

Received: 2010.06.30
Accepted: 2010.09.15
Published: 2010.10.11

Antocyjany jako składnik żywności funkcjonalnej stosowanej w profilaktyce chorób układu krążenia

Anthocyanins as components of functional food for cardiovascular risk prevention

Joanna Saluk-Juszczak

Katedra Biochemii Ogólnej, Uniwersytet Łódzki

Streszczenie

W oparciu o wykazaną w ostatnich latach zależność między dietą a zdrowiem człowieka, powstała koncepcja żywności funkcjonalnej oraz nutraceutyków, tj. aktywnych biologicznie składników diety, których spożycie dostarcza, poza wartością odżywczą, prozdrowotnych korzyści dotyczących profilaktyki, a niekiedy leczenia niektórych chorób, w tym chorób cywilizacyjnych. Organizmy roślinne zawierają wiele różnorodnych metabolitów wtórnych, stanowiących źródło związków farmakologicznie czynnych stosowanych zarówno jako leki, jak i nutraceutyki. Należą do nich, obecne powszechnie w diecie antocyjany, związki wykazujące wielokierunkową aktywność biologiczną, opartą głównie na silnych właściwościach antyoksydacyjnych. Profilaktyczno-lecznicze działanie barwników antocyjanowych zmniejsza ryzyko chorób serca, naczyń krwionośnych oraz nadciśnienia tętniczego, a także polega na aktywności przeciwzapalnej, antybiotycznej i przeciwnowotworowej. Antocyjany, stosowane powszechnie, jako barwniki pokarmowe, dzięki swoim właściwościom antyoksydacyjnym mogą stanowić ważny składnik żywności zmniejszającej ryzyko chorób układu krążenia, w patogenezę których zaangażowane są wolne rodniki oraz reaktywne formy tlenu i azotu.

Słowa kluczowe: antocyjany • nutraceutyki • żywność funkcjonalna

Summary

Epidemiologic studies suggest that the regular consumption of polyphenols, secondary metabolites of plants, is correlated with a decrease of the risk of cardiovascular disease, diabetes, arthritis and cancer. The most abundant flavonoid constituents of plants are anthocyanins – water-soluble, glycosylated, nonacetylated pigments. The profitable effects of these compounds may be partly attributed to their antioxidative and anti-inflammatory activity. The supplementation of anthocyanins or an anthocyanin-rich diet has been reported to significantly increase serum antioxidant potential.

Key words: anthocyanins • nutraceuticals • functional food

Full-text PDF: <http://www.phmd.pl/fulltxt.php?ICID=920474>

Word count: 3026

Tables: 2

Figures: 4

References: 60

Adres autorki: dr Joanna Saluk-Juszczak, Katedra Biochemii Ogólnej, Uniwersytet Łódzki, ul. S. Banacha 12/16, 90-237 Łódź; e-mail: juszczak@biol.uni.lodz.pl

Wykaz skrótów: **CLA** – skoniugowany kwas linolowy, **COX-2** – cyklooksigenaza 2; **iNOS** – syntaza tlenu azotu; **LDL** – lipoproteiny o małej gęstości (low density lipoproteins); **MCP-1** – białko chemotaktyczne dla monocytów; **PGE₂** – prostaglandyna E₂; **PGI₂** – prostacyklina; **TNF-α** – czynnik martwicy nowotworu (tumor necrosis factor).

WSTĘP

Istotna poprawa warunków i stylu życia na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci spowodowała w krajach rozwiniętych wzrost zainteresowania utrzymaniem dobrego stanu zdrowia oraz spowolnieniem procesów starzenia przez wprowadzenie zmian w sposobie żywienia. Postęp techniczny i rozwój naukowy przyczyniły się do odkrycia zależności między dietą a zdrowiem człowieka. Stwierdzono, iż żywność oprócz cennych składników odżywczych zawiera także korzystne dla człowieka substancje nieodżywcze, wykazujące działanie profilaktyczne, a niekiedy i wspomagające leczenie chorób cywilizacyjnych, takich jak choroby serca, układu nerwowego, układu pokarmowego czy nowotwory [26]. W oparciu o zaobserwowaną korelację między sposobem odżywiania i jakością spożywanych produktów, a zapadalnością głównie na choroby cywilizacyjne, opracowano koncepcję nutraceutyków oraz koncepcję żywności funkcjonalnej. Odpowiedzią rynku na rosnące wymagania i oczekiwania w odniesieniu do żywności stała się produkcja żywności, która poza podstawowymi właściwościami odżywczymi, wykazywałaby również ukierunkowane, prozdrowotne działanie na organizm człowieka. Żywność w krajach rozwiniętych przestała być traktowana jako niezbędny czynnik utrzymania życia i zaspokojenia głodu. Obecnie pożądana jest żywność o wysokiej jakości, bezpieczna z toksykologicznego punktu widzenia. Celem nauki stało się stworzenie żywności o ukierunkowanym, pożądanym, korzystnym prozdrowotnie działaniu na organizm [4,56].

NOWE KONCEPCJE ŻYWNOCI I ICH REGULACJE PRAWNE

Koncepcja żywności funkcjonalnej wywodzi się z kultury Wschodu, gdzie po raz pierwszy została opracowana w Japonii w latach 80 ub.w. Japończycy, jako pierwsi na świecie, zdefiniowali ten rodzaj żywności, jako żywność o określonej przydatności zdrowotnej (Food for Specified Health Use – FOSHU). W Japonii żywność funkcjonalna osiągnęła nie tylko znaczące miejsce na rynku spożywczym, ale co najważniejsze, uzyskała swój status prawny [3]. Następnie zainteresowano się nią także w USA i Europie, gdzie od razu nastąpił gwałtowny rozwój tego sektora przemysłu żywnościowego [8,47]. Instytut Medycyny Narodowej Akademii Nauk w USA podał definicję żywności funkcjonalnej, określając tym mianem żywność modyfikowaną lub wzbogacaną, która oprócz dostarczania składników odżywczych może mieć korzystny wpływ na zdrowie [8]. W Europie pod koniec XX wieku funkcjonował program badawczy Functional Food Science in Europe (FUFOSE), którego celem było rozwijanie i koordynowanie współpracy pomiędzy różnymi ośrodkami naukowymi i przemysłem spożywczym krajów członkowskich UE [47]. W efekcie tych badań za funkcjonalną uznano żywność,

