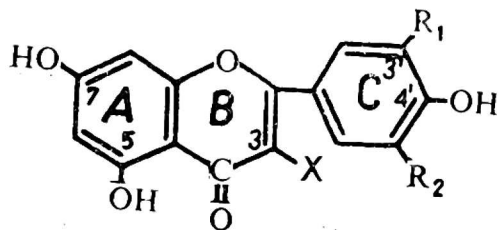


WITOLD ZALEWSKI

Institut Żywności i Żywienia w Warszawie

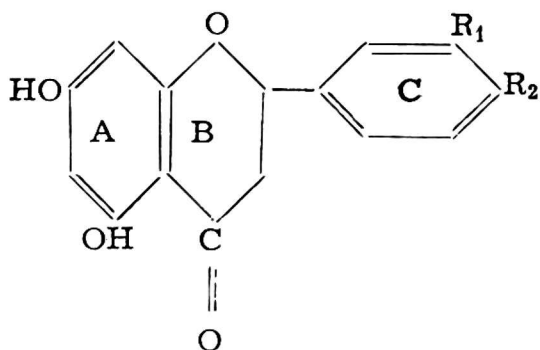
FLAWONOIDY OWOCÓW I WARZYW

W ostatnich latach opublikowano wiele doniesień dotyczących występowania oraz metabolicznych przemian flawonów, flawonoli oraz flawononów w owocach, warzywach, ziemniakach, zbożach, użytkach i roślinach przemysłowych (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11). Flawony, flawonole, flawonony (katechiny), flawodiole (leukoantocyjany), antocyjanidyny, izoflawony, izoflawany, chalkony i aurony zalicza się do tak zwanych flawonoidowych surowców roślinnych. Oprócz kwasu hydroksycynamonowego (12), który jest pochodną flawonoidów, flawony, a szczególnie flawonole występują prawie w każdej roślinie. Duże ilości tych związków nagromadzają się w łodygach, liściach, kwiatach, owocach, korzeniach, kłęczach oraz w częściach zdrewniałych roślin. Nazwa flawony pochodzi od łacińskiego słowa *flavus* — żółty, gdyż pod wpływem alkalii, nawet w bardzo dużych rozcieńczeniach np. 1:2000—3000 przyjmują one intensywnie żółte zabarwienie. Poznanie budowy flawonoidów zawdzięczamy polskiemu chemikowi Kostaneckiemu (13). Podstawowym elementem budowy flawonoidów jest tlenowy układ heterocykliczny 2-fenylobenzopirany (fenylochromonu). Na załączonym rysunku pierścień benzopirany oznaczono literami A i B (pierścień heterocykliczny to pierścień B), pierścień fenyłowy literą C. Pierścień B może występować na różnym stopniu utlenienia i w zależności od tego wyróżnia się wiele związków, wśród których najbardziej utleniane są flawonole. Flawonoidy, których wzory podano na rys. 1, występują w przyrodzie sporadycznie jako wolne aglikony, przeważnie natomiast w połączeniach z różnymi cukrowcami jako glikozydy. Do flawonoli przyłączają się reszty cukrowe najczęściej przy węglu trzecim, rzadziej siódmym, a tylko niekiedy przy piątym. Jako glikon występuje w większości przypadków glukoza lub inny węglowodan zawierający w swoim składzie ten cukier. W glikozydach flawonowych przeważają mono i dwucukrowce, natomiast trójcukrowce spotyka się bardzo rzadko. O innych tego typu związkach, występujących w roślinach tylko w nieznacznych ilościach donosi w swojej pracy Harborne (14). Flawonoidy ulegają stosunkowo łatwo redukcji do antocyjanidyn i dalej, aż do połączeń katechinowych. Możliwy do przeprowadzenia jest również proces odwrotny, zachodzi on jednak o wiele trudniej. Przebieg tych pro-



FLAWONOLE X = OH

KEMFEROL	$R_1 = H$	$R_2 = H$
KWERCETYNA	$R_1 = OH$	$R_2 = H$
MYRYCETYNA	$R_1 = OH$	$R_2 = OH$
IZORAMNETYNA	$R_1 = OCH_3$	$R_2 = H$



FLAWONY X = H

APIGENINA	$R_1 = H$	$R_2 = H$
LUTEOLINA	$R_1 = OH$	$R_2 = H$
TRYCYNA	$R_1 = OCH_3$	$R_2 = OCH_3$
CHRYZOERIOL	$R_1 = OCH_3$	$R_2 = H$
FLAWANONY		
NARINGENINA	$R_1 = H$	$R_2 = OH$
IZOSAKURANETYNA	$R_1 = H$	$R_2 = OCH_3$
ERIDOYKTOL	$R_1 = OH$	$R_2 = OH$
HESPERYDYNA	$R_1 = OH$	$R_2 = OCH_3$

Rys. Wzory ważniejszych flawonoidów

cesów w żywych komórkach wykazano na przykładzie wielu roślin. Żółtą, czerwoną, niebieską lub fioletową barwę kwiatów powodują przeważnie rozpuszczalne w wodzie antocyjany.

Flawony i flawonole, które posiadają grupy OH w pozycji orto mogą dawać z solami Fe^{+3} związki zabarwione na czarno, np. szparagi. Również z solami glinu są możliwe barwne związki.

