florianka	1,98±0,04 cdB	2,29±0,04 abA	2,13 b
4.	Juliusz	2,16±0,02 cA	2,22±0,03 bcA	2,19 ab
5.	Kresowiak	2,38±0,08 cA	1,70±0,34 deA	2,01 b
6.	Paczoski	2,51±0,00 bA	1,91±0,13 dB	2,21 ab
7.	Podolski	2,04±0,05 cdB	2,43±0,04 abA	2,24 ab
8.	Raciborski	2,77±0,28 aA	2,58±0,01 aA	2,68 a
9.	Słowianin	2,46±0,01 bA	1,68±0,16 deB	2,07 b
10.	Szafer	1,89±0,01 dA	1,96±0,10 cdA	1,93 b
	\bar{x}	2,31 A	9,00 B	2,16

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

W owocach derenia zidentyfikowano po raz pierwszy **kwas winowy** należący podobnie jak jabłkowy do grupy kwasów dwukarboksylowych. Jego stężenie w zależności od odmiany kształtowało się na poziomie 4,60 mg 100 g⁻¹ (Paczoski w 2009 r.) – 11,72 mg 100 g⁻¹ (Florianka w 2008 r.) (tab. 23). Odnotowano istotne różnice w jego zawartości w owocach badanych odmian. Najwięcej tego kwasu było w owocach odmiany Florianka i Juliusz, odpowiednio 11,20 mg 100 g⁻¹ i 9,95 mg 100 g⁻¹, a najmniej – w odmianie Paczoski (4,99 mg 100 g⁻¹). Na podstawie dwuletnich badań zaobserwowano, że średnia zawartość kwasu winowego w owocach derenia wynosiła 7,70 mg 100 g⁻¹.

Tabela 23
Table 23

Zawartość kwasu winowego w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The content of tartaric acid in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas winowy – Tartaric acid [mg 100 g ⁻¹ ś.m.] – [mg 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	7,99±0,02 dA	5,75±0,46 deB	6,87 de
2.	Dublany	5,37±0,19 gB	8,04±0,08 bA	6,71 de
3.	Florianka	11,72±0,00 aA	10,69±0,84 aA	11,20 a
4.	Juliusz	10,24±0,06 bA	9,66±0,39 aA	9,95 ab
5.	Kresowiak	8,64±0,42 cA	6,32±1,26 cdA	7,48 cde
6.	Paczoski	5,38±0,04 gA	4,60±0,03 eB	4,99 f
7.	Podolski	8,42±0,15 cA	7,54±0,16 bcB	7,98 cd
8.	Raciborski	7,15±0,29 eA	5,00±0,02 eB	6,07 ef
9.	Słowianin	6,46±0,18 fA	7,29±0,53 bcA	6,87 de
10.	Szafer	7,95±0,01 dB	9,50±0,31 aA	8,73 bc
	\bar{x}	7,99 A	7,44 A	7,68

Litery a, b, c...w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C...w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c...in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

The letters A, B, C...in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Tabela 24
Table 24

Zawartość kwasu chinowego i szikimowego w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The content of Quinic and shikimic acid in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas chinowy – Quinic acid [g 100 g ⁻¹ ś.m.] – [g 100 g ⁻¹ f.w.]			Kwas szikimowy – Shikimic acid [mg 100 g ⁻¹ ś.m.] – [mg 100 g ⁻¹ f.w.]		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009	2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	2,51±0,06 bA	1,34±0,09 cdeB	1,93 ab	5,41±0,25 cA	2,75±0,19 cB	4,08 b
2.	Dublany	1,97±0,03 dA	1,36±0,02 cdeB	1,67 ab	2,21±0,08 eB	3,27±0,01 bA	2,74 bc
3.	Florianka	2,49±0,06 bA	1,87±0,11 bB	2,18 ab	6,39±0,00 aA	4,75±0,17 aB	5,57 a
4.	Juliusz	1,75±0,02 eA	1,50±0,03 cdB	1,63 ab	1,78±0,05 fA	1,16±0,07 efB	1,47 cd
5.	Kresowiak	2,21±0,12 cA	1,27±0,33 deA	1,74 ab	2,31±0,48 fA	0,99±0,17 fB	1,65 cd
6.	Paczoski	2,08±0,06 cdA	1,07±0,23 eB	1,42 b	3,96±0,20 dA	2,53±0,04 cdB	3,23 b
7.	Podolski	1,71±0,01 eA	1,50±0,02 cdB	1,60 b	1,73±0,14 fA	0,85±0,10 fB	1,29 cd
8.	Raciborski	2,34±0,19 bA	2,33±0,02 aA	2,34 a	1,47±0,08 fA	1,34±0,02 eA	1,41 cd
9.	Słowianin	2,83±0,08 aA	1,66±0,13 bcB	2,25 ab	5,99±0,20 bA	2,42±0,26 dB	4,20 ab
10.	Szafer	2,06±0,04 cdA	1,87±0,00 bB	1,97 ab	0,82±0,11 gA	1,16±0,14 efA	0,99 d
	\bar{x}	2,195 A	1,578 B	1,886	3,21 A	2,12 B	2,66

Litery a, b, c...w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C...w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c...in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

The letters A, B, C...in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

W owocach derenia zidentyfikowano i oznaczono **kwasy chinowy** oraz w mniejszych ilościach **szkimiowy** (tab. 24). Pierwszego kwasu było w dereniu od 1,07 mg 100 g⁻¹ (Paczoski, 2008 r.) do 2,83 (Słowianin, 2009 r.), a drugiego znacznie mniej – od 0,82 (Słowianin, 2008 r.) do 6,39 mg 100 g⁻¹ (Florianka, 2008 r.). Przeciętnie wymienionych kwasów było w owocach derenia odpowiednio 1,89 mg 100 g⁻¹ i 2,66 mg 100 g⁻¹. Kwasu chinowego, jak również szkimiowego, było istotnie więcej w owocach ze zbiorów w 2008 r. niż w owocach ze zbiorów 2009 r. Z dwuletnich badań wynika, że największą zawartością kwasu chinowego charakteryzowała się odmiana Raciborski (2,34 mg 100 g⁻¹), a najmniejszą – odmiany Podolski (1,60 mg 100 g⁻¹) i Paczoski (1,42 mg 100 g⁻¹). Pozostałe odmiany nie różniły się istotnie między sobą pod względem stężenia tego kwasu. Różnice między odmianami derenia pod względem zawartości kwasu szkimiowego były duże. W owocach odmiany Florianka było średnio 5,57 mg 100 g⁻¹ tego kwasu – było to ponad 5,5 razy więcej niż w owocach odmiany Szafer.

4.1.8. Składniki mineralne

Całkowitą zawartość składników mineralnych w owocach derenia oznaczono po ich spaleniu do postaci popiołu, a wyniki przedstawiono w tabeli 25. Badane owoce różniły się istotnie pod względem ilości składników mineralnych. Na zawartość tych składników miały wpływ zarówno odmiana, jak i rok zbioru owoców. Najwięcej składników mineralnych było w owocach odmiany Szafer z 2008 r. (1,2%), a najmniej w owocach odmiany Kresowiak z 2009 r. (0,41%). W owocach zbieranych w 2008 r. ich ilość wynosiła 0,85%, a w zbieranych w 2009 r. – 0,52%. Średnia zawartość badanych składników w owocach derenia odmian bolestraszyckich wynosiła 0,68%. Na podstawie wyników z dwuletnich badań można zauważyć, że wśród dereni bolestraszyckich najwięcej składników mineralnych zawierały owoce odmiany Szafer (0,90%), a najmniej – owoce odmiany Paczoski (0,51%).

Zawartość poszczególnych składników mineralnych w liofilizacie (94% s.m.) owoców derenia właściwego odmiany Szafer przedstawiono w tabeli 26. W badanej próbce oznaczono następujące pierwiastki: potas, fosfor, magnez, wapń, sód, żelazo, cynk, mangan i miedź. Wśród nich, najwięcej było potasu i jego średnia zawartość wynosiła 1490 mg 100 g⁻¹. Potas stanowił ponad 80% wszystkich oznaczonych pierwiastków. Średnia zawartość pozostałych makroelementów wynosiła 110 mg 100 g⁻¹ fosforu, 96,8 mg 100 g⁻¹ wapnia, 51,2 mg 100 g⁻¹ sodu, 34,5 mg 100 g⁻¹ magnezu, 1,6 mg 100 g⁻¹ żelaza, 0,52 mg 100 g⁻¹ cynku, 0,05 mg 100 g⁻¹ manganu i 0,23 mg 100 g⁻¹ miedzi.

Tabela 25

Table 25

Całkowita zawartość składników mineralnych [%] w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The total content [%] of mineral compounds in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Składniki mineralne [%] – Mineral compounds		
		2008	2009	\bar{x} 2008–2009
1.	Bolestraszycki	0,75±0,01 bcA	0,49±0,03 cdB	0,62 abc
2.	Dublany	0,79±0,08 cbA	0,56±0,01 bcA	0,67 abc
3.	Floriana	0,60±0,01 cA	0,46±0,06 cdA	0,53 bc
4.	Kresowiak	0,84±0,02 bA	0,41±0,01 dB	0,62 abc
5.	Paczoski	0,60±0,03 cA	0,42±0,06 dA	0,51 c
6.	Podolski	0,75±0,11 cbA	0,55±0,06 bcA	0,65 abc
7.	Raciborski	1,06±0,23 aA	0,72±0,03 aA	0,89 ab
8.	Słowianin	1,05±0,01 aA	0,48±0,05 cdB	0,76 abc
9.	Szafer	1,20±0,19 aA	0,60±0,01 bB	0,90 a
	\bar{x}	0,85 A	0,52 B	0,68

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

Tabela 26

Table 26

Zawartość poszczególnych składników mineralnych liofilizatu z owoców derenia właściwego odmiany Szafer

The content of individual mineral components in freeze dried cornelian cherry fruits of Szafer variety

L.p. No.	Składnik mineralny Mineral components [mg 100 g ⁻¹]	Zawartość w liofilizacie Content in freeze dried fruits [mg 100 g ⁻¹]
1.	K	1490±447
2.	P	110,0±22,0
3.	Ca	96,8±12,6
4.	Na	51,2±10,2
5.	Mg	34,5±4,5
6.	Fe	1,6±0,2
7.	Zn	0,52±0,07
8.	Mn	0,05±0,06
9.	Cu	0,23±0,03

4.1.9. Polifenole ogółem

W literaturze często podaje się zawartość polifenoli ogółem oznaczonych metodą spektrofotometryczną z odczynnikiem Folina-Ciocalteu. Aby móc porównać własne wyniki z wynikami innych autorów, oznaczono polifenole w owocach derenia powyższą metodą.

Zawartość polifenoli ogółem w owocach derenia odmian bolestraszyckich mieściła się w szerokim zakresie wartości od 227,3 mg 100 g⁻¹ do 627,2 mg 100 g⁻¹, natomiast przeciętnie wynosiła 369,6 mg 100 g⁻¹ (tab. 27). Duży wpływ na poziom tych związków miały zarówno rok zbioru, jak i odmiana. Zaobserwowano istotne różnice w stężeniu polifenoli w owocach zbieranych w różnych latach. Zawartość polifenoli w surowcu z 2007 r. była dwukrotnie wyższa niż w surowcu z 2008 r. i 2009 r. Najbogatszym źródłem związków z tej grupy były owoce odmiany Bolestraszycki (średnio 457,2 mg 100 g⁻¹) i Szafer (średnio 449,2 mg 100 g⁻¹), zaś najuboższym – owoce odmiany Juliusz (średnio 255,5 mg 100 g⁻¹).

Tabela 27

Table 27

Zawartość polifenoli ogółem w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The content of total phenolic in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	Polifenole ogółem – Total phenolic [mg KG 100 g ⁻¹ ś.m.] – [mg GAE 100 g ⁻¹ f.w.]			
		2007	2008	2009	\bar{x} 2007–2009
1.	Bolestraszycki	627,2±1,8 aA	384,3±3,0 abB	360,1±0,4 cC	457,2 a
2.	Dublany	505,8±29,3 bcdA	402,3±6,4 aB	361,4±9,9 cB	423,1 c
3.	Florianka	340,4±82,5 fgA	249,1±8,9 gA	310,5±4,5 eA	299,9 f
4.	Juliusz	302±8,49 gA	227,3±6,1 hC	261,7±5,3 gB	255,4 g
5.	Kresowiak	404,4±25,2 efA	389,9±9,4 abA	286,4±1,2 fB	360,2 d
6.	Paczoski	429,1±15,4 deA	359,1±3,1 cB	285,7±3,6 fC	357,9 d
7.	Podolski	422,5±42,1 eA	274,6±5,9 fB	286,8±6,4 fB	327,9 e
8.	Raciborski	520,1±15,7 bcA	381,8±16,0 bB	290,8±1,2 bB	397,5 bc
9.	Słowianin	463,1±29,8 cdA	335,1±4,9 dB	304,3±3,5 dB	367,5 d
10.	Szafer	566,5±3,1 abA	311,0±5,4 eC	464,1±15,4 aB	449,2 ab
	\bar{x}	458,10 A	332,04 B	318,75 B	369,63

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences (p < 0.05)

4.1.10. Związki lotne

W świeżych, dojrzałych owocach sześciu odmian derenia oznaczono metodą GC/MS lotne związki organiczne otrzymane w wyniku destylacji z parą wodną przy użyciu aparatu Derynga. Z analizy danych przedstawionych w tabeli 28 wynika, że ilość lotnych związków w owocach była mała i wahała się w granicach od 942 µg 100 g⁻¹ (odmiana Słowianin) do 1780 µg 100 g⁻¹ (odmiana Szafer), zaś średnio wynosiła 1316 µg 100 g⁻¹. Wynik ten jest zgodny z właściwościami zapachowymi owoców, dla których zapach określa się jako słabo bądź średnio intensywny, owocowy, słodko-kwaśny, lekko cierpki, miodowy.

Zawartość związków lotnych w owocach derenia odmian bolestraszyckich
The content of volatile compounds in cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana	Związki lotne Volatile compounds [$\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1} \text{ ś.m.}$]
1.	Bolestraszycki	1562,3
2.	Florianka	1072,6
3.	Kresowiak	1049,0
4.	Paczoski	1752,0
5.	Podolski	1051,8
6.	Słowianin	941,9
7.	Szafer	1780,1
	\bar{x}	1315,7

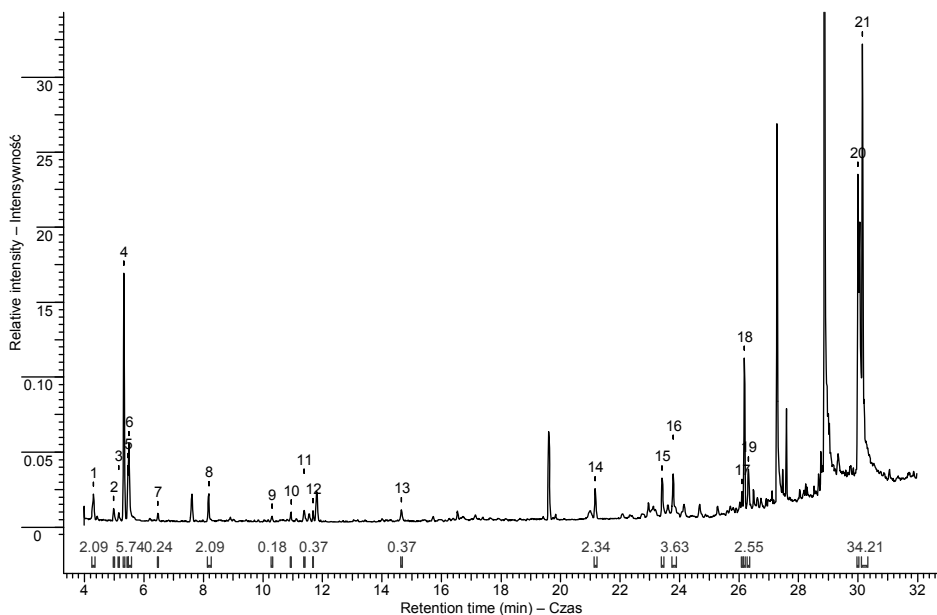
W destylacie z owoców derenia zidentyfikowano metodą GC-MS dwadzieścia lotnych związków, w tym piętnaście po raz pierwszy (rys. 20). Dominującym związkiem (ponad 30%), w większości badanych próbek, był diterpen **kaur-16-en**, którego zawartość wynosiła od 64 $\mu\text{g}/100 \text{ g}$ (odmiana Słowianin) do 582 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ (odmiana Paczoski) (tab. 29). Jego bardzo wysoki próg wyczuwalności (związek określany jako prawie bezwonny) świadczy jednak o znikomym udziale tego składnika w tworzeniu aromatu owocu. Kolejnym związkiem, występującym w dużej ilości w otrzymanych destylatach, był **(Z)-3-heksenol**. Jego ilość wahała się od 122 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ (Kresowiak) do 814 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ (odmiana Szafer). Próg wyczuwalności tego związku wynosi 70 ppm, a zapach opisywany jest jako trawiasty, mchowy. **Heksan-1-ol** obecny był w ilości od 152 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ (Szafer) do 66 $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ (Florianka). Jego zapach jest określany jako świeży, lekko owocowy z nutą zafermentowania. Interesująca wydaje się być obecność monoterpenu: **tlenków linalolu B i C, monoterpenu hotrienolu oraz aromatycznego benzenoacetaldehydu**. Związki te, charakteryzujące się bardzo niskim progiem wyczuwalności, obecne są również w aromatach miodów. Z przedstawionej powyżej analizy wynika, że owoce derenia odmian Szafer i Bolestraszycki były najbardziej wartościowe z punktu widzenia zawartości związków lotnych i możliwości ewentualnego pozyskiwania z nich aromatu dereniowego. Jednakże inne związki dominowały w destylatach z owoców wymienionych odmian. W owocach odmiany Szafer dominował (Z)-3-heksenol (ok. 40%) przy 10% udziale kaur-16-ene, a w owocach odmiany Bolestraszycki – kaur-16-en (30%), przy 15% udziale (Z)-3-heksenolu.

Zawartość związków lotnych w owocach derenia odmian bolestraszyczkich
The content of volatile compounds in cornelian cherry fruits of bolestraszyczkite varieties

L.p. No.	Związek Compound	t _R [min]	Bolestraszyccki		Florianka		Kresowiak		Paczkoski		Podolski		Słowianin		Szafer	
			[%]	[µg 100g ⁻¹]	[%]	[µg 100g ⁻¹]	[%]	[µg 100g ⁻¹]	[%]	[µg 100g ⁻¹]	[%]	[µg 100g ⁻¹]	[%]	[µg 100g ⁻¹]	[%]	[µg 100g ⁻¹]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1.	(E)-2-Heksenal (E)-2-Hexenal	4,31	3,45	59,08	2,09	24,3	1,95	22,17	1,65	30,82	5,02	59,33	4,31	46,89	6,08	118,32
2.	Furfural	4,99	0,73	12,50	0,41	4,8	0,86	9,78	1,15	21,48	0,83	9,81	1,5	16,32	1,68	32,69
3.	(Z)-2-Heksenal (Z)-2-Hexenal	5,15	0,65	11,13	0,24	2,8	2,23	25,35	2,17	40,53	1,2	14,18	0,73	7,94	1,08	21,02
4.	(Z)-3-Heksenol (Z)-3-Hexenol	5,33	15,33	262,50	12,56	146,3	10,77	122,45	28,9	539,84	18,33	216,63	23,34	253,92	41,83	814,04
5.	(E)-3-heksen-1-ol (E)-3-heksen-1-ol	5,46	3,38	57,88	2,9	33,8	6,15	69,92	5,36	100,12	5,34	63,11	6,45	70,17	6,29	122,41
6.	1-Heksanol 1-Hexanol	5,50	7,13	122,09	5,74	66,8	17	193,28	6,18	115,44	6,27	74,10	10,04	109,23	7,84	152,57
7.	2,4-Heksadien-1-ol 2,4-Hexadien-1-ol	6,47	1,44	24,66	0,24	2,8	0,87	9,89	0,87	16,25	1,11	13,12	2,47	26,87	0,62	12,07
8.	1-Okten-3-ol 1-Octen-3-ol	8,17	4,84	82,88	2,09	24,3	3,28	37,29	2,56	47,82	3,25	38,41	2,66	28,94	5,72	111,32
9.	Benzenoacetaldehyd Benzeneacetaldehyde	10,30	0,37	6,34	0,18	2,1	0,15	1,71	0,43	8,03	0,06	0,71	0,44	4,79	0,37	7,20
10.	Tlenek linalolu B Linalool oxide B	10,94	0,24	4,11	0,3	3,5	0,32	3,64	0,25	4,67	0,2	2,36	0,57	6,20	0,27	5,25
11.	Tlenek linalolu C Linalool oxide C	11,38	0,71	12,16	0,36	4,2	0,65	7,39	0,64	11,95	0,73	8,63	0,74	8,05	0,61	11,87
12.	Hotrienol	11,69	0,16	2,74	0,37	4,3	0,28	3,18	0,29	5,42	0,24	2,84	0,65	7,07	0,56	10,90
13.	α-Terpineol	14,66	0,79	13,53	0,37	4,3	1,87	21,26	0,98	18,31	0,93	10,99	0,85	9,25	1,68	32,69

Tabela 29 cd.
Table 29 cont.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
14.	Kariofilen Caryophyllene	21,17	1,45	24,83	2,34	27,3	4,26	48,43	3,33	62,20	2,25	26,59	3,89	42,32	0,53	10,31
15.	δ-Kadinen δ-Cadinene	23,42	0,12	2,05	2,48	28,9	1,34	15,24	0,79	14,76	0,95	11,23	0,98	10,66	1,7	33,08
16.	Kwas dodekanowy Dodecanoic acid	23,78	2,34	40,07	3,63	42,3	1,26	14,33	1,5	28,02	1,35	15,95	1,17	12,73	2,3	44,76
17.	δ-Kadimol δ-Cadinol	26,10	5,18	88,70	0,92	10,7	1,73	19,67	1,43	26,71	1,34	15,84	5,23	56,90	0,32	6,23
18.	IS (wzorzec wewn)	26,18	8,76	150,00	7,9	92,0	7,74	88,00	6,21	116,00	11	130,00	13,42	146,00	8,53	166,00
19.	τ-Muurolol	26,32	8,44	144,52	2,55	29,7	4,3	48,89	3,16	59,03	5,3	62,64	12,66	137,73	1,3	25,30
20.	Linolenian etylu Ethyl linoleate	30,00	0,97	16,61	18,12	211,0	0,89	10,12	0,98	18,31	2,23	26,35	1,98	21,54	1,16	22,57
21.	Kaur-16-ene	30,15	33,52	573,97	34,21	398,4	32,1	364,96	31,17	582,24	32,07	379,01	5,92	64,41	9,53	185,46
				1562,3		1072,6		1049		1752,0		1051,8		941,9		1780,1



Rys. 20. Chromatogram GC-MS związków lotnych owoców derenia właściwego (numery na chromatogramie odpowiadają związkom wymienionym w tab. 29)

Fig. 20. GC-MS chromatogram of volatile compounds of cornelian cherry fruits (numbers in chromatogram refer to compounds listed in Tab. 29)

4.1.11. Frakcja tłuszczowa

Nasiona i pestki owoców stanowią część odpadową z surowców przerabianych na takie produkty jak przeciera, dżemy, soki czy wina. Często jednak w częściach odrzucanych znajdują się cenne substancje, takie jak np. kwasy tłuszczowe.

Udział pestek w owocach derenia jest duży i wynosi, w zależności od odmiany, od 8 do 25%. Wśród owoców derenia istnieje duże zróżnicowanie pod względem właściwości fizyko-chemicznych. Dlatego określono zawartości oleju w pestkach i miąższu, a także skład kwasów tłuszczowych w pestkach owoców derenia rosnących w Polsce. Do tej pory nie przeprowadzono takich badań na owocach rosnących w warunkach klimatycznych Polski oraz na polskich odmianach derenia.

W tabeli 30 przedstawiono zawartość frakcji tłuszczowej w pestkach i miąższu owoców czterech odmian bolestraszyckich i dodatkowo odmiany Golden Glory oraz Macrocarpa. Zaobserwowano znaczne różnice w procentowej zawartości frakcji tłuszczowej pestek i miąższu derenia właściwego. Wahała się ona od 1,7% (Szafer) do 3,6% (Golden Glory) masy nasion i od 0,32% (Florianka) do 0,72% (Bolestraszycki) masy miąższu (tab. 30).

Tabela 30
Table 30

Zawartość frakcji tłuszczowej [%] w pestkach i miąższu owoców derenia
The content of lipid fraction [%] in cornelian cherry stones and flesh

L.p. No.	Odmiana Variety	Frakcja tłuszczowa [%] Lipid fraction	
		Pestki Stones	Miąższ Flesh
1.	Bolestraszycki	3,1	0,72
2.	Florianka	2,5	0,32
3.	Golden Glory	3,6	0,44
4.	Macrocarpa	3,3	0,42
5.	Słowianin	3,2	0,66
6.	Szafer	1,7	0,52
	\bar{x}	2,9	0,51

Skład tłuszczowy sześciu badanych odmian derenia właściwego był bardzo zbliżony (tab. 31). Cechał się wysoką zawartością kwasów nienasyconych (ok. 90%) z kwasem linolowym jako składnikiem dominującym (śr. 71%). Jego zawartość kształtowała się na poziomie od 75,0% (Florianka, Szafer) do 70,7% (Bolestraszycki). Pozostałe cztery kwasy tłuszczowe to: kwas oleinowy (15,0–16,7%), stearynowy (3,5–6,2%), palmitynowy (3,5–4,6%) i linolenowy (1,3–2,1%).

Tabela 31
Table 31

Skład kwasów tłuszczowych oleju z pestek owoców derenia
Fatty acid compositions of stone oils of cornelian cherry

L.p. No.	Odmiana Variety	Kwas palmitynowy [%] Palmitic acid 16:0	Kwas stearynowy [%] Stearic acid 18:0	Kwas oleinowy [%] Oleic acid 18:1 (9c)	Kwas linolowy [%] Linoleic acid 18:2 (9c, 12c)	Kwas linolenowy [%] Linolenic acid 18:3 (9c, 12c, 15c)
1.	Bolestraszycki	4,6	6,2	16,4	70,7	2,1
2.	Florianka	3,5	3,9	15,8	75	1,8
3.	Golden Glory	4,2	3,5	16,2	74,8	1,3
4.	Macrocarpa	3,9	4	16,3	74,2	1,6
5.	Słowianin	4,3	5,1	16,7	72,2	1,7
6.	Szafer	4,2	4,8	15	74,5	1,5
	\bar{x}	4,12	4,58	16,07	73,57	1,67

Tak wysoki skład frakcji nienasyconej tłuszczów dowodzi, że olej pozyskiwany z pestek derenia właściwego mógłby znaleźć zastosowanie jako suplement diety. Otrzymane wyniki wskazują również, że pestki derenia właściwego, będące potencjalnym odpadem poprodukcyjnym, mogą być doskonałym źródłem cennych wielonienasyconych kwasów tłuszczowych.

4.1.12. Aktywność przeciwutleniająca

Właściwości przeciwutleniające owoców derenia badano trzema metodami: wobec rodnika DPPH i kationorodnika ABTS^{•+} oraz metodą pomiaru siły redukującej FRAP. Wyniki badań przeciwutleniających wyciągów alkoholowych z owoców derenia przedstawiono w tabelach 32, 33, 34. W celu lepszego porównania rezultatów badań przeprowadzonych trzema różnymi metodami wyniki zostały podane w tych samych jednostkach jako TEAC (pojemność przeciwutleniająca równoważna Troloksowi). Właściwości przeciwutleniające owoców derenia odmian bolestraszyckich mierzone metodą DPPH wynosiły od 9,22 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (Juliusz 2008 r.) do 24,34 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (Bolestraszycki, 2007 r.), metodą ABTS^{•+} od 16,71 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (Juliusz, 2008 r.) do 71,71 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (Bolestraszycki, 2007 r.), a metodą FRAP od 14,92 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (Juliusz, 2008 r.) do 41,08 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (Szafer, 2009 r.). Przeciętnie aktywność owoców badanych odmian wynosiła 17,53 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (DPPH), 37,11 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (ABTS^{•+}) i 23,95 $\mu\text{mol T g}^{-1}$ (FRAP). Na podstawie trzyletnich badań zaobserwowano istotne różnice w aktywności owoców zbieranych w różnych latach. Różnice w wynikach pomiarów aktywności przeciwutleniającej dokonanych trzema metodami wynikają z różnej reakcji rodników i żelaza wobec ilości i jakości związków derenia. Owoce zbierane w 2007 r. charakteryzowały się najwyższą aktywnością wobec DPPH i ABTS^{•+} i najniższą siłą redukującą FRAP, natomiast w 2009 r. było odwrotnie, tzn. aktywność wobec DPPH i ABTS^{•+} była – najniższa, a siła redukująca FRAP – najwyższa. Wśród porównywanych odmian Bolestraszycki, Dublany oraz Raciborski i Szafer wykazywały, niezależnie od zastosowanej metody pomiaru, najwyższe właściwości przeciwutleniające, natomiast Juliusz i Florianka – najniższe. Powyższe wyniki aktywności są zgodne z zawartością polifenoli w badanych odmianach. Wysoką korelację odnotowano między polifenolami a aktywnością wobec ABTS (0,87) i DPPH (0,76), natomiast nie było korelacji między zawartością kwasu L-askorbinowego a aktywnością.

Tabela 32
Table 32

Aktywność przeciwutleniająca (DPPH) owoców derenia odmian bolestraszyckich
Antioxidant activity (DPPH) of cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	DPPH [$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ ś.m.] – [$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ f.w.]			
		2007	2008	2009	\bar{x} 2007–2009
1.	Bolestraszycki	24,34±0,18 aA	19,94±0,19 bAB	18,45±0,46 bB	20,91 ab
2.	Dublany	22,09±0,01 bB	23,28±0,00 aA	20,72±0,22 aC	22,03 a
3.	Florianka	15,45±0,75 dA	13,09±0,49 fB	14,50±0,56 dAB	14,34 d
4.	Juliusz	11,84±0,11 eA	9,22±0,06 gC	10,85±0,26 fB	10,64 f
5.	Kresowiak	18,41±1,41 cAB	20,52±0,46 bA	16,30±0,54 cB	18,41 bc
6.	Paczoski	19,06±0,41 cA	18,81±0,02 cA	14,69±0,09 dB	17,52 c
7.	Podolski	17,08±0,57 cdA	13,85±0,51 fB	13,69±0,26 eB	14,87 d
8.	Raciborski	21,46±1,59 bA	17,40±0,51 dB	19,01±0,75 bAB	19,29 bc
9.	Słowianin	19,12±0,59 cA	19,10±0,15 cB	16,13±0,31 cC	18,12 c
10.	Szafer	22,71±1,27 abA	15,72±0,45 eC	19,01±0,56 bB	19,14 bc
	\bar{x}	19,15 A	17,09 B	16,33 C	17,53

Litery a, b, c...w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C...w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c...in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C...in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

Tabela 33
Table 33

Aktywność przeciwutleniająca (ABTS⁺) owoców derenia odmian bolestraszyckich
Antioxidant activity (ABTS⁺) of cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	ABTS ⁺ [$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}\text{s.m.}$] – [$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}\text{f.w.}$]			
		2007	2008	2009	\bar{x} 2007–2009
1.	Bolestraszycki	71,72±2,04 aA	34,15±1,00 bB	33,19±0,67 cB	46,35 a
2.	Dublany	62,25±2,71 bA	37,12±0,21 aB	35,24±0,29 bB	44,87 a
3.	Florianka	41,63±0,18 dA	19,15±0,82 gC	26,06±0,90 eB	28,94 ab
4.	Juliusz	20,00±0,42 eA	16,71±0,23 hC	18,87±0,32 gB	18,52 b
5.	Kresowiak	50,16±1,78 cA	35,36±1,48 abB	28,51±0,24 dC	38,01 a
6.	Paczoski	50,44±3,29 cA	30,91±0,02 cdB	27,55±0,18 dB	36,30 a
7.	Podolski	49,56±4,38 cA	23,55±1,30 fB	24,88±1,16 fB	32,66 ab
8.	Raciborski	66,31±0,30 abA	31,57±1,05 cB	33,97±0,37 cB	43,95 a
9.	Słowianin	53,52±3,19 cA	29,15±0,86 deB	28,12±0,59 dB	36,93 a
10.	Szafer	67,13±3,44 abA	27,51±1,29 eC	38,96±1,03 aB	44,53 a
	\bar{x}	53,27 A	28,52 B	29,53 B	36,42

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

Tabela 34
Table 34

Aktywność przeciwutleniająca (FRAP) owoców derenia odmian bolestraszyckich
Antioxidant activity (FRAP) of cornelian cherry fruits of bolestraszyckie varieties

L.p. No.	Odmiana Variety	FRAP [$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}\text{s.m.}$] – [$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}\text{f.w.}$]			
		2007	2008	2009	\bar{x} 2007–2009
1.	Bolestraszycki	27,49±0,70 aB	25,24±0,11aA	28,24±0,53deA	26,99 a
2.	Dublany	24,35±0,68 bC	27,08±0,43 aB	31,37±0,56 cA	27,60 a
3.	Florianka	15,06±0,53 dB	14,92±1,83 eB	23,56±0,94 gA	17,84 b
4.	Juliusz	17,32±0,52 cdB	18,83±0,22 dAB	21,17±1,97 hA	19,10 b
5.	Kresowiak	17,72±1,49 cdB	26,14±0,49 aA	25,24±0,46 fA	23,03 ab
6.	Paczoski	19,64±0,18 cC	22,45±0,30 bB	29,14±2,00 dA	23,74 ab
7.	Podolski	18,33±1,00 cB	17,38±1,59 dB	27,64±0,81 eA	21,12 ab
8.	Raciborski	24,55±1,00 bB	23,26±0,69 bB	36,99±1,72 bA	28,27 a
9.	Słowianin	19,81±0,52 cB	21,21±0,36 cC	30,74±0,79 cA	23,92 ab
10.	Szafer	24,03±3,06 bB	18,60±0,30 dB	41,08±1,71 aA	27,90 a
	\bar{x}	20,83 C	21,51 B	29,52 A	23,95

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

Litery A, B, C... w wierszach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

The letters A, B, C... in the rows indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

4.2. Etap II. Przemiany związków aktywnych w produktach dereniowych

4.2.1. Dżemy dereniowe

Zawartość związków antocyjanowych w dżemach otrzymanych z owoców dziesięciu odmian derenia przed i po 6 miesiącach przechowywania w lodówce (4°C) i ciepłarni (30°C) przedstawiono w tabeli 35. Suma antocyjanów, oznaczonych metodą HPLC, w dżemach bezpośrednio po wyprodukowaniu, mieściła się w szerokim zakresie wartości od 7,37 do 45,42 mg 100 g⁻¹, co miało wpływ na intensywność zabarwienia użytej do produkcji odmiany owoców. Najmniej antocyjanów było w dżemie z owoców odmiany Juliusz, który to surowiec charakteryzował się jasnoczerwonym zabarwieniem skórki i mięszu, natomiast najwięcej – w dżemie z ciemnoczerwonych owoców odmiany Szafer. W dżemach dereniowych oznaczono pięć związków antocyjanowych, wśród których dominowały galaktozydy pelargonidyny i cyjanidyny. Zawartość delfinidyno 3-galaktozydu w badanych dżemach była śladowa, w porównaniu z pozostałymi antocyjanami, gdyż także w świeżych owocach derenia występuje on w małych ilościach. W większości dżemów proporcje między dominującymi antocyjanami (Cy-3-gal : Pg-3-gal) wynosiły 1:1 lub 1:2. Wyjątek stanowiły próbki z odmian Florianka i Juliusz, w których stosunek stężeń galaktozydów cyjanidyny do pelargonidyny wynosił odpowiednio 1:6 i 1:5. Proporcje między omawianymi związkami są istotne, gdyż wpływają na odcień barwy. Większa zawartość pelargonidyny daje odcień bardziej pomarańczowy, a cyjanidyny – bardziej czerwony, dlatego dżemy z odmian Florianka i Juliusz miały inny odcień, bardziej pomarańczowy niż dżemy z pozostałych odmian.

Po 6 miesiącach przechowywania dżemów zawartość antocyjanów obniżyła się w różnym stopniu, co zależało głównie od temperatury, ale także od odmiany owoców. Straty sumarycznej zawartości barwników w dżemach przechowywanych w temperaturze 4°C wynosiły od 11 do 36%, a w temperaturze 30°C – od 93 do 98%. Największą stabilność antocyjanów zaobserwowano w dżemach z owoców odmiany Szafer i Raciborski, a najmniejszą – w dżemach z owoców odmiany Juliusz i Florianka, w których dominowała pelargonidyna. Stężenie galaktozydów cyjanidyny i pelargonidyny w dżemach po 6 miesiącach w temperaturze 4°C wynosiło odpowiednio od 0,6 do 14,49 mg 100 g⁻¹ i od 3,99 do 19,25 mg 100 g⁻¹. W próbkach przechowywanych w temperaturze 30°C straty antocyjanów były duże – zawartość cyjanidyno-3-galaktozydu mieściła się w granicach 0,02–0,90 mg 100 g⁻¹, a 3-O-galaktozydu pelargonidyny – 0,02–1,13 mg 100 g⁻¹. Straty galaktozydu delfinidyny w większości próbek przechowywanych w temperaturze 4°C wynosiły prawie 50%. Nie dotyczy to oczywiście dżemu z owoców odmiany Juliusz, w którym nie stwierdzono obecności tego związku. Zwiększenie temperatury przechowywania z 4 do 30°C, spowodowało w próbkach prawie całkowitą degradację pochodnej delfinidyny. Antocyjany należą do barwników mało stabilnych. W wyniku działania temperatury ulegają degradacji, przy czym im wyższa temperatura, tym większe są straty antocyjanów. Podczas przechowywania czerwonych produktów w wyższych temperaturach antocyjany ulegają polimeryzacji, co wpływa na obniżenie ich zawartości.