która wykazuje korzystny, naukowo udowodniony wpływ na jedną lub więcej funkcji organizmu poza walorem odżywczym, a polegający na poprawie stanu zdrowia oraz samopoczucia i/lub zmniejszaniu ryzyka chorób. Ważnym zastrzeżeniem było stwierdzenie, że żywność funkcjonalna musi przypominać postacią żywność konwencjonalną, a swoje korzystne działanie musi wywierać w ilościach dostępnych podczas ogólnego spożycia, jako uzupełnienie codziennej diety. Ustalono, że żywność funkcjonalna nie może występować w postaci tabletek ani kapsułek, ale stanowi część składową prawidłowej diety [14,24]. Zgodnie z założeniem, stworzenie żywności funkcjonalnej wiąże się z wykorzystaniem jej właściwości prozdrowotnych, dlatego też określa się ją również takimi nazwami jak: żywność medyczna (medical foods), farmaceutyczna (pharmafoods) czy terapeutyczna (therapeutic foods) [2]. Żywność produkowana w celu poprawy zdrowia, musi zawierać, oprócz naturalnych składników, zwiększone stężenie składnika aktywnego biologicznie, naturalnie w niej występującego lub specjalny dodatek takiego składnika, który nie jest zawarty w danym środku spożywczym. Może to być również żywność, z której usunięto składniki zdrowotnie niepożądane. W ten sposób udoskonalona ma przynieść wymierne, ściśle określone korzyści, dlatego nazywa się ją również żywnością projektowaną do określonych potrzeb organizmu (designer foods, tailored foods) [51].

Brak jednolitej i powszechnie akceptowanej definicji żywności funkcjonalnej oraz różnorodność nazewnictwa narzuca wiele problemów, m.in. w promowaniu tego typu produktów, gdyż termin ten kojarzy się z produktami wytwarzanymi w warunkach laboratoryjnych. Tymczasem żywność funkcjonalna występuje w postaci tradycyjnej lub modyfikowanej technologicznie. Pierwsza z wymienionych, to żywność naturalna, produkowana przeważnie metodami konwencjonalnymi, ale z surowców pochodzących ze specjalnych hodowli i upraw prowadzonych w ściśle określonych warunkach. Zawiera nową informację na temat jej potencjalnego znaczenia w poprawie zdrowia. Zalicza się do niej większość owoców, warzyw oraz zbóż. Żywność tradycyjną uzyskuje się ponadto w wyniku modyfikacji biotechnologicznych, w tym również genetycznych. Nietradycyjną żywność, technologicznie modyfikowaną, stanowią natomiast produkty otrzymywane przez wykorzystanie zabiegów agrotechnicznych. Produkty te uzyskuje się stosując wzbogacanie żywności w poszczególne substancje bioaktywne czy ich odpowiednie kompozycje lub przez zwiększanie ich dostępności oraz przyswajalności, a także obniżając zawartość składników niepożądanych lub wprowadzając ich zamienniki [47,59].

Podsumowując, działania te prowadzi się w celu uzyskania jak największej zawartości w surowcu składników pożądanых lub obniżenia składników niepożądanych. Coraz

więcej żywności wzbogacanej jest w dodatkowe składniki odżywcze oraz składniki fizjologicznie aktywne, a przeprowadzane badania dostarczają nowych dowodów na ich rolę w zmniejszaniu ryzyka wielu chorób [42].

Z definicją żywności funkcjonalnej częściowo pokrywa się znaczeniowo pojęcie „nutraceutyki”, jednak nie jest ono z nią tożsame. Za nutraceutyki uważa się poszczególne składniki diety, jak również substancje dodatkowe, a także produkty spożywcze oraz suplementy, których spożycie dostarcza większych korzyści zdrowotnych niż te, wynikające z diety. Termin nutraceutyki został wprowadzony w 1989 r. w Stanach Zjednoczonych przez Stephana DeFelice, przewodniczącego „Fundacji do Spraw Innowacji w Medycynie” i powstał z połączenia dwóch słów „nutrition” i „pharmaceutical”. Koncepcja nutraceutyków nie jest zatem zupełnie nowa, jednak nadal istnieją duże trudności w jej precyzyjnym zdefiniowaniu. Nutraceutyki usytuowane są między żywnością a lekami, jednak nie są uznawane za leki, ale stosowane jako składniki żywności [29]. Do nutraceutyków zaliczyć można składniki izolowane z żywności, suplementy diety, produkty ziołowe. Stosowane są pojedynczo lub łączone ze sobą, sprzedawane w postaci farmaceutycznej, jak również używane jako dodatek do środków spożywczych. Wyjątkowe właściwości nutraceutyków determinują substancje aktywne biologicznie, wykazujące działanie wzmacniające, osłabiające lub modyfikujące funkcje organizmu. Poprzez swoją aktywność oddziałują korzystnie na organizm, zapobiegając rozwojowi niektórych procesów chorobowych [60]. Do nutraceutyków zaliczane są substancje biologicznie czynne o udowodnionym działaniu prozdrowotnym, należą do nich: błonnik pokarmowy, oligosacharydy (zwłaszcza fruktany), bakterie kwasu mlekowego, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, białka, peptydy, aminokwasy, ketokwasy, witaminy, skoniungowany kwas linolowy (CLA), lecytyna, cholina, flawonoidy i inne związki fenolowe, karotenoidy, roślinne sterole i stanole, stilbeny [50].

Podział żywności funkcjonalnej może się odbywać na podstawie kilku kryteriów, przy czym znaczna część oferowanych produktów funkcjonalnych ma działanie wielokierunkowe, przez co zalicza się jednocześnie do kilku z wymienionych niżej grup. Proponowane podziały są zatem umowne i głównie mają na celu usystematyzowanie charakterystyki żywności modyfikowanej. Jednym z kryteriów może być jej skład. Ze względu na rodzaj składnika wprowadzanego do żywności, bądź składnika, którego ilość zostaje ograniczona, lub który jest z niej całkowicie usunięty, żywność możemy podzielić na:

- produkty wzbogacone w: nienasycone kwasy tłuszczowe; sterole; błonnik pokarmowy; witaminy i składniki mineralne; substancje bioaktywne (stosowana głównie przez sportowców); probiotyki i prebiotyki; kwasy omega 3,
- produkty zawierające obniżoną zawartość cholesterolu, sodu (produkty niskosodowe) oraz dostarczające mniej energii (produkty niskoenergetyczne).

