

EWA PIĄTKOWSKA, ANETA KOPEĆ, TERESA LESZCZYŃSKA

## ANTOCYJANY – CHARAKTERYSTYKA, WYSTĘPOWANIE I ODDZIAŁYWANIE NA ORGANIZM CZŁOWIEKA

### Streszczenie

Celem niniejszej pracy była chemiczna i biologiczna charakterystyka antocyjanów – barwników szeroko rozpowszechnionych w świecie roślin, o udowodnionych właściwościach prozdrowotnych.

Antocyjany należą do polifenolowych związków organicznych – flawonoidów. Obecnie znanych jest kilkaset naturalnych barwników antocyjanowych (uzyskiwanych m.in. z winogron, aronii, czarnych porzeczek) i ponad sto uzyskiwanych syntetycznie. Związki te wykazują właściwości prozdrowotne. Do najważniejszych należy działanie przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwmiażdżycowe, przeciwnowotworowe.

**Słowa kluczowe:** polifenole, antocyjany, przeciwutleniacze, właściwości prozdrowotne

### Wprowadzenie

Polifenole to jedna z głównych grup wtórnych metabolitów roślin, bardzo zróżnicowanych pod względem struktury, masy cząsteczkowej oraz właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych. Obecnie znanych jest kilka tysięcy związków zaliczanych do naturalnych związków fenolowych, m.in. kwasy hydroksybenzoesowe, hydroksycynamonowe, naftochinony, ksantony, stilbeny i flawonoidy [5].

Wspólną cechą polifenoli, zwłaszcza tych, w których grupy hydroksylowe występują w pozycji *orto*- lub *para*-, jest łatwość włączania się do reakcji redoks. Dzięki zdolności do przenoszenia protonów i elektronów związki fenolowe nie tylko same łatwo ulegają utlenianiu, ale również, przez chinony powstające w wyniku ich utlenienia, mogą pośredniczyć w utlenianiu innych związków, niereagujących bezpośrednio z tlenem [32].

Celem niniejszej pracy była chemiczna i biologiczna charakterystyka antocyjanów – barwników szeroko rozpowszechnionych w świecie roślin, o udowodnionych właściwościach prozdrowotnych.

---

*Dr n. med. E. Piątkowska, dr inż. A. Kopeć, dr hab. inż. T. Leszczyńska, prof. UR, Katedra Żywności Człowieka, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków*

### Antocyjany – charakterystyka chemiczna

Antocyjany należą do polifenolowych związków organicznych – flawonoidów, charakteryzujących się szkieletem węglowym  $C_6 - C_3 - C_6$ . Wszystkie barwniki antocyjanowe są pochodnymi kationu flawyliowego – 2-fenylobenzopiryliowego, który może występować w formie karboniowej lub bardziej rozpowszechnionej oksoniowej [32].

Struktura antocyjanów może być bardzo złożona i zróżnicowana. Barwniki antocyjanowe różnią się rodzajem i miejscem występowania podstawników. W wyniku hydrolizy kwasowej związku te rozpadają się na cukry i antocyjanidyny, zwane inaczej aglikonami. W produktach naturalnych antocyjany występują najczęściej w postaci mono-, di- lub triglikozydów [31].

Antocyjany to duża grupa barwników roślinnych zaliczanych do tzw. naturalnych substancji nieodżywczych (NSN) pochodzenia roślinnego rozpuszczalnych w wodzie [36]. Barwniki te występują w kwiatach, owocach, liściach, łodygach, a rzadziej w korzeniach i drewnie. W komórkach znajdują się w wakuolach, w postaci granulek różnej wielkości, natomiast ściany komórkowe i tkanki miększe nie zawierają antocyjanów.

Znanych jest kilkaset naturalnych barwników antocyjanowych i ponad 100 otrzymanych syntetycznie. Wśród ok. 20 antocyjanidyn tylko takie, jak: pelargonidyna, cyjanidyna, peonidyna, delfinidyna, petunidyna, malwidyna występują w barwnikach rozpowszechnionych w żywności pochodzenia roślinnego. W poszczególnych gatunkach owoców lub warzyw występuje od kilku do kilkunastu antocyjanów, które charakteryzują się zróżnicowaną barwą, od pomarańczowej poprzez różne odcienie czerwieni i fioleto do barwy niebieskiej, co uwarunkowane jest ich budową. Decydują one o odcieniu i stabilności barwy produktu, np. w truskawkach dominującym barwnikiem jest 3-glukozyd pelargonidyny, a w winogronach 3-glukozyd malwidyny [19, 31, 37].

Nazwa antocyjany została po raz pierwszy użyta w 1835 r. przez Marquarta do określenia niebieskich barwników kwiatów chabru [25]. Obecność szczególnie dużych ilości antocyjanów stwierdzono w tkankach roślin wysokogórskich, stąd została wysunięta hipoteza, że spełniają one rolę czynnika chroniącego tkanki przed nadmiarem promieniowania ultrafioletowego. Synteza antocyjanów jest procesem fotochemicznym, dlatego też owoce (np. morele, brzoskwinie, jabłka, gruszki) dojrzewające na drzewach i bezpośrednio naświetlane promieniowaniem słonecznym mają pełniejsze zabarwienie w stosunku do owoców zerwanych wcześniej i dojrzewających w magazynach [28]. Najintensywniejsze barwy mają młode liście oraz pędy, w których występuje niedobór chlorofilu, maskującego czystą barwę antocyjanów. Przebarwienie liści, oznaczające ujemny wpływ czynników atmosferycznych na rośliny (np.: chłód lub silne promieniowanie ultrafioletowe), spowodowane jest ich obroną przez wytwarzanie antocyjanów [3, 26].

