Mirosława SZLACHTA, Urszula SAMOTYJA

SOKI OWOCOWE I PIWO JAKO ŹRÓDŁO ZWIĄZKÓW O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWUTLENIAJĄCYCH

Od najdawniejszych czasów ludzie zastanawiali się, jak należy postępować, by zdrowiej i dłużej żyć. Postęp w dziedzinie medycyny, jaki nastąpił w XIX w., a zwłaszcza w jego drugiej połowie, zrodził przekonanie, iż nauka zapewni człowiekowi nie tylko zdrowe życie, lecz nawet długowieczność. Zastosowanie eteru i chloroformu do walki z bólem, era szczepień zapoczątkowana przez Ludwika Pasteura czy też odkrycia Roentgena i Marii Curie-Skłodowskiej pozwalają zrozumieć to przekonanie o możliwości zastosowań nauk. Ostatni wiek drugiego tysiąclecia to wręcz olbrzymi rozwój farmacji, będący pochodną rozwoju chemii.

Wraz z postępem nauki coraz bardziej interesowano się wpływem diety na zdrowie i życie człowieka. Dziś nie ulega wątpliwości, że żywność dostarcza odżywczych, niezbędnych do życia składników, a właściwy sposób żywienia ma ogromny wpływ na prawidłowy rozwój psychofizyczny człowieka.

W latach osiemdziesiątych XX w. w Japonii, w odpowiedzi na stale rosnące koszty opieki medycznej, powstała koncepcja „żywności funkcjonalnej". Przyjmuje ona, że żywność, poza ogólnie znanymi właściwościami, wynikającymi z zawartości składników odżywczych, jest w stanie dostarczyć dodatkowych korzyści dla zdrowia [11]. Korzystne działanie przypisywane jest np. zielonej herbacie, której spożycie, dzięki zawartości katechin [9], może wiązać się z obniżeniem ryzyka zachorowania na niektóre nowotwory.

Konsument poszukujący żywności o właściwościach prozdrowotnych powinien mieć świadomość, iż sam wybór sposobu odżywiania nie wystarczy do zachowania zdrowia i powinien być wspomagany przez przestrzeganie innych aspektów związanych ze zdrowym stylem życia, m.in. utrzymanie właściwej masy ciała, aktywność fizyczna, niepalenie tytoniu itp. W wielu przypadkach żywność nie jest także w stanie zastąpić tradycyjnej terapii medycznej.

Istnieje też drugi aspekt związany z odżywianiem, a mianowicie taki, iż zdarza się, że żywność może wykazywać negatywny wpływ na zdrowie człowie-

ka. Pewna grupa produktów spożywczych powinna być konsumowana z wielką ostrożnością przez niektóre osoby, m.in. dzieci, ludzi starszych lub przyjmujących leki, kobiety w ciąży. Pewne składniki żywności mogą wpływać niekorzystnie na rozwój organizmu, wywoływać reakcje alergiczne, oddziaływać z lekarstwami lub zaburzać ich wchłanianie. Przykładowo, naryngina zawarta w owocach grejpfruta zmienia farmakokinetykę niektórych leków, np. cyklosporyny, nifedypiny, nitrendypiny [13]. Pogorszeniu jakości, spowodowanym np. skażeniami żywności lub procesami oksydacyjnymi, towarzyszy obniżenie bezpieczeństwa zdrowotnego. Spożywanie produktów zawierających utlenione tłuszcze może, obok innych przyczyn, leżeć u podłoża wielu chorób [4]. Skutki szkodliwego oddziaływania na organizm produktów oksydacji lipidów można równoważyć na dwa sposoby: poprzez dodatek przeciwutleniaczy do żywności i opóźnianie w ten sposób procesów utleniania zachodzących w produkcie [17], [19] oraz stosowanie diety bogatej w naturalne przeciwutleniacze [10].

Napoje, takie jak soki owocowe oraz piwo, cieszą się wzrastającym popytem ze względu na wysokie walory smakowe i odżywcze. Są one również cennym źródłem witamin antyoksydacyjnych oraz kwasów fenolowych i flawonoidów [8]. Wymienione antyoksydanty efektywnie wspomagają naturalne bariery ochronne organizmu, neutralizując w ten sposób negatywne działanie wolnych rodników. Zawartość związków o charakterze przeciwutleniającym w napojach zależy od użytych surowców [2] oraz sposobu prowadzenia procesu technologicznego i przechowywania [5], [7].

