

chwytywania wolnych rodników, jak β -karoten. Zawartość tych związków zależy od fazy dojrzałości i jest najwyższa w owocach całkowicie dojrzałych – czerwonych [Candela i in. 1984; Daood i in. 1986; Minguez-Mosquera, Hornero-Mendez 1992; Saga, Ogawa 1994; Markus i in. 1999; Howard i in. 2000].

W owocach papryki występują również antyoksydacyjne związki fenolowe. Badania własne wykazały obecność glikozydów kwasu ferulowego i synapinoowego oraz flawonoidów – kwercetyny, apigeniny i luteoliny w owocniach papryki ostrej [Materska i in. 2003].

Odmiany ostre papryki oprócz wymienionych związków zawierają specyficzne alkaloidy – kapsaicynoidy, które nadają owocom papryki ostry smak. Związki te są aktywne biologicznie, wykazują chemochronne właściwości przeciw niektórym chemicznym kancerogenom i mutagenom, takim jak aflatoksyny. Kapsaicyna inhibituje metabolizm i mutagenność dimetylonitroaminy [Surh, Lee 1995]. Posiada również właściwości przeciwutleniające [Lee i in. 1995; Perucka, Materska 2001, 2003]. Jak wykazały najnowsze badania, kapsaicyna inhibituje lipidową peroksydację efektywniej niż α -tokoferol oraz ma zdolność wychwytywania rodników DPPH [Kogure i in. 2002].

Badania własne wykazały, że aktywność antyoksydacyjna frakcji związków fenolowych papryki zależała od fazy dojrzałości owoców. Stwierdzono, że frakcje, które zawierały pochodne kwasów fenolowych razem z flawonoidami oraz frakcje kapsaicynoidów otrzymane z czerwonych owoców były bardziej aktywne niż z zielonych [Perucka, Materska 2001].

Papryka ostra znajduje coraz szersze zainteresowanie wśród konsumentów. Jednak niekorzystne warunki pogodowe występujące w Polsce w końcowym okresie wegetacji (ostatnia dekada września) nie pozwalają na uzyskanie owoców całkowicie wybarwionych. Wcześniejsze badania własne nad wpływem stosowania etefonu [Perucka 1996a] i Ca^{2+} z etefonem [Perucka 1996b] na rozsądę papryki odmiany Bronowicka Ostra wykazały stymulację procesów dojrzenia, czego efektem był wzrost ilości owoców wybarwionych w stosunku do roślin kontrolnych. Celem obecnych badań było określenie wpływu jonów wapniowych na koncentrację witaminy C, β -karotenu i ksantofili w dojrzałych owocach trzech odmian papryki ostrej.

METODY

Materiałem badawczym były owoce dwóch odmian papryki – Bronowickiej Ostrej i Cyklon oraz półostrej Tornado. Paprykę uprawiano w szklarni Katedry Warzywnictwa i Roślin Leczniczych AR w Lublinie. Na tydzień przed wysadzeniem na poletka doświadczalne rośliny papryki opryskano roztworem CaCl_2

o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$. Badania wpływu zastosowanych czynników na jakość owoców papryki prowadzono przez trzy kolejne lata. W każdym roku doświadczeń do analiz chemicznych pobierano owoce w fazie pełnej dojrzałości. Z zebranych owoców z każdej odmiany roślin kontrolnych i poddanych działaniu Ca^{2+} przygotowano średnie próby wielkości 1 kg, a następnie analizowano pod względem zawartości witaminy C, β -karotenu i ksantofili.

Witaminę C oznaczano metodą Tilmansa [PN-A-04019 1998]. Owoce rozdrabniano, sporządzano odważki wielkości 10 g zalewano roztworem 2% kwasu szczawiowego, homogenizowano, a następnie tkankę roślinną oddzielano od ekstraktu na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem. Zawartość kwasu L-askorbinowego oznaczano metodą objętościową roztworem 2-6-dichlorofenoloindofenolu. Obliczenia wykonano na podstawie oznaczeń roztworu wzorcowego kwasu l-askorbinowego o stężeniu 1 mg/cm^3 .

