

## WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWUTLENIAJĄCE EKSTRAKTÓW ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH KWIATÓW JADALNYCH WYBRANYCH GATUNKÓW ROŚLIN

Rafał Wołosiak<sup>✉</sup>, Monika Piątek, Marta Ciecierska,  
Dorota Derewiaka, Beata Drużyńska, Jolanta Kowalska,  
Ewa Majewska

Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie

**Streszczenie.** W pracy analizowano przeciwutleniające właściwości związków fenolowych pochodzących z kwiatów jadalnych wybranych gatunków roślin. Porównano metanolowe ekstrakty kwiatów nagietka lekarskiego, dzikiej róży, lipy drobnolistnej, czarnego bzu i rumianku pospolitego. W każdym z nich określono ogólną zawartość związków fenolowych metodą Folina-Ciocalteu’a, a metodą LC/MS zidentyfikowano poszczególne składniki i określono ich udział. Ponadto zbadano ich właściwości antyoksydacyjne wobec kationorodników ABTS, nadtlenców w emulsji kwasu linolowego oraz nadtlenców kwasów tłuszczowych podczas procesu utleniania w układzie emulsyjnym. W większości doświadczeń aktywność związków w kwiatkach była skorelowana z ogólną zawartością związków fenolowych. Aktywność ta zależała od układu modelowego, jaki zastosowano do analizy. Najsilniejsze działanie przeciwutleniające w każdym przypadku wykazały związki wyekstrahowane z dzikiej róży. Najsłabsze właściwości wykazały związki pochodzące z kwiatu nagietka. W emulsji oleju słonecznikowego związki pochodzące aż z trzech gatunków kwiatów odznaczały się efektem prooksydacyjnym.

**Słowa kluczowe:** kwiaty jadalne, związki fenolowe, aktywność przeciwutleniająca, ABTS, LC/MS

### WSTĘP

Kwiat jest organem roślinnym w postaci skróconego i przekształconego pędu, służącym roślinie do rozmnażania. Rozwija się on z pączków rozmieszczonych na łodydze. Do podstawowych elementów w jego budowie zalicza się działki kielicha, płatki korony

---

<sup>✉</sup>rafal\_wolosiak@sggw.pl

oraz pręciki i słupki osadzone na dnie kwiatowym. Może on występować pojedynczo lub w postaci kwiatostanów [Strzelecka i Kowalski 2000].

Dla człowieka te roślinne elementy mają przede wszystkim znaczenie estetyczne. Popularne jest ponadto wykorzystanie kwiatowych olejków eterycznych w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym, kwiaty odgrywają także rolę w otrzymywaniu miodów. Słabo rozpowszechniona jest wiedza o tym, że kwiaty, wraz z innymi częściami roślin, mogą stanowić źródło cennych składników dostarczanych z dietą, ponieważ kwiaty niektórych roślin nadają się do spożycia. Są one zbierane i konsumowane przynajmniej od kilkuset lat, przede wszystkim w strefie tropikalnej i subtropikalnej. Do najpopularniejszych należą: hibiskus, bratki, lilie, słoneczniki, chryzantemy, nagietek, różne odmiany róży i nasturcje. Świeży surowiec można przyrządzać do bezpośredniej konsumpcji w typowy kulinarny sposób: obsmażać w cieście (kwiat bzu czarnego czy cukinii), stosować jako dodatek do sałatek, zup, galaretek owocowych lub też dekorować potrawy [Wilkinson 1993]. Od wielu lat znane jest także konserwowanie płatków w postaci konfitury (płatki dzikiej róży), kandyzowanie lub wytwarzanie z nich syropu albo likieru. Walory smakowe i kolorystyczne kwiatów można zachować dłużej, stosując metody, takie jak suszenie czy mrożenie. Znane są ponadto sposoby urozmaicenia i wzbogacania niektórych produktów (masła, miodu czy olejów jadalnych) poprzez dodatek płatków kwiatowych. Innym przykładem wykorzystania sensorycznych właściwości kwiatów jest zastosowanie szafranu lub jego tańszego odpowiednika – nagietka lekarskiego [Tillona i Tillona 1969].