Celem pracy było scharakteryzowanie wybranych soków owocowych oraz piw, pochodzących od różnych producentów, pod względem zawartości związków fenolowych ogółem. Prowadzone badania miały ponadto na celu ocenę właściwości przeciwrodnikowych soków owocowych oraz stwierdzenie, czy istnieje związek pomiędzy aktywnością antyoksydacyjną soków a zawartością w nich związków fenolowych.

1. Materiał badawczy i metodyka badań

Przedmiot badań stanowiły naturalne soki owocowe oraz piwa wybranych producentów, zakupione w handlu detalicznym.

Przebadano pięć soków jabłkowych oraz pięć soków z czarnej porzeczki, pochodzących od pięciu różnych producentów. Były to soki: „Hortex", „Fortuna", „Tymbark", „Cappy", „Hellena". Przed przystąpieniem do analizy próbki soków wirowano przez 15 minut przy prędkości 4500 obrotów na minutę. Badania obejmowały również piwo z browarów: Lech, Żywiec, Palm (Polska), Palm (Belgia), Królewskie, Brok Sambor.

Zawartość związków fenolowych w piwie i sokach owocowych oznaczono metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem odczynnika Folina–Ciocalteu (Sigma–Aldrich, Niemcy) [18]. Pomiarów absorbancji dokonano przy długości fali $\lambda = 725$ nm przy użyciu spektrofotometru Genesys 2 firmy Milton Roy. Zawartość związków fenolowych wyrażono w przeliczeniu na kwas kawowy. Wyniki stanowią średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń.

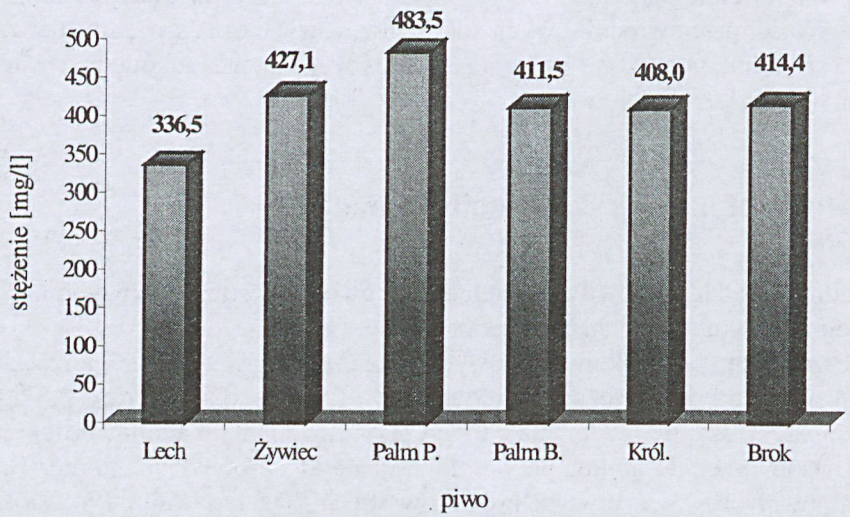
Właściwości przeciwrodnikowe soków owocowych oceniono na podstawie ich zdolności do wygaszania rodnika $DPPH^{\bullet}$. Etanolowy roztwór $DPPH^{\bullet}$ wykazuje silną absorbancję przy $\lambda = 515$ nm. Oznaczenie polega na pomiarze spadku absorbancji, który zachodzi podczas inkubacji etanolowego roztworu $DPPH^{\bullet}$ z badanym sokiem w wyniku wygaszania rodnika przez związki aktywne.

Pomiarów dokonano według metodyki zaproponowanej przez Sánchez-Moreno i wsp. [16]. Własna modyfikacja dotyczyła częstotliwości pomiarów (co 30 sekund) i użycia 50% etanolu jako rozpuszczalnika. Pomiarów dokonywano w trzykrotnym powtórzeniu przy użyciu spektrofotometru Genesys 2 (Milton Roy).

