

NAUKI INŻYNIERSKIE I TECHNOLOGIE ENGINEERING SCIENCES AND TECHNOLOGIES

2(17)•2015



Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
Wrocław 2015

Redakcja wydawnicza: Anna Grzybowska
Redakcja techniczna: Barbara Łopusiewicz
Korekta: Justyna Mroczkowska
Łamanie: Beata Mazur
Projekt okładki: Beata Dębska

Informacje o naborze artykułów i zasadach recenzowania
znajdują się na stronie internetowej Wydawnictwa
www.nit.ue.wroc.pl
www.wydawnictwo.ue.wroc.pl

Publikacja udostępniona na licencji Creative Commons
Uznanie autorstwa-Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 3.0 Polska
(CC BY-NC-ND 3.0 PL)



© Copyright by Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu
Wrocław 2015

ISSN 2080-5985
e-ISSN 2449-9773

Wersja pierwotna: publikacja drukowana

Zamówienia na opublikowane prace należy składać na adres:
Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
ul. Komandorska 118/120
53-345 Wrocław
tel./fax 71 36 80 602; e-mail: econbook@ue.wroc.pl
www.ksiegarnia.ue.wroc.pl

Druk i oprawa: TOTEM

Spis treści

Wstęp	7
Diana Małgorzata Bobrowska, Patrycja Olszyńska, Monika Imierska, Justyna Czyrko: Nanocebulki węglowe oraz ich potencjalne zastosowanie w biomedycynie.....	9
Małgorzata Korzeniowska, Anna Pudło, Wiesław Kopec: Aktywność przeciwutleniająca tkanek podrobów kurcząt żywionych paszą wzbogaconą w selen i metioninę.....	22
Agnieszka Orkus, Monika Babiarez: Ocena wybranych zwyczajów żywieniowych młodzieży licealnej.....	31
Agnieszka Orkus: Pakowanie mięsa drobiowego w modyfikowanej atmosferze.....	41
Renata Prusinowska, Krzysztof Śmigielski: Losses of essential oils and antioxidants during the drying of herbs and spices. A review.....	51
Magdalena Szaniawska, Anna Taraba, Katarzyna Szymczyk: Budowa, właściwości i zastosowanie antocyjanów.....	63
Marta Wesółowska-Trojanowska, Zdzisław Targoński: Hemicelulazy – właściwości, otrzymywanie i zastosowanie.....	79

Summaries

Diana Małgorzata Bobrowska, Patrycja Olszyńska, Monika Imierska, Justyna Czyrko: Carbon nano-onions and their biomedical applications.....	9
Małgorzata Korzeniowska, Anna Pudło, Wiesław Kopec: Antioxidative activity of the offal tissues of chicken fed with selenium and methionine enriched diet.....	22
Agnieszka Orkus, Monika Babiarez: Assessment of selected dietary habits of secondary school students.....	31
Agnieszka Orkus: Modified atmosphere packaging of poultry meat.....	41
Renata Prusinowska, Krzysztof Śmigielski: Straty olejków eterycznych oraz związków o właściwościach przeciwutleniających podczas suszenia ziół i przypraw. Przegląd.....	51
Magdalena Szaniawska, Anna Taraba, Katarzyna Szymczyk: Structure, properties and application of anthocyanins.....	63
Marta Wesółowska-Trojanowska, Zdzisław Targoński: Hemicellulases – properties, application and production.....	79

Magdalena Szaniawska, Anna Taraba, Katarzyna Szymczyk

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
e-mail: magdalena.szaniawska@wp.pl

BUDOWA, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE ANTOCYJANÓW

STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATION OF ANTHOCYANINS

DOI: 10.15611/nit.2015.2.06

Streszczenie: Antocyjany, jedna z grup flawonoidów, są szeroko rozpowszechnione w świecie roślin naczyniowych. Związki te występują w postaci glikozydów lub acyloglikozydów antocyjanidyny w wielu kwiatkach i owocach, nadając im barwę czerwoną, niebieską, purpurową i czarną. Z tego powodu antocyjany stosowane są jako naturalne środki barwiące w żywności. Pomimo że produkty zawierające antocyjany są wrażliwe na zmianę barwy podczas procesu obróbki i przechowywania, ze względu jednak na intensywność kolorów antocyjanów, ich rozpuszczalność w wodzie, która powołała na transport do roztworów wodnych, oraz szereg właściwości prozdrowotnych, takich jak poprawa ostrości widzenia, działanie przeciwnowotworowe i antywirusowe, antocyjany są powszechnie stosowane oraz ciągle stanowią atrakcyjny i ważny obiekt badań. Są one stosowane nie tylko jako dodatki do żywności i napojów dla uzyskania ich atrakcyjnej barwy, lecz także w produktach farmaceutycznych i kosmetycznych. Publikacja ta jest pracą przeglądową.

Słowa kluczowe: antocyjany, antocyjanidyny, flawonoidy, naturalne barwniki.

Summary: Anthocyanins, one group of flavonoids, widely occur in vascular plants. The natural structural form is glycosides or acylglycosides of anthocyanidins. Anthocyanins produce a wide range of colours such as red, blue, purple and black in many flowers, vegetables and fruits, and they have been used as natural food colourants. However, anthocyanin containing products are susceptible to color deterioration during processing and storage. Nevertheless, their bright colors, water solubility that allows their incorporation into aqueous systems and a number of health benefits, such as, improved visual acuity, and anticancer and antiviral activities make them important and attractive objects for study. Anthocyanins can be used not only as food and beverage additive to obtain attractive natural coloration, but also for generating pharmaceutical and cosmetic products. This publication is a review work.

Keywords: anthocyanins, anthocyanidin, flavonoids, natural colourants.

Barwa jest cierpieniem światła

Johann Wolfgang Goethe

1. Wstęp

Od wielu wieków rośliny i uzyskiwane z nich ekstrakty były stosowane w medycynie naturalnej oraz w celach kosmetycznych. Było to leczenie empiryczne, nieoparte na badaniach, które pozwoliłyby na poznanie mechanizmów działania poszczególnych komponentów roślinnych. Obecnie wiadomo, że do składników pochodzenia roślinnego mających najsilniejszą aktywność biologiczną należą m.in. olejki eteryczne i polifenole [Sadowska i in. 2012]. Polifenole roślinne to bardzo zróżnicowana grupa związków. W zależności od liczby pierścieni aromatycznych oraz sposobu ich połączenia związki te można podzielić na klasy, z których największe stanowią flawonoidy, kwasy fenolowe, alkohole fenolowe, stilbeny i lignany. Naturalnymi barwnikami roślinnymi z grupy flawonoidów są antocyjany.