Do najpopularniejszych w naszej strefie klimatycznej kwiatów jadalnych należą nagietek lekarski, rumianek pospolity, lipa drobnolistna, dzika róża i czarny bez. Ich właściwości bioaktywne wynikają z obecności szerokiej gamy związków, wśród których znaleźć można flawonoidy, karotenoidy, kwasy organiczne (w tym salicylowy) oraz składniki olejku eterycznego (nagietek); flawonoidy, cholinę, inozytol i kwasy organiczne (rumianek), olejek eteryczny, flawonoidy, saponiny, garbniki, karotenoidy, a także witaminy C i B<sub>3</sub> (lipa), flawonoidy, kwasy fenolowe i garbniki (róża) oraz kwasy fenolowe i ich glikozydy, flawonoidy i olejki eteryczne (bez czarny) [Craker i Simon 1986, Ody 1993, Gawron-Gzella i Dudek-Makuch 2007].

Celem pracy było określenie zawartości związków fenolowych znajdujących się w kwiatach wybranych gatunków roślin, identyfikacja tych związków, a także zbadanie ich właściwości przeciwutleniających wobec wolnych rodników oraz w modelowych układach stwarzających warunki podobne do tych, które panują w organizmie człowieka i w żywności.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły kwiaty pięciu gatunków roślin: nagietka lekarskiego (*Calendula officinalis*), dzikiej róży (*Rosa canina*), lipy drobnolistnej (*Tilia mordata*), czarnego bzu (*Sambucus nigra*) i rumianku pospolitego (*Chamomilla recutita*), zebrane z terenów położonych z dala od dużych dróg publicznych. Kwiaty zostały wysuszone w suszarce Niewiadów (typ 970) w temperaturze 35°C (16–18 h), a następnie przechowywane w atmosferze azotu w suchym i ciemnym miejscu w temperaturze pokojowej.

Przed ekstrakcją wysuszony materiał został rozdrobniony w młynku. Jako rozpuszczalnik zastosowano metanol. Ekstrakcja była prowadzona na wytrząsarce WL-1 (Biosan) przez godzinę przy stosunku kwiatów do rozpuszczalnika 1:20 (m/v).

W ekstraktach oznaczono zawartość związków fenolowych ogółem metodą Folina-Ciocalteu'a (wynik wyrażano w przeliczeniu na ekwiwalenty kwasu galusowego, GAE) [Singleton i Rossi 1965] oraz ich zdolność do dezaktywacji kationorodnika ABTS (w przeliczeniu na Trolox) [Re i in. 1999]. Identyfikację jakościową związków fenolowych przeprowadzono metodą LC/MS w aparacie LCMS-2010 EV Shimadzu na podstawie własnej modyfikacji metodyki opublikowanej przez Atoui i innych [2005]. Ekstrakty filtrowano przez filtry SFCA (0,2  $\mu\text{m}$ ) i nastrzykiwano na kolumnę (C18: 15 cm  $\times$  4,6 cm, 5  $\mu\text{m}$ , temp. 40°C) w ilości 15  $\mu\text{l}$ . Prowadzono elucję gradientową (faza ruchoma A – woda dejonizowana i kwas octowy w stosunku 99:1, B – metanol i kwas octowy w stosunku 99:1, całkowity przepływ fazy: 0,5 ml/min, 5% B przez 2 min, 100% B po 20 min utrzymane przez 10 min). Wykorzystaną metodą sprzęgania LC z MS był ESI (Electrospray Ionization), napięcie detektora wynosiło 1,2 kV, a analizę prowadzono w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM). Jednoczesna obecność jonów charakterystycznych dla danego aglikonu oraz jonów o innym stosunku m/z była podstawą wnioskowania o tym, że jest to związek pochodny. Analizę ilościową przeprowadzono, bazując na uzyskanych powierzchniach pików wzorców, wyrażając ilość wszystkich pochodnych danego związku fenolowego w przeliczeniu na zastosowany wzorzec (aglikon). W przypadku braku wzorca zawartość związków pochodnych określano orientacyjnie, wybierając wzorzec substancji najbliższej pod względem budowy danemu składnikowi. Do przeliczeń zostały wykorzystane jony (molekularny bądź fragmentacyjny) występujące w największej ilości.

