

# **SUBSTANCJE PROZDROWOTNE WYSTĘPUJĄCE W WARZYWACH I CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA ICH BIODOSTĘPNOŚĆ**

## **HEALTH-RELATED COMPOUNDS OCCURRING IN VEGETABLES AND FACTORS AFFECTING THEIR BIOAVAILABILITY**

**Kalina Sikorska-Zimny**  
Instytut Ogrodnictwa w Skierniewicach

### **SUBSTANCJE PROZDROWOTNE WYSTĘPUJĄCE W WARZYWACH**

#### **Związki fenolowe**

Warzywa są bogatym źródłem wielu składników odżywczych dla organizmu ludzkiego. Do takich substancji zalicza się między innymi związki fenolowe, mające działanie antyutleniające i bakteriobójcze. W swoim składzie zawierają one fenol, charakteryzujący się silnym działaniem toksycznym, które wzrasta wraz ze wzrostem liczby pierścieni fenolowych (Wojcieszewska i Wilczek 2006). Toksyczność ta jest związana ze zdolnością związków fenolowych do wiązania i denaturacji białek. Podział związków fenolowych jest zależny od ich budowy chemicznej. Wyróżniamy: kwasy fenolowe (pochodne kwasu benzoowego), kwasy fenylopropenowe (pochodne kwasu cynamonowego i kumaryny) oraz flawonoidy.

Bardzo duże znaczenie w diecie człowieka odgrywają flawonoidy (związki flawonowe, bioflawonoidy). Substancje te zbudowane są z dwóch pierścieni aromatycznych połączonych łańcuchem węglowym ( $C_6-C_3-C_6$ ). Poznano około 4 000 flawonoidów, z których najważniejsze dla zdrowia człowieka są: flawonole i flawony. Poza tym do grupy tej zaliczane są również: izoflawony, flawanony, flawanole, antocyjany i chalkony.

Flawonole charakteryzują się występowaniem podwójnego wiązania pomiędzy drugim i trzecim węglem, oraz zawierają grupę hydroksylową w pozycji trzeciej. Najlepiej poznanymi flawonolami są kwercetyna i mirycetyna (Gabrielska i in. 2009). Związki te występują w brokułach, cebuli, herbacie, jabłkach, sałacie, ciemnych winogronach i pomarańczach.

Flawony to grupa flawonoidów częściej występująca w warzywach niż w owocach. Od flawonoli różnią się brakiem grupy hydroksylowej

przy trzecim węglu. Najlepiej poznanymi flawonami są luteolina i apigenina. Występują w czerwonej papryce, pietruszce i selerze (Miktus 2010).

Flawonoidy w roślinach spełniają rolę ochronną przed chorobami grzybowymi, insektami oraz szkodliwym działaniem promieni słonecznych (Goławska 2010, Wojcieszńska i Wilczek 2006). Ich aktywność biologiczna, właściwości chemiczne i fizyczne są zależne od rodzaju, liczby i położenia podstawników w cząsteczce. Poszczególne grupy flawonoidów różnią się stopniem utlenienia pierścienia  $\gamma$ -piranozowego (Lewicki 2008), natomiast wewnątrz grupy różnią się podstawnikami, ich liczbą oraz rozmieszczeniem. Z uwagi na dużą aktywność biologiczną, flawonoidy wykazują korzystne działanie na organizmy ludzkie. Uważa się, że kompleksy flawonoidów, obecne w roślinach, charakteryzują się silniejszym działaniem na ludzi niż czyste związki flawonoidowe (Miktus 2010). Obecnie na rynku dostępnych jest wiele leków i suplementów diety, mających w swoim składzie flawonoidy. Stosowane są w leczeniu i profilaktyce chorób krążenia m.in. dla poprawy elastyczności naczyń krwionośnych. Niedobór flawonoidów często objawia się uszkodzeniami naczyń włosowatych, mikrowylewami, rozszerzeniem podskórnych naczynek krwionośnych (Wawer 2010). Flawonoidy z uwagi na korzystne działanie nazywane są bioflawonoidami (aktywne biologiczne połączenia flawonoidów). Po odkryciu właściwości flawonoidów, polegających na wzmacnianiu naczyń krwionośnych, zaproponowano zaliczenie ich do witamin i nadanie nazwy witaminy P (*permeability*-przepuszczalność) (Kowalczyk i in. 2004). W organizmach zwierzęcych związki flawonowe wraz z witaminą C uczestniczą w biosyntezie kolagenu (Puzanowska-Tarasiewicz 2010). Uważa się, że flawonoidy mają duży potencjał jako substancje o działaniu antyoksydacyjnym, szczególnie te, które posiadają w pierścieniu b grupy hydroksylowe w położeniu *orto*. Flawonoidy mają zdolność pochłaniania promieni UVA/B, stąd wpływają na opóźnienie efektów starzenia się skóry (Dudek i in. 2008). Flawonoidy są stosowane w przemyśle kosmetycznym do produkcji preparatów przeciwtrądzikowych (głównie trądzik różowaty), a także kremów przeciw starzeniu się skóry (tzw. *anty-aging*) (Lewicki 2008). Obecnie prowadzone są intensywne badania nad dalszym wykorzystaniem flawonoidów w przemyśle kosmetycznym.

