

Dariusz Kowalczyk, Barbara Baraniak

ZAWARTOŚĆ LIKOPENU I WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWIUTLENIAJĄCE WYBRANYCH KETCHUPÓW ŁAGODNYCH

Katedra Biochemii i Chemii Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie,
Kierownik: prof. dr hab. *B. Baraniak*

W pracy określono spektrofotometrycznie zawartość likopenu oraz właściwości przeciwrodnikowe jedenastu ketchupów łagodnych zakupionych na krajowym rynku. Badane ketchupy zawierały od 0,92-10,55 mg likopenu/100g, a ich zdolność neutralizowania rodnika ABTS^{•+} kształtowała się na poziomie 7,7-33,8%. Najwyższą zawartość likopenu i zarazem wysoką zdolność „zmiatania” wolnych rodników posiadały marki dyskontowa i ekologiczna. Marka najtańsza miała najmniejszą zawartość likopenu i jednocześnie najsłabsze właściwości przeciwutleniające. Stwierdzono, że analizowane cechy były wysoce dodatnio skorelowane z procentową zawartością koncentratu pomidorowego w ketchupie, natomiast słabo lub wcale z ilością pomidorów użytych do wyprodukowania ketchupu.

Hasła kluczowe: ketchup, likopen, aktywność przeciwrodnikowa, ABTS^{•+}
Key words: ketchup, lycopene, antiradical activity, ABTS^{•+}

Ketchup to jeden z najpopularniejszych dodatków do potraw mięsnych i dań typu fast food. Najczęściej kojarzy się go z gęstym sosem pomidorowym, kupowanym w butelkach lub słoiczkach. Obecnie jednak w sklepach można natknąć się na ketchupy bardzo zróżnicowane pod względem jakości. Często jakość produktu jest proporcjonalna do ceny. Przykładowo w supermarketach można znaleźć asortyment podejrzanie tani, o jakości pozostawiającej wiele do życzenia. Z kolei w sklepach ze zdrową żywnością dostępne są produkty ekologiczne, oferowane jako zdrowsza ale i droższa alternatywa dla produktów tradycyjnych. Pomimo kojarzenia ketchupu z niezdrową żywnością, produkt ten ma właściwości prozdrowotne. Duża w tym zasługa pomidorów, które są bogate w potas, witaminy A i C oraz likopen, który dzięki swoim właściwościom przeciwutleniającym chroni przed chorobami układu krążenia i odgrywa znaczącą rolę w profilaktyce raka (1). Badania wykazują, że likopen zdecydowanie łatwiej wchłania się w postaci przetworzonej (2), przez co ketchup okazuje się być bardziej wartościowy niż świeże pomidory – oczywiście o ile spełnia najwyższe standardy jakości. W świetle pozytywnej roli jaką pełni likopen w organizmie człowieka i wobec braku na opakowaniach ketchupów informacji o zawartości tego składnika, istotne wydaje się oszacowanie zawartości likopenu oraz

aktywności przeciwrodnikowej produktów różnych marek, co było celem niniejszej pracy.

MATERIAŁ I METODY

Ketchupy o smaku łagodnym zakupiono w handlu detalicznym, w cenie od 1,4 do 16,9 zł/500g. Badaniami objęto cztery wiodące marki (W1÷W4), pięć marek producentów krajowych (P1÷P5), jedną markę dyskontową (D) i jedną ekologiczną (E).

Oznaczenie zawartości likopenu metodą spektrofotometryczną przeprowadzono wg *Fish* i in. (3). Do 0,25 g próbki (rozprowadzonej cienką warstwą na pasku bibuły, aby ułatwić ekstrakcję barwnika) dodawano 5 cm³ acetonu zawierającego 0,05% (w/v) BHT, 5 cm³ 99,8% i 10 cm³ heksanu. Mieszaninę wytrząsano (250 obr/min) przez 15 min w lodzie. Po tym czasie dodawano 3 cm³ wody dejonizowanej i kontynuowano wytrząsanie przez kolejne 5 min. Następnie próbki odstawiano na 5 min w celu separacji faz, po czym mierzono absorbancję fazy heksanowej przy długości fali 503 nm wobec heksanu. Zawartość likopenu wyliczono korzystając z wzoru podanego przez *Javanmardi* i *Kubota* (4): *likopen (mg/kg)* = $(x/y) \times A_{503} \times 3,12$; gdzie: x- ilość heksanu (ml), y- masa próbki (g), A_{503} - absorbancja przy długości fali 503 nm, 3,12- molowy współczynnik ekstynkcji likopenu. Analizę wykonano w trzech powtórzeniach.