Ze względu na przeznaczenie, czyli na cel zaspokojenia konkretnie sprecyzowanych potrzeb wyróżniamy m.in. żywność:

- zmniejszającą ryzyko rozwoju chorób krążenia,
- zmniejszającą ryzyko rozwoju chorób nowotworowych,

- zmniejszającą ryzyko rozwoju osteoporozy,
- dla osób obciążonych stresem,
- dla osób z zaburzeniami metabolicznymi i trawienia,
- dla sportowców,
- dla kobiet w ciąży i karmiących,
- dla niemowląt,
- dla młodzieży w fazie intensywnego wzrostu,
- dla osób w podeszłym wieku,
- wpływającą na nastrój i wydolność psychofizyczną [23].

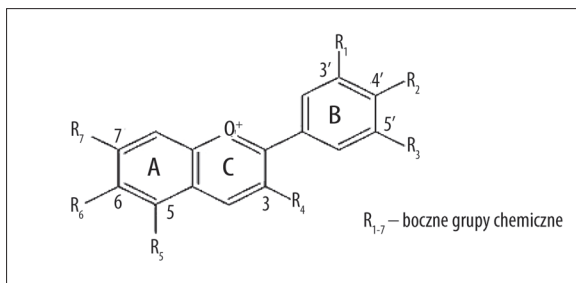
ANTOCYJANY JAKO POTENCJALNE NUTRACEUTYKI

Określenie roślin, jako biofabryk wytwarzających związki biologicznie czynne, funkcjonuje powszechnie w piśmiennictwie, w odniesieniu zarówno do wytwarzania metabolitów podstawowych, jak i metabolitów wtórnych. Organizmy roślinne zawierają wiele różnorodnych metabolitów wtórnych – substancji, które nie są niezbędne dla ich podstawowych procesów życiowych, ale mają fundamentalne znaczenie w przystosowaniu roślin do warunków środowiska, poprzez wpływ na ich interakcję z elementami środowiska. Metabolity roślinne to związki wytwarzane z bardzo niewielką wydajnością, których zawartość stanowi często mniej niż 1% suchej masy. Ekstrakcja tych związków z organizmów roślinnych ma duże znaczenie produkcyjne mimo postępów w chemicznej syntezie wielu substancji analogicznych do związków naturalnych, wytwarzanych przez rośliny. Synteza chemiczna ograniczona jest wysokimi kosztami produkcji oraz dużą ilością biomasy potrzebnej do pozyskania danego składnika. Zastosowanie odpowiednich zabiegów technologicznych pozwala przyspieszyć i zintensyfikować otrzymywanie metabolitów wtórnych, a kontrola roślinnej produkcji metabolitów daje możliwość optymalizacji procesu biosyntezy. Powstający w ten sposób produkt jest odpowiednio wystandaryzowany, dzięki czemu możliwe jest wprowadzenie go na rynek [40]. Biologicznie czynne metabolity wtórne kryją w sobie ogromny potencjał, co znajduje odzwierciedlenie w ich wykorzystaniu w tak ważnych dziedzinach jak medycyna czy dietetyka. Metabolity wtórne mogą stanowić źródło zarówno związków farmakologicznie czynnych, znajdujących zastosowanie jako leki, jak i nutraceutyków, substancji stosowanych w profilaktyce, a niekiedy także wspomagających leczenie chorób [45].

Do cennych roślinnych metabolitów wtórnych należą antocyjany, związki wykazujące wielokierunkową aktywność biologiczną, w tym działanie profilaktyczno-lecznicze [46].

STRUKTURA CHEMICZNA ANTOCYJANÓW

Antocyjany są naturalnymi barwnikami roślinnymi szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie, należącymi do grupy flawonoidów [12]. W zależności od pH oraz przyłączenia jonów metali antocyjany mogą przyjmować barwę od czerwonej do fioletowej. Są związkami niestabilnymi, które łatwo ulegają degradacji. Na ich stabilność wpływ mają warunki środowiska: pH, temperatura, światło, a także obecność innych związków, takich jak enzymy, tlen, białka, składniki mineralne i inne flawonoidy [49]. Pod względem struktury chemicznej antocyjany są glikozydami, które w części aglikonowej zawierają szkielet antocyjanidyny, będący podstawowym rdzeniem antocyjanów, zwanym kationem 2-fenylobenzopyryliowym lub flawyliowym (ryc. 1) [16, 34].



Ryc. 1. Jon flawyliowy, podstawowa struktura antocyjanów [16]

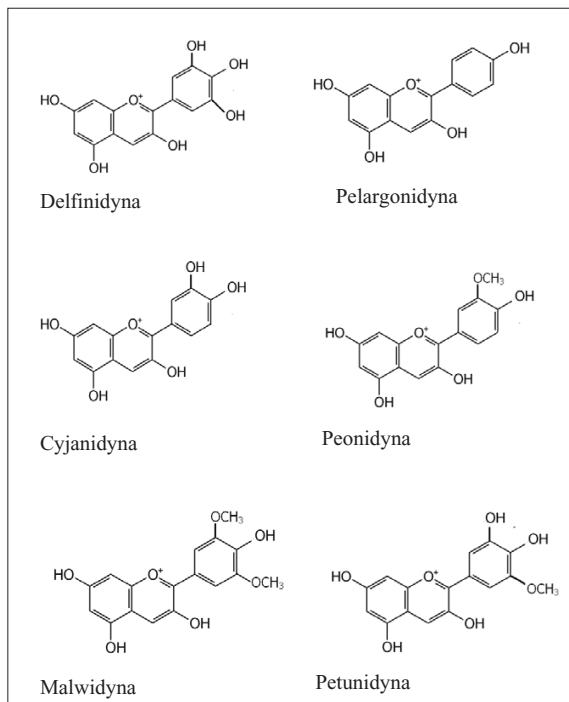
Dotąd zidentyfikowano kilkaset różnych antocyjanów różniących się zarówno modyfikacją szkieletu glikonowego, poprzez obecność bocznych grup chemicznych R (ryc. 1), takich jak: atom wodoru, grupa hydroksylowa i metoksylova, jak również rodzajem i liczbą cząsteczek cukru wchodzącego w skład glikonu oraz stopniem ich acetylacji i rodzajem acetylujących cząsteczek. W grupie antocyjanów wyróżniono 21 typów budowy części aglikonowych (tab. 1) [17], wśród których znajduje się 6 najpowszechniej występujących (ryc. 2) [5,13,19,36].