Innymi związkami fenolowymi, popularnie występującymi w roślinach są taniny, które mogą występować jako tzw. taniny łatwo hydrolizujące, powstające na drodze reakcji polimeryzacji kwasów fenolowych z cukrami oraz taniny skondensowane, powstające z połączenia flawonoidów. Taniny w roślinach pełnią również rolę ochronną przed owadami z uwagi na fakt, iż związki te nadają roślinom gorzki smak (Wojcieszny-

ska i Wilczek 2006). Taniny w organizmach ssaków blokują działanie enzymów trawiennych oraz powodują zahamowanie rozwoju mikroflory. Poza tym mają zdolność do tworzenia kompleksów z białkami, istotnie ograniczając ich wchłanianie, co przyczynia się do ograniczenia wartości odżywczej produktów spożywczych.

### **Witaminy**

Związkiem o działaniu antyutleniającym, z grupy kwasów organicznych, jest witamina C, która występuje w dwóch formach biologicznie czynnych (kwasu L-askorbinowego i L-dehydroaskorbinowego). Obie formy są nietrwałe w wysokich temperaturach, natomiast w obecności tlenu ulegają nieodwracalnemu utlenieniu do związków nieaktywnych biologicznie. Przyspieszenie rozkładu witaminy C następuje przy udziale jonów metali: żelaza i miedzi. Kwas L-askorbinowy i L-dehydroaskorbinowy mają właściwości antyoksydacyjne, wykazują zdolność do niszczenia rodników, jednak nie jest znane ich działanie jako koenzymu (Sikorski i in. 2007).

Przykładem innej witaminy występującej w warzywach jest witamina B<sub>1</sub>, inaczej zwana tiaminą. Związek jest zbudowany z dwóch pierścieni: pirymidynowego i tiazolowego, połączonych mostkiem metylenowym. Duże ilości tiaminy występują w warzywach kapustowatych. Tiamina nazywana jest witaminą układu nerwowego, gdyż jej niedobór objawia się uszkodzeniem nerwów, co z kolei powoduje ataksję, niedowład i zanik mięśni. Podobnie jak witamina C, witamina B<sub>1</sub> jest termolabilna. Tiamina pełni rolę kofaktora i tym samym uczestniczy w wielu reakcjach enzymatycznych (Lewicki 2008).

### **Inne związki**

Cysteina należy do grupy aminokwasów, której rola w organizmie człowieka polega m.in. na tym, że jest donorem reszt -SH przy związkach antyoksydacyjnych. Reszty te tworzą fitochelaty, związki które mają zdolność wiązania metali ciężkich i ich transportowania do wakuoli komórkowych. W przypadku organizmów zwierzęcych, cysteina jest aminokwasem biogennym, powstającym poprzez odmetylowanie metioniny, a następnie kondensację powstałej homocysteiny z seryną. Cysteina przyczynia się do pofałdowania struktur białek poprzez tworzenie mostków siarczkowych. Wchodzi w skład struktury białek włosów, skóry i paznokci. Oznaki niedoborów cysteiny objawiają się łamliwością włosów, płytki paznokcia oraz rogowaceniem naskórka.

Spośród roślin warzywnych najwięcej cysteiny występuje w czosnku, rzodkwi czarnej, cebuli i rukwi. Kolejnym związkiem o działaniu

przeciwutleniającym jest glutation, zawierający w swym składzie cysteinę. Jego antyoksydacyjne działanie jest związane z występowaniem w cząsteczce reaktywnej grupy tiolowej. Obecność glutationu w komórkach roślinnych jest związana z występowaniem w nich metali ciężkich. Glutation jest prekursorem peptydów zawierających wiele grup tiolowych (fitochelatyny). Substancje te są intensywnie biosyntetyzowane w komórkach, w obecności jonów metali ciężkich. Mechanizm ten jest istotny dla roślin, ponieważ wpływa na wzrost komórek. W organizmach zwierzęcych ważnym związkiem wykazującym zdolność przenoszenia reszt acylowych jest zredukowana forma glutationu (GSH), biorąca udział w transporcie aminokwasów w nerkach. Jest on redukowany do aktywnej biologicznie formy przez enzym - reduktazę glutationową. Glutation w kontakcie z powietrzem jest łatwo utleniany do disiarczku, które są nieaktywne biologicznie dla organizmów ludzi. Związek ten występuje w brokułach, czosnku, cebuli, kapuście brukselskiej, kapuście głowiastej białej i szparagach (Centrum Promocji Zdrowia-strona internetowa).