Z uwagi na intensywną barwę znajdują one szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym jako barwniki. Właściwości lecznicze antocyjanów, które znane były od dawna w medycynie ludowej, obecnie coraz szerzej wykorzystywane są we współczesnym przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym [24].

Nomenklatura antocyjanów pochodzi od nazwy łacińskiej rośliny, z której dany związek został wydzielony, np.: cyjanina – kwiaty bławatka (*Centaurea cyanus* L.), delfinina – kwiaty ostróżek (*Delphinium consolida* L.), fragaryna – owoce poziomki (*Fragaria vesca* L.).

Antocyjany są związkami nietrwałymi i w środowisku wodnym, w zależności od pH, ulegają przemianom powodującym zmiany barwy produktów, z których zostały wyizolowane. W środowisku kwaśnym ( $\text{pH} < 3$ ) mają barwę czerwoną, w środowisku obojętnym ( $\text{pH} = 7$ ) – fioletową, natomiast w środowisku zasadowym ( $\text{pH} > 11$ ) ich barwa staje się niebieska [17, 31].

Struktura cząsteczek antocyjanów ma istotny wpływ na odcień, intensywność oraz stabilność barwy. Zwiększenie liczby grup hydroksylowych w pierścieniu B powoduje przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal długich i zmianę barwy od pomarańczowej przez czerwoną do fioletowej, natomiast zastąpienie grup hydroksylowych metoksyłowymi cofa tę tendencję. Podobne działanie wywołują także procesy kopigmentacji antocyjanów i tworzenie kompleksów z metalami. Związki mogące tworzyć kopigmenty z antocyjanami to m.in. flawonoidy, polifenole, alkaloidy lub aminy oraz same antocyjany [8, 31]. Wynikiem kopigmentacji jest zwiększenie intensywności barwy (efekt hiperchromowy) i przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal długich (efekt bathochromowy). Efekt ten zależy od struktury, stosunku stężeń barwnika i kopigmentu, pH, składu rozpuszczalnika oraz temperatury środowiska [4, 32].

Nieodwracalne przemiany barwników antocyjanowych są spowodowane głównie procesami oksydatywnej polimeryzacji i powodują zmiany czerwonej, naturalnej barwy owoców, na czerwono-brunatną, charakterystyczną dla produktów długo przechowywanych. Szybkość tych przemian zależy głównie od występowania w surowcu czynników inicjujących procesy utleniania oraz od temperatury i czasu jej działania. Mechanizm przemian antocyjanów, prowadzący do tworzenia się czerwonych oligomerów i brunatnych form spolimeryzowanych, nie został dotychczas wyjaśniony. Podawane przez niektórych autorów schematy tych przemian są prawdopodobnie tylko jednymi z możliwych kierunków zachodzących procesów. Powstające w wyniku tych reakcji barwne, kilkucząsteczkowe pochodne antocyjanów są odporne na zmiany pH oraz na działanie  $\text{SO}_2$ . Jest to korzystne, gdyż zwiększa stabilność barwy produktów o małej kwasowości. Ta właściwość jest również wykorzystywana przy oznaczaniu monomerów antocyjanów.

Ogrzewanie produktów owocowych w czasie zagęszczania czy termicznego utrwalania przyspiesza procesy oksydacyjnej polimeryzacji antocyjanów i zmiany barwy przetworów owocowych. Jednak krótkie ogrzewanie, np. kilkanaście minut w temp. 100 °C, nie powoduje widocznych zmian barwy. Podobne procesy zachodzą w czasie składowania – bardzo istotną rolę odgrywa temperatura. Przy składowaniu w temp. <10 °C, nawet przez kilka miesięcy, zmiany barwy są zwykle niewielkie [32].

### **Absorpcja i metabolizm antocyjanów w organizmie**

Biologiczna aktywność antocyjanów jest mocno związana z ich absorpcją i metabolizmem. Ostatnie badania wskazują, że związki te są w ograniczony sposób absorbowane z żywności, a ich stężenie w osoczu mieści się w zakresie nM - μM (niskie wartości). Wchłanianie antocyjanów zachodzi zarówno w żołądku, jak i w jelicie cienkim [33]. Duża część tych związków nie ulega metabolizmowi, bądź też przekształca się w pochodne glukuronidów czy też sulfokoniugaty. Antocyjany i ich metabolity mogą być obecne w moczu do ok. 24 h po ich spożyciu [8, 13].