Część cukrową stanowi najczęściej glikoza, a rzadziej galaktoza, ramnoza czy arabinoza, przyłączane zwykle w pozycji C-3. Możliwe jest również tworzenie wiązań O-glikozydowych w pozycjach C-5, C-7, C-3', C-5' i C-4'. Antocyjany często występują także w postaci 3,5-O-glikozydów, rzadziej 3,7-O-glikozydów. Powstające w wyniku glikozylacji antocyjany są bardziej stabilne i lepiej rozpuszczalne w wodzie niż antocyjanidyny. Reszty glikonowe antocyjanów mogą przyjmować również postać rutynozydów (6-O- α -L-ramnozylo-D-glikozydów), soforozydów (2-O- β -D-ksylozylo-D-glikozydów), sambubiozydów (2-O- β -D-ksylozylo-D-glikozydów), gentobiozydów (6-O- β -D-glikozylo-D-glikozydów). Cukry budujące resztę glikonową antocyjanów mogą być acetylowane przez wiele kwasów organicznych. Najczęściej jest to acetylacja kwasem cynamonowym lub jego pochodnymi: kwasem p-kumarowym, synapinowym, ferulowym, kawowym, jak również przez wiele kwasów alifatycznych takich jak: kwas szczawiowy, malonowy, octowy, czy jabłkowy (ryc. 3, 4) [5,43].

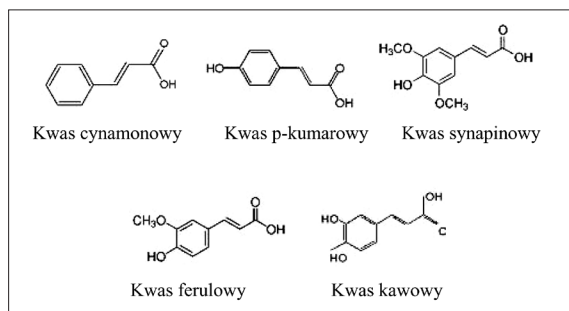
ZNACZENIE ANTOCYJANÓW DLA ZDROWIA CZŁOWIEKA

Antocyjany są szeroko rozpowszechnione w świecie roślinnym. Występują we wszystkich częściach rośliny, ale głównie w kwiatkach, owocach i nasionach, a także w liściach, łodygach i korzeniach roślin. Ich obecności nie stwierdzono jednak w glonach oraz w roślinach z rodzin kaktusowatych i komosowatych, gdzie występuje odrębna grupa barwników zwanych betaninami. Antocyjany są powszechnie spotykanymi składnikami diety człowieka. Szczególnie duże stężenie antocyjanów występuje w niektórych, powszechnie spożywanych owocach i warzywach (tab. 2). Przyjmowanie pokarmów bogatych w antocyjany jest skorelowane ze zmniejszoną zapadalnością na niektóre choroby, głównie na choroby cywilizacyjne [12].

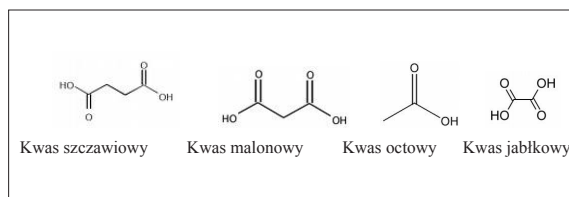
Antocyjany mają bardzo szeroki zakres aktywności biologicznej, w tym wykazują właściwości antyoksydacyjne [28], regulują apoptozę [30], uczestniczą w aktywacji



Ryc. 2. Najważniejsze naturalne antocyjanidyny [5,13]



Ryc. 3. Kwas cynamonowy i jego pochodne acetylujące antocyjany [5]



Ryc. 4. Najpowszechniejsze kwasy alifatyczne acetylujące antocyjany [5]

enzymów, w oddziaływaniach komórkowych, w indukcji sygnału i aktywacji receptorów [32]. Stymulując funkcje układu immunologicznego modyfikują przebieg procesu zapalnego [35], a wspomagając utrzymanie szczelności naczyń krwionośnych i usprawniając przepływ krwi w naczyniach wpływają ochronnie na układ krwionośny, jak i na sam mięsień sercowy [31] oraz wykazują korzystny wpływ na funkcje układu nerwowego [55,57]. Ponadto wspomagają terapię przeciwnowotworową poprzez działanie antyoksydacyjne oraz zdolność do hamowania cyklooksyzgenazy (COX), której wzmożoną aktywność obserwuje się w wielu

Tabela 1. Główne grupy antocyjanidyn, R1-R7 są bocznymi grupami [19, 34]

Antocyjanidyna	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Barwa
Apigeninidyna	-H	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	pomarańczowa
Aurantynidyna	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	pomarańczowa
Kapensynidyna	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	niebieskavo-czerwona
Cyanidyna	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	purpurowo-różowa
3-metylocyanidyna	-OH	-OH	-H	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	pomarańczowo-czerwona
6-hydroksycyanidyna	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	czerwona
Delfinidyna	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	fioletowa, niebieska
6-hydroksydelfinidyna	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	niebieskavo-czerwona
Europinidyna	-OCH ₃	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	niebieskavo-czerwona
Hirsutidyna	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OCH ₃	niebieskavo-czerwona
Luteolinidyna	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	pomarańczowa
Pelargonidyna	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	pomarańczowa, czerwona
Malwidyna	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH	fioletowa
Peonidyna	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	purpurowo-różowa
Petunidyna	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH	-H	-OH	fioletowa
Pulchelicyna	-OH	-OH	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-OH	niebieskavo-czerwona
Rosynidyna	-OCH ₃	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OCH ₃	czerwona
Triacetydyna	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	-H	-OH	czerwona
Kurajirinidyna	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-H	-OH	-OH	żółta, pomarańczowa, czerwona
Arrabininidyna	-H	-OH	-OCH ₃	-H	-H	-OH	-OH	pomarańczowa
3'-hydroksyarrabininidyna	-OH	-OH	-OCH ₃	-H	-H	-OH	-OH	pomarańczowa, czerwona