Ze względu na budowę szkieletu węgla związki fenolowe można podzielić na trzy grupy:

- Kwasy fenylokarboksylowe – są pochodnymi kwasu benzoowego, o szkielecie węglowym C_1-C_6 (np. kwas galusowy, wanilinowy, siringowy).
- Kwasy fenylopropenowe – pochodne kwasu cynamonowego o szkielecie węglowym C_3-C_6 (np. kwas kawowy, felurowy, sinapowy).
- Flawonoidy o szkielecie węglowym $C_6-C_3-C_6$ (zaliczamy do nich: flawony i flawonole, flawanony, flawanole, antocyjany, chalkony, izoflawony i aurony) [Piłat 2010].

Barwniki antocyjanowe są zaliczane do tzw. naturalnych substancji nieodżywczych pochodzenia roślinnego rozpuszczalnych w wodzie [Piątkowska i in. 2011]. Są one bardzo rozpowszechnione w świecie roślin, nadając kwiatom i owocom atrakcyjne barwy, od pomarańczowego przez różne odcienie czerwieni i fioletu, aż do barwy czarnej. Antocyjany występują w komórkach, w wakuolach w postaci grulek o różnej wielkości, natomiast ściany komórkowe czy tkanki miększu ich nie zawierają [Wilska-Jeszka 2007].

Barwniki te, w postaci glikozydów, występują zarówno w płatkach korony kwiatowej (maki, malwy, hibiskus), jak i liściach przykwiatowych (poinsecja), liściach (czerwona kapusta), pędach (rabarbar) oraz cebulach [Szymanowska 2013; Muszyński, Gudzewski 1976].

Celem przedstawionej pracy był opis właściwości antocyjanów, wpływu różnych czynników na ich barwę i stabilność, a także podkreślenie znaczenia i zastosowania tego typu związków w żywności, farmaceutykach i kosmetykach.

2. Budowa antocyjanów i wpływ pH środowiska na ich właściwości

Do chwili obecnej poznano kilkaset naturalnych barwników antocyjanowych i ponad 100 otrzymano syntetycznie. W poszczególnych gatunkach owoców lub warzyw można wyróżnić od kilku do kilkunastu antocyjanów, które decydują przede wszystkim o odcieniu i stabilności ich barwy, np. w winogronach dominującym barwnikiem jest 3-glukozyd malwidyny (tab. 1, tab. 2) [Piątkowska i in. 2011; Wilska-Jeszka 2007].

Tabela 1. Aglikony najczęściej występujące w barwnikach antocyjanowych

Table 1. The most important aglycones in anthocyanins colourants

	R ₃	R ₅	λ _{max} [nm]
Pelargonidyna (Pg) <i>Pelargonidin</i>	-H	-H	520
Cyjanidyna (Cy) <i>Cyanidin</i>	-OH	-H	535
Delfinidyna (Dp) <i>Delphinidin</i>	-OH	-OH	546
Peonidyna (Pn) <i>Peonidin</i>	-OCH ₃	-H	532
Petunidyna (Pt) <i>Petunidin</i>	-OCH ₃	-OH	543
Malwidyna (Mv) <i>Malvidin</i>	-OCH ₃	-OCH ₃	542

Źródło: [Wilska-Jeszka 2007].

Source: [Wilska-Jeszka 2007].

W skali światowej głównym źródłem pozyskiwania antocyjanów są winogrona, zwłaszcza czerwone. W strefie klimatycznej, w jakiej znajduje się Polska, głównymi surowcami, z których otrzymuje się antocyjany, są aronia i czarna porzeczka. Aronia jest krzewem wprowadzonym do upraw ze względu na swoje obfite owocowanie i cenny surowiec. Miąższ dojrzałych owoców aronii jest prawie czarny, a wyciśnięty rubinowy sok jest silnie barwiący [Piątkowska i in. 2011]. Czarna porzeczka jest krzewem występującym w naturalnych zespołach wilgotnych lasów i zarośli, powszechnie uprawiana zarówno w przydomowych ogrodach, jak i na skalę przemysłową. Owoce porzeczki to ciemnofioletowo zabarwione jagody, które swoją barwę zawdzięczają zawartym w nich pochodnym cyjanidyny i delfinidyny [Piątkowska i in. 2011].

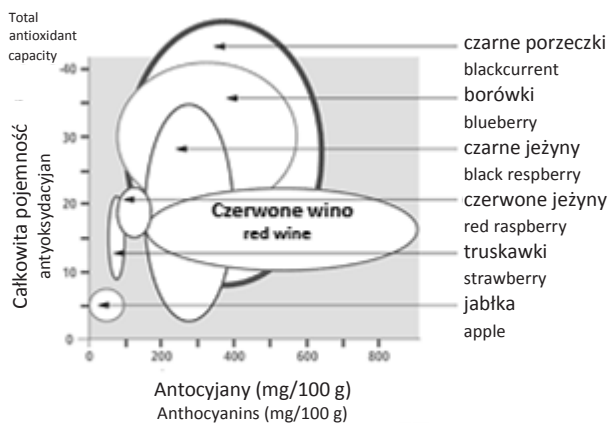
Do pozyskiwania antocyjanów wykorzystuje się również inne rośliny. Jednym z powszechnie występujących surowców antocyjanowych jest owoc borówki czernicy, zwanej inaczej czernią, czarną jagodą lub borówką. W kwiatach bławatka i owocach bzu czarnego występuje cyjanina [Wawer 2001], a malwina w kwiatach malwy czarnej. Jeszcze innym źródłem antocyjanów jest kapusta czerwona, z której

Tabela 2. Barwniki antocyjanowe występujących w niektórych owocach**Table 2.** The anthocyanins colourants in some fruits

