

ZENON ZDUŃCZYK

## PRZECIWOŻYWCZE I/LUB PROZDROWOTNE WŁAŚCIWOŚCI WTÓRNYCH METABOLITÓW ROŚLIN

### Streszczenie

W artykule dokonano przeglądu występowania, w surowcach roślinnych, zawartości w żywności oraz biologicznych właściwości wtórnych metabolitów roślin, głównie fitynianów, inhibitorów proteaz, glukozyzolanów i związków fenolowych. Ze względu na stosunkowo niewielkie spożycie tych związków, w dietach konwencjonalnych mało prawdopodobne jest ujawnienie ich przeciwożywczego działania. W sumującym się korzystnym wpływie wtórnych metabolitów roślin należy natomiast upatrywać prozdrowotnego efektu zwiększonego spożycia warzyw i owoców, powodującego zmniejszenie ryzyka chorób układu krążenia i nowotworów.

### Wstęp

Sformułowana w ostatnich latach koncepcja żywności funkcjonalnej odpowiada na oczekiwania tych konsumentów, którzy są zainteresowani zarówno wartością odżywczą, jak i wpływem produktów spożywczych na wydolność i stan zdrowia organizmu. W tym kontekście wiedza o właściwościach biologicznych wielu substancji wymaga znaczącego uzupełnienia, bądź też przewartościowania. W szczególności dotyczy to wtórnych metabolitów roślin (WMR), przez kilka dziesięcioleci traktowanych jako czynniki przeciwożywcze w żywności pochodzenia roślinnego. W ostatniej dekadzie opublikowano wiele prac pozwalających pełniej ocenić potencjalnie negatywne (przeciwożywcze), jak również pozytywne (prozdrowotne) funkcje tych substancji w żywności. Podsumowanie wiedzy na ten temat jest celem niniejszego artykułu.

### Występowanie i właściwości WMR w surowcach roślinnych

Wtórne metabolity (secondary plant products), będące najczęściej produktami końcowymi szlaków metabolicznych aminokwasów lub lipidów, powszechnie i w dużej różnorodności występują w świecie roślin. Większość tych związków, np. inhi-

bitory proteaz, lektyny, alkaloidy i związki fenolowe, uczestniczą w obronie roślin przed atakiem owadów oraz skutkami stresu termicznego i wodnego. Są to substancje zróżnicowane pod względem budowy i właściwości, jak również ilości w jakich występują w wegetatywnych i generatywnych częściach roślin.

Do powszechnie występujących należą **fityniany**, tj. estry fosforowe mezoinozytolu, sześciowodorotlenowego nasyconego alkoholu. Pierwsze prace charakteryzujące właściwości fitynianów wydzielanych z surowców naturalnych ukazały się w początkach XX wieku, jednakże szczególne zainteresowanie wielu badaczy wzbudzały te związki w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych tego wieku. Obecność w cząsteczce kwasu fitynowego 12 atomów wodoru kwasowego czyni, że ten związek jest mało stabilny, łatwo reagujący w stosunkowo szerokim zakresie pH. Naturalną formą występowania kwasu fitynowego są kompleksy z poliwalentnymi kationami metali oraz białkami. Fosfor fitynowy stanowi około 70% całkowitej zawartości fosforu ziarna zbóż, co w dużym stopniu ogranicza biodostępność tego pierwiastka w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt, nie dysponującym dostateczną ilością odpowiedniego enzymu (fitazy). Również znaczna część wapnia, magnezu, żelaza, cynku i miedzi w surowcach spożywczych pochodzenia roślinnego występuje w gorzej wykorzystywanych kompleksach fitynowych. Ma to miejsce w przypadku tych surowców (np. ziarna zbóż i nasion roślin strączkowych), w których zawartość fitynianów jest duża, od 1 do 5%.

W podobnej ilości, tj. do kilku % suchej masy nasion roślin strączkowych występują oligosacharydy z rodziny rafinozy, tj.  **$\alpha$ -galaktozydy**. Z braku endogennego enzymu zdolnego do rozbicia wiązania  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 6 (łączącego pierwszy i szósty węgiel sąsiednich cząsteczek glukozy w sacharozie i galaktozie), oligosacharydy nie są trawione w górnym odcinku przewodu pokarmowego ludzi i zwierząt. Ze względu na niekorzystny wpływ tych związków na uwodnienie i transport treści pokarmowej oraz efekt „gazotwórczy”,  $\alpha$ -galaktozydy traktowano zazwyczaj jako czynnik ograniczający spożycie nasion roślin strączkowych [21].

W mniej licznej grupie roślin występują **lektyny**, specyficzne białka reagujące z komórkami nabłonka jelitowego ograniczając zdolności sorpcyjne jelit i zakłócając funkcjonowanie jelitowego systemu immunologicznego. W większości surowców wykorzystywanych do produkcji żywności zawartość lektyn jest niska. Jedynie w fasoli zawartość należącej do lektyn konkanawaliny jest stosunkowo duża, szacowana na ok. 10% białka nasion. W grochu zawartość lektyn jest znacznie niższa, w nasionach 9 polskich odmian wynosząca od 2,4 do 7,5 g/kg [11].