nowotworach nabłonkowych [54]. Antocyjany obecne w jabłkach i białych grejpfrutach są skuteczne w walce z nowotworami płuc, głównie u palaczy. Barwniki antocyjanowe pochodzące z cytryny hamują rozwój chłoniaka wywołanego wirusem Epsteina-Barr. Barwniki te wykazują również korzystne działanie w terapii przeciwnowotworowej jelita grubego i jajników. Antocyjanowy ekstrakt z czosnku jest szczególnie skuteczny w antyoksydacyjnej ochronie DNA [13,33]. Suplementacja ekstraktami zawierającymi antocyjany pomaga ograniczyć niektóre niepożądane działania chemioterapii, takie jak neurotoksyczność, trombocytopenia czy biegunka. Tym samym umożliwia prowadzenie chemioterapii u pacjentów, u których wystąpiły niepożądane skutki leczenia [13,25].

Barwniki antocyjanowe poprawiają ostrość widzenia przez przyspieszenie regeneracji rodopsyny lub aktywację enzymów związanych z jej wytwarzaniem [22]. Stosowanie antocyjanów wraz z witaminą E wspomaga ich ochronne działanie przy ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. Ponadto antocyjany mają zdolność regulacji sekrecji adipocytokin, takich jak adiponektyna i leptyna [33]. Wielokierunkowa aktywność antocyjanów w organizmie

budzi duże nadzieje na ich profilaktyczne lub lecznicze wykorzystywanie w terapii wielu chorób.

ANTYOKSYDACYJNE WŁAŚCIWOŚCI ANTOCYJANÓW W PROFILAKTYCE CHOROÓB UKŁADU KRAŻENIA

Przeciwutleniacze dostarczane z dietą, stanowią system wzmacniający naturalną obronę organizmu przed reaktywnymi formami tlenu. Związkami naturalnymi wykazującymi właściwości antyoksydacyjne są głównie związki fenolowe oraz karotenoidy. Wśród naturalnych antyoksydantów grupą o najsilniejszych właściwościach przeciwutleniających są roślinne substancje polifenolowe. Powszechność występowania tych związków w świecie roślin sprawia, że stają się one nieodłącznymi składnikami diety. Mechanizm ich działania jest wielokierunkowy i może polegać na: bezpośredniej reakcji z wolnymi rodnikami, zmianianiu wolnych rodników, nasileniu dysmutacji wolnych rodników do związków o znacznie mniejszej reaktywności, hamowaniu i/lub wzmagananiu działania licznych enzymów, wzmacnianiu działania innych antyoksydantów (np. witamin rozpuszczalnych w tłuszczach) [6,30]. Liczbę związków fenolowych pochodzenia naturalnego ocenia się na około osiem tysięcy, a ich

Tabela 2. Zawartość antocyjanów w niektórych roślinach jadalnych [19,54]

Produkt	Zawartość antocyjanów w mg/100 g produktu
Aronia	200–1000
Czerwone winogrona	30–750
Czarny bez	450
Czerwona porzeczka	80–420
Wiśnia	350–400
Czarna porzeczka	130–400
Jeżyna	83–326
Pomarańcza	200
Żurawina	60–200
Rabarbar	do 200
Rzodkiewka	11–60
Malina	10–60
Pomidor	15–45
Czerwone wino	24–35
Truskawka	15–35
Czerwona kapusta	25
Czerwona cebula	7–21

głównym źródłem są owoce, warzywa, wina, zielona herbata, czekolada. Różnorodność form i struktur tych związków determinuje ich aktywność i właściwości lecznicze. Ich obecność w diecie ma ogromne znaczenie dla zdrowia i wiąże się przede wszystkim z aktywnością antyoksydacyjną [5,18].

Nie mniej ważnym kierunkiem działań związków fenolowych jest ich aktywność prozdrowotna, związana ze zmniejszeniem ryzyka rozwoju chorób serca, naczyń krwionośnych oraz nadciśnienia tętniczego, a także aktywność przeciwzapalna, antybiotyczna i przeciwnowotworowa [6,38]. W piśmiennictwie opisano tzw. „francuski paradoks”, wynikający z aktywności polifenoli, które oprócz udziału w neutralizacji wolnych rodników tlenowych, uczestniczą także w uszczelnianiu kapilarnych naczyń krwionośnych [15]. Należące do tej grupy związków antocyjany wykazują szczególnie silne działanie antyoksydacyjne. Aktywność ta jest wyższa niż wielu znanych antyoksydantów roślinnych, takich jak α - tokoferol, β -karoten i kwas askorbinowy. Stąd w doniesieniach literaturowych często podkreśla się znaczącą rolę antocyjanów, jako fizjologicznych antyoksydantów, chroniących organizm przed rozwojem chorób degeneracyjnych związanych z uszkodzeniami tkanek, do których dochodzi w wyniku działania wolnych rodników. Uważa się, iż wiele prozdrowotnych właściwości antocyjanów wynika z ich zdolności do ochrony biomolekuł, takich jak DNA, białek strukturalnych i enzymatycznych, lipoprotein osoczowych oraz lipidów błonowych przed utlenieniem. Antyoksydacyjne działanie antocyjanów związane jest z ich zdolnością do zmiatania

wolnych rodników, co kończy łańcuch reakcji rodnikowych [5,9]. Właściwości antyoksydacyjne antocyjanów wynikają z ich budowy chemicznej, zwłaszcza obecności grup hydroksylowych w położeniu 3 i 4 pierścienia C, jak również w położeniu 3' i 4' pierścienia B (ryc. 1). Obecność grupy hydroksylowej przy pierścieniu C umożliwia antocyjanom chelatowanie jonów metali np. Cu, Fe, które są aktywnymi induktorami wolnych rodników [48]. Antyoksydacyjne działanie antocyjanów przejawia się podwyższeniem całkowitego potencjału antyoksydacyjnego w osoczu oraz zwiększeniem aktywności enzymów: katalazy, peroksydazy glutationowej i dysmutazy ponadtlenkowej [5,10,37].