Aktywność przeciwutleniającą oznaczano testem z kationorodnikiem ABTS⁺* zgodnie z procedurą podaną przez *Miller* i in. (5). 1 g próbki mieszano z 6,5 cm³ wody destylowanej aż do całkowitego rozpuszczenia. Uzyskany roztwór po odwirowaniu (10 min, 8000 obr/min) wykorzystywano do badań. Do kuwety pomiarowej spektrofotometru wprowadzono 1,8 ml wodnego roztworu ABTS⁺* o stężeniu 7 mmol/dm³ i 0,04 ml badanego roztworu. Po upływie 30 min zmierzono absorbancję przy długości fali 734 nm. Próbkę kontrolną przygotowano używając wody destylowanej w miejsce badanego roztworu. Aktywność przeciwutleniającą podaną jako % redukcji ABTS⁺* wyliczono wg wzoru: $(1 - \text{absorbancja próbki badanej} / \text{absorbancja próbki kontrolnej}) \times 100$. Analizę wykonano w trzech powtórzeniach.

Dla poszczególnych ketchupów obliczono współczynniki jakości do ceny. W tym celu wartości średnie badanych cech przeliczono na punkty. Najwyższym wynikiem przyznano 10 pkt i w stosunku do tych wartości określano oceny punktowe dla pozostałych średnich. Jakość poszczególnych ketchupów stanowiła średnią z ocen punktowych obliczonych dla zawartości likopenu i redukcji rodnika ABTS⁺*.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej w programie STATISTICA 6.0 PL. Istotność różnic między wartościami średnimi weryfikowano testem *Tukey'a* na poziomie istotności $\alpha=0,05$. Korelacje pomiędzy analizowanymi parametrami, z uwzględnieniem zawartości koncentratu pomidorowego lub ilości pomidorów użytych do wyprodukowania ketchupu (wg deklaracji producenta), wyznaczano testem korelacji liniowej *Pearsona*.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Najbogatszym źródłem likopenu okazały się ketchupy marki dyskontowej i ekologicznej, zawierające odpowiednio 10,55 i 10,35 mg/100g. Stosunkowo wysokie stężenie likopenu oznaczono także w jednej z wiodących marek - 8,01 mg/100g. Najniższą zawartością likopenu 0,92 mg/100g odznaczał się ketchup jednej z polskich marek (ryc.1). Prezentowane wyniki są bardzo zbliżone do tych jakie można znaleźć w literaturze. *Wawrzyniak i in.* (6) podają, że zawartość likopenu w ketchupach dostępnych na polskim rynku, określona metodą chromatografii cieczowej, zawiera się w przedziale 8,89-12,93 mg/100g. W niniejszej pracy ilość likopenu oszacowano metodą spektrofotometryczną, jednak jak podają *Rao i in.* (7) wyniki pomiaru zawartości tego barwnika uzyskane metodą absorpcyjometryczną i HPLC średnio różnią się o 11%, w związku z czym mogą być uważane za porównywalne. Wykazano większe zróżnicowanie zawartości likopenu aniżeli w pracy *Wawrzyniak i in.* (6). W ketchupie o najniższej zawartości likopenu (P2), poziom tego składnika odpowiadał wartościom z dolnego zakresu przeciętnej zawartości likopenu w świeżych pomidorach (0,88-4,20 mg/100g) (8). Występowanie dużych wahań zawartości likopenu w ketchupach potwierdzają wyniki porównań przeprowadzonych w innych krajach, m.in w USA (5,94-18,34 mg/100g) (9), Chorwacji (4,84-41,39 mg/100g dla ketchupów łagodnych) (10), na Węgrzech (6,1-23,4 mg/100g) (11) i w Indiach (1,3-10,2 mg/100g) (12). Przyczyn rozbieżności należy upatrywać w odmiennym składzie recepturowym ketchupów, a przede wszystkim w różnej zawartości koncentratu pomidorowego. Producenci w różny sposób deklarują zawartość tego składnika. Wśród jedenastu badanych marek, pięć zawierało informację o procentowej zawartości koncentratu pomidorowego, w pozostałych przypadkach producent określił udział koncentratu pomidorowego jako ilość pomidorów na 100 g ketchupu. Stwierdzono występowanie prawie pełnej dodatniej korelacji ($r=0,95$) pomiędzy zawartością likopenu i procentową zawartością koncentratu pomidorowego. Z kolei pomiędzy zawartością likopenu i ilością pomidorów użytych do wyprodukowania 100g ketchupu występowała słaba zależność ($r=0,15$) (tab. I).