Zawartość antocyjanów (mg 100 g⁻¹ dżemu) w dżemach z owoców różnych odmian derenia przed (0M) i po 6 miesiącach (6M) przechowywania w 4°C (L) i 30°C (C)
Content of anthocyanins (mg 100 g⁻¹ jam) in jams from different varieties of cornelian cherry fruits before (0M) and after 6 months (6M) storage in 4°C (L) and 30°C (C)

Odmiana Variety	Czas i warunki przechowy- wania Time and conditions of storage	Df 3-gal	Cy 3-gal	Cy 3-rob	Pg 3-gal	Pg 3- rob	Suma Total
		[mg Cy 3-glu 100 g ⁻¹ dżemu] – [mg Cy 3-glu 100 g ⁻¹ jam]					
Bolestraszycki	0 M	0,38±0,01e	8,97±0,20e	1,46±0,01c	11,96±0,03d	1,13±0,01f	23,90
Bolestraszycki	6 M L	0,24±0,00f	6,35±0,07h	1,05±0,00e	8,78±0,12i	0,84±0,00i	17,26
Bolestraszycki	6 M C	0,00±0,00m	0,32±0,00t	0,07±0,00st	0,63±0,00r	0,08±0,00r	1,10
Dublany	0 M	0,15±0,01g	3,56±0,02m	0,98±0,01f	9,20±0,16h	1,31±0,01c	15,15
Dublany	6 M L	0,11±0,01ij	3,35±0,06n	0,83±0,02h	7,17±0,22kl	0,98±0,02g	12,49
Dublany	6 M C	0,00±0,00m	0,16±0,00tu	0,06±0,01stu	0,58±0,01r	0,11±0,00p	0,90
Florianka	0 M	0,52±0,02b	1,64±0,05o	0,38±0,00l	10,12±0,20f	1,19±0,05d	13,85
Florianka	6 M L	0,26±0,00f	1,03±0,00pr	0,24±0,00o	7,09±0,00l	0,87±0,00h	9,50
Florianka	6 M C	0,00±0,00m	0,04±0,00u	0,00±0,00z	0,16±0,00t	0,00±0,00z	0,20
Juliusz	0 M	0,04±0,00l	1,16±0,03p	0,06±0,00stu	5,96±0,10m	0,15±0,01o	7,37
Juliusz	6 M L	0,00±0,00m	0,60±0,00s	0,03±0,00uwz	3,99±0,00n	0,11±0,00p	4,72
Juliusz	6 M C	0,00±0,00m	0,02±0,00u	0,00±0,00z	0,15±0,00t	0,00±0,00z	0,18
Kresowiak	0 M	0,11±0,01i	5,39±0,02i	0,99±0,01f	9,45±0,06g	1,16±0,01e	17,09
Kresowiak	6 M L	0,10±0,01ij	5,03±0,05j	0,88±0,02g	7,39±0,02k	0,86±0,00h	14,27
Kresowiak	6 M C	0,00±0,00m	0,18±0,00tu	0,04±0,00tuw	0,44±0,01rs	0,07±0,00rs	0,74
Paczoski	0 M	0,15±0,00g	8,23±0,11f	0,27±0,02no	8,60±0,23i	0,16±0,01o	17,40
Paczoski	6 M L	0,08±0,00k	5,12±0,05j	0,17±0,00r	5,95±0,06m	0,12±0,00p	11,43
Paczoski	6 M C	0,00±0,00m	0,18±0,00tu	0,02±0,00wz	0,26±0,01st	0,01±0,00wz	0,47
Podolski	0 M	0,14±0,03gh	6,34±0,08h	0,59±0,02j	12,98±0,15c	0,44±0,01k	20,50
Podolski	6 M L	0,09±0,00jk	4,59±0,01k	0,44±0,00k	10,41±0,02e	0,36±0,01	15,90
Podolski	6 M C	0,00±0,00m	0,18±0,00tu	0,02±0,00wz	0,56±0,01r	0,03±0,00tw	0,79
Raciborski	0 M	0,66±0,01a	15,41±0,27b	1,13±0,04d	10,60±0,17e	0,54±0,00j	28,34
Raciborski	6 M L	0,49±0,00c	13,35±0,04d	0,71±0,01i	8,22±0,01j	0,27±0,00n	23,03
Raciborski	6 M C	0,02±0,00lm	0,90±0,00r	0,08±0,00s	0,87±0,01p	0,05±0,00st	1,91
Słowianin	0 M	0,24±0,04f	6,55±0,09g	0,47±0,04k	8,34±0,32j	0,44±0,01k	16,03
Słowianin	6 M L	0,15±0,00gh	4,26±0,02l	0,34±0,01m	6,08±0,02m	0,33±0,00m	11,13
Słowianin	6 M C	0,12±0,00hi	0,02±0,00u	0,29±0,01n	0,02±0,00t	0,00±0,00z	0,47
Szafer	0 M	0,50±0,00bc	16,61±0,05a	4,73±0,02a	21,10±0,04a	2,48±0,01a	45,42
Szafer	6 M L	0,41±0,01d	14,49±0,16c	4,17±0,01b	19,25±0,08b	2,23±0,00b	40,55
Szafer	6 M C	0,00±0,00m	0,58±0,01s	0,21±0,01p	1,13±0,00o	0,14±0,00o	2,06

Df 3-gal – delfinidyno 3-galaktozyd; **Cy 3-gal** – cyjanidyno 3-galaktozyd; **Cy 3-rob** – cyjanidyno 3-robinobiozyd
Pg 3-gal – pelargonidyno 3-galaktozyd; **Pg 3-rob** – pelargonidyno 3-robinobiozyd

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

W dżemach dereniowych oznaczono **kwasy fenolowe**, takie jak galusowy, elagowy i chlorogenowy oraz *p*-kumaroilohexozyd (tab. 36). Zawartość wolnego **kwasy elagowego** w nieprzechowywanych dżemach wynosiła od 3,3 do 22,1 mg 100 g⁻¹. Najmniejsze stężenie tego kwasu odnotowano w dżemie z owoców odmiany Raciborski, a największe – w dżemie z owoców odmiany Dublany. Wzrost zawartości wolnego kwasu elagowego w dżemach, w porównaniu z surowcem, może być związany z łatwiejszą jego ekstrakcją dzięki naruszeniu struktur komórkowych w wyniku procesu produkcyjnego, a także wskutek hydrolyzy elagotanoidów i połączeń glikozydowych. Większe stężenie tego kwasu odnotowano w próbkach przechowywanych w temperaturze 30°C niż w 4°C. Maksymalny wzrost zawartości kwasu elagowego w dżemach dereniowych, w wyniku sześciomiesięcznego działania temperatury na poziomie 4°C wyniósł ok. 30%, natomiast na poziomie 30°C – ok. 70%. Inaczej przedstawiała się zawartość omawianego związku w dżemie z odmiany Dublany, gdyż stężenie kwasu elagowego w próbce po przechowywaniu w cieplarni było mniejsze niż przed przechowywaniem. Dżem z wymienionej odmiany przed przechowywaniem charakteryzował się najwyższą ilością tego kwasu. Prawdopodobnie w dżemie tym, podczas przetrzymywania w temperaturze 30°C, najpierw nastąpił wzrost stężenia kwasu elagowego, a później jego degradacja.

W dżemach dereniowych zawartość **kwasy galusowego** mieściła się w zakresie 0,46–3,62 i było to od 5 do 10 razy mniej niż kwasu elagowego. Najwięcej kwasu galusowego, podobnie jak w przypadku elagowego, było w dżemie z odmiany Dublany, a najmniej – w dżemie z odmiany Raciborski. Podczas przechowywania dżemów w lodówce jego stężenie zmieniło się, jednak w wielu próbkach były to zmiany nieistotne. Inaczej przebiegały przemiany w dżemach przetrzymywanych w temperaturze 30°C, w których w wyniku długotrwałego działania podwyższonej temperatury nastąpił wzrost zawartości kwasu galusowego, podobnie jak to było w przypadku kwasu elagowego. Przykładowo, w dżemie z owoców odmiany Podolski po 6 miesiącach w temperaturze 30°C stężenie kwasu galusowego było o 75% większe niż przed przechowywaniem.

W dżemach dereniowych oznaczono ilościowo **kwasy chlorogenowy** i *p*-**kumaroilohexozyd** (tab. 36). Przed przechowywaniem zawartość pierwszego związku wynosiła od 1,6 do 3,9 mg 100 g⁻¹, a drugiego – od 0,64 do 1,64 mg 100 g⁻¹ dżemu. Najwięcej ich było w dżemach z odmian odpowiednio Florianka i Słowianin, a najmniej – z odmiany Paczowski (zarówno jednego, jak i drugiego). W wyniku przechowywania w temperaturze 4°C w większości próbek zmiany zawartości badanych związków były nieistotne. Wyjątek stanowiły dżemy z największą zawartością *p*-kumaroilohexozynu, którego stężenie w próbkach po 6 miesiącach w temperaturze 4°C było większe niż w próbkach przed przechowywaniem. W dżemach przechowywanych w temperaturze 30°C zawartość badanych kwasów istotnie obniżyła się. Większe straty odnotowano w przypadku kwasu chlorogenowego (od 20 do 52%) niż *p*-kumaroilohexozynu (od 12 do 22%).

Tabela 36

Table 36

Zawartość kwasów fenolowych (mg 100 g⁻¹ dżemu) w dżemach z owoców różnych odmian derenia przed (0M) i po 6 miesiącach (6M) przechowywania w 4°C (L) i 30°C (C)
Content of phenolic acids (mg 100 g⁻¹ jam) in jams from different varieties of cornelian cherry fruits before (0M) and after 6 months (6M) storage in 4°C (L) and 30°C (C)

Odmiana Variety	Czas i warunki przechowy- wania Time and conditions of storage	KE	KG	KCh	p-Kh
		[mg Cy 3-glu 100 g ⁻¹ dżemu] – [mg Cy 3-glu 100 g ⁻¹ jam]			
Bolestraszycki	0 M	5,9±0,00mn	1,16±0,01kl	0,68±0,02hijk	1,86±0,02mn
Bolestraszycki	6 M L	6,9±0,12l	0,82±0,03o	0,57±0,03klmn	1,96±0,00m
Bolestraszycki	6 M C	18,6±0,26cd	2,17±0,00f	0,41±0,00opr	1,57±0,00o
Dublany	0 M	22,1±0,25b	3,62±0,02 b	1,04±0,18d	2,41±0,31j
Dublany	6 M L	27,9±0,07a	3,47±0,01c	1,02±0,02de	3,17±0,00f
Dublany	6 M C	17,1±0,11e	5,44±0,05a	0,83±0,02fgh	2,78±0,00g
Florianka	0 M	5,1±0,01p	0,33±0,01r	1,64±0,02a	3,25±0,01f
Florianka	6 M L	5,6±0,05no	0,36±0,02pr	1,54±0,02ab	3,53±0,00de
Florianka	6 M C	14,5±0,28g	1,65±0,02ij	1,08±0,03d	2,58±0,00hi
Juliusz	0 M	5,6±0,51no	1,19±0,06kl	1,45±0,01bc	3,65±0,04d
Juliusz	6 M L	6,3±0,02m	1,13±0,02l	1,31±0,01c	4,14±0,00b
Juliusz	6 M C	15,3±0,02f	2,79±0,01e	0,88±0,01efg	2,93±0,00g
Kresowiak	0 M	9,9±0,12j	1,87±0,03g	1,04±0,19d	3,11±0,23f
Kresowiak	6 M L	14,6±0,06g	1,85±0,03gh	0,96±0,03def	3,23±0,00f
Kresowiak	6 M C	18,9±0,13c	3,72±0,26b	0,66±0,03ijkl	2,61±0,00h
Paczoski	0 M	7,0±0,32l	0,80±0,01j	0,64±0,10ijklm	1,64±0,00o
Paczoski	6 M L	8,4±0,02k	0,84±0,03o	0,49±0,01mnop	1,70±0,00o
Paczoski	6 M C	16,8±0,20e	2,17±0,11f	0,34±0,02pr	1,37±0,00p
Podolski	0 M	5,2±0,26op	0,45±0,01p	0,84±0,11fgh	3,52±0,03de
Podolski	6 M L	14,3±0,17g	0,46±0,01p	0,80±0,00ghi	3,44±0,00e
Podolski	6 M C	18,3±0,34d	1,87±0,03g	0,59±0,01jklmn	2,43±0,00ij
Raciborski	0 M	3,3±0,05s	0,46±0,00p	0,83±0,03fgh	2,19±0,00k
Raciborski	6 M L	4,8±0,19pr	0,48±0,01p	0,74±0,01ghij	2,10±0,04kl
Raciborski	6 M C	10,5±0,06i	1,74±0,02hi	0,51±0,02lmno	1,72±0,00no
Słowianin	0 M	10,9±0,07i	1,60±0,03j	0,69±0,20hijk	3,90±0,04c
Słowianin	6 M L	15,5±0,28f	1,58±0,02j	0,48±0,01nop	4,56±0,00a
Słowianin	6 M C	15,7±0,06f	3,15±0,05d	0,33±0,01r	3,42±0,00e
Szafer	0 M	4,7±0,25r	0,24±0,01r	0,66±0,04ijkl	2,45±0,07hij
Szafer	6 M L	5,1±0,28pr	0,28±0,02r	0,66±0,03ijkl	2,55±0,00hij
Szafer	6 M C	13,7±0,03h	1,26±0,03k	0,43±0,01nopr	2,01±0,00lm

KE – kwas elagowy; KG – kwas galusowy; KCh – kwas chlorogenowy; p-Kh – p-kumaroilohexosyd

KE – ellagic acid; KG – gallic acid; KCh – chlorogenic acid; p-Kh – p-cumaroylhexoside

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Pośród **flawonoli**, oznaczono w dżemach dereniowych 3-*O*-glukuronid kwercetyny i 3-*O*-galaktozyd kemferolu (tab. 37). Przed przechowywaniem w większości próbek było więcej pochodnej kemferolu niż kwercetyny. Stężenie galaktozydu kemferolu w dżemach dereniowych badanych odmian wynosiło od 1,42 do 3,14 mg 100 g⁻¹, a glukuronidu kwercetyny – od 0,92 do 2,21 mg 100 g⁻¹. Podczas przechowywania dżemów w różnych warunkach temperaturowych stabilność flawonoli była istotnie różna ($p < 0,05$). Najmniejsze straty odnotowano w przypadku pochodnej kwercetyny (zawierającej dwie grupy hydroksylowe w pierścieniu B) w próbkach przetrzymywanych w temperaturze 4°C, a największe – w przypadku pochodnej kemferolu (zawierającego jedną grupę hydroksylową w pierścieniu B) w próbkach przetrzymywanych w temperaturze 30°C.

Tabela 37

Table 37

Zawartość 3-*O*-glukuronidu kwercetyny i 3-*O*-galaktozydu kemferolu (mg 100 g⁻¹ dżemu) w dżemach z owoców różnych odmian derenia przed (**0M**) i po 6 miesiącach (**6M**) przechowywania w 4°C (**L**) i 30°C (**C**)

Content of quercetin 3-glucuronide and keampferol 3-galactoside compounds (mg 100 g⁻¹ jam) in jams from different varieties of cornelian cherry fruits before (**0M**) and after 6 months (**6M**) storage in 4°C (**L**) and 30°C (**C**)

Odmiana Variety	Czas i warunki przechowywania Time and conditions of storage	K 3-gluk	Kf 3-gal
		[mg K 3-glu 100 g ⁻¹ dżemu] [mg Q 3-glu 100 g ⁻¹ jam]	[mg Kf 3-glu 100 g ⁻¹ dżemu] [mg Kf 3-glu 100 g ⁻¹ jam]
1	2	3	4
Bolestraszycki	0 M	2,18±0,02a	3,12±0,01a
Bolestraszycki	6 M L	1,94±0,01c	1,08±0,03j
Bolestraszycki	6 M C	1,38±0,01fg	0,61±0,02p
Dublany	0 M	2,21±0,02a	1,73±0,03f
Dublany	6 M L	2,04±0,01b	0,55±0,03r
Dublany	6 M C	1,53±0,01e	0,42±0,04st
Florianka	0 M	1,42±0,01f	2,39±0,00e
Florianka	6 M L	1,31±0,01h	0,87±0,02l
Florianka	6 M C	0,80±0,00n	0,48±0,01s
Juliusz	0 M	1,35±0,01gh	1,42±0,01g
Juliusz	6 M L	1,20±0,01i	0,72±0,02o
Juliusz	6 M C	0,75±0,01o	0,43±0,03st
Kresowiak	0 M	0,96±0,05lm	2,42±0,03e
Kresowiak	6 M L	0,84±0,01n	0,64±0,02p
Kresowiak	6 M C	0,55±0,01s	0,41±0,03t
Paczoski	0 M	1,70±0,06d	2,93±0,02b
Paczoski	6 M L	1,66±0,01d	0,78±0,01mn
Paczoski	6 M C	1,21±0,01i	0,46±0,03st
Podolski	0 M	0,64±0,02r	3,12±0,03a
Podolski	6 M L	0,53±0,01s	1,17±0,02i
Podolski	6 M C	0,32±0,01t	0,63±0,04p
Raciborski	0 M	1,55±0,05e	3,14±0,01a

Tabela 37 cd.
Table 37 cont.

1	2	3	4
Raciborski	6 M L	1,42±0,01f	1,07±0,06j
Raciborski	6 M C	1,06±0,01k	0,73±0,04no
Słowianin	0 M	1,23±0,01i	2,63±0,04d
Słowianin	6 M L	0,92±0,01m	0,81±0,04m
Słowianin	6 M C	0,68±0,01p	0,48±0,02s
Szafer	0 M	1,15±0,00j	2,73±0,01c
Szafer	6 M L	1,00±0,02l	1,36±0,01h
Szafer	6 M C	0,72±0,01op	0,97±0,02k

K 3-gluk – kwercetyno 3-glukuronid; Kf 3-gal – kemferol 3-galaktozyd

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

W dżemach dereniowych oznaczono po raz pierwszy zawartość **kwasu loganowego i kornuzydu** należących do grupy irydoidów (tab. 38). Stężenie kwasu loganowego w dżemach dereniowych mieściło się w szerokim zakresie wartości od 40,8 do 113,6 mg 100 g⁻¹, natomiast kornuzydu – od 6,8 do 14,6 mg 100 g⁻¹. Zawartość wymienionych związków w dżemach była około 2 razy mniejsza niż w surowcu, co było związane głównie z udziałem owoców w dżemie (100 g dżemu odpowiada 50 g owoców derenia). Najmniejsze stężenie irydoidów odnotowano w dżemie z odmiany Florianka, a największe – w dżemie z odmiany Raciborski, co korelowało z ich zawartością w surowcu odpowiednich odmian. W wyniku przechowywania nastąpił wzrost poziomu kwas loganowego i kornuzydu w dżemach. W przeciwieństwie do kwasu elagowego, w większości próbek zawartość irydoidów była wyższa po przechowywaniu w temperaturze 4°C niż w 30°C. Maksymalny wzrost stężenia kwasu loganowego w dżemie z odmiany Słowianin po przechowywaniu w temperaturze 4°C wyniósł prawie 16%. Zwiększenie stężenia tego kwasu było większe niż kornuzydu. Minimalny wzrost zawartości kornuzydu w próbkach przetrzymywanych w temperaturze 4°C wyniósł 1%, a maksymalny – 11% w porównaniu z próbkami kontrolnymi. Większe stężenie irydoidów w próbkach przechowywalniczych, w porównaniu z kontrolnymi, może wynikać z ich odłączania od innych struktur.

W produktach, podczas obróbki termicznej, powstają liczne związki w wyniku reakcji cukrów redukujących z aminokwasami, peptydami lub białkami zawierającymi wolną grupę aminową (reakcje Maillarda). Związki te wpływają na barwę oraz smak produktów i najczęściej są niepożądane w żywności, gdyż mogą wykazywać negatywne działanie na organizm. Zagadnienia dotyczące wpływu produktów reakcji Maillarda na organizm nie są jednak do końca wyjaśnione. Spośród tych związków, w produktach owocowych zawierających duże ilości cukrów, występuje m.in. hydroksymetylofurfural (**HMF**). W dżemach dereniowych ilość tego związku mieściła się w zakresie od 0,28 do 0,55 mg 100 g⁻¹ (tab. 38). Najmniejsze stężenie HMF było w dżemie z odmiany Podolski, a największe – w dżemie z odmiany Bolestraszycki. W wyniku przechowywania zawartość HMF w próbkach zmieniała się, w zależności od temperatury, w różny sposób. W dżemach przechowywanych w temperaturze 30°C stężenie HMF zwiększyło się 2–3 razy, natomiast w dżemach przetrzymywanych w temperaturze 4°C – stężenie to obniżyło się średnio dwukrotnie. Zmniejszeniu ilości HMF w dżemach przechowywanych w temperaturze 4°C, towarzyszyło pojawienie się nowych związków prawdopodobnie pochodnych HMF i/lub związków powstałych w wyniku przemian związków zawartych w przechowywanej próbce.

Tabela 38

Table 38

Zawartość kwasu loganowego (**KL**), kornuzydu (**Ko**) i hydroksymetylofurfuralu (**HMF**) (mg 100 g⁻¹ dżemu) w dżemach z owoców różnych odmian derenia przed (**0M**) i po 6 miesiącach (**6M**)

przechowywania w 4°C (**L**) i 30°C (**C**)

Content of loganic acid (**KL**), cornuside (**Ko**) and hydroxymethylfurfural (**HMF**) (mg 100 g⁻¹ jam) in jams from different varieties of cornelian cherry fruits before (**0M**) and after 6 months (**6M**)

storage in 4°C (**L**) and 30°C (**C**)

Odmiana Variety	Czas i warunki przechowywania Time and conditions of storage	KL	Ko	HMF
		[mg KL 100 g ⁻¹ dżemu] [mg LA 100 g ⁻¹ jam]		[mg HMF 100g ⁻¹ dżemu] [mg HMF 100 g ⁻¹ jam]
Bolestraszycki	0 M	71,6±0,37o	9,38±0,01k	0,55±0,01i
Bolestraszycki	6 M L	83,8±0,09i	9,64±0,04i	0,43±0,02k
Bolestraszycki	6 M C	75,4±0,11m	9,45±0,02jk	0,98±0,01ab
Dublany	0 M	51,2±0,36w	9,09±0,02lm	0,35±0,01l
Dublany	6 M L	53,9±0,32t	9,60±0,02i	0,20±0,00op
Dublany	6 M C	60,6±0,07p	9,47±0,02jk	0,79±0,01f
Florianka	0 M	40,8±0,18y	6,77±0,02t	0,67±0,02h
Florianka	6 M L	43,6±0,07x	7,25±0,03r	0,32±0,01l
Florianka	6 M C	43,5±0,12x	7,00±0,08s	1,02±0,05a
Juliusz	0 M	56,0±0,02s	7,90±0,13p	0,36±0,01l
Juliusz	6 M L	60,8±0,08p	8,87±0,05n	0,14±0,01r
Juliusz	6 M C	59,2±0,12r	7,97±0,06p	0,85±0,01e
Kresowiak	0 M	83,3±0,25j	10,37±0,01g	0,43±0,00k
Kresowiak	6 M L	95,1±0,12d	10,78±0,02f	0,24±0,02no
Kresowiak	6 M C	86,3±0,19f	10,24±0,03h	0,93±0,02cd
Paczoski	0 M	75,3±0,10m	8,94±0,03n	0,41±0,08k
Paczoski	6 M L	86,5±0,25f	9,15±0,04l	0,21±0,01op
Paczoski	6 M C	78,1±0,13l	8,98±0,02mn	0,96±0,02bc
Podolski	0 M	90,6±0,36e	12,48±0,11d	0,28±0,00mn
Podolski	6 M L	96,7±0,46c	12,06±0,13e	0,12±0,02r
Podolski	6 M C	94,8±0,38d	12,16±0,16e	0,83±0,02e
Raciborski	0 M	113,6±0,14b	14,60±0,03b	0,52±0,00ij
Raciborski	6 M L	115,6±0,52a	14,75±0,04a	0,34±0,02l
Raciborski	6 M C	113,3±0,11b	14,39±0,05c	0,96±0,01bc
Słowianin	0 M	71,4±0,33o	8,69±0,00o	0,49±0,00j
Słowianin	6 M L	84,8±0,34h	8,94±0,02n	0,31±0,01lm
Słowianin	6 M C	74,1±0,10n	8,71±0,01o	0,89±0,01d
Szafer	0 M	81,9±0,26k	9,19±0,01l	0,41±0,01k
Szafer	6 M L	85,4±0,21g	9,52±0,03ij	0,18±0,02p
Szafer	6 M C	85,6±0,46g	9,38±0,02k	0,74±0,01g

KL – kwas loganowy – loganic acid; **Ko** – kornuzyd – cornuside; **HMF** – hydroksymetylofurfural – hydroxymethylfurfural

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Zawartość polifenoli ogółem w dżemach dereniowych przed i po przechowywaniu oznaczono metodą Folina-Ciocalteu (tab. 39) w przeliczeniu na kwas galusowy. Stężenie polifenoli w dżemach było zróżnicowane i, w zależności od użytej odmiany, wynosiło od 144,8 mg 100 g⁻¹ w dżemie z odmiany Juliusz do 243 mg 100 g⁻¹ w dżemie z odmiany Szafer. W wyniku przechowywania zawartość związków reagujących z odczynnikiem Folina-Ciocalteu obniżyła się, przy czym większe straty odnotowano w próbkach przechowywanych w 30°C (5–23%) niż w 4°C (2–16%). Na zawartość polifenoli w próbkach przechowywanych oprócz temperatury przechowywania istotnie wpływała także odmiana owoców derenia, z której były sporządzane dżemy. Największą stabilność związków polifenolowych podczas przechowywania odnotowano w dżemie z owoców odmiany Kresowiak, zarówno w temperaturze 4°C (2% strat), jak i 30°C (5% strat), natomiast najmniejszą – w dżemie z odmiany Juliusz (w temperaturze 4°C straty wynosiły 12% a w 30°C – 23%).

Aktywność przeciwutleniająca dżemów dereniowych, wyrażona jako TEAC, mieściła się w zakresach 8,6–12,4 (DPPH), 12,1–21,3 (ABTS), 9,3–15,1 (FRAP). Niezależnie od metody pomiaru najniższą aktywnością charakteryzował się dżem z odmiany Juliusz, a najwyższą – z odmiany Szafer. Aktywność przeciwutleniająca badanych produktów wysoko korelowała z zawartością polifenoli ogółem. Współczynnik korelacji między stężeniem polifenoli a aktywnością, oznaczoną w zależności od metody, wynosił 0,91 (DPPH), 0,94 (FRAP) i 0,98 (ABTS) (tab. 39). Wyniki te wskazują, że związki reagujące z odczynnikiem Folina wykazują wysoki potencjał przeciwutleniający. W wyniku przechowywania obniżyła się aktywność przeciwutleniająca badanych próbek. Większość dżemów przechowywanych w temperaturze 4°C charakteryzowała się wyższą aktywnością niż dżemy przechowywane w temperaturze 30°C.

Tabela 39

Table 39

Aktywność przeciwutleniająca ($\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ dżemu) i zawartość polifenoli ogółem (PO) (mg 100 g⁻¹ dżemu) w dżemach z owoców różnych odmian derenia przed (0M) i po 6 miesiącach (6M) przechowywania w 4°C (L) i 30°C (C)

Antioxidant activity ($\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ jam) and content of total polyphenol (PO) (mg 100 g⁻¹ jam) in jams from different varieties of cornelian cherry fruits before (0M) and after 6 months (6M) storage in 4°C (L) and 30°C (C)

Odmiana Variety	Czas i warunki przechowy- wania Time and conditions of storage	DPPH	ABTS	FRAP	PO [mg GAE 100 g ⁻¹ dżemu] [mg GAE 100 g ⁻¹ jam]
		[$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ dżemu] – [$\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ jam]			
1	2	3	4	5	6
Bolestraszycki	0 M	12,18±0,06bc	18,07±0,90bcd	13,71±0,17bc	214,1±6,2bc
Bolestraszycki	6 M L	10,39±0,05h	16,42±1,25efgh	12,73±0,10fgh	201,3±2,4def
Bolestraszycki	6 M C	10,46±0,02h	16,01±0,42fghi	12,30±0,07ghi	195,5±2,8efg
Dublany	0 M	12,55±0,28a	19,12±0,05b	13,94±0,03b	219,3±1,8b
Dublany	6 M L	11,64±0,21de	17,31±0,46de	13,70±0,22bc	210,2±9,3bcd
Dublany	6 M C	11,72±0,16d	16,52±0,12efgh	13,33±0,07cde	204,0±2,2cde
Florianka	0 M	11,76±0,14d	18,48±0,15bc	12,86±0,70ef	210,5±5,3bcd

Tabela 39 cd.
Table 39 cont.

1	2	3	4	5	6
Florianka	6 M L	9,63±0,14i	14,74±0,10jkl	11,44±0,06lmn	185,9±6,2gh
Florianka	6 M C	9,12±0,05k	13,38±0,12mno	10,55±0,06pr	162,4±1,5klm
Juliusz	0 M	8,56±0,00l	12,11±0,04p	9,34±0,52s	144,8±4,2n
Juliusz	6 M L	7,21±0,05n	11,01±0,07r	8,46±0,09t	121,6±3,6o
Juliusz	6 M C	7,56±0,03m	10,09±0,42r	8,30±0,15t	117,5±3,4o
Kresowiak	0 M	11,60±0,22de	16,90±0,24ef	12,69±0,09fgh	190,0±7,5gh
Kresowiak	6 M L	10,58±0,10h	15,74±0,04ghij	12,22±0,03hij	185,9±1,5gh
Kresowiak	6 M C	10,55±0,04h	15,62±0,09hij	11,71±0,00jkl	181,5±7,7hi
Paczoski	0 M	11,26±0,34f	16,82±0,48efg	12,09±0,05ijk	192,5±6,6fg
Paczoski	6 M L	9,47±0,04ij	14,16±0,04klmn	11,09±0,05mnop	167,8±2,1jkl
Paczoski	6 M C	9,51±0,14ij	12,74±0,05op	10,41±0,26r	156,9±0,7m
Podolski	0 M	10,36±0,09h	14,35±0,16klm	11,47±0,47lmn	181,2±5,7hi
Podolski	6 M L	8,75±0,03l	13,65±0,01lmno	11,31±0,10mno	169,5±0,7jkl
Podolski	6 M C	9,46±0,00ij	13,07±0,32nop	11,01±0,07nop	160,8±1,4lm
Raciborski	0 M	11,33±0,10ef	17,03±1,21def	12,83±0,14efg	203,1±1,2de
Raciborski	6 M L	10,38±0,04h	15,14±0,08ijk	11,64±0,07klm	181,7±2,3hi
Raciborski	6 M C	9,25±0,08jk	13,16±0,16nop	10,90±0,14opr	171,8±4,2ijk
Słowianin	0 M	12,10±0,26c	17,53±1,16cde	12,96±0,48def	210,5±8,4bcd
Słowianin	6 M L	10,28±0,21h	15,96±0,68fghi	12,22±0,04hij	187,4±2,8gh
Słowianin	6 M C	9,66±0,04i	14,48±0,15klm	11,39±0,05lmno	172,6±5,5ij
Szafer	0 M	12,44±0,31ab	21,33±0,57a	15,08±0,52a	243,6±1,8a
Szafer	6 M L	11,39±0,05ef	19,05±0,38b	14,62±0,06a	236,1±3,5a
Szafer	6 M C	10,89±0,01g	15,67±0,11hij	13,40±0,08bcd	219,2±0,7b

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

W tabeli 40 zamieszczono wartości **parametrów barwy** (L^* , a^* , b^* , C , h°) dżemów przed i po przechowywaniu. Wartość parametru L^* wynosiła od 28,85 do 34,55. Najciemniejszy był dżem z owoców odmiany Szafer, a najjaśniejszy – z odmiany Juliusz. Jasność dżemów była uzależniona od stężenia antocyjanów. Im więcej było antocyjanów, tym produkt był ciemniejszy (niższy parametr L^*). Współczynnik korelacji między sumą antocyjanów a wartością L^* wynosił 0,74. Barwa dżemów podczas przechowywania pociemniała. Wielkość tych zmian zależała od temperatury, gdyż ciemniejsze były dżemy przechowywane w temperaturze 4°C niż w 30°C. Przyczyną tego może być reakcja kopigmentacji stabilniejszych w niższych temperaturach antocyjanów ze związkami z grupy flawonoidów. W wyniku tej reakcji następuje wzrost intensywności barwy czerwonej, co powoduje jej pociemnienie, czyli obniżenie wartości parametru L^* . Inną przyczyną zmiany barwy produktów mogą być także reakcje kondensacji, polimeryzacji lub Maillarda. Wartości parametrów a^* i b^* w próbkach przed przechowywaniem różniły się w zależności od użytej do sporządzenia dżemów odmiany derenia. W trakcie przechowywania wartości parametrów a^* i b^* obniżyły się. Większe zmiany zaobserwowano w dżemach przetrzymywanych w temperaturze 30°C niż w 4°C i dla parametru a^* niż b^* . Wartość parametru h° wskazuje na odcień barwy. Dżemy dereniowe przed przechowywaniem charakteryzowały się odcieniem

w zakresie barwy czerwonej. Najbardziej czerwony odcień miały dzemy z odmian Szafer i Słowianin (14,76° i 14,87°), a najmniej – z odmiany Florianka i Juliusz (17,74° i 18,66°). Przyczyną różnic w odcieniach mogły być proporcje między dominującymi antocyjanami, tj. galaktozydami cyjanidyny i pelargonidyny. W dzemach z odmiany Szafer i Słowianin było niewiele więcej pelargonidyny niż cyjanidyny, ale w próbkach z odmian Florianka i Juliusz proporcje między antocyjanami były inne, tzn. pelargonidyny było już od 5 do 6 razy więcej niż cyjanidyny. W trakcie przechowywania, w zależności od temperatury, odcień dzemów zmieniał się różnie. W większości próbek przetrzymywanych w 4°C odcień był bardziej czerwony (mniejsza wartość h°), a w 30°C – bardziej żółty (większa wartość h°) w porównaniu z próbką kontrolną. Obniżenie wartości h° w dzemach mogło być spowodowane zajściem reakcji kopigmentacji w próbkach przechowywanych w temperaturze 4°C. W wyniku tej reakcji zwiększa się intensywność barwy oraz zmienia się odcień antocyjanów w wyniku przesunięcia batochromowego widm w kierunku fal dłuższych, co daje barwę od purpurowej do niebieskiej. W reakcji kopigmentacji antocyjanów derenia mogły brać udział flawonole mające dużą skuteczność jako kopigmenty. Wśród flawonoli dzemów dereniowych dominowały 3-*O*-galaktozyd kemferolu i 3-*O*-glukuronid kwercetyny. Podczas przechowywania pochodna kwercetyny, zawierająca dwie grupy hydroksylowe w pierścieniu B, była bardziej stabilna niż kemferolu, zawierająca jedną grupę hydroksylową w pierścieniu B, dlatego znaczna jej ilość była obecna w dzemach, szczególnie tych przetrzymywanych w temperaturze 4°C. Pochodne kwercetyny są dobrymi kopigmentami, zatem większe ilości 3-*O*-glukuronidu kwercetyny w dzemach przechowywanych w temperaturze 4°C niż w 30°C mogą tłumaczyć niższe wartości h° w produkcie przechowywanym w temperaturze 4°C w porównaniu z próbką kontrolną. Innym kopigmentem mógł być kwas loganowy, którego podobnie jak flawonoli było więcej w dzemach przechowywanych w temperaturze 4°C niż w 30°C. Inaczej można tłumaczyć wzrost wartości parametru h° w dzemach z cieplarki, gdyż odcień bardziej żółty lub pomarańczowy prawdopodobnie był efektem reakcji polimeryzacji antocyjanów.

Tabela 40

Table 40

Parametry barwy dzemów z owoców różnych odmian derenia przed (0M) i po 6 miesiącach (6M) przechowywania w 4°C (L) i 30°C (C)

Parameters of color jams from different varieties of cornelian cherry fruits before (0M) and after 6 months (6M) storage in 4°C (L) and 30°C (C)

Odmiana Variety	Czas i warunki przechowywania Time and conditions of storage	L^*	a^*	b^*	C	h°
1	2	3	4	5	6	7
Bolestraszycki	0 M	29,04±0,04	14,88±0,04	4,26±0,06	15,47±0,06	15,97±0,16
Bolestraszycki	6 M L	29,38±0,04	13,15±0,30	2,95±0,11	13,48±0,32	12,66±0,18
Bolestraszycki	6 M C	29,51±0,16	10,29±0,64	2,32±0,16	10,55±0,66	12,66±0,11
Dublany	0 M	31,67±0,05	18,50±0,04	5,21±0,03	19,22±0,04	15,72±0,04
Dublany	6 M L	31,13±0,03	17,26±0,16	5,08±0,06	17,99±0,17	16,39±0,04
Dublany	6 M C	31,59±0,42	11,94±0,45	4,23±0,50	12,67±0,59	19,45±1,48

Tabela 40 cd.
Table 40 cont.

