

# ANTOCYJANY – POLIFENOLE O SZCZEGÓLNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH

**Urszula Szymanowska**

Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Katedra Biochemii i Chemii Żywności

## **Streszczenie:**

Antocyjany są naturalnymi barwnikami roślinnymi należącymi do grupy flawonoidów. W stanie naturalnym występują w postaci glikozydów, czyli połączeń z cukrami. Nadają roślinom barwy od czerwonej aż po niebieską, gromadzą się w powierzchniowych warstwach tkanek roślinnych, nadając im intensywny kolor, chroniąc jednocześnie przed szkodliwym działaniem promieniowania ultrafioletowego. Ich źródłem w diecie człowieka są przede wszystkim warzywa i owoce kolorowe. W przemyśle spożywczym są stosowane jako naturalne barwniki żywności. Liczne badania wskazują, że antocyjany mogą wywierać korzystny wpływ na zdrowie człowieka. Wynika to przede wszystkim z ich właściwości przeciwutleniających. Jak dowodzą badania antocyjany wykazują działanie przeciwmiażdżycowe, przeciwzapalne, przeciwalergiczne, a nawet przeciwnowotworowe. Spożywanie surowców bogatych w tę grupę związków może korzystnie oddziaływać na wzrok i układ sercowo-naczyniowy.