2. Wyniki i dyskusja

2.1. Zawartość związków fenolowych ogółem w piwie

Według danych literaturowych zawartość związków fenolowych w piwie przeciętnie wynosi od około 100 do 300 mg/l. Przebadane w ramach niniejszej pracy piwa zawierały powyżej 336 mg/l związków fenolowych, są zatem bogatym

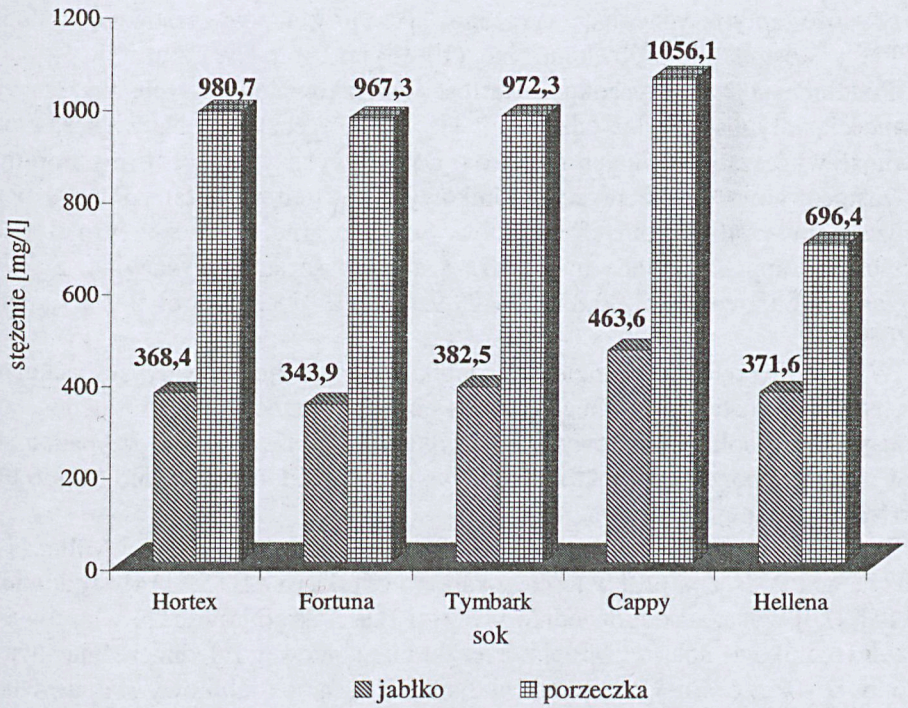


Rys. 1. Zawartość związków fenolowych w wybranych piwach

ich źródłem (rys. 1). Zawartość związków fenolowych w badanych piwach była zróżnicowana w zależności od producenta. Największe stężenie analizowanych związków stwierdzono w piwie „Palm" (Polska), najmniejsze w piwie pochodzącym z browaru Lech. Pozostałe piwa, sklasyfikowane pomiędzy dwoma skrajnymi, wykazały nieznaczne zróżnicowanie pod względem zawartości związków fenolowych ogółem[1].

2.2. Zawartość związków fenolowych ogółem w sokach owocowych

Zawartość związków fenolowych w piwach kształtowała się na poziomie tylko nieco wyższym niż w badanych sokach jabłkowych. W analizowanych próbach soków stwierdzono zróżnicowaną zawartość związków fenolowych w zależności od producenta i rodzaju soku[2]. Bogatsze w związki fenolowe okazały się soki z czarnej porzeczki. Zawierały one ponad dwukrotnie więcej analizowanych związków aniżeli soki jabłkowe (rys. 2).



Rys. 2. Zawartość związków fenolowych w wybranych sokach owocowych

[1] Część oznaczeń zostało wykonanych w ramach pracy magisterskiej Agnieszki Rusak.
[2] Część oznaczeń zostało wykonanych w ramach pracy magisterskiej Pauliny Siepsiak.

Spośród soków porzeczkowych najwyższą zawartością związków fenolowych charakteryzował się sok firmy Cappy, zawierający średnio 1056 mg/l fenoli w przeliczeniu na kwas kawowy, najmniej zawierał sok firmy Hellena (696 mg/l). Pozostałe soki z owoców czarnej porzeczki różniły się nieznacznie między sobą pod względem ilości związków fenolowych.

Soki jabłkowe zawierały średnio od blisko 350 mg/l do ponad 460 mg/l związków fenolowych. Najniższą zawartością analizowanych związków charakteryzował się sok jabłkowy Fortuny (344 mg/l). Sok firmy Cappy ponownie odznaczał się największą ilością związków fenolowych spośród wszystkich badanych soków o smaku jabłkowym (464 mg/l).