1	2	3	4	5	6	7
Florianka	0 M	31,57±0,12	19,53±0,13	6,25±0,13	20,50±0,17	17,74±0,25
Florianka	6 M L	30,82±0,25	16,14±0,55	4,44±0,25	16,75±0,60	15,38±0,33
Florianka	6 M C	30,94±0,38	11,38±0,20	4,52±0,10	12,25±0,22	21,67±0,09
Juliusz	0 M	34,55±0,13	23,77±0,13	8,03±0,09	25,09±0,14	18,66±0,11
Juliusz	6 M L	33,93±0,24	20,22±0,57	5,99±0,25	21,09±0,62	16,50±0,24
Juliusz	6 M C	33,94±0,03	14,01±0,08	7,22±0,04	15,76±0,06	27,28±0,27
Kresowiak	0 M	30,05±0,01	15,76±0,08	4,60±0,09	16,42±0,10	16,26±0,22
Kresowiak	6 M L	29,33±0,12	13,30±0,42	3,19±0,19	13,67±0,45	13,47±0,37
Kresowiak	6 M C	29,75±0,15	9,76±0,82	3,08±0,35	10,24±0,89	17,50±0,52
Paczoski	0 M	29,95±0,10	16,55±0,01	4,86±0,02	17,25±0,01	16,37±0,06
Paczoski	6 M L	28,85±0,13	13,72±0,31	3,65±0,13	14,20±0,34	14,87±0,18
Paczoski	6 M C	29,96±0,13	9,41±0,08	2,33±0,06	9,69±0,09	13,88±0,25
Podolski	0 M	31,57±0,12	21,17±0,14	6,92±0,00	22,28±0,13	18,10±0,12
Podolski	6 M L	30,89±0,08	18,30±0,08	5,48±0,02	19,10±0,08	16,67±0,02
Podolski	6 M C	30,96±0,01	11,99±0,52	3,47±0,20	12,48±0,55	16,13±0,21
Raciborski	0 M	29,47±0,38	16,31±0,42	4,64±0,11	16,95±0,37	15,89±0,74
Raciborski	6 M L	29,39±0,02	14,19±0,23	4,29±0,11	13,42±0,05	12,35±0,16
Raciborski	6 M C	29,43±0,05	9,47±0,30	2,04±0,15	9,68±0,33	12,13±0,52
Słowianin	0 M	30,73±0,02	16,83±0,04	4,47±0,03	17,41±0,04	14,87±0,07
Słowianin	6 M L	29,89±0,12	14,20±0,69	3,39±0,25	14,60±0,73	13,44±0,35
Słowianin	6 M C	30,37±0,18	10,32±0,05	2,65±0,06	10,65±0,06	14,41±0,28
Szafer	0 M	28,85±0,01	13,87±0,13	3,65±0,03	14,34±0,14	14,76±0,04
Szafer	6 M L	28,40±0,16	11,36±0,20	2,69±0,09	11,67±0,21	13,30±0,19
Szafer	6 M C	28,61±0,04	8,48±0,19	1,79±0,04	8,67±0,19	11,90±0,00

Ważna w przypadku ogólnej oceny przydatności owoców derenia do produkcji dżemów jest ocena organoleptyczna i porównanie z produktami handlowymi już obecnymi na rynku. Średnie wyniki oceny organoleptycznej dżemów dereniowych i handlowego dżemu wiśniowego zestawiono w tabeli 41. Do oceny porównawczej wybrano dżem wiśniowy ze względu na przynależność wiśni i derenia do grupy owoców pestkowych. Ocenie w skali od 1 (najniższa ocena) do 5 (najwyższa ocena) podlegały takie wyróżniki jakości jak: barwa, całość owoców, zapach, konsystencja i smak. W naturalnej kolejności oceny produktów konsument zwraca na początku uwagę na wygląd, czyli na barwę i całość owoców. Barwa produktów powinna być atrakcyjna i przyciągać wzrok konsumenta. W ocenie sensorycznej najwyżej, pod względem barwy, był oceniony dżem z odmiany Szafer (średnia ilość punktów 4,7), a najniżej – dżem z odmiany Juliusz (średnia ilość punktów 2,1). Dżemy, w przeciwieństwie do marmolad czy powideł, powinny zawierać całe lub duże cząstki owoców. Pod względem tego wyróżnika jakości dżemy dereniowe uzyskały noty, w zależności od użytej do produkcji odmiany derenia, od 2,3 do 4,1. Kolejną cechą podlegającą ocenie był zapach dżemów. Według ocenianujących – dżemy dereniowe nie wykazywały dużego zróżnicowania pod względem zapachu (2,8–3,9). Konsystencja dżemów była następną ocenianą cechą. Najlepsze wyniki uzyskały dżemy wiśniowy (4,3) i dereniowy z odmiany Raciborski (4,1), między którymi nie było istotnych różnic, a najgorsze – dżem z odmiany Juliusz (3,3).

Pozostałe dzemy nie różniły się istotnie pod względem konsystencji. Według konsumentów smak dzemów dereniowych i wiśniowego był zbliżony. Wyjątek stanowił dżem z odmiany Szafer (4,1), który uzyskał najwyższą ocenę pod względem smaku i istotnie różnił się od dzemów z odmian Słowianin (2,7), Dublany (2,9) i Kresowiak (3). Według oceniających najatrakcyjniejszymi produktami były dzemy z odmian Szafer, Raciborski i Bolestraszycki, natomiast najmniej atrakcyjnymi – dzemy z odmian Juliusz i Kresowiak. Dżemy dereniowe, w porównaniu z dżemem wiśniowym, były ocenione jako bardziej atrakcyjne, szczególnie pod względem barwy.

Tabela 41

Table 41

Ocena sensoryczna dzemów z owoców różnych odmian derenia i handlowego dżemu wiśniowego
Sensory quality of jams from different varieties of cornelian cherry fruits and commercial jam of sour cherry

Odmiana Variety	Barwa Colour	Całość owoców Whole fruit	Zapach Flavour	Konsystencja Texture	Smak Taste
Bolestraszycki	4,2 abc	3,1 bcd	3,3 abc	4,0 ab	3,3 ab
Dublany	3,3 de	2,8 cde	3,2 abc	3,7 ab	2,9 b
Florianka	3,4 de	3,1 bcde	3,5 abc	3,7 ab	3,3 ab
Juliusz	2,1 f	2,3 e	3,5 abc	3,3 b	3,4 ab
Kresowiak	4,3 ab	2,5 de	2,8 c	3,7 ab	3,0 b
Paczoski	3,9 bcd	3,3 abc	3,1 abc	3,7 ab	3,2 ab
Podolski	3,7 bcde	3,1 bcde	3,4 abc	3,6 ab	3,4 ab
Raciborski	4,1 abc	4,1 a	3,6 ab	4,1 a	3,3 ab
Słowianin	3,6 cde	2,9 bcde	3,0 bc	3,6 ab	2,7 b
Szafer	4,7 a	3,3 abcd	3,9 a	3,7 ab	4,1 a
Wiśnia	3,0 e	3,7 ab	3,3 abc	4,3 a	3,5 ab

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

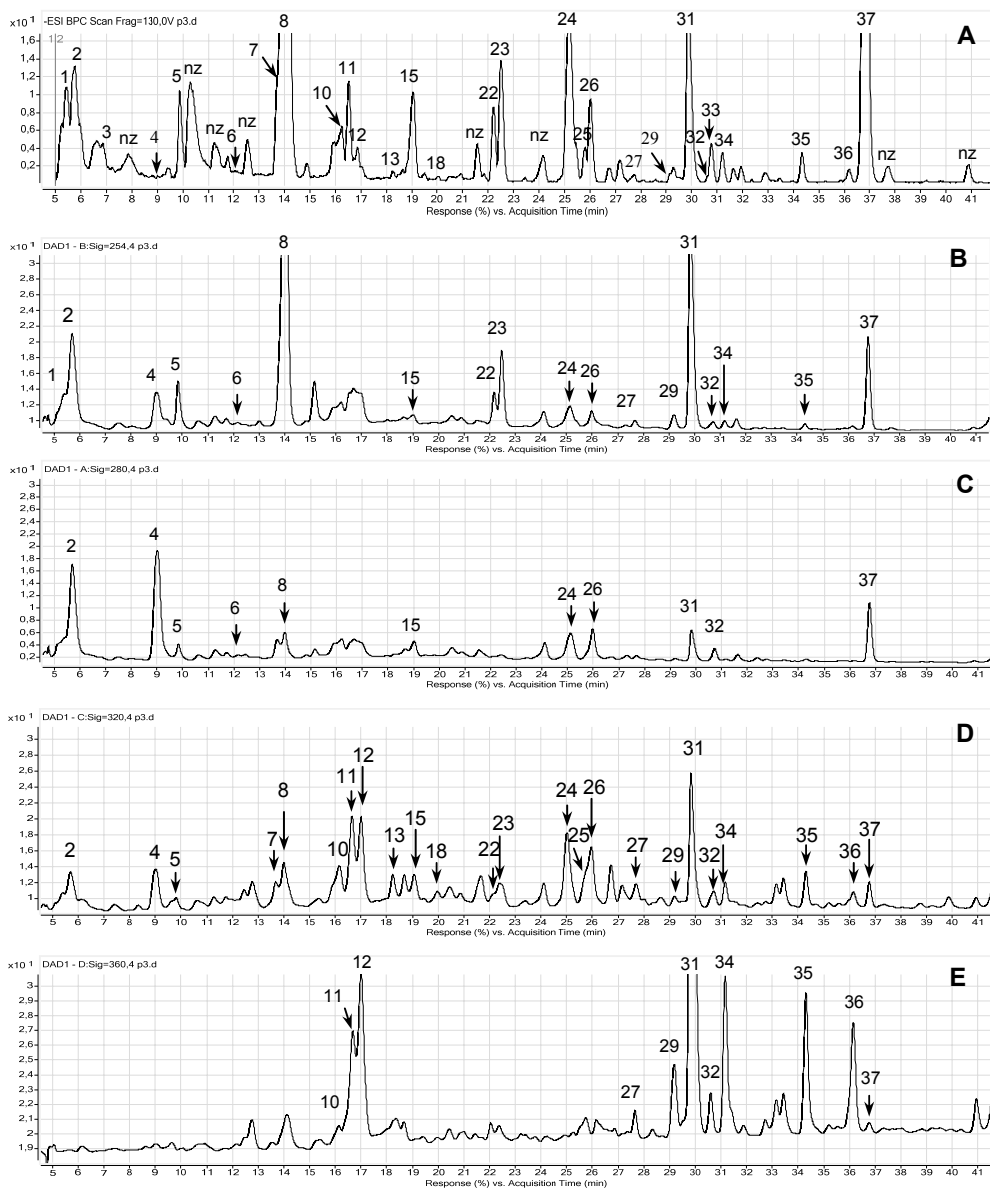
4.2.2. Nalewki dereniowe

Identyfikacja związków nalewek dereniowych

Nalewki owocowe i ziołowe zyskują coraz większą popularność wśród napojów alkoholowych. Charakteryzują się one atrakcyjnym smakiem, aromatem i barwą. Zawierają dużo cennych związków, szczególnie z grupy flawonoidów, pochodzących z surowców roślinnych. Do sporządzenia nalewek owocowych wykorzystuje się wiele gatunków owoców, wśród których najatrakcyjniejszymi są krzewy dziko rosnące, zapomniane, mało wykorzystywane w przetwórstwie, takie jak tarnina, dzika róża, pigwowiec czy właśnie dereń. Nalewki dereniowe, określane potocznie jako dereniówki, są najbardziej popularnym produktem wytwarzanym z tych owoców i najczęściej kojarzonym z dereniem.

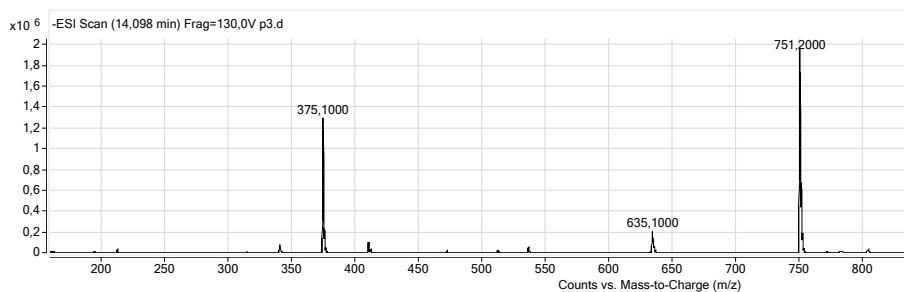
W nalewkach sporządzanych z takich owoców jak wiśnie, tarnina czy śliwki mogą być obecne substancje cyjanogenne pochodzące z pestek. Związki te nadają nalewkom odpowiednie cechy sensoryczne, np. zapach i smak migdałów pochodzący z rozkładu amigdaliny, jednakże mogą być także źródłem trującego cyjanowodoru, który powstaje w organizmie w wyniku enzymatycznej hydrolizy związków cyjanogennych. Nalewki dereniowe nie mają zapachu migdałowego – aby potwierdzić brak związków cyjanogennych w pestkach derenia podjęto próbę ich oznaczenia. W badanych nalewkach przeprowadzono oznaczenie **zawartości cyjanowodoru**, który pod wpływem dodanego enzymu β -glukozydazy powstaje ze związków cyjanogennych pestek i, wydzielając się z nalewki, zmienia barwę papierka nasączonego kwasem pikrynowym z jasnożółtej na ciemnopomarańczową. Im więcej powstaje cyjanowodoru, tym zabarwienie papierka jest większe. W wyniku przeprowadzonych badań nie zaobserwowano zmiany zabarwienia papierka z kwasem pikrynowym i nie stwierdzono w nich obecności cyjanowodoru. W tych samych warunkach przeprowadzono oznaczenia cyjanowodoru w nalewkach z owoców tarniny, której pestki zawierają znaczne ilości związków cyjanogennych. Po spektrofotometrycznym pomiarze i wyliczeniu z krzywej wzorcowej oznaczono zawartość cyjanowodoru w nalewce tarninowej w ilości ok 4 mg l⁻¹. Brak zapachu migdałowego nalewek dereniowych wskazuje także na brak amigdaliny w pestkach derenia. Z przeprowadzonych badań organoleptycznych i pomiarowych wynika, że pestki derenia nie zawierają związków cyjanogennych.

W nalewkach dereniowych po raz pierwszy zidentyfikowano i oznaczono ilościowo metodą chromatografii cieczowej HPLC związki, wśród których były **kwas loganowy i kornuzyd oraz kwas elagowy, galusowy, *p*-kumaroiloheksozyd, antocyjany i HMF**. Zidentyfikowano także po raz pierwszy pochodne kwasu galusowego i elagowego, które powstały w wyniku długotrwałego przechowywania nalewek. Chromatogramy HPLC-ESI-MS oraz HPLC-DAD przy 254, 280, 320 i 360 nm związków zawartych w nalewkach dereniowych po 28 miesiącach przechowywania przedstawiono na rysunku 21. Widma masowe kwasu loganowego i kornuzydu przedstawiono na rysunkach kolejno 22 i 23. Na widmie w jonizacji ujemnej zaobserwowano jony [M-H]⁻ i [2M-H]⁻ przy *m/z* odpowiednio 375 i 751 (rys. 22) charakterystyczne dla kwasu loganowego (**8**) i jon [M-H]⁻ przy *m/z* 541 (rys. 23) charakterystyczny dla kornuzydu (**37**). Po długotrwałym przechowywaniu nalewek pojawiły się w nich dwa związki (**22** i **23**) (rys. 21), których nie zidentyfikowano w surowcu. Ich charakterystyczne dla irydoidów widma miały maksima przy 245 i 248 nm (rys. 24). Polarność nowych irydoidów była mniejsza (większy czas retencji $t_R=22,2$ min) niż kwasu loganowego, ale większa (mniejszy czas retencji $t_R=22,5$ min) niż kornuzydu (tab. 41). W nalewkach dereniowych po wielomiesięcznym przechowywaniu, w wyniku hydrolizy garbników, zwiększyła się zawartość wolnego kwasu galusowego i elagowego oraz powstały związki należące do galotanoidów (**1, 3, 15, 26, 33**) i elagotanoidów (**27, 29**) (rys. 21).

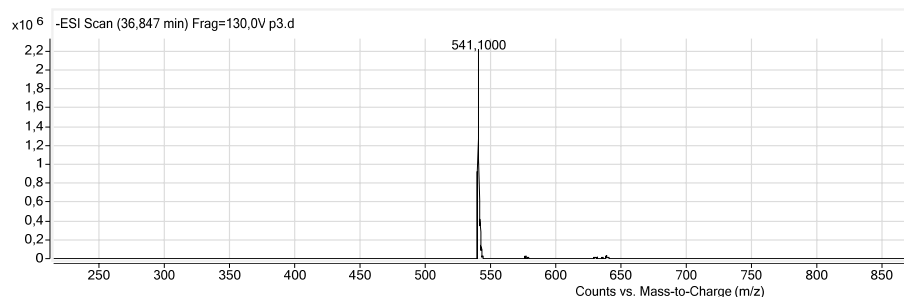


Rys. 21. Chromatogramy HPLC-ESI-MS (A) i HPLC-DAD (B-254 nm; C-280 nm; D-320 nm; E-360 nm) związków nalewki dereniowej po 28 miesiącach przechowywania (numery na chromatogramach odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)

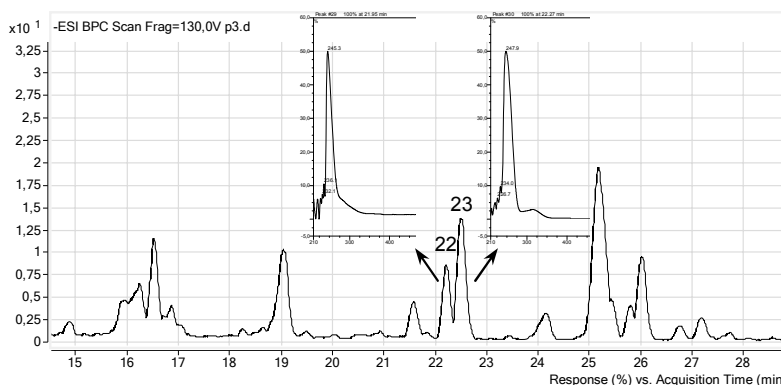
Fig. 21. HPLC-ESI-MS (A) and HPLC-DAD (B-254 nm; C-280 nm; D-320 nm; E-360 nm) chromatograms of compounds of cornelian cherry liqueur after 28 months of storage (numbers in chromatograms refer to compounds listed in Tab. 1)



Rys. 22. Widmo mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **kwasu loganowego** ($[M-H]^-$ m/z 375)
 Fig. 22. Negative ion HPLC-ESI-MS mas spectrum of loganic acid ($[M-H]^-$ m/z 375)

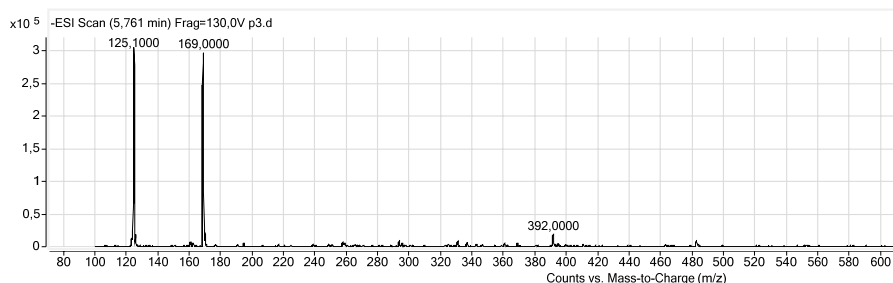


Rys. 23. Widmo mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **kornuzydu** ($[M-H]^-$ m/z 541)
 Fig. 23. Negative ion HPLC-ESI-MS mas spectrum of ellagic cornuside ($[M-H]^-$ m/z 541)



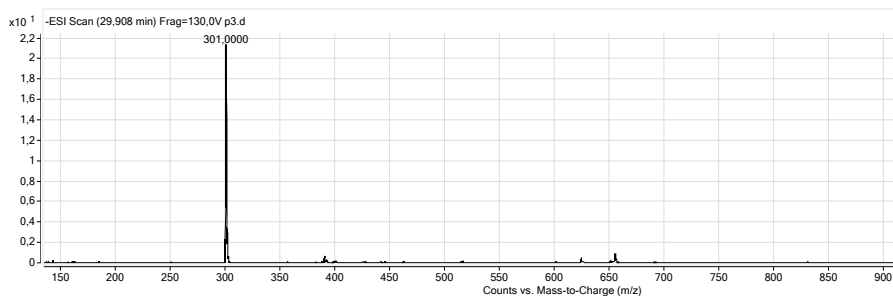
Rys. 24. Chromatogram HPLC-ESI-MS i widma UV irydoidów (**22**, **23**) nalewki dereniowej po 28 miesiącach przechowywania (numery na chromatogramie odpowiadają związkom wymienionym w tab. 1)
 Fig. 24. HPLC-ESI-MS chromatogram and UV spectra of iridoids (**22**, **23**) of cornelian cherry liqueur after 28 months of storage (numbers in chromatogram refer to compounds listed in Tab. 1)

Widma masowe kwasu galusowego i elagowego przedstawiono na rysunkach kolejno 25 i 26. Na widmie masowym przedstawionym na rysunku 25 zaobserwowano jon $[M-H]^-$ przy m/z 169 i jon przy m/z 125 charakterystyczny dla kwasu galusowego (**2**) po częściowej fragmentacji. Na rysunku 26 widać jon $[M-H]^-$ przy m/z 301 odpowiadający cząsteczce kwasu elagowego.



Rys. 25. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji kwasu galusowego ($[M-H]^-$ m/z 169) z charakterystycznymi fragmentami jonu przy m/z 125

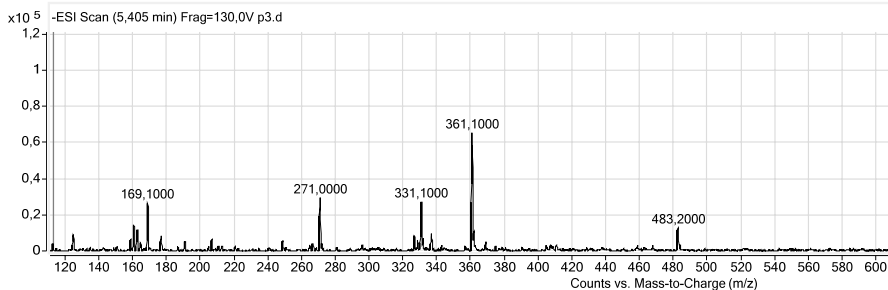
Fig. 25. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of gallic acid ($[M-H]^-$ m/z 169) with characteristic fragment ion at m/z 125



Rys. 26. Widmo mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji kwasu elagowego ($[M-H]^-$ m/z 301)

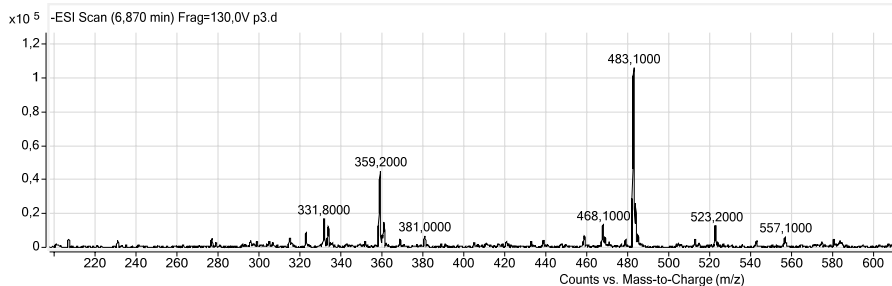
Fig. 26. Negative ion HPLC-ESI-MS mas spectrum of ellagic acid ($[M-H]^-$ m/z 301)

Spośród galotanoidów, na podstawie analizy widm masowych przedstawionych na rysunkach 27–31, zidentyfikowano mono-(**1**), di-(**3**), tri-(**15**), tetra-(**26**) i pentagalusany (**33**) glukozydów. Ich jony $[M-H]^-$ przed fragmentacją były przy m/z odpowiednio 331, 483, 635, 787, 939. Jak wynika z rysunku 32, związek **24** miał jon $[M-H]^-$ przy m/z 197 charakterystyczny dla galusanu etylu, a po fragmentacji – jon przy m/z 169 wskazujący na kwas galusowy. Z elagotanoidów zidentyfikowano pentozydy kwasu elagowego (**27**) i kwasu metylelagowego (**29**). Charakterystyczne jony $[M-H]^-$ dla pochodnych kwasu elagowego odczytano przy m/z 433 dla pierwszego związku (rys. 33) i przy m/z 447 dla drugiego związku (rys. 34).



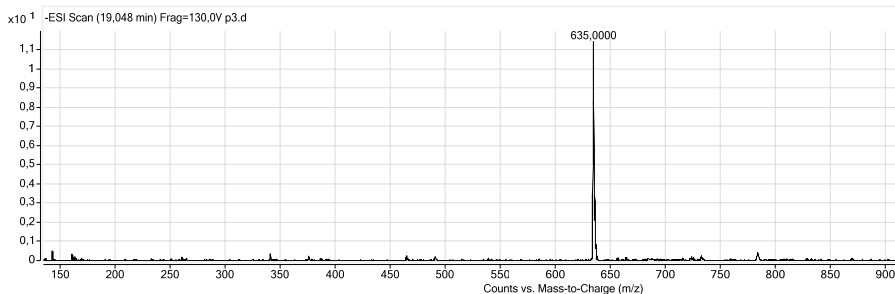
Rys. 27. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **galusanu glukozydu** ($[M-H]^-$ m/z 331) z charakterystycznymi fragmentami jonów $[M-H]^-$ przy m/z 271, 169

Fig. 27. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of galloy glucose ($[M-H]^-$ m/z 331) with characteristic fragment ions $[M-H]^-$ at m/z 271, 169



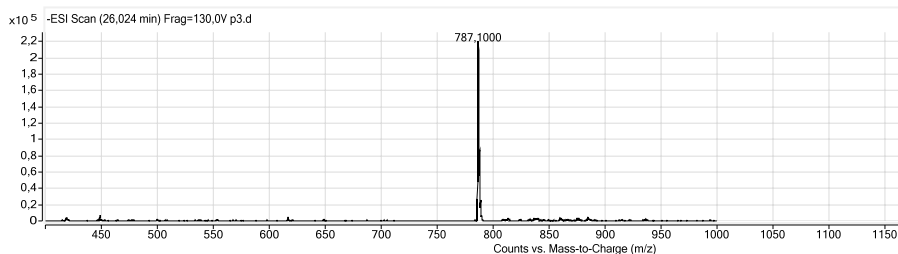
Rys. 28. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **digalusanu glukozydu** ($[M-H]^-$ m/z 483)

Fig. 28. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of digalloy glucose ($[M-H]^-$ m/z 483)



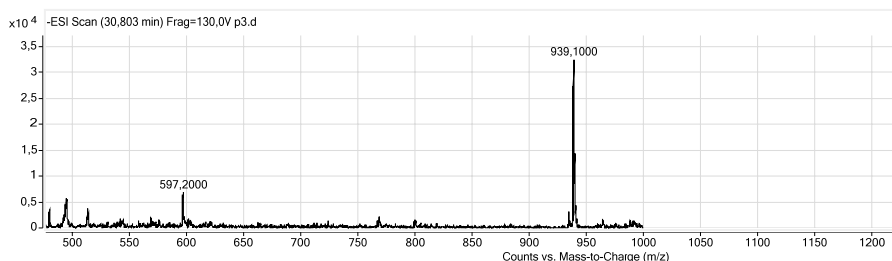
Rys. 29. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **trigalusanu glukozydu** ($[M-H]^-$ m/z 635)

Fig. 29. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of trigalloy glucose ($[M-H]^-$ m/z 635)



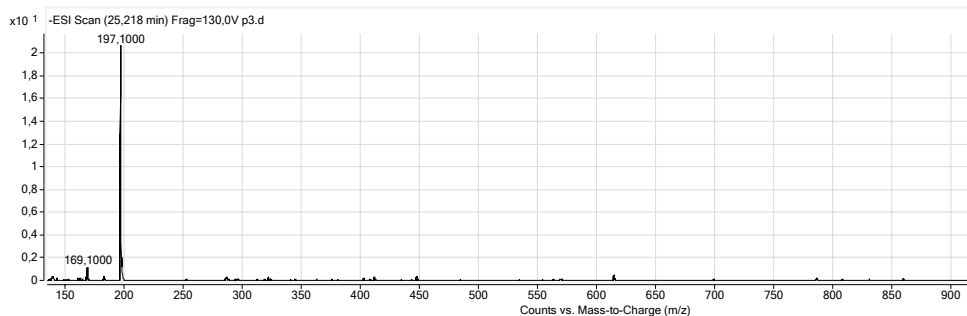
Rys. 30. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **tetragalusanu glukozydu** ($[M-H]^-$ m/z 787)

Fig. 30. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of tetragalloy glucose ($[M-H]^-$ m/z 787)



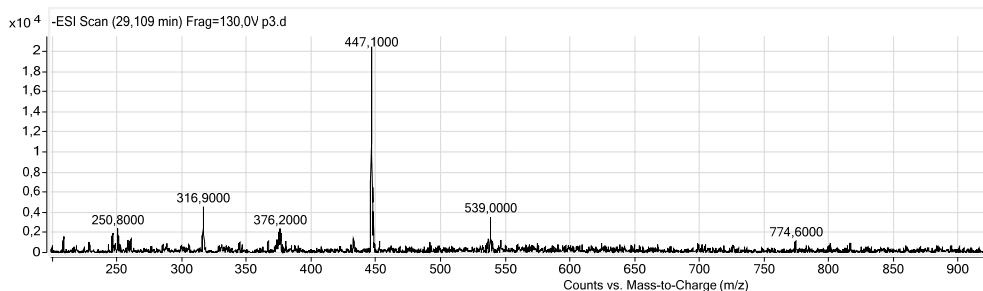
Rys. 31. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **pentagalusanu glukozydu** ($[M-H]^-$ m/z 939)

Fig. 31. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of pentagalloy glucose ($[M-H]^-$ m/z 939)



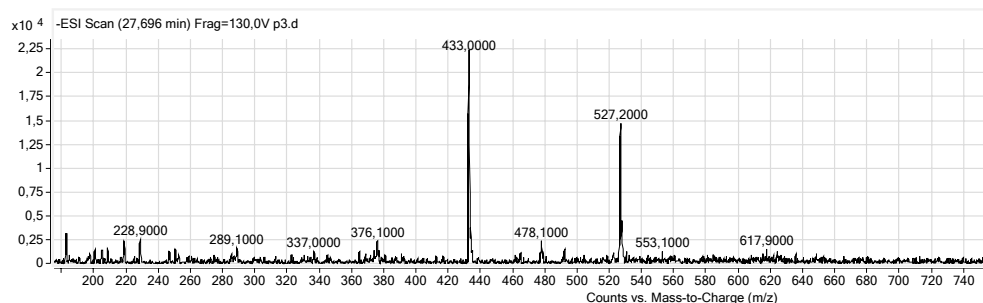
Rys. 32. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **galusanu etylu** ($[M-H]^-$ m/z 197) z charakterystycznym fragmentem jonu przy m/z 169

Fig. 32. Negative ions HPLC-ESI-MS mas spectrum of ethyl gallate ($[M-H]^-$ m/z 197) with characteristic fragment ion at m/z 169



Rys. 33. Widmo mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **pentozynu kwasu metylelagowego** ($[M-H]^-$ m/z 447)

Fig. 33. Negative ion HPLC-ESI-MS mas spectrum of methylelagic acid pentoside ($[M-H]^-$ m/z 447)

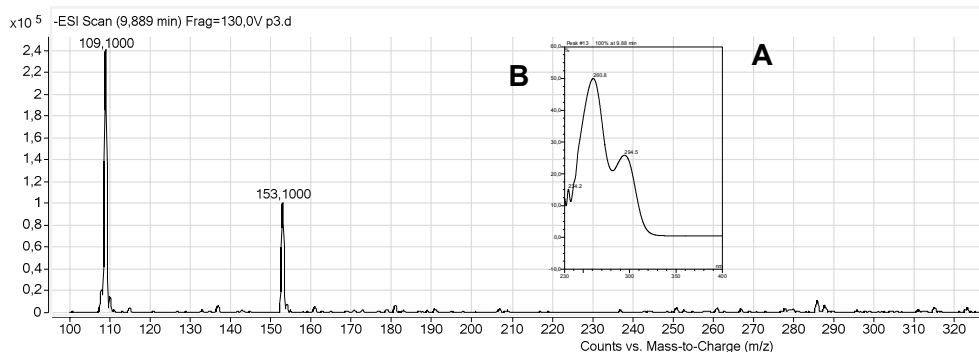


Rys. 34. Widmo mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji **pentozynu kwasu elagowego** ($[M-H]^-$ m/z 433)

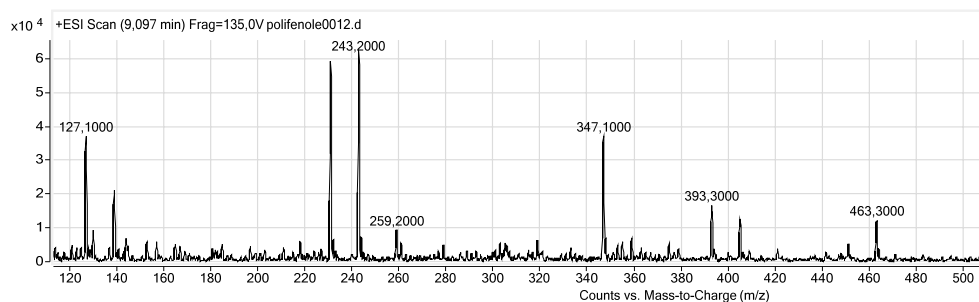
Fig. 34. Negative ion HPLC-ESI-MS mas spectrum of ellagic acid pentoside ($[M-H]^-$ m/z 433)

W nalewce dereniowej po 28 miesiącach przechowywania zidentyfikowano związek (**5**) (rys. 21), którego widmo MS i UV/VIS przedstawiono na rysunku 35. Na widmie mas w jonizacji ujemnej dla związku **5**, który miał czas retencji 9,8 min, zaobserwowano jony $[M-H]^-$ przy m/z 153 i, po fragmentacji, przy m/z 109, które są charakterystyczne dla kwasu protokatechowego. Na rysunku 35B przedstawiono typowe dla kwasu protokatechowego widmo, na którym są dwa maksima absorpcji przy długościach fali λ_{\max} równych 261 nm i 295 nm. W nalewce dereniowej, prawdopodobnie w wyniku hydrolizy, zwiększyła się zawartość tego kwasu, gdyż w świeżym surowcu był on obecny w śladowych ilościach.

Hydroksymetylofurfural (HMF) był identyfikowany na podstawie analizy i porównania czasów retencji i widm UV/VIS oraz MS metanolowego ekstraktu z owoców derenia ze standardem. Z otrzymanych wyników chromatograficznych wynika, że czasy retencji (9 min) oraz kształty widma i długości fali dla maksymalnej absorpcji ($\lambda_{\max} = 285$ nm) HMF zawartego w przechowywanych nalewkach dereniowych oraz wzorca były porównywalne. W analizie HPLC-ESI-MS, w dodatniej jonizacji znaleziono jon $[M+H]^+$ przy m/z 127 odpowiadający HMF (rys. 36).



Rys. 35. Widma mas HPLC-ESI-MS w ujemnej jonizacji kwasu protokatecholowego ($[M-H]^-$ m/z 153) z charakterystycznym fragmentem jonu przy m/z 109 (A) i widmo UV kwasu protokatechowego (B)
 Fig. 35. Negative ion HPLC-ESI-MS mas spectrum of protocatechuic acid ($[M-H]^-$ m/z 153) with characteristic fragment ion at m/z 109 (A) and UV spectrum of protocatechuic acid (B)



Rys. 36. Widma mas HPLC-ESI-MS w dodatniej jonizacji 5-hydroksymetylofurfuralu ($[M+H]^+$ m/z 127)
 Fig. 36. Positive ion HPLC-ESI-MS mas spectrum of 5-hydroxymethylfurfural ($[M+H]^+$ m/z 127)

Oznaczanie ilościowe związków nalewek dereniowych

Podczas długotrwałego przechowywania (dojrzewania) nalewek dereniowych zbadano po raz pierwszy stężenie i stabilność kwasu loganowego i kornuzydu. Zawartość irydoidów, po pierwszych miesiącach przechowywania nalewek, była zróżnicowana i istotnie zależała od odmiany owoców (tab. 42). Nalewki z odmian, których owoce w stanie świeżym zawierały więcej kwasu loganowego i kornuzydu, były bogatsze w te związki niż nalewki z odmian zawierających mniej badanych irydoidów. Nalewki, w porównaniu z owocami, zawierały około 2,5 razy mniej kwasu loganowego i kornuzydu, co wynikało z receptury (1 część owoców : 1 część alkoholu : 0,5 części cukru) badanego produktu. Zawartość kwasu loganowego w nalewkach kształtowała się na poziomie od 70 mg 100 ml⁻¹ (Kotula) do 127 mg 100 ml⁻¹ (Raciborski), a kornuzydu – od ok. 5 mg 100 ml⁻¹ (Paczoski) do 16 mg 100 ml⁻¹ (Raciborski). Badając wpływ warunków przechowywania, zaobserwowano, że w nalewkach wystawionych na działanie światła dziennego było więcej irydoidów niż w nalewkach przetrzymywanych w ciemności, jednak w większości próbek były to różnice statystycznie nieistotne. Stężenie kwasu loganowego ulegało zmianom podczas kilkumiesięcznego przechowywania nalewek. W początkowym okresie przechowywania nalewek, stężenie kwasu uległo nieistotnym zmianom, tj. między 3. a 6. miesiącem obniżyło się, a między 6. a 12. miesiącem – wzrosło. Jednak w kolejnych miesiącach przetrzymywania próbek poziom kwasu wzrósł i po

28 miesiącach odnotowano już istotnie więcej kwasu loganowego w nalewkach niż po 12 miesiącach. Wzrost stężenia kwasu loganowego podczas przechowywania nalewek prawdopodobnie wynikał z rozkładu wielkocząsteczkowych związków, w skład których wchodzić może m.in. kwas loganowy. W przypadku kornuzydu obserwowano większą stabilność podczas przechowywania nalewek. Stężenie tego związku w czasie przechowywania nieznacznie się zwiększyło, jednak statystycznie nie były to zmiany istotne.