Fizjologiczne znaczenie flawonoidów

Dotychczas nie poznano dokładnie fizjologicznej roli flawonoidów polegającej prawdopodobnie na antyoksydacyjnych właściwościach tych związków.

ków (15). Przypuszczenie to potwierdziły badania nad kwercetyną, stwierdzono bowiem, że już w stężeniu 10^{-6} mola ($0,3 \text{ mg}\%$) działa ona stabilizująco na kwasy tłuszczowe lub ich sole (16). Również inne flawonoidy, np. rubinetyna, moryna, fizetyna, dwuhydrokwercetyna i rutynozyd działają antyoksydacyjnie, jednak słabiej niż kwercetyna (17). Działanie to jest zależne od stężenia flawonoli lub ich glikozydów i przy większej zawartości tych związków zwiększa się efekt ochronny. Niezależnie od lokalizacji reszty hydroksylowej w pierścieniu, antyoksydacyjny efekt zależy również od ilości wolnych grup OH flawonolu. Stwierdzono bowiem, że grupa OH przy węglu trzecim w połączeniu z podwójnym wiązaniem w położeniu 2,3 może mieć decydujące znaczenie na antyoksydacyjne właściwości. W przypadku, gdy jest ona związana glikozydowo powoduje zmniejszenie antyoksydacyjnego działania glikozydu. Jako przykład przytoczyć należy glikozyd naringinę, który nie posiada grupy OH przy węglu trzecim i podwójnego wiązania w położeniu 2,3, dlatego też nie wykazuje on antyoksydacyjnych właściwości (17, 18). Niektóre enzymy, np. ortopolifenoloksydaza hydrolizuje glikozydy flawonowe bardzo powoli, lub prawie nie hydrolizuje ich (19). Kwercetyna wyraźnie wstrzymywała działanie fosfatazy kwaśnej w stężeniu 10^{-6} mola, natomiast rutynazyd w podanym powyżej stężeniu nie stymulował ani nie hamował działania fosfatazy kwaśnej (20). W przypadku oznaczania aktywności α -amylazy stwierdzono, że zarówno kwercetyna jak i rutynazyd w stężeniu $5 \cdot 10^{-4}$ mola hamowały aktywność tego enzymu. Stwierdzono również, że glikozydy ulegają szybciej utlenieniu niż kwas chlorogenowy lub katechiny, przy czym mogą w tych warunkach być syntetyzowane dimery (21, 22).

Przeprowadzono również wiele prac, których tematem był wpływ ekstraktów warzywnych np. z zielonej papryki, naci selerów, cebuli, pomidorów na trwałość mięsa lub smalcu (23). Stwierdzono, że wyciąg z cebuli wykazuje antyoksydacyjne działanie przy utrwalaniu smalcu na skalę laboratoryjną. Również flawonoidy znajdujące się w soku z czarnych porzeczek lub śliwek wykazują stabilizujące działanie na witaminę C (24—28). W przeprowadzonych doświadczeniach fizjologiczne działanie kwercetyny i dwuhydrokwercetyny było praktycznie takie samo, trochę jednak słabsze niż kemferolu, podczas gdy rutynozyd wykazywał słabsze działanie niż wspomniane flawonoidy. Związki te działały stabilizująco na witaminę C w stężeniach od $4 \cdot 10^{-5}$ do $1,6 \cdot 10^{-4}$ mola (26).

Oprócz omawianych uprzednio własności antyoksydacyjnych, flawonoidy tworzą chelaty z metalami np. z: Cu, Fe, Mn, Mo. Związane w ten sposób pierwiastki są łatwiej wydalone z organizmu ludzkiego i przyczyniają się do jego odtruwania. Nadmienić należy, że dotychczas zbadano w owocach i warzywach przeszło 800 flawonoidów, a nieznanego tego typu związki są stale wykrywane (29).

W latach trzydziestych XX wieku Szent-Györgi przypisał niektórym flawonoidom działanie witaminy P (np. „Citrin” z soku cytryny). W wyniku intensywnych dalszych badań nad flawonoidami od 1954 roku stwierdzono około 30 różnych rodzajów aktywności fizjologicznej (30). Uderza tu ogromna różnorodność działania tej grupy związków, a farmakodynamiczną aktywność wykazywały zarówno glikozydy, jak i same aglikony. Stwierdzono korzystny wpływ na krążenie krwi i akcję serca, działanie ochronne w stosunku do promieni X, promieniowania radioaktywnego oraz promieni nadfioletowych. Wykazano działanie ochronne flawonoidów w przypadku oparzeń i odmrożeń. Związki te działały diuretycznie, estrogenie (izoflawony), antyhistaminowo, słabo bakteriostatycznie. Podnosiły poziom wapnia we krwi, hamowały wydalanie jodu, obniżały temperaturę ciała ludzkiego oraz zmniejszały zawartość kwasu mlekowego. Rutynozyd (kwercetyn-3-ramnoglikozyd) jeszcze w stężeniu 1:500 przeciwdziała kruchości i przepuszczalności włosowatych naczyń krwionośnych (kapilar). Flawonoidy, nazywane przez niektórych badaczy bioflawonoidy, są stosunkowo dobrze wchłaniane z przewodu pokarmowego, nie kumulują się w żadnym z organów, a nadmiar ich jest wydalany przez nerki (31). Zawartość tych związków w roślinach, a zwłaszcza w warzywach może ulegać dość dużym wahaniom i zależy między innymi od nasłonecznienia, temperatury, rozwoju wegetatywnego roślin, stopnia dojrzałości owoców, nasion oraz wielu innych czynników.

Metody oznaczania flawonoidów

Współczesne metody oznaczania tych związków zostały znacznie uproszczone i udoskonalone przez zastosowanie chromatografii bibułowej, cienkowarstwowej, a nawet gazowej. Za pomocą wspomnianych metod można oznaczyć ilościowo 1 mg flawonoidów w 100 g świeżej masy roślin. Przy stężeniu 0,1 mg w 100 g możliwe jest tylko szacunkowe określenie stężenia flawonoidów. Jakościowo stwierdza się występowanie tych związków jeszcze w stężeniu 1 μ g w 100 g świeżej masy roślin. Nadmienić należy, że przy ilościowych oznaczeniach błąd metody wynosi około 8—10%.

Przystępując do oznaczeń zawartości flawonoidów w roślinach należy z rozdrobnionego materiału wyekstrahować flawonoidy za pomocą rozpuszczalnika, przeważnie metanolu. W celu zahamowania aktywności enzymatycznej mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 5 minut, następnie oddziela osad od klarownego roztworu wirując go przy 3000 obrotów na minutę przez 5 do 10 minut. Ekstrakcję flawonoidów z osadu powtarza się kilkakrotnie. Z otrzymanego wyciągu usuwa się jony przepuszczając badany roztwór przez kolumnę jonowymienną, a w celu otrzymania wolnych aglikonów hydrolizuje się go za pomocą meta-

nolu zawierającego 1% kwasu siarkowego, następnie mieszaninę flawonoidów oznacza się chromatograficznie (2, 3, 4, 6, 32, 33). Metoda ekstrakcji flawonoidów oraz ich oznaczania podana jest w pracach Wildangera i Herrmanna (2, 32), również inni badacze opublikowali monografie na temat flawonoidów oraz metod ich oznaczania (34, 35, 36, 37, 38, 39).

