

Marcin Horbowicz

Instytut Warzywnictwa w Skierniewicach

Występowanie, biosynteza i właściwości biologiczne flawonoli*

Słowa kluczowe: flawonole, kwercetyna, kempferol, myricetyna, biosynteza, występowanie, właściwości biologiczne

Wstęp

Ocenia się, że powstawanie przynajmniej 20% chorób serca, 40–60% różnych form nowotworów oraz około 35% zgonów jest związane z niewłaściwą dietą [31]. Warzywa i owoce odgrywają decydującą rolę w dostarczaniu ważnych składników, których niedobór występuje w innych typach żywienia. Spożywanie owoców i warzyw neutralizuje kwasowe produkty trawienia mięsa, ryb i przetworów zbożowych. Wysoka zawartość wody i błonnika powoduje, że warzywa i owoce ułatwiają usuwanie z organizmu substancji niekorzystnych dla naszego zdrowia. Warzywa i owoce dostarczają wielu związków mineralnych, np. wapnia, potasu i żelaza. Przeszło 90% przyswajanej witaminy C pochodzi z warzyw i owoców. Również około 50% witaminy A, od 20 do 35% witamin z grupy B, a także około 25% magnezu w naszej diecie pochodzi z warzyw i owoców [43]. Jednak te powszechnie znane fakty nie wyczerpują pozytywnych cech żywieniowych produktów ogrodniczych. W warzywach i owocach znajdują się setki innych substancji, których nawet niewielkie ilości są dla naszego zdrowia bardzo istotne. Wśród tych substancji należy wymienić związki fenolowe. Do związków fenolowych zaliczamy także flawonoidy.

Wzmożone obecnie zainteresowanie flawonoidami zostało spowodowane głównie przez dietetyczną anomalię nazywaną „syndromem francuskim” [6]. Paradoks ten związany jest z tym, że przy stosunkowo wysokim spożyciu tłuszczów wśród społeczeństw śródziemnomorskich ryzyko wystąpienia chorób serca jest mniejsze niż w społeczeństwach tzw. zachodnich, w których spożywa się mniej tłuszczów. Uważa

* Publikację przygotowano w ramach projektu badawczego finansowanego przez Komitet Badań Naukowych (nr 5P06C 021 12).

się, że jedną z przyczyn tego zjawiska jest stosunkowo duża konsumpcja czerwonych win przez narody kultury śródziemnomorskiej [39]. Średnie spożycie wina i piwa okazało się korzystniejsze od całkowitej abstynencji [8, 41]. Oprócz alkoholu czerwone wino zawiera także wiele związków polifenolowych, takich jak resweratrol (*trans*-3,4',5-trihydroksystilben) i flawonoidy.

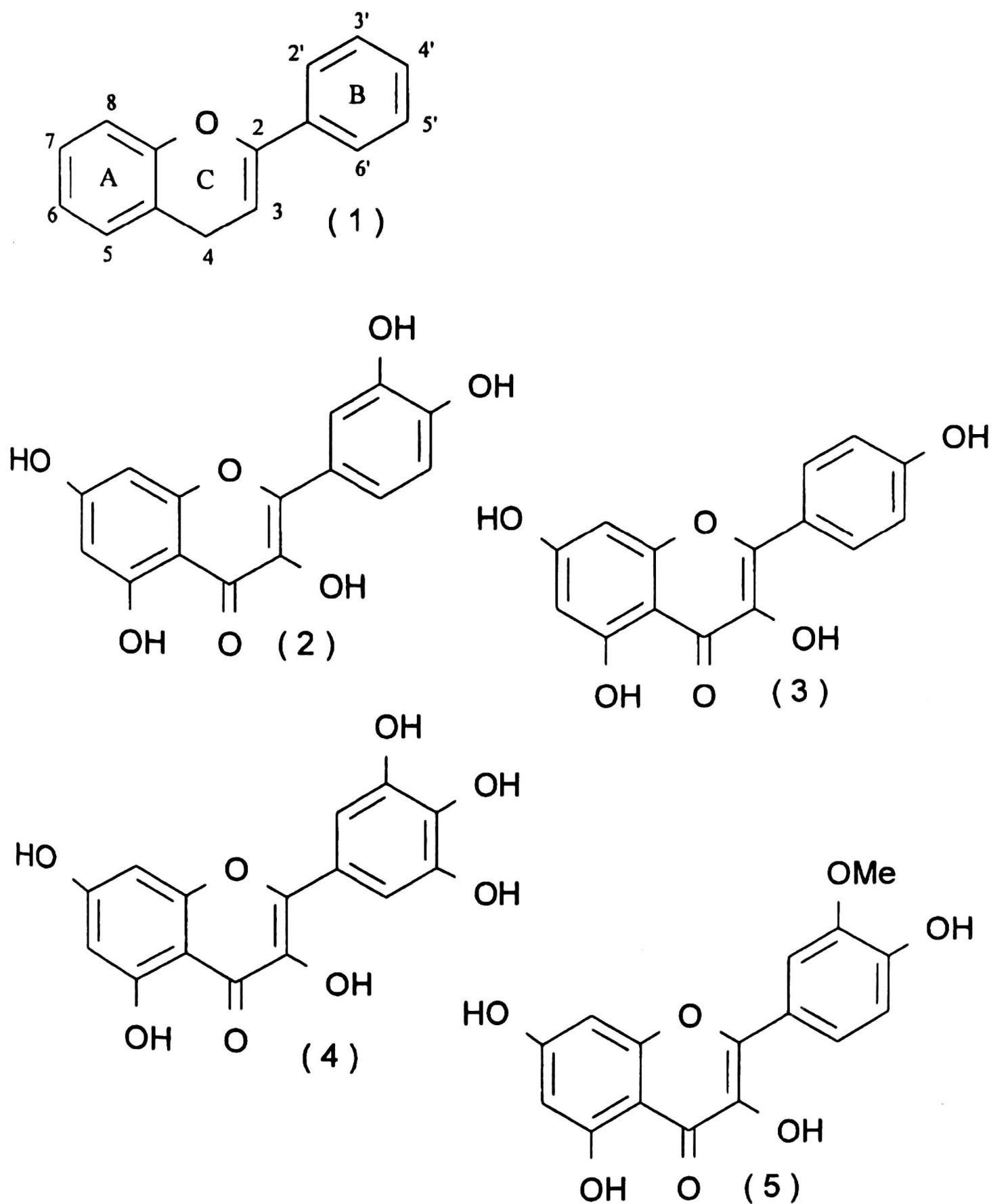
Budowa chemiczna flawonoli i ich występowanie w żywności