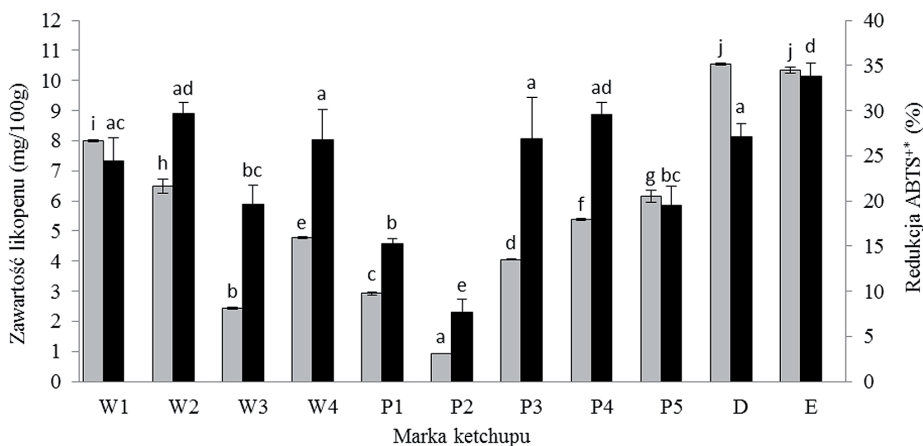
Tab e l a 1. Współczynniki korelacji (r) pomiędzy składem ketchupu (wg deklaracji producenta) i badanymi parametrami

Table 1. Correlation coefficients (r) between composition of the ketchups (according to manufacturer's declaration) and parameters tested

	Zawartość likopenu (r)	Redukcja rodnika ABTS ⁺ (r)
% zawartość koncentratu pomidorowego w ketchupie	0,95	0,89
Ilość pomidorów użyta do wyprodukowania 100g ketchupu	0,15	0
Zawartość likopenu	-	0,52

Ocenę aktywności przeciwutleniającej ketchupów wykonano po uprzednim rozcieńczeniu próbek wodą. Test z zastosowaniem rodnika ABTS⁺* wykazał, że

najsilniejszymi właściwościami przeciwutleniającymi charakteryzował się ketchup marki ekologicznej, który zredukował 33,8% rodnika ABTS^{•+} po 30 min inkubacji, a najslabszymi – ketchup jednej z polskich marek, który wygaszał 7,7% początkowej ilości rodnika (ryc. 1). Na uwagę zasługuje fakt, że w badaniach przeprowadzonych przez *Ishida i Chapman* (9), marki ekologiczne również odznaczały się wyższą aktywnością przeciwutleniającą aniżeli ketchupy opatrzone logo znanych koncernów, supermarketów, czy restauracji fast food. Wśród przebadanych ketchupów dominowały produkty neutralizujące rodnik na poziomie ~25-30%. W grupie tej znalazły się aż trzy marki wiodące, dwie polskie i dyskontowa (ryc. 1).



Ryc.1. Zawartość likopenu i aktywność przeciwrodnikowa ketchupów (n=3)

a-j wartości średnie oznaczone tym samym indeksem literowym w obrębie tej samej cechy nie różnią się statystycznie istotnie między sobą ($p > 0,05$)

Fig.1. Lycopene content and antiradical activity of ketchups (n=3)

a-j mean values denoted by the same letter index within the same property are not statistically significantly different ($p > 0,05$)

Analiza składu ketchupów pozwoliła stwierdzić, że większy udział koncentratu pomidorowego skutkował wyższą aktywnością przeciwrodnikową ketchupów, o czym świadczy bardzo wysoka dodatnia korelacja zmiennych ($r=0,89$). Z kolei redukcja rodnika ABTS^{•+} nie była skorelowana z ilością pomidorów użytych do wyprodukowania 100g ketchupu (tab. I).

Stwierdzono występowanie wysokiej korelacji ($0,5 < r < 0,7$) pomiędzy zawartością likopenu i zdolnością redukcji rodnika ABTS^{•+} (tab. I). Brak wyższego poziomu korelacji najprawdopodobniej związany jest z faktem, iż otrzymane wyniki obrazują nie tylko zdolność „zmiatania” wolnych rodników przez likopen, ale również przez inne obecne w ketchupie przeciwutleniacze, w tym inne karotenoidy, kwas askorbinowy, α -tokoferol oraz związki polifenolowe (również pochodzące z przypraw).

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono współczynniki jakości do ceny. Jakość oszacowano jako wypadkową zawartości likopenu i zdolności przeciwrodnikowej. Najwyższą wartością współczynnika charakteryzował się ketchup marki dyskontowej (tab. II), był on zatem najbardziej opłacalnym zakupem.