Po rozwinięciu chromatogramów poszczególne flawonoidy wykazują charakterystyczną fluorescencję w świetle ultrafioletowym, np. apigenina brudno oranżowożółtą, luteolina żółtą, kemferol żółtozieloną, kwercetyna, fizetyna i robinetyna oranżową, moryna zieloną, a ramnetyna różową. Nadmienić należy, że w świetle widzialnym plamki poszczególne flawonoidów są znacznie trudniejsze do rozpoznania.

Występowanie flawonoidów w owocach

W owocach, z wyjątkiem roślin cytrusowych, przeważają glikozydy kwercetyny, sporadycznie natomiast spotyka się glikozydy kemferolu (1), w gruszkach natomiast występują przeważnie glikozydy izoramnetyny i kwercetyny (2). W tabeli 1 podano zawartość kemferolu, kwercetyny, izoramnetyny i merycytyny w niektórych owocach.

J a b ł o ń — *Malus silvestris* Mill

W jabłkach stwierdzono występowanie tylko glikozydów kwercetyny (3, 4). W owocach roślin ziarnkowych najwięcej flawonoidów nagromadzało się w skórce, natomiast w głębszych warstwach miąższu oznaczono tych związków kilkadziesiąt razy mniej (2, 40, 41). W jabłkach odmiany „Grimes Golden” stwierdzono występowanie: hyperozydu kwercetyny, kwercetyn-3-glikozydu, kwercetyn-3-arabinozydu, kwercetyn-3-ksylozydu, rutynozydu (42), a w owocach odmiany „Ontario” kwercetyn-galaktozydu (43). W odmianie jabłek „Weisser Klaräpfel” oznaczono w skórce 0,1 mg apigeniny. Zawartość kwercetyny w skórce przebadanych trzech odmianach jabłek wahała się w granicach od 58 do 263 mg w 1000 g świeżych owoców, ilości innych flawonoidów podano w tab. 1.

Należy nadmienić, że Szotyori i Jurics (33) oznaczyli od 125 do 456 mg rutynozydu w 1000 g jabłek, gruszek i innych owocach roślin sadowniczych uprawianych na Węgrzech.

G r u s z a — *Pirus communis* L.

W owocach odmiany „Bon Chretien” (Williams Christ) stwierdzono występowanie następujących flawonoidów: kwercetyn-3-glikozydu, izoramnetyno-3-ramnoglikozydu, izoramnetyno-3-ramnogalaktozydu, izoramnetyno-3-glikozydu połączonego z niezidentyfikowanym kwasem alifatycznym (44). W odmianie „Packingham” (1) oznaczono 8 glikozydów fla-

Tabela 1

Zawartość flawonoidów w owocach w mg/kg świeżych owoców

Roślina	Odmiana	Kemferol	Kwercetyna	Izoramnetyna	Myrycetyna
Jabłoń	„Weisse Kralapfel”				
	skórka	<1	98	2	0
	część jadalna	<0,01	2	0	0
	„Gravensteiner”				
	skórka	2	58	13	0
	część jadalna	0	1	0	0
„Cox Orangenrenette”	skórka	7	263	22	0
	część jadalna	<0,1	<1	0	0
Grusza	„Williams Christ”				
	skórka	12	28	45	0
Czereśnia	„Büttners rote Knorpelkirche”	6	6	0	0
	skórka	0	<0,1	<1	0
Wiśnia	„Schatenmorelle”	17	80	18	0
Śliwa	„Czar”	0	<0,1	0	0
	„Wangenheims Frühzwetsche”	2	3	0	0
Mirabela	„Naneymirabelle”	<0,1	<0,1	0	0
Brzoskwinia	„Red Haven”	0	0	0	0
	„Mangipana”	<0,01	<0,01	0	0
	„Früher Alexander”	2	4	1	0
Morela		2	53	0	0
Malina	„Schönemann”	<0,1	29	0	0
Jeżyna	„Theodor Reimers”	14	33	4	0
Porzeczka czarna	„Rosenthals langtreubinge Schwarce”	<0,01	33	0	55
Porzeczka czerwona		2	27	0	<0,1
Porzeczka biała		2	28	0	<1
Agrest	„Weisse Triumphbere”	<0,1	<0,1	0	0
	„Rote Triumphbere”	0	0,1	0	0
Borówka czernica	„czarna jagoda”	0	32	0	0
Borówka brusznica		<1	34	0	0

wonowych, pochodnych kwercetyny lub izoramnetyny. Stwierdzono występowanie izoramnetyn-3-glikozydu, izoramnetyn-3-rutynozydu, izoramnetyn-3-galaktozydu, kwercetyn-3-glikozydu, kwercetyn-7-ksylozydu, izoramnetynglikozydu z dwusacharydem zawierającym ramnozę i glukozę

w pozycji 3, kwercetynglikozyd podstawiony w pozycji 7 i 3' pochodną kwercetyny oraz nie dającą się rozdzielić mieszaninę glikozydu kwercetyny i izoramnetyny oraz dwa dalsze nieznanne jeszcze glikozydy flawonowe (4). W owocach odmian „Bose” i „Bartlett” oznaczono trochę mniejszą ilość izoramnetyn-dwucukrowca niż w odmianie „Packingham”. Odmiana „D' Anjou” zawierała znacznie więcej kwercetyn-3-galaktozydu oraz innych glikozydów kwercetyny niż inne odmiany (4). Zawartość flawonoidów w odmianie „Williams Christ” podano w tab. 1.

C z e r e ś n i a — *Cerasus avium* Moench.

W owocach czereśni zawartość kemferolu, kwercetyny, izoramnetyny podano w tab. 1. Oprócz wspomnianych flawonoidów stwierdzono występowanie kwercetyn-3-glikozydu (45).

W i ś n i a — *Cerasus vulgaris* Mill.