### **Występowanie antocyjanów w roślinach; ich znaczenie i zastosowanie**

Głównym źródłem pozyskiwania antocyjanów, w skali światowej, są winogrona. Stanowią one jedną czwartą światowych zbiorów owoców, a ponad połowa z nich to winogrona czerwone. Po procesie tłoczenia moszczu w ich skórkach pozostaje duża ilość antocyjanów, które są ekstrahowane w dalszych etapach. Coraz częściej proces obróbki winogron czerwonych nastawiony jest na uzyskanie koncentratu winogronowego o spotęgowanych właściwościach barwiących. W naszej strefie klimatycznej głównymi surowcami antocyjanowymi są: aronia i czarna porzeczka. W przyszłości, w produkcji antocyjanów zaznaczy się coraz większy udział surowców, które obecnie można uznać za niekonwencjonalne. Takim surowcem jest np. czarna marchew. Pomarańczowa marchew, jaką znamy obecnie (zawierająca karoten) jest stosunkowo młodym surowcem w kuchni. Marchew używana przez naszych przodków była biała bądź czarna. Marchew czarną nadal wykorzystuje się do celów konsumpcyjnych w Turcji. Za czarną barwę jej korzenia odpowiedzialne są właśnie antocyjany. Obecnie obserwuje się ponowne zainteresowanie tym warzywem ze względu na możliwość uzyskiwania z niej antocyjanów. Jednorodność i stabilność związków występujących w marchwi czyni z niej dobre źródło substancji do barwienia napojów na kolor czerwony [25].

Jednym z powszechnie występujących surowców antocyjanowych jest owoc borówki czernicy (*Vaccinium myrtillus* L.), zwanej inaczej czernicą, czarną jagodą lub borówką. Wywary z owoców stosowane są jako środek przeciwzapalny, przeciwbiegunkowy i przeciwwrzodowy. Borówki stosuje się w niezżytach żołądka i jelit oraz w zapaleniu pęcherza i dróg moczowych. Owoce borówki są stosowane w przemyśle

spożywczym jako barwniki do win, soków oraz wyrobu konfitur, dżemów i barwienia deserów. Suszone owoce używane są w mieszankach ziołowych [24].

Cyjanina jest jednym z antocyjanów występujących w kwiatach bławatka (chaber, modrak – *Centaurea cyanus* L.). Jest to roślina kwitnąca od maja do września o intensywnie niebieskiej barwie kwiatów. Do celów przemysłowych zbiera się same kwiaty wyskubane z koszyczków kwiatowych i suszy szybko w warunkach naturalnych w cieniu lub suszarniach ogrzewanych do temp. 35 °C. Surowiec ma piękną szafirową barwę i wykorzystywany jest do mieszanek ziołowych [15]. Bławatek, mimo że jest chwastem rosnącym na łąkach i w zbożu, jest rośliną miododajną, wchodzi w skład kadzideł i jest używany w przemyśle farbiarskim. W ziołolecznictwie wykorzystywany jest w chorobach wątroby i w nieprawidłowej przemianie materii. Charakteryzuje się działaniem przeciwzapalnym i stosowany jest jako środek moczopędny w chorobach nerek i dróg moczowych [24].

Kwiat malwy czarnej (*Malve hortensis*) zawierający malwidynę jest jednym z najbogatszych surowców antocyjanowych. Jest to uprawna roślina dwuletnia. W drugim roku wegetacji wytwarza pęd kwiatowy do 3 m wysokości z licznymi kwiatami zabarwionymi od występujących w nich antocyjanów na ciemnofioletowo lub prawie czarno. Zbierane są same kwiaty, które następnie są suszone i wykorzystywane do barwienia win, likierów, przetworów spożywczych, a także tkanin [15]. W lecznictwie surowiec ten stosuje się w stanach zapalnych jamy ustnej i gardła oraz przy chrypce i przy zaburzeniach miesiączkowych oraz pomocniczo w łagodzeniu nieprzyjemnych objawów okresu przekwitania u kobiet [15, 16].

Owoc bzu czarnego (*Fructus sambitci*), podobnie jak bławatek, zawiera glikozydy cyjaniny. Bez jest drzewem lub krzewem pospolitym w całym kraju. Czasem wprowadzane są do uprawy wyhodowane odmiany tego gatunku. Rośliny mają charakterystyczny nieprzyjemny zapach. Surowcem zielarskim i barwierskim są owoce. Dojrzałe mają prawie czarna barwę [15]. Stosuje się je jako środek o działaniu napotnym w chorobach przeziębieniowych, w stanach zapalnych żołądka i jelit, mają też właściwości moczopędne i przeciwbiegunkowe. W starożytności Rzymianie używali czarnego bzu do farbowania włosów [14, 16].

Ketmia szczawiowa (*Hibiskus sabdariffa* L.) to niski krzew uprawiany w rejonach o ciepłym klimacie. Jako surowiec zbiera się mięsiste kielichy kwiatowe zawierające znaczne ilości barwnika antocyjanowego – hibiscyny, kwasów organicznych i witaminy C. Wysuszone kielichy stosuje się do zabarwiania herbatek ziołowych, które nadają im piękną czerwoną barwę [15].