Zając i Podsędek również stwierdzili, że bogatszym źródłem związków fenolowych są soki z czarnej porzeczki, w których stwierdzili zawartość 581--1500 mg/l polifenoli, podczas gdy w sokach jabłkowych od 192 do 410 mg/l [20].

2.3. Aktywność antyoksydacyjna soków owocowych

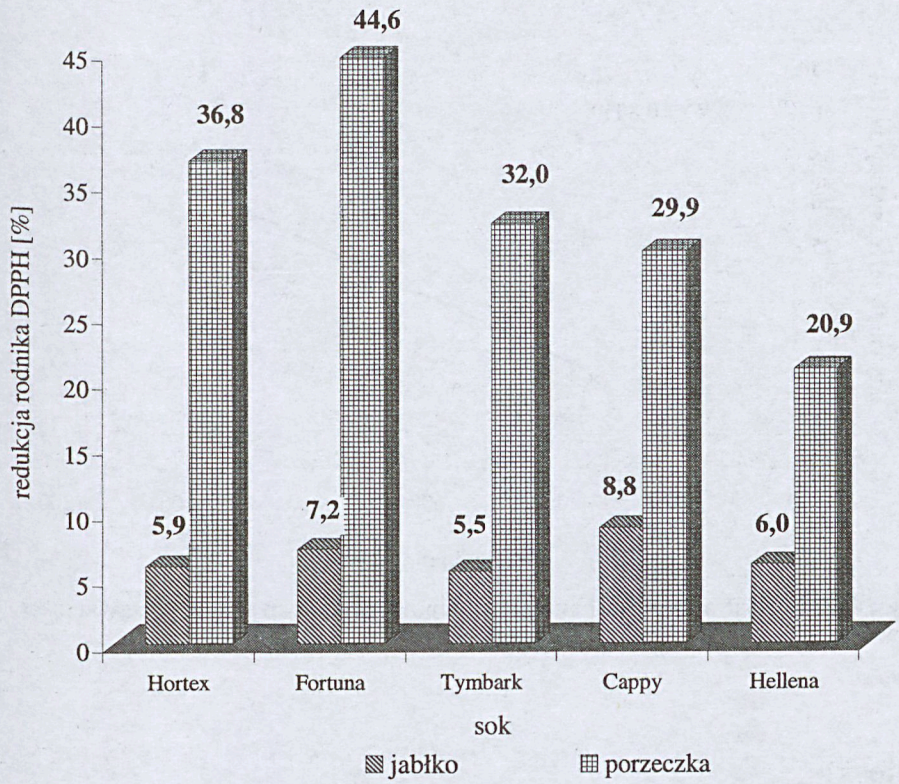
Aktywność antyoksydacyjną wyrażono jako procent wygaszonego rodnika $DPPH^{\bullet}$ w stosunku do próby kontrolnej (100%) po 1 minucie inkubacji.

Podobnie jak w przypadku zawartości związków fenolowych, wyższą aktywnością antyoksydacyjną odznaczały się soki porzeczkowe. Największą efektywność wygaszania wolnych rodników $DPPH^{\bullet}$ wykazywał sok firmy Fortuna. W zastosowanym teście przeciwrodnikowym sok ten wykazał zdolność neutralizacji ponad 40% wolnych rodników. Soki z czarnej porzeczki firm Hortex, Tymbark, Cappy i Hellena miały niższą aktywność antyoksydacyjną. Soki te wygaszały odpowiednio: 36,8, 32,0, 29,9 i 20,9% początkowej ilości rodnika $DPPH^{\bullet}$.

Wszystkie poddane analizie soki jabłkowe charakteryzowały się mniejszą zdolnością „zmiatania" wolnego rodnika niż soki porzeczkowe. Aktywność antyoksydacyjna soków jabłkowych była kilkakrotnie niższa niż w przypadku soków z czarnej porzeczki. Soki jabłkowe wygaszały jedynie od około 5% do blisko 9% wolnego rodnika (rys. 3)[3].

