

Halina Kozłowska

## ZWIĄZKI BIOLOGICZNIE CZYNNNE W ŻYWNOSCI POCHODZENIA ROŚLINNEGO

Związki biologicznie czynne pochodzenia roślinnego stanowią bardzo liczną grupę substancji o nie zawsze zdefiniowanej strukturze chemicznej. Biorąc pod uwagę właściwości tych związków można je podzielić na dwie grupy, o pozytywnym i negatywnym oddziaływaniu na organizm ludzi i zwierząt. Obie te grupy budzą dziś szczególne zainteresowanie ponieważ stale są odkrywane ich nowe ciekawe z punktu widzenia zdrowia człowieka właściwości. Większość tych związków określana jest mianem wtórnych metabolitów. Występują one w żywności pochodzenia roślinnego w małych ilościach i nie są zaliczane do substancji dostarczających organizmowi składników odżywczych. Stąd wywodzi się ich nazwa - naturalne substancje nieodżywcze (NSN).

NSN w roślinie pełnią bardzo ważną funkcję. Tworzą one mechanizm obronny skierowany przeciw czynnikom zagrażającym przetrwaniu gatunku w niesprzyjających dla niego warunkach zewnętrznych. Zwykle ilość tych związków jest większa na skutek wzmożonej syntezy w wyniku np. mechanicznego uszkodzenia lub obrony przed nadmiernym napromieniowaniem. Oprócz czynników zewnętrznych duży wpływ na gromadzenie się tych związków ma odmiana w obrębie gatunku. Wyhodowanie odmian o wyraźnie obniżonej zawartości związków o negatywnych właściwościach jest dużym osiągnięciem genetyków roślin. Rodzaj związków wytwarzanych przez rośliny jest zwykle charakterystyczny dla danego gatunku np. inne związki gromadzą nasiona roślin strączkowych a inne warzywa z rodziny krzyżowych.

Dotąd największe zainteresowanie i najwięcej prac poświęcono poznaniu związków o właściwościach negatywnych, określanych mianem związków przeciwyżywieniowych. Obecne są one w nasionach wysokobiałkowych (nasiona strączkowe), stanowiących w niektórych regionach świata podstawowe źródło białka, oraz w nasionach roślin oleistych i warzywach. Zainteresowanie tymi związkami, szczególnie ostatnio wyraźnie wzrasta ze względu na duży postęp w analityce pozwalający bardziej precyzyjnie określać strukturę chemiczną oraz właściwości biologiczne. Odkrywane ostatnio nowe właściwości bioaktywnych związków pozwoliły w wielu przypadkach na zmianę ich kwalifikacji z negatywnej na pozytywną. Innym czynnikiem wzmagającym zainteresowanie jest stopniowa zmiana modelu żywienia polegająca na ograniczeniu spożycia mięsa na rzecz zwiększonego spożycia produktów pochodzenia roślinnego. Przykładem może być społeczeństwo Wielkiej Brytanii gdzie w ciągu ostatnich 6. lat ilość wegetarian wzrosła 8-krotnie stanowiąc dziś ok. 10% populacji ludzi dorosłych. Ponadto 10% ludności rezygnuje z jedzenia mięsa czerwonego ze względu na obecność w nim

cholesterolu i nasyconych kw. tłuszczowych a 25-30% ogranicza spożycie na rzecz zwiększenia konsumpcji warzyw i owoców. Oznacza to, że co drugi Brytyjczyk zmienił swój sposób odżywiania się na przestrzeni kilku ostatnich lat.

Obok zwiększania się w diecie człowieka żywności pochodzenia roślinnego obserwuje się także modyfikację lub wprowadzanie całkowicie nowych metod przygotowywania posiłków. Dotyczy to przede wszystkim zwiększenia udziału w posiłkach warzyw spożywanych na surowo, skrócenie czasu obróbki termicznej czy większego udziału w diecie żywności gotowej mrożonej itd.

Wymienione wyżej zmiany w sposobie odżywiania się przewidywane także u nas wymagają bardzo uważnego przyjrzenia się co powszechnie spożywana żywność, głównie pochodzenia roślinnego, zawiera w swoim składzie. Chodzi tu nie o skład podstawowy, który jest dość dobrze poznany, ale o analizę związków biologicznie aktywnych o szkodliwym oddziaływaniu na organizm oraz których spożycie może być zalecane.