Owoce <i>Fruits</i>	Barwniki <i>Pigments</i>
Truskawki <i>Strawberries</i>	Cy 3-glukozyd, Pg 3-glukozyd <i>Cy 3-glucoside, Pg 3-glucoside</i>
Śliwki <i>Plums</i>	Cy 3-glukozyd, Cy 3-rutynozyd, Pn 3-glukozyd, Pn 3-rutynozyd <i>Cy 3-glucoside, Cy 3-rutinoside, Pn 3-glucoside, Pn 3-rutinoside</i>
Aronia <i>Aronia</i>	Cy 3-glukozyd, Cy 3-galaktozyd, Cy 3-arabinozyd, Cy 3-ksylozyd <i>Cy 3-glucoside, Cy 3-galactoside, Cy 3-araboside, Cy 3-xyloside</i>
Porzeczki czarne <i>Blackcurrants</i>	Cy 3-glukozyd, Cy 3-rutynozyd, Dp 3-glukozyd, Dp 3-rutynozyd <i>Cy 3-glucoside, Cy 3-rutinoside, Dp 3-glucoside, Dp 3-rutinoside</i>
Porzeczki czerwone <i>Redcurrants</i>	Cy 3-glukozyd, Cy 3-rutynozyd, Cy 3-sambubiozyd, Cy 3-soforozyd, Cy 3-(2 ^G -ksylozylorutynozyd), Cy 3-(2 ^G -glukozylozylorutynozyd) <i>Cy 3-glucoside, Cy 3-rutinoside, Cy 3-sambubioside, Cy 3-sophoroside, Cy 3-(2^G-xyloxyrutinoside), Cy 3-(2^G-glucorutinoside)</i>
Maliny <i>Raspberries</i>	Cy i Pg 3-glukozyd, Cy i Pg 3-soforozyd, Cy i Pg 3-rutynozyd, Cy i Pg 3-(2 ^G -glukozylozylorutynozyd), Cy 3,5-diglucozyd <i>Cy i Pg 3-glucoside, Cy i Pg 3-sophoroside, Cy i Pg 3-rutinoside, Cy i Pg 3-(2^G-glucorutinoside), Cy 3,5-diglucoside</i>
Jabłka <i>Apples</i>	Cy 3-glukozyd, Cy 3-galaktozyd, Cy 3-arabinozyd, Cy 3-ksylozyd <i>Cy 3-glucoside, Cy 3-galactoside, Cy 3-araboside, Cy 3-xyloside</i>
Winogrona <i>Grapes</i>	Cy 3-glukozyd; Mv 3-glukozyd; Dp, Pn, Pt 3-glukozyd; Cy, Dp, Mv, Pn, Pt acetyloglucozyd i 3-p-kumaroiloglucozyd; Mv 3-kawoiloglucozyd <i>Cy 3-glucoside; Mv 3-glucoside; Dp, Pn, Pt 3-glucoside; Cy, Dp, Mv, Pn, Pt acetylglucoside i 3-p-kumaroiloglucozyd ; Mv 3-kawoiloglucozyd</i>

Źródło: [Wilska-Jeszka 2007].

Source: [Wilska-Jeszka 2007].

**Rys. 1.** Zawartość antocyjanów w owocach i czerwonym winie**Fig. 1.** Anthocyanin content of fruit and red wine

Źródło: opracowanie własne na podstawie [Sokół-Lętowska, Kucharska 2014; Adamiak 2015].

Source: own study based on [Sokół-Lętowska, Kucharska 2014; Adamiak 2015].

otrzymuje się barwniki o kolorze głęboko fioletowym. Potencjalnym surowcem antocyjanowym może być także czarna kukurydza. Dowiedziono, że antocyjany wyekstrahowane z jej okrywy nasiennej zachowują swoją barwę nawet przy wysokich wartościach pH [Piątkowska i in. 2011].



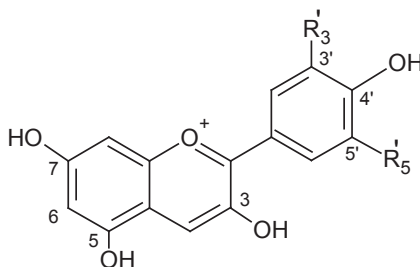
Rys. 2. Ciemne winogrona

Fig. 2. Dark grapes

Autor: Anna Taraba, 2014.

Author: Anna Taraba, 2014.

Antocyjany to duża grupa barwników należących do polifenolowych związków organicznych – flawonoidów, która charakteryzuje się szkieletem węglowym $C_6-C_3-C_6$. W roślinach występują w formie glikozydów polihydroksy i polimetoksy pochodnych kationu flawyliowego – 2-fenylobenzopiryliowego. Kation ten może występować w formie kationowej lub oksoniowej, natomiast formą bardziej dominującą i trwalszą jest struktura oksoniowa (rys. 3) [Wilska-Jeszka 2007].



Rys. 3. Kation flawyliowy

Fig. 3. Flavylium cation

Źródło: opracowanie własne.

Source: own study.

Podstawową strukturą antocyjanów jest antocyjanidyna (część aglikonowa), składająca się z aromatycznego pierścienia A połączonego z heterocyklicznym pierścieniem C, zawierającym tlen (rys. 3). Ten pierścień z kolei połączony jest wiązaniem węgiel-węgiel z kolejnym pierścieniem aromatycznym, oznaczanym jako B [Bołonkowska i in. 2011; Krasowska, Łukaszewicz 2003].

W produktach pochodzenia naturalnego antocyjany znajdują się w postaci mono-, di- lub triglikozydów. Reszty glikozydowe są najczęściej podstawiane w pozycji 3, rzadziej w pozycji 5 czy 7. W postaci monoglikozydów występują: glukoza, galaktoza, ramnoza, arabinoza i ksyloza. W diglikozydach mogą występować dwie cząsteczki tych samych monosacharydów (soforoza) lub różnych (rutynoza, sambubioza), podstawione w pozycji 3. Triglikozydy antocyjanów są rzadko spotykane i mogą zawierać rozgałęzione trisacharydy lub mono- i disacharydy, które są podstawione przy dwóch grupach hydroksylowych [Wilska-Jeszka 2007].