Podobne zależności otrzymali autorzy innych prac. Rice-Evans i Miller [14] oraz Zając i Podsędek [20] w teście z kationorodnikiem $ABTS^{\bullet+}$ [14] i rodnikiem $DPPH^{\bullet}$ [20] wykazali odpowiednio pięcio- i sześciokrotnie wyższe właściwosci przeciwrodnikowe soku z czarnej porzeczki niż jabłkowego. Jednocześnie stwierdzono, iż sok z czarnej porzeczki miał silniejsze, a sok jabłkowy słabsze właściwości przeciwrodnikowe niż soki cytrusowe [8], [20].

[3] Część oznaczeń zostało wykonanych w ramach pracy magisterskiej Pauliny Siepsiak.



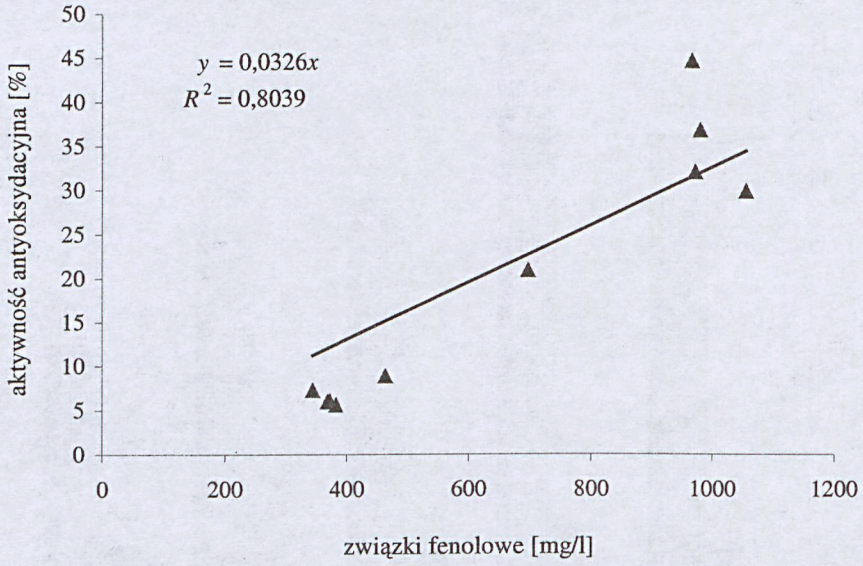
Rys. 3. Aktywność antyoksydacyjna wybranych soków owocowych

2.4. Zależność pomiędzy aktywnością antyoksydacyjną soków a zawartością związków polifenolowych

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono istotną zależność pomiędzy analizowanymi parametrami: aktywnością antyoksydacyjną soków i zawartością związków polifenolowych (rys. 4). Korelacja ta może wskazywać na związki fenolowe jako składniki soków odpowiedzialne za ich właściwości przeciwutleniające.

Należy zdawać sobie sprawę, że poszczególne soki dostępne na rynku różnią się profilem ilościowo-jakościowym związków fenolowych o odmiennych właściwościach [6]. W szczególności podkreśla się wpływ ilości i położenia grup funkcyjnych na biologiczną aktywność związków fenolowych [1], [3], [8], [12], [15].

Ze względu na zawartość związków fenolowych we wzrastającym spożyciu soków owocowych należałoby upatrywać możliwości dostarczenia organizmowi bioaktywnych składników o właściwościach przeciwutleniających.



Rys. 4. Zależność aktywności antyoksydacyjnej badanych soków od zawartości związków fenolowych

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników sformułowano następujące wnioski:

1. Badane soki i piwa charakteryzują się zróżnicowaną zawartością związków fenolowych. Ilość związków fenolowych w piwie i sokach zależy zarówno od rodzaju surowca, jak i producenta. Zawartość związków fenolowych w sokach z czarnej porzeczki kształtuje się na poziomie wyższym od ich zawartości w sokach jabłkowych. Ilość związków fenolowych w piwie jest zbliżona do ich ilości w sokach jabłkowych.
2. Soki owocowe poddane analizie wykazały właściwości przeciwrodnikowe, przy czym aktywność antyoksydacyjna soków z czarnej porzeczki znacznie przewyższa aktywność soków jabłkowych. Efektywność wygaszania wolnych rodników przez soki owocowe zależy w dużym stopniu od rodzaju surowca i producenta soku.
3. Istnieje silna dodatnia korelacja pomiędzy aktywnością antyoksydacyjną badanych soków owocowych a zawartością w nich związków fenolowych. Zaobserwowana zależność może świadczyć o wpływie fenoli na właściwości przeciwrodnikowe tych soków.