Aronia (*Aronia*) jest krzewem wprowadzonym do upraw ze względu na cenny surowiec i obfite owocowanie. Owocami są niebieskoczarne kuliste pestkowce. Miąższ dojrzałych owoców jest prawie czarny, a wyciśnięty sok rubinowy, silnie barwiący [15]. Sok ten, bogaty w antocyjany i flawonoidy, zalecany jest w przypadku nadciśnie-

nia tętniczego, nadczynności gruczołu tarczycowego, infekcjach dróg moczowych, a także w chorobach siatkówki oka [16]. Z uwagi na obecność antocyjanów o właściwościach przeciwutleniających zaleca się spożywanie soku z aronii, jak i czarnych porzeczek, zwłaszcza w diecie przeciwmiażdżycowej [23]. Można go stosować także zewnętrznie przy oparzeniach. Owoce służą do produkcji soków, syropów, kompotów, dżemów i konfitur [15].

Porzeczka czarna (*Ribes nigrum* L.) to krzew występujący w naturalnych zespołach wilgotnych lasów i zarośli. Uprawiany powszechnie w ogrodach. Nadziemne części roślin mają charakterystyczny zapach. Zbiera się owoce, którymi są jagody zabarwione na ciemnofioletowo. Barwę zawdzięczają nagromadzonym w nich związkach antocyjanowym pochodnym cyjanidyny i delfinidyny. Owoce porzeczki czarnej bogate są w witaminy C i B, pektyny oraz cukry. Z tych też względów polecane są do wyrobu konfitur, soków i napojów alkoholowych. Antocyjany zawarte w owocach i przetworach mogą służyć jako naturalne barwniki stosowane do żywności. Podkreśla się także ich działanie usprawniające przemianę materii oraz zwiększające odporność organizmu [15]. W badaniach na modelu zwierzęcym wykazano także, że antocyjany ekstrahowane z czarnych porzeczek znacząco zmniejszają poziom całkowitego cholesterolu, cholesterolu frakcji LDL i VLDL [27].

Innym źródłem antocyjanów jest kapusta czerwona, z której uzyskuje się antocyjany o barwie przesuniętej w głęboki fiolet [25]. Odmiana ta, o liściach wybarwionych ciemnofioletowo, jest rośliną uprawianą i cenioną jako warzywo. Stosowana do barwienia żywności, a wyciągi wodne z liści mogą służyć jako wskaźnik odczynu pH, gdyż zmieniają barwę od ciemnofioletowej przez odcienie czerwonej aż do prawie żółtej. Odczynnik ten, chociaż uniwersalny, jest niestety nietrwały [15].

Ciekawym potencjalnym źródłem może być także kukurydza – antocyjany ekstrahowane z jej okrywy nasiennej zachowują czerwoną barwę przy wysokich wartościach pH.

Pod koniec lat 80. XX w. pojawiły się na naszym rynku ziemniaki sałatkowe o miąższu wybarwionym na fioletowo antocyjanami, jednak nie znalazły one uznania klientów [24].

## **Prozdrowotne zastosowanie antocyjanów**

### *Działanie przeciwmiażdżycowe*

Interesującym przykładem kompleksowego kardioprotekcyjnego działania polifenoli, w tym antocyjanów, jest zjawisko „francuskiego paradoksu”. Przypuszcza się, że spożywanie dużych ilości winogron i czerwonego wina, obfitujących w te związki, jest przyczyną zmniejszonej zachorowalności Francuzów na miażdżycę w porównaniu z mieszkańcami innych krajów zachodniej Europy [21, 35].

Badania na ochotnikach i zwierzętach wykazały, że antocyjanidyny mają dobroczynny wpływ na funkcję śródbłonna, poprzez jego aktywację i uwalnianie tlenu azotu odpowiedzialnego m.in. za rozszerzanie naczyń krwionośnych, zmniejszenie agregacji płytek krwi i ograniczenie przechodzenia lipoprotein z osocza do ściany naczynia [7]. Spożycie soku z czerwonych winogron poprawiało rozszerzanie naczyń wieńcowych indukowane przepływem krwi u chorych z zakłóconą funkcją endotelium. Czerwone wino przywracało do normy ostrą dysfunkcję śródbłonna spowodowaną spożyciem nasyconych tłuszczów i paleniem papierosów u zdrowych ochotników. W badaniach *in vitro* stwierdzono, że związki z czerwonego wina wydajnie zmniejszają syntezę peptydu o silnych właściwościach obkurczających naczynia [6].

W wielu eksperymentach ponadto wykazano korzystny wpływ czerwonego wina oraz frakcji polifenolowych z winogron na istotny element układu krzepnięcia krwi, jakim jest agregacja płytek. U ludzi i psów zaobserwowano zmniejszoną skłonność do agregacji płytek krwi po okresie podawania soku z winogron i czerwonego wina. Efektu takiego nie powodowało białe wino. U szczurów czerwone wino wydłużyło czas krwawienia i zmniejszyło masę skrzepu oraz adhezję płytek do kolagenu. Także podanie psom czerwonego wina i soku z winogron poprawiało przepływ krwi w zwężonych tętnicach wieńcowych i hamowało w badaniach *ex vivo* agregację płytek indukowaną kolagenem. Podobny efekt hamowania agregacji płytek *ex vivo* obserwowano u małp, którym podawano przez siedem dni sok z winogron [29].