Na biodostępność wielu związków o charakterze antyoksydacyjnym wpływa obecność jonów metali w żywności, z których szczególnie ważną rolę pełni żelazo. Żelazo w organizmach ludzkich bierze udział w tworzeniu hemu (hemoglobina i mioglobina), tworzeniu wielu enzymów oraz uczestniczy w reakcjach typu *red-ox*. Niekorzystnym zjawiskiem występującym przy spożywaniu pokarmów roślinnych, zawierających duże ilości żelaza, jest ograniczenie jego wchłaniania przy obecności fitynianów. Żelazo biodostępne w żywności występuje w dwóch formach: żelaza hemowego i niehemowego. Żelazo hemowe jest efektywniej wchłaniane przez śluzówkę jelita (12-26%) niż żelazo niehemowe (2-20%) (Lewicki 2008). Pierwsza forma obecna jest w mioglobinie i hemoglobinie (organizmy zwierzęce), druga to nieorganiczne związki żelaza występujące w roślinach. Dzielne zapotrzebowanie na żelazo dla osoby dorosłej wynosi od 10 do 18 mg.

#### **WZAJEMNE ODDZIAŁYWANIA POMIĘDZY SUBSTANCJAMI ODŻYWCZYMI ORAZ ICH BIODOSTĘPNOŚĆ**

Badania wykazały, że wymienione związki chemiczne pozostają w ciągłych oddziaływaniach względem siebie. Istotnym staje się określenie charakteru tych relacji. Do tego celu stworzono zasadnicze trzy podziały, porządkujące charakter wzajemnych relacji pomiędzy substancjami odżywczymi:

- oddziaływania addytywne - łączne oddziaływanie, równe sumie oddziaływań poszczególnych składników,
- oddziaływania antagonistyczne - oddziaływania, w których następuje osłabienie lub zniesienie efektu działania poszczególnych składników,
- oddziaływania synergiczne - jednokierunkowe działanie kilku związków chemicznych, powodujące większe efekty niż wynikające z prostego sumowania działań pojedynczych składników.

Analizując wzajemne oddziaływania pomiędzy substancjami odżywczymi ważne jest poznanie mechanizmów wchłaniania/trawienia ich przez organizmy ludzkie. Można zastosować dwojaki określenia: współczynnik strawności i biodostępność. Współczynnik strawności to procentowy stosunek strawionej i wchłoniętej ilości składnika odżywczego do ilości tego składnika spożytego z pokarmem. Biodostępność to szybkość z jaką składniki pokarmowe są udostępniane na drodze metabolizmu w organizmie ludzkim (Lewicki i in. 2008). Biodostępność odnosi się do witamin i składników mineralnych, które nie są trawione tylko wchłaniane (Kolarzyk 2006). Biodostępność i strawność substancji odżywczych są uzależnione od czynników związanych z uprawą i obróbką technologiczną warzyw. Składają się na nie: warunki w czasie wegetacji (skład chemiczny podłoża, zawartość wody w środowisku - nawodnienie, opady, temperatura powietrza, nasłonecznienie, zanieczyszczenie środowiska naturalnego); warunki w czasie przechowywania (wilgotność względna powietrza, temperatura składowania, stosowanie opakowania, skład gazowy atmosfery); obróbka technologiczna (rozdrabnianie, suszenie, mrożenie, konserwowanie z zastosowaniem mikroorganizmów, związków chemicznych).