Tabela 11. Współczynniki jakość/cena obliczone dla poszczególnych ketchupów

Table 11. The quality/price coefficients estimated for the ketchups

Ketchup	W1	W2	W3	W4	P1	P2	P3	P4	P5	D	E
Współczynnik jakość/cena	1,28	1,93	0,91	2,21	1,42	1,14	1,61	2,06	1,41	3,14	0,59

Zadecydowały o tym jego wysoka zawartość likopenu i zdolność „zmiatania” wolnych rodników (27,1%), przy stosunkowo niskiej cenie (2,9 zł/500g). Najmniej korzystnym zakupem okazał się ketchup marki ekologicznej, na co wpłynęła jego bardzo wysoka cena (16,9zł/500g). Najtańszy z zakupionych ketchupów (P2), który odznaczał się najmniejszą zawartością likopenu i najsłabszymi właściwościami przeciwutleniającymi, w rankingu jakość/cena uplasował się wyżej aniżeli jeden z ketchupów wiodącej marki. Porównanie ketchupu o największej i najmniejszej wartości współczynnika jakość/cena wykazało ponad pięciokrotną różnicę w opłacalności zakupu tych produktów.

WNIOSKI

1. Ketchupy łagodne dostępne na rynku mogą różnić się nawet dziesięciokrotnie pod względem zawartości likopenu i czterokrotnie pod względem zdolności „zmiatania” wolnych rodników.

2. Ketchupy o większej procentowej zawartości koncentratu pomidorowego mają większą zawartość likopenu i wyższą aktywność przeciwrodnikową.

3. Ilość pomidorów użytych do wyprodukowania ketchupu nie jest właściwym wyznacznikiem zawartości likopenu i aktywności przeciwrodnikowej.

4. Ze względu na duże zróżnicowanie zawartości likopenu w ketchupach celowym wydaje się umieszczanie na opakowaniach informacji o zawartości tego składnika.

D. Kowalczyk, B. Baraniak

LYCOPENE CONTENT AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SELECTED MILD KETCHUPS

Summary

In the present work, lycopene content and antiradical activity of 11 mild ketchups purchased from the Polish market were estimated by absorption spectrophotometry. The lycopene content and ABTS^{•+} radical scavenging activity of the ketchups varied from 0.92 to 10.55 mg/100g and from 7.7 to 33.8%, respectively. The highest lycopene content and simultaneously high free radical scavenging ability exhibited discount and organic brands. The cheapest brand showed the lowest lycopene content and the weakest antioxidant activity. It was found that the properties of ketchups were highly positively correlated with percentage tomato paste content, but weakly or not at all with the content of tomatoes used for ketchup production.

PIŚMIENNICTWO

1. *Omoni A.O., Aluko R.E.*: The anti-carcinogenic and anti-atherogenic effects of lycopene: a review. *Trends Food Sci. Tech.*, 2005, 16, 344-350.
2. *Shi j.*: Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. *Crit. Rev. Food Sci.*, 2000, 40, 1-42
3. *Fish W.W., Perkins-Veazie P., Collins J.K.*: A quantitative assay for lycopene that utilizes reduced volumes of organic solvents. *J. Food Compos. Anal.*, 2002, 15, 309-317.
4. *Javanmardi J., Kubota C.*: Variation of lycopene, antioxidant activity, total soluble solids and weight loss of tomato during postharvest storage. *Postharvest Biol. Tec.*, 2006, 41, 151-155.
5. *Miller N., Rice-Evans C., Davies M.J., Gopinathan V., Milner A.*: A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates. *Clin. Sci.*, 1993, 84, 407-412.
6. *Wawrzyniak A., Marciniak A., Rajewska J.*: Lycopene content of selected foods available on the Polish market and estimation of its intake. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2005, 14/55, 195-200.
7. *Rao A.V., Waseem Z., Agarwal S.*: Lycopene content of tomatoes and tomato products and their contribution to dietary lycopene. *Food Res. Int.*, 1999, 31, 737-741.
8. *Roldán-Gutiérrez J.M., de Castro M.D.L.*: Lycopene: the need for better methods for characterization and determination. *Trend Anal. Chem.*, 2007, 26, 163-170.
9. *Ishida B.K., Chapman M.H.*: A comparison of carotenoid content and total antioxidant activity in catsup from several commercial sources in the United State. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 8017-8020.
10. *Marković K., Hruškar M., Vahčić N.*: Lycopene content of tomato products and their contribution to the lycopene intake of Croatians. *Nutr. Res.*, 2006, 26, 556-560.
11. *Lugasi A., Bíró L., Hóvárie J., Sági K.V., Brandt S., Barna E.*: Lycopene content of foods and lycopene intake in two groups of the Hungarian population. *Nutr. Res.*, 2003, 23, 1035-1044.
12. Anonim: Tomato sauce & ketchup. How much of tomatoes do they have? *Insight -The Consumer Magazine*, 2004, 3/4, 6-12. (<http://www.corecentre.co.in/Database/Docs/DocFiles/KETCHUP.pdf>)

Adres: 20-704 Lublin, ul. Skromna 8.