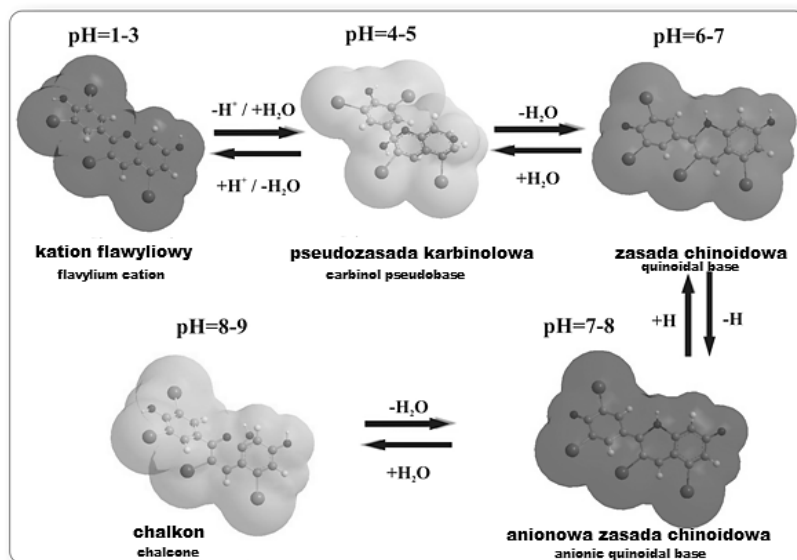
Antocyjany są związkami nietrwałymi, a w środowisku wodnym ulegają odwracalnym przemianom, które wywołują zmianę barwy. Według Brouillarda w słabo kwaśnym lub obojętnym środowisku występują w równowadze cztery formy antocyjanów: kation flawyliowy AH^+ , zasada chinoidowa A, pseudozasada karbinolowa B i chalkon C [Brouillard i in. 1989 (cyt. za [Wilska-Jeszka 2007])].



Czerwony kation flawyliowy przechodzi w niebieską zasadę chinoidową A, tracąc przy tym jeden proton. Kiedy cząsteczka wody nukleofilowo atakuje atom węgla w pozycji 2, powstaje bezbarwna pseudozasada karbinolowa B. Ulega ona dalszej przemianie do chalkonu C. Najszybszym procesem jest przeniesienie protonu, natomiast najwolniejszy oraz niezależny od pH jest proces tautomerii – przemiana zasady karbinolowej w chalkony. Każda z reakcji jest endoenergetyczna, dlatego też ogrzewanie przyspiesza ich przebieg [Sui i in. 2014].

Barwa roztworu zawierającego antocyjany zależy od pH. W silnie kwaśnym środowisku, gdy $pH < 3$, występuje tylko czerwony kation flawyliowy (rys. 4). Podczas wzrostu pH maleje udział barwnego kationu, natomiast wzrasta udział bezbarwnej pseudozasady. Powoduje to zanik barwy czerwonej. W środowisku obojętnym ($pH = 7$) roztwór przybiera barwę fioletową. W środowisku zasadowym, gdy $pH > 11$, barwa roztworu staje się niebieska [Piątkowska i in. 2011].

Spośród wszystkich antocyjanów te otrzymywane z czarnej marchwi charakteryzują się największą stabilnością koloru w produktach spożywczych. Wykazano, że ta wyjątkowa stabilność antocyjanów związana jest z obecnością w ich cząsteczkach grup acylowych. Ponieważ antocyjany te przy niskim pH posiadają charakterystyczny jasnoczerwony kolor, sok z czarnej marchwi może być stosowany do barwienia różnego rodzaju soków i nektarów, napojów, galaretek i innych wyrobów cukierniczych [Kirca i in. 2007].



Rys. 4. Zmiany strukturalne antocyjanów w różnym pH w środowisku wodnym

Fig. 4. Structural transformation of anthocyanins in aqueous medium with different pH

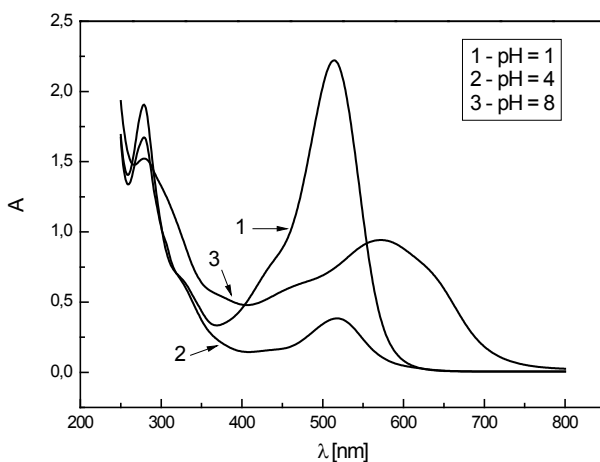
Źródło: opracowanie własne.

Source: own study.

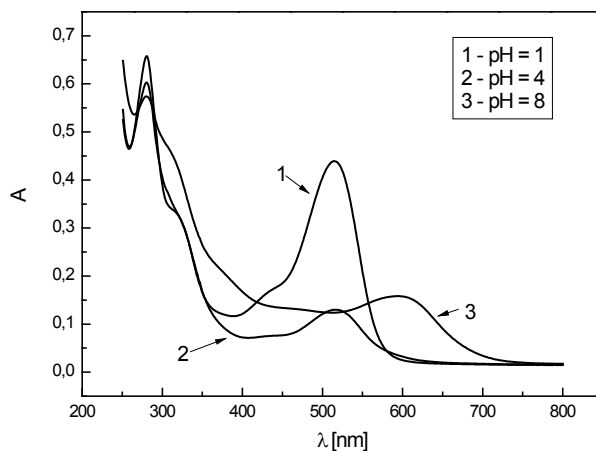
Na rysunku 5a i 5b przedstawiono widma UV-VIS mrożonych owoców jagód i wiśni o różnym pH w temperaturze 293 K. Z rysunku 5a wynika, że największą absorbancję wykazuje roztwór jagód o $pH = 1$. Intensywność w maksimum pików przy $\lambda_{max} = 514 \text{ nm}$ wynosi 2,222. Sugeruje to występowanie przejść typu $\pi \rightarrow \pi^*$ w silnie sprzężonym układzie wiązań wielokrotnych (w tym zdelokalizowanych wiązań w układach aromatycznych). Należy pamiętać, że zakres widzialny jest bardzo charakterystyczny dla przejść $n \rightarrow \sigma^*$, jednakże przejścia te są z reguły mało intensywne [Borowski 2005]. Dla $pH = 4$ występuje minimalne przesunięcie maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych ($\lambda_{max} = 518 \text{ nm}$). Jednocześnie spadek intensywności tych pasm, przy niezmiennym charakterze widma w pozostałych obszarach, wskazuje na zmniejszenie zawartości ugrupowań odpowiedzialnych za absorpcję w tym zakresie. Natomiast dla $pH = 8$ przesunięcie batochromowe jest znacznie większe ($\lambda_{max} = 571 \text{ nm}$), co wskazywałoby na utworzenie nowego indywidualnego związku chemicznego wraz ze wzrostem pH roztworu.

