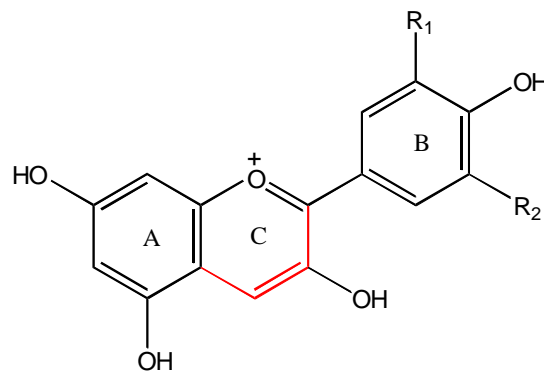


Czy warto jeść kolorową żywność?

Krasowska A., Łukaszewicz M.

Flawonoidy to obszerna, licząca około 7000 rodzajów grupa substancji chemicznych, syntetyzowanych przez rośliny. Grupa ta stale się powiększa wraz z identyfikacją nowych związków naturalnych w roślinach i syntezą chemiczną związków nie występujących w naturze. Flawonoidy są gromadzone głównie w wakuolach komórek owoców (zwłaszcza cytrusowych), warzyw (np. pomidorów, papryki), a także roślin strączkowych, herbaty i ziół. Najwięcej tych substancji zawiera zewnętrzna tkanka (czyli skórka) liści [rys. 1a], kwiatów i owoców.

Podstawą struktury flawonoidów są dwa pierścienie fenolowe, oznaczone literami A i B [rys. 1b]. Pierścienie A i B połączone są trójwęglowym mostkiem, który najczęściej poprzez atom tlenu zamykany jest w trzeci pierścień nazywany C. Ogólnie mówiąc, są to związki o strukturze C6-C3-C6. Stosunkowo łatwo ulegają modyfikacji pod wpływem zmian pH jak i światła. Ze względu na swoją różnorodność w strukturze chemicznej flawonoidy mogą pełnić bardzo wiele funkcji.



Rys.1. Barwniki występujące w liściach czerwonej kapusty, składają się z dwóch pierścieni fenolowych połączonych trójwęglowym mostkiem (zaznaczonym na czerwono). Na rysunku pokazano strukturę podstawową cjanidyny, która w liściach czerwonej kapusty zawiera różne podstawniki

Dzięki barwom, jakie flawonoidy nadają owocom i kwiatom, te części roślin są widoczne dla roznoszących nasiona ptaków i zapylających owadów. Kolor czerwony jest widoczny przede wszystkim dla ptaków, natomiast biały, różowy, niebieski i żółty – dla owadów. Barwy kwiatów mają również znaczenie komercyjne, dlatego hodowcy starają się uzyskać coraz to nowe kolory roślin ozdobnych. By osiągnąć ten cel, stosują zarówno

Krasowska A., Łukaszewicz M. (2003) *Czy warto jeść kolorową żywność?* AURA, 2, 20-21.

tradycyjne metody krzyżowania roślin, jak i - coraz częściej - nowe metody, oparte na technikach inżynierii genetycznej. Trudno jest jednak uzyskać niektóre kolory, ponieważ zależą one od wielu czynników środowiska otaczającego roślinę i panującego w jej komórkach. Barwa zależy od kształtu komórki, pH jej wnętrza [rys.1c] oraz od dostępności nie pojedynczego, lecz kilku rodzajów flawonoidów, a często dodatkowo jeszcze jonów metali, które w procesie współpigmentacji tworzą dany kolor.

Na przykład kolor niebieski wymaga obecności takich klas flawonoidów jak niebieskie antocyjany, żółte flawony, a także metali: żelaza i magnezu oraz alkalicznego środowiska. Czerwień i purpura potrzebują dwóch rodzajów antocyjanów – cyjanidyny i peonidyny oraz niskiego pH. Flawonole nadają barwę białą, a chalkony i aurony – żółtą. W starzejących się komórkach roślin następuje wzrost pH, co pociąga za sobą zmianę barwy. Jesienią w liściach zanika chlorofil nadający barwę zieloną i maskujący inne kolory. Wraz z zanikaniem chlorofilu i syntezą nowych barwników pojawia się cała gama kolorów między innymi dzięki nagromadzeniu antocyjanów.



Fot. 2. Purpurowy kolor liście kapusty zawdzięczają antocyjanom, jednej z grup flawonoidów, związków

Większość flawonoidów występuje w wakuolach w formie glikozylowanej (w połączeniu z cukrami); ich wolne formy, tzw. aglikony mogą przedostawać się do cytoplazmy i tam, łącząc się z białkami, migrują po całej komórce. Ponieważ w poszczególnych

Krasowska A., Łukaszewicz M. (2003) *Czy warto jeść kolorową żywność?* AURA, 2, 20-21.

przedziałach komórkowych panuje odmienne pH, w przypadku niektórych klas flawonoidów (np. antocyjanów) dochodzi do zmiany ich struktury i barwy.