Zawartość β -karotenu w owocach badanych odmian papryki oznaczano metodą spektrofotometryczną po wcześniejszym oddzieleniu od innych karotenoidów za pomocą chromatografii kolumnowej [Bubicz 1965]. Do analiz przygotowano odważki wielkości 10 g świeżej masy owoców, tak jak przy oznaczaniu witaminy C. Każdą próbkę homogenizowano z acetonem aż do całkowitego wyizolowania karotenoidów z tkanki roślinnej, a następnie dodawano taką samą objętość eteru naftowego. Po usunięciu acetonu wodą ekstrakt eterowy zateżano na wyparce pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 25°C i przenoszono do kolbki o pojemności 10 cm^3 . β -karoten oddzielano od pozostałych karotenoidów na kolumnie chromatograficznej wypełnionej $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Roztworem rozwijającym chromatogram był aceton w eterze naftowym o stężeniu 2% v/v. Wyizolowany β -karoten przenoszono do kolby o pojemności 25 cm^3 , a następnie oznaczono ilościowo na podstawie pomiaru absorbancji na spektrofotometrze Specol przy $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Po usunięciu β -karotenu z kolumny chromatograficznej, wyeluowano ksantofile, stosując mieszaninę rozpuszczalników w stosunku stężeń od 5% do 20% acetonu w eterze naftowym. Następnie przenoszono je do kolby miarowej o pojemności 50 cm^3 i oznaczano ilościowo na podstawie pomiaru wartości absorbancji zmierzonej na spektrofotometrze Specol przy $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Analiza statystyczna obejmowała dane otrzymane z trzech lat prowadzonych doświadczeń, wykonane w trzech powtórzeniach. Dla każdego zbioru danych obliczono odchylenie standardowe jako miarę rozrzutu (dyspersji) zbioru. Do oceny istotności różnic między średnimi zastosowano wielokrotny test Tuckeya, przyjmując 5% prawdopodobieństwo błędu. Na podstawie tego testu wydzielono grupy średnich różne istotnie między sobą, oznaczając wartości najmniejszej istotnej różnicy (NIR).

WYNIKI

Otrzymane wyniki badań wykazały, że zastosowanie Ca²⁺ na rośliny papryki stymulowało proces dojrzewania owoców (tab. 1). Różnice między masą czerwonych owoców z roślin poddanych działaniu jonów wapniowych i kontrolą były istotne pod względem statystycznym w odmianach ostrych papryki, tj. w Bronowickiej Ostrej i Cyklon odpowiednio o 17% i 27%. Reakcja odmiany półostrej Tornado była natomiast słabsza i nie stwierdzono istotnych różnic w masie czerwonych owoców w stosunku do kontroli.

Tabela 1. Wpływ Ca²⁺ na masę czerwonych owoców papryki ostrej
Table 1. Influence of Ca²⁺ on the mass of red hot pepper fruits

Odmiana Cultivar	Masa owoców g św.m./roślina Weight of fruit g f.w./plant		Masa owoców g s.m./roślina Weight of fruit g d.w./plant	
	kontrola control	Ca	kontrola control	Ca
Bronowicka Ostra	339,8a* ±36,4	410,8b ±16,2	50,70a ±9,33	61,29b ±2,53
Cyklon	341,5a ±11,1	469,3c ±15,6	50,82a ±3,08	69,83c ±3,01
Tornado	507,0c ±80,6	544,6c ±11,8	69,81c ±6,29	74,99c ±4,95

*Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie przy p=0,05

*Means with the same letters are not significantly different at p=0.05

Tabela 2. Wpływ Ca²⁺ na zawartość witaminy C w owocach papryki ostrej
Table 2. Influence of Ca²⁺ on vitamin C contents in hot pepper fruits

Odmiana Cultivar	Witamina C mg/100 g św.m. Vitamin C mg/100g f. w.		Witamina C mg/100 g s.m. Vitamin C mg/100 g d.w.	
	kontrola control	Ca	kontrola control	Ca
Bronowicka Ostra	230,81a* ±31,16	237,08a ±51,02	1547a ±21	1580a ±34
Cyklon	203,39b ±9,48	205,30b ±9,57	1365a ±64	1365a ±64
Tornado	241,53a ±25,14	235,72a ±29,70	1620a ±41	1756a ±22

*Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie przy p=0,05

*Means with the same letters are not significantly different at p=0.05

Wyniki badań zawartości witaminy C, głównej witaminy antyoksydacyjnej w owocach odmian ostrych papryki, z uwzględnieniem wpływu Ca²⁺, przedstawiono w tabeli 2. Analiza zawartości witaminy C wykazała, że najwyższą zawartością kwasu askorbinowego wykazywały się owoce odmiany półostrej – Tornado 241 mg, a najniższą odmiany Cyklon 203 mg w 100 g świeżej masy, co odpowiadało 1620 mg i 1360 mg w 100 g s.m. (tab. 2). Były to wartości nieco

Tabela 3. Wpływ Ca²⁺ na zawartość prowitaminy A w owocach papryki ostrej
 Table 3. Influence of Ca²⁺ on provitamin A contents in hot pepper fruits

Odmiana Cultivar	β-Karoten mg/100 g św.m. β-Carotene mg/100 g f.w.		β-Karoten mg/100 g s.m. β-Carotene mg/100 g d.w.	
	Kontrola Control	Ca	Kontrola Control	Ca
Bronowicka Ostra	3,80b ±0,20	3,48b ±0,05	25,59b ±1,49	23,18b ±0,33
Cyklon	6,29a ±1,36	6,22a ±0,23	42,24a ±9,10	41,34a ±1,57
Tornado	2,23c ±0,25	2,54c ±0,69	16,21c ±1,85	22,96b ±0,50

*Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie przy p=0,05

*Means with the same letters are not significantly different at p=0.05.

