

Mgr inż. Anna SADOWSKA  
Prof. dr hab. Franciszek ŚWIDERSKI  
Mgr inż. Rita KROMOŁOWSKA

Wydział Nauk o Żywieniu Człowieka i Konsumpcji, SGGW w Warszawie

## POLIFENOLE – ŹRÓDŁO NATURALNYCH PRZECIWIUTLENIACZY®

*W artykule omówiono charakterystykę związków fenolowych, ich podział, budowę a także występowanie w surowcach żywnościowych. Przedstawiono również znaczenie polifenoli w kształtowaniu jakości żywności oraz ich funkcję jako przeciwutleniaczy.*

**Słowa kluczowe:** polifenole, flawonoidy, aktywność przeciwutleniająca.

### WSTĘP

Od wielu lat coraz większą wagę przywiązuje się do obecności w pożywieniu substancji bioaktywnych korzystnie oddziałujących na organizm człowieka. Aktywne biologicznie składniki pokarmowe znacznie zmniejszają ryzyko rozwoju chorób cywilizacyjnych (np. miażdżycy, cukrzycy, zaćmy, choroby Parkinsona, choroby Alzheimera) [16, 22]. Aktualnie powszechne zainteresowanie budzą związki przeciwutleniające obecne w różnych produktach żywnościowych, a w szczególności w warzywach i owocach. Do takich substancji należą związki polifenolowe, które charakteryzuje wysoka aktywność przeciwutleniająca, a co za tym idzie działanie przeciwzapalne, antywirusowe czy przeciwnowotworowe. Żywniowcy i lekarze szeroko rozpowszechniają hasło o spożywaniu owoców i warzyw pięć razy dziennie. Stanowią one bowiem nie tylko ogromny magazyn witamin, składników mineralnych, czy błonnika pokarmowego, ale są również ważnym źródłem związków polifenolowych. Istnieje wiele dowodów naukowych wskazujących na silniejsze działanie antyoksydacyjne związków polifenolowych niż witamin o właściwościach antyoksydacyjnych [5, 14, 24]. Polifenole należą do substancji powszechnie występujących w świecie roślin i należą do podstawowych składników diety. Oprócz występowania w formie naturalnej (np. w owocach, warzywach, herbacie, czy winie) są one wykorzystywane w przemyśle spożywczym w postaci suszu lub ekstraktów jako: naturalne przeciwutleniacze w produktach spożywczych (majonez, margaryna, masło, ryby, produkty mięsne), związki stabilizujące i wzmacniające barwę produktów bogatych w antocyjany oraz naturalne substancje o działaniu ograniczającym rozwój bakterii [1, 11, 12].

**Celem artykułu jest prezentacja polifenoli, ich obecności i znaczenia w kształtowaniu jakości żywności oraz aktywności przeciwutleniających.**

### OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA POLIFENOLI

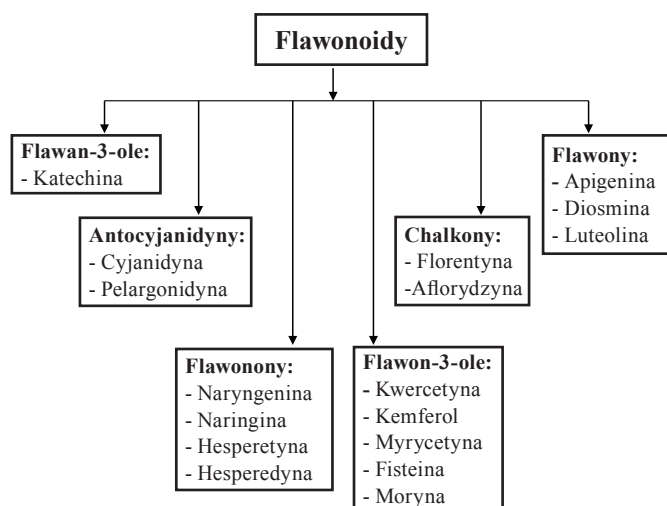
Polifenole są ważnymi składnikami żywności. Oprócz posiadania silnych właściwości przeciwutleniających, związki te wpływają na cechy sensoryczne produktów spożywczych. Skład ilościowy i jakościowy frakcji polifenolowej decyduje