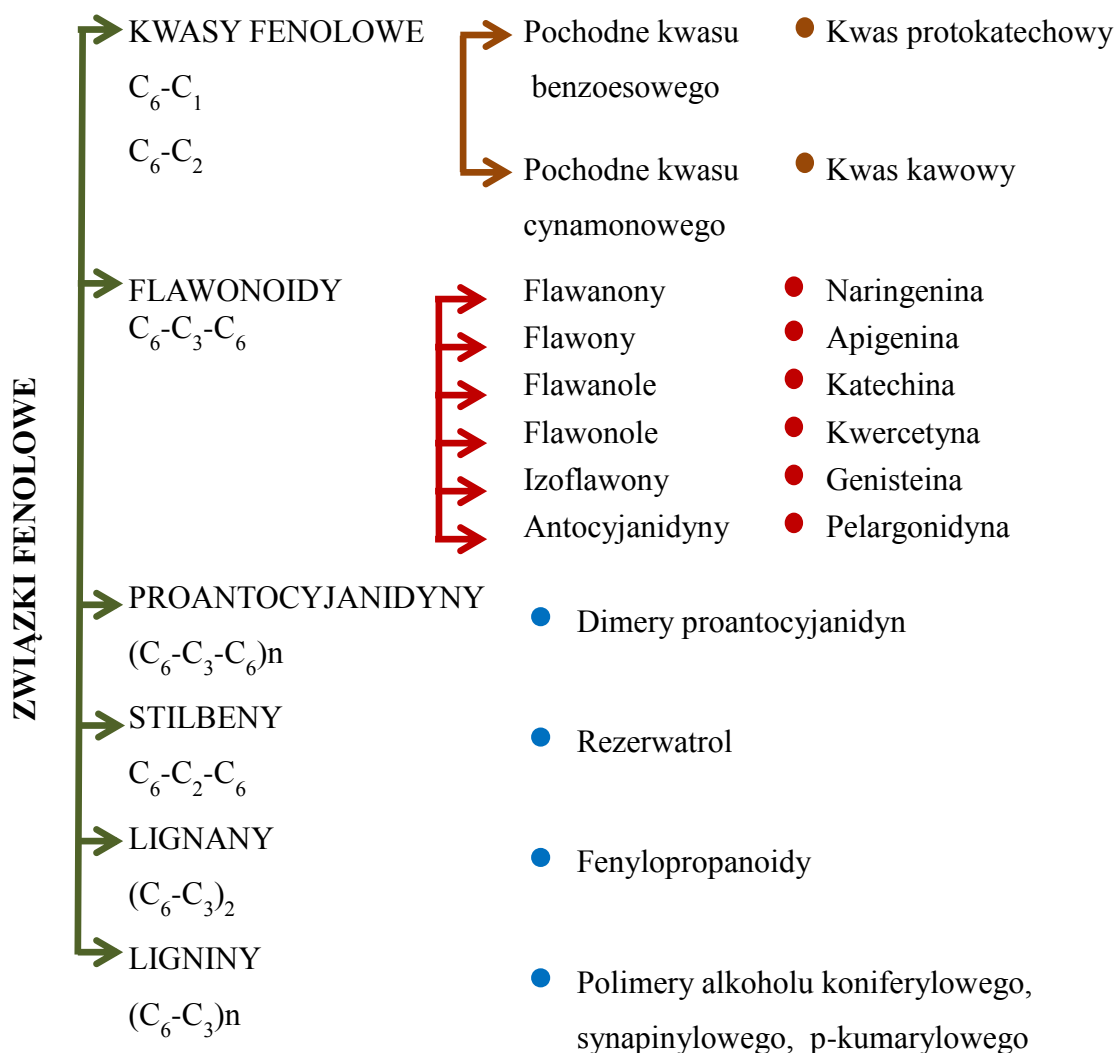
## **Wprowadzenie**

Związki fitochemiczne stanowią dużą grupę składników zawartych w roślinach, które nie pełnią funkcji odżywczej, ale odgrywają znaczącą rolę w regulacji procesów metabolicznych w organizmie człowieka, przez co wykazują różnokierunkowe działanie prozdrowotne i prewencyjne w stosunku do wielu chorób.

Bioaktywne składniki roślinne podzielono na kilka głównych grup, wśród których wyróżniamy: karotenoidy, związki fenolowe, glukozydylany, saponiny, siarczki, sterole roślinne, fitoestrogeny, monoterpiny oraz inhibitory proteaz [Schreiner, 2005].

Główną grupą związków biologicznie czynnych zawartych w owocach, warzywach i ziołach są związki fenolowe. Związki fenolowe to roślinne metabolity wtórne o zróżnicowanej strukturze, masie cząsteczkowej, właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych [Jeszka i wsp., 2010]

Ze względu na strukturę podstawowego szkieletu węglowego roślinne związki fenolowe podzielono na 6 głównych grup (Rys. 1) [Vacek i wsp., 2010]:

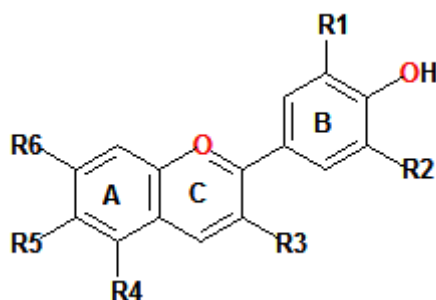


Rys. 1. Podział związków fenolowych

### Ogólna charakterystyka antocyjanów

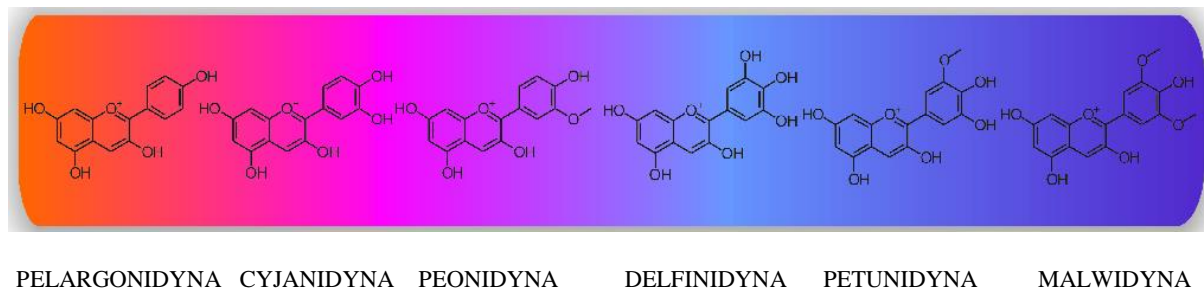
Nazwa antocyjany pochodzi z języka greckiego i oznacza dwa słowa: (*anthos* – kwiat, *kyanos* – niebieski). Antocyjany to grupa barwników rozpuszczalnych w wodzie i roztworach alkoholowych, które nadają barwę różnym częściom roślin: czerwoną, różową, niebieską, fioletową. Do tej pory rozpoznano i opisano ponad 500 antocyjanów. Są bardzo powszechne w świecie roślin – nie ma ich jedynie w grzybach i glonach. Barwniki te występują w płatkach korony kwiatowej (maki, malwy, hibiskus, owoce wiśni, bzu czarnego), w liściach przykwiatowych (poinsecja), liściach (kapusta czerwona), pędach (rabarbar), a nawet korzeniach (rzodkiewka) i cebulach (czerwona cebula) [Stołowska, Kłobus, 2010]. W większości przypadków antocyjany gromadzą się w epidermie (skórce), a ich zawartość