Flawonoidy stanowią dużą ilościowo klasę składników polifenolowych obecnych w roślinach. Do chwili obecnej odkryto przeszło 4000 flawonoidów i liczba ich stale się zwiększa [11]. Obecność ich stwierdzono w liściach, kwiatach, owocach, nasionach i tkankach zdrewniałych roślin. Zwykle w liściach, kwiatach i owocach flawonoidy występują w formie glikozydów, tkanki zdrewniałe zawierają przede wszystkim aglikony, natomiast nasiona mogą zawierać zarówno formy glikozydowe, jak i aglikony. Flawonoidy pełnią ważną rolę w czasie rozwoju rośliny oraz biorą udział w systemach obronnych przeciwdziałających chorobom, szkodnikom i różnego rodzaju stresom, na które narażone są rośliny [11].

Flawonoidy biorą udział w regulacji biosyntezy auksyn — ważnych regulatorów wzrostu i rozwoju roślin [30]. Często też są odpowiedzialne za smak, kolor i jędrność tkanek roślinnych [10]. Dodatkową funkcją flawonoidów jest ich aktywność przeciw patogenom grzybowym i bakteryjnym atakującym rośliny [45]. Ponieważ mają specyficzny smak, mogą też swoją obecnością w tkankach roślinnych odstraszać szkodniki lub przyciągać owady zapylające kwiaty [13]. Ponadto w roślinach flawonoidy służą do zapobiegania negatywnemu wpływowi światła słonecznego sprzyjającego uszkodzeniom oksydacyjnym oraz do usuwania wolnych rodników wówczas powstających [27].

Całą klasę flawonoidów dzieli się na wiele mniejszych podklas, np. flawony, flavanony, izoflawony, flawonole, flavanole i antocyjany. Wszystkie flawonoidy mają w swych strukturach szkielet flawonu (difenylopropanu) (rys. 1–1). Flawonoidy różnią się między sobą liczbą i miejscem przyłączenia grup hydroksylowych (OH). Wodory w grupach hydroksylowych mogą być podstawione jednym lub wieloma podstawnikami alkilowymi lub cukrowymi. Reszty cukrowe szczególnie łatwo podstawiają wodory grup OH, przyłączonych w pozycjach 3' i 4', położonych w pierścieniu fenyłowym oznaczonym literą B (rys. 1). Najczęściej spotykanym podstawnikiem glikozydowym jest D-glukoza. Rzadziej występują D-galaktoza, D-ksyloza, L-ramnoza, L-arabinoza, D-apioza lub kwas D-glukuronowy. Cukry należące do szeregu D tworzą w flawonoidach wiązania β -glikozydowe, cukry szeregu L zaś wiązania typu α [14].

Jedną z wymienionych podklas flawonoidów — flawonole i ich glikozydy jest obecna w szczególnie dużych ilościach w wielu roślinach [26]. Flawonole odznaczają się na ogół żółtym zabarwieniem i są głównymi składnikami barwy żółtych kwiatów.



Rysunek 1. Wzory chemiczne flawonoli i struktury flawonu: 1 — struktura i numeracja atomów węgla flawonu, 2 — kwercetyna, 3 — kempferol, 4 — myricetyna, 5 — izoramnetyna

Najbardziej rozpowszechnionym flawonolem jest kwercetyna (3,3',4',5,7-pentahydroksyflawon, rys. 1–2). Wolna kwercetyna (aglikon) jest dominującym składnikiem barwy suchej łuski brązowej i czerwonej cebuli. Jej zawartość sięga nawet 3,4% masy tej tkanki (tab. 3) [1]. Kwercetyna i jej glikozydy występują też w kwiatach, liściach, łodygach i korze takich roślin, jak herbata, bawełna i fiołki. Do najbardziej znanych

Tabela 1. Zawartości flawonoli w niektórych warzywach i owocach według różnych źródeł ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy)

Gatunek	Kwercetyna	Kempferol	Myrycetyna	Literatura
Warzywa				
Buraki ćwikłowe	<1	<2	<1	[16]
Jarmuż	110	211	<1	[16]
	7–20	13–30	—	[2]
Kapusta biała	<1	<2	<1	[16]
Kapusta czerwona	4,6	<2	<1	[16]
Brokuły	30	72	<1	[16]
	43	94	—	[37]
Kalafiory	<1	<2	<1	[16]
Kapusta brukselska	<1	7,4	<1	[16]
Salata	1,9–30,0	<2	<1	[16]
	2–54	—	—	[2]
	11–147	—	—	[3]
Salata czerwoniściowa	22–911	—	—	[3]
Ogórki	<1	<2	<1	[16]
Fasola szparagowa	32–45	12	<1	[16]
Rzodkiewka	<1	6,2	<1	[16]
Pomidory	8	<2	<1	[16]
	2–11	—	—	[3]
Pomidory typu cherry	17–203	—	—	[3]
Szpinak	<1	<2	<1	[16]
Bób	20	<2	26	[16]
Owoce				
Winogrona czarne	15	<2	4,5	[16]
Winogrona białe	12	<2	4,5	[16]
Truskawki	7,7–10,0	12	<1	[16]
Jablka	21–72	<2	<1	[16]
Porzeczki czerwone	13	<2	<1	[16]
Morele	25	<2	<1	[16]
Gruszki	3,2–10,0	<2	<1	[16]
Wiśnie	24–38	<2	<1	[16]
Śliwki	9	<2	<1	[16]
Brzoskwinie	<1	<2	<1	[16]