o jakości sensorycznej świeżych surowców roślinnych. Barwa, smakowitość, wygląd zewnętrzny, czy konsystencja produktów spożywczych w dużej mierze zależy od zawartości w nich związków polifenolowych [4]. Cierpki smak jabłek lub herbaty pochodzi od obecnych w tych produktach katechin i procyanidyn. Za gorzki smak niektórych owoców, np. grejfrutów, czy pomarańczy odpowiada florydzyzna i naringenina. Flawonoidy to jedna z bardziej znanych grup polifenoli. Związki te w większości są skumulowane w jadalnej części roślin, głównie w owocach i warzywach. Flawonoidy odpowiadają za czerwoną i granatową barwę owoców jagodowych, jak również pomarańczowe i żółte zabarwienie owoców cytrusowych [18]. Związki te w organizmie człowieka pełnią rolę podobną jak witaminy [20]. Wśród grupy flawonoidów istotną rolę pełnią flawonole. Ich aktywność biologiczna polega na hamowaniu utleniania frakcji LDL cholesterolu, zwiększaniu zawartości „dobrego” cholesterolu HDL, zmniejszaniu ogólnej zawartości cholesterolu w surowicy, hamowaniu powstawania blaszek miażdżycowych, jak również działaniu detoksykacyjnym w stosunku do kancerogenów. Ponadto flawonole zmniejszają ryzyko powstawania oraz rozwoju guzów nowotworowych, jak również posiadają aktywność przeciwmutageną [9].

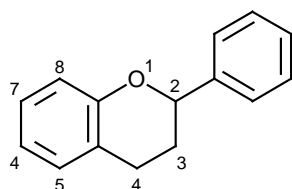
### PODZIAŁ I BUDOWA ZWIĄZKÓW POLIFENOLOWYCH

Pod względem struktury podstawowego szkieletu węglowego związki polifenolowe dzielą się na kwasy fenolowe oraz flawonoidy [13]. Flawonoidy to bardzo liczna grupa związków. Na Rysunku 1 przedstawiono podział flawonoidów.

Struktura flawonoidów oparta jest na układzie budowy flawanu, składającego się z trzech pierścieni (rys. 2). Część tych związków zbudowane są z dwóch pierścieni benzenowych, pomiędzy którymi znajduje się heterocykliczny pierścień piranu bądź pironu. Związki te cechują się ogromną różnorodnością. Wynika to z faktu, że atomy węgla pierścieni mogą ulegać hydroksylacji, metoksylacji oraz glikozydacji. Flawonoidy występują w dwóch izomerycznych postaciach flawonoidowej i izoflawonoidowej [1, 15, 20]. Swoje antyoksydacyjne właściwości flawonoidy zawdzięczają obecności w cząsteczce dużej liczby grup hydroksylowych. Liczba i położenie tych grup decyduje o sile ich przeciwutleniającego działania. Im większa ilość grup hydroksylowych w cząsteczce tym silniejsze właściwości antyoksydacyjne (tab. 1) [15, 20].



Rys. 1. Podział powszechnie występujących flawonoidów [16].



Rys. 2. Wzór chemiczny flawanu [12].

## PRZECIWIUTLENIAJĄCE DZIAŁANIE ZWIĄZKÓW FLAWONOIDOWYCH

Przeciwiutleniające działania flawonoidów wynikają z hamowania aktywności enzymów uczestniczących w wytwarzaniu wolnych rodników [21]. Flawonoidy nie dopuszczają do powstawania reaktywnych form tlenu również poprzez chelatowanie jonów metali przejściowych (głównie żelaza i miedzi), które są katalizatorami reakcji, w wyniku których powstają reaktywne formy tlenu, głównie rodnik hydroksylowy. Przeciwiutleniające właściwości flawonoidów to