zwiększa się wraz ze wzrostem rośliny. Występują najczęściej w postaci glikozydów, czyli połączeń z cukrami prostymi (glukozą, galaktozą, ramnozą, ksylozą, arabinozą). Reszty cukrowe są przyłączane w postaci mono-, di- i trisacharydów, a dodatkowo mogą być acylowane, czyli posiadać podstawiony kwas organiczny, najczęściej cynamonowy, kawowy lub ferulowy albo też octowy, jabłkowy, bursztynowy lub malonowy [Horbowicz i wsp., 2008; Piątkowska i wsp., 2011].



Rys.2. Jon flawyliowy - podstawowa struktura antocyjanin

Nazwy najbardziej znanych aglikonów antocyjanów pochodzą od roślin, w których zostały zidentyfikowane: pelargonidyna, cyjanidyna, delfinidyna, malwidyna, petunidyna i peonidyna (Rys. 2.) [Clifford, 2000]. Najczęściej występującym w owocach antocyjanem jest cyjanidyno-3-glukozyd. Generalnie najbardziej rozpowszechnione są pochodne cyjanidyny, następnie pelargonidyny, peonidyny i delfinidyny. Barwy, które antocyjany nadają roślinom, zależą od pH płynu komórkowego oraz ich formy chemicznej. W środowisku kwasowym przyjmują zazwyczaj barwę czerwoną, a w alkalicznym – niebieską. Barwa roślin zależy również od rodzaju zawartych antocyjanów, od ich połączeń z metalami, a także obecności innych barwników roślinnych (żółtych flawonów i pomarańczowych karotenoidów) [Bołonkowskai wsp., 2011].



Rys. 3. Najbardziej znane antocyjanidyny

Zawartość antocyjanów w produktach żywnościowych może mieć zasadnicze znaczenie dla technologów żywności, ze względu na zmiany jakim podlegają podczas procesów technologicznych, jak również dla lekarzy czy farmaceutów, ze względu na wpływ jaki mogą wywierać na zdrowie człowieka [Shipp, Abdel-Aal, 2010].

Biosynteza tkankowa antocyjanów stanowi element szlaku biosyntezy flawonoidów – układ C6-C3 wywodzi się od aminokwasów aromatycznych, a bezpośrednio od kwasu cynamonowego, natomiast pierścień fenyłowy B powstaje z aktywnego octanu, włączanego na drodze poliketydowej. Bardzo prawdopodobne, że wzmożona synteza tych barwników stanowi zasadniczy element odpowiedzi rośliny na stresy abiotyczne i biotyczne. Syntezę antocyjanów stymuluje m.in. niska temperatura, niedobór światła, niedobór azotu lub fosforu, jak również hormony roślinne, np. kwas abscysynowy, etylen [ Delgado-Vergas i wsp., 2000].

Antocyjany to związki stosunkowo mało stabilne i łatwo ulegają degradacji, zwłaszcza podczas termicznego przetwarzania żywności. Podczas ogrzewania następuje hydroliza wiązania glikozydowego i powstają niestabilne aglikony, lub też z barwników powstają bezbarwne chalkony łatwo ulegające polimeryzacji i brunatnieniu [Ścibisz i wsp., 2010].

### **Biodostępność i metabolizm antocyjanów**

Dane literaturowe wskazują, że antocyjany są słabiej niż inne flawonoidy absorbowane z przewodu pokarmowego. Jednak najnowsze badania potwierdzają, że antocyjany mogą być adsorbowane w postaci glikozydów, nie zaś jak podawano wcześniej dopiero po uprzedniej hydrolizie przez mikroflorę jelitową. Sugeruje się również, że w transporcie glikozydów antocyjanów przez ścianę jelita mogą brać udział przenośniki glukozy zależne od jonów  $\text{Na}^+$ , a być może również bilitranslokaza – transporter błonowy anionów organicznych obecny w komórkach błony śluzowej żołądka [McGhi, Walton, 2007]. Obecność mono-, di- i triglikozydów cyjanidyny, peonidyny i delfinidyny zarówno we krwi, jak i w moczu może być potwierdzeniem tej hipotezy. Metabolizm antocyjanów prowadzi głównie do powstania pochodnych glukuronidowanych i metylowanych oraz w mniejszym stopniu sulfonowanych pod wpływem enzymów obecnych w jelicie cienkim, wątrobie i nerkach – transferazy UDP-glukuronowej, dehydrogenazy UDP-glukozowej czy katechol-O-metylotransferazy. Różne stężenia antocyjanów i ich metabolitów w moczu oznaczone w różnych badaniach sugerują, że wchłanianie antocyjanów zależy od struktury chemicznej związku, rodzaju i ilości podstawionych reszt cukrowych oraz rodzaju acylacji [de Pascual-Teresa, Sanchez-Ballesta, 2008].