Opisane powyżej efekty i obserwacje prawdziwe są również dla roztworów przygotowanych z mrożonych owoców wiśni (rys. 5b). Różnice pomiędzy dwoma widmami są jedynie takie, że w obrębie całego widma elektronowego roztworów soku z owoców wiśni wartości absorbancji są niższe. Dla roztworu o $pH = 1$ inten-

a)



b)



Rys. 5. Widma UV-VIS roztworów owoców jagód (a) i wiśni (b) w różnych pH

Fig. 5. UV-VIS spectras of solutions from blueberries (a) and cherries (b) at the different pH

Źródło: wyniki pomiarów własnych.

Source: the results of its own measurements.

sywność w maksimum piksu wynosi zaledwie 0,439, a $\lambda_{\max} = 514$ nm. Zaobserwowane zostało to już podczas przygotowania roztworów w chwili, gdy barwa roztworów z wiśni była wyraźnie mniej intensywna niż odpowiedników przygotowanych z jagód.

3. Znaczenie i zastosowanie antocyjanów

Antocyjany wykazują działanie przeciwutleniające. Są one także zdolne do neutralizowania wolnych rodników, czyli takich atomów lub cząsteczek, które na swojej walencyjnej powłoce mają jeden niesparowany elektron. Przeciwnodnikową aktywność tych związków zwiększa liczba grup hydroksylowych w pierścieniu B oraz arylowanie reszt cukrowych kwasami fenolowymi. Ponadto antocyjany wykazują zdolność do chelatowania jonów metali, np. żelaza i miedzi, a dzieje się tak dzięki obecności grup hydroksylowych w pierścieniu C. Ważną cechą barwników antocyjanowych jest możliwość hamowania peroksydacji lipidów oraz samoutlenienia kwasów tłuszczowych. Przeprowadzone badania dowodzą, że antocyjany mają znacznie wyższy potencjał przeciwutleniający niż najbardziej znane antyoksydanty, takie jak witamina E, β -karoten czy witamina C [Szymanowska 2013; Wawer 2001; Kowalczyk i in. 2004].

Z badań nad działaniem antocyjanów w powyżej wymienionych przykładach wynika kilka potencjalnych mechanizmów:

- Zmiatanie wolnych rodników w reakcji z innym rodnikiem.
- Chelatacja metali.
- Hamowanie utleniania lipidów.

W przypadku wolnych rodników rodnik antocyjanowy jest stabilniejszy od innych rodników generowanych w organizmach, przez co czas jego życia jest dłuższy i dlatego może on wypierać inne, krócej żyjące rodniki, np. nadtlenkowe. Wówczas w reakcji dwóch rodników powstają produkty, które nie wykazują już właściwości paramagnetycznych, czyli nie posiadają niesparowanych elektronów i mogą zostać wyeliminowane z łańcuchowej reakcji rodnikowej.

Podczas chelatacji metali antocyjany mogą tworzyć kompleksy z jonami metali przejściowych (Fe, Cu), przez co związki te zostają wyeliminowane z niepożądanych reakcji, takich jak np. reakcja Fentona [Wolniak 2002; Sikora i in. 2009]. Tym sposobem ograniczone zostaje tworzenie wolnych rodników, w tym rodnika hydroksylowego.

Antocyjany mogą hamować utlenianie tłuszczów, działając jako donory atomów wodoru. Dzieje się tak, ponieważ niektóre z wiązań O-H w związkach polifenolowych są słabsze niż wiązania C-H w tłuszczach. Energia dysocjacji wiązania hydroksylowego jest znacznie obniżona w porównaniu z wodą, co związane jest z mnogością struktur mezomerycznych powstającego rodnika antocyjanowego. Powstały z lipidów rodnik ROO* znacznie łatwiej odrywa atom wodoru od molekuly antocyjanu niż od następnej cząsteczki tłuszczu. Wówczas reakcja rodnikowa zostaje zakończona [Wolniak 2002; Sikora i in. 2009].

Najnowsze prace wskazują, że wchłaniane są glikozydowe formy antocyjanów, a proces ten odbywa się za pomocą swoistego przENOŚNIKA, najprawdopodobniej transportera glukozy zależnego od jonów Na^+ (SGLT1) [Szymanowska 2013]. Potwierdzeniem tej hipotezy są badania wskazujące obecność mono-, di- i triglikozy-

dów różnych antocyjanów (cyjanidyny, peonidyny i delfinidyny) zarówno we krwi, jak i w moczu [Szymanowska 2013].

Innym czynnikiem biorącym udział w absorpcji antocyjanów jest bilitranslokaza – transporter błonowy anionów organicznych obecny w komórkach błony śluzowej żołądka [Acosta-Estrada i in. 2014]. Głównymi metabolitami antocyjanów wykrytymi w moczu są przede wszystkim związki glukuronidowane i metylowane. W niskich stężeniach obecne są również sulfonowane pochodne. W skład grupy enzymów odpowiedzialnych za biotransformację antocyjanów wchodzi m.in. transferaza UDP – glukuronowa, dehydrogenaza UDP – glukozowa oraz katechol-O-metylotransferaza (COMT). Znajdują się one w wątrobie, jelicie cienkim oraz nerkach i w zależności od struktury chemicznej antocyjanów mogą powodować różne ich modyfikacje. Dzięki temu zarówno w moczu, jak i krwi wykrywa się obecność zarówno pierwotnych form antocyjanów, jak i ich metabolitów. Różne stężenia antocyjanów i produktów ich metabolizmu w moczu oznaczone w badaniach sugerują, że absorpcja tych barwników zależy od ich struktury chemicznej, rodzaju i ilości podstawionych reszt cukrowych oraz od sposobu acylacji [Olejniki i in. 2009; Szymanowska 2013].