Stosunkowo liczną i bardzo zróżnicowaną grupę WMR stanowią **białkowe inhibitory enzymów**. Do najlepiej poznanych należy rodzina sojowego inhibitora trypsyny Kunitza oraz sojowego inhibitora Bowman-Birka [1]. O powinowactwie tych białek wobec enzymów przewodu pokarmowego zwierząt i ludzi (trypsyny lub trypsyn i

chymotrypsyny) decydują mostki siarczkowe występujące między resztami aminokwasów, np. arginina i izoleucyna (Arg63-Ileu64 w inhibitorze Kunitza), lizyna i seryna oraz leucena i seryna (Liz16-Ser17 oraz Leu43-Ser44 w inhibitorze Bowmana-Birka). Tego typu białka występują w prawie każdym gatunku roślin oraz w produktach pochodzenia zwierzęcego. W nasionach roślin strączkowych zawartość inhibitorów enzymów jest stosunkowo duża (od 0,1 do 1% całkowitej zawartości białka), co znacząco obniża wykorzystanie składników pokarmowych diet, szczególnie w żywieniu zwierząt nasionami surowymi.

Niektóre grupy WMR występują w większych ilościach tylko w jednej rodzinie roślin, np. **glikoalkaloidy sterydowe** charakterystyczne dla psiankowatych (m. in. ziemniaków). W ziemniakach właściwie przechowywanych zawartość glikoalkaloidu solaniny jest stosunkowo niska (0,02–0,2 g/kg). Proces kiełkowania i/lub zielenienia bulw uruchamia syntezę solaniny, zwiększając szansę nowej rośliny na ukorzenienie i właściwy rozwój. Wzrasta natomiast ryzyko zatrucia solaniną, realniejsze w przypadku zwierząt otrzymujących całe (zazwyczaj parowane) ziemniaki.

Wtórnymi charakterystycznymi metabolitami roślin z rodziny krzyżowych (kapusty, kalafiora, brukselki i innych) są **glukozynolany**. W roślinach z 10 innych rodzin stwierdzono obecność glukozynolanów jednakże w bardzo małej ilości. Glukozynolany (GLS) są produktami metabolizmu czterech aminokwasów: metioniny (GLS alifatyczne), fenyloalaniny lub tyrozyny (GLS aryłowe) oraz tryptofanu (GLS indolowe). Zawartość GLS jest zróżnicowana w zależności od gatunku oraz warunków wegetacji roślin krzyżowych. Mniejszą zawartość GLS (0,2–0,4 g/kg) stwierdzano w kalafiorze, średnią zawartość (0,4–0,9 g/kg) oznaczano w kapuście białej, a najwyższą (ponad 3 g/kg) w czarnej rzodkwi [3]. GLS są związkami o niewielkiej aktywności biologicznej. Wysoką aktywnością charakteryzują się natomiast produkty enzymatycznej hydrolizy GLS. Pod wpływem enzymu mirozynyazy, uruchamianej w trakcie uszkodzeń tkanek roślin, GLS są hydrolizowane do wolnej glukozy i niestabilnego aglikonu (jonu tiohydroksymo-O-sulfonowego), degradowanego następnie do jonu siarczanowego oraz wielu biologicznie aktywnych produktów, głównie izotiocyjanianów, nitryli i tiocyjanianów. Najbardziej aktywną pochodną izotiocyjanianów uwalnianych w procesie hydrolizy niektórych GLS (np. progoitryny mającej w łańcuchu bocznym grupę hydroksylowa w pozycji  $\beta$ ), jest cykliczny 5-winylooksazolidyno-2-tion (OZT) mający goitrogenne właściwości. Są one skutkiem ograniczenia procesu jodowania tyrozyny, prowadzącego do nadczynności i hipertrofii tarczycy. Na ten kierunek biologicznej aktywności produktów degradacji GLS zwracano uwagę w wielu pracach z lat osiemdziesiątych [9, 22]. Późniejsze prace dowodzą, że zakres biologicznego działania pochodnych GLS jest znacznie szerszy [19, 27, 29].

W wielu roślinach, w tym szpinaku i buraku ćwikłowym, występują specyficzne heteroglikozydy – **saponiny**. Aglikonami są najczęściej steroidy lub terpenoidy, a

reszty glikozydowe stanowią mono- lub oligosacharydy. Ze względu na silne właściwości obniżania napięcia powierzchniowego saponiny powodują hemolizę erytrocytów i inhibują niektóre enzymy, np. chymotrypsynę. W nasionach soi zawartość saponin jest bliska 40 mg/kg, w zielonej fasoli i szpinaku wynosi odpowiedni 16 i 6 mg/kg, a niewielka ilość tych związków (1 mg/kg) występuje również w czosnku i płatkach owsianych [40].