## **Aktywność biologiczna antocyjanów**

Większość badań skupia się na właściwościach przeciwrodnikowych barwników antocyjanowych oraz ich korzystnym oddziaływaniu na układ sercowo-naczyniowy. Liczne doniesienia potwierdzają, że dieta bogata w antocyjany może mieć duże znaczenie w profilaktyce wielu chorób cywilizacyjnych [Kowalczyk i wsp., 2004].

Podobnie jak inne związki polifenolowe antocyjany wykazują działanie przeciwutleniające, czyli mają zdolność do neutralizowania wolnych rodników – atomów lub cząsteczek posiadających na ostatniej powłoce elektronowej niesparowany elektron. Aktywność przeciwrodnikową antocyjanów zwiększa ilość grup hydroksylowych w pierścieniu B oraz acylowanie reszt cukrowych kwasami fenolowymi. Dodatkowo barwniki antocyjaninowe dzięki obecności grup hydroksylowych w pierścieniu C wykazują zdolność do chelatowania jonów metali, m.in. żelaza i miedzi. Niezwykle istotną cechą jest także hamowanie peroksydacji lipidów czy samoutleniania kwasów tłuszczowych. Liczne badania dowodzą, że antocyjany mają znacznie wyższy potencjał przeciwutleniający niż najbardziej znane, referencyjne antyoksydanty, np. witamina E,  $\beta$ -karoten czy witamina C [Lila, 2004; Miguel, 2011].

Pozytywny wpływ antocyjanów na układ sercowo-naczyniowy związany jest z ich działaniem przeciwzapalnym, zdolnością do wzmacniania naczyń krwionośnych czy hamowaniem agregacji płytek krwi. Poprzez neutralizację wolnych rodników ograniczają tworzenie blaszek miażdżycowych w tętnicach [Gross, 2004]. Barwniki antocyjanowe wykazują działanie przeciwzapalne dzięki zdolności do inhibitowania głównych enzymów indukowanych w procesie zapalnym, tj. cyklooksygenazy 2 (COX-2) i lipooksygenazy. W ten sposób nie dochodzi do syntezy mediatorów zapalenia, m.in. prostaglandyny E. Flawonoidy i ich pochodne wykazują działanie przeciwzakrzepowe, zwiększając uwalnianie tlenku azotu i prostacykliny, oraz hamując powstawanie tromboksanu A i prostaglandyn, które wykazują działanie pro agregacyjne [Tapas, 2008; Saluk-Juszczak, 2010].

Badania ostatnich lat wykazują, że dieta bogata w antocyjany korzystnie wpływa na profil lipidowy osocza (zmniejsza się ilość cholesterolu, trójglicerydów i frakcji LDL) oraz na gospodarkę węglowodanową ustroju poprzez obniżanie podwyższonego stężenia glukozy we krwi oraz hamowanie wchłaniania cukrów w jelicie cienkim, co może zapobiegać otyłości i cukrzycy [Majewska, Czczot, 2009]. Antocyjany wykazują też właściwości protekcyjne wobec hepatocytów w wirusowym zapaleniu wątroby typu A i B, w ten sposób zmniejszając skutki uboczne procesu zapalnego, jak również łagodzą objawy przewlekłego zapalenia

trzustki (ból, nudności, wymioty), co potwierdziły analizy mikroskopowe tego narządu [Miguel, 2011].

Antocyjanozydy obecne m.in. w borówkach, czarnych jagodach, truskawkach i wiśniach mogą przyczyniać się do zmniejszenia zapadalności na zwyrodnienie plamki związane z wiekiem (AMD) i poprawy ostrości wzroku. Barwniki antocyjanowe wpływają na poprawę widzenia po zmierzchu i adaptację do ciemności, co jest prawdopodobnie związane ze wzrostem stopnia regeneracji rodopsyny [Ghosh, Konishi, 2007]. Poza tym wykazano, że te chronią siatkówkę przed uszkodzeniami poprzez modyfikowanie aktywności niektórych enzymów oraz ograniczają rozwój jaskru poprzez stabilizację kolagenu w siateczce beleczkowania [Wolski i wsp., 2007].