również zdolność do unieczynniania wytworzonych już rodników tlenowych. Według Ostrowskiej i Skrzydlewskiej (2005) spożywanie żywności bogatej we flawonoidy jest dodatnio skorelowane ze wzrostem zdolności przeciwutleniających organizmu. Przejawia się to głównie wzrostem aktywności enzymów antyoksydacyjnych (peroksydazy glutationowej, dysmutazy ponadtlenkowej i katalazy), jak również wzrostem stężenia przeciwutleniaczy niskocząsteczkowych (askorbinianu i  $\alpha$ -tokoferolu) [20]. Wspólną cechą polifenoli, szczególnie tych z grupą hydroksylową znajdującą się w pozycji orto lub para, jest łatwość wejścia w reakcje redox. Związki fenolowe są zdolne do przenoszenia protonów i elektronów, w związku z powyższym łatwo ulegają oksydacji [3].

## ROLA PRZECIWIUTLENIAJCZY W PREWENCJI CHOROÓB NOWOTWOROWYCH I UKŁADU KRĄŻENIA

Żywność bogata w przeciwutleniacze odgrywa istotną rolę w profilaktyce chorób układu krążenia, czy rozwoju nowotworów. Na wzrost całkowitego potencjału przeciwutleniającego i ryzyka wystąpienia wyżej wymienionych chorób wpływ mają wybrane składniki codziennej diety, głównie te bogate w związki polifenolowe [19, 22].

Proces zmian miażdżycowych to najczęstsza przyczyna większości chorób krążenia. Ograniczenie rozwoju tych chorób wiąże się z zahamowaniem procesu utleniania frakcji lipoprotein o niskiej gęstości. Na podstawie badań epidemiologicznych wykazano silny związek między spożyciem produktów żywnościowych bogatych w polifenole a zmniejszeniem się ryzyka choroby wieńcowej. Do najbardziej aktywnych przeciwutleniaczy chroniących przed utlenieniem należy zaliczyć flawonoidy [7]. Badania epidemiologiczne wskazują na zależności między stopniem zachorowalności na niedokrwinną chorobę serca a spożyciem żywności bogatej we flawonoidy. Współcześnie, obok chorób układu krążenia, choroby nowotworowe są odpowiedzialne za największą

Tabela 1. Ugrupowania obecne we flawonoidach, które nadają im największą aktywność antyoksydacyjną [16]

Aktywne ugrupowanie	Działanie przeciwutleniające
Grupa (o-dihydroksylowa) katecholowa	– wykazuje dużą zdolność wychwytywania rodników jednak nie przyczynia się przez swoje reakcje do ochrony przed peroksydacją lipidów w mitochondriach mózgu szczura
Ugrupowanie pirogalolowe (trihydroksylowe)	– nadaje cząsteczce wyższą aktywność antyoksydacyjną. Podwójne wiązanie pomiędzy węglem C2 i C3 w pierścieniu C przyczynia się do wzrostu zdolności wychwytywania rodników, ponieważ po reakcji z rodnikiem powstaje stabilny rodnik fenoksylový
Ugrupowanie 4-okso (grupa ketonowa, podwójne wiązanie pomiędzy węglem C4 pierścienia C i atomem tlenu)	– szczególnie w obecności podwójnego wiązania pomiędzy C2 i C3, wzrasta zdolność wychwytywania rodników dzięki zdelokalizowanym elektronom pierścienia B
Grupa hydroksylowa przy węglu C3 pierścienia C	– wykazuje szczególnie silne zdolności wychwytywania rodników spotęgowane obecnością podwójnego wiązania pomiędzy węglem C2 i C3 oraz grupowania 4-okso (jest to najbardziej korzystne połączenie dla nadania cząsteczce zdolności wychwytywania rodników)
Grupy hydroksylowe przy węglu C5 i C7	– mogą także zwiększać zdolności do wychwytywania wolnych rodników w wielu reakcjach wolnorodnikowych