W przechowywanych próbkach oznaczono **wolny kwas elagowy** (tab. 42), którego stężenie po 3 miesiącach wynosiło, w zależności od odmiany owoców wykorzystanej do sporządzenia nalewek, od 13–14 mg 100 ml⁻¹ (Kotula) do 25–26 mg 100 ml⁻¹ (Paczoski) i było niższe od stężenia kwasu loganowego o 70–87%. Zawartość kwasu elagowego w kolejnych miesiącach przechowywania próbek zwiększyła się. Początkowo odnotowano niewielki wzrost poziomu badanego kwasu, jednak po 28 miesiącach przechowywania próbek było go już 2–3 razy więcej niż po 3 miesiącach. Zaobserwowano, że szybkość uwalniania się kwasu elagowego z wielkocząsteczkowych połączeń była dużo większa niż kwasu loganowego. W związku z tym, po długim czasie przechowywania, zmieniły się także proporcje między kwasem loganowym a elagowym. W nalewkach po 28 miesiącach składowania kwasu elagowego było o 41–72% mniej niż kwasu loganowego. Na wielkość wzrostu stężenia kwasu elagowego miały wpływ, oprócz czasu, także warunki (obecność światła dziennego lub jego brak) przechowywania. Było to szczególnie zauważalne w próbkach długo przechowywanych, gdyż po 28 miesiącach w nalewkach przetrzymywanych w świetle dziennym było istotnie więcej kwasu elagowego niż w nalewkach przechowywanych w ciemności.

W nalewkach oznaczono **kwas galusowy**, którego w początkowych miesiącach przechowywania próbek było od 5 do 8 razy mniej niż kwasu elagowego (tab. 42). W kolejnych miesiącach proporcje między tymi kwasami zmniejszyły się. Wynikać to mogło z różnej podatności na hydrolizę wielkocząsteczkowych związków, w skład których wchodzi badane kwasy, jak również z różnego układu tych kwasów w wielkocząsteczkowych połączeniach. Na podstawie analizy statystycznej zauważono, że stężenie kwasu galusowego w nalewkach mniej zależało od odmiany derenia i warunków przechowywania, a bardziej od czasu przetrzymywania próbek. Po 12 i 28 miesiącach istotnie zwiększyła się ilość tego kwasu w nalewkach w stosunku do próbek analizowanych po 3 miesiącach.

Z grupy kwasów hydroksycynamonowych oznaczono w nalewkach **p-kumaroilohexsozyd**, którego stężenie po 3 miesiącach wynosiło, w zależności od odmiany, od 0,68 (Paczoski) do 1,5 mg 100 ml⁻¹ (Kotula) (tab. 42). W trakcie przechowywania nalewek obniżyła się zawartość tego kwasu. Największe jego straty nastąpiły w początkowych miesiącach przechowywania.

W wyniku długoterminowego przechowywania produktów zachodzą reakcje Maillarda prowadzące do powstania **hydroksymetylofurfuralu** (HMF). W nalewkach dereniowych analizowanych po 3 i 6 miesiącach przechowywania nie stwierdzono obecności HMF (tab. 43). Dopiero w próbkach po 12 miesiącach oznaczono go w ilości od 0,59 mg 100 ml⁻¹ w nalewce z owoców odmiany Raciborski przechowywanej w ciemności do 1,18 mg 100 ml⁻¹ w nalewce z owoców odmiany Paczoski przechowywanej w świetle dziennym. W trakcie kolejnych miesięcy istotnie wzrastało stężenie HMF i w próbkach po 28 miesiącach przechowywania odnotowano od 4 do 6 razy więcej HMF niż w próbkach po 12 miesiącach. Zarówno warunki przechowywania nalewek (obecność światła dziennego lub jego brak), jak i odmiana owoców nie miały istotnego wpływu na stężenie HMF w próbkach po 1 roku ich przetrzymywania. Istotne różnice w zawartości HMF w zależności od odmiany owoców zaobserwowano w próbkach dopiero po 28 miesiącach przechowywania.

Tabela 42
Table 42

Wpływ odmiany, warunków (z (Ś) i bez (C) dostępu światła) i czasu (3, 6, 12, 28 miesięcy) przechowywania na zawartość kwasu loganowego (KL), elagowego (KE), galusowego (KG), kornuzydu (Ko) i *p*-kumaroilohexosydu (*p*-Khex) [mg 100 ml⁻¹] w nalewkach dereniowych

The influence of variety, conditions (with (Ś) and without (C) presence of light) and storage duration (3, 6, 12, 28 months) on the content of loganic (KL), ellagic (KE), gallic (KG) acids, cornuside (Ko), and *p*-coumaroylhexoside (*p*-Khex) [mg 100 ml⁻¹] in cornelian cherry liqueurs

Odmiana Variety	Warunki Przechowywania Conditions of storage	KL	Ko	KE		KG		<i>p</i> -Khexs
		[mg KL 100 ml ⁻¹] – [mg LA 100 ml ⁻¹]	[mg EA 100 ml ⁻¹]	[mg KE 100 ml ⁻¹]	[mg EA 100 ml ⁻¹]	[mg KG 100 ml ⁻¹]	[mg GA 100 ml ⁻¹]	[mg <i>p</i> -Khex 100ml ⁻¹]
Po 3 miesiącach – After 3 months								
1	2	3	4	5	6	7		
Kotula	C	69,56±1,30ghi	nb	13,28±1,58l	1,88±0,13j	1,51±0,06a		
	Ś	70,34±0,40ghi	nb	14,00±0,73l	1,70±0,21j	1,42±0,07ab		
	C	84,56±1,33de	nb	25,12±0,71hij	2,98±0,09ij	0,68±0,03hij		
Paczoski	Ś	89,32±2,08d	nb	26,13±1,60ghi	3,10±0,01ij	0,64±0,02ijk		
	C	121,51±2,59ab	nb	15,43±0,24kl	2,88±0,21ij	1,37±0,01b		
Raciborski	Ś	127,27±0,93a	nb	18,64±1,67k	3,58±0,32hi	1,16±0,04c		
Po 6 miesiącach – After 6 months								
Kotula	C	60,16±1,25j	9,29±0,79bc	15,48±0,21kl	2,89±0,28ij	1,10±0,01cd		
	Ś	62,71±0,37ij	10,16±0,88b	16,82±0,20kl	3,19±0,12ij	0,99±0,04def		
Paczoski	C	76,06±1,01efg	3,97±1,78e	27,55±0,34fgh	3,50±0,46hi	0,54±0,08kl		
	Ś	81,38±2,66def	6,19±0,10de	28,82±1,88fg	3,85±0,69hi	0,46±0,00lmn		
Raciborski	C	109,60±7,79c	16,48±1,34a	16,93±0,57kl	4,19±0,45ghi	1,00±0,00def		
	Ś	111,97±0,49c	16,48±0,03a	22,39±1,43j	4,92±0,39fgh	0,79±0,00gh		

Tabela 42 cd.
Table 42 cont.

1	2	3	4	5	6	7
			Po 12 miesiącach – After 12 months			
Kotula	C	65,41±2,21ij	10,39±1,11b	22,72±0,04ij	4,14±0,44ghi	1,03±0,02de
	Ś	66,87±3,70hij	11,44±1,37b	25,09±1,39hij	5,04±0,14fgh	0,89±0,08efg
Paczoski	C	77,39±2,71efg	4,37±2,11e	34,21±0,64d	5,49±0,32efg	0,52±0,09klm
	Ś	88,97±4,69d	7,15±0,49cd	38,06±1,30c	5,86±1,28def	0,40±0,03mn
Raciborski	C	117,64±0,58bc	17,63±1,54a	23,80±0,74ij	5,51±0,33efg	0,87±0,02fg
	Ś	110,71±3,71c	18,63±1,06a	30,22±3,55ef	6,80±1,11cde	0,64±0,06ijkl
			Po 28 miesiącach – After 28 months			
Kotula	C	80,55±2,05def	10,80±0,85b	43,54±0,22b	7,21±0,28cd	0,96±0,13def
	Ś	74,98±5,50fgh	11,21±1,76b	44,14±3,33b	8,05±0,94bc	0,71±0,16hi
Paczoski	C	88,93±9,53d	5,71±0,39de	44,00±2,31b	8,81±0,36b	0,48±0,04lmn
	Ś	112,08±1,37c	7,48±0,56cd	55,29±0,05a	10,76±1,68a	0,38±0,04h
Raciborski	C	117,74±7,86bc	16,96±1,15a	32,57±1,15de	7,16±0,54cd	0,68±0,02hij
	Ś	123,77±6,23ab	18,72±1,32a	41,16±3,35bc	9,46±1,24ab	0,55±0,09ijkl

nb – nie badano – not tested

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0,05$)

Zawartość polifenoli ogółem w nalewkach dereniowych po 3 miesiącach przechowywania kształtowała się na poziomie od 169 do 196 mg 100 ml⁻¹ (tab. 43). Stężenie polifenoli w nalewkach było od 2 do 3 razy mniejsze niż w owocach derenia i istotnie zależało od warunków przechowywania produktów. Zaobserwowano, że obecność światła dziennego istotnie wpłynęła na zwiększenie zawartości polifenoli w próbkach. Więcej polifenoli odnotowano w próbkach przechowywanych w świetle dziennym niż w próbkach przechowywanych w ciemności. Przykładowo, nalewki z odmian Paczoski i Raciborski po 3 miesiącach przechowywania w obecności światła zawierały polifenoli po 196 mg 100 ml⁻¹, a w ciemności odpowiednio – 168 i 175 mg 100 ml⁻¹. Podczas kolejnych miesięcy przechowywania poziom polifenoli był zmienny, gdyż w 6. miesiącu zaobserwowano ich wzrost, w 12. miesiącu – obniżenie się, a w 28. miesiącu ponowny wzrost. Takie wahania zawartości polifenoli oznaczonych z udziałem odczynnika Folina-Ciocalteu mogą być po pierwsze wynikiem degradacji, np. antocyjanów czy flawonoli, po drugie – uwalniania się związków z połączeń wielkocząsteczkowych, a w konsekwencji wzrostu poziomu wolnych kwasów, np. elagowego, loganowego czy galusowego, a po trzecie – powstawania nowych połączeń, takich jak np. HMF. Przy długotrwałym przechowywaniu produktów z surowców zawierających wielkocząsteczkowe połączenia, typu tanoidy hydrolizujące, mogą to być typowe reakcje. Stężenie polifenoli nie zależało od odmiany derenia. W 3. miesiącu przechowywania nie odnotowano istotnych różnic między nalewkami sporządzonymi z owoców odmiany Kotula, Paczoski i Raciborski, pomimo że na etapie badania surowca różnice między tymi odmianami były istotne. W kolejnych miesiącach przechowywania, różnice między nalewkami z owoców wymienionych odmian były już zauważalne i istotne statystycznie.

Produkty zawierające duże stężenie polifenoli wykazują także wysoką **aktywność przeciwutleniającą**. W nalewkach dereniowych oznaczono właściwości przeciwutleniające wobec rodników DPPH w granicach 13,48–24,05 μmol Trolox ml⁻¹ (tab. 43). Poziom aktywności nalewek zależał od czasu i warunków przechowywania, a także, szczególnie w późniejszych miesiącach składowania, od użytej odmiany derenia. Nalewki sporządzone z odmiany Kotula charakteryzowały się najwyższą aktywnością, natomiast z odmiany Raciborski – najniższą. Próbkę przetrzymywane w obecności światła dziennego wykazywały na ogół wyższy potencjał przeciwrodnikowy niż te przechowywane w ciemności. Prawdopodobnie wynikało to z silniejszego uwalniania wykazujących aktywność kwasów fenolowych w obecności światła niż w ciemności.

Tabela 43

Table 43

Wpływ odmiany, warunków (z (Ś) i bez (C) dostępu światła) i czasu (3, 6, 12, 28 miesięcy) przechowywania na zawartość hydroksymetylofurfuralu (HMF), polifenoli ogółem (PO) [mg 100 ml⁻¹] i aktywność przeciwutleniającą (DPPH) [μmol T ml⁻¹] nalewek dereniowych

The influence of variety, conditions (with (Ś) and without (C) presence of light) and storage duration (3, 6, 12, 28 months) on the content of hydroxymethylfurfural (HMF), total polyphenol (PO) [mg 100 ml⁻¹], and antioxidant activity (DPPH) [μmol T ml⁻¹] of cornelian cherry liqueurs

Odmiana Variety	Warunki przechowywania Conditions of storage	HMF [mg HMF 100 ml ⁻¹]	PO [mg GAE 100 ml ⁻¹]	DPPH [μmol T ml ⁻¹]
		Po 3 miesiącach After 3 months		
Kotula	C	0,00	176,1±2,1jk	21,37±0,26
	Ś	0,00	189,6±4,9hi	24,05±0,33
Paczoski	C	0,00	168,5±1,2k	20,09±1,04
	Ś	0,00	196,0±3,7gh	22,34±0,15
Raciborski	C	0,00	175,1±2,1jk	20,70±0,57
	Ś	0,00	196,4±3,3gh	23,24±0,33
Po 6 miesiącach After 6 months				
Kotula	C	0,00	202,1±7,7fg	17,96±1,03
	Ś	0,00	219,6±10,0c	18,69±0,30
Paczoski	C	0,00	213,4±2,1cde	16,80±0,59
	Ś	0,00	242,1±0,7a	17,18±0,63
Raciborski	C	0,00	217,3±3,0cd	15,74±0,71
	Ś	0,00	238,8±0,2a	17,94±1,92
Po 12 miesiącach After 12 months				
Kotula	C	1,06±0,03e	203,6±6,1efg	16,46±0,05
	Ś	1,07±0,16e	188,8±0,9hi	18,46±0,53
Paczoski	C	0,89±0,22e	198,3±2,3fgh	14,92±0,12
	Ś	1,18±0,19e	213,2±5,6cde	16,75±0,45
Raciborski	C	0,59±0,00e	166,7±10,7k	13,48±0,46
	Ś	0,73±0,12e	206,9±1,4ef	16,69±0,22
Po 28 miesiącach After 28 months				
Kotula	C	4,19±0,18bc	208,3±3,4def	16,90±0,17
	Ś	4,41±0,32bc	229,0±1,4b	19,13±0,79
Paczoski	C	4,57±0,42b	207,9±3,9def	15,87±0,23
	Ś	5,61±0,33a	241,5±3,4a	17,16±0,66
Raciborski	C	3,58±0,17d	181,2±0,5ij	13,59±0,35
	Ś	3,93±0,44cd	245,3±1,9a	18,44±0,21

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Nalewki są gotowe do spożycia po przechowywaniu przez dłuższy czas, co najmniej 3 miesiące i w temperaturze pokojowej. Przechowywanie produktów z owoców kolorowych w takich warunkach wiąże się z dużymi zmianami ilościowymi i jakościowymi związków **antocyjanowych**, które są szczególnie niestabilne w wyniku działania niekorzystnych czynników zewnętrznych. Po 3 miesiącach maceracji owoców alkoholem zawartość sumy **antocyjanów** wynosiła od 27,3 do 93,7 mg l⁻¹ nalewki (tab. 44). Poziom ten był uzależniony od odmiany oraz od dostępu światła podczas przechowywania. Najwięcej antocyjanów było w nalewkach z odmiany Raciborski, a najmniej – z odmiany Paczoski. Większą degradację antocyjanów zaobserwowano w nalewkach przechowywanych w świetle dziennym niż w ciemności. Przykładowo, w nalewce z owoców odmiany Raciborski przechowywanej w świetle oznaczono 81,3 mg l⁻¹ antocyjanów, a w ciemności – 95,9 mg l⁻¹. Proporcje między poszczególnymi antocyjanami w nalewkach były porównywalne z proporcjami antocyjanów w świeżych owocach. Największy udział miały galaktozydy cyjanidyny i pelargonidyny i było ich odpowiednio od 9,7 mg l⁻¹ (Paczoski, światło) do 42,7 mg l⁻¹ (Raciborski, ciemno) i od 16,8 mg l⁻¹ (Paczoski, światło) do 37,6 mg l⁻¹ (Raciborski, ciemno). 3-*O*-galaktozydu delfinidyny jest mało w owocach derenia, w związku z tym większość nalewek po 3 miesiącach przechowywania nie zawierała już związku. Podczas kolejnych miesięcy przechowywania nastąpiła duża degradacja czerwonych barwników. Po 6 miesiącach przechowywania nalewek było w nich średnio 10 razy mniej galaktozydów i 8 razy mniej robinobiozydów, w porównaniu z nalewkami po 3 miesiącach przechowywania. W próbkach po 12 miesiącach przechowywania nie stwierdzono już obecności antocyjanów w formie monomerów.

W nalewkach, oprócz cech smakowych, zawartości cennych związków o dużej aktywności, istotną rolę odgrywa barwa, która jest ważnym wskaźnikiem jakości wśród konsumentów. Produkty z owoców derenia jadalnego charakteryzują się intensywną, czerwoną barwą. Inaczej jest w przypadku nalewek z derenia. Ich barwa ulega bardzo dużym zmianom w stosunku do użytych owoców. Zmiany te zależą od wielu czynników, takich jak ilość i jakość zawartych w owocach antocyjanów, tym samym od odmiany, ale także od sposobu przygotowania i warunków przechowywania nalewek.

Wyniki parametrów barwy w systemie CIE $L^* a^* b^*$ badanych nalewek przedstawiono w tabeli 45. Po 6 miesiącach wartość parametru L^* wynosiła od 38 do 63, parametru a^* – od 30 do 54, parametru b^* – od 43 do 51. W wyniku dalszego **przechowywania** nalewek (od 6. do 28. miesiąca) zmieniła się ich barwa na mniej czerwoną (niższy parametr a^*) i bardziej żółtą (wyższy parametr b^*). W tym czasie nalewki pojaśniały (wyższy parametr L^*). Zaobserwowano, że światło dzienne także miało wpływ na barwę nalewek, które były mniej czerwone i bardziej żółte w jego obecności. Nalewki przygotowane z owoców zawierających większe stężenie antocyjanów (z odmiany Raciborski) były ciemniejsze (niższy parametr L^*), bardziej czerwone (wyższy parametr a^*) oraz bardziej żółte (wyższy parametr b^*). Powyższe zmiany barwy nalewek mogą być wynikiem przemian antocyjanów, które w niekorzystnych dla siebie warunkach, tj. podczas długotrwałego przechowywania, w obecności światła itp., ulegają degradacji, ale także reakcji polimeryzacji.

Wpływ odmiany, warunków (z (Ś) i bez (C) dostępu światła) i czasu (3 i 6 miesięcy) przechowywania na zawartość antocyjanów [mg l⁻¹] w nalewkach dereniowych

The influence of variety, conditions (with (Ś) and without (C) presence of light) and storage duration (3 and 6 months) on the content of anthocyanins [mg l⁻¹] in cornelian cherry liqueurs

Odmiana Variety	Warunki przechowywania Conditions of storage	Df 3-gal	Cy 3-gal	Cy 3-rob	Pg 3-gal	Pg 3-rob	Suma Total
Kotula	C	0,17±0,02c	19,42±0,23c	4,48±0,00c	18,16±1,19d	1,97±0,00c	44,20
	Ś	0,21±0,02c	18,34±0,01c	4,59±0,40c	18,62±0,92d	2,12±0,34c	43,87
Paczoski	C	0,00	13,23±0,36d	0,49±0,02ef	22,86±0,78c	0,36±0,04de	36,93
	Ś	0,00	9,66±1,70e	0,46±0,23ef	16,75±0,61d	0,40±0,10de	27,27
Raciborski	C	0,93±0,02a	42,68±1,48a	10,55±0,90a	37,64±1,27a	4,05±0,07a	95,85
	Ś	0,65±0,16b	37,61±1,59b	9,35±0,84b	30,05±3,63b	3,62±0,28b	81,28
Po 6 miesiącach – After 6 months							
Kotula	C	0,00	2,00±0,24gh	0,50±0,07ef	1,97±0,15f	0,24±0,00ef	4,71
	Ś	0,00	1,25±0,09h	0,32±0,07ef	1,20±0,12f	0,17±0,04ef	2,95
Paczoski	C	0,00	1,39±0,57h	0,00	2,66±0,74ef	0,00	4,05
	Ś	0,00	0,74±0,15h	0,00	1,07±0,04f	0,00	1,81
Raciborski	C	0,00	5,88±0,30f	1,57±0,22d	5,13±0,38e	0,61±0,07d	13,19
	Ś	0,00	3,60±0,27g	0,97±0,17de	3,02±0,19ef	0,35±0,04de	7,93

Df 3-gal – delfinidyno 3-galaktozyd; **Cy 3-gal** – cyjanidyno 3-galaktozyd; **Cy 3-rob** – cyjanidyno 3-robiniobiozyd; **Pg 3-gal** – pelargonidyno 3-galaktozyd, **Pg 3-rob** – pelargonidyno 3-robiniobiozyd

Df 3-gal – delphinidin 3-galactoside; **Cy 3-gal** – cyanidin 3-galactoside; **Cy 3-rob** – cyanidin 3-robiniobioside; **Pg 3-gal** – pelargonidin 3-galactoside, **Pg 3-rob** – pelargonidin 3-robiniobioside

Litery a, b, c...w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie (p < 0,05)

The letters a, b, c...in the columns indicate statistically significant differences (p < 0.05)

Wpływ odmiany, warunków (z (Ś) i bez (C) dostępu światła) i czasu (6, 12, 28 miesięcy) przechowywania na wartości parametrów barwy (L^* , a^* , b^*) nalewek dereniowych
 The influence of variety, conditions (with (Ś) and without (C) presence of light) and storage duration (6, 12, 26 months) on the colour parameters (L^* , a^* , b^*) of cornelian cherry liqueurs

Odmiana Variety	Warunki przechowywania Conditions of storage	L^*	a^*	b^*
		Po 6 miesiącach After 6 months		
Kotula	C	58,61±0,08	36,89±0,01	44,57±0,02
	Ś	59,26±0,01	35,25±0,00	46,27±0,01
Paczoski	C	59,62±0,00	36,97±0,01	43,09±0,02
	Ś	63,28±0,01	29,68±0,01	44,33±0,01
Raciborski	C	37,66±0,00	54,03±0,01	50,75±0,01
	Ś	39,98±0,00	51,73±0,01	51,09±0,02
		Po 12 miesiącach After 12 months		
Kotula	C	66,59±0,00	24,11±0,00	54,55±0,00
	Ś	65,30±0,00	24,06±0,00	59,41±0,03
Paczoski	C	68,39±0,02	22,94±0,01	52,68±0,02
	Ś	68,50±0,00	21,36±0,00	54,49±0,00
Raciborski	C	48,64±0,01	42,90±0,01	58,39±0,05
	Ś	49,61±0,00	40,49±0,01	63,36±0,01
		Po 28 miesiącach After 28 months		
Kotula	C	67,58±0,00	21,36±0,00	62,48±0,00
	Ś	67,41±0,00	21,38±0,00	67,61±0,01
Paczoski	C	68,35±0,00	20,40±0,01	61,30±0,00
	Ś	63,53±0,01	22,00±0,01	66,43±0,03
Raciborski	C	56,51±0,01	34,48±0,00	67,76±0,01
	Ś	52,80±0,01	35,89±0,00	71,33±0,06

Średnie wyniki oceny organoleptycznej nalewek dereniowych po 28 miesiącach przechowywania bez dostępu światła przedstawiono w tabeli 46. Ocenie w skali od 1 (ocena najniższa) do 5 (ocena najwyższa) poddano takie wyróżniki jakości, jak klarowność, barwa, zapach i smak.

Podczas długotrwałego przechowywania produktów płynnych, jak wina czy nalewki, może wytrącać się na dnie opakowań osad, który co pewien czas powinien być w wyniku przeprowadzania zabiegów pielęgnacyjnych usuwany. Tak było także w przypadku nalewek dereniowych, w których wytrącony osad był usuwany co 6 miesięcy. Nie we wszystkich nalewkach osad wytrąca się w jednakowym stopniu i nie wszystkie nalewki są klarowne, np. cytrynówka jest opalizująca, gdyż zawiera w sobie dużo pektyn, a także olejku aromatycznego nierozpuszczalnego w wodnoalkoholowym roztworze. Nalewki z owoców badanych odmian derenia były oceniane przez ankietowanych wysoko pod względem **klarowności** i uzyskały noty powyżej 4. Z analizy statystycznej otrzymanych ocen wynika, że nie było istotnych różnic w klarowności nalewek otrzymanych z owoców trzech różnych odmian.

Barwa nalewek dereniowych po długotrwałym przechowywaniu zmienia się z czerwonej na brązową i nie kojarzy się z piękną rubinowoczerwoną barwą surowca. Ankietowani różnie ocenili barwę nalewek z owoców trzech odmian derenia. Najbardziej atrakcyjną barwą, w opinii oceniających, charakteryzowała się nalewka z owoców odmiany Raciborski (4,5), a najmniej atrakcyjną – nalewka z odmiany Paczoski (3,5). Zróżnicowane oceny wynikały prawdopodobnie z tego, że ankietowanym bardziej podobała się ciemniejsza barwa nalewki z bogatszych w antocyjany owoców odmiany Raciborski niż jaśniejsza – z uboższych w antocyjany owoców odmiany Paczoski.

Zapach owoców derenia jest charakterystyczny, ale nie jest intensywny. Nalewki dereniowe po długim przechowywaniu mają zapach zmieniony w stosunku do świeżego surowca. W zapachu tym przeważa nuta karmelowa, gdyż podczas długotrwałego przechowywania w nalewkach zachodzą m.in. reakcje Maillarda, w wyniku których powstaje, oznaczony w badaniach własnych, HMF o charakterystycznym aromacie. W nalewkach dereniowych nie ma zapachu migdałowego pochodzącego od związków cyjanogennych, gdyż jak oznaczono w badaniach własnych, nie są one obecne w pestkach owoców derenia. Najwyższą notę pod względem zapachu uzyskała nalewka z owoców odmiany Raciborski (3,9), a najniższą – z owoców odmiany Paczoski (2,8).

Smak jest decydującym wyróżnikiem jakości wszystkich produktów. Pod względem tej cechy, podobnie jak w przypadku pozostałych wyróżników jakości, najatrakcyjniejsza dla oceniających była nalewka z owoców odmiany Raciborski (4,5). Nalewki z owoców odmian Paczoski i Kotula uzyskały noty odpowiednio 4,1 i 3,8. Zgodnie z wynikami oceny średniej najbardziej pożądanym produktem okazała się nalewka z owoców odmiany Raciborski.

Tabela 46
Table 46

Ocena sensoryczna nalewek z owoców różnych odmian derenia
Sensory quality of liqueurs from different varieties of cornelian cherry fruits

Odmiana Variety	Klarowność Clarity	Barwa Colour	Zapach Flavour	Smak Taste	Średnia ocen Mean value
Kotula	4,2 a	3,7 b	3,4 ab	3,8 b	3,6
Paczoski	4,1 a	3,5 c	2,8 b	4,1 ab	3,4
Raciborski	4,2 a	4,5 a	3,9 a	4,5 a	4,2

Litery a, b, c... w kolumnach oznaczają różnice istotne statystycznie ($p < 0,05$)

The letters a, b, c... in the columns indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)

5. DYSKUSJA

5.1. Identyfikacja i zawartość związków aktywnych w owocach derenia właściwego

Za aktywność biologiczną owoców, także z rodziny dereniowatych, odpowiedzialne są substancje czynne należące do różnych grup związków, takich jak polifenole, witaminy czy kwasy organiczne. Publikacje z ostatnich lat wskazują również na inną grupę związków, tj. na związki irydoidowe jako na substancje aktywne biologicznie [Schapoval i wsp. 1998, Tanaka i wsp. 2001, Delaporte i wsp. 2002, Koo i wsp. 2004, Park, Chang, 2004, Recio i wsp. 1994, Bas i wsp. 2007, Kang i wsp. 2007, Jiang i wsp. 2009, 2011, Yamabe i wsp. 2007, Es-Safi i wsp. 2007, Pacifico i wsp. 2009, Silva i wsp. 2010, Dussossoy i wsp. 2011, Song i wsp. 2011].

Irydoidy znajdują się głównie w liściach i młodych łodygach, bardzo rzadko w owocach. W literaturze były opisywane irydoidy zawarte w **owocach** derenia japońskiego i w jego suszu Fructus Corni (*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.) [Nawa i wsp. 2007, Zhou i wsp. 2008, Du i wsp. 2008, Wang i wsp. 2006, Lin i wsp. 2011], w **korzeniach, liściach i gałązkach** derenia głowiastego (*Cornus capitata* Wall. ex Roxb.) [Jensen i wsp. 1973b, Tanaka i wsp. 2001], w **liściach** derenia kwiecistego (*Cornus florida* L.), kanadyjskiego (*Cornus canadensis* L.), Nuttalla (*Cornus nuttallii* Audubon) i kousa (*Cornus kousa* (Miq.) Hance) [Jensen i wsp. 1973b, Stermitz, Krull 1998] oraz w zielonych częściach derenia szwedzkiego (*Cornus suecica* L.) [Jensen i wsp. 1973a]. Nie ma doniesień o zawartości irydoidów w owocach derenia właściwego (*Cornus mas* L.)*, są natomiast informacje o obecności korniny w korze i liściach oraz sekologaniny w liściach tego gatunku [Jensen i wsp. 1973c, Hegnauer 1969, 1989]. W badaniach własnych, po raz pierwszy, zidentyfikowano i oznaczono ilościowo irydoidy, w tym kwas loganowy i kornuzyd, w owocach derenia właściwego. W owocach derenia japońskiego (*C. officinalis* Sieb. et Zucc.), który charakteryzuje się gorzkim smakiem, zidentyfikowano siedem irydoidów: moronozyd i dwie jego pochodne, loganinę, swerozyd i dwa kornuzydy (I i II) [Inouye i wsp. 1971, Du i wsp. 2008, Zhou i wsp. 2008]. Dominującym irydoidem we Fructus Corni jest moronozyd (11,2–17,1 mg g⁻¹), następnie – loganina (6,1–8,3 mg g⁻¹) [Du i wsp. 2008, Zhou i wsp. 2008], choć podczas frakcjonowania suszonych owoców *C. officinalis* Lin i wsp. [2011] otrzymali

* Już po złożeniu niniejszej pracy w wydawnictwie ukazała się praca West i wsp. [2012] dotycząca identyfikacji kwasu loganowego w *Cornus mas*, jednakże należy podkreślić, że kwas loganowy został zidentyfikowany przez autorkę i wsp. wcześniej [2010c].

loganinę jako główny związek. Według Du i wsp. [2008] ilość kornuzydu we Fructus Corni wynosi od 4,91 mg g⁻¹ do 6,28 mg g⁻¹, natomiast według Zhou i wsp. [2008] są dwa kornuzydy (I i II) i występują w dużo mniejszych ilościach odpowiednio 0,713 mg g⁻¹ i 0,058 mg g⁻¹. Swerozydu, według zarówno jednych, jak i drugich wymienionych autorów, jest niewiele, tj. od 0,59 do 0,62 mg g⁻¹. Zawartość wszystkich zidentyfikowanych irydoidów we Fructus Corni wynosi od 18,8 do 33,2 mg g⁻¹ preparatu [Du i wsp. 2008, Zhou i wsp. 2008], natomiast w *Cornus mas*, według badań własnych, przy założeniu, że w owocach jest 20% s.m. – średnio 21,1 mg g⁻¹ s.m. owoców.

Yamabe i wsp. [2007] podczas frakcjonowania Corni Fructus (*C. officinalis* Sieb. et Zucc.), oprócz dominującego moronozydu i loganiny, otrzymali także mniejsze ilości kwasu loganowego. **Kwas loganowy i jego metylowa pochodna loganina** są zaliczane do prostych irydoidów glikozydowych w grupie związków irydoidowych o charakterystycznym widmie, z pojedynczym pasmem przy około 244 nm. W badaniach własnych kwas loganowy miał widmo o kształcie typowym dla prostych irydoidów, o maksimum absorpcji przy długości fali 244,9 nm. Związki o budowie bardziej złożonej, należące do innej grupy monoterpenu, mają dwa maksima absorpcji przy długości fali 244 i 271 nm lub trzy przy 210, 244 nm i 271 nm [Rodriguez i wsp. 1998]. Mogą to być estry sekoirydoidów i kwasu bifenylokarboksylowego, które w dużej mierze odpowiedzialne są za gorzki smak roślin [Rodriguez i wsp. 1998, Aberham i wsp. 2011]. **Kornuzyd**, który jest glukozydem secoirydoidu i stanowi połączenie sekologaniny i kwasu galusowego, ma dwa maksima, przy 219 i 272 nm [Zhou i wsp. 2008]. W badaniach własnych związek oznaczony jako kornuzyd miał także dwa maksima, ale jedno przy 245 nm typowe dla irydoidów, drugie przy 273 nm charakterystyczne dla kwasu galusowego. Kornuzyd, należący do secoirydoidów, moronozyd czy loganina, które występują w znacznych ilościach w owocach derenia japońskiego (*C. officinalis*) [Du i wsp. 2008, Zhou i wsp. 2008, Jiang i wsp. 2011], mogą odpowiadać za ich gorzki smak. Zawartość kornuzydu w owocach derenia właściwego, według badań własnych, nie jest duża (śr. 19 mg 100 g⁻¹ owoców) i prawdopodobnie dlatego w maku tych owoców nie dominuje goryczka. Nie ma doniesień literaturowych o identyfikacji i zawartości tego związku w dereniu właściwym (*Cornus mas*). W badaniach własnych **kwas loganowy**, oprócz sygnału przy *m/z* 375, miał dodatkowy sygnał przy *m/z* 751 dla [2M-H]⁺, odpowiadający dimerowi kwasu loganowego. Podobne wyniki otrzymał Poon [1998], który dla kwasu chinowego, obecnego w roztworze w dość dużym stężeniu uzyskał sygnał odpowiadający dimerowi tego kwasu.

Do nielicznych owoców, w których występują irydoidy i są one jakościowo oznaczone, zaliczają się owoce z gatunków *Vaccinium*, *Lonicera* czy *Morinda*. W owocach **borówki** (*V. myrtillus* L.) zidentyfikowano monotropeinę, w **żurawinie** (*V. macrocarpon* Ait. i *V. oxycoccos* L.) i w borówce brusznicy (*V. vitis-idaea* L.) – monotropeinę i 6,7-dihydromonotropeinę [Jensen i wsp. 2002]. W owocach **wiciokrzewu** (*Lonicera caerulea* L.) oznaczono 7-keto loganinę [Anikina i wsp. 1989], a w owocach **morwy** indyjskiej, znanej także pod nazwą Noni, (*Morindacitrifolia* L.) – kwasy diacetylasperulozowy i asperulozowy [Akihisa i wsp. 2007, Potterat i wsp. 2007, Deng i wsp. 2011, Dussosoy i wsp. 2011]. Tylko w przypadku morwy indyjskiej istnieją opublikowane prace dotyczące badań ilościowych irydoidów. W owocach i produktach tego surowca irydoidy są głównymi związkami fitochemicznymi z dużą przewagą nad związkami polifenolowymi [Potterat i wsp. 2007, Dussosoy i wsp. 2011, West i wsp. 2011]. Stężenie irydoidów w dojrzałych owocach morwy wynosi 788 mg 100 g⁻¹, a rutyny – głównego związku polifenolowego – 17,9 mg 100 g⁻¹ [Potterat i wsp. 2007]. Dussosoy i wsp. [2011] w 100 g soku z morwy oznaczyli w sumie 231,7 mg

irydoidów w przeliczeniu na kwas loganowy i 4,6 mg rutyny. Zbliżone wyniki zawartości irydoidów w produktach z morwy podają inni autorzy [Deng i wsp. 2011, West i wsp. 2011]. Na podstawie tych danych można stwierdzić, że owoce derenia, zgodnie z wynikami własnymi, zawierają 4 razy mniej irydoidów i dużo więcej polifenoli niż owoce morwy indyjskiej.