Badania właściwości przeciwutleniających wobec nadtlenków (detekcja metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem amonu) wykonano w emulsji kwasu linolowego wytworzonej przy użyciu Tween 20 i 0,05 M buforu fosforanowego o pH 7,0. Reakcja była prowadzona w 37°C i katalizowana dodatkiem hemoglobiny [Kuo i in. 1999]. Ponadto właściwości wyekstrahowanych związków (6 mg% w przeliczeniu na związki fenolowe ogółem) badano w 10% emulsji oleju słonecznikowego przygotowanej przy użyciu Tween 40 oraz 0,1 M buforu octanowego (pH 4,5), zawierającej jako katalizator 33  $\mu\text{M}$  jonów żelaza(II). W tych emulsjach także oznaczano zawartość nadtlenków metodą z tiocyjanianem amonu po 48 h utleniania w temperaturze pokojowej. Reakcję zatrzymywano przy użyciu mieszaniny HCl : etanol : chloroform w stosunku objętościowym 1 : 38,7 : 34,4.

Obliczenia i analizę statystyczną wyników przeprowadzono przy użyciu programu Microsoft Excel 2007 i Statgraphics Plus 4.1 (badanie korelacji, analiza wariancji, wykrywanie grup homogenicznych testem LSD,  $\alpha = 0,05$ ). Wszystkie oznaczenia wykonano w czterech powtórzeniach, jedynie analizę składu ekstraktów (LC/MS) wykonano w 2 powtórzeniach.

## WYNIKI I DISKUSJA

Uzyskane w pracy susze kwiatowe wykazywały bardzo wyrównaną zawartość suchej substancji – od 89,2% (lipa) do 92,1% (nagietek), zawartość związków fenolowych

ogółem była natomiast zróżnicowana w suchej substancji preparatów kwiatów dziesięciokrotnie – od 0,4% (nagietek) do 3,9% (dzika róża, tab. 1). Te ostatnie kwiaty zdecydowanie wyróżniały się pod tym względem spośród wszystkich badanych, które nie przekraczały zawartości związków fenolowych wynoszącej około 1% s.s. Yoo i inni [2008] wykazali po ekstrakcji uwodnionym metanolem niewiele większą zawartość związków fenolowych w liściach nagietka (0,8% s.s.) w stosunku do oznaczonej w niniejszej pracy ich zawartości w kwiatach (0,6% s.s.). Miliauskas i inni [2004] oznaczyli z kolei w kwiatach nagietka trzykrotnie mniejszą zawartość tych związków, co mogło być spowodowane innym miejscem pochodzenia czy stopniem nasłonecznienia. Porównując kwiat nagietka do innych gatunków, autorzy wykazali, podobnie jak w niniejszej pracy, względnie niską zawartość w nim związków fenolowych.

Poziom związków fenolowych w kwiatach jest porównywalny do ich zawartości w niektórych produktach będących istotnym źródłem przeciwutleniaczy. Spośród owoców najwięcej fenoli znajduje się w czarnym bzie (ok. 6,5% s.s.), czarnej porzeczce i w owocach cytrusowych, wśród których dominuje grejpfrut (ok. 4% s.s.). Pozostałe rodzaje owoców generalnie zawierają mniej związków polifenolowych niż kwiaty dzikiej róży. Spośród popularnych warzyw żadne nie przewyższa dzikiej róży w ilości związków fenolowych, ale niektóre z nich (pomidor, kapusta włoska, marchew, cebula czy brokuły) zawierają więcej tych związków (ok. 1,5% s.s.) od pozostałych badanych kwiatów [Cieślak i in. 2006]. Jeśli jednak weźmie się pod uwagę suche liście zielonej lub białej herbaty, to widać ogromną różnicę w zawartości związków przeciwutleniających – w herbacie mogą one stanowić nawet 30% suchej masy [Hilal i Engelhardt 2007].