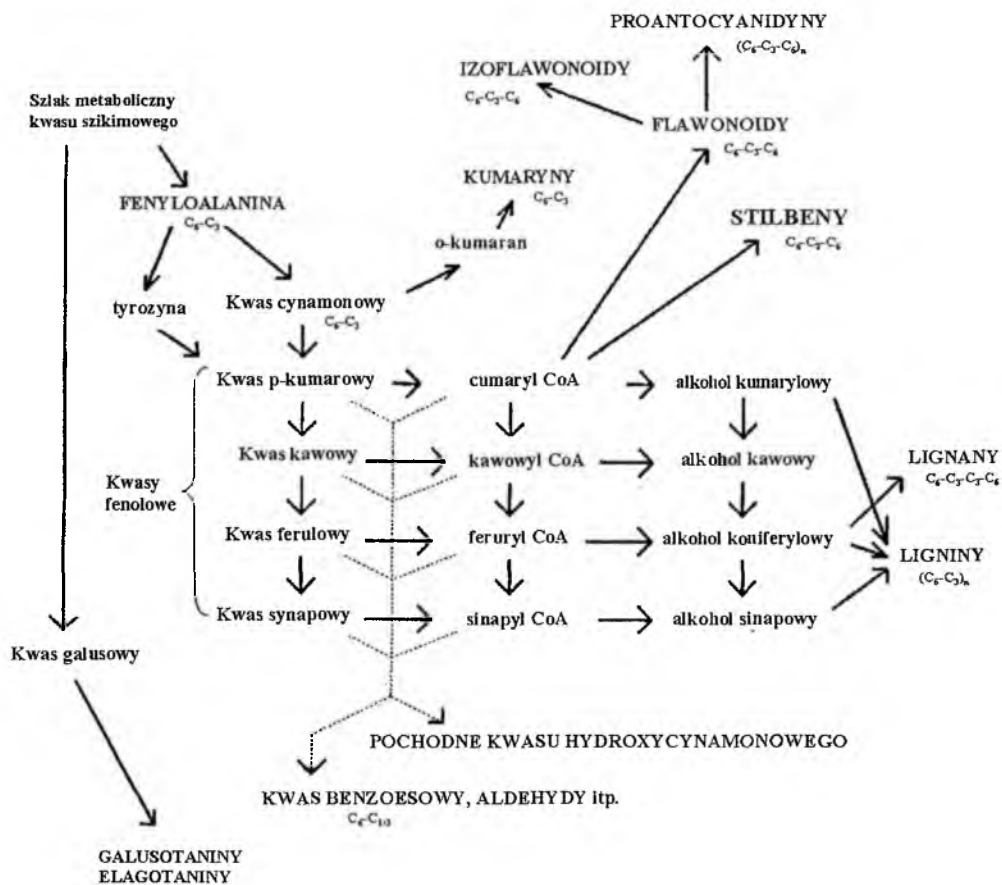
Liczną i niezwykle ważną grupę WRM stanowią **karotenoidy**, przy czym ta grupa związków, w tym  $\beta$ -karoten występujący w warzywach i owocach oraz likopen zawarty w pomidorach, jest postrzegana wyłącznie w aspekcie korzystnego działania na organizm ludzi i zwierząt.

Najliczniejszą grupą WMR są **związki fenolowe**. W tkankach roślin zidentyfikowano już ponad 4 tys. tych związków. Na rys. 1 przedstawiono najważniejsze grupy związków fenolowych – produktów końcowych szlaku metabolicznego kwasu szikimowego. Związki fenolowe występują powszechnie w świecie roślin, przy czym w największych ilościach w warzywach i owocach. Zawartość sumy związków fenolowych w świeżej masie wybranych warzyw i owoców kształtuje się następująco: ziemniaki – 1169, cebula żółta i czerwona – 3180, fasola kolorowo nasienna – 30100, pomarańcze – 1400, grejpfruty – 6700, jabłka – 6400  $\mu\text{mol/kg}$  [37]. Według Parr i Bolwell [24] w poszczególnych surowcach na sumę polifenoli składają się bardzo różne związki:

- kwas chlorogenowy występuje głównie w kawie, a w małych ilościach w marchwi i ziemniakach;
- kwas ferulowy w większych ilościach występuje w zbożach, a w małych ilościach w burakach;
- głównym źródłem flawonów i flawonoli w diecie jest prawdopodobnie cebula;
- katechiny i inne flawan-3-ole występują głównie w herbacie, a w mniejszych ilościach w owocach (jabłkach i winogronach);
- izoflawony prawie wyłącznie występują w nasionach soi i kolorowo nasiennej fasoli;
- lignany występują w sezamie, siemieniu lnianym oraz zbożach.

Spośród polifenoli dwie grupy związków budzą największe zainteresowanie: flawonoidy, w tym flawony (głównie baikalina), flawonole (m. in. kwercetyna), flawanony (głównie naringenina) i flawan 3-ole (głównie katechiny) oraz proantocyjanidyny, tj. polimery flawan-3-oli. Zawartość flawonoli w owocach jest zwykle niska (poniżej 10 mg/kg), jabłka zawierają ok. 50 mg/kg kwercetyny, a bogatym źródłem tego flawanolu (ok. 300 mg/kg) jest cebula zawierająca [16]. Katechiny, w odróżnieniu do wielu innych związków fenolowych, nie występują w formie glikozydów, a w postaci dobrze rozpuszczalnych w wodzie estrów kwasu galusowego. Katechiny oraz dimery tych związków (procyjanidyny) w małych ilościach występują w jabłkach (do 0,1 g/kg),

bogate w te związki są winogrona (0,5–1 g/kg), natomiast w największej ilości (ponad 20% suchej masy) katechiny i procyjanidyny występują w herbacie zielonej. Zawartość proantocyjanidyn w warzywach i owocach jest znacznie zróżnicowana, od 0,1–0,5 g/kg suchej masy jabłek, gruszek, truskawek, czereśni i jeżyn, do 0,1–1,5 g/kg suchej masy winogron i jęczmienia oraz 3–10 g/kg suchej masy soczewicy [31]. Ważną właściwością proantocyjanidyn jest zdolność do tworzenia kompleksów z białkami. Pierwszym tego efektem jest cierpki smak roślin bogatych w te związki, a dalszym obniżenie aktywności enzymów przewodu pokarmowego. Innym, znanym działaniem przeciwozwojczym proantocyjanidyn jest zmniejszenie wchłaniania z przewodu pokarmowego żelaza niehemowego (a w mniejszym stopniu również jonów innych metali). Zawartość lignanów w produktach spożywczych jest niewielka (0,4 mg/kg w mące pszennej i 6,4 mg/kg w mące żytniej), jednakże są to związki występujące w produktach o podstawowym znaczeniu w diecie [40].



Rys. 1. Schemat ilustrujący pochodzenie różnych związków fenolowych z fenylopropenoidów [15, 24].  
Fig. 1. Origin of different phenolic compounds from phenylpropanoids.