Wykazano ponadto, że produkty obfitujące w antocyjany mogą korzystnie wpływać na profil lipidowy i zmniejszać stres oksydacyjny. Xia i wsp. [38] wykazali, że w aortach myszy ApoE<sup>-/-</sup> karmionych dietą z 3 % dodatkiem ryżu czarnego (obfitującego w antocyjany – 31,3 mg/g s.m.) mniejsza była powierzchnia zmian miażdżycowych w porównaniu do grupy kontrolnej. Guo i wsp. [10] wykazali, że ekstrakt z czarnego ryżu wykazuje działanie prewencyjne w syndromie metabolicznym poprzez obniżenie profilu lipidowego i zwiększenie wrażliwości na insulinę u szczurów na diecie wysoko fruktozowej. Wykazano ponadto, że ekstrakt z ryżu czarnego w organizmie szczurów doświadczalnych karmionych dietą aterogenną wpłynął na zmniejszenie zawartości cholesterolu całkowitego frakcji LDL i triacylogliceroli [39].

#### *Wpływ antocyjanów na wzrok*

Przemęczenie oczu, zaburzenia mikrokrążenia siatkówkowego i naczyniowego, pogorszenie ostrości widzenia o zmroku, to m.in. efekty wielogodzinnej pracy przy komputerze lub śledzenia ekranu telewizyjnego. Młodzi, zdrowi ludzie bez trudu znoszą takie przeciążenia, jednak u osób starszych lub chorych mogą prowadzić do pogorszenia stanu zdrowia. Według Hofeckera, u osób po siedemdziesiątym roku życia wytrzymałość organizmu spada mniej więcej o połowę i może także wynikać z niedoboru substancji odżywczych. W pewnym stopniu jest ono podobne do tzw. zmęczenia wio-

sennego. Należy wówczas dostarczyć organizmowi niezbędnych składników pokarmowych, zawartych w sokach warzywnych i owocowych [11].

Borówka czernica (*Vaccinium myrtillus* L.) jest stosowana jako środek spożywczy w postaci soku lub jako owoce ze względu na dużą wartość odżywczą. W leczeniu tradycyjnym była stosowana w terapii szkorbutu, infekcjach moczowych, cukrzycy i w upławach z narządów rodnych. W ubiegłym wieku składniki tych owoców wzbudziły duże zainteresowanie ze względu na ich wpływ na naczynia krwionośne i znaczenie w oftalmologii, czego doświadczyli piloci RAF. Lotnicy, którzy spożywali w ramach przydziałowego prowiantu dżem z owoców borówki czernicy lepiej widzieli o zmroku. Badania chemiczne i farmakologiczne przeprowadzone w ostatnich 20 latach z różnymi frakcjami borówki czernicy pozwoliły stwierdzić, że dzięki obecności antocyjanów surowiec ten może odgrywać pozytywną rolę w oftalmologii i chorobach pochodzenia naczyniowego. Bogate w antocyjany owoce borówki są źródłem otrzymywania standaryzowanych wyciągów zmniejszających kruchość naczyń włosowatych i normalizujących niektóre dolegliwości wzroku [18].

Z owoców i liści borówki zostało wyodrębnionych wiele związków należących do różnych grup chemicznych: flawonoidów, witamin, cukrów, pektyn, kwasów organicznych, irydoidów i terpenów. W owocach występują różne polifenole, jak antocyjany odpowiedzialne za barwę owoców, pochodne kwasów hydroksycynamonowego i benzoosowego oraz glikozydy flawonolowe.

W eksperymentach na zwierzętach owoce borówki czernicy i jej ekstrakty wykazały działanie osłaniające naczynia na poziomie kapilarnym, polepszając przepuszczalność śródbłonna i zmniejszając kruchość naczyń włosowatych. Badania eksperymentalne nad właściwościami oftalmicznymi antocyjanów przeprowadzili w latach 60. ubiegłego wieku Alfieri i Sole [1]. Stwierdzili, że dożylnie podawanie królikom mieszaniny antocyjanów (160 mg/kg) polepszało adaptację oka do widzenia po zapadnięciu zmroku. Polepszenie funkcji wzrokowych jest prawdopodobnie związane ze wzrostem stopnia regeneracji rodopsyny. Badania biochemiczne wykazały, że antocyjany, zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*, mogą modyfikować kilka enzymatycznych parametrów, szczególnie aktywność dehydrogenazy laktanów. Zmiany aktywności tych enzymów prowadzą do uszkodzeń siatkówki.