Irydoidy występują w wielu zielonych roślinach leczniczych [Van Wyk 2008, Adams i wsp. 2009, Devic 2009]. Niektóre z nich, w zależności od struktury, hydroksylacji, acylacji czy nasycenia, wykazują aktywność biologiczną. Badania z ostatnich lat wskazują, iż **kor-nuzyd** jest związkiem aktywnym biologicznie [Kang i wsp. 2007, Jiang i wsp. 2009, 2011, Song i wsp. 2011]. Związki irydoidowe zawarte w ekstrakcie z derenia japońskiego (*Cornus officinalis*) wykazują także aktywność terapeutyczną, np. do leczenia bólu, autoimmunizacyjnych zaburzeń czy stanów zapalnych [WO/2005/003145]. Dodatkowo loganina wpływa na zmniejszenie uszkodzeń nerek powstałych w wyniku cukrzycy [Yamabe i wsp. 2007]. Niektóre irydoidy lub ekstrakty, czy produkty z surowców zawierających te związki były badane pod względem właściwości przeciwzapalnych [Recio i wsp. 1994] i przeciwutleniających [Tanaka i wsp. 2001, Koo i wsp. 2004, Es-Safi i wsp. 2007, Pacifico i wsp. 2009, Dussosoy i wsp. 2011]. Jednak działanie przeciwutleniające irydoidów wydaje się mniejsze niż flawonoidów, co może być związane z liczbą grup hydroksylowych w cząsteczce [Es-Safi i wsp. 2007]. Wiadomym jest, że im większa ilość grup hydroksylowych w cząsteczce, tym większa jest aktywność przeciwutleniająca [Cao i wsp. 1997, Rice-Evans i wsp. 1996]. Mimo to liczba publikacji na temat działania przeciwzapalnego irydoidów znacznie wzrosła w ostatnich latach [Recio i wsp. 1994, Schapoval i wsp. 1998, Delaporte i wsp. 2002, Koo i wsp. 2004, Park, Chang, 2004, Bas i wsp. 2007, Dussosoy i wsp. 2011]. Świadczy to o tym, że surowce bogate w polifenole, ale także w irydoidy, mogą stanowić cenny surowiec wykazujący właściwości nie tylko przeciwutleniające, lecz również przeciwzapalne. Takim surowcem wydaje się być dereń właściwy, którego jadalne i smaczne owoce zawierają zarówno polifenole, jak i irydoidy. Dereń spożywany bezpośrednio i po przetworzeniu może wykazywać działanie korzystne na organizm człowieka.

W badaniach własnych **związki antocyjanowe** były identyfikowane na podstawie analizy i porównania z wybranymi standardami czasów retencji i widm poszczególnych pików metanolowego ekstraktu z owoców derenia, a także na podstawie danych spektrometrycznych (HPLC-ESI-MS, szlaki fragmentacji) i spektroskopowych (¹H NMR, ¹³C NMR, korelacje HSQC, HMBC) oczyszczonego i rozfrakcjonowanego barwnika antocyjanowego z owoców derenia. Wyniki identyfikacji porównano z danymi literaturowymi [Du, Francis 1973a,b, Seeram i wsp. 2002]. Według Du i Francis [1973a,b] w skład owoców derenia wchodzi pięć związków antocyjanowych. Wymienieni autorzy metodami chromatografii bibułowej, spektrofotometrycznie i enzymatycznie oznaczyli następujące związki: 3-*O*-galaktozyd delfinidyny, 3-*O*-galaktozyd cyjanidyny, 3-*O*-ramnozylogalaktozyd cyjanidyny, 3-*O*-galaktozyd pelargonidyny, 3-*O*-ramnozylogalaktozyd pelargonidyny, co było zgodne z wynikami własnymi. Tamas i Stoleriu [1976] po kwaśnej hydrolizie zidentyfikowali, oprócz trzech wyżej wymienionych aglikonów, dodatkowo czwarty – petunidynę. Obecności petunidyny nie wykazały jednak badania prowadzone przez inne zespoły. Także w badaniach własnych nie udało się potwierdzić obecności tego aglikonu. Prace z ostatnich 10 lat pokazują, że wśród antocyjanów owoców derenia właściwego występują trzy związki. Według Seeram i wsp. [2002] są to: 3-*O*-galaktozyd delfinidyny, 3-*O*-galaktozyd cyjanidyny, 3-*O*-galaktozyd pelargonidyny, według Tural i Koca [2008] – 3-*O*-glukozyd cyjanidyny, 3-*O*-rutynozyd cyjanidyny, 3-*O*-glukozyd pelargonidyny, a według Pawłowskiej i wsp. [2009] – 3-*O*-galaktozyd

cyjanidyny, 3-*O*-glukozyd pelargonidyny, 3-*O*-rutynozyd pelargonidyny. Wymienieni autorzy identyfikowali antocyjany derenia różnymi nowoczesnymi metodami: HPLC, LC-ES/MS i NMR [Seeram i wsp. 2002], HPLC [Tural, Koca 2008] i LC-PDA-MS [Pawlowska i wsp. 2010]. Wyniki własne dotyczące identyfikacji antocyjanów derenia właściwego są zgodne z wynikami uzyskanymi przez pierwszych badaczy [Du, Francis 1973a,b], którzy w latach siedemdziesiątych prostymi metodami identyfikacyjnymi oznaczyli trzy galaktozydy delfinidyny, cyjanidyny i pelargonidyny oraz dwa ramnozylogalaktozydy cyjanidyny i pelargonidyny. Skład jakościowy antocyjanów owoców derenia polskich odmian opisywanych w niniejszej pracy nie pokrywa się ze składem jakościowym antocyjanów owoców derenia badanych wspólnie przez innych autorów [Lachman i wsp. 1995, Seeram i wsp. 2002, Tural, Koca, 2008, Pawlowska i wsp. 2009]. Wyniki, także ilościowe, otrzymane przez wymienionych autorów nie pokrywają się częściowo z wynikami badań własnych. Seeram i wsp. [2002] zidentyfikowali i określili stężenia tylko trzech związków, podając 10 razy wyższe stężenie df-3-gal niż to, które uzyskano w badaniach własnych. Tural i Koca [2008] oraz Pawlowska i wsp. [2010] zidentyfikowali trzy antocyjany, jednakże inne niż Seeram i wsp. [2002] i inne niż zidentyfikowane w badaniach własnych. Pawlowska i wsp. [2010] tłumaczą różnice w składzie jakościowym antocyjanów owoców derenia warunkami uprawy jak: gleba, geograficzne i środowiskowe warunki podczas rozwoju, a także stopniem dojrzałości podczas zbioru i/lub różnicami genetycznymi. Na podstawie trzyletnich badań własnych wybranych odmian derenia oraz wcześniejszych niepublikowanych i publikowanych [Kucharska i wsp. 2007c, 2009c, 2010b, 2011a,b] badań autorki niniejszej pracy można stwierdzić, że wymienione przez Pawlowską i wsp. [2010] czynniki mogą wpływać na różnice ilościowe antocyjanów derenia, natomiast różnice jakościowe mogą zależeć tylko od czynników genetycznych.

Dominującym antocyjanem w badanych przez Tural i Koca [2008] oraz Pawlowską i wsp. [2010] owocach derenia był 3-*O*-glukozyd pelargonidyny, którego stężenie w przeliczeniu na cyjanidyno 3-*O*-galaktozyd określono na poziomie 87 mg 100 g⁻¹ [Pawlowska i wsp. 2010]. W badaniach własnych stężenie 3-*O*-galaktozydu pelargonidyny wynosiło, w zależności od odmiany i przeliczając na różne antocyjany, od 26,2 (Juliusz) do 70,9 mg 100 g⁻¹ (Szafer) w przeliczeniu na 3-*O*-glukozyd cyjanidyny i od 20,90 (Juliusz) do 56,81 mg 100 g⁻¹ (Szafer) w przeliczeniu na 3-*O*-galaktozyd cyjanidyny. Badacze określali także różne proporcje między oznaczonymi antocyjanami. Seeram i wsp. [2002] oznaczając trzy antocyjany owoców derenia właściwego, uzyskali następujące udziały poszczególnych związków: 51% cy 3-gal, 34% pg 3-gal i 13% df 3-gal, natomiast Pawlowska i wsp. [2010] określili 74% pg 3-glu, 28% cy 3gal i 2% pg 3-rut w owocach derenia właściwego. W badaniach własnych w owocach większości odmian derenia dominował 3-*O*-galaktozyd pelargonidyny, którego było średnio od 48 do 78% w stosunku do pozostałych antocyjanów. Jedynie w owocach odmiany Raciborski było więcej 3-*O*-galaktozydu cyjanidyny (55%) niż 3-*O*-galaktozydu pelargonidyny (46%). Galaktozyd pelargonidyny dominuje także w owocach derenia japońskiego (*C. officinalis*), w którym stanowi niecałe 69% wszystkich antocyjanów [Vareed i wsp. 2006]. Związek ten był zidentyfikowany także w owocach innych gatunków derenia. Du i wsp. [1974a,b] oznaczyli galaktozyd pelargonidyny w owocach derenia kwiecistego (*C. florida*) i kanadyjskiego (*C. canadensis*). Z przeglądu danych literaturowych wynika, że oprócz owoców derenia nie ma opisanego surowca owocowego, w którym dominowałby 3-*O*-galaktozyd pelargonidyny. Występuje on, ale tylko w śladowych ilościach, w owocach aronii i żurawiny [Wu i wsp. 2004, Wu, Prior 2005]. Dlatego duża przewaga tego

związku w dereniu nad innymi antocyjanami, dochodząca do 78%, jest bardzo interesująca pod względem ewentualnego pozyskiwania tego antocyjanu jako wzorca, którego nie ma w dostępnych katalogach. Dodatkowo, obecność tak rzadko spotykanego antocyjanu daje możliwość sprawdzania autentyczności produktów dereniowych. Pozostałe galaktozydy występują także w innych gatunkach owoców, np. 3-*O*-galaktozyd cyjanidyny dominuje w aroinii, jagodzie kamczackiej czy brusznicy [Oszmiański, Sapis 1988, Palíková i wsp. 2008, Kähkönen i wsp. 2003], a 3-*O*-galaktozyd delfinidyny jest obecny w borówce, bażynie [Kähkönen i wsp. 2003, Koskela i wsp. 2010, Mazza, Miniati 2003]. Df 3-gal był identyfikowany w *Cornus suecica* [Slimestad, Andersen 1998], *Cornus officinalis* [Vareed i wsp. 2006], *Cornus alba* [Bjorøy i wsp. 2007] i *Cornus controversa* [Seeram i wsp. 2002], jednak w tym ostatnim gatunku badania Vareed'a i wsp. [2006] nie potwierdziły obecności tego związku.

Skład ilościowy i jakościowy antocyjanów decyduje o barwie owoców. Obiektywną metodą oceny barwy jest pomiar jej parametrów, np. w systemie CIE $_{lab}$. Wartości parametrów **barwy** owoców derenia polskich odmian uzyskane w badaniach własnych były zbliżone do wartości parametrów barwy owoców derenia właściwego badanego przez Tural i Koca [2008]. Wymienieni autorzy podali zakresy wartości parametru L^* od 10,8 do 19,9, parametru a^* od 6,3 do 15,6 i parametru b^* od 3,5 do 6,6. Parametry barwy derenia niektórych badanych odmian były porównywalne z parametrami barwy malin. Haffner i wsp. [2002] dla pięciu odmian malin podali wartości parametru L^* od 25,6 do 29,7, parametru a^* od 17,7 do 25,9 i parametru b^* od 6,7 do 10,4, co było porównywalne z wynikami własnymi otrzymanymi dla niektórych odmian derenia.

W owocach kwasy hydroksycynamonowe występują przeważnie jako estry glukozy lub kwasu chinowego, a kwasy hydroksybenzoesowe – glukozy [Macheix i wsp. 1990]. **Kwas galusowy** jest trihydroksylową pochodną, która uczestniczy w tworzeniu garbników hydrolizujących galotanoidów. Zarówno kwas galusowy, jak i galotanoidy były identyfikowane w owocach z rodziny *Cornaceae* [Okuda i wsp. 1984, Hatano i wsp. 1989a,b, 1990, Tian i wsp. 2000, Du i wsp. 2008, Liu i wsp. 2011, Cao i wsp. 2011]. Kwas galusowy we Fructus Corni zidentyfikowali Du i wsp. [2008], Lin i wsp. [2011], Liu i wsp. [2011] oraz Cao i wsp. [2011]. W owocach derenia właściwego kwas galusowy nie był oznaczany ani jakościowo, ani ilościowo*. Dotychczasowe doniesienia o obecności kwasu galusowego w *Cornus mas* dotyczą ich kwiatów i liści [Delaveau, Paris 1961, Leskovac i wsp. 2007, Šavikin i wsp. 2009]. W badaniach własnych, na podstawie analizy HPLC-ESI-MS, po raz pierwszy zidentyfikowano i oznaczono ilościowo w owocach derenia jadalnego odmian bolestraszyckich wolny kwas galusowy. Jego średnia zawartość w 10 odmianach derenia wynosiła 7,96 mg 100 g⁻¹. W wielu jagodach i owocach kwas ten występuje w formie wolnej i związanej jako galotanoidy [Häkkinen i wsp. 1999, Mattila, Kumpulainen 2002, Zadernowski i wsp. 2005, Mattila i wsp. 2006, Nowak 2006a, Fecka 2009, Fischer i wsp. 2011]. Kwas galusowy jest aktywny biologicznie i wykazuje właściwości przeciwbakteryjne [Chanwitheesuk i wsp. 2007, Silva i wsp. 2010] oraz przeciwgrzybiczne i przeciwzapalne [Chanwitheesuk i wsp. 2007]. Ważną cechą tego związku jest hamowanie degradacji insuliny [Kahlmünzer 2007]. Dlatego jego obecność, w formie wolnej i związanej, w owocach derenia właściwego wydaje się bardzo atrakcyjna z punktu widzenia zdrowotnego.

* Już po złożeniu niniejszej pracy w wydawnictwie ukazało się doniesienie Sosnowskiej i wsp. [2012] dotyczące oznaczenia w owocach derenia ukraińskich odmian kwasu galusowego metodą HPLC.

Kwas elagowy oraz elagotanoidy były oznaczane w *Cornus officinalis* [Okuda i wsp. 1984, Hatano i wsp. 1989a,b, 1990], w kwiatach i liściach *Cornus mas* [Leskovac i wsp. 2007, Šavikin i wsp. 2009], natomiast nie ma doniesień o jego obecności w owocach *Cornus mas*. W badaniach własnych, na podstawie analizy HPLC-ESI-MS, po raz pierwszy zidentyfikowano wolny kwas elagowy w owocach derenia jadalnego. Bogatym źródłem kwasu elagowego wolnego i związanego są truskawki, poziomki, maliny, jeżyny, róże owocowe, granaty [Mattila, Kumpulainen 2002, Skupień, Oszmiański 2004, Da Silva Pinto i wsp. 2007, 2008, Nowak 2006b, Hager i wsp. 2008, Fecka 2009, Gasperotti i wsp. 2010, Fischer i wsp. 2011]. Cordeunsi i wsp. [2005] oraz Koponen i wsp. [2007] oznaczyli zawartość wolnego kwasu elagowego w truskawkach, w zależności od odmiany i roku zbioru, na poziomie 0,7–4,3 mg 100 g⁻¹, a w malinach – 3,7–4,7 mg 100 g⁻¹. Według Nowak [2006b] w różnych gatunkach róży jest go w formie wolnej od 10,1 do 63,1 mg 100 g⁻¹ s.m. W owocach derenia jadalnego, według badań własnych, wolnego kwasu elagowego było średnio 8,0 mg 100 g⁻¹. Wielu autorów [Osawa i wsp. 1987, Parr, Bolwell 2000, Tomás-Barberán, Clifford 2000] podaje, że kwas elagowy wykazuje dużą aktywność biologiczną.

Pochodne **kwasów hydroksycynamonowych** w badaniach własnych były identyfikowane przez porównanie ich widm UV-Vis i mas z danymi literaturowymi [Fang i wsp. 2002, Määttä i wsp. 2003, Clifford i wsp. 2003, Anttonen i wsp. 2006, Sandell i wsp. 2009]. Według danych wymienionych autorów **kawoiloheksozyd** i **p-kumaroiloheksozyd** miały jony [M-H]⁻ w jonizacji ujemnej przy *m/z* odpowiednio 341 i 325, a jony [M+Na]⁺ w jonizacji dodatniej przy *m/z* odpowiednio 365 i 349, co było zgodne z badaniami własnymi. **Kwas p-kumaroilochinowy** występuje w formie różnych izomerów 3-, 4- i 5-*O-p* kumaroilochinowych, których jony [M-H]⁻ przy *m/z* 337 charakteryzują się różnym czasem retencji i różną fragmentacją MS² przy *m/z* odpowiednio 163, 173 i 191 [Clifford i wsp. 2003, Marks i wsp. 2007]. Kwas 5-*O-p*-kumaroilochinowy ma najdłuższy czas retencji i główny jon po fragmentacji przy *m/z* 191, co pokrywało się z wynikami własnymi. Związek ten wcześniej był badany w ekstraktach z ziaren kawy [Clifford i wsp. 2003, Mullen i wsp. 2010] czy cydrach [Marks i wsp. 2007]. W badaniach Määttä i wsp. [2003] oraz Anttonen i Karjalainen [2006], a także własnych zaobserwowano batochromowe przesunięcie dla pochodnej kwasu *p*-kumarowego w porównaniu z aglikonem jej odpowiednika.

Według Pawlowskiej i wsp. [2010] wśród **fawonoli** owoców derenia są obecne aromadendryny 7-glukozyd oraz ksylozyd, rutynozyd, ramnozyd, galaktozyd, glukozyd i glukuronid kwercetyny, a także galaktozyd kemferolu, co oprócz ramnozydu zidentyfikowano również w owocach derenia badanych w niniejszej pracy. W innych gatunkach *Corus* są także obecne flawonole. Przykładowo, pochodne kemferolu i myricetyny były analizowane w owocach *Cornus kousa* [Vareed i wsp. 2007], a pochodne kwercetyny – w *Corni Fructus* [Lin i wsp. 2011]. W wielu gatunkach owoców znajdują się związki z grupy flawonoli [Häkkinen i wsp. 1999]. Najczęściej są to pochodne kwercetyny, moryny i kemferolu, natomiast bardzo rzadko spotyka się w składzie owoców pochodną aromadendryny, należącą do dihydroflawonoli. Związek ten, podobnie jak irydoidy, może być wskaźnikiem fałszowania produktów dereniowych.

Według doniesień literaturowych w skład cukrów prostych owoców derenia właściwego wchodzi **glukoza** i **fruktoza** [Bieniek i wsp. 2001, Doleżal i wsp. 2001, Tarko i wsp. 2010a]. W niniejszej pracy, oprócz dominujących heksoz (glukozy i fruktozy), po raz pierwszy w owocach derenia zidentyfikowano i oznaczono ksylozę. Średnia zawartość pentozy w owocach derenia odmian bolestraszyckich wynosiła od 0,21 do 0,34%, natomiast glukozy

– od 4,04 do 5,50%, a fruktozy – od 2,55 do 3,04%. Otrzymane wyniki zawartości heksoz były zgodne z wynikami podanymi przez innych autorów. Doleżał i wsp. [2001] w owocach derenia oznaczyli 4,52% glukozy i 3,91% fruktozy, natomiast Tarko i wsp. [2010a] – 5,39% glukozy i 3,69% fruktozy. W innych owocach, np. w czereśniach, w zależności od odmiany, jest 6,2–12,2% glukozy i 5,1–10,1% fruktozy [Usenik i wsp. 2008], a w truskawkach – 1,6–2,8% glukozy i 2,0–3,3% fruktozy [Sturm i wsp. 2003]. Dane literaturowe wskazują na różny udział procentowy glukozy i fruktozy w owocach derenia, gdyż Bieniek i wsp. [2001] podają równe ich stężenia, zaś Doleżał i wsp. [2001] oraz Tarko i wsp. [2010a] wskazują na większy udział glukozy niż fruktozy, co zostało stwierdzone także w badaniach własnych. W różnych gatunkach owoców zawartość cukrów prostych jest różna, podobnie jak proporcje między nimi. W badaniach surowców często podaje się ilościowy stosunek glukozy do fruktozy, który w przypadku owoców ziarnkowych przeciętnie wynosi 1:2 [Pijanowski 1973] a jagodowych i pestkowych – 1:0,5. Pod tym względem owoce derenia wykazują podobieństwo do innych owoców pestkowych.

Owoce derenia właściwego należą do surowców zasobnych w **kwasy organiczne** [Brindza i wsp. 2007, Guleryuz i wsp. 1998, Pirlak i wsp. 2003], jednakże ich poziom zależy nie tylko od stopnia dojrzałości i warunków klimatycznych, ale także od cech odmianowych. Doleżał i wsp. [2001] zidentyfikowali cztery kwasy w owocach derenia właściwego: **jabłkowy, chinowy, szczawiowy i cytrynowy**. Według powyższych autorów dwa pierwsze kwasy są dominujące. Ich zawartość w owocach derenia według cytowanych autorów kształtowała się na poziomie odpowiednio 2,709 i 0,999 g 100 g⁻¹. Stężenie kwasu szczawiowego i cytrynowego było około 40 razy mniejsze niż kwasu jabłkowego i wynosiło odpowiednio 0,068 i 0,057 g 100 g⁻¹ [Doleżał i wsp. 2001]. Inne wyniki w oznaczaniu kwasów organicznych w owocach derenia otrzymali Bieniek i wsp. [2001], którzy zidentyfikowali kwas jabłkowy, alfa-ketoglutaryny, szczawiowy, cytrynowy w ilościach odpowiednio 0,043, 0,018, 0,014 i 0,105 g 100 g⁻¹ sm. Wyniki otrzymane w badaniach własnych są zgodne z wynikami Doleżał i wsp. [2001], natomiast nie pokrywają się z wynikami Bieńka i wsp. [2001]. Przyczyną jakościowych i ilościowych rozbieżności był prawdopodobnie surowiec (inny ekotyp), który może wykazywać duże zróżnicowanie pod względem składu chemicznego. Kolejną przyczyną mogła być metoda oznaczeń. Bieniek i wsp. [2001] zastosowali metodę chromatografii gazowej, natomiast w badaniach własnych wykorzystano chromatografię cieczową. Kwas jabłkowy występuje w dużych ilościach w owocach ziarnkowych i pestkowych. Najwięcej jest go w jabłkach, w których w zależności od odmiany stanowi od 70 do 100% kwasowości ogólnej. Spośród owoców pestkowych duże ilości kwasu jabłkowego zawierają wiśnie, w których 60% całkowitej kwasowości ogólnej przypada na ten kwas. W owocach jagodowych kwasu jabłkowego nie ma lub występuje w śladowych ilościach, natomiast dominuje w nich kwas cytrynowy.

W badaniach własnych po raz pierwszy zidentyfikowano w owocach derenia **kwas winowy i szikimowy**, w ilościach odpowiednio 4,60–11,72 i 1,58–2,20 mg 100 g⁻¹. Kwas winowy występuje głównie w winogronach, w których stanowi 40% kwasowości ogólnej. Spośród krajowych owoców np. borówki, agrest i porzeczki zawierają po 2% tego kwasu w stosunku do pozostałych występujących w tych surowcach kwasów. Kwas chinowy znajduje się w wielu owocach, takich jak żurawina, borówki, pigwa, aronia, berberys, tarnina czy rokitnik [Silva i wsp. 2002, Doleżał i wsp. 2001, Pijanowski, 1973, Jensen i wsp. 2002]. Najwięcej kwasu chinowego jest w żurawinie, w owocach której około połowa kwasowości przypada na ten kwas [Pijanowski, 1973]. Kwas szikimowy, w dużo mniejszych ilościach,

występuje razem z kwasem chinowym, np. w owocach pigwy czy w żurawinie [Silva i wsp. 2002, Jensen i wsp. 2002].

Całkowita zawartość **składników mineralnych**, według innych autorów [Doleżał i wsp. 2001, Wnękowa 1978] badających owoce derenia właściwego, wynosi około 0,8%, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi w niniejszej pracy. Jednakże, jak wynika z danych otrzymanych w niniejszej pracy, poziom tych składników w dereniu zależy zarówno od odmiany owoców, jak i od roku ich zbioru. W owocach najczęściej jest od 0,5 do 1% składników mineralnych. Wysoką zawartością związków mineralnych charakteryzują się czarne porzeczkki (ok. 1%), tarnina (1,5%) czy owoce dzikiej róży (4,1%) zaś niską – borówki (0,2%) [Doleżał i wsp. 2001, Pijanowski 1973, Wnękowa 1978]. Owoce derenia właściwego w porównaniu z tymi danymi zawierają duże ilości związków mineralnych, analogiczne do owoców porzeczkki. Zawartość poszczególnych związków mineralnych była badana w owocach tureckich i czeskich ekotypów derenia [Doleżał i wsp. 2001, Ayar i wsp. 2006, Hamurcu i wsp. 2010], a także w sokach dereniowych polskich ekotypów [Krośniak i wsp. 2010]. Wyniki tych badań są zróżnicowane, co prawdopodobnie wynika z różnicy w badanym surowcu, gdyż na stężenie związków mineralnych w surowcu może wpływać wiele czynników, takich jak rodzaj gleby, nawożenie czy warunki pogodowe w okresie wegetacji. Według Doleżał i wsp. [2006] oraz badań własnych w owocach derenia dominuje potas, który stanowił 80% wszystkich oznaczonych związków mineralnych. Duże stężenie potasu oznaczono w brzoskwiniach (1890 mg 100 g⁻¹ sm), porzeczkach (1800–1910 mg 100 g⁻¹ sm), truskawkach (1550 mg 100 g⁻¹ sm) czy malinach (1300 mg 100 g⁻¹ sm) [Ekholm i wsp. 2007]. Owoce derenia odmiany Szafer badane w niniejszej pracy można zatem porównać pod względem zawartości potasu do truskawek. Spośród pozostałych związków mineralnych badanych przez Doleżał i wsp. [2001] w owocach derenia w dużych ilościach występowały wapń, fosfor i sód, co zostało potwierdzone w badaniach własnych.

Owoce są dobrym źródłem **witaminy C**, gdyż w zależności od gatunku zawierają jej do około 200 mg 100 g⁻¹. W najpopularniejszych owocach występujących w Polsce jej zawartość mieści się w przedziale od około 10 mg 100 g⁻¹ w jabłkach do 180 i 260 mg 100 g⁻¹ w czerwonych i czarnych porzeczkach [Kunachowicz i wsp. 2006, Zadernowski, Oszmiański 1994]. Owoce derenia właściwego na tle innych owoców, zwłaszcza pestkowych, wyróżniają się wysoką zawartością tej witaminy. Na przykład w wiśniach i czereśniach jej udział nie przekracza 30 mg 100 g⁻¹, w śliwkach i morelach – 15 mg 100 g⁻¹ [Zadernowski, Oszmiański 1994]. Przeciętna zawartość witaminy C w owocach derenia wynosi od 50 do 100 mg 100 g⁻¹ [Guletyuz i wsp. 1998, Pantelidis i wsp. 2007]. Jednakże są odmiany wyjątkowo zasobne w tę witaminę, w których jej stężenie dochodzi nawet do 200 mg 100 g⁻¹ [Klimenko 2004], dlatego można traktować ten surowiec jako bogate źródło **witaminy C**. Zawartość witaminy C w dereniu była oznaczana przez wielu autorów metodą miareczkową. Nie ma doniesień o stężeniu kwasu L-askorbinowego w owocach derenia określonego metodą chromatografii cieczowej. W badaniach własnych oznaczono po raz pierwszy kwas L-askorbinowy w tym surowcu metodą HPLC. Otrzymane w pracy wyniki zawartości tego kwasu w badanych odmianach uprawianych w warunkach klimatycznych Polski są porównywalne z wynikami zawartości witaminy C prezentowanymi przez wielu autorów w pracach dotyczących owoców derenia rosnących na terenach innych krajów. Demir i Kalyoncu [2003] podają zawartość tej witaminy w tureckich typach derenia od 48,4 do 73,1 mg 100 g⁻¹. Wyniki uzyskane przez innych autorów tureckich [Gülyeryüz i wsp. 1998, Pirlak i wsp. 2003, Erçysly 2004] mieściły się w szerszych zakresach – od 35,6 do 106,3 mg 100 g⁻¹ i od 36 do

122 mg 100 g⁻¹. Brindza [2007] w owocach słowackich dereni oznaczył zawartość witaminy C od 16,4 do 38,5 mg 100 g⁻¹. Wysokie wyniki zawartości witaminy C w dereniu prezentuje Klimenko [2004, 2007]. Autorka podaje stężenia witaminy C w owocach ukraińskich odmian w zakresie od 101 (odmiana Wawilowiec) do 193 mg 100 g⁻¹ (odmiana Siemen).

Wyniki zawartości **polifenoli ogółem** w owocach derenia polskich odmian, uzyskane w badaniach własnych, są porównywalne z danymi literaturowymi, w tym także ze wcześniejszymi wynikami autorki [Kucharska i wsp. 2011b]. Dragović-Uzelac i wsp. [2007] w dereniach chorwackich oznaczyli od 209,5 do 305,5 mg 100 g⁻¹ polifenoli. Tural i Koca [2008] w dereniach tureckich podają stężenie polifenoli od 281 do 579 mg 100 g⁻¹, a Marina i wsp. [2005] w dereniach bułgarskich – 432 mg 100 g⁻¹. Większy zakres zawartości polifenoli w dereniach znanych czeskich, słowackich, ukraińskich i austriackich odmian oznaczyli Rop i wsp. [2010]. Wymienieni autorzy podają stężenie polifenoli od 261 mg 100 g⁻¹ w owocach słowackiej odmiany Devin do 811 mg 100 g⁻¹ w owocach ukraińskiej odmiany Vydubieckij. Autorzy badający różne odmiany, ekotypy i genotypy derenia właściwego otrzymywali także szerokie zakresy zawartości polifenoli.

Wielu autorów badających owoce derenia właściwego potwierdza ich wysoką **aktywność przeciwutleniającą**, jednakże poziom tej aktywności uzależniony jest w dużym stopniu od odmiany. Według Tural i Koca [2008] aktywność owoców dereni rosnących w Turcji wynosiła od 16,21 do 94, 43 mM g⁻¹ (FRAP) i od 0,29 do 0,69 mg ml⁻¹ (IC₅₀). Wybrane odmiany ukraińskie, czeskie, słowackie i austriackie badane przez Rop i wsp. [2010] charakteryzowały się aktywnością na poziomie 3,30–9,54 g AAE kg⁻¹ ś.m. (DPPH) i 3,65–10,28 g AAE kg⁻¹ ś.m. (ABTS). Dragović-Uzelac i wsp. [2007] w owocach dwóch odmian chorwackich oznaczyli potencjał przeciwutleniający na poziomie 33,41–39,89 mM T kg⁻¹ (DPPH), 29,48–36,51 mM T kg⁻¹ (ABTS) i 119,16–175,91 mM T kg⁻¹ (ORAC), a Pantelidis [2007] w owocach greckich – na poziomie 83,9 μmol AAE g⁻¹ s.m. Derenie rosnące w warunkach polskich były analizowane przez Gasika i Mitek [2008], którzy określili ich aktywność jako TEAC na poziomie 35–60 μM T g⁻¹, co było porównywalne z wynikami badań własnych i wcześniejszych autorki [Kucharska i wsp. 2011]. Jak wynika z przedstawionych danych owoce derenia, w porównaniu z innymi owocami, wykazują wysoką aktywność przeciwutleniającą. Przykładowo, owoce dziko rosnące wykazują aktywność na poziomie 5,33 μM T g⁻¹ (tarnina) – 38,75 μM T g⁻¹ (dzika róża) [Jabłońska-Ryś i wsp. 2009]. Wysoki potencjał przeciwutleniający owoców derenia właściwego wynika prawdopodobnie z dużej zawartości związków z grupy polifenoli, ale także aktywnych biologicznie irydoidów. W badaniach własnych wysoką korelację odnotowano między polifenolami a aktywnością wobec ABTS ($r=0,87$) i DPPH ($r=0,76$), natomiast nie stwierdzono korelacji między zawartością kwasu L-askorbinowego a aktywnością, co zaobserwowali także inni autorzy [Rop i wsp. 2010] badający owoce derenia właściwego.

W destylacie z owoców derenia zidentyfikowano metodą GC-MS dwadzieścia **lotnych związków**. Doležal i wsp. [2001] zidentyfikowali tylko 5 związków aromatycznych w owocach derenia właściwego. Dominującym związkiem, w większości badanych próbek, był diterpen kaur-16-en. Wyjątek stanowiły odmiany Szafer i Słowianin, w których kaur-16-enu było ok. 4 razy mniej niż (Z)-3-heksenolu. Bardzo wysoki próg wyczuwalności kaur-16-enu świadczy jednak o znikomym udziale tego składnika w tworzeniu aromatu owocu. Obecność kaur-16-enu w owocach derenia właściwego potwierdzili również Doležal i wsp. [2001], którzy oznaczyli go, jako związek dominujący w owocach derenia. Wymienieni autorzy nie zidentyfikowali w owocach derenia (Z)-3-heksenolu.

Zawartość **frakcji tłuszczowej** pestek i miąższu dereni odmian bolestraszyckich wynosiła odpowiednio 1,7–3,6% i 0,32–0,72%. Zbliżone udziały frakcji tłuszczowej uzyskali Brindza i wsp. [2007] w słowackich odmianach i Doleżał i wsp. [2001] w czeskich ekotypach. Frakcji tłuszczowej w dereniu, w porównaniu z innymi gatunkami owoców, w szczególności owoców jagodowych, nie jest dużo. Przykładowo, w nasionach czarnej porzeczki i malin zawartość frakcji tłuszczowej wynosi od 16 do 23%, a w nasionach borówki czarnej – nawet do 30% [Johansson i wsp. 1997, Goffman, Galletti 2001]. Jednak ciekawy jest skład oleju z pestek derenia. Olej z pestek derenia odmian bolestraszyckich zawierał około 90% kwasów nienasyconych, w skład których wchodziły kwas linolowy, oleinowy, stearynowy, palmitynowy i linolenowy. Zbliżony układ kwasów tłuszczowych podają inni autorzy [Doleżał i wsp. 2001, Brindza i wsp. 2007], jednakże olej z pestek polskich odmian dereni zawierał więcej kwasu linolowego (śr. 73%) niż olej z pestek słowackich odmian (67,3%) [Brindza i wsp. 2009] i czeskich ekotypów (67,15%) [Doleżał i wsp. 2001]. W skład kwasów tłuszczowych oleju z pestek jadalnych owoców wchodzi zwykle kwasy linolowy, linolenowy, oleinowy i palmitynowy [Johansson 1997, Bushman i wsp. 2004].

5.2. Związki aktywne w produktach dereniowych

5.2.1. Dżemy dereniowe

Zawartość **antocyjanów** w dżemach z owoców kolorowych mieści się w szerokich granicach i zależy od wielu czynników, takich jak gatunek, odmiana, stan dojrzałości owoców podczas ich zbioru i wzrostu, norma zużycia surowca i cukru oraz warunki przetwarzania i przechowywania. Na wynik wpływa także zastosowana metoda oznaczania czerwonych barwników. Otrzymane w trakcie badań dżemy dereniowe, w zależności od użytej odmiany, zawierały od 7,37 do 45,42 mg 100 g⁻¹ całkowitej ilości antocyjanów oznaczonych metodą HPLC. Według Garcia-Viguera i wsp. [1997] 100 g dżemu truskawkowego zawierało od 0,4 do 2,4 mg antocyjanów, natomiast według innych autorów [Kalisz i wsp. 2004, Wojdyło i wsp. 2008, Patras i wsp. 2009] znacznie więcej, tj. od 16,4 do 31,2 mg. Stężenie antocyjanów w dżemach malinowych mieści się w zakresie od 0,14 do 30,40 mg 100 g⁻¹ [Garcia-Viguera i wsp. 1997, Kim i Padilla-Zakour, 2004], wiśniowych od 5,4 do 9,6 mg 100 g⁻¹, borówkowych – od 18,0 do 21,7 mg 100 g⁻¹, a jeżynowych – od 0,2 do 26,6 mg 100 g⁻¹ [Kim i Padilla-Zakour, 2004]. Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że dżemy dereniowe zawierają znaczne ilości antocyjanów, jednak ich poziom w dużym stopniu zależy od użytej do produkcji odmiany owoców.

Poszczególne **związki antocyjanowe** owoców są w różnym stopniu podatne na degradację podczas produkcji i przechowywania. Dynamika przemian tych związków zależy między innymi od temperatury procesów i operacji jednostkowych. Podczas przetwarzania owoców derenia zaobserwowano dużą ich stabilność, co może wynikać z kwaśnego środowiska, jak i ochronnego działania innych związków na antocyjany. Istotne straty czerwonych barwników nastąpiły w wyniku sześciomiesięcznego przechowywania dżemów. Wielkość tych strat zależała od temperatury składowania produktów. Obniżenie temperatury przechowywania dżemów dereniowych z 30 do 4°C spowodowało zmniejszenie strat antocyjanów z 93–98% do 11–36%. Otrzymane wyniki są zgodne z obserwacjami innych autorów badających straty tych barwników podczas przechowywania dżemów truskawkowych [Garcia-

-Viguera i wsp. 1998, Gimenez i wsp. 2001, Patras i wsp. 2009] i z owoców borówki wysokiej [Ścibisz, Mitek 2006] w różnych warunkach temperaturowych.