Wymienione wyżej substancje reprezentują bardzo liczną grupę wtórnych metabolitów roślin. Przyjmuje się, że liczba występujących w roślinach substancji biologicznie aktywnych przekracza pół miliona [23]. Tylko nieliczne z nich, szerzej omówione w dalszej części artykułu, są spożywane w większych ilościach i mogą wywoływać znaczący efekt biologiczny w żywieniu ludzi i zwierząt.

### **Wtórne metabolity – substancje przeciwożywcze surowców roślinnych**

Termin „czynniki przeciwożywcze” (antinutritional factors) funkcjonuje w piśmiennictwie naukowym od kilku dziesięcioleci. Określa on różnorodne substancje, które – poprzez reakcję ze składnikami pokarmowymi lub bezpośrednio niekorzystny wpływ na organizm – obniżają wartość odżywczą surowców spożywczych i pasz. Z punktu widzenia potrzeb pokarmowych ludzi i zwierząt takie właściwości wykazuje wiele natywnych wtórnych metabolitów roślin. Zazwyczaj jako przykład surowców spożywczych i pasz bogatych w składniki przeciwożywcze wymienia się nasiona roślin strączkowych [21]. W nasionach tych można wyróżnić dwie, zróżnicowane kierunkiem działania grupy wtórnych metabolitów: substancje obniżające strawność i wykorzystanie białka (inhibitory enzymów, polifenole skondensowane, fitiny i oligosacharydy) oraz substancje zakłócające metabolizm składników i fizjologiczne funkcje organizmu (np. lektyny i glikozydy pirymidyny). W skład pierwszej grupy wchodzi substancje wykazujące klasyczne właściwości przeciwożywcze polegające głównie na obniżeniu sekrecyjnych i absorpcyjnych funkcji przewodu pokarmowego. Do drugiej grupy należą substancje o znacznie szerszym (nawet toksycznym) działaniu np. glikozydy pirymidyny powodujące hemolizę erytrocytów, odpowiedzialne za wystąpienie fawizmu, zespołu chorobowego odnotowanego w krajach o dużym spożyciu fasoli i bobu.

Zakres i mechanizm przeciwożywczego działania większości WMR był zazwyczaj analizowany w odniesieniu do pasz oraz surowców spożywczych, przed poddaniem ich obróbce kulinarnej. Na tej podstawie trudno jest ocenić rzeczywistą rolę tych związków w żywieniu ludzi. O biologicznej roli tych substancji decyduje kilka czynników, w tym:

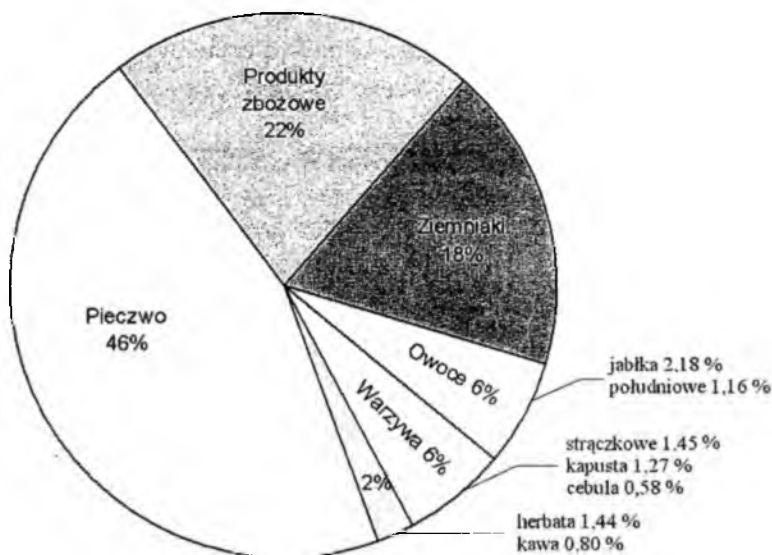
- właściwości chemiczne i zawartość poszczególnych związków w surowcu;
- zmiany w zawartości lub aktywności tych związków zachodzących w trakcie przygotowania surowców do spożycia (np. hydrotermicznej obróbki kulinarnej);
- udziału poszczególnych produktów pochodzenia roślinnego w przeciętnej diecie lub diecie niektórych grup konsumentów (np. wegetarian).

Wiadomo, że w trakcie obróbki kulinarnej jest inaktywowana znaczna część substancji termolabilnych, np. inhibitory proteaz, lektyny i glikozydy pirymidyny. W trakcie moczenia i/lub fermentacji zmniejsza się zawartość sześćfosforanów inozytoli oraz oligosacharydów. Zabiegi kulinarne zmniejszają również zawartość flawonoli; w

trakcie gotowania i smażenia cebuli zawartość kwercetyny zmniejsza się odpowiednio o 80 i 30% [4]. Z wymienionych względów ważna jest wiedza o aktywności poszczególnych substancji w produktach spożywczych oraz wielkości dobowego spożycia tych substancji w dietach różnych grup ludności.

### Spożycie WMR w diecie

W stosunku do licznych prac charakteryzujących strukturę chemiczną i właściwości wtórnych metabolitów roślin, niewspółmiernie mało jest informacji o wielkości przeciętnego i maksymalnego spożycia tych związków w diecie. Wiadomo, że w znaczących ilościach w diecie mogą wystąpić te substancje, które są zawarte w podstawowych produktach roślinnych. Ze względu na dominującą pozycję pieczywa i produktów zbożowych w diecie (rys. 2), uwagę zwraca wielkość spożycia fitynianów, których zawartość w pieczywie pełnoziarnistym dochodzi do 0,5% suchej masy. Z pierwszych szacunków wynika, że w przeciętnej diecie spożywanej w Polsce zawartość fitynianów wynosi około 350 mg dziennie i jest relatywnie niska. Z podobnych opracowań dotyczących innych krajów wynika, że spożycie fitynianów wynosi od 200 do 800 mg dziennie w dietach konwencjonalnych [27], a w dietach wegetariańskich może dochodzić do 3 g [8]. Stosunkowo małe spożycie fitynianów w przeciętnej diecie w Polsce jest skutkiem niewielkiego spożycia drugiego ilościowo źródła tych związków - nasion roślin strączkowych [41]. Z tego samego powodu spożycie oligosacharydów w diecie jest niewielkie i wynosi ok. 330 mg dziennie [41].