liczbę zgonów. Jedną z głównych przyczyn inicjacji kancerogenezy są uszkodzenia DNA spowodowane przez czynniki mutagenne (genotoksyczne), np. wolne rodniki [6]. **Do czynników hamujących promocję i progresję nowotworów zalicza się głównie następujące polifenole: gingerol (występujący w imbirze), galusan epigallokatechiny (typowy dla zielonej herbaty) i resweratrol (którego źródłem jest czerwone wino).** Przeciwutleniacze odgrywają także istotną rolę w hamowaniu rozwoju już istniejących guzów. Badania wykazały, że **polifenole hamują powstawanie naczyń krwionośnych tworzącego się guza nowotworowego, którymi jest on zaopatrywany w składniki odżywcze. Zapobiegają w ten sposób rozrostowi raka i przerzutom** [8]. Polifenole obniżają również aktywność enzymów biorących udział w tworzeniu, rozroście i rozprzestrzenianiu się (prolifracji) nowotworów – urokinazy, dekarboksylazy ornityny (odpowiedzialnej pośrednio min. za powstawanie raka prostaty) i innych [10]. Polifenole chronią również przed szkodliwym działaniem trujących związków azotowych dostających się do organizmu wraz z pokarmem (np. w postaci wędzonych wędlin, peklowanego mięsa) [2].

## ŹRÓDŁA I SPOŻYCIE FLAWONOIDÓW

Bogatym źródłem flawonoidów są zielono-listne, żółte oraz czerwone warzywa (m.in. sałata, kabaczek, cebula, brokuły, nasiona roślin strączkowych, pomidory, papryka), owoce (grejpfruty, pomarańcze, jabłka, aronia), zielona herbata, kakao oraz czerwone wino [3]. Najbogatszym źródłem flawonów są pietruszka i tymianek. Flawonole znajdują się głównie w cebuli, kapuście włoskiej, brokułach, jabłkach, wiśniach, jagodach, herbacie i czerwonym winie. Flawany zaś w cytrusach, katechiny w herbacie, kakao, jabłkach, morelach i wiśniach. Źródłem izoflawonów są nasiona roślin strączkowych i produkty sojowe (tab. 2).

**Tabela 2.** Zawartość flawonoidów w wybranych produktach żywnościowych [10].

Zawartość flawonoidów	Produkty żywnościowe
Niska (<10 mg/kg lub <10 mg/L)	- kapusta, marchew, grzyby, groch, szpinak, brzoskwinie, białe wino, kawa, sok pomarańczowy, grzyby
Średnia (<50 mg/kg lub <50 mg/L)	- sałata, pomidory, czerwona papryka, bób, truskawki, jabłka, winogrona, czerwone wino, herbata, kakao, pomidor, sok pomidorowy, wiśnie
Wysoka (>50 mg/kg lub 50 mg/L)	- cebula, kapusta włoska, fasola, brokuły, cykorja, seler, żurawiny

Spożycie polifenoli w dużej mierze zależy od ilości, rodzaju konsumowanej żywności, preferencji i zwyczajów żywieniowych. Spożycie kwasów fenolowych, które stanowią około jedną trzecią wszystkich związków polifenolowych, jest wyższe niż spożycie flawonolów, flawonów, izoflawonów i innych flawonoidów. Osoby pijące duże ilości kawy spożywają więcej kwasów fenolowych. Konsumpcja niewielkiej ilości czekolady, będącej bogatym źródłem polifenoli,

w dużej mierze wpływa na całkowite pokrycie potrzeb ich spożycia, w szczególności katechin [23]. Dokładne oszacowanie spożycia polifenoli jest trudne ze względu na ogromną różnorodność form i odmian ich występowania w żywności. Zawartość tych związków w produktach spożywczych przyjmuje duże rozpiętości, które zależą od wielu czynników, takich jak np. gatunek, nasłonecznienie, stopień dojrzałości, przetwarzanie, magazynowanie. Na przykład:

- rodzaje i proporcje katechin w herbacie zmieniają się w zależności od sezonu, zbioru, klimatu, dojrzałości liści i zastosowanych praktyk produkcyjnych. Podobnie dzieje się z zawartością polifenoli w czerwonym winie,
- zawartość kwercetyny w pomidorach małych o miniaturowych rozmiarach wynosi ok. 30 mg/kg, a w pomidorach o typowym rozmiarze w przybliżeniu 5 mg/kg,
- zawartość flawonoli w sałacie waha się w granicach od 10 do 900 mg/kg.