Antocyjany mają bardzo szeroki zakres aktywności biologicznej. Działają korzystnie na wiele układów, mają właściwości antyoksydacyjne, regulują apoptozę, uczestniczą w aktywacji enzymów, w indukcji sygnałów i aktywacji receptorów, biorą udział również w oddziaływaniach komórkowych [Saluk-Juszczak 2010].

3.1. Antocyjany w fizjologii roślin

Główną funkcją antocyjanów jest nadawanie barwy roślinom, w których występują [Bołonkowska i in. 2011]. Przez tworzenie kompleksów z metalami barwniki antocyjanowe uczestniczą w tworzeniu całej gamy barw kwiatów [Wojdyło 2011], co przekłada się na ich właściwości wabiące i ułatwiające zapylenie [Jeszka i in. 2010]. Antocyjany pełnią funkcję nie tylko atraktantów, ale także przeciwutleniającą i antybakteryjną. Działają jako fitoaleksyny, wpływają też na odporność roślin na atak insektów [Bołonkowska i in. 2011].

3.2. Antocyjany w przemyśle spożywczym

Antocyjany, pomimo swojej niestabilności [Wiczowski i in. 2015; Wu i in. 2015; Ekici i in. 2014], wykorzystywane są jako barwniki spożywcze, np. w produkcji deserów i napojów [Wojdyło 2011]. Należy podkreślić, że w przemyśle spożywczym barwników tych nie stosuje się w formie czystych pojedynczych związków, których produkcja jest nieekonomiczna, lecz używa wyciągów, w skład których wchodzi wiele antocyjanów [Rosicka-Kaczmarek 2004]. Antocyjanom jako barwnikom żywności przypisuje się kod E163 [Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2010].

Jako źródło antocyjanów stosuje się sok winogronowy dostępny w kolorze czerwonym, żółtym i purpurowym, który nadaje barwę napojom, słodyczom i produktom owocowym i warzywnym [Bołonkowska i in. 2011]. Wzrasta zainteresowanie czarną marchwią, która zawiera antocyjany [Piątkowska i in. 2011].

Antocyjany jako barwniki żywności chronią produkty spożywcze przed zepsuciem, co jest związane z antagonistyczną aktywnością tych barwników w stosunku do niektórych bakterii, wirusów i grzybów [Bołonkowska i in. 2011]. Wykazano, że zawartość barwników antocyjanowych w skórce jabłek jest ściśle związana z odpornością tych owoców na infekcje grzybem *Gloeosporium perennans* [Rosicka-Kaczmarek 2004].

Barwniki antocyjanowe wykorzystuje się także jako wskaźniki przy ocenie jakości kolorowej żywności. Oznaczanie profilu antocyjanów używane jest do oceny jakości dżemów owocowych, a także sprawdzenia jakości wina [Bołonkowska i in. 2011].

Antocyjany mogą również odpowiadać za smak danego produktu spożywczego. Uważa się, że cierpki i gorzki smak kakao związany jest z występowaniem barwników antocyjanowych [Jeszka i in. 2010; Rosicka-Kaczmarek 2004].

3.3. Antocyjany w przemyśle kosmetycznym i preparatach wspomagających

Żele zawierające od 0,01 do 0,1% antocyjanów z aronii chronią skórę przed promieniowaniem UV. Protekcyjne działanie wynika ze zdolności tych barwników do absorpcji promieniowania z zakresu UV (długości fali λ 240 i 290 nm) oraz do chelatowania grup metali przejściowych [Sikora 2009].

W przemyśle farmaceutycznym dostępnych jest wiele preparatów, które zawierają antocyjany. Szczególnie dużą grupę stanowią suplementy diety wspomagające oczy i widzenie. Ekstrakt z owoców aronii wykorzystany został w preparacie przeznaczonym dla kobiet w ciąży i karmiących w objawach przeziębienia. Istnieją też suplementy diety zawierające barwniki antocyjanowe polecane osobom cierpiącym na nadciśnienie lub mającym problem z układem krążenia [http://www.doz.pl/apteka/s0_0-Szukaj?search=antocyjany].

3.4. Prozdrowotne właściwości antocyjanów

Antocyjany są powszechnie występującymi składnikami w diecie człowieka. Uważa się, że przyjmowanie pokarmów, które są bogate w te barwniki, jest ściśle powiązane z mniejszą zapadalnością na różne choroby, szczególnie cywilizacyjne. Mają one także bardzo szeroki zakres aktywności biologicznej. Działają korzystnie na wiele układów, mają właściwości antyoksydacyjne, regulują apoptozę, uczestniczą w aktywacji enzymów, w indukcji sygnałów i aktywacji receptorów, biorą udział również w oddziaływaniach komórkowych [Saluk-Juszczak 2010].

Działanie na układ krążenia

Wykazano, że antocyjany zawarte w owocach aronii czarnoowocowej korzystnie wpływają na układ krążenia ze względu na zdolność uszczelniania naczyń krwionośnych. Zapewniają one także elastyczność naczyniom włosowatym oraz regulują ich prawidłową przepuszczalność. Barwniki antocyjanowe zawarte w czerwonym winie zmniejszają nadreaktywność płytek krwi [Piątkowska i in. 2011; Sokół-Lętowska i in. 2006].

Warto wspomnieć również o interesującym przykładzie kardioprotekcyjnego działania czerwonego wina, zwanego zjawiskiem „francuskiego paradoksu”. Udowodniono, że spożywanie dużych ilości winogron i czerwonego wina powoduje zmniejszoną zachorowalność Francuzów na miażdżycę w porównaniu z mieszkańcami innych krajów zachodniej Europy. Wynika to z tego, że antocyjany znajdujące się w czerwonym winie m.in. zwiększają ilość frakcji HDL cholesterolu (High Density Lipoprotein – frakcja lipoproteiny osocza krwi o wysokiej gęstości) [Piątkowska i in. 2011; Kowalska-Wochna 2008; Oszmiański 2007].

Podczas badań przeprowadzonych wśród pacjentów po przebytych zawałach serca, przy równoczesnym podawaniu ekstraktu z aronii i statyn, zaobserwowano zmniejszenie ryzyka kolejnych incydentów sercowych. Pacjenci przyjmujący ekstrakt z aronii, w porównaniu z pacjentami otrzymującymi placebo, mieli niższe ciśnienie tętnicze krwi [Sikora i in. 2009]. Dodatkowo antocyjany przyjmowane doustnie zmniejszają podatność cholesterolu LDL na stres oksydacyjny, hamują aktywność enzymów czynnych w ich metabolizmie, powstrzymują odpowiedź immunologiczną na utlenioną formę LDL oraz wychwytywanie ich przez makrofagi [Piątkowska i in. 2011; Kowalczyk 2003].