Rys. 2. Struktura spożycia żywności pochodzenia roślinnego (% suchej masy).

Fig. 2. Contribution of plant products in food intake (% dry matter).

Ziemniaki mają ważną pozycję w polskiej diecie, jednakże jest mało prawdopodobne, aby spożycie w nich solaniny było znaczące. Sustancja ta jest usuwana wraz z łupiną i „oczkami” w trakcie obierania ziemniaków oraz wraz z wodą przy ich odcedzaniu.

Ze wstępnych szacunków wynika, że przeciętne spożycie glukozyolanów w Polsce w 1994 r. wynosiło 32 mg/dzień i było o blisko 50% niższe od danych odnoszących się do Wielkiej Brytanii i Niemiec [41, 42]. Podana wartość jest orientacyjna, uwzględniająca zawartość glukozyolanów w kapuście i kalafiorze w jednym sezonie wegetacyjnym. Brakuje również danych o spożyciu innych warzyw z rodziny krzyżowych w Polsce. Znacznie lepiej udokumentowane są dane niemieckie dotyczące regionalnego spożycia 11 gatunków warzyw krzyżowych, spożywanych w postaci 22 potraw lub dodatków [25].

Nie oszacowano dotąd wielkości spożycia inhibitorów enzymów w przeciętnej diecie w Polsce. W Wielkiej Brytanii dieta konwencjonalna zawiera przeciętne 330 mg inhibitorów trypsyny i chymotrypsyny, przy czym z żywności pochodzenia roślinnego pochodzi ponad 100 mg inhibitorów proteaz dziennie [7]. Wielkość ta zależy od struktury diety. Z analiz Morgana i Fenwicka [23] wynika, że w porównaniu z całą populacją w Wielkiej Brytanii wegetarianie spożywają dwukrotnie więcej glukozyolanów (odpowiedni 50 i 110 mg), pięć-, sześciokrotnie więcej glikoalkaloidów (13 i 70–90 mg) i saponin (15 i 100 mg), a stukrotnie więcej izoflawonów (<1 i 105 mg). Brak jest wiarygodnych informacji o wielkości spożycia tych związków w przeciętnej i wegetariańskiej diecie w Polsce. Nie jest również znana wielkość i struktura spożycia związków fenolowych w przeciętnej polskiej diecie. Z pierwszych, niedostatecznie precyzyjnych szacunków wynika, że w warzywach i owocach może być spożywane ok. 32 mg flawonoidów i 17 mg proantocyjanidin dziennie [42].

### **Przeciwodżywce i/lub prozdrowotne właściwości wybranych WMR**

W ostatnim ćwierćwieczu wielokrotnie sumowano wiedzę o biologicznych właściwościach fitynianów zmierzając do rozstrzygnięcia wątpliwości, czy jest to szkodliwy, czy też pożyteczny składnik żywności [12, 19, 27, 29]. Niekorzystnemu pogarszaniu biodostępności wielu składników mineralnych – cynku, żelaza, manganu, wapnia, magnezu i fosforu fitynowego [10, 30] oraz obniżeniu aktywności wielu enzymów przewodu pokarmowego [27], przeciwstawiano prewencyjne działanie fitynianów w zagrożeniu schorzeniami układu krążenia i nowotworami [27, 29]. Na prozdrowotne właściwości fitynianów wskazują, m.in.:

- testy *in vitro*, w których wykazano, że związki te zmniejszają aktywność niektórych promotorów procesów nowotworowych, opóźniają zmiany nowotworowe w komórkach oraz wzmacniają naturalne mechanizmy apoptozy komórek nowotworowo zmienionych;



- doświadczenia na zwierzętach laboratoryjnych (głównie myszach i szczurach), w których stwierdzono, że fityniany hamowały rozwój nowotworów indukowanych wcześniej czynnikami chemicznymi (np. nowotworów sutka i pęcherza);
- niższy poziom cholesterolu we krwi zwierząt żywionych dietą wzbogacaną fitynianami oraz w populacjach ludzi preferujących w diecie produkty bogate w te związki.

W niektórych doświadczeniach stwierdzano, że wybrane sole sodowe i potasowe fitynianów były nawet promotorami nowotworów nerek i pęcherza moczowego [14, 35]. Stwierdzono również, że fityniany użyte w terapii nowotworowej przynosiły rozbieżne wyniki, w porównaniu z prewencyjnym zastosowaniem tych związków w diecie [32]. Zasadniczym mankamentem tego typu badań jest fakt, że stosowane w doświadczeniach ilości fitynianów nie korespondują (są zwykle znacznie większe) z wielkością spożycia tych związków w przeciętnej diecie. Z nowszych badań wynika również, że obniżenie biodostępności składników mineralnych diety (znaczące w przypadku cynku) powodują przede wszystkim sześć- i pięcioletnie fosforany inozytolu [30]. Produkty częściowej estryfikacji, tj. jedno- i dwufosforany inozytolu nie wykazują takiego działania. Są one natomiast dodatkowym źródłem inozytolu (spożywanego w produktach pochodzenia zwierzęcego), ważnego neurotransmitera i aktywatora wiele funkcji komórek. Zwiększonemu spożyciu inozytolu należy przypisywać prozdrowotne właściwości fitynianów.