glikozydów kwercetyny zaliczamy kwercytrynę (3-ramnozyd), izokwercytrynę (3-glukozyd), rutynę (3-rutynozyd). Rutyna w szczególnie dużych ilościach (do 6% suchej masy) występuje w zielonych tkankach gryki (*Fagopyrum*). Ze względu na wysokie stężenie rutyny rośliny gryki nie nadają się na paszę dla zwierząt.

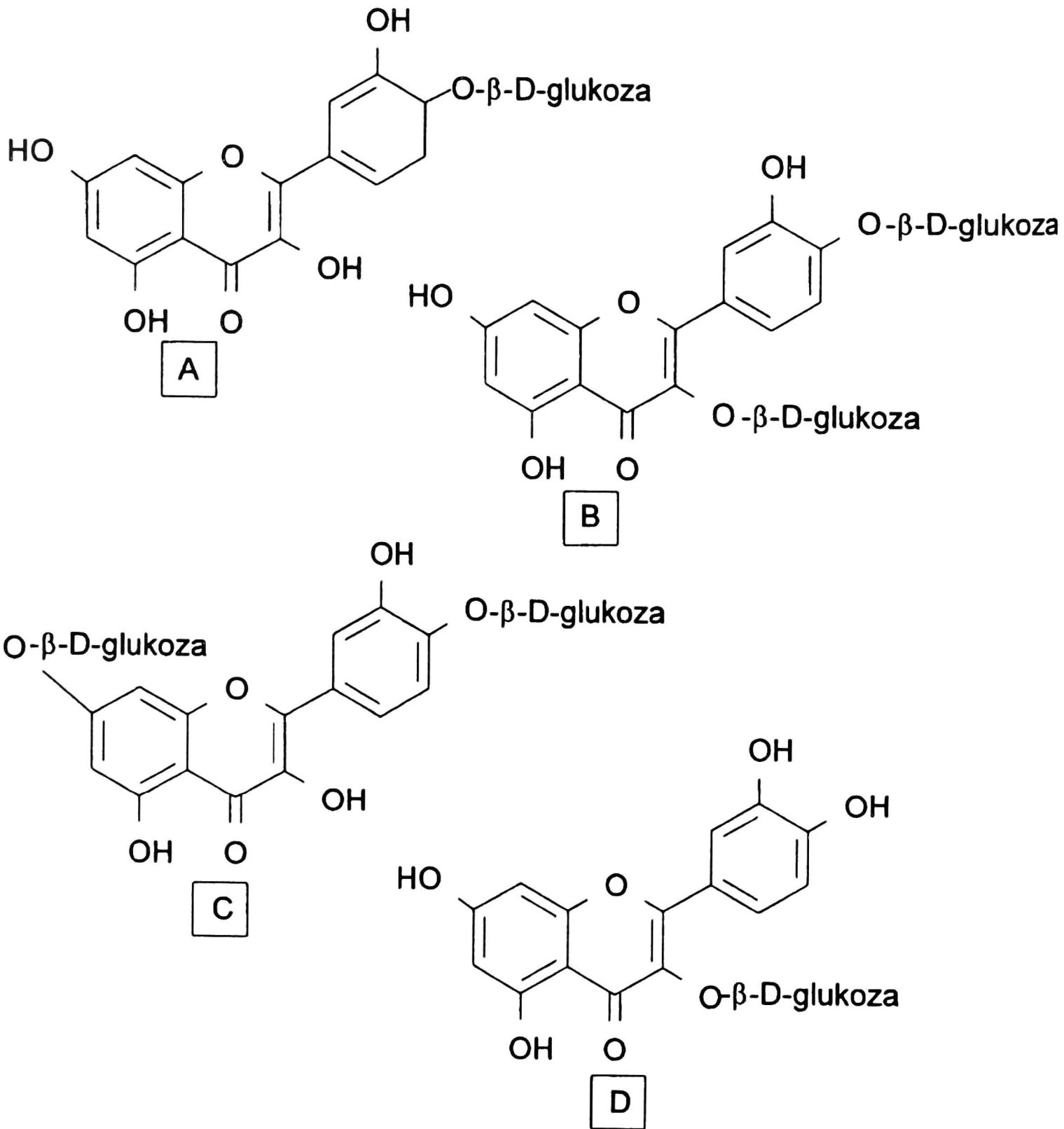
Drugim szeroko występującym w świecie roślin flawonolem jest kempferol (3,4',5,7-tetrahydroksyflawon) i jego glikozydy (rys. 1–3). Oprócz obecności w tkankach zielonych z rodzaju *Allium*, występują one w kwiatach traganka chińskiego — *Astragalus sinensis* (jako 3-β-D-glukozyd — astragalina), jako arabinozyd w kwiatach kasztanowca, jako galaktozyd (trifolina) w kwiatach czerwonej koniczyny i jako diglikozyd (glukozyloramnozyd) nikotyfloryna w liściach i kwiatach herbaty oraz liściach i kwiatach tytoniu [24].