Wykazano, że antocyjany zawarte w *Bombax pentandrum*, *Ficus capensis* i *Ziziphus mucronata* mogą mieć znaczenie podczas leczenia anemii sierpowatej, ponieważ wykazują aktywność przeciw tworzeniu się krwinek sierpowatych [Bołonkowska i in. 2011].

Barwniki antocyjanowe wykazują ochronny wpływ na kardiomiocyty w czasie niedokrwienia i reperfuzji, co związane jest ze zdolnością tych barwników do powstrzymania peroksydacji lipidów i zwiększania wewnątrzkomórkowej zawartości wysokoenergetycznych związków [Sikora i in. 2009].

Właściwości przeciwzapalne

Antocyjany wykazują zdolność do zmniejszania aktywności istotnych w procesie zapalnym enzymów (np. cyklogenazy COX-2), a także powstrzymują wytwarzanie prostaglandyn PGE-2. Istotna wydaje się również zdolność antocyjanów do obniżania aktywności tkankowego czynnika nowotworów (TNF- α) [Kowalczyk i in. 2009]. Zwiększona aktywność tego czynnika jest obserwowana w takich chorobach, jak otyłość, insulinooporność czy przedwczesna miażdżycza [Sikora 2009].

Barwniki antocyjanowe zmniejszają degranulację komórek tłuszczowych i usprawniają przepuszczalność naczyń krwionośnych, co jest ważne w ograniczaniu miejscowego stanu zapalnego [Saluk-Juszczak 2010].

Antocyjany wykazują właściwości protekcyjne wobec hepatocytów w wirusowym zapaleniu wątroby typu A i B, zmniejszając skutki uboczne procesu zapalnego. Mogą też łagodzić objawy przewlekłego zapalenia trzustki, takie jak ból, nudności i wymioty [Szymanowska 2013].

Pozytywny wpływ na wzrok

Barwniki antocyjanowe zawarte w borówkach, czarnych jagodach, truskawkach czy wiśniach mają swój udział w zmniejszeniu zapadalności na zwyrodnienie plamki żółtej związane z wiekiem i poprawie ostrości wzroku. Wpływają także korzystnie na poprawę widzenia po zmierzchu i adaptację do ciemności, co najprawdopodobniej związane jest ze wzrostem stopnia regeneracji rodopsyny [Szymanowska 2013].

Wykazano również, że antocyjany chronią siatkówkę przed uszkodzeniami poprzez modyfikację aktywności niektórych enzymów oraz ograniczają rozwój jaskry przez stabilizację kolagenu [Szymanowska 2013]. Badania biochemiczne wykazały, że barwniki antocyjanowe mogą modyfikować aktywność niektórych enzymów, szczególnie dehydrogenazy laktanów. Zmiana aktywności tych enzymów może prowadzić do uszkodzeń siatkówki [Piątkowska i in. 2011].

Antocyjany wyekstrahowane z borówki czernicy, same lub w połączeniu z β -karotenem i witaminą E, wywołują polepszenie nocnego widzenia, powodują szybszą adaptację do ciemności i szybsze przywrócenie ostrości wzroku po błysku jasnego światła [Piątkowska i in. 2011].

Chemoprewencyjne działanie antocyjanów

Protekcyjne działanie antocyjanów w chorobach nowotworowych związane jest ze zdolnością tych barwników do neutralizacji wolnych rodników, m.in. tlenu singletowego, anionorodnika ponadtlenkowego i rodnika hydroksylowego [Piątkowska i in. 2011]. Charakterystyczne jest selektywne działanie barwników antocyjanowych w stosunku do komórek zmienionych nowotworem oraz brak wpływu (lub niewielki wpływ) na zdrowe komórki [Olejnik i in. 2010].

Barwniki antocyjanowe wpływają na cykl komórkowy, indukują ekspresję antyapoptycznego genu Bcl-2 oraz hamują proapoptyczne geny e-myc i p53. Hamowanie aktywności tych genów zwiększa szansę przeżycia komórek poddawanych stresowi oksydacyjnemu [Sikora i in. 2009].

Właściwości promieniochronne

Antocyjany wykazują również właściwości promieniochronne. Podawanie preparatów pozyskanych z owoców aronii zwiększa odsetek przeżycia u zwierząt, u których promieniowaniem jonizującym wywołano chorobę popromienną. Zaob-

serwowano zahamowanie generacji wolnych rodników i gwałtownego spadku ilości białych krwinek [Sikora i in. 2009]. W przeprowadzonych badaniach, oceniających wpływ soku z aronii czarnoowocowej na zachowanie parametrów biochemicznych i morfologicznych u zwierząt, które pochłonęły odpowiednie dawki promieniowania gamma, stwierdzono zmniejszenie generacji rodnika ponadtlenkowego [Andryskowski i in. 2000].

4. Podsumowanie

Antocyjany to związki polifenolowe o charakterze glikozydowym, występujące w roślinach. Dzięki swojej reaktywności mają zdolność wyłapywania wolnych rodników i wykorzystywane są w organizmie człowieka jako naturalne przeciwutlenia-cze. 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. Ze względu na to, że nie wykryto negatywnych skutków oddziaływania antocyjanów na organizm człowieka, należy propagować ich prozdrowotne właściwości oraz spożywać owoce i warzywa będące ich źródłem.