Znaczenie borówki czernicy w schorzeniach związanych z osłabioną fotowrażliwością lub ze zmianami mikrokrążenia w siatkówce udowodniono w wielu badaniach. Frakcja antocyjanowa owoców wykazuje specyficzną aktywność w obszarze relacji mikrokrążenie – tkanka. Znaczenie naczyń kapilarnych i otaczającej tkanki jest ostatnio podkreślane w patogenezie i ewolucji schorzeń pochodzenia mezenchymalnego. Antocyjanom zawartym w owocach borówki czernicy przypisuje się obecnie trzy główne kierunki działania prewencyjnego. Należą do nich polepszenie mikrokrążenia, wydolności żylny kończyn dolnych (żylaki), zmniejszenie dolegliwości wzrokowych



pochodzenia funkcjonalnego (krótkowzroczność, ślepotą dzienna) lub spowodowanych osłabioną, fotowrażliwością w retinopatii cukrzycowej. Antocyjany z borówki próbowano stosować do zwiększenia percepcji wzrokowej zdrowych osób w słabym świetle i do podwyższenia stopnia adaptacji do zmieniającego się oświetlenia. Badania kliniczne 37 zdrowych osób wykazały znaczne podwyższenie krzywej adaptacji siatkówki i pewne wzmocnienie ostrości widzenia w świetle przyćmionym. Działanie rozszerzonego zakresu widzenia utrzymywało się przez 24 godziny. Badania osób z barwnikowym zwyrodnieniem siatkówki wykazały rozszerzenie zakresu wzroku i wyższą krzywą adaptacji po zastosowaniu antocyjanów. Przypuszcza się, że pozytywne działanie na oczy wynika z wpływu antocyjanów na kolagen w oku i zwiększenie przepuszczalności kapilarnej. Wykazano również hamowanie niebezpiecznej aktywności enzymów w siatkówce, podczas gdy w tym samym czasie wzrastał metabolizm siatkówki [20, 22]. Wyciąg antocyjanowy z owoców borówki czernicy, sam lub w połączeniu z  $\beta$ -karotenem i witaminą E, podany zdrowym osobom lub pacjentom ze schorzeniami wzrokowymi, wywołał u dużej liczby ochotników polepszenie widzenia nocnego, szybszą adaptację do ciemności i szybsze przywrócenie ostrości wzrokowej wraz z ekspozycją na błysk jasnego światła [18]. Badania kontrolerów ruchu powietrznego, pilotów lotniczych, kierowców samochodów osobowych i ciężarowych udowodniły, że wyciąg antocyjanowy jest zdolny polepszyć nocne widzenie i przystosować wzrok do ciemności. Badano także, za pomocą pomiarów komputerowych, wpływ połączenia wyciągu z owoców borówki (150 mg/dziennie przez 15 dni) i retinolu na wrażliwość siatkówki u krótkowzrocznych pacjentów. Znaczne polepszenie wrażliwości siatkówki oka zaobserwowano u 32 z 42 diagnozowanych osób [18]. W kilku schorzeniach ocznych, takich jak choroby siatkówki typu wirusowego, prosta jaskra oraz toksyczne niedowidzenie, wyciąg z antocyjanów łagodził zmiany na poziomie naczyń siatkówki lub zapobiegał zmianom w polu widzenia.

### **Protecyjne działanie antocyjanów w chorobach nowotworowych**

Antocyjany są bardzo dobrymi czynnikami powodującymi wygaszanie wolnych rodników tlenowych m.in. tlenu singletowego, anionorodnika ponadtlenowego, rodnika hydroksylowego. To działanie jest związane z ich budową chemiczną, a mianowicie z obecnością grup hydroksylowych w pozycji 3 pierścienia C i w pozycji 3', 4' i 5' w pierścieniu B [30].

W badaniach na liniach komórkowych wykazano, że antocyjany indukują antyoksydanty II fazy i ekspresję enzymów detoksykacyjnych, wśród których należy wymienić reduktazę, peroksydazę i S-transferazę glutationową [33]. Czyste antocyjany i ich ekstrakty uzyskane z owoców i warzyw wykazują dużą aktywność antyproliferacyjną w komórkach nowotworowych różnych typów w badaniach *in vitro*. Proliferacja komórkowa była hamowana dzięki zdolności blokowania przez antocyjany różnych eta-

pów cyklu komórkowego poprzez wpływ na białka regulatorowe (np. p53, p21, p27, cyklina D1, cyklina A) [40], a także poprzez blokowanie szlaku przekazu sygnału kinazy białkowej aktywowanej mitogenem [12]. Ekstrakt uzyskany z owoców borówki i winogron, jak również czyste antocyjany i antocyjanidyny aktywują proces apoptozy, czyli zaprogramowanej śmierci komórki. W wyniku ich działania następuje uruchomienie wewnątrz- i zewnątrzkomórkowych szlaków przekazu sygnału (m.in.: zwiększenie potencjału błony mitochondrialnej, uwolnienie cytochromu c i regulacja zależnych od kaspaz pro- i antyapoptotycznych białek, regulacja ekspresji licznych genów) [9]. Badania Bagchi i wsp. [2] na komórkach śródbłónki wykazały antyangiogenne działanie antocyjanów. Mechanizm ten polega na hamowaniu ekspresji genu VEGF należącego do rodziny czynników wzrostowych komórek endotelialnych, a także poprzez zablokowanie ekspresji receptora dla tego czynnika i zablokowaniu szlaku przekazu sygnału PI3K/Akt.