W owocach tej rośliny oznaczono kemferol, kwercetynę, izoramnetynę oraz myrycetynę. Zawartość wspomnianych flawonoidów w owocach odmiany „Schattenmorelle” podano w tab. 1.

Ś l i w a — *Prunus domestica* L.

W owocach śliw stwierdzono występowanie izokwercetyny, kwercetyny, kwercetyn-3-arabinozydu oraz niezidentyfikowanego glikozydu kwercetyny (45). Zawartość kemferolu, kwercetyny, izoramnetyny oraz myrycetyny w dwóch odmianach śliw i mirabeli podano w tab. 1.

B r z o s k w i n i a — *Persica vulgaris* Mill.

W owocach brzoskwini stwierdzono obecność kwercetyn-3-glikozydu oraz glikozydu kemferolu (46). Zawartość kemferolu, kwercetyny, izoramnetyny oraz myrycetyny w odmianach „Red Haven”, „Mangipane” i „Früher Alexander” podano w tab. 1.

M o r e l a — *Armeniaca vulgaris* Lam.

W owocach tej rośliny znajduje się kwercetyn-3-glikozyd oraz glikozyd kwercetyny (47). Według Wildangera i Herrmanna (2) w morelach zawartość kemferolu wynosiła 2 mg, a kwercetyny 53 mg/kg świeżych owoców.

M a l i n a — *Rubus idaeus* L.

W owocach maliny odmiany „Schönemann” oznaczono kemferalu mniej niż 0,1 mg, a kwercetyny 29 mg/kg świeżych owoców (2). Stwierdzono również występowanie od 1 do 10 mg/kg kwercetyny i kemferolu-3- β -glukuronidów (48).

Jeżyna — *Rubus fruticosus* L.

W owocach tej rośliny stwierdzono występowanie kwercetyn-3-glikozydu (46). W owocach odmiany „Theodor Reimers” zawartość kemferolu wynosiła 14 mg, kwercetyny 33 mg i izoramnetyny 4 mg/kg świeżych owoców (2).

Truskawka — *Fragaria ananassa* Duch.

W owocach truskawek wykryto kwercetyn-3-glikozyd oraz kemferol-3-glikozyd (49, 50). W liściach oraz korzeniach odmiany „Senga Sengana” oznaczono flawonoidów 1 mg/kg świeżych liści, z czego około 70% przypadało na kemferol o 30% na kwercetynę (2). O występowaniu w owocach truskawek kemferolu i kwercetyny donosi Duggan (3). Ryan natomiast (6) w owocach truskawek oznaczył następujące glikozydy flawonowe: 3- β -monoglikozyd i 3- β -glikozydy kwercetyny i kemferolu, kemferol-7-monoglikozyd oraz kwercetyn-3-glikozyd.

Porzeczka czarna — *Ribes nigrum* L.

W owocach porzeczki czarnej stwierdzono obecność kwercetyn-3-glikozydu, kemferol-3-glikozydu, myrycety-3-glikozydu (51), izokwercetyny, kwercetyny, rutynozoydu, glikozydu kemferolu i myrycetyny oraz pochodne 5-metylokwercetyny (52). Zawartość kemferolu, kwercetyny, izoramnetyny i myrycetyny w owocach porzeczki czarnej, czerwonej oraz zwykłej podano w tabeli 1. Nadmienić należy, że w owocach roślin sadowniczych z wyjątkiem porzeczki czerwonej i białej, w których oznaczono śladowe ilości flawonoidów, tylko w porzeczce czarnej odmiany „Rosenthals langtraubige schwarze” oznaczono myrycetyny 55 mg/kg świeżych owoców.

W przebadanych odmianach porzeczki czarnej prócz flawonoidów stwierdzono występowanie antocyjanin delfinidyny i cyjanidyny (2, 5), związków działających słabiej antyoksydacyjnie niż flawonoidy. O stabilizującym działaniu na witaminę C flawonoidów o owocach czarnej porzeczki wspomniano już poprzednio.

Agrest — *Grossularia reclinata* Mill.

W owocach agrestu wykryto kwercetyn-3-glikozyd (43), natomiast w odmianie „Weisse Triumphbeere” oznaczono kemferolu i kwercetyny mniej niż 0,1 mg/kg świeżych owoców (2).

Winorośl — *Vitis vinifera* L.

W owocach odmian ciemnych stwierdzono występowanie kwercetyn-3-glikozydu (53), myrycetyny, kemferol-3-glikozydu (54), jeden heterozyd

kwercetyny z kwasem glukuronowym; w owocach odmian jasnych myrycety-3-glikozyd (55), kwercetynę (54), kwercety-3-glikozyd, rutynozyd, glikozyd kemferolu oraz dwa dalsze jeszcze nie zidentyfikowane flawony (56).

Borówka wielowocowa — *Vaccinium macrocarpon* Ait.

W owocach tej rośliny oznaczono kwercety-3-ramnoglikozyd, kwercety-3-arabinozyd, myrycety-3-arabinozyd i myrycety-3-dwugalaktozyd (57).

Borówka brusznica *Vaccinium vitis-idaea* L.

W owocach tej rośliny wykryto glikozydy kwercetyny i kemferolu (58). Kwercetyny oznaczono 34 mg, a kemferolu mniej niż 1 mg/kg owoców (2).

Borówka czernica — *Vaccinium myrtillus* L.

W owocach borówki czernicy (czarnej jagody) znajduje się kwercetyny 32 mg/kg (2), natomiast nie wykryto dotychczas innych flawonoidów lub ich glikozydów.

Bezczarny — *Sambucus nigra* L.

W owocach bzu czarnego stwierdzono występowanie kwercety-3-glikozydu oraz rutynozydu (59).

Jarzębina — *Sorbus aucuparia* L.

W owocach jarzębiny, podobnie jak bzu czarnego, wykryto kwercety-3-glikozyd oraz rutynozyd (60).

Rokitnik — *Hippophae rhamnoides* L.

W owocach rokitnika stwierdzono występowanie izoramnetyn-3-glikozydu, izoramnetyn-3-rutynozydu, innych glikozydów izoramnetyny oraz dwóch glikozydów kemferolu (61).