W dżemach dereniowych, w zależności od użytej do produkcji odmiany, oznaczono od 3,3 do 22,1 mg 100 g⁻¹ wolnego **kwasu elagowego**. Według Da Silva Pinto i wsp. [2007] dżemy truskawkowe zawierają od 0,36 do 2,9 mg 100 g⁻¹ kwasu elagowego w formie wolnej. Podobne ilości tego kwasu oznaczono w dżemie malinowym [Amakura i wsp. 2000, Koponen i wsp. 2007] i ponad 10 razy więcej w dżemie jeżynowym [Amakura i wsp. 2000]. W truskawkach, malinach czy jeżynach kwas elagowy mieści się głównie w nasionach (orzyszach). Owoce derenia nie zawierają takich nasion, tylko jedną pestkę, która w przypadku produkcji dżemu jest usuwana, w związku z czym kwas elagowy wolny i związany w formie elagotanoidów pochodzi z miąższu owoców. Autorzy wielu prac [Amakura i wsp. 2000, Zafrilla i wsp. 2001, Da Silva Pinto i wsp. 2007] wskazują, że podczas produkcji i przechowywania ilość wolnego kwasu elagowego w produktach zmienia się w wyniku przemian elagotanoidów, tj. degradacji i/lub depolimeryzacji [Hager i wsp. 2010]. Autorzy [Hakkinen i wsp. 2000, Da Silva Pinto i wsp. 2007] wskazują, że wzrost zawartości kwasu elagowego jest związany z uwalnianiem z elagotanoidów kwasu heksahydroksydifenolowego (HHDP), który przekształca się w kwas elagowy i w ten sposób zwiększa się biodostępność tego związku w dżemach. Wolny kwas elagowy może działać jako przeciwutleniacz przez swoją zdolność do chelatowania metali i możliwość reakcji z wolnymi rodnikami [Osawa i wsp. 1987]. Przewodzone także badania inhibicji peroksydacji lipidów przez kwas elagowy [Osawa i wsp. 1987]. Wielu autorów [Parr, Bolwell 2000, Tomás-Barberán, Clifford 2000] wskazuje także na możliwy efekt przeciwmutageny i przeciwnowotworowy kwasu elagowego. W niniejszych badaniach zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury przechowywania zwiększyła się ilość wolnego kwasu elagowego, czyli szybciej następowała hydroliza wiązań estrowych elagotanoidów. Jest to zgodne z wynikami badań innych autorów [Hakkinen i wsp. 2000, Zafrilla i wsp. 2001]. Zafrilla i wsp. [2001] badali zawartość wolnego i związanego kwasu elagowego w dżemach malinowych podczas ich przechowywania w temperaturze 20°C. Wymienieni autorzy zaobserwowali wzrost stężenia wolnego kwasu elagowego i jednocześnie obniżenie całkowitego stężenia wolnego i związanego kwasu w dżemie przechowywanym. Hakkinen i wsp. [2000] natomiast podczas 9 miesięcy przechowywania dżemów truskawkowych w niskich temperaturach (-20°C i +4°C) nie odnotowali istotnych zmian stężenia kwasu elagowego.

Zawartość **kwasu galusowego** w dżemach dereniowych, w zależności od użytej do produkcji odmiany owoców mieściła się w zakresie 0,46–3,62 mg 100 g⁻¹. Nieznacznie wyższe wartości (0,78–6,05 mg 100 g⁻¹) uzyskali inni autorzy [Silva i wsp. 2000] w dżemach z pigwy.

W dżemach z derenia oznaczono **p-kumaroiloheksozyd** i **kwas chlorogenowy** w ilościach odpowiednio 1,6–3,9 i 0,64–1,64 mg 100 g⁻¹ produktu. Stężenia tych związków zależały istotnie od odmiany owoców derenia, z których były przygotowywane dżemy. Silva i wsp. [2000] w handlowych dżemach z pigwy oznaczyli więcej kwasu chlorogenowego (0,60–10,06 mg 100 g⁻¹) niż w niniejszej pracy w dżemach dereniowych, co wynika z różnej zasobności surowców w ten związek. Tomas-Lorente i wsp. [1992] oznaczyli obecność kwasu chlorogenowego w dżemach morelowym, brzoskwiniowym, śliwkowym i jabłkowym, a Howard i wsp. [2010] – w dżemie jagodowym. W tym ostatnim autorzy ustalili 65–69 mg kwasu chlorogenowego w przeliczeniu na 100 g owoców. Poziom tego kwasu podczas

przechowywania dżemów był zmienny w czasie (obniżał się wraz z czasem przechowywania), ale nie zmieniał się w zależności od temperatury.

Z grupy **flawonoli** w dżemach dereniowych oznaczono pochodne kwercetyny (0,92–2,21 mg 100 g⁻¹) i kemferolu (1,42–3,14 mg 100 g⁻¹), których ilości zależały w dużym stopniu od odmiany owoców derenia użytych do sporządzenia dżemów. Garcia-Viguera i wsp. [1998] także wskazują na różnice w zawartości pochodnej kwercetyny w dżemach malinowych, w zależności od odmiany. Wymienieni autorzy określili zawartość tego flawonoidu w dżemie z odmiany Heritage 2-krotnie wyższą niż w dżemie z odmiany Zeva. Inni autorzy [Da Silva Pinto i wsp. 2007] w handlowych dżemach truskawkowych oznaczyli zawartość 3-*O*-glikozydu kwercetyny i 3-*O*-glikozydu kemferolu w zakresach odpowiednio 0,14–1,20 mg 100 g⁻¹ i 0,38–1,05 mg 100 g⁻¹. Z przedstawionych danych wynika, że w dżemach dereniowych było około dwa razy więcej pochodnych kwercetyny i kemferolu niż w dżemach truskawkowych. Podczas przechowywania dżemów dereniowych istotnie obniżała się zawartość glikozydów flawonoli. Inne wyniki otrzymali Hakkinen i wsp. [2000] oraz Howard i wsp. [2010], którzy odnotowali dużą stabilność flawonoli (całkowita ilość flawonoli lub stężenie aglikonów po hydrolizie glikozydów) podczas przechowywania dżemów truskawkowych (9 miesięcy w -20°C lub +5°C) i jagodowych (6 miesięcy w +4°C lub +25°C). Ta różnica może wynikać z faktu, że we wspomnianych badaniach dżemy truskawkowe były przechowywane w łagodniejszych warunkach niż dereniowe, a dżemy jagodowe charakteryzowały się stabilniejszymi związkami z tej grupy.

Po raz pierwszy oznaczono stężenie **kwasu loganowego i kornuzydu** w dżemach dereniowych. Zawartość tych związków może być dobrym wskaźnikiem zafałszowania dżemów dereniowych, gdyż nie ma doniesień o zawartości tego związku w innych gatunkach owoców wykorzystywanych do produkcji dżemów. W dostępnej literaturze brak jest danych dotyczących zawartości irydoidów w dżemach.

Dżemy są produktami wytwarzanymi w wyniku silnej obróbki termicznej i zwykle przeznaczone do długotrwałego przechowywania. Procesy te mogą prowadzić do karmelizacji oraz reakcji Maillarda, a w konsekwencji do powstawania różnych ilości hydroksymetylofurfuralu. Zawartość **HMF** w dżemach zależy od temperatury i czasu produkcji oraz przechowywania. Im wyższa jest temperatura i czas tych procesów, tym większe jest stężenie HMF [Rada-Mendoza i wsp. 2004], dlatego według wymienionych autorów jest to dobry wskaźnik nadmiernego ogrzewania podczas produkcji i nieodpowiednich warunków przechowywania. Zawartość HMF w dżemach dereniowych wynosiła od 0,28 do 0,55 mg 100 g⁻¹. Inni autorzy [Rada-Mendoza i wsp. 2002, Rada-Mendoza i wsp. 2004, Kim, Padilla-Zakour 2004, Vorlova i wsp. 2006, Howard i wsp. 2010, Cendrowski i wsp. 2011, Teixidó i wsp. 2011] oznaczyli w dżemach z różnych gatunków owoców porównywalne lub większe stężenia tego związku, w zakresie 0,27–16,10 mg 100 g⁻¹. Ilość HMF w dżemach zależy, oprócz warunków obróbki termicznej, także i od surowca, natomiast według Rada-Mendoza i wsp. [2002] nie zależy od pH, zawartości cukru i suchej masy. Podczas przechowywania dżemów następują przemiany, w wyniku których zmienia się stężenie HMF. Rada-Mendoza i wsp. [2004] zaobserwowali większe ilości HMF w dżemach przechowywanych w temperaturze 35°C niż w 20°C i im dłuższy był czas przechowywania, tym więcej było HMF. Stężenie HMF w dżemie brzoskwinowym sporządzonym w warunkach laboratoryjnych (30 min gotowania) po 5 i 12 miesiącach przechowywania w 20°C wzrosło odpowiednio 3-krotnie i 4-krotnie, a w 35°C odpowiednio – 30-krotnie i 162-krotnie [Rada-Mendoza i wsp. 2004]. W dżemach dereniowych badanych w niniejszej pracy (30 min gotowania) po

6 miesiącach przechowywania w temperaturze 30°C odnotowano w minimalnym przypadku 1,5-krotny (dżem z odmiany Florianka) i w maksymalnym 3-krotny (dżem z odmiany Podolski) wzrost zawartości HMF w porównaniu z próbką kontrolną. Wielu autorów określa HMF jako wskaźnik obniżenia jakości produktów nadmiernie ogrzewanych i/lub niewłaściwie przechowywanych [Rada-Mendoza i wsp. 2002, 2004, Cendrowski i wsp. 2011]. Zagadnienia dotyczące wpływu produktów reakcji Maillarda na organizm nie są jednak do końca wyjaśnione, gdyż przykładowo Yilmaz i Toledo [2005] wskazują na silne zdolności przeciwutleniające produktów tych reakcji.

Zawartość **polifenoli** w dżemach dereniowych wynosiła od 144,8 do 243 mg 100 g⁻¹. Na tę zawartość miało wpływ stężenie związków z grupy antocyjanów, flawonoli, kwasów fenolowych, tanin, irydowidów zawartych w przetworzonych owocach derenia. Amakura i wsp. [2000] zaobserwowali, że na zawartość polifenoli w dżemach z różnych owoców nie wpływają znacząco proces i kwasowa hydroliza próbek zawierających związki czynne w formie związanej, tylko gatunek owoców, z których są przygotowane dżemy. Zawartość polifenoli ogółem w dżemach z truskawek wynosi od 58 do 148 mg 100 g⁻¹ [Kalisz i wsp. 2004, Da Silvo Pinto i wsp. 2007], w dżemach z różnych odmian wiśni od 133 do 200 mg 100 g⁻¹, w dżemie ze śliwek – 141–144 mg 100 g⁻¹, w dżemie z malin 219 mg 100 g⁻¹ [Kim i wsp. 2004]. Podczas przechowywania dżemów dereniowych ilość polifenoli ogółem obniżyła się. Jednak stabilność polifenoli w próbkach składowanych w różnych temperaturach była zróżnicowana. Im wyższa była temperatura przechowywania, tym mniej było polifenoli w dżemach dereniowych. Stężenie polifenoli zawartych w dżemach podczas przechowywania badali także inni autorzy [Patras i wsp. 2009, Rababah i wsp. 2010], którzy zaobserwowali różną ich stabilność, szczególnie w produktach truskawkowych. Patras i wsp. [2009] odnotowali duże straty polifenoli (17,6–36,8%) w dżemach truskawkowych w trakcie krótkiego czasu ich przechowywania (28 dni) w 4 i 15°C. Rababah i wsp. [2010] wykazali istotne różnice w zawartości polifenoli po 5 miesiącach przechowywania w 25°C tylko w dżemach z moreli, fig i pomarańczy, natomiast nie odnotowali istotnych różnic w poziomie polifenoli w dżemach z truskawek i wiśni.

Wielu autorów [Silva i wsp. 2000, 2004, Patras i wsp. 2009, Rababah i wsp. 2010] wskazuje na dużą korelację między zawartością polifenoli ogółem a aktywnością przeciwutleniającą. Amakura i wsp. [2000] uważają jednak, że korelacja między polifenolami ogółem a aktywnością zależy od składu jakościowego związków wchodzących w skład owoców, z których sporządzane są dżemy. W badaniach Amakury i wsp. [2000] wysoką korelacją między polifenolami a aktywnością ($R=0,95$ i $0,97$) charakteryzowały się dżemy z czarnej porzeczki i jeżyny, stosunkowo dobrą korelacją ($R=0,57$, $0,64$ i $0,72$) – dżemy z borówki, malin, żurawiny, a niską korelacją ($R=0,30$) – dżem z truskawek. Wymienieni autorzy wyjaśniają, że udział w aktywności przeciwutleniającej mają wybrane związki spośród polifenoli, które są oznaczane z odczynnikiem Folina. Amakura i wsp. [2000] za Hatano i wsp. [1989, 1997] podkreślają, że aktywność zmiatania rodników polifenoli zależy w dużej mierze od ilości i pozycji (orto) grup hydroksylowych w związku fenolowym. W dżemach dereniowych odnotowano wysoką korelację między zawartością polifenoli ogółem a aktywnością przeciwutleniającą mierzoną różnymi metodami DPPH ($r=0,94$), FRAP ($r=0,94$) i ABTS ($r=0,98$).

Dżemy dereniowe charakteryzowały się ładną, ale o różnej intensywności, czerwoną **barwą**, co zależało od zawartości antocyjanów w owocach odmian derenia wybranych do przetwarzania. Pod względem jasności ($L^*=28,9$ – $34,6$) dżemy dereniowe były podobne

do dżemów malinowych ($L^*=32,7-37,4$) [Garcia-Viguera i wsp. 1998] i truskawkowych ($L^*=33,2,9-36,3$) [Wojdyło i wsp. 2008], chociaż inni autorzy podają niższe wartości parametru L^* dla dżemów truskawkowych – 18,3 [Patras i wsp. 2009] i w zależności od odmiany – od 13 do 16,5 [Wichlund i wsp. 2005]. W wyniku przechowywania nastąpiło pociemnienie dżemów dereniowych, co było obserwowane także przez autorów badających dżemy truskawkowe [Wojdyło i wsp. 2008, Patras i wsp. 2009]. Inne wyniki otrzymali Garcia-Viguera i wsp. [1998], którzy po przechowywaniu dżemu malinowego w 20°C otrzymali próbki ciemniejsze, a w 30 i 37°C – jaśniejsze. Dżemy dereniowe miały wartości parametru a^* zbliżone do dżemu truskawkowego i mniejsze niż dżemu malinowego, natomiast wartość parametru b^* była mniejsza niż w wymienionych dżemach [Garcia-Viguera i wsp. 1998, Wojdyło i wsp. 2008, Patras i wsp. 2009]. Odcień barwy dżemów dereniowych przechowywanych w różnych warunkach temperaturowych zmienił się w stosunku do odcienia próbki kontrolnej. W dżemach przechowywanych w 30°C nastąpiła zmiana odcienia w kierunku barwy żółtej (wartość parametru h° zwiększyła się, czyli kąt koloru przesunął się przeciwnie do kierunku ruchu wskazówek zegara), natomiast w 4°C – w kierunku barwy purpurowej (wartość parametru h° obniżyła się, czyli kąt koloru przesunął się zgodnie z kierunkiem ruchu wskazówek zegara). Podobne wyniki otrzymali inni autorzy [Garcia-Viguera i wsp. 1998] podczas przechowywania dżemów truskawkowych w temperaturze 20, 30 i 37°C. Jednak zmiana odcienia dżemów truskawkowych po 207 dniach w 20°C była mniejsza niż, badanych w niniejszej pracy dżemów dereniowych po 6 miesiącach w 4°C.

5.2.2. Nalewki dereniowe

W ostatnich latach wielu autorów [Alamprese i wsp. 2005, Vacca i wsp. 2003, Jakopic i wsp. 2007, Kucharska i wsp. 2007b, Shen i wsp. 2007, Crupi i wsp. 2007, Rodtjer i wsp. 2006] prowadziło badania nad podstawowym składem chemicznym, zawartością polifenoli ogółem, aktywnością przeciwutleniającą i barwą nalewek (likierów) otrzymanych z orzechów włoskich, owoców mirtu, płatków oraz owoców róży, cytryny, wiśni i derenia. Badano wpływ różnych procesów i operacji technologicznych na skład chemiczny mirtowych ekstraktów alkoholowych [Tuberoso i wsp. 2008], likierów orzechowych [Alamprese, Pompei 2005] i nalewek dereniowych [Kucharska i wsp. 2007b]. Tuberoso i wsp. [2008] zaobserwowali, że zmiany składników ekstraktu alkoholowego były zmienne podczas pierwszych tygodni maceracji i dopiero później się stabilizowały. Było to zgodne ze zmianami zachodzącymi w badaniach omawianych w niniejszej pracy, prowadzonych podczas przechowywania nalewek dereniowych. Nieliczni autorzy oznaczali związki z grupy polifenoli znajdujące się w nalewkach/likierach owocowych. Pascual-Tesesa i wsp. [1998] zidentyfikowali pięć związków z grupy flawanoli w likierach wiśniowych i tarninowych. Rodtjer i wsp. [2006] potwierdzili obecność (+)-katechiny i (–)-epikatechiny w likierach wiśniowych i oznaczyli dodatkowo pięć kwasów fenolowych i taxifolin z grupy flawanoli oraz śladowe ilości cyjanidyno 3-galaktozydu. Stampar i wsp. [2006] zidentyfikowali trzynaście związków fenolowych w nalewce orzechowej, gdzie dominował kwas galusowy, a Montoro i wsp. [2006] w mirtówce – czternaście związków, w tym osiem antocyjanów i sześć flawonoidów. Tuberoso i wsp. [2007] w nalewce mirtowej dodatkowo zidentyfikowali dziewięć antocyjan (cyjanidyno 3-arabinozyd) i oznaczyli śladowe ilości czterech nieznanymi antocyjanów. Również w badaniach własnych w nalewkach dereniowych zidentyfikowano i po raz pierwszy oznaczono ilościowo związki z grupy polifenoli, kwas loganowy oraz, powstający w trakcie

przechowywania i obecności cukrów, hydroksymetylofurfural. HMF był zidentyfikowany na podstawie analizy i porównania wyników HPLC ze standardem i wyników HPLC-ESI-MS z danymi literaturowymi [Nakamura i wsp. 2010]. Tanoidy hydrolizujące i irydoidy były identyfikowane w surowcach w rodziny dereniowatych. Liu i wsp. [2011] zidentyfikowali we Fructus Corni, obok irydoidów, kwas galusowy i protokatechowy. Podobną identyfikację wykonano w ramach niniejszej pracy. Cao i wsp. [2011] oznaczyli we Fructus Corni di-, tri- i tetragalusany glukozy oraz irydoidy. Pochodne kwasu galusowego (tetra- i pentagalusany glukozy) i elagowego (arabinofuranozydy kwasu dimetyloelagowego) oraz irydoidy (kornina i dihydrokornina) były identyfikowane i badane także w *Cornus capitata* [Tanaka i wsp. 2001, 2003]. Nie ma doniesień literaturowych dotyczących identyfikacji związków z grupy polifenoli i irydoidów w nalewkach dereniowych.

W porównaniu z nalewkami z wiśni czy tarniny dużą zaletą nalewek dereniowych, z punktu widzenia bezpieczeństwa zdrowotnego, jest brak w pestkach derenia **związków cyjanogennych**, co zostało wykazane po raz pierwszy w badaniach własnych. Jednakże z drugiej strony brak zapachu i smaku migdałowego w nalewce dereniowej może być odbierany przez konsumentów negatywnie.

W porównaniu z innymi napojami alkoholowymi z owoców nalewki dereniowe charakteryzowały się wysoką zawartością **polifenoli**. Heinonen i wsp. [1998] oznaczyli w winach i likierach z różnych owoców i jagód zawartość polifenoli ogółem pomiędzy 16 i 182 mg 100 ml⁻¹. Spośród likierów wysokim stężeniem polifenoli charakteryzują się likiery z wiśni od 108 do 152 mg 100 ml⁻¹) [Heinonen i wsp. 1998, Rodtjer i wsp. 2006] i likiery z zielonych, niedojrzałych orzechów (200–352 mg 100 ml⁻¹) [Alamprese i wsp. 2005].

Zarówno **polifenole**, jak i **kwas loganowy** charakteryzowały się dużą stabilnością podczas przechowywania nalewek dereniowych. Podobnie dużą stabilność związków fenolowych i aktywności podczas przechowywania likieru z zielonych, młodych orzechów nawet przez wiele lat zaobserwowali także Alamprese i wsp. [2005].

Alamprese i wsp. [2005] wykazali, że **aktywność** antyoksydacyjna likieru z zielonych, młodych orzechów jest skorelowana bezpośrednio z zawartością polifenoli ogółem. Wysoką aktywność likierów orzechowych potwierdzili także Stampar i wsp. [2006]. Podobnie nalewki dereniowe wykazywały aktywność przeciwutleniającą, za którą odpowiedzialne były głównie związki z grupy polifenoli.

Podczas przechowywania produktów zachodzą różne przemiany, w wyniku których w mniejszym lub większym stopniu obniża się zawartość jednych bądź wzrasta zawartość innych związków. W winie przetrzymywanym w zamkniętych butelkach następują w dalszym ciągu powolne reakcje polimeryzacji i kondensacji, które mogą być częściowo odwracalne dzięki reakcjom hydrolizy [Salas i wsp. 2003, Kallithraka i wsp. 2009].

Zmiany zawartości poszczególnych związków podczas przechowywania nalewek były badane przez nielicznych autorów. Montoro i wsp. [2006] oceniali antocyjany oraz flawonole podczas 12 miesięcy przechowywania likierów z owoców mirtu. Stwierdzili, że po 3 miesiącach przechowywania mirtówki w ciemności ilość antocyjanów nie uległa dużym zmianom, po 6 miesiącach – obniżyła się o połowę początkowej zawartości, a po 9 i 12 miesiącach nastąpiła prawie całkowita ich degradacja. Podobnie było w badaniach własnych, gdyż już podczas pierwszych 6 miesięcy przechowywania była obserwowana duża degradacja antocyjanów w nalewkach dereniowych. Tak w przypadku mirtówki [Montoro i wsp. 2006], jak i w nalewce dereniowej po 12 miesiącach jej przechowywania nie stwierdzono obecności monomerów antocyjanów. Vacca i wsp. [2003] zaobserwowali w mirtówce przechowywanej

w otwartej butelce całkowity zanik antocyjanów już po 4 miesiącach. Czynniki przyspieszające degradację czerwonych barwników zawartych w nalewkach to przede wszystkim czas przechowywania oraz dostęp dziennego światła. Zawartość antocyjanów była istotnie większa w mirtówce przechowywanej w ciemności niż w świetle [Vacca i wsp. 2003]. **Antocyjany** są związkami bardzo niestabilnymi i ulegają degradacji pod wpływem różnych czynników, takich jak np. światło, tlen, pH środowiska, podwyższona temperatura, kwas askorbinowy czy cukry [Tseng i wsp. 2006]. Dlatego w produktach z owoców kolorowych utrzymanie wysokiego stężenia antocyjanów jest bardzo trudne. Szczególnie trudne jest to w przypadku nalewek owocowych, gdyż są one przetrzymywane przez dłuższy czas [Tuberoso i wsp. 2008] w temperaturze pokojowej. Dodatkowym czynnikiem przyspieszającym degradację czerwonych barwników w nalewkach może być alkohol. Tseng i wsp. [2006] w badaniach poświęconych antocyjanom stwierdzili istotny wpływ alkoholu etylowego na degradację tych związków. Autorzy w wyciągu alkoholowym z czerwonych winogron stwierdzili zmniejszenie się zawartości antocyjanów wraz z wydłużeniem czasu przechowywania. W swoim artykule zwracają uwagę na negatywne skutki obecności alkoholu wpływającego na przyspieszenie degradacji antocyjanów i powstawanie m.in. brązowo zabarwionych produktów ich rozkładu, co obserwowano także w niniejszych badaniach. Tuberoso i wsp. [2007] zauważyli, że stężenie poszczególnych antocyjanów w mirtówce obniża się w różnym tempie w zależności od ich struktury. Przykładowo glukozydy delfinidyny i peonidyny ulegały degradacji szybciej niż inne antocyjany, a glukozyd malwidyny był bardziej stabilny i w piątym tygodniu maceracji stanowił 60% wszystkich dziewięciu antocyjanów. Podobne różnice w stabilności antocyjanów zaobserwowano w badaniach własnych, gdyż podczas pierwszych miesięcy przechowywania nalewek dereniowych robinobiozydy były bardziej stabilne niż galaktozydy.

Podczas przechowywania nalewek związkami bardziej stabilnymi od antocyjanów są według Montoro i wsp. [2006] flawonoidy. Wymienieni autorzy zauważyli, że zawartość flawonoli zmniejsza się w czasie, jednak w dużo mniejszym stopniu niż zawartość antocyjanów. Stężenie większości flawonoli po 12 miesiącach przechowywania nalewek mirtowych obniżyło się o połowę w stosunku do ilości początkowych i większe zmiany nastąpiły w pierwszych 5 miesiącach. W niniejszej pracy także obserwowano większą stabilność innych związków niż antocyjany. Stężenie *p*-kumaroiloheksozydu obniżyło się w trakcie przechowywania nalewek dereniowych i największe zmiany nastąpiły w początkowym okresie. Obniżenie się stężenia kwasu kaftarowego, kutarowego i ferulowego obserwowali inni autorzy w białych winach podczas ich przechowywania [Kallithraka i wsp. 2009].

Degradacji antocyjanów towarzyszy wyraźna zmiana odcienia. Nalewki po długotrwałym przechowywaniu zmieniają barwę, w zależności od odmiany, z jasno- lub ciemnoczerwonej na jasno- bądź ciemnobrązową.

Badania opisane w niniejszej pracy wykazały, że derień jest owocem bogatym w związki aktywne biologicznie – można go zaliczyć do surowców roślinnych o właściwościach przeciwutleniających. Na podstawie trzyletnich badań stwierdzono, że jedną z bardziej wartościowych odmian z kolekcji bolestraszyckiej jest wielkoowocowa odmiana Szafer, której owoce charakteryzowały się najwyższą zawartością związków o cennych właściwościach biologicznych. Wyniki badań technologicznych i przechowalniczych dostarczyły informacji o przemianach związków czynnych w dżemach i nalewkach dereniowych oraz o możliwościach przetwarzania owoców derenia na produkty, takie jak dżemy i nalewki o wysokich walorach sensorycznych i potencjalnych właściwościach prozdrowotnych.

6. WNIOSKI

W badaniach wykorzystano najnowsze techniki analityczne, takie jak HPLC, LC/MS, GC-MS, NMR, ICP-OES i ICP-MS, które umożliwiły identyfikację i szczegółową analizę związków owoców derenia jadalnego (*Cornus mas* L.). Uzyskane wyniki pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. W owocach derenia właściwego występują dwa (po raz pierwszy zidentyfikowane) irydoidy. Owoce te są bogatym źródłem aktywnego kwasu loganowego, rzadko spotykanego w owocach innych rodzin botanicznych. Jego zawartość w owocach odmian bolestraszyckich wynosiła średnio 204 mg 100 g⁻¹. Drugi irydoid oznaczony w owocach derenia to kornuzyd, którego stężenie było 10 razy mniejsze niż stężenie kwasu loganowego. Najwięcej kornuzydu, podobnie jak w przypadku kwasu loganowego, było w owocach odmiany Raciborski.
2. W owocach derenia właściwego występuje pięć antocyjanów: 3-*O*-β-galaktopiranoza delfinidyny, 3-*O*-β-galaktopiranoza cyjanidyny, 3-*O*-β-galaktopiranoza pelargonidyny, 3-*O*-(6''-α-ramnozo-β-galaktopiranoza) cyjanidyny i 3-*O*-(6''-α-ramnozo-β-galaktopiranoza) pelargonidyny. W owocach dereni większości odmian bolestraszyckich dominował pg 3-gal, którego było od 48% (Szafer) do 78% (Juliusz) w stosunku do pozostałych antocyjanów. Jedynie w owocach odmiany Raciborski było więcej cy 3-gal (55%) niż pg 3-gal (46%).
3. W owocach derenia występują (po raz pierwszy zidentyfikowane) kwasy hydroksybenzoesowe, tj. kwas galusowy i elagowy oraz kwasy hydroksycynamonowe, tj. kawoiloheksozyd, *p*-kumaroiloheksozyd, kwas chlorogenowy i *p*-kumaroilochinowy. Przeciętna zawartość kwasów elagowego i galusowego w badanym surowcu była porównywalna i wynosiła ok. 8 mg 100 g⁻¹. Spośród zidentyfikowanych flawonoli w największych ilościach w owocach derenia występował kwercetyno 3-glukuronid (śr. 1,7 mg 100 g⁻¹), a następnie kemferol 3-galaktozyd (śr. 1,1 mg 100 g⁻¹).
4. Owoce derenia właściwego są dobrym źródłem kwasu L-askorbinowego, jednak jego zawartość istotnie zależy od odmiany i roku zbioru.
5. Wśród cukrów prostych owoców derenia zidentyfikowano jedną pentozę – ksylozę (związek zidentyfikowany po raz pierwszy), oraz dwie heksozy – glukozę i fruktozę. Procentowy udział glukozy w owocach derenia był najwyższy i przeciętnie wynosił 60–62%. Dwa razy mniej było fruktozy, od 34 do 37%, natomiast udział ksylozy był dużo niższy, niż oznaczonych heksoz i wynosił od 3,3 do 4,6%.
6. Owoce derenia zawierają sześć kwasów organicznych. Zidentyfikowano kwas winowy i szikimowy (wymienione kwasy zidentyfikowano po raz pierwszy) oraz

dominujący kwas jabłkowy i chinowy, a także występujące w śladowych ilościach kwasy szczawiowy i cytrynowy. Udział procentowy kwasu jabłkowego był wysoki i w zależności od odmiany, wynosił od 70% (Juliusz w 2008 r.) do 95% (Raciborski w 2009 r.).

7. Zawartość polifenoli ogółem w owocach derenia odmian bolestraszyckich mieściła się w szerokim zakresie wartości od 227 do 627 mg 100 g⁻¹, natomiast przeciętnie wynosiła 370 mg 100 g⁻¹.
8. Jedną z lepszych odmian w kolekcji bolestraszyckiej była wielkoowocowa odmiana Szafer, która charakteryzowała się wysoką zawartością kwasu L-askorbinowego, antocyjanów, polifenoli, składników mineralnych, związków lotnych, a także wysoką aktywnością przeciwutleniającą. Dużą zaletą tej odmiany była niska zawartość kwasów organicznych. Ze względu na korzystne cechy fizykochemiczne może to być odmiana szczególnie cenna i atrakcyjna do bezpośredniej konsumpcji, jak również dla przetwórstwa.
9. Stabilność antocyjanów derenia podczas przechowywania dżemów i nalewek dereniowych istotnie zależała od odmiany surowca oraz warunków przechowywania produktu, tj. temperatury, w przypadku dżemów, dostępu światła, w przypadku nalewek oraz czasu.
W nalewkach po 12 miesiącach przechowywania nie stwierdzono już obecności antocyjanów w formie monomerów.
10. Zarówno proces technologiczny produkcji dżemów, jak i warunki przechowywania dżemów i nalewek dereniowych istotnie wpłynęły na zwiększenie zawartości wolnych kwasów hydroksybenzoesowych, które wchodziły w skład garbników hydrolizujących. Tempo uwalniania się tych kwasów ze struktur wielkocząsteczkowych było zróżnicowane. Szybciej następowała hydroliza elagotanoidów do kwasu elagowego niż galotanoidów do kwasu galusowego.
11. W dżemach dereniowych, podczas procesu technologicznego, powstał HMF, którego stężenie mieściło się w zakresie od 0,28 do 0,55 mg 100 g⁻¹. W wyniku przechowywania zawartość HMF w próbkach zmieniała się w zależności od wysokości temperatury. W nalewkach dereniowych analizowanych po 3 i 6 miesiącach przechowywania nie stwierdzono obecności HMF. W trakcie kolejnych miesięcy istotnie wzrastało stężenie HMF i w próbkach po 28 miesiącach przechowywania odnotowano od 4 do 6 razy więcej HMF niż w próbkach po 12 miesiącach.
12. Dużą zaletą derenia jest brak w jego pestkach glikozydów cyanogennych, co sprawia, że produkty takie jak nalewki mogą być wytwarzane z całych owoców.
13. Najatrakcyjniejszymi produktami pod względem barwy, całości owoców, zapachu, konsystencji i smaku były dżemy z odmian Szafer, Raciborski i Bolestraszycki, natomiast najmniej atrakcyjnymi – dżemy z odmian Juliusz i Kresowiak. Dżemy dereniowe, w porównaniu z dżemem wiśniowym, były ocenione jako bardziej atrakcyjne, szczególnie pod względem barwy. Najbardziej atrakcyjną nalewką, zgodnie z wynikami średniej oceny uwzględniającej klarowność, barwę, zapach i smak, okazała się nalewka z owoców odmiany Raciborski.

14. Zawartość specyficznych dla owoców derenia jadalnego kwasu loganowego i kornuzydu może być dobrym wskaźnikiem fałszowania produktów dereniowych.
15. Dereń jest surowcem bogatym w związki biologicznie czynne z grupy monoterypenów i polifenoli i można go zaliczyć do surowców roślinnych o właściwościach prozdrowotnych. Wyniki badań technologicznych dostarczyły informacji o możliwościach przetwarzania owoców derenia na produkty, takie jak dżemy i nalewki, o wysokich walorach sensorycznych i prozdrowotnych.

7. PIŚMIENICTWO

- Aberham A., Pieri V., Croom Jr. E.M., Ellmerer E., Stuppner H., 2011. Analysis of iridoids, secoiridoids and xanthenes in *Centauriumerythraea*, *Fraseracaroliniensis* and *Gentianalutea* using LC–MS and RP-HPLC. *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, 54, 517–525.
- Adams M., Berset C., Kessler M., Hamburger M., 2009. Medicinal herbs for the treatment of rheumatic disorders—a survey of European herbals from the 16th and 17th century. *J. Ethnopharmacol.*, 121, 343–359.
- Akihisa T., Matsumoto K., Tokuda H., Yasukawa K., Seino K.I., Nakamoto K., Kuninaga H., Suzuki T., Kimura Y., 2007. Anti-inflammatory and potential cancer chemopreventive constituents of the fruits of *Morinda citrifolia* (noni). *J. Nat. Prod.*, 70, 754–757.
- Alamprese C., Pompei C., 2005. Influence of processing variables on some characteristic of nocino liqueur. *Food Chem.*, 92, 203–209.
- Alamprese C., Pompei C., Scaramuzzi F., 2005. Characterization and antioxidant of nocino liqueur. *Food Chem.*, 90, 495–502.
- Amakura Y., Umino Y., Tsuji S., Tonogai Y. 2000. Influence of jam processing on the radical scavenging activity and phenolic content in berries. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 6292–6297.
- Andersen Ø.M., Markham K.R., 2006. Flavonoids: chemistry, biochemistry, and applications. CRC Taylor & Francis, Boca Raton.
- Anikina E.V., Syrchina A.I., Vereshchagin A.L., Larin M.F., Semenov A.A., 1989. Bitter iridoglucoside from the fruit of *Lonicera caerulea*. *Chem. Nat. Compds.*, 24, 512–513.
- Anttonen M., Karjalainen R.O., 2006. High-performance liquid chromatography analysis of black currant (*Ribes nigrum* L.) fruit phenolics grown either conventionally or organically. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 7530–7538.
- Ayar A., Sert D., Kalyoncu I.H., Yazıcı F., 2006. Physical, chemical, nutritional and organoleptic characteristics of fruit added yogurts. *J. Food Tech.*, 4, 44–49.
- Bas E., Recio M.C., Abdallah M., Mánez S., Giner R.M., Cerdá-Nicolás M., Ríos J.L., 2007. Inhibition of the pro-inflammatory mediators' production and anti-inflammatory effect of the iridoids scrovalentinoside. *J. Ethnopharmacol.*, 110, 419–427.
- Benzie I.F.F., Strain J.J., 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "Antioxidant Power": the FRAP assay. *Anal. Biochem.*, 239, 70–76.
- Beranova L., Benedikova M., 2005. Fruits and seeds morphological variability of *Cornus mas* L. and *Staphylea pinnata* L. *Reports of Forestry Research*, 50, 2, 89–100.
- Bieniek A., Kawecki Z., Piotrowicz-Cieślak A.I., 2001. Dereń właściwy (*Cornus mas* L.). *Biul. Nauk. UMW*, 13, 243–246.