Poszczególne związki obecne w ekstraktach zostały poddane identyfikacji w wyniku przeprowadzonych rozdziałów chromatografii cieczowej z zastosowaniem spektrometru mas jako detektora. W identyfikacji wykorzystano posiadane wzorce niektórych związków, a także posłużono się podanymi w publikacji Atoui i innych [2005] danymi dotyczącymi stosunków m/z jonów uzyskiwanych w przeprowadzonych w zbliżonych warunkach badaniach związków fenolowych, co pozwoliło na ich identyfikację, choć bez jednoznacznego potwierdzenia wynikającego ze zgodności czasu retencji ze wzorcem zastosowanym w tych samych warunkach rozdziału. W prezentowanych oznaczeniach starano się eksperymentalnie dobrać warunki analizy, które pozwoliłyby na jak najlepszą jonizację i rozdział związków. Zastosowane warunki nie dały jednak w pełni satysfakcjonujących rezultatów dla wszystkich odmian kwiatów, co jest efektem znacznego zróżnicowania związków występujących w takim materiale. Okazało się, że tylko nieznaczna ich ilość występuje w formie czystej (w postaci aglikonów). Większość tworzy bowiem pochodne, najczęściej w postaci bardzo zróżnicowanych estrów lub glikozydów.

Na podstawie wzorców i danych literaturowych udało się zidentyfikować wszystkie związki fenolowe obecne w ekstraktach czarnego bzu i rumianku oraz ogromną większość tych pochodzących z nagietku i lipy. Największe problemy z jonizacją rozdzielonych składników ekstraktów uzyskano w przypadku dzikiej róży (tab. 2). Najszerzej występującym związkiem z grupy polifenoli była kwercetyna. Była ona obecna we wszystkich badanych kwiatach, głównie w postaci pochodnych. Ponadto stanowiła dużą część ogólnej zawartości związków fenolowych – w kwiatach lipy nawet ponad 20%. Mnogość związków kwercetyny w kwiatach lipy potwierdzają Atoui i inni [2005]. Apigeninę wraz z pochodnymi również wykryto we wszystkich kwiatach, jednak w dużo mniejszych

Tabela 1. Oznaczona zawartość związków fenolowych ogółem [g GAE/100 g s.s.] oraz udział [%] poszczególnych związków w badanych ekstraktach

Table 1. Determined total phenolics content [g GAE/100 g d.m.] and the share [%] of particular compounds in the extracts investigated

Związek fenolowy Phenolics	Nagietek lekarski <i>Calendula officinalis</i>	Dzika róża <i>Rosa canina</i>	Lipa drobnol. <i>Tilia cordata</i>	Czarny bez <i>Sambucus nigra</i>	Rumianek pospolity <i>Chamomilla recutita</i>
Suma ogółem Total phenolics	0,4 (±0,1) a	3,9 (±0,2) d	1,1 (±0,2) c	0,9 (±0,8) c	0,6 (±0,1) b
Kw. chlorogenowy Chlorogenic acid	4	n.w.	n.w.	35	3
Rutyna Rutin	n.w.	n.w.	4	23	–
Miryctyna Mirycetin	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	2,5
Apigenina Apigenin	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	1
Pochodne kwercetyny Quercetin deriv.	18	11	22	10	17
Pochodne kemferolu Kaempferol deriv.	n.w.	8	15	8	43
Pochodne apigeniny Apigenin deriv.	7	4	5	3	4
Poch. kw. <i>p</i> -kumarowego <i>p</i> -Coumaric acid deriv.	47	13	25	n.w.	n.w.
Pochodne kw. kawowego Caffeic acid deriv.	n.w.	9	n.w.	n.w.	śl
Pochodne rutyny Rutin deriv.	n.w.	n.w.	śl	2	n.w.
Pochodne miryctyny Mirycetin deriv.	1,5	9	n.w.	2,5	22,5
Pochodne kw. ferulowego Ferulic acid deriv.	n.w.	9	7	1,3	2
Pochodne kemferydu Kaempferide deriv.	n.w.	n.w.	5	śl	śl
Pochodne linaryny Linarine deriv.	n.w.	n.w.	12	2	n.w.
Pochodne naryngeniny Naringenin deriv.	n.w.	n.w.	n.w.	8	1,3
Pochodne gossypetyny Gossypetin deriv.	20	n.w.	n.w.	0,9	śl
Pochodne taksyfoliny Taxifolin deriv.	–	2	–	3	1
Pochodne herbacetyny Herbacetin deriv.	–	6	–	–	0,6
Pochodne akacetyny Acacetin deriv.	–	–	–	1,3	–
Pochodne luteoliny Luteolin deriv.	–	–	–	śl	1,5
Pochodne ramnetyny Rhamnetin deriv.	–	–	–	–	śl
Udział zidentyf. Identified share	97,5	71,0	95,0	100,0	99,4

Wartości średnie (±odchylenia standardowe); a–d – różnice między wartościami średnimi w wierszach oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ( $p < 0,05$ ); n.w. – nie wykryto; śl. – zawartość śladowa.