### Podsumowanie

Antocyjany to substancje, które wg alfanumerycznego systemu oznaczeń Unii Europejskiej figurują jako E 163, a ich funkcja określana jest jako barwnik. Są to polifenolowe związki o charakterze glikozydowym, występujące w roślinach. Dzięki swojej reaktywności mają zdolność wylapywania wolnych rodników i wykorzystywane są w organizmie człowieka jako naturalne przeciwutleniacze. Przeciwdziałają one kruchości naczyń krwionośnych, zwłaszcza naczyń włosowatych oraz stymulują produkcję rodopsyny – substancji ważnej w procesie widzenia. Dodatkowo wpływają one na obniżenie szybkości reakcji utleniania LDL cholesterolu, który jest składnikiem blaszek miażdżycowych.

Biorąc pod uwagę wszystkie zalety oraz fakt, że nie wykryto żadnych negatywnych skutków oddziaływania antocyjanów w naszym organizmie, powinno się zwiększyć podaż produktów bogatych w te związki w codziennej diecie. Przestrzegając zasad prawidłowego żywienia, dotyczących zwłaszcza spożywania 5 razy w ciągu dnia świeżych warzyw i owoców, powinno się dostarczać odpowiednią ilość substancji bioaktywnych, zwłaszcza antocyjanów.

### Literatura

- [1] Alfieri R., Sole P.: Influence of anthocyanosides administered parenterally on the adaptor-rutinogram of the rabbit. C R Seances Soc. Biol. Fil., 1964, **1 (58)**, 2338-2341.
- [2] Bagchi D., Sen C.K., Bagchi M., Atalay M.: Anti-angiogenic, antioxidant, and anti-carcinogenic properties of novel anthocyanin-rich berry extract formula. Biochem. (Mosc), 2004, **69**, 75-80.
- [3] Banaszczak P.: W kolorze purpury. Ogrody, 2001, **7**, 14-15.

- [4] Brouillard R., Mazza G., Saad Z., Albrecht-Gary A.M., Cheminat A.: The co-pigmentation reaction of anthocyanins: a microprobe for the structural study of aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 2604-2610.
- [5] Clifford MN.: Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, **80**, 1063-1072.
- [6] Corder R., Douthwaite J.A., Lees D.M., Khan N.Q., Viseu Dos Santos A. C., Wood E.G., Carrier M.J.: Endothelin-1 synthesis reduced by red wine. *Nature*, 2001, **414**, 863-864.
- [7] Duffy S.J., Keaney J.F.Jr, Holbrook M., Gokce N., Swerdloff P.L., Frei B., Vita J. A.: Short- and long-term black tea consumption reverses endothelial dysfunction in patients with coronary artery disease. *Circulation*, 2001, **104**, 151-156.
- [8] Felgines K., Talavera S., Texier O., Gil-Ozquierdo, Lamaison J-L., Remesy Ch.: Blackberry anthocyanins are mainly recovered from urine as methylated and glucuronidated conjugates in humans. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 7721-7727.
- [9] Feng R., Ni H.M., Wang S.Y., Tourkova I.L., Shurin M.R., Harada H., Yin X.M.: Cyanidin-3-rutinoside, a natural polyphenol antioxidant, selectively kills leukemic cells by induction of oxidative stress. *J. Biol. Chem.*, 2007, **282**, 13468-13476.
- [10] Guo H., Ling W., Wang Q., Liu C., Hu Y., Xia M., Feng X., Xia X.: Effect of anthocyanin-rich extract from black rice (*Oryza sativa L. indica*) on hyperlipidemia and insulin resistance in fructose-fed rats. *Plant Foods for Human Nutrition*, 2007, **62**, 1-6.
- [11] Hofecker G.: The physiology and pathophysiology of ageing. *Int. Dent. J.*, 1983, **33**, 251-61.
- [12] Hou D.X., Kai K, Li J.J., Lin S., Terahara N., Wakamatsu M., Fujii M., Young M.R., Colburn N.: Anthocyanidins inhibit activator protein 1 activity and cell transformation: structure–activity relationship and molecular mechanisms. *Carcinogenesis*, 2004, **25**, 29-36.
- [13] Kay CD., Mazza G., Holub BJ.: Anthocyanins exist in the circulation primarily as metabolites: a study of the metabolism and pharmacokinetics of cyaniding 3-glucosides in humans. *J. Nutr.*, 2005, **135**, 2582-8.
- [14] Kohlmünzer S.: *Farmakognozja. Podręcznik dla studentów farmacji.* Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2010.
- [15] Kozłowski J.: Rośliny bogate w barwniki oraz ich znaczenie i zastosowanie. *Cz.I. Wiad. Ziel.*, 2002, **5**, 9-12.
- [16] Kuźnicka B., Dziak M.: *Zioła i ich zastosowanie.* PZWL, Warszawa 1987.
- [17] Lewicki P.: Flawonoidy w żywności. *Wiadomości Chemiczne*, 1966, **20**, 47-57.
- [18] Lutomski J.: Borówka czernica – na lepsze widzenie. *Wiad. Ziel.*, 2002, **1**, 1-2.
- [19] Mateus N., Silva A.M.S., Rias-Gonzalo J.C., Santos-Buelga C., de Freitas V.: A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 1919-1923.
- [20] Matsumoto H., Nakamura Y., Tachibanaki S., Kawamura S., Hirayama M.: Stimulatory effect of cyanidin 3-glycosides on the regeneration of rhodopsin. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 3560-3563.
- [21] Mazza G.J.: Anthocyanins and heart health. *Ann. Ist. Super Sanita*, 2007, **4**, 369-374.
- [22] Mercier A., Perdriel G., Rozier J., Cheraleraud J.: Note concerning the action of anthocyanin glycosides on the human electroretinogram. *Bull. Soc. Ophthalmol. Fr.*, 1965; **65**, 1049-1053.
- [23] Michalik B.: Aronia – źródło zdrowia i młodości. *Żyjmy dłużej*, 1999, **7**, 16.
- [24] Mitka K., Nowak K., Kowalski P.: Antocyjany - naturalne barwniki środków spożywczych. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2003, **3**, 17-18.
- [25] Mosiewicz R.: Antocyjany – zdrowa alternatywa. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 2002, **2**, 1- 2.
- [26] Narkiewicz M.: Fiolety zamiast zieleni. *Kwietnik*, 2000, **1**, 8-9.
- [27] Nielsen I.L., Rasmussen S.E., Mortensen A., Ravn-Haren G., Ma H.P., Knuthsen P., Hansen B.F., McPhail D., Freese R., Breinholt V., Frandsen H., Dragsted Lo.: Anthocyanins increase low-density