Znaczne zmiany w zawartości polifenoli dokonują się również podczas przetwarzania żywności. Te różnice mogą bardzo utrudnić obliczenie dziennego spożycia tych związków. Uwzględniając powyższe ograniczenia w oszacowaniu ilości spożytych polifenoli ocenia się, że przeciętna dieta dostarcza człowiekowi dziennie około 1g flawonoidów, w tym flawanonów, flawonoli i flawonów około 170 mg/dzień. Są to wartości przybliżone, podane w skali światowej [13]. Dzielne średnie spożycie flawonoidów w krajach śródziemnomorskich w zależności od diety wynosi od 100 do 1000 mg, natomiast w krajach ubogich we flawonoidy waha się w przedziale 23 – 28 mg/dzień. Spożycie flawonoli i flawonów w Holandii obliczono na 23 mg/d, gdzie 70% stanowiła kwercetyna, 17% kempferol, 6% myricetyna [17]. W Polsce, zaś oszacowano, że w dziennej racji pokarmowej znajduje się około 19 mg flawonoidów [13]. Konsumpcja flawonoidów w krajach zachodnich jest zdecydowanie niższa niż w Japonii, m.in. z powodu ograniczonej konsumpcji produktów sojowych oraz zielonej herbaty, szczególnie cenionych w kuchni japońskiej, będących bogatym źródłem polifenoli [23]. W Europie głównym źródłem flawonoidów są: czarna herbata, wino czerwone, cebule i jabłka [13]. Soki owocowe dostarczają około 25% flawonoidów spożywanych przez człowieka [17].

## PODSUMOWANIE

Polifenole wykazują wielokierunkowe działanie na żywność – z jednej strony kształtują aktywność przeciwutleniającą, z drugiej zaś wpływają na smak i barwę produktów spożywczych. Istotne źródło związków polifenolowych stanowi dla człowieka żywność pochodzenia roślinnego, głównie świeże owoce i warzywa, jak też przetworzone produkty roślinne: soki, wino oraz herbata. W wielu badaniach wykazano, że żywność ta, bogata w polifenole, odgrywa istotną rolę w profilaktyce wielu chorób cywilizacyjnych.