Mean values (±standard deviation); a–d – differences among mean values in rows denoted by different letters are statistically significant ( $p < 0.05$ ); n.w. – not determined; śl. – traces.

Tabela 2. Aktywność przeciwutleniająca wyekstrahowanych związków

Table 2. Antioxidant activity of the extracted compounds

Układ modelowy Model system	Nagietek lekarski <i>Calendula officinalis</i>	Dzika róża <i>Rosa canina</i>	Lipa drobno- listna <i>Tilia cordata</i>	Czarny bez <i>Sambucus nigra</i>	Rumianek pospolity <i>Chamomilla recutita</i>
Kationorodnik ABTS Radical cations [mM Trx/100 g s.s.]	4,6 (±0,6) a	79,8 (±6,1) d	26,2 (±3,9) c	23,9 (±1,6) c	12,8 (±0,5) b
Nadtlenki kwasu linolowego Linoleic acid peroxides [%]	13,5 (±1,6) a	52,5 (±2,3) d	48,1 (±3,3) d	28,7 (±2,1) c	22,5 (±1,7) b
Emulsja oleju słonecznikowego Sunflower oil emulsion [%]	-36,4 (±25,5) b	43,6 (±5,8) c	-41,7 (±29,1) b	30,5 (±15,4) c	-116,6 (±6,2) a

Wartości średnie (±odchylenia standardowe); a-d – różnice pomiędzy wartościami średnimi w wierszach oznaczonymi różnymi literami są statystycznie istotne ( $p < 0,05$ ).

Mean values (±standard deviation); a-d – differences among mean values in rows denoted by different letters are statistically significant ( $p < 0.05$ ).

ilościach (maks. 7% w nagietku), a w stanie czystym jej zawartość dochodziła zaledwie do 1% (rumianek). Często pojawiającym się związkiem jest kemferol i jego pochodne, które w kwiecie rumianku stanowiły niemal połowę wszystkich fenoli, podobnie jak kwas *p*-kumarowy w nagietku, stanowiący także bardzo duży udział w kwiatach lipy (25%). Nie wszystkie związki oznaczone w kwiatach pokrywają się ze składnikami wykrytymi przez Atoui i innych [2005], ale może to być spowodowane różnymi warunkami analizy i rozpuszczalnikami użytymi do ekstrakcji. Największe zróżnicowanie związków stwierdzono w czarnym bzie i w rumianku, gdzie oprócz związków dominujących obecne są, w małych lub wręcz śladowych ilościach, inne fenolowe substancje, także takie, których nie wykryto w innych kwiatach. Są to przede wszystkim pochodne linyryny, naryngeniiny, luteoliny i taksyfoliny. Na szczególną uwagę zasługuje gossypetyna, która w próbce nagietka stanowi aż 20% związków fenolowych, podczas gdy w innych próbkach nie występuje w ogóle lub w bardzo niewielkiej ilości.

Aktywność przeciwrodnikowa składników badanych ekstraktów była bardzo zróżnicowana (tab. 2) i proporcjonalna do oznaczonej ilości związków fenolowych metodą Folina-Ciocalteu'a, co może po części wynikać z podobnego mechanizmu obu reakcji. Tę obserwację potwierdzono statystycznie istotną korelacją ( $\alpha = 0,99$ ) między aktywnością przeciwrodnikową (Y) a zawartością związków fenolowych w badanych kwiatach (X):  $Y = 0,91 + 22,8 \cdot X$ . Tak silna korelacja może sugerować brak zróżnicowania w aktywności poszczególnych związków wobec kationorodników ABTS (w różnych ekstraktach z kwiatów dominują różne związki fenolowe). Takiej konkluzji zaprzeczają jednak chociażby wyniki Salah i innych [1999], dzięki którym wykazano, że np. kwercetyna ma dwukrotnie większą aktywność wobec kationorodnika ABTS niż rutyna. Jeszcze mniejsze wartości aktywności przeciwutleniającej osiągają kolejno luteolina, apigeni-