W warunkach natężonego promieniowania uv-B, które coraz częściej przedostaje się przez dziury ozonowe w stratosferze, rośliny zaczynają syntezować duże ilości flawonoidów, które następnie ulegają metylacji lub acylacji. Tak zmieniona struktura chemiczna powoduje poczerwienienie i pozwala na absorbowanie promieniowania uv-B o niskiej długości fali emisji i wysokiej energii. W ten sposób roślina jest chroniona przed uszkodzeniem i śmiercią.

Zarówno promieniowanie ultrafioletowe, jak i wiele innych czynników środowiska, takich jak wysoka lub niska temperatura, zanieczyszczenia powietrza, dym papierosowy, wywołują uszkodzenia wolnorodnikowe. Wolne rodniki, czyli atomy lub cząsteczki z niesparowanymi elektronami, są wysoce reaktywne i łącząc się z poszczególnymi składnikami komórek (lipidami, białkami, kwasami nukleinowymi), powodują ich degenerację. Doskonałą ochronę przed tymi niepożądanymi efektami stanowią flawonoidy. Naturalną ich funkcją w roślinach jest neutralizacja reaktywnych form tlenu, powstających w przecieku elektronowym podczas transportu elektronów w fotosyntezie.

Aktywność antyoksydacyjna flawonoidów zależy głównie od rodzaju i ilości podstawników przy pierścieniu B, a także od jego umiejscowienia na pozostałej części cząsteczki. Zdolności do wyłapywania wolnych rodników rosną, jeśli do pierścienia B przyłączona jest np. grupa katecholowa $C_6H_4(OH)_2$ lub pirogallolowa $C_6H_3(OH)_3$, ale największą chyba rolę w usuwaniu wolnych rodników odgrywają grupy hydroksylowe. Ich ilość jest ściśle skorelowana z siłą antyoksydacyjną związku.



Fot.3. W zależności od pH (niskie-kwasy, wysokie-zasady) pochodne cyjanidyny przybierają barwę od czerwonej do niebieskozielonej. Probówki zawierają antocyjany z liści czerwonej kapusty w buforach kolejno od pH 1 (po lewej) do pH 8 (po prawej).

Krasowska A., Łukaszewicz M. (2003) *Czy warto jeść kolorową żywność?* AURA, 2, 20-21.

Funkcjonowanie flawonoidów jako przeciwutleniaczy należy rozpatrywać pod trzema względami. Po pierwsze, są to zmiatacze wolnych rodników, neutralizujące je w bezpośrednich reakcjach chemicznych. Po drugie, hamują aktywność enzymów odpowiedzialnych za produkcję wolnych rodników w komórce. Po trzecie, omawiane związki są chelatorami żelaza i miedzi, metali – induktorów procesów oksydacji i tworzenia wolnych rodników.

Z biologicznych ról, jakie flawonoidy pełnią w roślinach, należy jeszcze wymienić ich udział w morfogenezie, przepływie energii, determinacji płci, fotosyntezie, oddychaniu, regulacji ekspresji genów, regulacji syntezy hormonów wzrostu czy symbiozie. Wydaje się, że są to cudowne substancje, bez których organizm roślinny nie mógłby istnieć. Rzeczywiście tak jest, ale w takim razie dlaczego flawonoidów nie znajduje się ani u zwierząt, ani u nas – ludzi? Czyżby niedopatrzenie ewolucji?

Okazuje się, że dla ludzi przyjmowanie flawonoidów z zewnętrznych źródeł (w pokarmie i napojach) często jest wystarczającą dawką, żeby odczuć zbawienny wpływ tych związków. Należy jednak zwrócić uwagę, że domowe sposoby przygotowywania potraw, takie jak gotowanie, smażenie, pieczenie uszkadzają lub usuwają flawonoidy. Taki sam efekt (do 50% strat w ciągu 9 miesięcy) daje przechowywanie potraw w stanie zamrożenia w temperaturze -20°C .

Sz szczególnie dużo flawonoidów znajduje się w owocach, warzywach i takich użytkach jak herbata i czerwone wino. I tak, w krajach Beneluxu ich źródłem są głównie jabłka i cebula, w Japonii – zielona herbata, w USA – czarna herbata, we Włoszech i Francji – czerwone wino, a ogółem w krajach śródziemnomorskich – owoce i warzywa. W Polsce dopiero w ostatnich latach zaczęto spożywać większe ilości świeżych warzyw i owoców, wciąż jednak w stosunku do krajów Europy Zachodniej są to ilości niewystarczające dla dobrego samopoczucia i zdrowia.