W licznych doświadczeniach prowadzonych na zwierzętach monogastrycznych żywionych dietami z zawartością surowych nasion roślin strączkowych (szczególnie soi), obserwowano typowe skutki przeciwożywczego działania inhibitorów proteaz: obniżenie strawności składników pokarmowych, zahamowanie wzrostu zwierząt i hipertrofia trzustki [20]. Tego typu objawów, poza niższą strawnością składników pokarmowych, nie obserwuje się u konsumentów diet konwencjonalnych w populacjach krajów gospodarczo rozwiniętych. Wpływają na to dwa czynniki tj. znaczne obniżenie aktywności inhibitorów proteaz w trakcie obróbki kulinarnej oraz mniejszy udział produktów pochodzenia roślinnego w diecie. W odniesieniu do ludzi szczególnie zainteresowanie budzą te doświadczenia na zwierzętach i testy *in vitro*, które wskazują, że inhibitory proteaz mogą obniżyć ryzyko chorób nowotworowych [1]. Wiele przesłanek wskazuje, że na antynowotworowe działanie inhibitorów proteaz składa się wygaszanie reakcji wolnorodnikowych indukowanych przez neutrofile, hamowanie ekspresji onkogenów oraz modulowanie aktywności niektórych enzymów [18, 36]. Dotychczasowe doświadczenia nie dają jednak podstaw do oceny zakresu prozdrowotnego działania tej ilości inhibitorów trypsyny, jaka występuje w przeciętnych dietach spożywanych w krajach europejskich, tj. ok. 300 mg dziennie.

Z uwagi na stosunkowo niewielkie spożycie warzyw z rodziny krzyżowych, prawdopodobieństwo wystąpienia objawów przeciwożywczego działania tych związków

ków jest bardzo niewielkie. Od wielu lat ilość spożywanej kapusty w Polsce kształtuje się na podobnym poziomie nie przekraczając 11 kg/rocznie kapusty świeżej i 5 kg/rocznie kapusty kiszzonej, tj. ok. 44 g dziennie. Według Jacobey i wsp. [17] zagrożenie wystąpieniem hipertrofii tarczycy (tzw. „wola”) występuje dopiero po wielomiesięcznym spożyciu ponad 400 g/dzień białej kapusty lub równoważnej ilości GLS w innych warzywach. Są natomiast podstawy do wskazania warzyw krzyżowych jako składnika diety zmniejszającego ryzyko powstawania nowotworów [38]. Dowodzą tego wyniki doświadczeń na gryzoniach, u których indukowano proces nowotworowy, a następnie wzbogacano diety izotiocyjanianami. Na podstawie 70 takich doświadczeń, w których 53 przyniosło pozytywne efekty, Hecht [13] stwierdził, że izotiocyjanian fenylowy jest aktywnym inhibitorem nowotworów indukowanych u gryzoni i możliwych do wystąpienia u ludzi. Prawdopodobnie zakres prewencyjnego działania glukozynolanów jest proporcjonalny do wielkości spożycia tych związków. W jednym z pierwszych doświadczeń z zastosowaniem produktów hydrolizy glukozynolanów, Wattenberg [39] stwierdził hamowanie nowotworu sutka u samic szczura otrzymujących doustnie 25–50 mg izotiocyjanianów. Była to ilość bliska przeciętnemu dobowemu spożyciu glukozynolanów w Polsce. Prewencyjne działanie glukozynolanów u konsumentów diet konwencjonalnych jest zapewne znacznie mniejsze.

Związki fenolowe są składnikami budzącymi w ostatnich latach szczególne zainteresowanie. Każdego roku w Chemical Abstracts publikuje się ponad 1000 odniesień do tych związków [37]. W ostatnich latach opublikowano wiele przeglądów literaturowych sumujących wiedzę o biologicznych właściwościach związków fenolowych [5, 15, 16, 31, 37], wskazując wiele możliwych kierunków biologicznej aktywności niektórych grup związków fenolowych (głównie flawonów, flawanonów, katechin i proantocyjanidyn):

- stymulowanie sekrecyjnych, absorpcyjnych i immunologicznych funkcji przewodu pokarmowego, w tym przeciwdziałanie chorobie wrzodowej i biegunkom;
- działanie antykancerogenne wynikające z właściwości przeciwutleniających, modulacji aktywności enzymów, blokowania receptorów hormonów oraz ograniczania aktywności mutagenów;
- ochrona naczyń krwionośnych (m. in. wskutek hamowania aktywności hialuronidazy i usieciowania kolagenu), zmniejszanie agregacji płytek krwi, a częściowo również obniżanie poziomu cholesterolu we krwi;
- działanie przeciwzapalne (m. in. poprzez stymulowanie układu immunologicznego) oraz przeciwdziałanie reakcjom alergicznym (np. poprzez stymulowanie wydzielania histaminy).