Spożywanie ekstraktów zawierających antocyjany i duże ilości witaminy C ma szczególne znaczenie w antyoksydacyjnej ochronie organizmu dzięki temu, iż kwas askorbinowy chroni reszty aglikonowe barwników antocyjaninowych przed utlenieniem [27]. Antocyjany wykazują właściwości ochronne względem układu krążenia oraz samego mięśnia sercowego. Pozytywny wpływ antocyjanów na układ krążenia jest związany z ich właściwościami przeciwzapalnymi, zdolnością wzmacniania naczyń włosowatych oraz hamowaniem agregacji płytek krwi [38]. 3-O- β -glukopiranozyd cyanidyny, obecny m.in. w czerwonej kapuście, jeżynach i w kukurydzy, poprzez działanie antyoksydacyjne, chroni kardiomiocyty przed uszkodzeniem w przebiegu niedokrwienia i reperfuzji, zapobiegając peroksydacji lipidów błonowych [1,52]. Korzystne działanie proantocyjanidyn polega natomiast na ograniczaniu skutków niedokrwienia serca, w tym zmniejszaniu rozmiaru martwicy mięśnia sercowego, oraz obniżaniu ryzyka migotania komór i tachykardii poprzez bezpośrednią inaktywację reaktywnych form tlenu [7]. Antocyjany dzięki swoim właściwościom antyoksydacyjnym zmniejszają podatność LDL (low density lipoproteins; lipoproteiny o małej gęstości) na działanie czynników oksydacyjnych. Zaburzenie równowagi redox w osoczu jest przyczyną wzrostu stężenia zmodyfikowanej oksydacyjnie frakcji cholesterolu LDL (LDLox), która jest jednym z czynników uszkadzających śródbłonek naczyń. W wyniku wzrostu stężenia LDLox dochodzi do adhezji i chemotaksji monocytów, limfocytów i płytek krwi. W efekcie prowadzi to do akumulacji w ścianie naczyńia zaktywowanych komórek zapalnych, które pobudzają komórki mięśni gładkich oraz komórki śródbłonna do uwolnienia czynników zapalnych indukujących proces zapalny w obrębie ściany naczyńia, co stanowi pierwszy etap tworzenia blaszki miażdżycowej. Ochronna rola antocyjanów w procesie zapalnym polega na aktywacji syntezy prostacykliny (PGI_2) wytwarzanej w komórkach śródbłonna oraz na ich działaniu antyagregacyjnym. Dodatkowo antocyjany hamują utlenianie lipidów zmniejszając aktywność enzymów czynnych w ich metabolizmie oraz hamują odpowiedź immunologiczną na LDLox i ich wychwyty przez makrofagi [7,44]. Przeciwzapalne właściwości antocyjanów wynikają m.in. z tego, iż wykazują one zdolność do zmniejszania aktywności głównych enzymów uczestniczących w procesie zapalnym, takich jak np. cyklooksygenaza 2 (COX-2), przez co hamują wytwarzanie mediatorów zapalnych, w tym prozogennej prostaglandyny E_2 (PGE_2) [20,21]. Ponadto antocyjany zmniejszają adhezję i oddziaływanie leukocytów z komórkami śródbłonna naczyń poprzez inaktywację TNF- α (tumor necrosis factor; czynnik martwicy nowotworu) oraz hamowanie syntezy białka chemotaktycznego monocytów MCP-1 [6]. Barwniki antocyjaninowe

zmniejszają degranulację komórek tłuszczowych i regulują przepuszczalność naczyń włosowatych, co może mieć znaczenie w ograniczaniu miejscowego procesu zapalnego [20]. Poza tym antocyjany wykazują zdolność hamowania indukowanej formy syntezy tlenu azotu (iNOS), przez co zmniejszają syntezę i uwalnianie, aktywnego w procesach utlenienia, tlenu azotu (NO) [6]. Stosowanie diety bogatej w antocyjany wpływa pozytywnie na profil lipidowy osocza zmniejszając stężenie cholesterolu całkowitego, frakcji LDL oraz triglicerydów [41]. Antocyjany ograniczają tempo przyrostu masy tkanki tłuszczowej zmniejszając ekspresję enzymów odpowiedzialnych za syntezę kwasów tłuszczowych [58]. Wykazują też pozytywny wpływ na gospodarkę węglowodanową ustroju poprzez obniżanie podwyższonego stężenia glukozy we krwi oraz hamowanie wchłaniania cukrów w jelicie cienkim [53]. Związki te wpływają na przebieg cyklu komórkowego regulując proces apoptozy oraz chronią komórki mięśnia sercowego przed śmiercią indukowaną produktami ekspresji genów proapoptotycznych w przebiegu zmian niedokrwiennych. Antocyjany wykazują bowiem zdolność indukowania ekspresji antyapoptotycznego genu *Bcl-2* oraz hamowania aktywności proapoptotycznych genów *c-myc*, *p53*, w następstwie czego zwiększają zdolność komórek do przeżycia, co wykazano właśnie w przypadku kardiomiocytów [33]. Barwniki antocyjaninowe regulują szlaki przekazywania sygnału, ale mogą również wykazywać bezpośrednie protektoryjne działanie antyoksydacyjne poprzez inkorporację do cytosolu i błon komórkowych [36].

Antocyjany są obecne w wielu roślinach, w tym w owocach i warzywach. Zawartość barwników antocyjanowych jest duża zwłaszcza w owocach aronii, winogronach, wiśniach, porzeczkach, jeżynach, czy czarnym bzie (tab. 2). Stanowiąca popularny składnik pożywienia czerwona kapusta zawiera wiele acylowanych antocyjanów, które stosowane są powszechnie jako barwniki pokarmowe [11,52]. Uzyskanie stabilnej barwy przetwarzanych i przechowywanych produktów żywnościowych jest często problematyczne. W celu uniknięcia zmosowania syntetycznych barwników badania naukowe zmierzają w kierunku wykorzystywania naturalnych barwników w produktach żywnościowych. Antocyjany ze względu na intensywne zabarwienie oraz powszechne występowanie w roślinach są składnikiem doskonale nadającym się do wykorzystania w tym celu. Najczęściej stosowane są antocyjany z czerwonej kapusty, gdyż dzięki znacznej acylacji cząsteczek, wykazują największą odporność na zmiany pH, przez co zachowują aktywność biologiczną w stosunkowo szerokim zakresie pH, podczas gdy antocyjany pochodzące z innych roślin są stabilne tylko w środowisku kwaśnym, znacznie poniżej warunków fizjologicznych [39].