Trzeci z omawianych szerzej flawonoli — myrycetyna (3,3',4',5,5',7-heksahydroksyflawon, rys. 1–4) występuje jedynie sporadycznie i w niewielkich ilościach w bobie, winogronach, czerwonym winie i naparach herbaty (tab. 1 i 2).

Tabela 2. Zawartość flawonoli w napojach ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) [18]

Rodzaj napoju	Kwercetyna	Kempferol	Myrycetyna
Wina czerwone	4,1–16,0	<0,5	6,9–9,3
Wina białe	<0,5	<0,5	1,0
Sok jabłkowy	2,5	<0,5	<0,5
Sok z winogron	4,4	<0,5	6,2
Sok pomidorowy	13,0	<0,5	<0,5
Sok grejpfrutowy	4,9	<0,5	<0,5
Sok cytrynowy	7,4	<0,5	<0,5
Sok pomarańczowy	3,4–5,7	<0,5	<0,5
Piwo	<0,5	<0,5	<0,5
Kawa	<0,5	<0,5	<0,5
Herbata czarna	10,0–25,0	6,3–17,0	1,7–5,2
Herbata zielona	13,0–23,0	5,1–15,0	5,2–12,0

Flawonole występują w roślinach głównie w postaci związanej, jako glikozydy [26]. Odkryto dotychczas przeszło 400 glikozydów flawonoli, z czego przeszło 80 stanowią glikozydy kwercetyny. W mniejszych ilościach występują glikozydy kempferolu i myrycetyny, a tylko sporadycznie izoramnetyny [15, 33]. Glikozydy kwercetyny stanowią około 60% całkowitej ilości spożywanych flawonoidów, z czego na cebulę przypada około jednej piątej tych ilości [26]. Według Hertoga i in. [17], flawonoidy przyswajane przez mieszkańców Holandii pochodzą z trzech głównych źródeł: cebuli, herbaty i jabłek. Stwierdzono jednak, że przyswajalność glikozydów cebuli była trzykrotnie wyższa niż z jabłek. Również przyswajalność glikozydów zawartych w naparach herbaty była 66% niższa od glikozydów z cebuli [21]. Cebula oprócz gli-



Rysunek 2. Wzory chemiczne głównych glikozydów kwercetyny obecnych w cebuli i innych warzywach z rodzaju *Allium*: A — 4'-glukozydo-kwercetyna; B — 3,4'-diglukozydo-kwercetyna; C — 4',7'-diglukozydo-kwercetyna; D — 3-glukozydo-kwercetyna

kozydów kwercetyny (stanowią one 90% występujących tam flawonoidów) zawiera także, choć w znacznie mniejszych ilościach, glikozydy innych flawonoli: kempferolu i izoramnetyny (rys. 1–5) [14, 33, 34, 35]. Wzory strukturalne najczęściej występujących glikozydów kwercetyny w warzywach z rodzaju *Allium* przedstawiono na rysunku 2.

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że szczególnie wysokie zawartości flawonoli (głównie kwercetyny i kempferolu) występują w jarmużu, brokułach, sałacie czerwoniściowej i pomidorach typu cherry. Jednak wysokie poziomy flawo-

noli w jarmużu i sałacie czerwoniściowej nie mają dużego znaczenia, gdyż nie idzie to w parze z wielkością konsumpcji. Również pomidory drobnoowocowe (cherry) są dopiero wprowadzane na rynek w Polsce i spożycie ich jest niewielkie.

Wśród wyników badań dotyczących zawartości flawonoli w owocach należy podkreślić stosunkowo wysoką ich zawartość w jabłkach, które są popularnym i ważnym składnikiem naszej diety. Są one bowiem najczęściej i w dużych ilościach spożywanym owocem w Polsce. Nieco niższy poziom kwercetyny stwierdzono w wiśniach. Inne owoce mają znacznie niższą zawartość flawonoli.

Podsumowując, można wyciągnąć wniosek ogólny, że dominującym flawonolem w warzywach i owocach jest kwercetyna. Znacznie rzadziej i w mniejszych ilościach występuje kempferol, a stosunkowo rzadko myricetyna.

Kwercetyna jest również dominującym ilościowo flawonolem wielu napojów, a szczególnie czerwonych win, soków oraz naparów herbaty (tab. 2). Na uwagę zasługuje znacznie wyższy poziom kwercetyny w winie czerwonym niż w białym oraz wyrównana i dosyć wysoka zawartość kwercetyny i kempferolu w obu typach herbaty: czarnej i zielonej. Oba rodzaje herbaty zawierają również trzeci flawonol — myricetynę, przy czym jej poziom w herbacie zielonej jest wyższy niż w czarnej. W społeczeństwach, gdzie herbata jest popularnym napojem (np. w Polsce), jest ona ważnym źródłem flawonoli dostarczanych do organizmu.

Jednym z najważniejszych źródeł flawonoli w diecie Europejczyków są warzywa z rodzaju *Allium* [28]. Głównymi glikozydami łusek mięsistych cebul (*Allium cepa*) i szalotki (*Allium cepa* var. *aggregatum*) są 4'-O- β -D-glukozyd kwercetyny (rys. 2-A) i 3,4'-O-bis- β -D-glukozyd kwercetyny (rys. 2-B) [14, 36]. W niewielkich ilościach występują także 3',7-O-bis- β -D-glukozyd kwercetyny (rys. 2-C) i 3-O- β -D-glukozyd kwercetyny (rys. 2-D). W tkankach tych występują też w niewielkich ilościach glikozydy kempferolu. Ostatnio w mięsistych łuskach cebuli stwierdzono obecność innych flawonoli: izoramnetyny (rys. 1-E) i jej 4'-O- β -D-glukozydu [33].