Literatura

- Acosta-Estrada B.A., Gutierrez-Uribe J.A., Serna-Saldivar S.O., 2014, *Bound phenolics in foods, a review*, Food Chemistry, 152, s. 46-55.
- Adamiak D., 2015, *Antocyjany w owocach – dobre dla zdrowia i naszej diety*, <http://bonavita.pl/antocyjany-w-owocach-dobre-dla-zdrowia-i-naszej-diety>.
- Andryskowski G., Niedworok J., Grześków J., Maziarz Z., Małkowski B., Tryniszewski W., Rożej A., 2000, *Naturalne antocyjany w ochronie radiologicznej*, Współczesna Onkologia, 4, 6, s. 269-272.
- Bołonkowska O., Pietrosiuk A., Sykłowska-Baranek K., 2011, *Roślinne związki barwne, ich właściwości biologiczne oraz możliwość wytwarzania w kulturach in vitro*, Biuletyn Wydziału Farmaceutycznego Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, 1, s. 1-27.
- Borowski P., 2005, *Wybrane zagadnienia spektroskopii molekularnej*, Lublin, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin.
- Brouillard R., Mazza G., Saad Z., Albrecht-Gary A.M., Cheminat A., 1989, *The co-pigmentation reaction of anthocyanins: a microprobe for the structural study of aqueous solution*, J. Am. Chem. Soc., 111, s. 2604-2610.
- Carrubba A., Calabrese I., 1998, *Vegetable extracts as natural sources of dyes*, Acta Horticulturae, 457, s. 95-104.
- Ekici L., Simsek Z., Ozturk I., Sagdic O., Yetim H., 2014, *Effects of temperature, time and pH on the stability of anthocyanins extracts: Prediction of total anthocyanin content using nonlinear models*, Food Anal. Methods, 7, s. 1328-1336.

- Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K., 2010, *Związki fenolowe – charakterystyka i znaczenie w technologii żywności*, Nauka Przyroda Technologie, 4, s. 1-13.
- Kirca A., Özkan M., Cemeroglu B., 2007, *Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins*, Food Chemistry, 101, s. 212-218.
- Kowalczyk E., 2003, *Antocyjaniny – nutraceutykami*, Świat Medycyny i Farmacji, 3, s. 40.
- Kowalczyk E., Krzesiński P., Kura M., Kopff M., 2004, *Antocyjany – Barwni sprzymierzeńcy lekarza*, Wiadomości Lekarskie, 57, s. 11-12.
- Kowalczyk E., Krzesiński P., Fijałkowski P., Błaszczak J., Kowalski J., 2009, *Wykorzystanie antocyjanin w terapii chorób układu sercowo-naczyniowego*, Polski Merkuriusz Lekarski, 19, 109, s. 108-110.
- Kowalska-Wochna E., 2008, *Wino dla zdrowia i urody*, Panacea Leki Ziołowe, 2, s. 24-25.
- Krasowska A., Łukaszewicz M., *Czy warto jeść kolorową żywność?*, 2003, AURA, 2, s. 20-21.
- Kucharska A.Z., Wińska K., Szumny A., Nawirska-Olszańska A., Mizgier P., Wyspiańska D., 2014, *Composition and antioxidant activity of red fruit liqueurs*, Food Chemistry, 157, s. 533-539.
- Muszyński S., Guzowski W., 1976, *Antocyjany roślin wyższych*, Wiadomości Botaniczne, 4, 20, s. 213-225.
- Olejnik A., Tomczyk J., Kowalska K., Grajek W., 2009, *Antocyjany w chemoprewencji nowotworu jelita grubego*, Postępy Fitoterapii, 3, s. 180-188.
- Oszmiański J., 2007, *Prozdrowotne polifenole w chorobach serca i naczyń krwionośnych*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 7-8, s. 42-43.
- Piątkowska E., Kopeć A., Leszczyńska T., 2011, *Antocyjany – charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka*, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 4, 77, s. 24-35.
- Piłat B., 2010, *Biologicznie aktywne substancje pochodzenia roślinnego*, <http://uwm.edu.pl/kpichsr/ftp/biolakt.pdf>.
- Rosicka-Kaczmarek J., 2004, *Polifenole jako naturalne antyoksydanty w żywności*, Przegląd Piekarski i Cukierniczy, 6, s. 12-16.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 roku w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, DzU, 2010 nr 232, pozycja 1525, <http://isap.sejm.gov.pl/DetailsServlet?id=W-DU20102321525>.
- Sadowska B., Żebrowska-Krasuska M., Świdorski F., 2012, *Przeciwutleniacze w żywności*, Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego, 2, s. 98-102.
- Saluk-Juszczak J., 2010, *Antocyjany jako składnik żywności funkcjonalnej stosowanej w profilaktyce chorób układu krążenia*, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej, 64, s. 451-458.
- Sikora J., Markowicz M., Mikiciuk-Olasik E., 2009, *Rola i właściwości lecznicze aronii czarnoowocowej w profilaktyce chorób cywilizacyjnych*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 42, 1, s. 10-17.
- Sokół-Łętowska A., Kucharska A., 2006, *Zmiany barwy, zawartości polifenole i właściwości przeciworodnikowych soku z czarnej porzeczki podczas przechowywania*, Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny, 1, s. 24-26.
- Sui X., Dong X., Zhou W., 2014, *Combined effect of pH and high temperature on the stability and antioxidant capacity of two anthocyanins in aqueous solution*, Food Chemistry, 163, s. 163-170.
- Szymanowska U., 2013, *Antocyjany – polifenole o szczególnych właściwościach*, www.rsi.lubelskie.pl/stypendiaii-17.php?wsk=styiii.
- Wawer I., 2001, *Antocyjanidyny – struktura i działanie antyoksydacyjne*, Farmacja Polska, 57, 15, s. 728-731.
- Wiczkowski W., Szawara-Nowak D., Topolska J., 2015, *Changes in the content and composition of anthocyanins in red cabbage and its antioxidant capacity during fermentation, storage and stewing*, Food Chemistry, 167, s. 115-123.

- Wilska-Jeszka J., 2007, *Barwniki*, [w:] Sikorski Z.E., *Chemia żywności*, tom 1, wydanie piąte zmienione, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007, s. 142-171.
- Wojdyło A., *Ocena możliwości zastosowania owoców pigwy pospolitej w produkcji przetworów o wysokiej zawartości polifenoli i aktywności przeciwutleniającej*, 2011, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław.
- Wolniak M., 2002, *Mechanizmy antyutleniającego działania antocyjanidyn i ich znaczenie dla organizmów żywych*, *Farmacja Polska*, 58, 20, s. 931-934.
- Wu J., Guan Y., Zhong Q., 2015, *Yeast mannoproteins improve thermal stability of anthocyanins at pH 7.0*, *Food Chemistry*, 172, s. 121-128.
- http://www.doz.pl/apteka/s0_0-Szukaj?search=antocyjany.