Do wskazania powyższych kierunków działania związków fenolowych (głównie flawonoidów) upoważniają liczne testy *in vitro* i modelowe doświadczenia na zwierzętach (m. in. poddanym działaniu aktywatorów procesów utleniania komórkowego lub

kancerogenom) oraz nieliczne doświadczenia z udziałem wolontariuszy. Doświadczenia te nie rozstrzygają wielu wątpliwości dotyczących biodostępności flawonoidów i mechanizmu ich lokalnego oraz całościowego działania na organizm [5, 15]. Z badań Piskuły [26] wynika, że dominującą formą, w jakiej flawonoidy są wchłaniane z przewodu pokarmowego są glukuronowe pochodne tych związków. W wątrobie i nerkach zachodzi intensywne siarczanowanie i metylowanie, a powstające koniugaty wracają wraz z żółcią do przewodu pokarmowego lub są wydalane z moczem. Na intensywność metabolizmu flawonoidów wskazuje fakt, że zaledwie 1–2% nienaruszonych związków jest wydalanych z moczem [16]. Metylowanie flawonoidów jest kluczowym procesem zmniejszenia reaktywności tych związków w organizmie, analogicznym do procesu detoksykacji ksenobiotyków. Prawdopodobnie tylko krótkotrwałe glukuronowe pochodne flawonoidów są antyutleniaczami *in vivo* [26]. Bardziej znaczący efekt biologiczny wywołują prawdopodobnie siarczanowane i metylowane koniugaty flawonoidów. Zagadnienie to, podobnie jak mechanizm wchłaniania i wpływu na metabolizm, jest przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych.

Dotychczasowe doświadczenia nie są wystarczające do wyznaczenia zależności między wielkością spożycia związków fenolowych a efektem biologicznym. W szczególności dotyczy to tej ilości związków fenolowych, jaka występuje w dietach konwencjonalnych. Tym bardziej, że badania populacyjne nie są jednoznaczne i dostatecznie przekonujące. Na podstawie analizy wyników 11 badań populacyjnych Hollman [15] stwierdził, że dotychczasowe dane epidemiologiczne nie pozwalają przekonująco uznać, że związki fenolowe uczestniczą w etiologii chorób układu krążenia i nowotworach. Prawdopodobnie związki fenolowe wzmacniają korzystne procesy metaboliczne, w których uczestniczą również inne wtórne metabolity roślin. Tym wyjaśnia się wyniki badań populacyjnych wskazujących na ujemną zależność między wielkością spożycia warzyw i owoców, a częstotliwością występowania nowotworów i chorób układu krążenia [2, 6, 15, 33, 34]. Zwiększenie spożycia owoców umożliwia synergiczne działanie wielu wtórnych metabolitów oraz prozdrowotny wpływ innych składników, w tym włókna pokarmowego, karotenoidów, witamin i oraz składników mineralnych. Z tego względu należy upowszechniać zalecenia Światowej Organizacji Zdrowia, aby dobowe spożywanie warzyw i owoców przekraczało 500 g [28].

## LITERATURA

- [1] Birk Y.: Protein proteinase inhibitors in food. Proceedings Euro Food Tox IV Conference, 22-24 Sept. 1994, Red. Kozłowska H., Fornal J., Zduńczyk Z., Olsztyn, 1994, 202.
- [2] Block G., Patterson B., Subar A.: Fruit, vegetables and cancer prevention: a review of the epidemiological evidence. *Nutr. Cancer*, **18**, 1992, 1.

- [3] Ciska E., Martynia-Przybyszewska B., Kozłowska H.: Content of glucosinolates in cruciferous vegetables grown at the same site for two years under different climatic conditions. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 2000, 2862.
- [4] Crozier A., Lean M.E.J., McDonald M.S., Black C.: Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce, and celery. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1998, 101.
- [5] Di Carlo G., Mascolo N., Izzo A.A., Capasso F.: Flavonoids: old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs (minireview). *Life Sciences*, **56**, 1999, 337.
- [6] Dillard C.J., German J.B.: Phytochemicals: nutraceuticals and human health. *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 2000, 1744.
- [7] Doell B., Ebden C.J., Smith C.A.: Trypsin inhibitor activity of conventional foods which are part of the British diet and some soya products. *Qual. Plant Foods Human Nutr.*, **31**, 1981, 139.
- [8] Ellis R., Kelsay J.L., Reynolds R.D., Morris E.R., Moser R.B., Franzier C.W.: Phytate:zinc and phytate:calcium:zinc millimolar ratios in self selected diets of Americans, Asian Indians and Nepalese. *J. Am. Diet. Ass.*, **87**, 1987, 1043.
- [9] Fenwick G.R., Robert K., Heaney R.H., Mullin W.J.: Glucosinolates and their breakdown products in food and food plants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **18**, 1983, 123.
- [10] Fox M.R.S., Tao S.-H.: Antinutritive effects of phytate and other phosphorylated derivatives. *Nutritional Toxicology*, Vol. III, New York 1989.
- [11] Gelencser É., Hajós G., Zduńczyk Z., Jędrychowski L.: Content of lectins in respect to the level of protein and other antinutritional factors in Polish pea varieties. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **9/50**, 2000, 91.
- [12] Harland B.F., Morris E.R.: Phytate: a good or a bad food components? *Nutr. Res.*, **15**, 1995, 773.
- [13] Hecht S.S.: Chemoprevention of cancer by isothiocyanates, modifiers of carcinogen metabolism. *J. Nutr.*, **129**, 1999, 768S.
- [14] Hiasa Y., Kitahori Y., Morimoto J., Konishi N., Nakaoka S., Nishioka H.: Carcinogenicity study in rats of phytic acid "Daiichi", a natural food additive. *Food Chem. Oxid.*, **30**, 1992, 117.
- [15] Hollman P.C.H.: Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? *J. Sci. Food Agric.*, **81**, 2001, 842.
- [16] Hollman P.C.H., Arts I.C.W.: Flavonols, flavones and flavanols – nature, occurrence and dietary burde (review). *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 2000, 1081.
- [17] Jacobey H., Habergger R., Fritz D.: Gemüse als Arzneipflanze, Sekundäre Pflanzenstoffe in Gemüse mit Bedeutung für die menschliche Gesundheit. 2. Gemüse aus der Familie der Brassicaceae und der Familie der Apiaceae. *Ernähr. Umschau.*, **35**, 1988, 275.
- [18] Kenedy A.R.: The Bowman-Birk inhibitor from soybeans as an anticarcinogenic agent. *Am. J. Clin. Nutr.*, **68**, 1998, 1406S.
- [19] Kłoczko I., Rutkowski A.: Fityniany – pożyteczny czy szkodliwy składnik pożywienia. *Post. Nauk Rol.*, **5**, 1977, 107.
- [20] Liner I.E.: Implications of antinutritional components in soybean foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **34**, 1994, 31.
- [21] Lisiewska Z.: Naturalne związki organiczne ograniczające wartość odżywczą niektórych warzyw. *Post. Nauk Rol.*, **2**, 1991, 69.
- [22] Michajlowski N.: Naturally occurring goitrogens in foodstuffs and their role in the etiology of endemic goitre. *Proceeding of Euro Food Tox II Interdisciplinary Conference on Natural Toxicants in Food*. Institute of Toxicology, Swiss Federal Institute & University of Zurich, Switzerland, 1986, 25.
- [23] Morgan M.R.F., Fenwick G.R.: Natural foodborne toxicants. *Lancet*, **336**, 1990, 1492.