Występowanie flawonoidów w warzywach

W warzywach, szczególnie w warzywach liściowych, oprócz glikozydów kwercetyny znajdują się glikozydy kemferolu, luteoniny i apigeniny (1). W warzywach kapustnych przeważają natomiast glikozydy kemferolu i kwercetyny (2). Stwierdzono również, że warzywa uprawiane w szklarni zawierają znacznie mniej glikozydów flawonowych niż uprawiane w gruncie.

Krzyżowe kapustne — *Brassica oleracea* L.

W różnych okresach wegetacji oznaczono zawartość flawonoidów w kilku odmianach kapusty głowiastej białej i czerwonej — *Brassica olera-*

cea L., kalarepy — *Brassica oleracea* var. *gongylodes* L., kalafiora — *Brassica oleracea* var. *botrytis* L, brokołu — *Brassica oleracea* var. *italica* L. oraz kapusty chińskiej — *Brassica oleracea* var. *chinensis* (7).

W liściach kapusty głowiastej białej odmiany „Halbhöher” zawartość kemferolu wahała się w granicach 105—308 mg/kg, a kwercetyny 18—130 mg/kg świeżej rośliny. W innych doświadczeniach kemferolu oznaczono 45—273 mg, a kwercetyny 28—273 mg/kg. W liściach kapusty głowiastej czerwonej odmiany „Langendijker” oznaczono kemferolu mniej niż 0,1 mg/kg, a kwercetyny 2—6 mg/kg świeżych warzyw.

W doświadczeniach z kapustą głowiastą białą wykazano korelację pomiędzy ilością flawonoidów a oświetleniem. W kapuście uprawianej w roku 1972 w szklarni oznaczono kwercetyny 7—45 mg/kg, a kemferolu 26—84 mg/kg, natomiast w tej samej odmianie kapusty uprawianej na polu zawartość kwercetyny wahała się w granicach 52—82 mg/kg, a kemferolu 78—247 mg/kg świeżych liści. W kapuście głowiastej białej uprawianej na polu oznaczono więc znacznie więcej flawonoidów niż pochodzącej z uprawy szklarniowej (7).

W części jadalnej kalarepy odmiany „Primavera” kwercetyny oznaczono mniej niż 1 mg/kg. W obierkach tej odmiany znajdowało się kemferolu 6 mg/kg, kwercetyny 7 mg/kg, w liściach natomiast kemferolu 79 mg/kg i kwercetyny 24 mg/kg. W liściach kalafiora zawartość kemferolu wahała się od 49 do 272 mg/kg, a kwercetyny 14—63 mg/kg świeżych liści. Zaznaczyć należy, że w różach kalafiora flawonoidy występowały w bardzo niewielkich ilościach, kwercetyny oznaczono bowiem 1 mg/kg, a kemferolu 2 mg/kg części jadalnej warzywa. W brokule oznaczono kemferolu 30 mg, a kwercetyny 6 mg/kg części jadalnej. W kapuście chińskiej zawartość flawonoidów wahała się w granicach 15—60 mg/kg świeżych liści.

P o m i d o r y — *Lycopersicon esculentum* Mill.

W porównaniu z innymi owocami pomidory zawierają niewielkie ilości flawonoidów. Według niektórych autorów (62) w skórce oznaczono naringeninę, natomiast w miąższu owocu nie stwierdzono obecności flawonoidów. Późniejsze badania przeprowadzone przez Rivasa i Luha wykazały obecność rutynozydu i naringeniny (63). Badając pomidory odmiany „Ronald V” Wöldecke i Herrmann (9) stwierdzili obecność flawonoidów prawie wyłącznie w skórce. Wykazali oni także, że w pomidorach rosnących na polu znajduje się znacznie więcej flawonoidów niż uprawianych w szklarni. Zawartość kwercetyny w liściach pomidorów uprawianych na polu wynosiła 422 mg, a kemferolu 20 mg/kg. W liściach tej samej odmiany rosnącej w szklarni oznaczono 155 mg kwercetyny, a kemferolu 4,3 mg/kg świeżych liści. Zawartość flawonoidów w dojrz-

łych owocach pomidorów odmiany „Ronald V” uprawianych na polu oraz w szklarni (9) podano w tab. 2.

Tabela 2

Zawartość flawonoidów w pomiarach odmiany „Ronald V” uprawianych na polu i w szklarni

Flawonoidy	Rok uprawy	Miejsce uprawy	
		mg/kg pole	mg/kg szklarnia
Kwercetyna	1971	7,0	2,5
Kemferol	1971	0,2	0,2
Kwercetyna	1972	6,9	5,6
Kemferol	1972	0,07	0,03

Papryka — *Capsicum annum* L.

W owocach papryki stwierdzono obecność apiiny (apigenin-7-apiozylglikozyd) oraz glikozydu luteoliny (64). Inni badacze (9) oznaczyli w owocach papryki odmiany „California wonder” około 16 mg/kg kwercetyny. W papryce odmiany „Yolo wonder” w części zewnętrznej owocu oraz w skórce znajdowało się 43 mg/kg kwercetyny i 54 mg/kg luteiny. Nadmienić należy, że w wewnętrznej części owocu oznaczono wspomnianych flawonoidów mniej niż 1 mg/kg.

Marchew — *Daucus carota* L.

W liściach tej rośliny wykryto glikozydy luteoliny i apigeniny (65), np. luteolin-7-glikozyd (14). W korzeniach nie stwierdzono dotychczas flawonoidów (1), natomiast w kwiatach zidentyfikowano apigeninę, kemferol-3-glikozyd oraz glikozydy apigeniny (66) i kwercetyny (65).

Pietruszka — *Petroselinum sativum* Hoffm.

W naci pietruszki oznaczono następujące glikozydy: apiinoapigenin-7-apiosylglikozyd (67, 68, 69), luteolin-7-apiosylglikozyd (67), izoramnetyn-3, 7-dwuglikozyd oraz chryzoeriol-7-apiosylglikozyd (69).

Koper ogrodowy — *Anethum graveolens* L.

W naci kopru ogrodowego wykryto glikozydy kwercetyny i izoramnetyny (65).

Koper włoski — *Foeniculum vulgare* Mill.

W liściach kopru włoskiego stwierdzono obecność glikozydów kwercetyny i izoramnetyny (65) oraz kwercetyn-3-L-arabinozydu (70).