Od dostępności w podłożu wody i związków mineralnych zależna jest synteza substancji budujących roślinę. Na wchłanianie i przyswajanie składników z gleby wpływa zawartość wody (rozpuszczalność substancji, tworzenie kompleksów, etc.), temperatura powietrza (synteza związków biologicznych czynnych, pobieranie makro i mikroelementów) (Kujawski 2005). Na poziom zawartości związków mineralnych w roślinie wpływa również nasłonecznienie. Jest to czynnik przyspieszający transport jonów. Niedobór światła może skutkować zmniejszeniem zawartości w roślinie m.in. fosforu, magnezu i żelaza. Warzywa z upraw ekologicznych charakteryzują się wyższą zawartością witaminy C i suchej masy niż z upraw konwencjonalnych (Hallmann i Rembiałkowska 2007). Niewłaściwa temperatura oraz wilgotność względna powietrza w czasie przechowywania, wpływają na obniżenie jakości, spadek zawartości związków prozdrowotnych i naturalnych substancji nieodżywczych (Gawrysiak-Witulska i in. 2011, Gębczyński 2003). Również dostęp

światła w czasie przechowywania jest czynnikiem niekorzystnym, m.in. wpływa na rozkład witaminy C w roślinach (Łata i in. 2004).

Do obniżenia wartości odżywczych może dochodzić w przypadku prowadzenia obróbki technologicznej. Wszelkie działania powodujące uszkodzenia tkanki i naruszenie ciągłości komórek wpływają na szybszy rozkład substancji odżywczych, na skutek działania enzymów uwolnionych z komórek (Świdorski 2010).

Wysoka temperatura (powyżej 60°C) wpływa na rozkład witamin i związków termolabilnych (Świdorski 2010, Gliszczyńska-Świągło 2010). W warzywach mrożonych, w temperaturze poniżej -20°C, straty w składnikach odżywczych są niewielkie, ze względu na zahamowanie postępu reakcji przez unieczynnienie enzymów.

Często w literaturze opisywane są niekorzystne oddziaływania pomiędzy lekami a żywnością, np. przyjmowanie środków hamujących krzepliwość krwi (np. acenocoumarol) wraz ze spożywaniem produktów bogatych w witaminę K, która występuje w brokułach, szpinaku, może skutkować brakiem efektu leczniczego preparatu farmaceutycznego (Jarosz i in. 2005). Jednak wciąż mało jest dostępnych informacji dotyczących wzajemnego wpływu związków prozdrowotnych i naturalnych substancji nieodżywczych, obecnych w warzywach, na ich biodostępność i strawność. Najwięcej oddziaływań dotyczy związków o działaniu przeciwutleniającym, z których wiele dotyczy flawonoidów i ich reakcji z białkami, węglowodanami i metalami. Nieco mniej danych literaturowych odnosi się do oddziaływań pomiędzy flawonoidami a witaminami. Witamina C w istotny sposób wpływa na pH środowiska, co skutkuje zmianą biologicznej dostępności wielu związków prozdrowotnych (Sallak-Juszczak 2010). Zredukowana forma glutationu (GHS) i cysteina w obecności kwasu askorbinowego wykazują zwiększoną aktywność biologiczną. Przy nadmiarze kwasu askorbinowego oddziaływanie to ma charakter synergistyczny (Gliszczyńska-Świągło 2010).

Inna zależność występuje pomiędzy GHS a glukozytolanami. Substancje te w komórce tworzą kompleksy, które następnie są transportowane poza środowisko komórkowe. Tam następuje samoczynny rozpad powstałego S-glukozytolanu. Jest to zjawisko niebezpieczne dla zdrowia człowieka, ponieważ powoduje zwiększenie stężenia izotiocyjanianów i obniżenie zawartości GHS w komórce. Trwają badania nad wykorzystaniem tego mechanizmu w leczeniu nowotworów (Bilska i wsp. 2007).

Flawonoidy obecne w warzywach mogą wpływać na zawartość tiaminy, wchodzącej w skład grupy witamin rozpuszczalnych w wodzie i wykazującej największą aktywność przeciwrodnikową. Oddziaływanie

to może mieć charakter synergistyczny (dla kemferolu, mirycetyny) lub obojętny (kwercetyna) (Gliszczyńska-Świgło 2010).

Z powyższych informacji wynika, że pH może w istotny sposób kształtować biodostępność składników żywnościowych. Uzasadnionym jest powszechne suplementowanie produktów spożywczych witaminą C.

Biodostępność substancji o działaniu prozdrowotnym oraz naturalnych substancji nieodżywczych w żywności powinna być jak najwyższa. Ważnym staje się prawidłowe prowadzenie uprawy, weryfikacja składu chemicznego warzyw oraz wzajemne oddziaływanie substancji w nich zawartych.