Tabela 4. Wpływ Ca²⁺ na zawartość ksantofili w owocach papryki ostrej
 Table 4. Influence of Ca²⁺ on xanthophylls contents in hot pepper fruits

Odmiana Cultivar	Ksantofile mg/100 g św.m. Xanthophylls mg/100 g f.w.		Ksantofile mg/100 g s.m. Xanthophylls mg/100 g d.w.	
	kontrola control	Ca	kontrola control	Ca
Bronowicka Ostra	48,11a ±3,74	41,41a ±2,95	322,5a ±25,1	276,1a ±19,7
Cyklon	35,55b ±4,45	33,28b ±0,91	238,6b ±29,9	221,3b ±6,0
Tornado	25,06c ±2,66	21,57c ±1,11	182,0c ±19,4	160,7c ±8,3

* Średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie przy p=0,05

* Means with the same letters are not significantly different at p=0.05

wyższe niż podane przez innych autorów. Daood i in. [1996] stwierdzili, że owoce analizowanej przez nich odmiany ostrej papryki w 100 g suchej masy zawierały 1050 mg kwasu askorbinowego. Te nieznaczne rozbieżności z wynikami prezentowanymi w obecnej pracy mogą być spowodowane różnicami odmianowymi oraz zastosowaną metodyką oznaczania kwasu askorbinowego. Zastosowanie jonów wapniowych na rośliny papryki nie wywołało istotnych pod względem statystycznym zmian w poziomie witaminy C w owocach odmiany Cyklon, stwierdzono natomiast wzrost jej poziomu w 100 g suchej masy owoców odmian Bronowicka Ostra i Tornado.

W tabeli 3 przedstawiono zawartość β-karotenu w wybranych odmianach papryki ostrej. Analiza otrzymanych wyników wykazała istotne zróżnicowanie pod względem odmianowym. Największą koncentrację prowitaminy A zanotowano w owocach odmiany Cyklon (6,29 mg/100 g św.m.), a najniższą w Tornado (2,23 mg/100 g św.m.).

Zastosowanie Ca²⁺ wpłynęło korzystnie na poziom β-karotenu głównie w owocach odmiany Tornado, w których zanotowano wzrost koncentracji tego składnika w 100 g. s.m. owoców o ponad 30% w stosunku do roślin kontrol-

nych. W pozostałych odmianach nie stwierdzono istotnego zróżnicowania w zawartości prowitaminy A w owocach roślin kontrolnych i poddanych działaniu Ca^{2+} . Otrzymane dane potwierdziły wcześniejsze wyniki badań wpływu Ca^{2+} na trwałość witamin w owocach odmian słodkich papryki, gdzie stwierdzono wzrost koncentracji β -karotenu w owocach jednej z odmian o około 20% w stosunku do kontroli [wyniki nieopublikowane].

Zawartość barwników ksantofilowych w owocach papryki, podobnie jak witaminy C, zależy od odmiany, warunków glebowo-klimatycznych i wzrasta w miarę dojrzewania owoców [Perucka 1996a]. Minguez-Mosquera i Hornero-Mendez [1992] wykazali, że 100 g świeżej masy czerwonych owoców papryki zawierało średnio 80,45 mg karotenoidów, w tym około 6,15 mg β -karotenu. Według Levy i in. [1995] w 100 g św.m. papryki jest około 240 mg karotenoidów, z czego 20 mg to β -karoten. Wyniki prowadzonych badań, przedstawione w tabeli 4, wykazały, że zawartość ksantofili w analizowanych odmianach wahała się od 25 mg (odmiana Tornado) do 48 mg/100 g św.m. (odmiana Bronowicka Ostra). Zastosowanie jonów wapniowych na rośliny papryki nie wywołało istotnych zmian w sumie ksantofili badanych odmian. Wcześniejsze badania własne nad wpływem różnych stężeń etefonu na gromadzenie się ksantofili w owocach odmiany Bronowicka Ostra również nie wykazały istotnego zróżnicowania w sumie tych składników w roślinach kontrolnych i poddanych działaniu etefonu. Stwierdzono natomiast podwyższenie poziomu kapsantyny, czerwonego barwnika oraz obniżenie poziomu neoksantyny i zeaksantyny, jako efektu stymulującego proces dojrzewania owoców [Perucka 1996a].