- Bijelić S., Gološin B., Ninić-Todorović J., Cerović S., 2011a. Morphological characteristics of best Cornelian cherry (*Cornus mas* L.) genotypes selected in Serbia. Genet. Resour. Crop. Evol., 58, 689–695.
- Bijelić S., Ninić-Todorović J., Gološin B., Cerović S., Ognjanov V., 2008. Selekcije drijena (*Cornus mas* L.) Poljoprivrednog fakulteta u Novom Sadu. Proceedings. 43rd Croatian and 3rd International Symposium on Agriculture. Opatija, Croatia, 901–904.
- Bijelić S.M., Gološin B.R., Ninić-Todorović J.I., Cerović S.B., Popović B.M., 2011b. Physicochemical Fruit Characteristics of Cornelian Cherry (*Cornus mas* L.) Genotypes from Serbia. Hort. Sci., 46, 849–853.
- Bjorøy Ø., Fossen T., Andersen Ø.M., 2007. Anthocyanin 3-galactosides from *Cornus alba* 'Sibirica' with glucosidation of the B-ring. Phytochem., 68, 640–645.
- Brindza P., Brindza J., Tóth D., Klimenko O., Grigorieva O., 2007. Slovakian cornelian cherry (*Cornus mas* L.): Potential for cultivation. Acta Hort. (ISHS), 760, 433–437.
- Brindza P., Brindza J., Tóth D., Klimenko S.V., Grigorieva O., 2009. Biological and commercial characteristics of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) population in the gemer region of Slovakia. Acta Hort. (ISHS) 818, 85–94.
- Bushman S.B., Phillips B., Isbell T., Ou B., Crane J.M., Knapp S.J., 2004. Chemical composition of Caneberry (*Rubus* spp.) seeds and oils and their antioxidant potential. J. Agric. Food Chem., 52, 7982–7987.
- Cao G., Zhang Y., Feng J., Cai H., Zhang Ch., Ding M., Cong X., Cai B., 2011. A Rapid and Sensitive Assay for Determining the Main Components in Processed Fructus Corni by UPLC–Q-TOF-MS. Chromatographia, 7, 135–141.
- Cao G., Sofic E., Prior R.L., 1997. Antioxidant and prooxidant behaviour of flavonoids: structure–activity relationships. Free Radical Biol. and Med., 22, 749–760.
- Cendrowski A., Ścibisz I., Mitek M., 2011. Wpływ warunków przechowywania na zawartość hydroksymetylofurfuralu, furfuralu i kwasu askorbinowego w dżemach z owoców jagodowych. Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 64 (79), 155–166.
- Chanwitheesuk A., Teerawutgulrag A., Kilburn J.D., Rakariyatham N., 2007. Antimicrobial gallic acid from *Caesalpinia mimosoides* Lamk. Food Chem., 100, 1044–1048.
- Chojnacka A., Gładkowski W., Kielbowicz G., 2009. Enzymatic enrichment of egg-yolk phosphatidylcholine with α -linolenic acid. Biotechnol Letters 31, 705–709.
- Clifford M.N., Johnston K.L., Knight S., Kuhnert N., 2003. Hierarchical scheme for LC-MSⁿ identification of chlorogenic acids. J. Agric. Food. Chem., 51, 2900–2911.
- Crupi M.L. Costa R., Dugo P., Mondello L., 2007. A comprehensive study on the chemical composition and aromatic characteristic of lemon liquor. Food Chem., 105, 771–783.
- Da Silva Pinto M., Lajolo F.M., Genovese M.I., 2007. Bioactive compounds and antioxidant capacity of strawberry jams. Plant Foods Hum Nutr., 62, 127–131.
- Da Silva Pinto M., Lajolo F.M., Genovese M.I., 2008. Bioactive compounds and quantification of total ellagic acid in strawberries (*Fragaria x ananassa*Duch.) Food Chem., 107, 1629–1635.
- Delaporte R.H., Sánchez G.M., Cuellar A., Giuliani A., Palazzo de Mello J.C., 2002. Anti-inflammatory activity and lipid peroxidation inhibition of iridoid lamiide isolated from *Boucheafluminensis* (Vell.) Mold. (*Verbenaceae*). J. Ethnopharmacol., 82, 127–130.

- Delaveau P., Paris R., 1961. On the presence of rutoside and gallic acid derivatives in the flowers of *Cornus mas* L. Preliminary research in *C. sanguinea* L. Bull. Soc. Chim. Biol., (Paris), 43, 661–666.
- Demir F., Kalyoncu I.H., 2003. Some nutritional, pomological and physical properties of cornelian cherry (*Cornus mas* L.). J. Food Eng., 60, 335–341.
- Deng S., West B.J., Palu A.K., Jensen C.J. 2011. Determination and comparative analysis of major iridoids in different parts and cultivation sources of *Morinda citrifolia*. Phytochem. Anal., 22, 26–30.
- Devic P.M., 2009. Medicinal Natural Products. A Biosynthetic Approach. Wiley, UK.
- Diariusz Centralnego Ośrodka Badań Odmian Roślin Uprawowych, 2008, 1 (84).
- Diariusz Centralnego Ośrodka Badań Odmian Roślin Uprawowych, 2010, 1 (96).
- Doležal M., Velisek J., Famfulikova P., 2001. Chemical composition of less-known wild fruits, [in:] Biologically-active Phytochemicals in Food Analysis, Metabolism, Bioavailability and Function, 241–244.
- Dragović-Uzelac V., Levaj B., Bursać D., Pedisić S., Radojčić I., Biško A., 2007. Total Phenolics and Antioxidant Capacity Assays of Selected Fruits. Agriculturae Conspectus Scientificus, 72, 4, 279–284.
- Du C.T., Francis F.J., 1973a. Anthocyanins from *Cornus mas*. Phytochem., 12, 2487–2489.
- Du C.T., Francis F.J., 1973b. New anthocyanin from *Cornus mas*. Hort. Sci., 8, 29–30.
- Du C.T., Wang P.L., Francis F.J., 1974a. Anthocyanins of *Cornaceae*, *Cornus Canadensis*. Phytochem., 13, 2002.
- Du C.T., Wang P.L., Francis F.J., 1974b. Anthocyanins of *Cornaceae*, *Cornus kousa* and *Cornus florida*. Hort. Sci., 9, 243–244.
- Du C.T., Wang P.L., Francis F.J., 1975. Anthocyanins of *Cornus alternifolia* and *C. alba*. Hort. Sci., 10, 36–37.
- Du W., Cai H., Wang M., Ding X., Yang H., Cai B., 2008. Simultaneous determination of six active components in crude and processed Fructus Corni by high performance liquid chromatography. J. Pharm. Biomed. Anal., 48, 194–197.
- Dussossoy E., Brat P., Bony E., Boudard F., Poucheret P., Mertz C., Giannis J., Michel A., 2011. Characterization, anti-oxidative and anti-inflammatory effects of Costa Rican noni juice (*Morinda citrifolia* L.). J. Ethnopharmacol., 133, 108–115.
- Ekhholm P., Reinivuo H. Mattila P. Pakkala H. Koponen J., Happonen A. Hellström J. Ovaskainen M.-L., 2007. Changes in the mineral and trace element contents of cereals, fruits and vegetables in Finland. J. Food Compos. Anal., 20, 487–495.
- Ercisli S., Yilmaz S.O., Gadze J., Dzibur A., Hadziabulic S., Aliman J., 2011. Some fruit characteristics of cornelian cherries (*Cornus mas* L.). Not. Bot. Hort. Agrobot. Cluj., 39, 255–259.
- Ercýslý S. 2004. Cornelian cherry germplasm resources of turkey J. Fruit Ornam. Plant Res. Special ed., 12, 87–92.
- Ersoy N., Bagci Y., Gok V., 2011. Antioxidant properties of 12 cornelian cherry fruit types (*Cornus mas* L.) selected from Turkey. Scientific Research and Essays, 6 (1), 98–102.
- Es-Safi N.-E., Kollmann A., Khlifi S., Ducrot P.-H., 2007. Antioxidative effect of compounds isolated from *Globularia alypum* L. structure–activity relationship. LWT-Food Sci. Technol., 40, 1246–1252.

- Fang N., Shanggong Y., Prior R.L., 2002. LC/MS/MS characterization of phenolic constituents in dried plums. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 3579–3585.
- Fecka I., 2009. Qualitative and quantitative determination of hydrolysable tannins and other polyphenols in herbal products from meadowsweet and dog rose. *Phytochem. Anal.*, 20, 177–190.
- Figiel A., Kucharska A.Z., Carbonell-Barrachina A.A., 2010. Drying kinetics and quality of cornelian cherry dehydrated by different methods. 17th International Drying Symposium, Magdeburg, Germany, 3–6 October 2010, 1824–1832
- Fischer U.A., Carle R., Kammerer D.R., 2011. Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum* L.) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD–ESI/MSⁿ. *Food Chem.*, 127, 807–821.
- Gao X., Ohlander M., Jeppsson N., Bjork L., Trajkorski V., 2000. Changes in antioxidant effects and their relationship to phytonutrients in fruits of Sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) during maturation. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 1485–1490.
- Garcia-Viguera C., Zafrilla P., Artés F., Romero F., Abellán P., Tomás-Barberán F.A., 1998. Colour and anthocyanin stability of red raspberry jam. *J. Sci. Food Agric.*, 78, 565–573.
- Garcia-Viguera C., Zafrilla P., Tomás-Barberán F.A., 1997. Determination of authenticity of fruit jams by HPLC analysis of anthocyanins. *J. Sci. Food Agric.*, 73, 207–213.
- Gasik A., Mitek M., 2008. Dereń właściwy – roślina zapomniana. *Przem. Spoż.*, 9, 47–50.
- Gasik A., Mitek M., Kalisz S., 2008. Wpływ procesu maceracji oraz warunków przechowywania na aktywność przeciwutleniającą i zawartość wybranych składników w soku z owoców derenia (*Cornus mas*). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5 (60), 161–167.
- Gasperotti M., Masuero D., Vrhovsek U., Guella G., Mattivi F., 2010. Profiling and accurate quantification of *Rubus* ellagitannins and ellagic acid conjugates using direct UPLC-Q-TOF HDMS and HPLC-DAD analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 58, 4602–4616.
- Gąstoł M., Skrzyński J., 2007. Selection of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) types in Southern Poland [in:] Nowaczyk P., editor. Spontaneous and induced variation for the genetic improvement of horticultural crops. University Press, University of Technology and Life Sciences in Bydgoszcz, 117–121.
- Gerald-Wyżycki J., 1845. *Zielnik Ekonomiczno-Techniczny*. Wilno, Drukiem J. Zawadzkiego.
- Gimenez J., Kajda P., Margomenou L., Piggott J.R., Zabetakis I. 2001. A study on the colour and sensory attributes of high-hydrostatic-pressure jams as compared with traditional jams. *J. Sci. Food Agric.*, 81, 1228–1234.
- Goffman F. D., Galletti S., 2001. γ -Linolenic acid and tocopherol contents in the seed oil of 47 accessions from several *Ribes species*. *J. Agric. Food Chem.*, 49, 349–354.
- Gülcin I., Beydemir S., Sat I.G., Küfrevioğlu O.I., 2005. Evaluation of antioxidant activity of cornelian cherry (*Cornus mas* L.). *Acta Alimentaria*, 34 (2), 193–202.
- Güleryüz M., Bolat I., Pirlak L. 1998. Selection of table cornelian cherry (*Cornus mas* L.) types in Çoruh valley. *Tr. J. Agric. Forest.*, 22, 357–364.
- Guleryuz M., Bolat I., Pirlak L., 1998. Selection of table cornelian cherry (*Cornus mas* L.) types in Coruh Valley. *Turk. J. Agric. Forestry*, 22, 357–364.

- Haffner K., Rosenfeld H.J., Skrede G., Wang L., 2002. Quality of red raspberry *Rubus idaeus* L. cultivars after storage in controlled and normal atmospheres. *Postharvest Biol. Technol.*, 24, 279–289.
- Hager T.J., Howard L.R., Liyange R., Lay J.O., Prior L.R., 2008. Ellagitannin composition of blackberry as determined by HPLCESI-MS and MALDI-TOF-MS. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 661–669.
- Hager T.J., Howard L.R., Prior L.R., 2010. Processing and storage effects on the ellagitannin composition of processed blackberry products. *J. Agric. Food Chem.*, 58, 11749–11754.
- Häkkinen S., Heinonen, M.; Kärenlampi S. Mykkänen H., Ruuskanen J., Törrönen, R., 1999. Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Res. Int.*, 32, 345–353.
- Hamid H., Yousef H., Jafar H., Mohammad A., 2011. Antioxidant capacity and phytochemical properties of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) genotypes in Iran. *Scientia Hort.*, 129, 459–463.
- Hamurcu M., Ozcan M.M., Dursun N., Gezgin S. 2010. Mineral and heavy metal levels of some fruits grown at the roadsides. *Food Chem. Toxicol.*, 48, 1767–1770.
- Haque R.M., Bradbury H., 2002. Total cyanide determination of plants and foods using the picrate and acid hydrolysis methods, *Food Chem.*, 77, 107–114.
- Hashempour A., Ghazvini R.F., Bakhshi D., Ghasemnezhad M., Sharafati M., Ahmadian H., 2010. Ascorbic acid, anthocyanins, and phenolics contents and antioxidant activity of ber, azarole, raspberry, and cornelian cherry fruit genotypes growing in Iran. *Horticult. Environ. Biotechnol.*, 51 (2), 83–88.
- Hatano T., Ogawa N., Kira R., Yasuhara T., Okuda T. 1989a. Cornusiins A, B and C, dimeric, monomeric and trimeric hydrolysable tannins from *Cornus officinalis*, and orientation of valoneoyl group in related tannins, *Chem. Pharm. Bull.*, 37, 2083–2090.
- Hatano T., Yasuhara T., Abe R., Okuda T., 1990. A galloylated monoterpene glucoside and a dimeric hydrolysable tannin from *Cornus officinalis*. *Phytochem.* 29, 9, 2975–2978.
- Hatano T., Yasuhara T., Okuda T., 1989b. Cornusiins D, E and F, new dimeric and trimeric hydrolysable tannins from *Cornus officinalis*, *Chem. Pharm. Bull.*, 37, 2665–2669.
- Hegnauer R., 1969. Chemical evidence for the classification of some plant taxa, [w:] *Perspectives in phytochemistry. Proceedings of the Phytochemical Society Symposium* edited by Harborne J.B., Swaine T., Acad. Press., London-New York, 121–138.
- Hegnauer R., 1989. *Chemotaxonomie der Pflanzen VIII.* Birkhäuser, Verlag, Basel.
- Heinonen I.M., Lehtonen P.J., Hopia A.I., 1998. Antioxidant activity of berry and fruit wines and liquors. *J. Agric. Food Chem.*, 46, 25–31.
- Howard L.R., Castrodale, Brownmiller Ch., Mauromoustakos A., 2010. Jam Processing and Storage Effects on Blueberry Polyphenolics and Antioxidant Capacity, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 4022–4029.
- Inouye H., Ueda S., Takeda Y., 1971. Zur biosynthese des morronisids. *Tetrahedron Letters*, 12, 43, 4069–4072.
- Jabłońska-Ryś E., Zalewska-Korona M., Kalbarczyk J., 2009. Antioxidant capacity, ascorbic acid and phenolics content in wild edible fruits. *J. Fruit Ornam. Plant Res.*, 17 (2), 115–120.

- Jakopic J., Colaric M., Veberic R., Hudina M., Solar A., Stampar F., 2007. How much do cultivar and preparation time influence on phenolic content in walnut liqueur? *Food Chem.*, 104, 100–105.
- Jayaprakasam B., Olson L.K., Schutzki R.E., Tai M-H. Nair M.G., 2006. Amelioration of obesity and glucose intolerance in high-fat-fed C57BL/6 mice by anthocyanins and ursolic acid in cornelian cherry (*Cornus mas*). *J. Agric. Food Chem.*, 54, 243–248.
- Jayaprakasam B., Vareed S.K., Olson L.K., Nair M.G., 2005. Insulin secretion by anthocyanins and anthocyanidins. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 28–31.
- Jensen H.D., Krogfelt K.A., Cornett C., Hansen S.H., Christensen S.B., 2002. Hydrophilic carboxylic acids and iridoid glycosides in the juice of American and European cranberries (*Vaccinium macrocarpon* and *V. oxycoccos*), Lingonberries (*V. vitis-idaea*), and Blueberries (*V. myrtillus*). *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6871–6874.
- Jensen S.R., Klaer A., Nielsen B.J., 1973a. Geniposide and monotropein in *Cornus suecica*. *Phytochem.*, 12, 2065–2066.
- Jensen S.R., Klaer A., Nielsen B.J., 1973b. Glucosides in *Cornus capitata* and *C. kousa*. *Phytochem.*, 12, 2301.
- Jensen S.R., Klaer A., Nielsen B.J., 1973c. Loniceroside (secologanin) in *Cornus officinalis* and *C. mas*. *Phytochem.*, 12, 2064–2065.
- Jiang W.L., Chen X.G., Zhu H.B., Tian J.W., 2009. Effect of cornuside on experimental sepsis. *Planta Med.*, 75 (6), 614–9.
- Jiang W.L., Zhang S.M., Tang X.X., Liu H.Z., 2011. Protective roles of cornuside in acute myocardial ischemia and reperfusion injury in rats. *Phytomed.*, 18, 266–271.
- Johansson A., Laakso P., Kallio H., 1997. Characterization of seed oils of wild, edible Finnish berries. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*, 204, 300–307.
- Kähkönen M.P., Heinämäki J., Ollilainen V., Heinonen M., 2003. Berry anthocyanins: isolation, identification and antioxidant activities. *J. Sci. Food Agric.*, 83, 1403–1411.
- Kalisz S., Wolniak M., Mitek M., 2004. Zmiany wybranych składników bioaktywnych w dżemach truskawkowych w trakcie ich przechowywania. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 3, 40, Supl., 119–126.
- Kallio H., Hakala M., Pelkkikangas A-M., Lapveteläinen A., 2000. Sugars and acids of strawberry varieties. *Eur. Food Res. Technol.*, 212, 81–85.
- Kallithraka S., Salacha M.I., Tzourou I., 2009. Changes in phenolic composition and antioxidant activity of white wine during bottle storage: Accelerated browning test versus bottle storage. *Food Chem.*, 113, 500–505.
- Kalyoncu I.H., Ersoy N., Yilmaz M., 2009. Physico-chemical and nutritional properties of cornelian cherry fruits (*Cornus mas* L.) grown in Turkey. *Asian J. Chem.*, 21 (8), 6555–6561.
- Kang D.G., Choi D.H., Lee J.K., Lee Y.J., Moon M.K., Yang S.N., Kwon T.O., Kwon J.W., Kim J.S., Lee H.S., 2007. Endothelial NO/cGMP-dependent vascular relaxation of cornuside isolated from the fruit of *Cornus officinalis*. *Planta Med.*, 73 (14), 1436–40.
- Kim D.O., Padilla-Zakour O.I., 2004. Jam Processing Effect on Phenolics and Antioxidant Capacity in Anthocyanin-rich Fruits: Cherry, Plum, and Raspberry. *J. Food Sc.*, 69 (9), 395–400.
- Klimenko S.W., 1990. Dereń na Ukrainie. Kijów, Naukowa Dumka.
- Klimenko S.W., 2004. The Cornelian Cherry (*Cornus mas* L.): Collection, Preservation, and Utilization of Genetic Resources, *J. Fruit Ornam. Plant Res.*, 12, 93–98.

- Klimenko S.W., 2007. Dereń. Odmiany na Ukrainie. Połtawa, Wierstka.
- Kohlmünzer S., 2007. Farmakognozja: podręcznik dla studentów farmacji. PZWL, Warszawa.
- Koo H.J., Song Y.S., Kim H.J., Lee Y.H., Hong S.M., Kim S.J., Kim B.C., Jin C., Lim C.J., Park E.H., 2004. Antiinflammatory effects of genipin, an active principle of gardenia. *Eur. J. Pharmacol.*, 495, 201–208.
- Koponen J.M., Happonen M., Mattila P.H., Törrönen A.R., 2007. Contents of anthocyanins and ellagitannins in selected foods consumed in Finland. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 1612–1619.
- Koskela A.K.J., Anttonen M.J., Soininen T.H., Saviranta N.M.M., Auriola S., Julkunen-Tiitto R., Karjalainen R.O., 2010. Variation in the anthocyanin concentration of wild populations of crowberries (*Empetrum nigrum* L subsp. *hermaphroditum*). *J. Agric. Food Chem.*, 58, 12286–12291.
- Krośniak M., Gaśtoł M., Szalkowski M., Zagrodzki P., Derwisz M., 2010. Cornelian cherry (*Cornus mas* L.) juices as a source of minerals in human diet. *J. Toxicol. Env. Heal. A*, 73, 1155–1158.
- Kucharska A.Z., Figiel A., Szumny A., Sokół-Łętowska A., Nawirska-Olszańska A., 2009a. Attempt of drying cornelian cherry fruits. 10th International Scientific Conference: Theoretical and applicatory problems of Agricultural Engineering, Polanica-Zdrój, June, 16–19.
- Kucharska A.Z., Kowalczyk K., Nawirska-Olszańska A., Sokół-Łętowska A., 2010a. Wpływ dodatku aronii, truskawek i malin na właściwości fizykochemiczne przecieru dereniowego. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 4 (71), 95–106.
- Kucharska A.Z., Pietraga A., Sokół-Łętowska A., Piórecki N., Licznar-Małańczuk M., Nawirska-Olszańska A., 2010b. Physical, chemical and antioxidant properties of cornelian cherry fruits (*Cornus mas* L.) grown in Poland and Ukraine. International Conference Plant introduction, conservation and biodiversity enrichment in botanic gardens and arboreta, Kijów 15–17.09.2010 r., 576–577.
- Kucharska A.Z., Polarczyk E., Sokół-Łętowska A., 2007a. Właściwości antyoksydacyjne produktów z owoców derenia jadalnego (*Cornus mas* L.). Konferencja Naukowa. Naturalne przeciwutleniacze od surowca do organizmu, Poznań, 29–30.01.2007 r., 34–35.
- Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Nawirska-Olszańska A., 2009b. Estimation of chemical composition and color of cornelian cherry compotes. 4th International Conference on Quality and Safety in Food Production Chain. Wrocław, 24–25.09.2009 r., 120–121.
- Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., 2008. Zawartość barwników antocyjanowych i aktywność antyoksydacyjna soków z owoców derenia. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej*, 178–186.
- Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Hudko J., Nawirska A., 2007b. Influence of the preparation procedure on the antioxidant activity and colour of liqueurs from cornelian cherry (*Cornus mas* L.). *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 57, 4 (B), 343–347.
- Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., Klimenko S. V., Grigorieva O., Piórecki N., Król K., Laskowska J., 2011a. Charakterystyka odmian derenia właściwego (*Cornus mas* L.). Materiały konferencyjne IV Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej Technologów Przetwórstwa Owoców i Warzyw. Postępy w technologii i ocenie produktów z owoców i warzyw. Łódź 20–21.05.2011 r., 22.

- Kucharska A.Z., Sokół-Lętowska A., Piórecki N., 2007c. Differentiation of Chemical composition of fruits from *Cornus mas* L., International Scientific Conference Quality of Horticultural Production, Lednice, Czech Republic, May 30–31, pp. 285–294.
- Kucharska A.Z., Sokół-Lętowska A., Piórecki N., 2009c. Zmiany składu chemicznego w czasie wzrostu i dojrzewania owoców derenia właściwego (*Cornus mas* L.). Materiały konferencji „Gromadzenie i wykorzystanie kolekcji roślin użytkowych w kraju”, Poznań 5–8.10. 2009 r., 83.
- Kucharska A.Z., Sokół-Lętowska A., Piórecki N., 2011b. Morfologiczna, fizykochemiczna i przeciwutleniająca charakterystyka owoców polskich odmian derenia właściwego (*Cornus mas* L.). *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 3 (76), 78–89.
- Kucharska A.Z., Szumny A., Sokół-Lętowska A., Oszmiański J., 2010c. Sposób otrzymania kwasu loganowego. Zgłoszenie patentowe nr P 388632, BUP, 2, 941, 4.
- Kucharska A.Z., Szumny A., Sokół-Lętowska A., Zając K., 2009d. Fatty acid compositions of seed oils of cornelian cherry (*Cornus mas* L.). *Acta Bioch. Pol.*, 56, Suppl. 2, 21–22.
- Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanowicz K., 2006. Tabele składu i wartości odżywczej żywności. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
- LA 3b-003 Wyd. IV z 25.01.2008 r.
- LA 3b-004 Wyd. IV z 25.01.2008 r.
- Lachman J., Pivec V., Šubrťová D., 1995. Anthocyanins in the fruits of wild dogwood (*Cornus mas* L.) of central bohemian origin. *Scientia Agriculturae Bohemica*, 26 (4), 259–266.
- Leskovac A., Joksic G., Janković T., Šavikin K., Menković N., 2007. Radioprotective properties of the phytochemically characterized extracts of *Crataegus monogyna*, *Cornus mas* and *Gentianella austriaca* on human lymphocytes in vitro. *Planta Med.*, 73, 1169–1175.
- Lin M.H., Liu H.K., Huang W.J., Huang Ch.Ch., Wu T.H., Hsu F.L., 2011. Evaluation of the potential hypoglycemic and beta-cell protective constituents isolated from corni fructus to tackle insulin-dependent diabetes mellitus. *J. Agric. Food Chem.*, 59, 7743–7751.
- Liu Z., Zhu Z., Zhang H., Tan G., Chen X., Chai Y., 2011. Qualitative and quantitative analysis of Fructus Corni using ultrasound assisted microwave extraction and high performance liquid chromatography coupled with diode array UV detection and time-of-flight mass spectrometry. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 55, 557–562.
- Määttä R.K., Kamal-Eldin Afaf A., Törrönen A.R., 2003. High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of phenolic compounds in berries with diode array and electrospray ionization mass spectrometric (MS) detection: *Ribes species*. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 6736–6744.
- Macheix J.-J., Fleuriet A., Billot J., 1990. Fruit phenolics. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Maghradze D., Abashidze E., Bobokashvili Z., Tchpashvili R., Maghlakelidze E., 2009. Cornelian cherry in Georgia. *ISHS Acta Hortic.*, 818, 65–72.
- Marinova D., Ribarova F., Atanassova M., 1995. Total phenolics and total flavonoids in bulgarian fruits and vegetables. *J. Univer. Chem. Technol. Matall.*, 40, 3, 255–260.
- Marks S.C., Mullen W., Crozier A., 2007. Flavonoid and hydroxycinnamate profiles of English apple ciders. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 8723–8730.

- Mattila P., Hellström J., Törrönen R., 2006. Phenolic acids in berries, fruits, and beverages. *J. Agric. Food Chem.*, 54, 7193–7199.
- Mattila P., Kumpulainen J., 2002. Determination of free and total phenolic acids in plant-derived foods by HPLC with diode-array detection. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 3660–3667.
- Montoro P., Tuberozo C.I.G., Piacente S., Perlone A., De Feo V., Cabrac P., Pizza C., 2006. Stability and antioxidant activity of polyphenols in extracts of *Myrtus communis* L. berries used for the preparation of myrtle liqueur. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 41, 1614–1619.
- Mullen W., Nemzer B., Ou B., Stalmach A., Hunter J., Clifford M.N., Combet E., 2010. The antioxidant and chlorogenic acid profiles of whole coffee fruits are influenced by the extraction procedures. *J. Agric. Food Chem.*, 59, 3754–3762.
- Nakamura K., Ogasawara Y., Endou K., Fujimori S., Koyama M., Akano H., 2010. Phenolic compounds responsible for the superoxide dismutase-like activity in high-brix apple vinegar. *J. Agric. Food Chem.*, 58, 10124–10132.
- Nawa Y., Endo J., Ohta T., 2007. The inhibitory effect of the components of *Cornus officinalis* on melanogenesis. *J. Cosmet. Sci.*, 58, 505–517.
- Nawirska-Olszańska A., Kucharska A.Z., Sokół-Łętowska A., 2010. Frakcje włókna pokarmowego w owocach derenia właściwego (*Cornus mas* L.). *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 2010, 2 (69), 95–103.
- Nowak R., 2006a. Comparative study of phenolic acids in pseudofruits of some species of roses. *Acta Pol. Pharm.*, 63, 4, 281–288.
- Nowak R., 2006b. Determination of ellagic acid in pseudofruits of some species of roses. *Acta Pol. Pharm.*, 63, 4, 289–292.
- Okuda T., Hatano T., Ogawa N., Kira R., Matsuda M., 1984. Cornusiin A, a dimeric ellagittannin forming fourtautomers, and accompanying new tannins in *Cornus officinalis*. *Chem. Pharm. Bull.*, 32, 4662–4665.
- Okuda T., Hatano T., Yasui T., 1981. Revised structure of isoterchebin isolated from *Cornus officinalis*. *Heterocycles*, 16, 1321.
- Osawa T., Ide A., Su J-D., Namiki M., 1987. Inhibition of lipid peroxidation by ellagic acid. *J. Agric. Food Chem.*, 35, 808–812.
- Pacifico S., D'Abrosca B., Pascarella M.T., Letizia M., Uzzo P., Piscopo V., Fiorentino A., 2009. Antioxidant efficacy of iridoid and phenylethanoid glycosides from the medicinal plant *Teucrium chamaedris* in cell-free systems. *Bioorg Med. Chem.*, 17 (17), 6173–6179.
- Palíková I., Heinrich J., Bednář B., Marhol P., Křen V., Cvak L., Valentová, K., Ruzicka F., Holá V., Kolář M., Šimánek V., Ulrichová J., 2008. Constituents and antimicrobial properties of blue honeysuckle: a novel source for phenolic antioxidants. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 11883–11889.
- Pantelidis G.E., Vasilakakis M., Manganaris G.A., Diamantidis G.R., 2007. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, red currants, gooseberries and cornelian cherries. *Food Chem.*, 102, 777–783.
- Park K.S., Chang I.M., 2004. Anti-inflammatory activity of aucubin by inhibition of tumor necrosis factor-alpha production in RAW 264.7 cells. *Planta Med.*, 70, 778–779.

- Parr A.J., Bolwell G.P., 2000. Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile. *J. Sci. Food Agric.*, 80, 985–1012.
- Pascual-Teresa S., Treutter D., Rivas-Gonzalo J. C., Santos-Buelga C., 1998. Analysis of flavanols in beverages by high-performance liquid chromatography with chemical reaction detection. *J. Agric. Food Chem.*, 46, 4209–4213.
- Patras A., Brunton N.P., Tiwari B.K., Butler F., 2009. Stability and degradation kinetics of bioactive compounds and colour in strawberry jam during storage. *Food Bioprocess Technol.*, doi: 10.1007/s11947-009-0226-7.
- Pawlowska A.M., Camangi F., Braca A., 2010. Quali-quantitative analysis of flavonoids of *Cornus mas* L. (*Cornaceae*) fruits. *Food Chem.*, 119, 1257–1261.
- Pijanowski E., Mrożewski S., Horubała A., Jarczyk A. 1973. *Technologia produktów owocowych i warzywnych*, tom I. PWRi L, Warszawa.
- Piórecki N., 2007. Dereń jadalny (*Cornus mas* L.) – właściwości i możliwości. *Szkółkarstwo*, 3, 86–88.
- Piórecki N., Kucharska A.Z., Lib D., Antoniewska E., 2010. Wpływ temperatury i opadów na okres zbioru oraz na skład chemiczny owoców 10 ekotypów derenia jadalnego *Cornus mas* L. XXXIX Zjazd Polskich Ogrodów Botanicznych: Polskie ogrody botaniczne w dobie globalnych zmian klimatu. Lublin 23–25 maja, 39–40.
- Pirlak L., Guleryuz M., Bolat I., 2003. Promising Cornelian Cherries (*Cornus mas* L.) from The Northeastern Anatolia Region of Turkey. *J. Am. Pom. Soc.*, 57 (1), 14–18.
- PN-ISO 4121:1998. Analiza sensoryczna. Metodologia. Ocena produktów żywnościowych przy użyciu metod skalowania.
- Poon G.K. 1998. Analysis of catechins in tea extracts by liquid chromatography–electrospray ionization mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 794, 63–74.
- Popović B.M., Štajner D., Slavko K., Bijelić S., 2012. Antioxidant capacity of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) – Comparison between permanganate reducing antioxidant capacity and other antioxidant methods. *Food Chem.* 134, 734–741.
- Potterat O., von Felten R., Dalsgaard P.W., Hamburger M., 2007. Identification of TLC markers and quantification by HPLC–MS of various constituents in noni fruit powder and commercial noni-derived products. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 7489–7494.
- Prior R., Wu X., Gu L., Hager T.J., Hager A., Howard L.R., 2008. Whole berries versus berry anthocyanins: interactions with dietary fat levels in the C57BL/6J mouse model of obesity. *J. Agric. Food Chem.*, 56, 647–653.
- Prokaj E., Medve A., Koczka N., Ombodi A., Dimeny J., 2009. Examination of cornel (*Cornus mas* L.) fruits in borsod-abaujzemplen county (Hungary) *Latvian J. Agronomy*, 12, 87–93.
- Rababah T.M., Al-Mahasneh M.A., Kilani I., Yang W., Alhamad M.N., Ereifeja K., Al-u’ datt M., 2011. Effect of jam processing and storage on total phenolics, antioxidant activity, and anthocyanins of different fruits. *J. Sci. Food Agric.*, doi: 10.1002/jsfa.4289.
- Rada-Mendoza M., Luz Sanz M., Olano A., Villamiel M., 2004. Formation of hydroxymethylfurfural and furosine during the storage of jams and fruit-based infant foods. *Food Chem.*, 85, 605–9.
- Rada-Mendoza M., Olano A., Villamiel M., 2002. Determination of hydroxymethylfurfural in commercial jams and in fruit-based infant foods. *Food Chem.*, 79, 513–516.

- Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., 1999. Antioxidant activity applying an improved abts radical cation decolorization assay, *Free. Radic. Biol. Med.*, 26, 1231–1237.
- Recio M.C., Giner R.M., Manez S., Rios J.L., 1994. Structural considerations on the iridoids as anti-inflammatory agents. *Planta Med.*, 60, 232–234.
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G., 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biol. Med.*, 20, 933–965.
- Robbins C.T., Hanley T.A., Hagerman A.E., Hjeljord O., Baker D.L., Schwartz C.C., Mautz W.W., 1987. Role of tannins in defending plants against ruminants: reduction in protein availability. *Ecology*, 68, 98–107.
- Robbins R.J., 2003. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2866–2887.
- Rodriguez S., Marston A., Wolfender J.-L. Hostettmann K. 1998. Iridoids and Secoiridoids in the Gentianaceae, [w:] *Current Organic Chemistry*, 2, 627–648.
- Rodtjer A., Skibsted L.H., Andersen M.L., 2006. Identification and quantification of phenolics in aromatic bitter and cherry liqueur by HPLC with electrochemical detection. *Eur. Food Res. Technol.*, 223, 663–668.
- Rop O., Mlcek J., Kramarova D., Jurikova T., 2010. Selected cultivars of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) as a new food source for human nutrition. *Afric. J. Biotech.*, 9 (8), 1205–1210.
- Salas E., Fulcrand H., Meudec E., Cheynier V. 2003. Reaction of anthocyanins and tannins in model solutions. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7951–7961.
- Sandell M., Laaksonen O., Jarvinen R., Rostiala N., Pohjanheimo T., Tiitinen K., Kallio H., 2009. Orosensory profiles and chemical composition of black currant (*Ribes nigrum*) juice and fractions of press residue. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 3718–3728.
- Saraf S., Ashawat M.S., Saraf S., 2007. Flavonoids: A nutritional protection against oxidative and UV induced cellular damages. *Pharmacognosy Reviews*, 1, 30–40.
- Šavikin K., Zdunić G., Janković T., Stanojković T., Juranić Z., Menković N., 2009. *In vitro* cytotoxic and antioxidative activity of *Cornus mas* and *Cotinus coggygia*. *Natural Product Research*, 23, 1731–1739.
- Schapoval E., Winter de Vargas M.R., Chaves C.G., Bridi R., Zuanazzi J.A., Henriques A.T., 1998. Antiinflammatory and antinociceptive activities of extracts and isolated compounds from *Stachytarpheta cayennensis*. *J. Ethnopharmacol.*, 60, 53–59.
- Ścibisz I., Mitek M., 2006. Zmiany barwników antocyjanowych zachodzących podczas produkcji i przechowywania dżemów z owoców borówki wysokiej (*Vaccinium corymbosum* L.) materiały konferencyjne „Flawonoidy i ich zastosowanie”, Rzeszów, 106–115.
- Seeram N.P., Momin R.A., Nair M.G., Bourquin L.D., 2001. Cyclooxygenase inhibitory and antioxidant cyanidin glycosides in cherries and berries. *Phytomed.*, 8, 362–369
- Seeram N.P., Nair M.G., 2002. Inhibition of lipid peroxidation and structure-activity-related studies of the dietary constituents anthocyanins, anthocyanidins, and catechins. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (9), 5308–5312.
- Seeram N.P., Schutzki R., Chandra A., Nair M.G., 2002. Characterization, quantification, and bioactivities of anthocyanins in *Cornus* Species. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (9), 2519–2523.
- Segal B., Negutz G., 1969. Thermal destruction of keracyanin. *Nahrung*, 13, 531.