Wśród związków bioaktywnych poczesne miejsce zajmują inhibitory proteaz (IP) a szczególnie inhibitory trypsyny (IT). O dużym zainteresowaniu tymi związkami może świadczyć fakt, że w ostatnim 10-leciu ukazało się na ten temat bardzo dużo prac, szczególnie poświęconych ich termostabilności. W świecie roślinnym występują dwa rodzaje IP. Jedne z nich należą do rodziny inhibitorów Kunitza (KI), drugie do rodziny Bowmana - Birka (BBI). Różnią się one długością łańcucha polipeptydowego a więc masą cząsteczkową (KI - 21.000 daltonów, BBI - 8.000), sekwencją aminokwasów w cząsteczce oraz ilością wiązań dwusiarczkowych, które decydują o termostabilności tych związków.

KI obok trypsyny także, aczkolwiek słabo, inhibują chymotrypsynę. BBI posiadają dwa niezależne centra aktywne i w odróżnieniu od KI są odporne na oddziaływanie temperatury i enzymów soku żołądkowego. Takiej odporności BBI nie wykazuje w postaci czystej, w której są mniej stabilne od KI. Ustalono, że IT tracą w 90% swą aktywność podczas autoklawowania w czasie 15-20 minut lub przez 30-60 minut podczas gotowania. Badając aktywność IT soi stwierdzono, że ich 50% inaktywacja zapobiega hipertrofii trzustki.

Mając na uwadze łatwość inaktywacji IT aktualnie zauważa się nowy kierunek w hodowli soi. Zamiast dążenia do obniżania ich zawartości (aktywności) na drodze genetycznej zamierza się nawet zwiększyć ich ilość. Zwiększając obecność IT w nasionach podnosi się zawartość deficytowych aminokwasów siarkowych.

Spożycie roślin strączkowych bogatych w IT jest w Polsce bardzo małe i wynosi ok. 1 kg/osobę/rok podczas gdy w USA jest ono 3-krotnie większe i wynosi 3 kg/osobę/rok a w Indiach 18-krotnie wynosząc 18 kg/osobę/rok.

Duże zainteresowanie obok IT budzą hemaglutyniny - lektyny. Są to glikoproteiny o masie cząsteczkowej zazwyczaj od 34-38.000 daltonów, składające się zwykle z kilku podjednostek. Np. groch zawiera dwie - jedną ciężką (M.cz. 18.000) i lekką (M.cz. 10.000). Lektyny wykazują powinowactwo do wchodzenia w reakcję ze składnikami ścian komórkowych czerwonych ciałek krwi. Jedna cząsteczka lektyn wiąże dwie cząsteczki erytrocytów co jest wykorzystywane w ich analizie.

Stwierdzono duże zróżnicowanie aktywności tych związków w stosunku do różnych gatunków zwierząt. Zauważono także zdolność reagowania lektyn z komórkami ścian jelit, co prowadzić może do ich uszkodzenia. Lektyny są bardzo odporne na działanie soków trawiennych. Powoduje to, że przechodzą one przez cały przewód pokarmowy w stanie nienaruszonym i mogą go uszkadzać poprzez zakłócanie procesów wchłaniania składników

odżywczych. Obniżenie strawności powoduje zwiększenie substratu dla bakterii, co jest przyczyną namnażania się, szczególnie bakterii *E. coli*.

Związki fitynowe - inozytol zestyfikowany z sześcioma grupami fosforanowymi znany pod nazwą kwasu fitynowego lub fityny. Związki te pełnią w roślinie funkcję wewnątrzkomórkowego magazynu fosforu i innych pierwiastków ważnych w rozwoju i kiełkowaniu nasion. Największą zawartość fityn stwierdza się w nasionach w stadium pełnej dojrzałości. W literaturze spotyka się szereg prac dowodzących szkodliwości tych związków jako składnika diety z uwagi na ich ingerencję w gospodarkę pierwiastkami metalicznymi oraz zmniejszenie podatności białka na działanie enzymów proteolitycznych i amylolitycznych poprzez tworzenie kompleksów fityna-białko i fityna-skrobia. Zdolność fityn do wchodzenia w reakcje z tymi składnikami zależy od ilości reszt kwasu fosforowego wbudowanego w cząsteczkę inozytolu. Wraz z redukcją tych reszt zmniejsza się aktywność fosforanów inozytolu. Ponieważ wiązanie estrowe kwasu fosforowego z inozytolem jest dość trwałe, procesy termiczne powodują jedynie częściową degradację tego związku. Jak dotychczas, najbardziej skutecznymi metodami degradacji fityn do niższych estrów i inozytolu, które spełniają szereg niezbędnych funkcji w organizmie (między innymi przekazywanie informacji wewnątrzkomórkowej) jest kiełkowanie nasion i sterowana hydroliza enzymatyczna.