Fasola zwykła — *Phaseolus vulgaris* L.

W fasoli oznaczono następujące glikozydy flawonowe: kwercetyn-3-glukuronid (71), kwercetyn-3-rutynozyd, kemferol-3-glukuronid, kemferol-3-rutynozyd (14).

Groch — *Pisum sativum* L.

W warzywie tym znajduje się kwercetyn-3-triglikozyd, kemferol-3-triglikozyd oraz glikozyd kwasu p-kumarowego (72, 73).

Bób — *Vicia faba* L.

W młodych roślinach bobu stwierdzono występowanie tylko kemferolu (74).

Sałata — *Lactuca sativa* L. var. *capitata* L.

O obecności w sałacie glikozydów kwercetyny i kemferolu donosi Sharples (75). Wöldeke i Herrmann (10) oznaczyli w sałacie następujące glikozydy flawonowe: kwercetyn-3- β -D-glukuronid, kwercetyn-3- β -D-glikozyd, kwercetyn-3-(O-malonyl)- β -D-glikozyd oraz luteolin-7- β -D-glukuronid. W sałacie glikozydem występującym w największych ilościach jest kwercetyn-3- β -D-glukuronid, wykryty niedawno w bardzo małych ilościach między innymi w truskawkach i malinach. Na podstawie badań wykazano, że w sałacie głowiastej zawartość glikozydów flawonowych jest skorelowana z intensywnością oświetlenia. Liście zewnętrzne sałaty zawierały bowiem wielokrotnie więcej flawonoidów niż liście wewnętrzne. W przypadku uprawy sałaty głowiastej odmiany „Valentine” stwierdzono, że zawartość glikozydów flawonowych, w przeliczeniu na aglikon, jest znacznie większa w sałacie rosnącej na polu niż w szklarni. Wyniki tych doświadczeń przedstawiono w tab. 3.

Tabela 3

Zawartość flawonoli w liściach sałaty odmiany „Valentine” w uprawie polowej i w szklarni

Aglikon	Liście zewnętrzne mg/kg	Liście wewnętrzne mg/kg
Uprawa polowa		
Kwercetyna	462	7,6
Kemferol	34	<1
Uprawa szklarniowa		
Kwercetyna	10,8	<1
Kemferol	<1	0

Znacznie mniejsze ilości kwercetyny i kemferolu oznaczono w główkach sałaty odmiany Apollo uprawianej na polu oraz pod folią. Wyniki podano w tab. 4.

Tabela 4

Zawartość flawonoli w główkach sałaty odmiany „Apollo” uprawianej na polu i pod folią

Flawonole	Uprawa polowa w mg/kg	Uprawa pod folią w mg/kg
Kwercetyna	98	59
Kemferol	<1	<1

W przypadku uprawy sałaty gruntowej odmiany „Blanco” zawartość glikozydów flawonowych, w przeliczeniu na kwercetynę, w liściach zewnętrznych wynosiła 60 mg/kg, wewnętrznych natomiast tylko 3,4 mg/kg. O mniejszej zawartości flawonoidów w roślinach uprawianych w pomieszczeniach pod szkłem donosi między innymi Bleim (76).

Endywia — *Cichorium endivia* L.

W liściach tego warzywa znajdują się głównie następujące glikozydy (10): kemferol-3- β -D-glukuronid, kemferol-3- β -D-glikozyd oraz kemferol-3-(O-manonyl)- β -D-glikozyd. W endywii nagromadzają się przeważnie glikozydy kemferolu, natomiast w sałacie glikozydy kwercetyny. W endywii, podobnie zresztą jak i w sałacie, stosunkowo duże ilości glikozydów flawonowych, bo aż 225 mg/kg oznaczono w liściach zewnętrznych, liście wewnętrzne zawierają ich 5,5 mg/kg, a więc kilkadziesiąt razy mniej.

Karczoch — *Cynaria scolymus* L.

W liściach tego warzywa stwierdzono występowanie następujących glikozydów flawonowych: cynarozyd-luteolin-7- β -glikozydu, scolykozyd-luteolin-7- β -rutynozynu oraz 5 innych glikozydów flawonowych (77). Oznaczono również Luteolin-7-[O- β -D-glukozydyl 6-1/-O- β -L-ramnnozydo]-4'-O- β -D-glikozyd (78).

Szpinak — *Spinacia oleracea* L.

W warzywie tym oznaczono w niewielkich ilościach: patuletynę (kwercetagetyn-6-metyleter/, spinacetynę/ kwercetagetyn-3-6-dwumetyleter) oraz glikozyd kemferolu — kwercetagetyn 3, 5, 6, 7, 3, 4-hexahydroksyflawon (79).

R a b a r b a r — *Rheum* sp. L. Wall. Murr.

W ogonkach liściowych rąbarbaru znajduje się kwercetyn-3-glikozyd, kwercetyn-3-ramnozyd, rutynozyd oraz inne glikozydy kwercetyny (80).

S z c z a w — *Rumex acetosa* L. ssp. *acetosa* L.

W liściach tej rośliny wykryto kwercetyn-3-galaktozyd, kwercetyn-3-ramnoglikozyd (rutynozyd) oraz kwercetyn-3-ramnozyd (81, 82).

S z c z a w ż ó ł t y (szpinak angielski, szpinak ogrodowy) —
Rumex patientia L.

W roślinie tej oznaczono następujące glikozydy flawonowe: kwercetyn-3-galaktozyd, kwercetyn-3-ramnoglikozyd (rutynozyd) oraz kwercetyn-3-ramnozyd (81).

C e b u l a — *Allium cepa* L.

W częściach jadalnych cebuli stwierdzono obecność: kwercetyn-3, 4'-dwuglikozydu, kwercetyn-7, 4'-dwuglikozydu, izokwercetyny oraz spireozyd-kwercetyn-4'-glikozydu (83, 84).

S z a l o t k a — *Allium ascolonicum* L.

W zewnętrznych mięsistych pochwach liściowych szalotki znajdują się następujące glikozydy: kwercetyn-3, 4'-dwuglikozyd, kwercetyn 7, 4'-dwuglikozyd, natomiast w mięsistych pochwach wewnętrznych zawartość tych związków uległa znacznemu zmniejszeniu (83).