Zawartość flawonoli w warzywach z rodzaju *Allium* jest wyjątkowo wysoka (tab. 3). Warzywa te są najbogatszym źródłem kwercetyny, a także kempferolu i ich glikozydów w naszej diecie [3, 14, 23, 34, 35, 36]. Szczególnie dużą ilość kwercetyny (głównie w formie wolnej) stwierdzono w suchej łusce okrywającej cebulę [1, 34]. W jadalnych, mięsistych łuskach cebuli znajdują się niemal wyłącznie glikozydy kwercetyny (nie stwierdzono większych ilości kempferolu i jego glikozydów) i występuje znaczne zróżnicowanie odmianowe. Cebula biała zawiera zaledwie śladowe ilości flawonoli, cebula o brązowej suchej łusce i szalotka charakteryzują się wysoką zawartością glikozydów kwercetyny wynoszącą od 54,3 do 1187 mg · kg⁻¹ świeżej masy, natomiast w cebuli czerwonej zawartość ta waha się od 117,4 do 1917 mg · kg⁻¹ [16, 23, 35, 36].

Różne poziomy glikozydów kwercetyny stwierdzono w obrębie samych cebul: zewnętrzne łuski mięsiste zawierają ich znacznie więcej niż wewnętrzne (tab. 3) [1, 34]. W ostatnio opublikowanej pracy stwierdzono, że przeszło 95% glikozydów kwercetyny znajduje się w epidermie zewnętrznej, a jedynie niewielkie ilości w mię-

Tabela 3. Zawartość kwercetyny i kempferolu w warzywach z rodzaju *Allium* wg różnych źródeł ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy)

Gatunek, analizowana część	Kwercetyna	Kempferol	Literatura
Cebula	284–486	<2	[16]
suche łuski	1140–34150	4–677	[1]
mięiste łuski zewnętrzne	1–295	<1	[1]
mięiste łuski wewnętrzne	1–32	<1	[1]
Cebula czerwona	201	<1	[3]
	117,4–202,2	<1	[35]
	1917	<1	[36]
Cebula brązowa	185–634	<1	[3]
	54,3–286,4	<1	[35]
	298,2–828,0	<2	[23]
	1187	<1	[36]
Cebula biała	0,2–1,4	<1	[35]
	<2	<1	[23]
Cebula liście (szczypior)	1140	4	[1]
	53,4–58,8	55,2–104,3	[23]
Szalotka	256,4–393,1	<2	[23]
Pory	<1	11–56	[16]
część zielona	20	<2	[1]
	<2	12,1	[23]
część biała	<2	<2	[1, 23]
Czosnek	<2	<2	[23]
Siedmiolatka (szczypior)	13,6	324,6	[23]

kiszu i epidermie wewnętrznej [20]. W badaniach tych wykazano również, że górna część cebuli (przy szyjce) zawiera około dwukrotnie więcej glikozydów kwercetyny niż dolna (przy piętce). Ponadto stwierdzono, że starzenie tkanek cebuli prowadzi do wzmożonej biosyntezy i akumulacji tych związków.

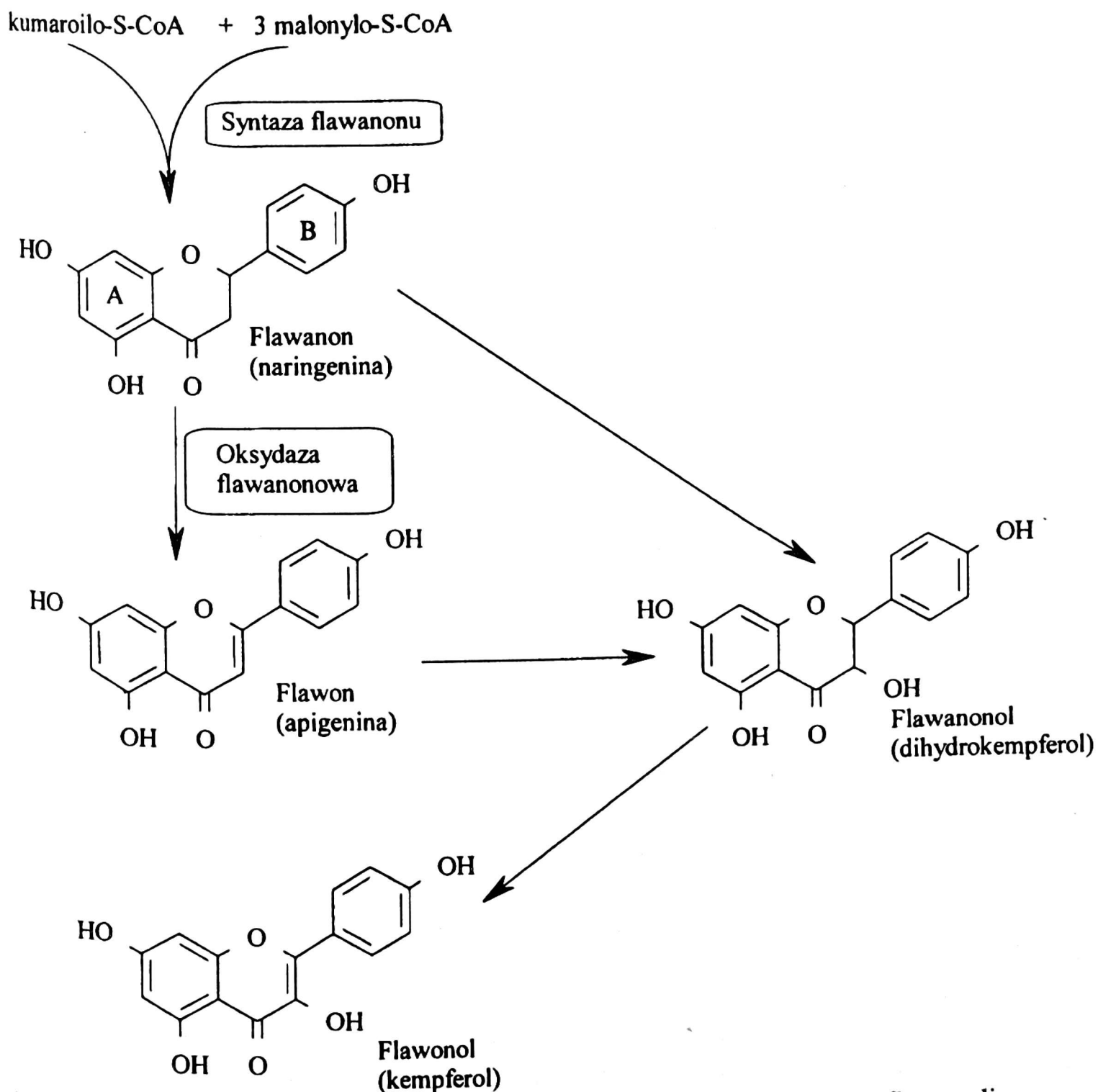
Interesujące jest to, że w tkankach zielonych cebuli, szalotki i innych gatunków z rodzaju *Allium*, oprócz kwercetyny, w dużych ilościach znajdują się glikozydy kempferolu. W niektórych wypadkach ich zawartość przewyższa znacznie zawartość glikozydów kwercetyny (tab. 3) [14, 23]. Poziomy kwercetyny i kempferolu w szczypiorze cebuli zwyczajnej wynoszą odpowiednio od 53,4 do 58,8 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i od 55,2 do 104,3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy [23]. Natomiast szczypior innego gatunku z rodzaju *Allium* — siedmiolatki (*Allium fistulosum*), zawiera przeszło 23-krotnie więcej kempferolu niż kwercetyny. Ponadto glikozydy zawarte w częściach zielonych *Allium* są innego rodzaju niż w łuskach mięsistych cebuli. W wyniku tego czas hydrolizy potrzeb-