na, naryngenina, kemferol i kwas chlorogenowy [Rice-Evans i in. 1997]. Biorąc jednak pod uwagę zróżnicowaną zawartość poszczególnych składników kwiatów, sumaryczna zdolność do dezaktywacji rodników pozostaje najwyraźniej odzwierciedleniem ogólnej zawartości związków fenolowych. Li i inni [2008] przeprowadzili badania właściwości antyoksydacyjnych 45 roślin strefy tropikalnej i subtropikalnej, posiadających właściwości lecznicze. Większość z nich wykazała aktywność wobec kationorodnika ABTS mniejszą niż 10 mM Troloxu/100 g s.s., a tylko nieliczne osiągnęły wartość powyżej 20. Spośród badanych w niniejszej pracy kwiatów pięciu polskich gatunków roślin aż trzy przekroczyły tę wartość (przy czym róża czterokrotnie). Zbliżone do kwiatów lipy i bzu wyniki otrzymali zaś Surveswaran i inni [2007] dla innego kwiatu jadalnego – ketmii (hibiskusa, 21,2 mM Troloxu/100 g).

W doświadczeniu symulującym niektóre parametry procesu oksydacyjnego zachodzącego w organizmie człowieka (pH, temperatura i katalizator reakcji), gdzie mierzono aktywność wobec nadtlenków kwasu linolowego, najmniejszą aktywność stwierdzono w przypadku ekstraktów z kwiatu nagietka i rumianku (podobnie jak wobec kationorodnika ABTS), lecz aktywność ekstraktu z kwiatów lipy nie różniła się statystycznie od ponownie najsilniej działającego ekstraktu z kwiatów dzikiej róży (tab. 2). Należy przy tym podkreślić, że różnice aktywności oznaczone w tym układzie modelowym, w którym dochodzi do rozwoju rzeczywistej reakcji oksydacyjnej, co pozwala na wykorzystanie bardziej złożonych mechanizmów działania przeciwutleniaczy, były wyraźnie mniejsze niż wobec kationorodników ABTS. Wartości te do pewnego stopnia znalazły przełożenie na działanie wyekstrahowanych składników w symulującej warunki panujące w żywności emulsji oleju słonecznikowego. Dodatek preparatów z dwóch najsłabszych źródeł przeciwutleniaczy w poprzednich doświadczeniach (kwiatów nagietka i rumianku) spowodował bowiem znaczące efekty prooksydacyjne (szczególnie silne w przypadku ekstraktu z kwiatów rumianku). Takie działanie stwierdzono jednak także po zastosowaniu ekstraktu z kwiatów lipy, podczas gdy ekstrakty z kwiatów czarnego bzu i dzikiej róży wykazały aktywność przeciwutleniającą. Aktywność tych ostatnich była zbliżona (różnica nieistotna statystycznie) do aktywności silnego przeciwutleniacza syntetycznego, galusanu propylu, zastosowanego także w ilości 6 mg% (46,1%). W doświadczeniu zaobserwowano bardzo duże rozbieżności w stopniu utlenienia poszczególnych powtórzeń badanych próbek (poza najsilniej działającymi: prooksydacyjnie ekstraktem z rumianku i antyoksydacyjnie ekstraktem z róży oraz galusanem propylu), co znalazło odzwierciedlenie w bardzo dużych wartościach odchyłań standardowych. Takie niejednoznaczne zachowanie niektórych ekstraktów bez wątpienia miało wpływ na ocenę statystycznej istotności różnic między uzyskanymi średnimi wartościami aktywności ekstraktów w tym doświadczeniu. Wyraźnie odmienne zachowanie badanych próbek w odniesieniu do wcześniej omówionych doświadczeń prawdopodobnie wynika nie tylko z ich właściwości, lecz także z charakteru samego doświadczenia, w którym proces oksydacyjny zachodzi najwolniej, w sposób najmniej wymuszony, lepiej odzwierciedlając zjawiska zachodzące w układach rzeczywistych, ponadto z odmiennego pH środowiska reakcji i sposobu jej katalizowania (wolne jony żelaza zamiast związanych w cząsteczkach hemoglobiny). Wyekstrahowane w pracy związki fenolowe kwiatów jadalnych w większości przypadków ze względu na swój skład jakościowy nie wykazały się więc właściwościami sugerującymi możliwość ich skutecznego wykorzystania do zabezpieczenia emulsji