Poglądy na szkodliwość zarówno inhibitorów trypsyny jak też fityn są ostatnio modyfikowane, szczególnie gdy rozpatruje się je jako składnik pożywienia a nie paszy. Mogą one, jak wykazały ostatnie prace wpływać na hamowanie rozwoju komórek rakowych albo wręcz zapobiegać ich tworzeniu się. Informacje na ten temat są fragmentaryczne i trudno przy obecnym stanie wiedzy dyskutować funkcję tych składników w organizmie.

Oligosacharydy w nasionach roślin strączkowych reprezentowane są głównie przez sacharozę oraz galaktocukry takie jak rafinoza, stachioza i werbaskoza. Poza negatywną rolę galaktocukrów w żywieniu (nadmierne gromadzenie się gazów w dolnym odcinku przewodu pokarmowego u niektórych osobników), duże zainteresowanie budzi ich pozytywne oddziaływanie na organizm człowieka. Brak alfa-galaktozydaz w jelicie cienkim sprawia, że galaktocukry obecne w diecie przechodzą do jelita grubego w stanie niezmienionym, gdzie stanowią dobre podłoże dla rozwoju bifidobakterii, antagonistycznych w stosunku do bakterii gnilnych wytwarzających szereg toksycznych metabolitów (aminy, nitrozoaminy, fenole, krezole, indol, skatol, kwasy żółciowe, amoniak). Można przyjąć, że oligosacharydy są związkami, które uczestniczą w odtruwaniu organizmu i przyczyniają się do zmniejszenia ryzyka zachorowalności na szereg groźnych chorób.

Ilość oligosacharydów w nasionach jest zróżnicowana w zależności od wielu czynników: gatunku, odmiany, stopnia dojrzałości i przechowywania. Wiadomo, że występują one nie tylko w nasionach, ale także i w innych częściach rośliny i są wykorzystywane w czasie kiełkowania. Podczas tego procesu ilość cukrów gwałtownie spada, zmieniają się też ich wzajemne proporcje. W dojrzałych nasionach bobu i bobiku przeważnie dominuje werbaskoza, natomiast w pozostałych strączkowych stachioza.

Galaktocukry należą do związków termostabilnych i ich zawartość tylko częściowo ulega obniżeniu podczas gotowania nasion. Lepsze wyniki można uzyskać poddając nasiona moczeniu przed gotowaniem. Wymywalność cukrów podczas moczenia z różnych nasion strączkowych jest odmienna. Przykładowo, wypłukanie cukrów z nasion grochu jest trudniejsze w porównaniu z nasionami fasoli.

Glukozinolany - stanowią grupę związków charakterystyczną dla nasion i warzyw z rodziny *Cruciferae*. Związki tej grupy tworzy głównie glukoza oraz łańcuch boczny, którym może być

związek alifatyczny, indolowy lub aromatyczny. Są one pochodnymi odpowiednio metioniny, tryptofanu i fenyloalaniny. W skład glukozynolanu wchodzi jeszcze azot i siarka. Cząsteczka glukozynolanu jest mało aktywna biologicznie, natomiast aktywnymi są łańcuchy boczne, uwolnione w wyniku hydrolizy. Uwalnianie ich jest rezultatem bezpośredniego kontaktu glukozylanu z enzymem, co następuje po zniszczeniu struktury komórkowej nasion. Oprócz natywnego enzymu, uwalnianie aktywnego łańcucha może nastąpić pod wpływem enzymów bakteryjnych lub autolizy.