Dzięki antyoksydacyjnym właściwościom łatwo dostępne antocyjany zawarte w wielu popularnych owocach i warzywach mogą stanowić ważny składnik żywności zmniejszający ryzyko chorób układu krążenia, w patogenezę których zaangażowane są wolne rodniki oraz reaktywne formy tlenu i azotu [28,30].

PIŚMIENNICTWO

- [1] Amorini A.M., Lazzarino G., Galvano F., Fazzina G., Tavazzi B., Galvano G.: Cyanidin-3-O-beta-glucopyranoside protects myocardium and erythrocytes from oxygen radical-mediated damages. *Free Radic. Res.*, 2003; 37: 453–460
- [2] Antosiewicz I.: Żywność o określonych funkcjach prozdrowotnych – żywność funkcjonalna na tle doświadczeń japońskich. *Żywność, Żywnienie a Zdrowie*, 1997; 4: 346–352
- [3] Arai S.: Studies on functional foods in Japan – state of the art. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 1996; 60: 9–15
- [4] Babicz-Zielińska E., Zabrocki R.: Postawy konsumentów wobec prozdrowotnej wartości żywności. *Żywność, Nauka, Technologia, Jakość*, 2007; 6: 81–89
- [5] Bagchi D., Roy S., Patel V., He G., Khanna S., Ojha N., Phillips C., Ghosh S., Bagchi M., Sen C.K.: Safety and whole-body antioxidant potential of a novel anthocyanin-rich formulation of edible berries. *Mol. Cell. Biochem.*, 2006; 281: 197–209
- [6] Bagchi D., Sen C.K., Bagchi M., Atalay M.: Anti-angiogenic, antioxidant, and anti-carcinogenic properties of a novel anthocyanin-rich berry extract formula. *Biochemistry*, 2004; 69: 75–80
- [7] Bagchi D., Sen C.K., Ray S.D., Das D.K., Bagchi M., Preuss H.G., Yinson J.A.: Molecular mechanisms of cardioprotection by a novel grape seed proanthocyanidin extract. *Mutat. Res.*, 2003; 523–524: 87–97
- [8] Berner L.A., O'Donnell J.A.: Functional foods and health claims legislation: application to dairy foods. *Int. Dairy J.*, 1998; 8: 355–362
- [9] Blázovics A.: From free radicals to science of nutrition. *Orv. Hetil.*, 2009; 150: 53–63
- [10] Cao G., Russell R., Lischner N., Prior R.L.: Serum antioxidant capacity is increased by consumption of strawberries, spinach, red wine or vitamin C in elderly women. *J. Nutr.*, 1998; 128: 2383–2390
- [11] Castañeda-Ovando A., de Lourdes Pacheco-Hernández M.A., Páez-Hernández E., Rodríguez J.A., Galán-Vidal C.A.: Chemical studies of anthocyanins: a review. *Food Chem.*, 2009; 113: 859–871
- [12] Clifford M.N.: Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food Agric.*, 2000; 80: 1063–1072
- [13] Cooke D., Steward W.P., Gescher A.J., Marczylo T.: Anthocyanins from fruits and vegetables – does bright colour signal cancer chemopreventive activity? *Eur. J. Cancer*, 2005; 41: 1931–1940
- [14] Coppens P., da Silva M.F., Pettman S.: European regulations on nutraceuticals, dietary supplements and functional foods: a framework based on safety. *Toxicology*, 2006; 221: 59–74
- [15] Das S., Das D.K.: Resveratrol: a therapeutic promise for cardiovascular diseases. *Recent Pat. Cardiovasc. Drug Discov.*, 2007; 2: 133–138
- [16] De Lima A.A., Sussuchi E.M., De Giovanni W.F.: Electrochemical and antioxidant properties of anthocyanins and anthocyanidins. *Croatia Chem. Acta*, 2007; 80: 29–34
- [17] Devia B., Llabres G., Wouters J., Dupont L., Escribano-Bailon M.T., de Pascual-Teresa S., Angenot L., Tits M.: New 3-deoxyanthocyanidins from leaves of *Arrabidaea chica*. *Phytochem. Anal.*, 2002; 13: 114–119
- [18] Dreosti I.E.: Antioxidant polyphenols in tea, cocoa, and wine. *Nutrition*, 2000; 16: 692–694
- [19] Francis F.J.: Food colorants: anthocyanins. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1989; 28: 273–314
- [20] Garbacki N., Angenot L., Bassleer C., Damas J., Tits M.: Effects of prodelphinidins isolated from *Ribes nigrum* on chondrocyte metabolism and COX activity. *Naunyn Schmiedebergs Arch. Pharmacol.*, 2002; 365: 434–441
- [21] Garcia-Alonso M., Rimbach G., Rivas-Gonzalo J.C., De Pascual-Teresa S.: Antioxidant and cellular activities of anthocyanins and their corresponding vitisins A – studies in platelets, monocytes, and human endothelial cells. *J. Agric. Food Chem.*, 2004; 52: 3378–3384
- [22] Ghosh D., Konishi T.: Anthocyanins and anthocyanin-rich extracts: role in diabetes and eye function. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.*, 2007; 16: 200–208
- [23] Grajeta H.: Żywność funkcjonalna w profilaktyce chorób układu krążenia. *Adv. Clin. Exp. Med.*, 2004; 13: 503–510
- [24] Guesry P.R.: Impact of 'functional food'. *Forum Nutr.*, 2005; 57: 73–83
- [25] Hou D.X., Fujii M., Terahara N., Yoshimoto M.: Molecular mechanism behind the chemopreventive effects of anthocyanidins. *J. Biomed. Biotechnol.*, 2004; 5: 321–325
- [26] Jew S., AbuMweis S.S., Jones P.J.: Evolution of the human diet: linking our ancestral diet to modern functional foods as a means of chronic disease prevention. *J. Med. Food*, 2009; 12: 925–934