- lipoprotein and plasma cholesterol and do not reduce atherosclerosis in Watanabe heritable hyperlipidemic rabbits. *Molec.r Nutr. Food Res.*, 2005, **49**, 301-308.
- [28] Nyrek S.: *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa 1976.
- [29] Rasmussen S.E., Fredriksen H., Struntze Krogholm K., Poulsen L.: Dietary proanthocyanidins: occurrence, dietary intake, bioavailability, and protection against cardiovascular disease. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2005, **49**, 159-174.
- [30] Renis M., Calandra L., Scifo C., Tomasello B., Cardile V., Vanella L., Bei R., Fauci L.L. Galvano F. Response of cell cycle/stress-related protein expression and DNA damage upon treatment of CaCo2 cells with anthocyanins. *Br. J. Nutr.*, 2007, **100** (1), 1-9.
- [31] Sikorski Z.: *Barwniki. Chemiczne i funkcjonalne właściwości składników żywności*. WNT, 1996, ss. 414-422.
- [32] Sikorski Z. (pod red.): *Chemia żywności. Składniki żywności*. WNT, Warszawa, 2002, s. 401-420.
- [33] Singletary K.W., Jung K.J., Giusti M.: Anthocyanin-rich grape extract blocks breast cell DNA damage. *J. Med. Food*, 2007, **10**, 244-251.
- [34] Talavera S., Felgines C., Terrier O., Besson C., Lamaison JL., Remesy C.: Anthocyanins are efficiently absorbed from the stomach in anesthetized rats. *J. Nutr.*, 2003, **133**, 4178-4182.
- [35] Theobald H., Bygren L. O., Carstensen J., Engfeldt P.: A moderate intake of wine is associated with reduced total mortality and reduced mortality from cardiovascular disease. *J. Stud. Alkohol.*, 2000, **61**, 652-656.
- [36] Troszyńska A., Honke J., Kozłowska H.: Naturalne substancje nieodżywcze (NSN) pochodzenia roślinnego jako składniki żywności funkcjonalnej. *Postępy Fitoterapii*, 2000, **2**, 17-22.
- [37] Wrolstad R.E.: Anthocyanins. In: Lauro GJ, Francis FJ (Ed). *Natural food colorants science and technology*. Marcel Dekker Inc; New York 2000, pp. 237-52.
- [38] Xia X., Ling W., Ma J., Xia M., Hou M., Zhu H., Tang Z.: An anthocyanins-rich extract from black rice enhances atherosclerotic plaque stabilization in apolipoprotein E-deficient mice. *J. Nutr.*, 2006, **136**, 2220-2225.
- [39] Zawistowski J., Kopec A., Kitts D.D.: Effect of a black rice extract (*Oryza sativa L. indica*) on cholesterol levels and plasma lipid parameters in Wistar Kyoto rats. *J. Funct. Foods*, 2009, **1**, 50-56.
- [40] Zhang Y., Vareed S.K., Nair M.G.: Human tumor cell growth inhibition by nontoxic anthocyanidins, the pigments in fruits and vegetables. *Life Sci.*, 2005, **76**, 1465-1472.

## ANTHOCYANINS – THEIR PROFILE, OCCURRENCE, AND IMPACT ON HUMAN ORGANISM

### S u m m a r y

The objective of the paper was to present the chemical and biological profile of anthocyanins - natural dyes, which occur very commonly in the plant world and have proven health benefits.

Anthocyanins belong to the polyphenolic organic compounds – flavonoids. At present, there are known several hundred natural anthocyanin pigments (among other things, those isolated from red grapes, chokeberries, and blackcurrants) and more than one hundred synthetic ones. Those compounds show health benefits. Among them, the most important are their antioxidant, anti-inflammatory, anti-atherosclerotic, and anti-carcinogenic activity.

**Key words:** polyphenols, anthocyanins, antioxidants, health benefits 