Na czym polega pozytywna rola flawonoidów w organizmie człowieka? Na przykład kwercetyna i rutyna działają podobnie jak witamina C – wzmacniają naczynia krwionośne i dzięki temu wspomagają leczenie żylaków, hemoroidów, a także krwawień podskórnych. Zmniejszając utlenianie LDL (dobrego cholesterolu), ograniczają zakrzepy krwi, a co za tym idzie – zatykanie tętnic – jest to więc działanie przeciwmiażdżycowe. Stwierdzono również, że flawonoidy zapobiegają nowotworom. Na przykład sulforafan z brokuł wiąże w komórkach związki rakotwórcze, a tangeretyna i kwercetyna z cytrusów indukują apoptozę

Krasowska A., Łukaszewicz M. (2003) *Czy warto jeść kolorową żywność?* AURA, 2, 20-21.

(programowana śmierć komórki) wśród komórek rakowych. Poza tym niektóre flawonoidy (kwercetyna, silimarina) hamują rozrost (proliferację) tkanki raka. Flawonoidy naturalne, izolowane z roślin, jak i otrzymywane syntetycznie (np. ipriflawnon) są obecnie stosowane - same lub w połączeniu z chemioterapeutykami - w terapii antyrakowej.

Zauważono także, że flawonoidy zabijają bakterie i grzyby, często wysoce chorobotwórcze. Na przykład blokując syntezę białek u *Staphylococcus aureus* (gronkowca złocistego) i *Staphylococcus epidermidis* (gronkowca skórnoego) zabijają te odporne na liczne antybiotyki bakterie. Antocyjany (ramentyna i fizetyna) hamują wzrost prątków gruźlicy, a kwercetyna inaktywuje botulinotoksynę, czyli jad kiełbasiany. Liczne flawonoidy hamują także rozwój grzybów, co najłatwiej było prześledzić na grzybach atakujących rośliny. Antygrzybowe działanie polega na hamowaniu kiełkowania spor, blokowaniu syntezy białek, interakcjach z błonami i ścianami komórek.

Bardzo obiecującą rolą omawianych związków może być ich funkcja antywirusowa. Zauważono, że np. bajkalina i kwercetyna hamują replikację wirusa HIV.

Istnieją również niestety i negatywne właściwości flawonoidów. Wiele z nich ma nieprzyjemny, gorzki smak. Wielu ludzi szczególnie ostro odczuwa smak flawonoidów (jest to cecha uwarunkowana genetycznie) i w związku z tym prawie rezygnuje ze spożywania większości warzyw i owoców. Producenci żywności stoją przed dylematem – usunąć flawonoidy, podnosząc wartość smakową produktu, czy zachować je ze względu na ich dobroczynne właściwości? W wielu przypadkach usuwa się flawonoidy. Rozwiązaniem salomonowym wydaje się dodawanie do przetwarzanej żywności związków rozpuszczających flawonoidy. Nie są one wtedy gorzkie, a zachowują swoją funkcję.

Okazało się również, że duże dawki niektórych flawonoidów (np. kwercetyny) stają się toksyczne dla organizmu i mogą wywołać wiele niepożądanych skutków, z rakotworzeniem włącznie. Oprócz tego, w połączeniu z niektórymi substancjami, np. lekami przeciwhistaminowymi, mogą powodować zaburzenia rytmu serca, a z cyklosporyną wywołują dramatyczny wzrost ciśnienia tętniczego krwi. Może również dochodzić do zmniejszenia lub zablokowania wchłaniania antybiotyków w obecności flawonoidów.

Należy więc pamiętać o przynajmniej czterogodzinnym odstępie czasu pomiędzy spożyciem flawonoidów (np. tych z soku z cytrusów) a antybiotyków i innych leków. Wskazane jest także kontrolowanie dawki spożywanych flawonoidów, zwłaszcza jeśli są one podawane w formie skondensowanej.

Krasowska A., Łukaszewicz M. (2003) *Czy warto jeść kolorową żywność?* AURA, **2**, 20-21.

Zatem to nie błąd ewolucji czy natury spowodował, że nie możemy syntezować w naszych komórkach flawonoidów. Nie są one nam niezbędne do życia (jak w przypadku roślin), natomiast czasem okazują się konieczne dla naszego organizmu i wtedy możemy zaopatrywać się w nie zjadając więcej warzyw, owoców i pijąc czerwone wino lub herbatę. Znacznie trudniej odpowiedzieć na pytanie dlaczego utraciliśmy zdolność do syntezy związków niezbędnych do życia np. witamin.

Artykuł finansowany z grantu KBN nr 5P06A 023 19

Literatura

Di Carl G., Mascolo N., Izzo A.A. and Capasso F. (1999) Flavonoids: old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. *Life Sci.*, **65**: 337-353.

Harborne J.B. and Williams C.A. (2000) Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*, **55**: 481-504.

Middleton E., Kandaswami C. and Theoharides T.C. (2000) The effects of plant flavonoids on mammalian cells: implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacol. Rev.* **52**: 673-751.