S z p a r a g — *Asparagus officinalis* L.

W zielonych pędach szaragu oznaczono kwercetyn-3-ramnoglikozyd (rutynozyd), natomiast w pędach białych (w wypustkach) wspomnianego glikozydu znajdowało się znacznie mniej (85). Według Wöldecka i Hermannna (8) w zielonych pędach szparagów zawartość rutynozydu może wzrosnąć do 10 mg/kg, w niektórych przypadkach wahała się w granicach 15—100 mg/kg. Wspomniani badacze stwierdzili, że w zielonych łodygach szparagów kwercetyny może znajdować się 6,7 mg/kg, a kemferolu 0,7 mg/kg. Nadmienić należy, że przeszło 90% flawonoli szparagów jest zlokalizowana w części jadalnej tego warzywa, tak zwanych wypustkach.

R o z m a r y n — *Rosmarinus officinalis* L.

W liściach tej rośliny stwierdzono obecność 5-hydroksy-7-4'-dwumetoksyflawonu (86).

T y m i a n e k — *Thymus vulgaris* L.

W ziele tymianku wykryto niewielkie ilości luteolin-7-glikozydu oraz luteolin-7-dwuglikozyd (87).

Z i e m n i a k — *Solanum tuberosum* L.

Wprawdzie ziemniaki, z wyjątkiem wczesnych, nie zalicza się do warzyw, jednak ze względu na masowe ich spożycie zostały omówione. Jak wykazały to badania Ambergera i Schallera (11) zawartość flawonoidów w kłębach ziemniaków wzrastała w czasie ich przechowywania przez 20 tygodni w temperaturze 10°, 6° oraz 2°C przy wilgotności względnej powietrza 85%. Wyniki doświadczeń przedstawiono w załączonej tab. 5.

W doświadczeniach tych stwierdzono, że zwiększenie zawartości flawonoli zależy bardziej od temperatury w jakiej przechowywano ziemniaki niż od ich odmiany.

T a b e l a 5

Zawartość flawonoli w ziemniakach w czasie przechowywania

Odmiana	Zawartość flawonoli w µg/100 g s.m.			
	po zbiorze	po 20 tygodniach przechowywania w temperaturze		
		10°C	6°C	2°C
Bintje	7,41	9,10	12,67	13,80
Clivia	12,73	8,30	17,69	12,10
Lóri	5,01	7,00	10,58	16,70
Maritta	6,66	8,60	14,15	10,60

Wpływ flawonoidów na smak i zapach żywności

Ze względów żywieniowych ważne są produkty odbudowy flawonoidów, szczególnie produkty ich polimeryzacji. W wyniku zachodzących reakcji syntezowane zostają związki działające ściągająco, tworzące z białkami spożywanymi przez człowieka receptory smakowe języka (29). Typowy np. dla owoców, warzyw, piwa, wina, kawy lub innych używek smak i aromat jest związany właśnie z powstawaniem tych połączeń. Flawonoidy jako komponenty o fizjologicznym znaczeniu wykazują więc istotny wpływ na atrakcyjność i smakowitość pożywienia.

Biosynteza flawonoidów

Od przeszło 60 lat prowadzone są badania mające na celu wytłumaczenie biosyntezy flawonoidów. Proces syntezy jednego z flawonoidów

— kwercetyny prześledzono między innymi w ziele gryki. Stwierdzono, że pierścień C tego flawonoidu (patrz rys.) wywodzi się z pochodnych fenylopropanu (88). W inny zupełnie sposób syntezowane są pierścienie A i B kwercetyny (89), powstające w wyniku kondensacji aktywnych jednostek dwuwęglowych, np. acetylokoenzymu A. Przyjmuje się, że dróg biosyntezy flawonoidów w roślinach jest wiele i nie są one dotychczas całkowicie wyjaśnione.

LITERATURA

1. Herrmann K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 144, 191, 1970.
2. Wildanger W., Herrmann K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 151, 103, 1973.
3. Duggan M.: J. Ass. off. analytic Chem. 52, 1038, 1969.
4. Duggan M.: J. Agr. Food Chem. 17, 1098, 1969.
5. Harper K. A., Morton A. D., Rolfe E. J.: J. Food Technol. 4, 255, 1969.
6. Ryan J. J.: J. Food Sci. 36, 867, 1971.
7. Wildanger W., Herrmann K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 152, 134, 1973.
8. Wöldecke M., Herrmann K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 155, 151, 1974.
9. Wöldecke M., Herrmann K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 155, 216, 1974.
10. Wöldecke M., Herrmann K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 156, 153, 1974.
11. Amberger A., Schaller K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 156, 231, 1974.
12. Herrmann K.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 133, 158, 1967.
13. Muszyński J.: Farmakognozja, P.Z.W.L. Warszawa, 1957 r.
14. Harborne J. B.: Comparative biochemistry of the flavonoids, Academic Press. London, New York, 1967 r.
15. Griesebach H., Barz W.: Naturwissenschaften 56, 538, 1969.
16. Heimann W., Heimann A., Gremminger, M., Holland. H.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 55, 394, 1953.
17. Kaufmann H. P. el Wahab el Baya A.: Fette, Seifen, Anstrichmittel 69, 236, 1967.
18. Letan A.: J. Food Sci. 31, 395, 518, 1966.
19. Baruah P., Swain T.: J. Sci Food Agr. 10, 125, 1959.
20. Zalewski W.: Fosfatazy w miodach, doktorat Akademia Medyczna w Łodzi, 1964 r.
21. Loth H., Klinge D.: Arch. Pharm. 297, 165, 1964.
22. Imagawa H., Takino J.: Agr. Biol. Chem. (Tokyo) 26, 541, 1962.
23. Pratt D. E., Watts B. M.: J. Food Sci. 29, 27, 1964.
24. Böhm K.: Die Flavonoide. Eine Übersicht über ihre Physiologie, Pharmakodynamik und therapeutische Verwendung. Aulendorff/Würt. Editio Cantor 1967 r.
25. Szgyarto E. G.: Nahrung 13, 355, 1969.
26. Harper K. A., Morton A. D., Rolfe E. J.: J. Food Technol. 4, 255, 1969.
27. Clegg K. M., Morton A. D.: J. Food Technol. 3, 277, 1968.
28. Samorodova-Bianki G. B.: Biochimja 30, 213, 1965.
29. Kühnan J.: Qual. Plant. 21, 119, 1973.
30. Jerzmanowska Z.: Substancje roślinne, metody wyodrębniania, P.W.N., Warszawa, 1967 r.
31. Szczygieł A., Wysokińska Z.: Zarys nauki o żywieniu, P.Z.W.L., Warszawa, 1966 r.