ny do pełnego rozkładu glikozydów flawonoli w tych tkankach jest znacznie dłuższy niż w wypadku glikozydów cebuli [23].

Inne gatunki *Allium* (por i czosnek) zawierają jedynie niewielkie lub śladowe ilości flawonoli i ich glikozydów [1, 14, 23].

Biosynteza flawonoli

We wszystkich flawonolach można wyodrębnić szkielet flawonu. Struktura taka powstaje w wyniku kondensacji 3 cząsteczek malonianu z kumaroilo-S-CoA (rys. 3) [24]. Pierścień fenyłowy A jest syntetyzowany z reszt malonylowych otrzymanych w wyniku przemian katabolicznych glukozy. Natomiast z kumaroilo-S-CoA, otrzy-



Rysunek 3. Schemat głównych przemian biochemicznych w biosyntezie flawonoli

wanego poprzez szlak kwasu szikimowego, tworzy się pierścień B [26]. Podany na rysunku 3 schemat nie jest w pełni potwierdzony doświadczalnie, mimo że wiele przemian zostało już udowodnionych [24]. W pierwszym etapie przy współudziale odpowiedniego enzymu, syntazy flawanonu (2.3.1.74), powstaje flawanon, który może utleniać się do flawonu lub bezpośrednio przekształcić się w dihydroflawonol (flawanonol). Związek ten jest podstawowym substratem dla wielu flawonoidów: katechin, antocyjanidyn i flawonoli. Kolejne grupy OH są przyłączane do dihydroflawonolu za pomocą specyficznych enzymów hydroksylaz, co prowadzi do otrzymania odpowiednich flawonoli. Kwercetyna może być syntetyzowana poprzez strukturę pośrednią dihydrokwercetyny przez enzym hydroksylazę (1.14.1321), działającą na dihydrokempferol, lub w wyniku działania tego samego enzymu na naringeninę. Z kolei specyficzne enzymy przeprowadzają kwercetynę w jej glikozydy.

Na procesy biosyntezy flawonoli ma wpływ światło, dlatego też najwyższe ich ilości występują zwykle w nadziemnych i zewnętrznych częściach roślin (liściach) i ślady w częściach podziemnych (korzenie) [14]. Cebula i niektóre inne warzywa z rodzaju *Allium* są tutaj wyjątkiem. Ze względu na natężenie światła rośliny uprawiane w szklarni mają mniejsze zawartości flawonoli. Z tego też względu zewnętrzne liście w warzywach tworzących główki (sałata, kapusta) zawierają znacznie więcej flawonoli niż wewnętrzne [2]. Potwierdzeniem roli światła w biosyntezie kwercetyny jest zwiększona zawartość tego flawonolu, zaobserwowana w winogronach (oraz w winie z nich otrzymanym) wystawionych na bezpośrednie działanie światła słonecznego w porównaniu z owocami dojrzewającymi w cieniu liści [38].

Akumulacja glikozydów kwercetyny w łuskach mięsistych cebuli rozpoczyna się z chwilą rozpoczęcia procesu zasychania szczypioru, który poprzedza zbiór tego warzywa. Proces zasychania szczypioru i dojrzewania cebuli, któremu towarzyszy kształtowanie się suchej łuski, trwa kilka tygodni, podczas których zawartość kwercetyny wzrasta kilkakrotnie [22].