- [24] Parr A.J., Bolwell G.P.: Phenols in the plant and in man. The potential for possible nutritional enhancement of the diet by modifying the phenols content or profile (review). *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 2000, 985.
- [25] Pfaff G., Georg T., Müller W., Seppelt B., Boeing H., Lange R.: Der Kohlgemüseverzehr in Deutschland. Ergebnisse einer repräsentativen Erhebung in der Region Potsdam. *Ernährungsforschung*, **39**, 1994, 139.
- [26] Piskuła M.K.: Niektóre czynniki wpływające na wchłanianie i metabolizm flawonoidów. Rozprawa habilitacyjna. Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN w Olsztynie, Olsztyn 2001.
- [27] Plaami S.: Myoinositol phosphates: analysis, content in foods and effects in nutrition. *Lebensm.-Wiss. U. – Technol.*, **30**, 1997, 633.
- [28] Rice-Evans C., Miller N.J.: Antioxidants – the case for fruits and vegetables in the diet. *Br. Food J.*, **97**, 1995, 35.
- [29] Rimbach G., Ingelmann J., Pallauf J.: Antinutritive and beneficial effects of dietary phytate. *Akt. Ernähr. – Med.*, **19**, 1994, 141.
- [30] Sandstrom B., Sandberg A.S.: Inhibitory effects of isolated inositol phosphates on zinc absorption. *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, **6**, 1992, 99.
- [31] Santos-Buelga C., Scalbert A.: Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health (review). *J. Sci. Food Agric.*, **80**, 2000, 1094.
- [32] Shamsuddin A.M.: Inositol phosphates have novel anticancer function. *J. Nutr.*, **125**, 1995, 725S.
- [33] Sinha R., Caporaso N.: Diet, genetic susceptibility and human cancer etiology. *J. Nutr.*, **129**, 1999, 556S.
- [34] Steinmetz K.A., Potter J.D.: Vegetables, fruit and cancer. I. Epidemiology. *Cancer Causes Control*, **2**, 1991, 325.
- [35] Takaba K., Hirose M., Ogawa K., Hakoi K., Fukushima S.: Modification of N-butyl-N (4-hydroxybutyl) nitrosamine-initiated urinary bladder carcinogenesis in rats by phytic acid and its salts. *Food Chem. Toxic.*, **32**, 1994, 499.
- [36] Troll W., Lim J.S., Frankel K.: Food Phytochemicals for Cancer Prevention. II. Teas, Spices, and Herbs. *Am. Chem. Soc.*, Washington DC, 1994, 116.
- [37] Vinson J.A.: Flavonoids in foods as in vitro and in vivo antioxidants. *Adv. Exp. Med. Biol.*, **439**, 1998, 151.
- [38] Verhoeven D.T.H., Verhagen H., Goldbohm R.A., van den Brandt P.A., Poppel G.: A review of mechanisms underlying anticarcinogenicity by Brassica vegetables. *Chem. Biol. Interact.*, **103**, 1997, 79.
- [39] Wattenberg L.W.: Inhibition of carcinogenic effect of polycyclic hydrocarbons by benzyl isothiocyanate and related compounds. *J. Natl. Cancer Inst.*, **58**, 1977, 395.
- [40] Watzl B., Leitzmann C.: Bioaktive Substanzen in Lebensmitteln. Hippokrates Verlag Stuttgart, 1995.
- [41] Zduńczyk Z., Kozłowska H.: Daily consumption of selected secondary plant products in an average Polish diet. *Lebensmittelchemie*, **52**, 1998, 22.
- [42] Zduńczyk Z.: Znaczenie biologicznie aktywnych nieodżywczych składników diet w zapobieganiu chorobom cywilizacyjnym. *Żywność. Technologia. Jakość*, **4 (211)**, 1999, 63.

## **ANTINUTRITIONAL AND/OR HEALTHY PROPERTIES OF SECONDARY PLANT PRODUCTS**

### **S u m m a r y**

The paper gives an overview of occurrence in plant materials, the content in food and biological properties of secondary plant products, mainly phytates, protease inhibitors, glucosinolates and phenolic compounds. Due to a quite low intake of these compounds in conventional diets, there are small chances for revealing their antinutritional activity. Accumulated beneficial effect of secondary plant products seems to result from the wholesome effect of increased consumption of vegetables and fruit, that – in turn – decreases the risk of neoplasms and coronary diseases. ☒