Coraz większe zainteresowanie badaczy skupia się na możliwości zastosowania antocyjanów w prewencji oraz leczeniu różnego typu nowotworów. Badania *in vitro* prowadzone na różnych nowotworowych liniach komórkowych dowodzą, że antocyjany wykazują aktywność antyproliferacyjną. Podziały komórkowe są hamowane na różnych etapach cyklu komórkowego albo przez oddziaływanie na białka regulatorowe albo przez blokowanie enzymów z grupy kinaz odpowiedzialnych za przejście komórek z fazy G1 (fazy poprzedzającej syntezę DNA) do S (faza syntezy DNA) [Hou i wsp., 2004a; Olejnik, 2009; Roobha i wp., 2011]. Wykazano również, że barwniki antocyjanowe mogą indukować apoptozę (programowaną śmierć komórki). W wyniku działania tych związków na komórki nowotworowe następuje zaburzenie potencjału błonowego mitochondriów, aktywacja kaskady kaspaz i białek z rodziny Bcl-2 (nazwa od linii komórkowej *B cell leukemia/lymphoma-2*), co w konsekwencji prowadzi do śmierci komórki [Hou i wsp., 2004b]. Działanie antykancerogenne antocyjanów wykazano m.in. w stosunku do linii komórek białaczkowych [Feng i wsp., 2007] czy nowotworowych jelita grubego. W przypadku tych ostatnich istnieje ścisły związek między procesem karcynogenezy a toczącym się w obrębie danej tkanki stanem zapalnym, za który odpowiada m.in. COX-2 [Olejnik, 2009]. Syntetyzowane przez COX-2 prostagladyny odgrywają ważną rolę w patogenezie nowotworów ze względu na ich wpływ na proliferację komórek, komórkową adhezję, działanie immunosupresyjne zmniejszające szanse na rozpoznanie i eliminację komórek nieprawidłowych, ograniczenie częstości występowania apoptozy i końcowego różnicowania komórek, co sprzyja podziałom komórek zmienionych oraz nabywaniu i utrwalaniu nowych mutacji. Na uwagę zasługuje przede wszystkim fakt, że antocyjany działają proapoptotycznie jedynie na komórki nowotworowe, nie wykazując takiego wpływu na komórki zdrowe [Kowalczyk i wsp., 2004; Hou i wsp., 2004b].

## Podsumowanie

Antocyjany, będące najliczniejszą w przyrodzie grupą barwników rozpuszczalnych w wodzie, wykazują korzystny wpływ na zdrowie człowieka. Może to być działanie lecznicze jak i prewencyjne w stosunku do wielu chorób cywilizacyjnych, m.in. miażdżycy, cukrzycy, nadciśnienia, chorób serca, stanów zapalnych, a nawet nowotworów. Efekty prozdrowotne antocyjanów obejmują także aktywność przeciwzapalną, przeciwwirusową, antyproliferacyjną, anty-mutageną, antybakteryjną, antyalergiczną czy zapobieganie cukrzycy. Działania to wynikają przede wszystkim ze zdolności tych związków do neutralizowania wolnych rodników lub hamowania aktywności niektórych enzymów. Z tego względu celowe wydaje się zwiększenie udziału w diecie owoców i warzyw bogatych w antocyjany.