## Literatura

- Bilska A., Kryczyk A., Włodek L. 2007. Różne oblicza biologicznej roli glutationu. *Postępy Hig. Med. Dośw.* 61: 438-453.
- Centrum Promocji Zdrowia. Strona internetowa. <http://www.profarm.pl/fitoterapia/glutation.html>
- Dudek K., Kasza T., Ruszel M., Sikora E., Suryło P., Tomaszewicz-Potępa A., Vogt O. 2008. *Encyklopedia Szkolna Chemia*. Wyd. Zielona Sowa Kraków.
- Gabrielska J., Pyrkosz K., Przystalski S., Żukowska I., Zamaraeva M. 2009. Oddziaływanie związków organicznych ołowiu i cyny z albuminą w obecności UVB. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* Nr 41: 236-242
- Gawrysiak-Witulska M., Siger A., Wawrzyniak J., Nogala-Kałucka M. 2011. Wpływ warunków przechowywania (wilgotności i temperatury) nasion rzepaku na szybkość degradacji tokoferoli. *Acta Agrophysica*. 18(1): 55-65.
- Gębczyński P. 2003. Zmiany ilościowe wybranych składników chemicznych w procesie mrożenia i zamrażalniczego składowania głównych i bocznych róż brokuła. *Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria* 2 (1): 31-39.
- Gliszczyńska-Świgło A. 2010. *Przeciwutleniające i protleniające właściwości wybranych składników żywności jako wyróżniki jej jakości*. Wyd. U.E. w Poznaniu.
- Goławska S., Łukasik I., Kapusta T., Janda B. 2010. Analysis of flavonoids content in alfalfa. *Ecological Chemistry and Engineering*. Vol. 17, nr 2-3: 261-267.
- Hallmann E., Rembiałkowska E. 2007. Zawartość wybranych składników odżywczych w czerwonych odmianach cebuli z uprawy ekologicznej i konwencjonalnej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*. 2(51): 105-111.
- Jarosz M., Wolnicka K., Ryżko-Skiba M., Respondek W., Rychlik E. 2005. *Jak unikać interakcji pomiędzy lekami a żywnością*. Wyd. Medyczne. Borgis.

- Kolarzyk E. 2006. Wybrane problemy higieny i ekologii człowieka, Skrypt dla studentów, UJ Kraków.
- Kowalczyk E., Krzesiński P., Kura M., Kopff M. 2004. Antocyjaniny - barwni sprzymierzeńcy lekarza. *Wiadomości Lekarskie*, LVII, 11-12: 679-681.
- Kujawski P. 2005. Pobieranie składników pokarmowych zależy od warunków klimatycznych. *Hasło Ogrodnicze* 3: 108-112.
- Lewicki P. 2008. *Leksykon nauki o żywności i żywieniu człowieka*. SGGW Warszawa.
- Łata B., Przeradzka M., Stojanowska J. 2004. Wpływ nawożenia azotem na zawartość niskocząsteczkowych związków tiolowych, askorbinianu oraz aktywność enzymów oksydacyjnych w różach kalafiora i brokuła. *Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu – CCCLVI*: 143-151.
- Miktus M. 2010. Barwy natury - roślinni sprzymierzeńcy witaminy C. *Nutrition & health*. Calivita International Poland, *Rocznik* 13, nr 2 (51).
- Puzanowska-Tarasiewicz H., Kuźmicka L., Tarasiewicz M. 2010. Antyoksydanty a reaktywne formy tlenu. *Bromat. Chem. Toksykol.* XLIII: 1, 9-14.
- Saluk-Juszczak J. 2010. Antocyjany jako składnik żywności funkcjonalnej stosowanej w profilaktyce chorób układu krążenia. *Postępy Hig. Med. Dośw.* 64: 451-458.
- Świdorski F. 2010. *Towaroznawstwo żywności przetworzonej z elementami technologii*. Wyd SGGW: 347-354.
- Wawer I. 2010. Chemia i farmacja bliżej natury, czyli jak przedłużyć życie w zdrowiu. *Chemik*. Vol. 64, nr 4: 219-227.
- Wojcieszynska D., Wilczek A. 2006. Związki fenolowe pochodzenia naturalnego. *Nauka i technika* 6: 6-12.

Kalina Sikorska-Zimny

#### HEALTH-RELATED COMPOUNDS OCCURRING IN VEGETABLES AND FACTORS AFFECTING THEIR BIOAVAILABILITY

##### Summary

Vegetables are the good source of health promoting compounds and natural nonnutritive substances. Examples of such compounds are flavonoids, flavons, some aminoacids and vitamins, especially these which are antioxidants. Total content of these substances in vegetables vary depending on cultivation practices, storage conditions and technological treatment. It is important to define the nature of the relationships between these compounds and their bioavailability in vegetables.