WNIOSKI

1. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że zastosowanie Ca^{2+} na sadzonki papryki przyspieszało dojrzewanie, czego wyrazem było zwiększenie masy czerwonych owoców.
2. Wyniki badań wskazują na dodatni wpływ Ca^{2+} na zawartość β -karotenu w owocach papryki odmiany Tornado.
3. Zastosowanie jonów wapniowych nie miało istotnego wpływu na zawartość witaminy C i ksantofili w owocach badanych odmian papryki ostrej.

PIŚMIENNICTWO

- Astley S., Elliot R., Archer D., Southon M. 1999. DNA Damage and repair: relative responses to antioxidant nutrients in the diet. In: Proceedings of Food and Cancer Prevention III, 5–8 Sept. Norwich.

- Bubicz M. 1965. Occurrence of carotenoids in fruits of genus *Berberis*. Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Biol. 13, 251–255.
- Candela M.E., Lopez M., Sabater F. 1984. Carotenoids from *Capsicum annuum* Fruits: changes during ripening and storage. Biol. Plant. 26, 6, 410–414.
- Daood H.G., Vinkler M., Markus F., Hebshi E.A., Biacs P.A. 1996. Antioxidant vitamin content of spice red pepper (paprika) as affected by technological and varietal factors. Food Chem. 55, 4, 365–372.
- Halliwell B. 1996. Antioxidants in human health and disease. Ann. Rev. Nutr. 16, 39–50.
- Howard L.R., Talcott S.T., Brenes C.H., Villalon B. 2000. Changes in phytochemical and antioxidant activity of selected pepper cultivars (*Capsicum* species) as influenced by maturity. J. Agric. Food Chem. 48, 1713–1720.
- Kogure K., Goto S., Nishimura M., Yasumoto M., Abe K., Ohiwa Ch., Sassa H., Kusumi T., Terada H. 2002. Mechanism of potent antiperoxidative effect of capsaicin. Biochim. Biophys. Acta 1573, 84–92.
- Lee Y., Howard L.R., Villalon B. 1995. Flavonoids and antioxidant activity of fresh pepper (*Capsicum annuum*) cultivars. J. Food Sci. 60, 3, 473–476.
- Levy A., Havel S., Palewitch D., Akiri B., Menagen E., Kanner J. 1995. Carotenoid pigments and β -carotene in paprika fruits (*Capsicum* Spp.) with different genotypes. J. Agric. Food Chem. 43, 362–366.
- Markus F., Daood H.G., Kapitany J., Biacs P.A. 1999. Changes in the carotenoid and antioxidant content of spice red pepper (paprika) as a function of ripening and some technological factors. J. Agric. Food Chem. 47, 100–107.
- Materska M., Piacente S., Stochmal A., Pizza C., Oleszek W., Perucka I. 2003. Isolation and structure elucidation of flavonoid and phenolic acid glycosides from pericarp of hot pepper fruit *Capsicum annuum* L. Phytochemistry 63, 893–898.
- Matsufuji H., Nakamura H., Chino M., Takeda M. 1998. Antioxidant activity of capsantin and the fatty acid esters in paprika (*Capsicum annuum*). J. Agric. Food Chem. 46, 3468–3472.
- Minguez-Mosquera M.I., Hornero-Mendez D. 1992. Formation and transformation of pigments during the fruit ripening of *Capsicum ann.* Cv. Bola and Agridulce. J. Agric. Food Chem. 40, 2384–2388.
- Perucka I. 1996a. Ethephon-induced changes in accumulation of carotenoids in red pepper fruit (*Capsicum annuum* L.). Polish J. Food Nutr. Sci. 5, 46, 61–68.
- Perucka I. 1996b. Joint effect of Ca^{2+} and ethephon on formation of capsaicinoids in hot pepper (*Capsicum annuum* L.). Agri-Food Quality. Interdisciplinary Approach. Royal Soc. Chem. Cambridge, 95–99.
- Perucka I., Materska M. 2003. Antioxidant activity and contents of capsaicinoids isolated from paprika fruits. Polish J. Food Nutr. Sci. 12/53, 2, 15–18.
- Perucka I., Materska M. 2001. Phenylalanine ammonia lyase and antioxidant activities of lipophilic fraction of fresh pepper fruits *Capsicum annuum* L. Innovative Food Science & Emerging Technologies 2, 189–192.
- Saga K., Ogawa K. 1994. Changes on the contents of ascorbic acid, α -tocopherol and carotenoid in the developing pepper fruits and those varietal differences. Biul. Fac. Agric. Hirosaki University, 58, 65–73.
- Surh Y.I., Lee Y.C. 1995. Capsaicin, a double edged sword: toxicity, metabolism, and chemopreventive potential. LifeSci. 56, 1845–1855.