Bibliografia

[1] Cao G., Sofic E., Prior R.L., *Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: Structure-activity relationships*, Free Rad. Biol. Med. 22, 1997, s. 749-760.

[2] Capik A., *Wpływ surowców na zawartość związków polifenolowych w piwie*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny 5, 1998, s. 9-11.

[3] Chen J.H., Ho C.T., *Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds*, J. Agric. Food Chem. 45, 1997, s. 2374-2378.

[4] Czyżewska K., *Patofizjologiczne podstawy wybranych chorób*, Akademia Medyczna im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Poznań 1998, s. 12-13.

[5] Debourg A., *Polepszanie organoleptycznej i fizykochemicznej stabilności piwa*, cz. II: *Stabilność fizykochemiczna*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny 10, 1998, s. 18-21.

[6] Fernández de Simón B., Pérez-Ilzabre J., Hernández T., Gómez-Cordovés C., Estrella I., *Importance of phenolic compounds for the characterization of fruit juices*, J. Agric. Food Chem. 40, 1992, s. 1531-1535.

[7] Fernández Garcia A., Butz P., Bognár A., Tauscher B., *Antioxidative capacity, nutrient content and sensory quality of orange juice and orange-lemon-carrot juice product after high pressure treatment and storage in different packaging*, Eur. Food Res. Technol. 213, 2001, s. 290-296.

[8] Gardner P.T., White T.A.C., McPhail D.B., Duthie G.G., *The relative cintributons of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices*, Food Chem. 68, 2000, s. 471-474.

[9] Jankun J., Selman S.H., Świercz R., Skrzypczak-Jankun E., *Why drinking green tea could prevent cancer*, Nature 387, 1997, s. 561.

[10] Kaur Ch., Kapoor H.C., *Antioxidants in fruits and vegetables – the millenium's health*, Int. J. Food Sci. & Technol. 36, 2001, s. 703-725.

[11] Meister K., *Facts about „Functional Foods"*, American Council on Science and Health, New York 2002, s. 7-8.

[12] Oszmiański J., *Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności*, Przemysł Spożywczy 3, 1995, s. 94-96.

[13] Ozdemir M., Aktan Y., Boydag B.S., Cingu M.I., Musmul A., *Interaction between grapefruit juice and diazepam in humane*, Eur. J. Drug Metabol. Pharmacokinet. 23, 1998, s. 55-59.

[14] Rice-Evans C., Miller N.J., *Antioxidants activities of flavonoids as bio-active components of food*, Biochem. Soc. Trans. 24, 1996, s. 790-795.

[15] Rice-Evans C., Miller N.J., Papanga G., *Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids*, Free Rad. Biol. Med. 20, 1996, s. 933-956.

[16] Sánchez-Moreno C., Larrauri J.A., Saura-Calixto F., *A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols*, J. Sci. Food Agric. 76, 1998, s. 270-276.

[17] Schwarz K., Bertelsen G., Nissen L.R., Gardner P.T., Heinonen M., Hopia A., Huynh-Ba T., Lambelet P., McPhail D., Skibsted L.H., Tijburg L., *Investigation of plant extracts for the protection of processed foods against lipid oxidation. Comparison of antioxidant assays based on radical scavenging, lipid oxidation and analy-*

sis of the principal antioxidant compounds, Eur. Food Res. Technol. 212, 2001, s. 319-328.
[18] Singleton V.L., Rosi J.A., jr., *Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents*, Am. J. Enol. Vitic. 16, 1965, s. 144.
[19] Six P., *Current research in natural food antioxidants*, INFORM 5, 1994, s. 679-687.
[20] Zając K.B., Podsędek A., *Skład i właściwości przeciwutleniające wybranych handlowych soków owocowych*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny 2, 2002, s. 14-16.

FRUITS JUICES AND BEER AS A SOURCE OF ANTIOXIDANT COMPOUNDS

Summary

Consumption of foods reach in natural antioxidants may counterbalance harmful effects of free radicals. The aim of this study was to determine total phenolics in beer and fruit juices and to evaluate antiradical properties of fruit juices. The amount of phenolics content and antiradical activity was different in analyzed beverages and depended on the producer and kind of fruit. There was a strong positive correlation between antiradical activity of juices and total phenolics content.