spożywczych o kwasowym pH. W badaniach Škergeta i innych [2005] najsilniejszy efekt antyoksydacyjny w stosunku do utlenianego oleju słonecznikowego cechował mirycetynę, lecz zwiększenie jej dodatku do układu modelowego skutkowało zmianą efektu na prooksydacyjny, podobnie jak zastosowanie innych związków fenolowych. Obserwacja ta potwierdza wyniki uzyskane w pracy dla dzikiej róży (mniejszy udział mirycetyny w formie pochodnych) i rumianku (znacznie większy udział mirycetyny, w tym w formie aglikonu), a także efekty prooksydacyjne uzyskiwane w próbkach z dodatkiem innych ekstraktów. Zróżnicowane działanie antyoksydacyjne i przeciwrodnikowe ekstraktu kwiatów tamaryszka i innych przeciwutleniaaczy w różnych układach modelowych obserwowane było także przez Ksouri i innych [2009]. Bardzo różną sekwencję aktywności wobec rodników DPPH, kationorodników ABTS oraz zdolności redukcyjnej ekstraktów związków fenolowych skórki, nasion, liści i kwiatów granatu o różnym składzie poszczególnych grup związków fenolowych zauważyli z kolei Elfalleh i inni [2012].

## WNIOSKI

1. Badane kwiaty wybranych gatunków roślin charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością związków fenolowych ogółem, szczególnie wysoką ich ilością odznaczała się dzika róża. Profil oznaczonych związków lub ich grup istotnie różnił się w kwiatach poszczególnych gatunków.
2. Efektywność działania przeciwutleniającego ekstraktów kwiatów poszczególnych gatunków zależała od układu, w którym przeprowadzane było doświadczenie, choć najlepsze właściwości przeciwutleniające w każdym doświadczeniu wykazały związki pochodzące z dzikiej róży. Właściwości przeciwutleniające w emulsji kwasu linolowego i wobec kationorodnika ABTS odzwierciedlały różnice w zawartości związków fenolowych ogółem w badanych kwiatach, przy czym w tym pierwszym przypadku bez zachowania proporcji. Z kolei działanie przeciwutleniające wobec nadttlenków w emulsji oleju słonecznikowego wykazały jedynie związki pochodzące z dzikiej róży i czarnego bzu, a ich aktywność była zbliżona do aktywności galusanu propylu.
3. Zebrane dane sugerują, że związki obecne w kwiatach jadalnych badanych gatunków roślin mogą mieć większe znaczenie dla organizmu człowieka po ich bezpośrednim spożyciu niż zastosowane w formie ekstraktów do zabezpieczenia żywności przed zmianami oksydacyjnymi (poza ekstraktem z dzikiej róży).

## LITERATURA

- Atoui A.K., Mansouri A., Bosko G., Kefalas P., 2005. Tea and herbal infusions: their antioxidant activity and phenolic profile. *Food Chem.* 89, 27–36.
- Cieślak E., Gręda A., Adamus W., 2006. Contents of polyphenols in fruits and vegetables. *Food Chem.* 94, 135–142.
- Craker L.E., Simon J.E., 1986. *Herbs, spices and medicinal plants: recent advances in botany, horticulture and pharmacology.* Haworth Press, New York.