## LITERATURA

- [1] **AHERNE A., O'BRIEN N. 2002.** *Dietary Flavonols: Chemistry, Food Content, and Metabolism.* Nutrition, 18, 75-81.
- [2] **CAŁKA J., ZASADOWSKI A., JURANEK J. 2008.** *Niektóre aspekty leczniczego działania zielonej herbaty.* Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 1, 5-14.
- [3] **CIEŚLIK E., GRĘDA A., ADAMUS W. 2006.** *Contents of polyphenols in fruit and vegetables.* Food Chemistry, 94, 135-142.
- [4] **CZERWONKA M., SZTERK A., WASZKIEWICZ-ROBAK B. 2010.** *Ocena właściwości przeciwutleniających i zawartość związków polifenolowych w produktach pszcze-lich.* Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, Tom 20/37, nr 2, 20-24.
- [5] **DUFRESNE CH., FARNWORTH E. 2001.** *A review of latest research findings on the Heath promotion properties of tea.* Journal of Nutritional Biochemistry, 12, 404-421.
- [6] **FERGUSON L. 2001.** *Role of plant polyphenoles in genomic stability.* Mutation Research, 475, 89-111.
- [7] **GEY K. 1995.** *Ten-years retrospective on the antioxidant hypothesis of arteriosclerosis: threshold plasma levels of antioxidant micronutrients related to minimum cardiovascular risk.* The Journal of Nutritional Biochemistry, 6, 206-236.
- [8] **GRAJEK W. 2004.** *Rola przeciwutleniaczy w zmniejszeniu ryzyka wystąpienia nowotworów i chorób układu krążenia.* Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 1, 3-11.
- [9] **GRAJEK W. 2007.** *Przeciwutleniacze w żywności - aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne.* WNT, Warszawa.
- [10] **HAKIMUDDIN F., TIWARI K., PALIYATH G., MECKLING K. 2008.** *Grape and wine polyphenols down-regulate the expression of signal transduction genes and inhibit the growth of estrogen receptor-negative MDA-MB231 tumors in nu/nu mouse xenografts.* Nutrition Research 28, 702-713.
- [11] **HOLLMAN P., HERTOOG M., KATAN M. 1996.** *Analysis and health effects of flavonoids.* Food Chemistry, 57, 43-46.
- [12] **JESZKA M., FLACZYK E., KOBUS-CISOWSKA J., DZIEDZIC K. 2010.** *Związki fenolowe – charakterystyka i znaczenie w technologii żywności.* Nauka Przyroda Technologia, 4, 1-13.
- [13] **KWIATKOWSKA E., BAWA S. 2007.** *Znaczenie substancji uznanych za antyodżywcze w profilaktyce chorób cywilizacyjnych.* Medycyna Rodzinna, 43, 36-40.
- [14] **LUTOMSKI J. 2007.** *Wpływ środków ziołowych na witalność organizmu.* Postępy fitoterapii, 1-2, 6-15.
- [15] **MAKOWSKA-WĄS J., JANECZKO Z. 2004.** *Biodostępność polifenoli roślinnych.* Borgis - Postępy Fitoterapii, 3, 126-137.
- [16] **MCCUE P., SHETTY K. 2003.** *Role of carbohydrate-enzymes in phenolic antioxidants mobilization from whole soybean fermented with R.oligosporus.* Food Biotechnology, 2003, 1, 27-37.
- [17] **MILLER E., MALINOWSKA K., GAŁĘCKA E., MROWICKA M., KĘDZIORA J. 2008.** *Rola flawonoidów jako przeciwutleniaczy w organizmie człowieka.* Polski Merkuriusz Lekarski, 24, 556-560.
- [18] **MITEK M. I GASIK A. 2009.** *Polifenole w żywności. Wpływ na cechy organoleptyczne żywności.* Przemysł spożywczy, 5, 34-39.
- [19] **NEUMARK-SZTAINER D., WALL M., CHERYL P., MARY S. 2003.** *Correlates of fruit and vegetable intake among adolescents.* Preventive Medicine, t. 37, 3, 198-208.
- [20] **OSTROWSKA J., SKRZYDLEWSKA E. 2005.** *Aktywność biologiczna flawonoidów.* Postępy Fitoterapii, 3-4, 71-79.
- [21] **PISZCZ P., WANTUSIAK P., GLÓD B.K, KUBIAK M.S. 2010.** *Antyoksydanty w produktach spożywczych, ich rola i właściwości.* Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, Tom 20/37, nr 2, 82-85.
- [22] **SZAJDEK A., BOROWSKA J. 2004.** *Właściwości przeciwutleniające żywności pochodzenia roślinnego.* Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4, 5-28.
- [23] **TAPIERO H., TEW K., BA G., MATHÉ G. 2002.** *Polyphenols: do they play a role in the prevention of human pathologies?* Biomedicine and Pharmacotherapy, 56, 200-207.
- [24] **VINSON J., DABBAGH Y. 1998.** *Tea phenols: antioxidant effectiveness of teas, tea components, tea fractions and their binding with lipoproteins.* Nutrition Research, 6, 1067-1075.

## POLYPHENOLS - A SOURCE OF NATURAL ANTIOXIDANTS

## SUMMARY

*This article discusses the characteristics of phenolic compounds, their distribution, structure and occurrence in food products. Also the importance of polyphenols in shaping the quality of food and their role as antioxidants is here shown.*

**Key words:** polyphenols, flavonoids, antioxidant activity.