- [27] Kaack K., Austed T.: Interaction of vitamin C and flavonoids in elderberry (*Sambucus nigra L.*) during juice processing. *Plant Foods Hum. Nutr.*, 1998; 52: 187–198
- [28] Kaliora A.C., Dedoussis G.V., Schmidt H.: Dietary antioxidants in preventing atherogenesis. *Atherosclerosis*, 2006; 187: 1–17
- [29] Kalra E.K.: Nutraceutical - definition and introduction. *AAPS Pharm. Sci.*, 2003; 5: E25
- [30] Katsube N., Iwashita K., Tshushida T., Yamaki K., Kobori M.: Induction of apoptosis in cancer cells by Bilberry (*Yaccinium myrtillus*) and the anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, 2003; 51: 68–75
- [31] Kay C.D., Kris-Etherton P., West S.G.: Effects of antioxidant-rich foods on vascular reactivity: review of the clinical evidence. *Curr. Atheroscler. Rep.*, 2006; 8: 510–522
- [32] Kowalczyk E., Kopff A., Fijałkowski P., Kopff M., Niedworok J., Błaszczak J., Kędzióra J., Tyślerowicz P.: Effect of anthocyanins on selected biochemical parameters in rats exposed to cadmium. *Acta Biochem. Polon.*, 2003; 2: 543–548
- [33] Kowalczyk E., Krzesiński P., Kura M., Kopff M.: Antocyjany – barwni sprzymierzeńcy lekarza. *Wiad. Lek.*, 2004; 57: 679–681
- [34] Kritchevsky D., Chen C.S.: Phytosterols-health benefits and potential concerns: a review. *Nutr. Res.*, 2005; 25: 413–429
- [35] Lai P.K., Roy J.: Antimicrobial and chemopreventive properties of herbs and spices. *Curr. Med. Chem.*, 2004; 11:1451–1460
- [36] Lin L.C., Kuo Y.C., Chou C.J.: Immunomodulatory proanthocyanidins from *Ecdysathera utilis*. *J. Nat. Prod.*, 2002; 65: 505–508
- [37] Mazza G., Kay C.D., Cottrell T., Holub B.J.: Absorption of anthocyanins from blueberries and serum antioxidant status in human subjects. *J. Agric. Food Chem.*, 2002; 50: 7731–7737
- [38] Mazza G.J.: Anthocyanins and heart health. *Ann. Ist. Super. Sanita.*, 2007; 43: 369–374
- [39] McDougall G.J., Fyffe S., Dobson P., Stewart D.: Anthocyanins from red cabbage-stability to simulated gastrointestinal digestion. *Phytochem.*, 2007; 68: 1285–1294
- [40] Namdeo A.G.: Plant cell elicitation for production of secondary metabolites: a review. *Pharmacognosy Rev.*, 2007; 1: 69–79
- [41] Noonan W.P., Noonan C.: Legal requirements for „functional foods” claims. *Toxicol. Lett.*, 2004; 150: 19–24
- [42] Olędzka R.: Nutraceutyki, Żywność Funkcjonalna – Rola i Bezpieczeństwo Stosowania. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2007; 40: 1–8
- [43] Posmyk M.M., Kontek R., Janas K.M.: Effect of anthocyanin-rich red cabbage extract on cytological injury induced by copper stress in plant and animal tissues. *Environ. Prot. Nat. Source*, 2007; 33: 50–55
- [44] Reed J.: Cranberry flavonoids atherosclerosis and cardiovascular health. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2002; 42: 301–316
- [45] Samy R.P., Gopalakrishnakone P.: Therapeutic potential of plant as anti-microbials for drug discovery. *Evid. Based Complement Alternat. Med.*, 2010; 7: 283–294
- [46] Scalbert A., Williamson G.: Dietary intake and bioavailability of polyphenols. *J. Nutr.*, 2000; 130: 2073S–2085S
- [47] Scientific Concepts of Functional Foods in Europe (1999) Consensus Document. *Br. J. Nutr.* 2000; 81: S1–S27
- [48] Seeram N.P., Nair M.G.: Inhibition of lipid peroxidation and structure-activity-related studies of the dietary constituents anthocyanins, anthocyanidins, and catechins. *J. Agric. Food Chem.*, 2002; 50: 5308–5312
- [49] Shiono M., Matsugaki N., Takeda K.: Structure of the blue cornflower pigment. *Nature*, 2005; 436: 791
- [50] Stańczak A., Ochocki Z.: Żywność funkcjonalna i nutraceutyki. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2003; 36: 185–201
- [51] Świderski F., Kolanowski W.: Żywność funkcjonalna i dietetyczna, PWN Warszawa, 2003
- [52] Toufektsian M.C., de de Lorgeril M., Nagy N., Salen P., Donati M.B., Giordano L., Mock H.P., Peterek S., Matros A., Petroni K., Pilu R., Rotilio D., Tonelli C., de Leiris J., Boucher F., Martin C.: Chronic dietary intake of plant-derived anthocyanins protects the rat heart against ischemia-reperfusion injury. *J. Nutr.*, 2008; 138: 747–752
- [53] Valcheva-Kuzmanova S.V., Belcheva A.: Current knowledge of Aronia melanocarpa as a medicinal plant. *Folia Med. (Plovdiv)*, 2006; 48: 11–17
- [54] Wang L.S., Stoner G.D.: Anthocyanins and their role in cancer prevention. *Cancer Lett.*, 2008; 269: 281–290
- [55] Wang Y., Chang C.F., Chou J., Chen H.L., Deng X., Harvey B.K., Cadet J.L., Bickford P.C.: Dietary supplementation with blueberries, spinach, or spirulina reduces ischemic brain damage. *Exp Neurol.*, 2005; 193: 75–84
- [56] Watanabe S., Melby M., Aiba N.: Food safety and food labeling from the viewpoint of the consumers. *Asia Pac. J. Clin. Nutr.*, 2009; 18: 532–537
- [57] Weinreb O., Mandel S., Amit T., Youdim M.B.: Neurological mechanisms of green tea polyphenols in Alzheimer’s and Parkinson’s diseases. *J. Nutr. Biochem.*, 2004; 15: 506–516
- [58] Wojciszewska D., Wilczek A.: Związki fenolowe pochodzenia roślinnego. *Nauka i Technika*, 2006; 6: 6–12
- [59] Yang Y.: Scientific substantiation of functional food health claims in China. *J. Nutr.*, 2008; 138: 1199S–1205S
- [60] Zeisel S.H.: Regulation of „Nutraceuticals”. *Science*, 1999; 285: 1853–1855

Autorka deklaruje brak potencjalnych konfliktów interesów.