W tej grupie związków, do substancji szkodliwych, zakłócających prawidłowe funkcjonowanie tarczycy należą związki alifatyczne, a głównie izotiocyjaniiny i ich pochodne, w tym najbardziej wolotwórcze winyloksazolidinethiony. Większość tych związków nosi nazwę "olejki gorczyczne" i znakomicie rozpuszcza się w oleju, podnosząc w nim zawartość siarki. Obecność siarki, podobnie jak i fosforu, utrudnia proces utwardzania oleju rzepakowego, powodując zatrucie katalizatora niklowego, który jest wykorzystywany w tym procesie. Większość tych związków ma gorczyczny ostry smak i zapach, powodujący obniżenie smakowitości paszy i zmniejszenie jej wyjadania przez zwierzęta gospodarskie. Związki te są toksyczne dla patogenów, pełnią rolę atraktantów lub działają zniechęcająco na szkodniki zarówno z rodziny kręgowców jak i bezkręgowców.

Jak wykazały ostatnio publikowane prace izotiocyjaniinom indolowym i aromatycznym przypisuje się bardzo korzystne cechy, wśród których poczesne miejsce zajmują ich przeciwnowotworowe właściwości. Wykazały to badania przeprowadzone na zwierzętach oraz *in vitro* na tkankach ludzkich. Ich działanie polega na blokowaniu mechanizmów uszkadzających DNA czyli znoszą one działanie inicjujące karcinogenu oraz tłumią proces nowotworowy po zadziałaniu czynnika mutagennego. W związku z tak interesującymi właściwościami glukozynolanów indolowych obficie reprezentowanych w warzywach krzyżowych zaleca się ich wprowadzenie do codziennych posiłków pod warunkiem, że jest pokryte zapotrzebowanie organizmu na jod. W przypadku niedoboru jodu mogą się ujawnić ich wolotwórcze właściwości. Zarówno pozytywne jak i negatywne właściwości glikozynolanów a szczególnie produktów ich hydrolizy są aktualnie przedmiotem badań wielu czołowych laboratoriów świata.

Opisane wyżej pozytywne i negatywne właściwości tylko niektórych związków bioaktywnych w żywności pochodzenia roślinnego nie należy uważać za ostateczne ponieważ wraz z dostępem do nowych bardzo precyzyjnych metod chemicznych i biologicznych ujawniane są nowe właściwości, których efekt wymagać będzie potwierdzenia w badaniach *in vivo*. ■

## Literatura

1. Plant Proteins, 1977, Ed. G. Norton, Butterwoths London-Boston.
2. Proceedings of the International Euro-Food Tox IV Conference "Bioactive Substances in Food of Plant Origin", 1994, Ed. H. Kozłowska, J. Fornal, Z. Zduńczyk, Vol. 1 i 2.
3. Natural Toxicants in Food - Progress and Prospects, 1987, Ed. D.H. Watson, Ellis Horwood, Chichester (England).
4. The Inositol Phosphates "Chemical Synthesis and Biological Significance", 1993, VCH Weinheim-New York-Basel-Cambridge.
5. Food Cancer Prevention "Chemical and Biological Aspects", 1993, Ed. K.W. Waldron, I.T. Johnson and G.R. Fenwick, Thomas Graham House, Science Park, Cambridge.
6. Poliphenolic Phenomena, 1993, Ed. A. Scalbert, Institut National de la Recherche Agronomique, Paris.
7. Proceedings of the First International Workshop on 'Antinutritional Factors (ANF) in Legume Seeds': "Recent Advances of Research in Antinutritional Factors in Legume Seeds", 1989, Ed. J. Huisman, T.F.B. van der Poel and I.E. Liener, Pudoc Wageningen.
8. Proceedings of the Second International Workshop on 'Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds': "Recent Advances of Research in Antinutritional Factors in Legume Seeds", 1993, Ed. A.F.B. van der Poel, J. Huisman and H.S. Saini, Wageningen Pers.
9. Proceedings of the 1st European Conference on Grain Legumes, 1992, ANGERS - FRANCE.
10. Proceedings of the International Conference "Bioavailabiliy'93 - Nutritional Chemical and Food Processing Implications of Nutrient Availability", 1993, Ed. U. Schlemmer, Part 1 i 2, Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Ettlingen, Niemey.
11. Abstracts of Oral papers & Posters, ISHS Symposium on Brassicas Ninth Crucifer Genetics Workshop, 1994, 15-19 Nov., Lisbon, Portugalia.