- Elfalleh W., Hannachi H., Tlili N., Yahia Y., Nasri N., Ferchichi A., 2012. Total phenolic contents and antioxidant activities of pomegranate peel, seed, leaf and flower. *J. Med. Plant Res.* 6, 4724–4730.
- Gawron-Gzella A., Dudek-Makuch M., 2007. Róża – źródło witamin i innych związków biologicznie czynnych. *Herba Pol.* 53(2), 139–142.
- Hilal Y., Engelhardt U., 2007. Characterization of white tea – comparison to green and black tea. *J. Verbr. Lebensm.* 2, 414–421.
- Ksouri R., Falleh H., Megdiche W., Trabelsi N., Mhamdi B., Chaieb K., Bakrouf A., Magné Ch., Abdelly Ch., 2009. Antioxidant and antimicrobial activities of the edible medicinal halotype *Tamarix gallica* L. and related polyphenolic constituents. *Food Chem. Toxicol.* 47, 2083–2091.
- Kuo J.M., YEh D.B., Pan B.S., 1999. Rapid photometric assay evaluating antioxidant activity in edible plant material. *Food Chem.* 47, 3206–3209.
- Li H-B., Wong Ch-Ch., Cheng K.-W., Chen F., 2008. Antioxidant properties in vitro and total phenolic contents in methanol extracts from medicinal plants. *LWT – Food Sci. Technol.* 41, 385–390.
- Miliauskas G., Venskutonis P.R., van Beek T.A., 2004. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. *Food Chem.* 85, 231–237.
- Ody P., 1993. *Wielki Zielnik Medyczny Penelope Ody. Debit, Bielsko-Biała.*
- Re R., Proteggente A., Pellergrini N., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C., 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.* 9–10, 1231–1237.
- Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G., 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends in Plant Sci.* 2(4), 152–159.
- Salah N., Miller N.J., Paganga G., Tijburg L., Bolwell G.P., Rice-Evans C.A., 1995. Polyphenolic flavanols as scavengers of aqueous phase radicals and as chain-breaking antioxidants. *Arch. Biochem. Biophys.* 322(2), 339–346.
- Singelton V.L., Rossi J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* 16, 144–158.
- Strzelecka H., Kowalski J., 2000. *Encyklopedia ziołarstwa lub ziołolecznictwa.* PWN, Warszawa.
- Surveswaran S., Cai Y-Z., Corke H., Sun M., 2007. Systematic evaluation of phenolic antioxidants from 133 Indian medicinal plants. *Food Chem.* 102, 938–953.
- Škerget M., Kotnik P., Hadolin M., Rišner Hraž A., Simonič M., Knez Ž., 2005. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant material and their antioxidant activities. *Food Chem.* 89, 191–198.
- Tillona C., Tillona F., 1969. *A Feast of flowers.* Funk & Wagnalls, Nowy Jork.
- Wilkinson C., 1993. *Edible Flowers from Garden to Palate.* Fulcrum Publishing, Golden.
- Yoo K.M., Lee Ch.H., Lee H., Moon B.K., Lee Ch.Y., 2008. Relative antioxidant and cytoprotective activities of common herbs. *Food Chem.* 106, 929–936.

## ANTIOXIDANT PROPERTIES OF PHENOLIC COMPOUNDS EXTRACTED FROM EDIBLE FLOWERS OF CHOSEN PLANTS

**Summary.** For human beings flowers have first of all decorative meaning, also the utilization of essential oils derived from flowers is also popular in perfume production and cosmetic industry. Flowers play an important role in honey production as well. It is not well known, however, that flowers – among other plant parts – may be a source of valuable

dietary components, as some flowers are edible. They have been gathered and consumed at least for some hundred years, mostly in tropical and subtropical zones. The most popular flowers are: hibiscus, pansies, lilies, sunflowers, chrysanthemum, marigolds, different roses and nasturtiums. Properties of phenolics from different edible flowers popular in Poland were analysed in the study. Methanolic extracts were subject of comparison. In each total phenolics content (Folin-Ciocalteu method) was determined as well as the particular components were analysed qualitatively and as their share in the mixture by LC/MS. Besides that the antioxidant properties were measured towards ABTS radical cations, linoleic acid peroxides in an emulgated system and in an oxidation process performed in sunflower oil emulsion (towards peroxides). In most experiments the activity of the compounds extracted from flowers correlated with total phenolics. That activity, however, depended upon the conditions applied in analytical model systems. The strongest antioxidant properties in each case showed the compounds derived from wild rose and the weakest – from marigold. In sunflower oil emulsion the compounds obtained from three flowers caused a prooxidant effect.

**Key words:** edible flowers, phenolics, antioxidant activity, ABTS, LC/MS