## Literatura

1. Bołonkowska O, Pietrosiuk A, Sykłowska-Baranek K: Roślinne związki barwne ich właściwości biologiczne oraz możliwości wytwarzania w kulturach in vitro. Biul. Wydz. Farm. WUM, 2011, 1, 1-27
2. Clifford MN: Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. J Sci Food Agric, 2000, 80:1063-1072
3. Delgado-Vargas F, Jiménez AR, Paredes-López O: Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2000, 40(3):173–289
4. Feng R, Ni HM, Wang SY, Tourkova IL, Shurin MR, Harada H, Yin XM: Cyanidin-3-rutinoside, a Natural Polyphenol Antioxidant, Selectively Kills Leukemic Cells by Induction of Oxidative Stress. THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY 2007, 282 (18), 13468–13476
5. Ghosh D, Konishi T: Anthocyanins and anthocyanin-rich extracts: role in diabetes and eye function. Asia Pac J Clin Nutr, 2007, 16 (2):200-208
6. Gross M: Flavonoids and Cardiovascular Disease. Pharmaceutical Biology, 2004, Vol. 42, Supplement, pp. 21–35
7. Horbowicz M, Kosson R, Grzesiuk A, Dąbski H: Anthocyanins of fruits and vegetables - their occurrence, analysis and role in human nutrition. Vegetable Crops Research Bulletin, 2008, 68, 5-22
8. Hou DX, Kai K, Li JJ, et al. Anthocyanidins inhibit activator protein 1 activity and cell transformation: structure-activity relationship and molecular mechanisms. Carcinogenesis. 2004a; 25(1): 29–36
9. Hou DX, Fujii M, Terahara N, Yoshimoto M: Molecular mechanisms behind the chemopreventive effects of anthocyanidins. Journal of Biomedicine and Biotechnology, 2004b: 5, 321–325
10. Jeszka M., Flaczek E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K.: Związki fenolowe – charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. Nauka Przyroda Technologie. 2, 1-10, 2010
11. Konczak I, Zhang W - editors: Anthocyanins—More Than Nature's Colour. Journal of Biomedicine and Biotechnology. Special number.

12. Kowalczyk E, Krzesiński P, Kura M, Kopff M: Antocyjaniny – barwni sprzymierzeńcy lekarza. *Wiadomości Lekarskie*, 2004, LVII, 11–12
13. Lila M.A. Anthocyanins and human health: An in vitro investigative approach. *J. Biomed. Biotechnol.* 2004, 5: 306 – 313
14. Majewska M, Czeczot H: Flawonoidy w profilaktyce i terapii. *Farm Pol*, 2009, 65(5): 369-377
15. Makowska-Wąs J, Janeczko Z: Biodostępność polifenoli roślinnych. *Postępy Fitoterapii* 3/2004, 126-137
16. McGhi TK, Walton MC: The bioavailability and absorption of anthocyanins: Towards a better understanding. *Mol. Nutr. Food Res.* 2007, 51, 702 – 713
17. Miguel MG: Anthocyanins: Antioxidant and/or anti-inflammatory activities. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 01 (06), 2011, 07-15
18. Olejnik A, Tomczyk J, Kowalska K, Grajek W: Antocyjany w chemoprewencji nowotworu jelita grubego. *Postępy Fitoterapii* 3/2009, s. 180-188
19. de Pascual-Teresa S, Sanchez-Ballesta M, T: Anthocyanins from plant to health. *Phytochem Rev* (2008) 7:281–299
20. Piątkowska E, Kopec A, Leszczyńska T: Antocyjany – charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 2011, 4 (77), 24 – 35
21. Roobha, JJ, Saravanakumar M, Aravindhan KM, Suganya devi J: In vitro evaluation of anticancer property of anthocyanin extract from *Musa acuminata* bract. *Research in Pharmacy* 2011, 1(4) : 17-21
22. Saluk-Juszczak J.: Antocyjany jako składnik żywności funkcjonalnej stosowanej w profilaktyce chorób układu krążenia. *Postępy Hig Med. Dośw*, 64, 451-458, 2010
23. Shipp J, Abdel-Aal ESM: Food Applications and Physiological Effects of Anthocyanins as Functional Food Ingredients. *The Open Food Science Journal*, 2010, 4, 7-22
24. Stołowska M, Kłobus G: Charakterystyka flawonoidów i ich rola w kosmetyce i terapii. *Postępy Kosmetologii* vol. 1/1, 2010, 8-12
25. Schreiner M: Vegetable crop management strategies to increase the quantity of phytochemicals. *Eur J Nutr*, 44, 85-94, 2005
26. Ścibisz I, Kalisz S, Mitek M: Termiczna degradacja antocyjanów owoców borówki wysokiej. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 2010, 5 (72), 56 – 66
27. Tapas AR, Sakarkar DM, Kakde RB: Flavonoids as Nutraceuticals: A Review. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 2008, 7 (3): 1089-1099
28. Vacek j, Ulrichowá J, Klejdus B, Šlimánek V: Analytical methods and strategies in study of plant polyphenols in clinical samples. *Analytical Methods*, 2010, 2, 604-813.
29. Wolski T, Kalisz O, Gerkowicz M, Smorawski M: Rola i znaczenie antyoksydantów w medycynie ze szczególnym uwzględnieniem chorób oczu. *Postępy Fitoterapii* 2/2007, 82-90