- Sellappan S., Akoh C. C., Krewer G., 2002. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2432–2438.
- Shen S.C., Tseng K.C., Chao F.T., Wu J. S.B., 2007. Color quality of rose liqueur. *J. Food Quality*, 30, 202–217.
- Silva B.M., Andrade P.B., Mendes G.C., Seabra R.M., Ferreira M.A., 2002. Study of the organic acids composition of quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit and jam. *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2313–2317.
- Silva B.M., Andrade P.B., Mendes G.C., Valentão P., Seabra R.M., Ferreira M.A., 2000. Analysis of phenolic compounds in the evaluation of commercial quince jam authenticity. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2853–2857.
- Silva B.M., Andrade P.B., Valentão P., Ferreira F., Seabra R.M., Ferreira M.A., 2004. Quince (*Cydonia oblonga* Miller) fruit (pulp, peel, and seed) and jam: antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.*, 52, 4705–4712.
- Silva J.R.A., Rezende C.M., Pinto A.C., Amaral A.C.F., 2010. Cytotoxicity and antibacterial studies of iridoids and phenolic compounds isolated from the latex of *Himatanthus sucuuba*. *African. J. Biotech.*, 9 (43), 7357–7360.
- Skupień K., Oszmiański J., 2004. Comparison of six cultivars of strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.) grown in northwest Poland. *Eur. Food Res. Technol.*, 219, 66–70.
- Slimestad R., Andersen Ø.M., 1998. Cyanidin 3-(2-glucosylgalactoside) and other anthocyanins from fruits of *Cornus suecica*. *Phytochem.*, 49, 2163–2166.
- Song S.Z., Choi Y.H., Jin G.Y., Li G.Z., Yan G.H., 2011. Protective effect of cornuside against carbon tetrachloride-induced acute hepatic injury. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 75 (4), 656–661.
- Sosnowska D., Podśędek A., Golański J., 2012. Związki polifenolowe owoców derenia. V Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Technologia Przetwórstwa Owoców i Warzyw, Kraków 17–18.05.2012 r., 12.
- Stampari F., Solar A., Hudina M., Veberic R., Colaric M., 2006. Traditional walnut liqueur – cocktail of phenolics. *Food Chem.*, 95, 627–631.
- Stermitz F.R., Krull R.E., 1998. Iridoid glycosides of *Cornus canadensis*: a comparison with some other *Cornus* species. *Biochem. Syst. Ecol.*, 26, 845–849.
- Sultana N., Lee N.H., 2007. Antielastase and free radical scavenging activities of compounds from the stems of *Cornus kousa*. *Phytother Res.* 2007, 21, 1171–1176.
- Tamas M., Stoleriu S., 1976. Chromatographic identification of anthocyanidins and anthocyanosides in some flowers and fruits of indigenous plants. *Stud. Cerc. Biochim.*, 19, 113–119.
- Tanaka N., Nishikawa K., Ishimaru K., 2003. Antioxidative capacity of extracts and constituents in *Cornus capitata* adventitious roots. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5906–5910.
- Tanaka N., Tanaka T., Fujioka T., Fujii H., Mihashi K., Shimomura K., Ishimaru K., 2001. An ellagic compound and iridoids from *Cornus capitata* root cultures. *Phytochem.*, 57, 1287–1291.
- Tarko T., Duda-Chodak A., Pogoń P., 2010a. Charakterystyka owoców pigwowca japońskiego i derenia jadalnego. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 6 (73), 100–108.
- Tarko T., Duda-Chodak A., Pogoń P., 2010b. Niedoceniane surowce owocowe. *Przem. Ferm. i Owoc. Warz.*, 5, 16–17.

- Taskowa R., Kokubun T., Alipieva K., 2010. HPLC of iridoids, [in:] High performance liquid chromatography in phytochemical analysis edited by Waksmundzka-Hajnos M., Sherma J., CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 709–730.
- Teixidó E., Núñez O., Santos F.J., Galceran M.T., 2011. 5-Hydroxymethylfurfural content in foodstuffs determined by micellar electrokinetic chromatography. *Food Chem.*, 126, 1902–1908.
- Thomasset S., Teller N., Cai H., Marko D., Berry D.P., Steward W.P., Gescher A.J., 2009. Do anthocyanins and anthocyanidins, cancer chemopreventive pigments in the diet, merit development as potential drugs? *Cancer chemother. Pharmacol.*, 64, 201–211.
- Tian G., Zhang T., Yang F., Ito Y., 2000. Separation of gallic acid from *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc by high-speed counter-current chromatography. *J. Chrom. A*, 886, 309–312.
- Tomás-Barberán F., Clifford, M.N., 2000. Dietary hydroxybenzoic acid derivatives – nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food Agric.*, 80, 1024–1032.
- Tseng K.C., Chang H.M., Wu J.S.B., 2006. Degradation kinetics of anthocyanin in ethanolic solutions, *J. Food Process. Preserv.*, 30, 503–514.
- Tuberoso C.I.G., Barra A. Cabras P., 2008. Effect of different technological processes on the chemical composition of myrtle (*Myrtus communis* L.) alcoholic extracts. *Eur. Food Res. Technol.* 226, 801–808.
- Tural S., Koca I., 2008. Physico-chemical and antioxidant properties of cornelian cherry fruits (*Cornus mas* L.) grow in Turkey. *Sci. Hort.*, 116, 362–366.
- Vacca V., Piga A., Del Caro A., Fenu P.A.M., Agabbio M., 2003. Changes in phenolic compounds, colour and antioxidant activity in industrial red myrtle liqueurs during storage. *Nahrung/Food*, 6, 442–447.
- Van Wyk B.E., 2008. A broad review of commercially important southern African medicinal plants. *J. Ethnopharmacol.*, 119, 342–355.
- Vareed S.K., Reddy M.K., Schutzki R.E., Nair M.G., 2006. Anthocyanins in *Cornus alternifolia*, *Cornus kousa* and *Cornus florida* fruits with health benefits. *Life Sci.*, 78, 777–784.
- Vareed S.K., Schutzki R.E., Nair M.G., 2007. Lipid peroxidation, cyclooxygenase enzyme and tumor cell proliferation inhibitory compounds in *Cornus kousa* fruits. *Phytomed.*, 14, 706–709.
- Vorlova L., Borkovcová I., Kalábová K. Večerek V., 2006. Hydroxymethylfurfural contents in foodstuffs determined by HPLC method. *J. Food Nutrition Research*, 45, 1, 33–38.
- Wang H., Nair M.G., Strasburg G.M., Chang Y., Booren A.M., Gray J.L., DeWitt D.L., 1999. Antioxidant and anti-inflammatory activities of anthocyanins and their aglycon, cyanidin, from tart cherries. *J. Nat. Prod.*, 62, 294–296.
- Wang S.Y., Jiao H.J., 2000. Scavenging capacity of berry crops on superoxide radicals, hydrogen peroxide, hydroxyl radicals, and singlet oxygen. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 5677–5684.
- Wang Y., Li Z., Chen L., Xu X., 2006. Antiviral compounds and one new iridoid glycoside from *Cornus officinalis*. *Prog. Nat. Sci.*, 16, 142–146.
- West B.J., Deng S., Jensen C.J., Palu A.K., Berrio L.F. 2012. Antioxidant, toxicity, and iridoid tests of processed Cornelian cherry fruits. *Intern. J. Food Sci. Tech.*, doi:10.1111/j.1365-2621.2012.02985.x.

- Wicklund T., Rosenfeld H.J., Martinsen B.K., Sundfør M.W., Lea P., Bruun T., Blomhoff R., Haffner K. 2005. Antioxidant capacity and colour of strawberry jam as influenced by cultivar and storage conditions LWT–Food Science and Technology, 38, 4, 387–391.
- Wnękowska Z., 1978. O większe wykorzystanie owoców drzew i krzewów dziko rosnących w przemyśle spożywczym. Przem. Spoż., tom XXXII, 298–302.
- Wojdyło A., Oszmiański J., Bober I., 2008. The effect of addition of chokeberry, flowering quince fruits and rhubarb juice to strawberry jams on their polyphenol content, antioxidant activity and colour. Eur. Food Res. Technol., 227, 1043–1051.
- Wu X., Prior R.L., 2005. Systematic identification and characterization of anthocyanins by HPLC-ESI-MS/MS in common foods in the United States: fruits and berries. J. Agric. Food Chem., 53, 2589–2599.
- Wu X.L., Gu L.W., Priori R.L., McKay S., 2004. Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of *Ribes*, *Aronia* and *Sambucus* and their antioxidant capacity. J. Agric. Food Chem., 52, 7846–7856.
- Yalcinkaya E., Kaska N., Guloglu U., Karabat S., 1999. Pomological traits of selected cornelian cherries in Malatya region. Proc. III Nat. Hort. Conference, 14–17 September, Ankara, 76–81.
- Yamabe N, Kang KS, Goto E, Tanaka T, Yokozawa T. 2007. Beneficial effect of Corni Fructus, a constituent of Hachimi-jio-gan, on advanced glycation end-product-mediated renal injury in Streptozotocin-treated diabetic rats. Biol. Pharm. Bull. 30, 520–526.
- Yayaprakasam B., Olson L.K., Schutzki R.E., Tai M-H. Nair M.G., 2006, Amelioration of obesity and glucose intolerance in high-fat-fed C57BL/6 mice by anthocyanins and ursolic acid in cornelian cherry (*Cornus mas*). J. Agric. Food Chem., 54, 243–248.
- Yayaprakasam B., Vareed S.K., Olson L.K., Nair M.G., 2005, Insulin secretion by bioactive anthocyanins and anthocyanidins present in fruits. J. Agric. Food Chem., 53, 28–31.
- Yen G.C., Chen H.Y., 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. J. Agric. Food Chem., 43, 27–32.
- Yilmaz K.U., Ercisli S., Zengin Y., Sengul M., Kafkas E.Y., 2009. Preliminary characterization of cornelian cherry (*Cornus mas* L.) genotypes for their physico-chemical properties. Food Chem., 114, 408–412.
- Yilmaz Y., Toledo R.T., 2005. Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. Food Chem., 93, 273–278.
- Zadernowski R., Naczki M., Nesterowicz J., 2005. Phenolic acid profiles in some small berries. J. Agric. Food Chem., 53, 2118–2124.
- Zadernowski R., Oszmiański J., 1994. Wybrane zagadnienia z przetwórstwa owoców i warzyw. ART, Olsztyn.
- Zafrilla P., Ferreres F., Tomás-Barberán F. A. 2001. Effect of processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry (*Rubus idaeus*) jams. J. Agric. Food Chem., 49, 3651–3655.
- Zhou Li-Li., Liu Z-Q., Wu G-G., Song F-R., Liu S-Y., 2008. Analysis on iridoid glycosides in crude and processed extracts from *Cornus officinals* by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. Acta Chimica Sinica, 24, 2712–2716.

Związki aktywne owoców derenia (*Cornus mas L.*)

Streszczenie

W Polsce do II wojny światowej dereń jadalny był dobrze znanym krzewem sadzonym na przedmieściach miast, w parkach, przy dworach. Z jego owoców, ale także z pestek, liści i drewna czerpano wiele korzyści. Lata czterdzieste i późniejsze XX w., to czas zapomnienia o dereniu, natomiast pierwsze lata XXI w., to renesans tego atrakcyjnego, tak pod względem składu chemicznego, jak i możliwości przetwarzania, surowca. Obecnie wzrasta zainteresowanie dereniem zarówno wśród naukowców (technologów, lekarzy), jak i sadowników, przetwórców, handlowców i konsumentów. Jednakże, aby konsumenci i handlowcy byli usatysfakcjonowani, powinno się prowadzić obszerne i szczegółowe badania różnych właściwości derenia w celu zachęcenia sadowników do uprawy atrakcyjnych odmian oraz przetwórców do wytwarzania produktów dereniowych o wysokich walorach prozdrowotnych. Takie produkty można by zaklasyfikować do żywności funkcjonalnej. Z tego powodu identyfikacja, porównanie cech i ocena związków biologicznie aktywnych zawartych w owocach derenia (*Cornus mas L.*) dziesięciu odmian bolestraszyckich oraz analiza przemian związków aktywnych w produktach dereniowych, takich jak dżemy i nalewki podczas ich produkcji i przechowywania, były celem podjętych badań.

Badania zawarte w pracy realizowano w dwóch etapach. Po pierwsze, przeprowadzono identyfikację i ocenę zawartości związków aktywnych, a także ocenę aktywności przeciwutleniającej owoców derenia właściwego odmian bolestraszyckich (aspekt poznawczy). Po drugie, oceniono i wskazano możliwości wykorzystania owoców derenia do produkcji atrakcyjnych i cennych pod względem zawartości związków aktywnych produktów, takich jak dżemy i nalewki dereniowe (aspekt aplikacyjny).

W badaniach identyfikacji związków owoców derenia wykorzystano najnowsze techniki analityczne, takie jak HPLC, LC/MS, GC-MS, NMR. Po raz pierwszy w owocach derenia zidentyfikowano i oznaczono kwas loganowy*, kornuzyd, ksylozę, kwas winowy, szikimowy, chlologenowy, elagowy, galusowy**, *p*-kumaroilochinowy, galusan etylu, kawoiloheksocydy i *p*-kumaroiloheksocydy. Ponadto po raz pierwszy w badaniach trzyletnich oceniono zawartość związków z grupy irydoidów, polifenoli (antocyjany, kwasy fenolowe, fawonole), cukrów (glukoza, fruktoza, ksyloza), kwasów organicznych (jabłkowy, chinowy, winowy, szikimowy, szczawiowy i cytrynowy) oraz kwasu L-askorbinowego owoców derenia dziesięciu odmian bolestraszyckich. Określano także właściwości przeciwutleniające

* Już po złożeniu niniejszej pracy w wydawnictwie ukazała się praca West i wsp. [2012] dotycząca identyfikacji kwasu loganowego w *Cornus mas*, jednakże należy podkreślić, że kwas loganowy został zidentyfikowany przez autorkę i wsp. wcześniej [2010c].

** Już po złożeniu niniejszej pracy w wydawnictwie ukazało się doniesienie Sosnowskiej i wsp. [2012] dotyczące oznaczenia w owocach derenia ukraińskich odmian kwasu galusowego metodą HPLC.

(DPPH, ABTS, FRAP) owoców derenia badanych odmian bolestraszyckich. W owocach wybranych odmian derenia oznaczono skład ilościowy i jakościowy związków mineralnych i lotnych oraz **frakcję tłuszczową** miąższu i pestek, a także skład kwasów tłuszczowych oleju z pestek.

W nalewkach i dżemach dereniowych po raz pierwszy zidentyfikowano i oznaczono ilościowo metodą chromatografii cieczowej HPLC związki, wśród których były **kwas loganowy i kornuzyd** oraz **kwas elagowy, galusowy, *p*-kumaroiloheksozyd, antocyjany i HMF**. W nalewkach dereniowych zidentyfikowano, także po raz pierwszy, pochodne kwasu galusowego i elagowego, które powstały w wyniku długotrwałego przechowywania nalewek.

W pracy wykazano, że owoce derenia są bogatym źródłem aktywnego kwasu loganowego, który rzadko jest spotykany w owocach innych rodzin botanicznych. Jego zawartość w owocach odmian bolestraszyckich wynosiła średnio 204 mg 100 g⁻¹. Najbogatszym źródłem tego związku były owoce odmiany Raciborski, które zawierały go 3,5 razy więcej niż np. owoce odmiany Florianka. Drugim irydoidem oznaczonym w dereniu był kornuzyd, którego stężenie było 10 razy mniejsze aniżeli stężenie kwasu loganowego. Najwięcej tego związku, podobnie jak w przypadku kwasu loganowego, było w owocach odmiany Raciborski.

Na podstawie wyników uzyskanych metodą spektrofotometryczną, spektrometryczną i spektroskopową zidentyfikowano pięć **antocyjanów** owoców derenia właściwego: delfinidyno 3-*O*-β-galaktopiranozę, cyjanidyno 3-*O*-β-galaktopiranozę, pelargonidyno 3-*O*-β-galaktopiranozę, cyjanidyno 3-*O*-(6''-α-ramnozo-β-galaktopiranozę), nazywaną cyjanidyno 3-*O*-robinobiozydem i pelargonidyno 3-*O*-(6''-α-ramnozo-β-galaktopiranozę), nazywaną pelargonidyno 3-*O*-robinobiozydem. W owocach większości dereni dominował, w stosunku do pozostałych antocyjanów, pg 3-gal, którego było od 48% (Szafer) do 75% (Florianka) – 78% (Juliusz). Jedynie w owocach odmiany Raciborski było więcej cy 3-gal (55%) aniżeli pg 3-gal (46%).

Na podstawie przeprowadzonych badań spektrometrycznych zidentyfikowano w owocach derenia kwasy **hydroksybenzoesowe**, tj. galusowy i elagowy oraz pochodne kwasów **hydroksycynamonowych**, takie jak kawoiloheksocyd, *p*-kumaroiloheksozyd, kwas chlorogenowy i *p*-kumarowochinowy. Przeciętna zawartość kwasu elagowego i galusowego w badanych surowcach była na podobnym poziomie i wynosiła ok. 8 mg 100 g⁻¹. Średnia zawartość kwasu chlorogenowego w owocach derenia wynosiła 1,5 mg 100 g⁻¹, natomiast *p*-kumaroiloheksozydu – 4,4 mg 100 g⁻¹. Spośród zidentyfikowanych **flawonoli** w największych ilościach w owocach derenia występowały kwercetyno 3-glukuronid (śr. 1,7 mg 100 g⁻¹), a następnie kemferol 3-galaktozyd (śr. 1,1 mg 100 g⁻¹). Owoce derenia właściwego są także dobrym źródłem kwasu **L-askorbinowego**, jednak jego zawartość istotnie zależała od odmiany oraz roku zbioru i wahała się w szerokich granicach od 15 do 70 mg 100 g⁻¹.

Wśród **cukrów** prostych owoców derenia zidentyfikowano jedną pentozę – ksylozę (po raz pierwszy), a także dwie heksozy – glukozę i fruktozę. Procentowy udział glukozy w owocach derenia był najwyższy i przeciętnie wynosił 60–62%. Dwukrotnie mniej było fruktozy od 34 do 37%, natomiast udział ksylozy był dużo niższy niż oznaczonych heksoz i wynosił od 3,3 do 4,6%.

Badania chromatograficzne pozwoliły oznaczyć w owocach derenia sześć **kwasów organicznych**. Po raz pierwszy zidentyfikowano kwas winowy i szikimowy oraz dominujący kwas jabłkowy i chinowy, a także – występujące w śladowych ilościach – kwasy szczawowy i cytrynowy. Udział procentowy kwasu jabłkowego był wysoki i w zależności od

odmiany wynosił od 70% (Juliusz w 2008 r.) do 95% (Raciborski w 2009 r.). W owocach derenia zidentyfikowano i oznaczono kwas chinowy (1,07–2,83 g 100 g⁻¹) oraz w mniejszych ilościach – szikimowy (0,82–6,39 mg 100 g⁻¹).

Wykazano, że spośród dziewięciu **związków mineralnych** (potas, fosfor, magnez, wapń, sód, żelazo, cynk, mangan i miedź) oznaczonych w owocach derenia odmiany Szafer najwięcej było potasu, który stanowił ponad 80% wszystkich pierwiastków.

Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że przeciętna **aktywność przeciwutleniająca** owoców badanych odmian, w zależności od zastosowanej metody pomiarowej, wynosiła 17,5 μmol Trolox g⁻¹ (DPPH), 37,1 μmol Trolox g⁻¹ (ABTS^{•+}) oraz 24,0 μmol Trolox g⁻¹ (FRAP).

W destylacie z owoców derenia zidentyfikowano metodą GC-MS dwadzieścia **lotnych związków**, w tym piętnaście po raz pierwszy. Ich ilość była mała i wahała się w granicach od 0,9 mg 100 g⁻¹ (Słowianin) do 1,8 mg 100 g⁻¹ (Szafer), zaś średnio – 1,3 mg 100 g⁻¹. Zapach określono jako słabo bądź średnio intensywny, owocowy, słodko-kwaśny, lekko cierpki, miodowy. Dominującym związkiem, w większości badanych próbek, był diterpen kaur-16-en, którego zawartość wynosiła od 64 μg 100 g⁻¹ (Słowianin) do 582 μg 100 g⁻¹ (Paczoski).

Wykazano, że w miąższu derenia wybranych odmian frakcja **tłuszczowa** stanowiła 0,3–0,7%, natomiast w pestkach 1,7–3,6%. Analiza składu kwasów tłuszczowych oleju z pestek wykazała wysoką, ok. 90%, zawartość kwasów nienasyconych. Wśród tych kwasów ok. 71% stanowił dominujący kwas linolowy, natomiast pozostałe cztery kwasy tłuszczowe to kwas oleinowy (15,0–16,7%), stearynowy (3,5–6,2%), palmitynowy (3,5–4,6%) i linolenowy (1,3–2,1%).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że jedną z bardziej wartościowych odmian w kolekcji bolestraszyckiej była wielkoowocowa odmiana **Szafer**, której owoce charakteryzowały się wysoką zawartością kwasu L-askorbinowego, antocyjanów, polifenoli, składników mineralnych, a także wysoką aktywnością przeciwutleniającą. Dużą zaletą tej odmiany była niska zawartość kwasów organicznych. Ze względu na korzystne cechy fizykochemiczne jest to odmiana szczególnie cenna i atrakcyjna do bezpośredniej konsumpcji, jak również w przetwórstwie.

Wykazano, że podczas przechowywania **dżemów i nalewek** dereniowych stabilność **antocyjanów** derenia istotnie zależała od odmiany surowca i warunków przechowywania, tj. temperatury – w przypadku dżemów, dostępu światła – w przypadku nalewek oraz czasu. Straty całkowitej zawartości barwników w dżemach przechowywanych w temperaturze 4°C wynosiły od 11 do 36 a w 30°C – od 93 do 98%. Największą stabilność antocyjanów obserwowano w dżemach z owoców odmiany Szafer i Raciborski, a najmniejszą – w dżemach z owoców odmiany Juliusz i Florianka.

Wykazano, że zarówno proces technologiczny produkcji dżemów, jak i warunki przechowywania dżemów i nalewek dereniowych istotnie wpłynęły na zwiększenie zawartości wolnych kwasów **hydroksybenzoesowych**, które wchodzą w skład garbników hydrolizujących. Tempo uwalniania się analizowanych kwasów ze struktur wielkocząsteczkowych było zróżnicowane, gdyż zawartość kwasu galusowego w dżemach była od 5 do 10 razy mniejsza niż kwasu elagowego, mimo że stężenia tych związków w surowcu były porównywalne. W wyniku przechowywania w produktach dereniowych zwiększyła się także ilość **irydoidów**. W przeciwieństwie do kwasu elagowego, w większości próbek dżemów, zawartość irydoidów była wyższa po przechowywaniu w temperaturze 4°C

niz 30°C. Zwiększenie stężenia kwasu loganowego było większe niż kornuzydu. W wyniku długotrwałego przechowywania w nalewkach stwierdzono obecność dwóch nowych irydoidów. Istotny wpływ na obniżenie się zawartości kwasów **hydroksycynamonowych** w dżemach dereniowych miała podwyższona do 30°C temperatura przechowywania produktów. Większe straty odnotowano w przypadku kwasu chlorogenowego (od 20 do 52%) niż *p*-kumaroilohexosydu (od 12 do 22%). Podczas przechowywania dżemów w różnych temperaturach stabilność **flawonoli** była istotnie różna. Najmniejsze straty odnotowano w przypadku pochodnej kwercetyny w próbkach przechowywanych w temperaturze 4°C, a największe – w przypadku pochodnej kemferolu w próbkach przechowywanych w 30°C. W dżemach dereniowych, w wyniku reakcji Maillarda na skutek przemian technologicznych, pojawił się **HMF**, którego stężenie zmieniało się w zakresie od 0,28 do 0,55 mg 100 g⁻¹. Podczas przechowywania zawartość HMF zmieniała się, w zależności od temperatury, w zróżnicowany sposób. W dżemach przechowywanych w temperaturze 30°C stężenie HMF zwiększyło się 2–3 razy, natomiast w dżemach przetrzymywanych w temperaturze 4°C – obniżyło się śr. 2 razy. Zmniejszeniu ilości HMF w dżemach przechowywanych w 4°C towarzyszyło pojawienie się nowych związków, prawdopodobnie pochodnych HMF i/lub powstałych w wyniku przemian związków zachodzących w przechowywanej próbce. W nalewkach dereniowych analizowanych po 3 i 6 miesiącach przechowywania nie stwierdzono obecności **HMF**. Wykryto go dopiero w próbkach po 12 miesiącach przechowywania i oznaczono w ilości od 0,59 mg 100 ml⁻¹, w nalewce z owoców odmiany Raciborski przechowywanej w ciemności do 1,18 mg 100 ml⁻¹, w nalewce z owoców odmiany Paczoski przechowywanej w świetle dziennym. W trakcie kolejnych miesięcy przechowywania nalewek stężenie HMF istotnie wzrosło. W próbkach przechowywanych przez 28 miesięcy odnotowano od 4 do 6 razy więcej HMF niż w próbkach przechowywanych przez 12 miesięcy. Zarówno warunki przechowywania nalewek (obecność światła dziennego lub jego brak), jak i odmiana owoców nie miały istotnego wpływu na stężenie HMF w próbkach po 1 roku ich przetrzymywania. Istotne różnice w zawartości HMF w zależności od odmiany owoców zaobserwowano w próbkach nalewek dopiero po 28 miesiącach przechowywania.

Aktywność przeciwutleniająca dżemów dereniowych wysoko korelowała z zawartością polifenoli ogółem. Współczynnik korelacji między stężeniem polifenoli a aktywnością przeciwutleniającą oznaczoną różnymi metodami wynosił 0,91 (DPPH), 0,94 (FRAP) i 0,98 (ABTS). **Ocena organoleptyczna** wykazała, że najatrakcyjniejszymi produktami, biorąc pod uwagę barwę, całości owoców, zapach, konsystencję i smak, były dżemy z odmian Szafer, Raciborski i Bolestraszycki, natomiast najmniej atrakcyjnymi – dżemy z odmian Juliusz i Kresowiak. Dżemy dereniowe, w porównaniu z dżemem wiśniowym, zostały ocenione jako bardziej atrakcyjne, szczególnie pod względem barwy. Dużą zaletą owoców derenia jest brak w ich pestkach **związków cyjanogennych**, co sprawia, że np. nalewki mogą być wytwarzane z całych owoców bez obaw powstawania cyjanowodoru.

Badania wykazały, że dereń jest owocem bogatym w związki aktywne biologicznie – można go zaliczyć do surowców roślinnych o właściwościach przeciwutleniających. Wyniki badań technologicznych i przechowalniczych dostarczyły informacji o przemianach związków czynnych w dżemach i nalewkach dereniowych, oraz o możliwościach przetwarzania owoców derenia na produkty, takie jak dżemy i nalewki o wysokich walorach sensorycznych i potencjalnych właściwościach prozdrowotnych.

Słowa kluczowe: *Cornus mas* L., irydoidy, kwas loganowy, kornuzyd, związki fenolowe, dżemy, nalewki, HPLC, ESI-MS/MS

Active compounds of cornelian cherry fruit (*Cornus mas* L.)

Summary

In Poland, up to the II world war, cornelian cherry (*Cornus mas* L.) was a well-known bush, planted on the outskirts of towns, in parks, by manors. Its fruits, also stones, leaves and wood were very useful. In the 1940s and later on, cornelian cherry had been forgotten; whereas the beginning of the 21st century marks a renaissance of that attractive, both with respect to its chemical composition and processing possibilities, plant material. Nowadays, the interest in cornelian cherry is increasing, on the part of both scientists (technologists, medical doctors) and fruit farmers, food-processing people, traders and consumers. However, for the consumers and traders to be satisfied, a broad and detail research should be conducted on the properties of this plant material; also, in order to spur the fruit farmers to cultivate attractive varieties, and the processing people to produce cornelian cherry products of high health-boosting properties – such that could be classified as functional food. For this reason, classification, comparison of traits and assessment of the biologically active compounds contained in cornelian cherry fruits of ten Bolestraszycki varieties, and analysis of transformations in the active compounds of cornelian cherry products, such as jams and tinctures, during processing and storing was the purpose of the investigation.

The studies presented here were conducted in two stages. In the first stage, classification and evaluation of the content of active compounds was conducted, and also evaluation of the antioxidant activity of cornelian cherry fruit of Bolestraszycki variety (scientific aspect). In the second stage, it was estimated and specified the possibility of utilizing cornelian cherry fruit for production of attractive products, valuable with respect to its active compounds content, such as jams and tinctures (utilitarian aspect).

The identification of cornelian cherry active compounds was done using the most up-to-date analytic techniques, such as HPLC, LC/MS, GC-MS, NMR. Our study was the first to identify and assay loganic*, cornuside, xylose, tartaric, shikimic, chlorogenic, ellagic, and gallic**, *p*-coumaroylquinic acids, also ethyl gallate, caffeoylhexoside i *p*-coumaroylhexoside. Moreover, for the first time in the three-year investigation, the contents were estimated of compounds of the iridoid group, polyphenols (anthocyanins, phenolic acids, flavonols), sugars (glucose, fructose, xylose), organic acids (apple, quinic, tartaric, shikimic,

* After submitting this monograph to the Editor there was published a paper reporting identification of loganic acid in *Cornus mas* [West *et al.* 2012]. However, we first identified it in 2009 [Kucharska *et al.* 2010].

** Also, after submitting this monograph to the Editor there appeared a communication concerning assaying gallic acid in Ukrainian varieties of *Cornus mas* with HPLC method [Sosnowska *et al.* 2012].

oxalic, citric) and L-ascorbic acid in fruits of ten *Bolestraszycki* varieties of cornelian cherry. For ten chosen varieties was assayed the quantitative and qualitative content of mineral and volatile compounds, the fat fraction of marrow and stones, and the composition of fatty acids of oil and stones.

Using the liquid chromatography method HPLC, in cornelian cherry tinctures and jams were, for the first time, identified and assayed compounds among which was loganic acid and cornuside, also ellagic, gallic, *p*-coumaroylquinic acids, anthocyanins and HMF. In cornelian cherry were also identified derivatives of gallic and ellagic acids, which formed in long-stored tinctures.

The study shows that cornelian cherry fruits are a rich source of active loganic acid, with is rarely occurs in fruits of other botanic families. Its content in *Bloestraszycki* varieties was 204 mg 100 g⁻¹ on average. The richest source of this compound were fruits of the *Raciborski* variety, which contained 3.5 times more of the acid than e.g. fruits of the *Florianka* variety. The second iridoid assayed in cornelian cherry was cornuside, whose concentration was 10 times smaller than that of loganic acid. This compound, like loganic acid, was most abundant in fruits of the *Raciborski* variety.

Based on the results obtained with the spectrophotometric, spectrometric and spectroscopic methods, the following five anthocyanins from fruits of cornelian cherry were identified: delphinidin 3-*O*-β-galactopiranoside, cyanidin 3-*O*-β-galactopiranoside, pelargonidin 3-*O*-β-galactopiranoside, cyanidin 3-*O*-(6''-α-ramnosyl-β-galactopiranoside, called cyanidin 3-*O*-robinobioside and pelargonidin 3-*O*-(6''-α-ramnosyl-β-galactopiranoside, called pelargonidin 3-*O*- robinobioside. In most cornelian cherry fruits, pg 3-gal was dominant, its content being from 48% (*Szafer*) to 75% (*Florianka*) – 78% (*Juliusz*). Only in fruits of the *Raciborski* variety there was more cy 3-gal (55%) than pg 3-gal (46%).

On the basis of spectroscopic investigations, in cornelian cherry fruits were identified hydroxybenzoic acid, i.e. gallic and ellagic, and derivatives of hydroxycinnamic acids, such as caffeoylhexoside, *p*-coumaroylhexoside, chlorogenic and *p*-coumaroylquinic acids. The average content of gallic and ellagic acids in the plant material was on similar level and amounted to approx. 8 mg 100 g⁻¹. The average content of chlorogenic acid cornelian cherry fruits was 1.5 mg 100 g⁻¹, whereas that of *p*-coumaroylhexoside – 4.4 mg 100 g⁻¹. Of the identified flavonoids, the most abundant was quercetin 3-*O*-glucuronid (1.7 mg 100 g⁻¹ avr.), then kempferol 3-*O*-galactoside (1.1 mg 100 g⁻¹ avr.). Cornelian cherry fruits are also a good source of L-ascorbic acid, though its content significantly depended on variety and year of harvest and varied from 15 to 70 mg 100 g⁻¹.

Among simple sugars in cornelian cherry fruits it was identified one pentose – xylose (first time), and also two hexoses – glucose and fructose. The percent share of glucose in the fruits was highest and amounted to 60–62% on average. Twice smaller was the amount of fructose – from 34 to 37%, whereas the share of xylose was much lower than that of the assayed hexoses – from 3.3 to 4.6%.

The chromatographic studies allowed us to assay six organic acids in cornelian cherry fruits. For the first time, tartaric and shikimic acids were identified, and the dominant apple acid and quinic acid; and also oxalic and citric acids that occur in trace quantities. The percent share of apple acid was high and, depending on variety, amounted to from 70 (*Juliusz* in 2008) to 95% (*Raciborski* in 2009). In cornelian cherry were identified and assayed quinic acid (1.07–2.83 g 100 g⁻¹) and, in smaller quantities, shikimic acid (0.82–6.39 mg 100 g⁻¹).

Among the mineral compounds (potassium, phosphorus, magnesium, sodium, iron, zinc, manganese and copper) assayed in cornelian cherry of the Szafer variety, potassium content dominated and constituted 80% of all the elements.

From the present studies it follows that the average antioxidant activity of fruits of the investigated varieties, depending on the method of assay, was 17.5 $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ (DPPH), 37.1 $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ (ABTS^{•+}) and 24.0 $\mu\text{mol Trolox g}^{-1}$ (FRAP).

In cornelian cherry fruit distillate we have identified twenty volatile compounds using the GS-MS method, fifteen of them for the first time; the amount of them being small, varying from 0.9 mg 100 g⁻¹ (Słowianin) to 1.8 mg 100 g⁻¹ (Szafer), 1.3 mg 100 g⁻¹ on average. The scent was determined as weakly, or moderately intensive, fruity, sweet-sour, lightly pungent, honeyed. The dominant compound in most samples was diterpen kaur-16-en, whose content was from 64 $\mu\text{g 100 g}^{-1}$ (Słowianin) to 582 $\mu\text{g 100 g}^{-1}$ (Paczoski).

It was shown that in cornelian cherry marrow of selected varieties the fat fraction was 0.3–0.7%, whereas in stones it was 1.7–3.6%. The analysis of fatty acids in stone oil indicated a high 90% content of unsaturated acids, among them approx. 71% constituted linolic acid (1.3–2.1%).

On the basis of the investigation it was found that the big-fruit variety Szafer was one of the more valuable varieties, whose fruits had a high content of L-ascorbic acid, anthocyanins, polyphenols, mineral components, and high antioxidant activity. A low content of organic acids was an advantage of that variety. Due to its advantageous physico-chemical traits, this variety is especially valuable and attractive for direct consumption and also for processing.

We have shown that during storage of cornelian cherry jams and tinctures the stability of anthocyanins depended significantly on variety and storing conditions, i.e. temperature – in case of jams, lighting – in case of tinctures, and time. Losses in the total content of cytochromes in jams kept in 4°C was from 11 to 36%, and in 30°C – from 93 to 98%. The greatest stability of anthocyanins was observed in fruits of the Szafer and Raciborski variety, the smallest – in jams of the Juliusz and Florianka variety.

We have found that both the technological process of jam production and the jam and tincture storage conditions had a significant effect on the content of free hydroxybenzoic acids, which are components of hydrolyzing tinctures. The rate of release of the acids from multimolecular structures was differentiated, owing to the fact that the content of gallic acid in the jams was 5 to 10 times smaller than that of ellagic acid, although the concentrations of the compounds in the plant material were comparable. During storage the amount of iridoids increased also. Unlike in the case of loganic acid, for most of the jam samples the content of iridoids was higher after storage at 4 than 30°C. The increase in concentration of loganic acid was greater than that of cornuside acid. Long storage of tinctures resulted in development of two new iridoids. A significant effect on lowering of the content of hydroxycinnamic acid in cornelian cherry jams had increased temperature, above 30°C, of storage. Greater losses were recorded in the case of chlorogenic acid (from 20 to 52%) than *p*-coumaroylhexoside (from 12 to 22%). Storage of the jams in different temperatures resulted in significantly different stability of flavonoids. Smallest losses were recorded for a quercetin derivative in samples kept at 4°C, greatest – in the case of a kempferol derivative in samples kept at 30°C.

In cornelian cherry jams appeared HMF, as a result of the Millard reaction, whose concentration varied in the range 0.28–0.55 mg 100 g⁻¹. During storage the content of HMF

changed, differently depending on temperature. In jams stored at 30°C the concentration of HMF increased 2–3 times, whereas in jams kept at 4°C it decreased 2 times on average. The decrease in HMF in jams kept at 4°C was accompanied by appearance of new compounds, probably derivatives of HMF and/or resulting from transformations of compounds in the samples. In cornelian cherry tinctures analyzed after 3 to 6 months of storage no HMF was found. The compound was found only after 12 months of storage and assayed at quantities up to 0.59 mg 100 ml⁻¹, in Raciborski variety tincture kept in darkness, and up 1.18 mg 100 ml⁻¹ in the Paczoski variety stored in daylight. During successive months of storage the concentration of HMF increased significantly. In samples kept for 28 months the amount of HMF was 4 to 6 times greater than in samples stored for 12 months. Both the storage conditions (daylight or its absence) and variety did not affect HMF concentration significantly after 1 year of storage. Significant differences in HMF content for different varieties were observed in tinctures only after 28 months of storage.

The antioxidant activity of cornelian cherry jams was in high correlation with the general polyphenol content. The correlation coefficient between polyphenol concentration and antioxidant activity, assayed with different methods, was 0.91 (DPPH), 0.94 (FRAP) and 0.98 (ABTS). An organoleptic assessment showed that the most attractive products, with regard to color, fruit integrity, sent, consistence and taste, were jams of the Szafer, Raciborski and Bolestraszycki variety; whereas the least attractive were jams of the Juliusz and Kresowiak variety. Cornelian cherry jams compared with sour cherry jam have been evaluated as more attractive, especially with respect to color. A great advantage of cornelian cherry fruits is the absence of cyanogenic compounds in the stones, which means that e.g. tinctures can be made of whole fruits, without fear of hydrogen cyanide developing.

The studies have shown that cornelian cherry is a fruit rich in biologically active compounds – it can be rated among plant materials with antioxidant properties. The results of technological and storage tests have yielded information on transformations of active compounds in jams and tinctures of cornelian cherry and on the possibility of processing cornelian cherry fruits into products, such as jams and tinctures of high sensual qualities and potential health-boosting properties.

Key words: *Cornus mas* L., iridoids, loganic acid, cornuside, phenolic compounds, jams, liqueur, HPLC, ESI-MS/MS