32. Wildanger W., Herrmann K.: *J. Chromatog.* 76, 433, 1973.
33. Szotyori K. S., Jurics E. W.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 135, 192, 1967.
34. Harborne T. A.: *J. Chromatog.* 2, 581, 1959.
35. Geissman T. A.: *The Chemistry of Flavonoid Compounds*, Pergamon, Oxford, London, New York, Paris 1962 r.
36. Harborne J. B.: *Biochemistry of Phenolic Compounds*, Academic Press, London, New York, 1964 r.
37. Harborne J. B.: *Comparative Biochemistry of the Flavonoids*, Academic Press, London, New York, 1967 r.
38. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas M. B.: *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970 r.
39. Katagi T., Horii A., Oomura Y., Miyakawa H., Kyn T., Ikeda Y., Iosi K. J.: *Chromatog.* 79, 34, 1973.
40. Williams A. H., Pridham J. B.: *Phenolics in plants in health and disease*, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1960 r.
41. Workman M.: *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 83, 149 1963.
42. Siegelman H. W.: *J. Biol. Chem.* 213, 647, 1955.
43. Kathem H.: *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 105, 22, 1957.
44. Nortje B. K., Koeppe B. H.: *Biochem J.* 97, 209, 1965.
45. Williams B. L., Wender S. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4363, 1953.
46. Herrmann K.: *Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. I. s. 632.*
47. Williams B. L., Wender S. H.: *Arch. Biochem. Biophys.* 43, 319, 1953.
48. Ryan J. J., Coffin D. E.: *Phytochemistry* 10, 1675, 1971.
49. Duggan M. B.: *J. Assoc. Offic. anal. Chem.* 52, 1038, 1969.
50. Co H., Markakis P.: *J. Food Sci.* 33, 281, 1968.
51. Gleisberg W., Aumann H.: *Gartenbauwiss.* 23 (5), 512, 1958.
52. Morton A. D.: *J. Food Technol.* 3, 269, 1968.
53. Williams B. L., Wender S. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4372, 1952.
54. Hennig K., Burkhardt R.: *Weinberg u. Keller* 7, 1, 1960.
55. Ribereau-Gagon P.: *C. R. Acad. Sci (Paris)* 258, 1335, 1964.
56. Bourzeix M., Baniol P.: *Ann. Technol. agr.* 15, 211, 1966.
57. Puski G., Francis F. J.: *J. Food Sci.* 32, 527, 1967.
58. Kajanne P., Sten M.: *Suomen Kemistilehti B* 31, 211, 1958.
59. Stroh H. H.: *Naturwiss.* 45, 547, 1958.
60. Nürnberger H.: *Pharmazie* 19, 677 (1964); *Flora* 155, 598, 1964.
61. Friedrich H.: *23 Kongr. phazmaz. Wiss. Münster W.*
62. Ming-an Wu, Burrell R. C.: *Arch. Biochem. Biophys.* 74, 114, 1958.
63. Rivas N., Luh B. S.: *J. Food Sci.* 33, 358, 1968.
64. Rongoonwala R., Friedrich H.: *Naturwiss.* 54, 368, 1967.
65. Hörhammer L., Wagner H., Götz H.: *Arch. Pharm.* 291, 44, 1958.
66. Rahman W., Ilyas M., Khan A. W.: *Naturwiss.* 50, 477, 1963.
67. Nordström C. G., Swain T., Hamblin A. J.: *Chem. Ind. s. 85, 1953.*
68. Nordström C. G., Kalo P.: *Suomen Kemistilehti B* 38, 296, 1965.
69. Griesebach H., Bilhuber W.: *Z. Naturforsch.* 22b, 746, 1967.
70. Ohto T., Miyazaki T.: *J. Pharm. Soc. Japan* 79, 986, 1959.
71. Marsh C. A.: *Nature* 176, 176, 1955.
72. Furuya M., Galston A. W.: *Phytochemistry* 4, 285, 1965.
73. Harper D. B., Smith H.: *J. Chromatogr.* 41, 138, 1969.
74. Abbot M. T. J., Grove J. F., Mc Closkey P.: *J. Chem. Soc.* 1699, 1958.
75. Sharples G. C.: *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 84, 356, 1964.

76. Bleim K.: Swoiste substancje roślin uprawnych P. W. R. L. Warszawa, 1965 r.
77. Dranik L. L., Chernobai V. T., Kalessnikow D. G.: Med. Ind. UdSSR 18, 23, 1964.
78. Dranik L. L., Chernobai V. T.: Chemistry nat. Compounds (UdSSR) 2, 12, 1966.
79. Zane A., Wender S. H.: J. Org. Chem. 26, 4718, 1961.
80. Blundstone H. A. W.: Phytochemistry 6, 1449, 1967.
81. Hänsel R., Hörhammer L.: Arch. Pharm. 287, 189, 1954.
82. Hörhammer L., Volz E.: Arch. Pharm. 288, 58, 1955.
83. Bezanger-Beanquesne L., Deleilis A.: C. R. Acad. Sci (Paris) 265, 2118, 1967.
84. Brandwein B. J.: J. Food Sci. 30, 680, 1965.
85. Stevenson A. E.: Food Res. 15, 150, 1950.
86. Sharples G. C.: Proc. Am. Soc. Hort. Sci. 84, 356, 1964.
87. Awe W., Schaller J. F., Kümmell H. J.: Naturwiss. 46, 558, 1959.
88. Geissman T. A., Swain T.: Chem. and Ind. 984, 1957.
89. Walkin J. E., Underhill E. W., Neish A. C.: Canad. J. Biochem. 35, 229, 1957.