Właściwości biologiczne flawonoli

Od pewnego czasu wskazuje się, że flawonoidy są związkami o cechach leczniczych i zapobiegawczych w wypadku wielu schorzeń [7, 17]. Niegdyś zaliczano je do tzw. witaminy P. Flawonoidy wspólnie z witaminą C są odpowiedzialne za wytrzymałość i prawidłowe działanie ścian naczyń krwionośnych, dlatego też przypisywano im funkcje witamin [12]. W ostatnich latach opisano wiele innych ważnych cech dietetycznych i leczniczych tych związków, takich jak: przeciwdziałanie nadciśnieniu tętniczemu i arytmii serca, własności przeciwzapalne i przeciwalergiczne, obniżanie poziomu cholesterolu oraz własności przeciwrakowe [6].

W pierwszych publikacjach z badań dotyczących właściwości biologicznych flawonoli doniesiono, że kwercetyna ma właściwości rakotwórcze [32]. Jednak test

Amesa *in vitro* użyty do oceny tych właściwości został zakwestionowany, jako że badania *in vivo* nie potwierdziły tej oceny [28]. Kolejne prace badawcze ukazały wręcz, że flawonoidy mają właściwości antynowotworowe [29]. Spowodowane jest to faktem, że mają hamujące działanie na wiele enzymów uczestniczących w podziale i rozmnażaniu komórek, zlepianiu płytek krwi, detoksykacji i w systemie immunologicznym organizmu. Po wieloletnich badaniach udowodniono, że kwercetyna nie ma właściwości rakotwórczych, gdyż jest szybko metabolizowana do pochodnej metoksylowej [47]. Próbowano nawet zastosować kwercetynę i jej glikozydy zapobiegawczo przed chorobami nowotworowymi przewodu pokarmowego [46]. Jednak pomimo wielu faktów doświadczalnych nie ma jednoznacznych epidemiologicznych potwierdzeń właściwości antynowotworowych flawonoli i ich glikozydów [6].

Znacznie więcej prac potwierdza pozytywną rolę flawonoli w zapobieganiu chorobom układu krwionośnego [6, 7, 15, 39]. Podczas badania przyczyn wspomnianego wcześniej „syndromu francuskiego” stwierdzono, że obecność niewielkich ilości alkoholu w diecie podwyższa poziom korzystnych lipoprotein wysokiej gęstości (HDL), natomiast obniżaniu niekorzystnych dla układu krwionośnego lipoprotein o niskiej gęstości (LDL) sprzyjała zwiększona zawartość w osoczu polifenoli, które znajdują się w winie [44]. Flawonoidy także zapobiegały niekorzystnemu zjawisku sklejaniam się trombocytów oraz utlenianiu LDL i innych lipidów obecnych we krwi [4, 5, 9]. Badania Frankela i in. [7] wykazały, że ekstrakt z wina oraz polifenole w nim zawarte (w tym kwercetyna) efektywniej przeciwdziałały utlenianiu LDL niż α -tokoferol.

Inną cechą flawonoli, pozytywną względem układu krążenia, jest ich rola w podtrzymywaniu elastyczności, integralności i odporności na uszkodzenia ścian naczyń krwionośnych [6, 12].

W ostatnich latach opublikowano kilka prac epidemiologicznych poświęconych roli flawonoidów zawartych w diecie w zapobieganiu wystąpienia chorób serca [21]. W badaniach przeprowadzonych w siedmiu krajach (m.in. w Holandii, Japonii i Włoszech), na kilkunastu tysiącach mężczyzn w wieku od 40 do 59 lat, wykazano statystycznie istotną odwrotną korelację między poziomem flawonów i flawonoli w pożywieniu a śmiertelnością wywołaną chorobami serca [19]. Około 50-procentowe obniżenie ryzyka śmierci z powodu chorób serca stwierdzono u starszych mężczyzn (800 mieszkańców Holandii w wieku od 65 do 84 lat), których pożywienie było bogate w flawonole i flawony, w porównaniu z tymi, których dieta była w te składniki uboga [21]. W podobnych badaniach, ale przeprowadzonych na 550-osobowej grupie mężczyzn w wieku 50–69 lat, zaobserwowano około 60-procentowe obniżenie wystąpienia zawałów serca w wypadku, gdy ich dzienna dieta zawierała przeszło 30 mg flawonów i flawonoli [21]. Z kolei w badaniach prowadzonych na przeszło 5000-osobowej grupie mieszkańców Finlandii (kobiety i mężczyźni, wiek: 30–69 lat) stwierdzono statystycznie słabą odwrotną korelację między poziomem flawonoidów w pożywieniu a ryzykiem zgonu spowodowanym chorobami serca [25]. Również badania kilkudziesięciotysięcznej grupy mieszkańców Stanów Zjednoczonych nie udowodniły istotności od-

wrotnej korelacji między ilością spożywanych flawonoidów a umieralnością na choroby krążenia [42].

Podsumowując rozdział dotyczący biologicznych właściwości flawonoli, należy podkreślić, że pełne udowodnienie pozytywnej roli tych składników naszego pożywienia wymaga dalszych badań. Jednak już dotychczas przeprowadzone prace pozwalają odrzucić pogląd o negatywnych (mutagennych i rakotwórczych) właściwościach flawonoli. Udowodniono, że wolne rodniki tlenowe, a także nadtlutki powstałe z utlenienia nienasyconych kwasów tłuszczowych są rakotwórcze. Udowodniono, że flawonole i ich glikozydy są efektywnymi antyutleniaczami, silniejszymi od wielu witamin antyoksydacyjnych; należy więc sądzić, że są ważnymi składnikami zdrowotnymi naszej diety [40]. Wydaje się, że szczególnie istotną rolę zapobiegawczą spełniają flawonoidy w wypadku chorób serca.

Podsumowanie

Badania nad zdrowotną rolą poszczególnych składników pożywienia są trudne, a wyciąganie z nich wniosków może być jeszcze trudniejsze. Dlatego też należy do takich wniosków podchodzić z pewną ostrożnością. Nasza dieta zawiera tysiące naturalnie występujących związków chemicznych. Ich bezwzględne zawartości są tak samo ważne, jak współdziałanie z innymi składnikami, co może nieraz znacznie utrudnić sprecyzowanie wniosków. Należy jednak mieć nadzieję, że wynikające z szybkiego rozwoju medycyny i chemii żywności fakty i obserwacje pozwolą stopniowo eliminować fałszywe poglądy i okresowe „mody”, według których niektóre składniki zawarte w pożywieniu mają być cudownym panaceum na niemalże wszystkie choroby cywilizacyjne. Dzisiaj z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że różnorodność naszej diety z dużym udziałem warzyw i owoców — bogatych w składniki antyutleniające (likopen, tokoferole, kwas askorbinowy, związki fenolowe i flawonoidy) — oraz ograniczenie spożycia nasyconych tłuszczów i białka zwierzęcego może przyczynić się do poprawy zdrowotności naszego społeczeństwa.

Literatura

- [1] Bilyk A., Cooper P.L., Sapers G.M. 1984. Varietal differences in distribution of quercetin and kaempferol in onion (*Allium cepa* L.) tissue. *J. Agric. Food Chem.* 32: 274–276.
- [2] Bilyk A., Sapers G.M. 1985. Distribution of quercetin and kaempferol in lettuce, kale, chive, garlic chive, leek, horseradish, red radish, and red cabbage tissues. *J. Agric. Food Chem.* 33: 226–228.
- [3] Crozier A., Lean M.E.J., McDonald M.S., Black C. 1997. Quantitative analysis of the flavonoid content of commercial tomatoes, onions, lettuce and celery. *J. Agric. Food Chem.* 45: 590–595.

- [4] Das M., Rey P.K. 1988. Lipid antioxidant properties of quercetin in vitro. *Biochem. Int.* 17: 203–208.
- [5] de Whalley C.V., Rankin S.M., Houlst J.R.S., Jessup W., Leake D.E. 1990. Flavonoids inhibit the oxidative modification of low density lipoproteins by macrophages. *Biochem. Pharmacol.* 39: 1743–1750.
- [6] Formica J.V., Regelson W. 1995. Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids. *Fd. Chem. Toxic.* 33: 1061–1080.
- [7] Frankel E.N., Kanner J., German J.B., Parks E., Kinsella J.E. 1993. Inhibition of oxidation of human low-density lipoprotein by phenolic substances in red wine. *Lancet* 341: 1103–1104.
- [8] Gazziano J.M., Buring J.E., Breslow J.L., Goldhaber S.Z., Rosner B., van Denburgh M., Willet W., Hennekens C.H. 1993. Moderate alcohol intake increased levels of high-density lipoprotein and its subfractions, and decreased risk of myocardial infarction. *New England J. Med.* 329: 1829–1834.
- [9] Gryglewski R.J., Korbut R., Robak J., Swies J. 1987. On the mechanism of anti-thrombotic action of flavonoids. *Biochem. Pharmacol.* 36: 317–322.
- [10] Harborne J.B. 1986. Flavonoids in environment: structure-activity relationships. W: Progress in Clinical and Biological Research. Tom 213. Ed.: V.Cody, E.Middleton jr., and J.B. Harborne. Alan R. Liss New York: 15: 24.
- [11] Harborne J.B. 1994. The flavonoids. Chapman and Hall London.
- [12] Havsteen B. 1983. Flavonoids — a class of natural products of high pharmacological potency. *Biochem. Pharmacology* 32: 1141–1148.
- [13] Hedin P.A., Wanga S.K. 1986. Roles of flavonoids in plant resistance to insects. W: Progress in Clinical and Biological Research. Tom 213. Ed.: V.Cody, E.Middleton jr., and J.B. Harborne. Alan R. Liss New York: 87–100.
- [14] Herrmann K. 1988. On the occurrence of flavonol and flavone glycosides in vegetables. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 186: 1–5.
- [15] Hertog M.G.L., Feskens E.J.M., Hollmann P.C.H., Katan M.B., Kromhout D. 1993. Dietary antioxidants flavonoids and risk of coronary heart disease: the Zutphen Elderly Study. *Lancet* 342: 1007–1011.
- [16] Hertog M.G.L., Hollman P.C.H., Katan M.B. 1992. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. *J. Agric. Food Chem.* 40: 2379–2383.
- [17] Hertog M.G.L., Hollmann P.C.H., Katan M.B., Kromhout D. 1993. Intake of potentially anticarcinogenic flavonoids and their determinants in adults in the Netherlands. *Nutr. Cancer* 20: 21–29.
- [18] Hertog M.G.L., Hollmann P.C.H., van de Putte B. 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines, and fruit juices. *J. Agric. Food Chem.* 41: 1242–1246.
- [19] Hertog M.G.L., Kromhout D., Aravansis C., Blacburn H., Buzina R., Fidanza F., Gianpaoli S., Jansen A., Menotti A., Nedeljkovic S., Pekkarinen M., Simic B.S., Toshinue M., Feskens E.J.M., Hollmann P.C.H., Katan M.B. 1995. Flavonoid intake and long term risk of coronary heart disease and cancer in the Seven Country Study. *Arch. Inter. Med.* 155: 381–386.

- [20] Hirota S., Shimoda T., Takahama U. 1998. Tissue and spatial distribution of flavonol and peroxidase in onion bulbs and stability of flavonol glucosides during boiling of the scales. *J. Agric. Food Chem.* 46: 3497–3502.
- [21] Hollman P.C.H. 1997. Determinants of the absorption of the dietary antioxidant flavonoid quercetin in man. Praca doktorska. Landbouwniversiteit Wageningen: 1–187.
- [22] Horbowicz M. 1999. Changes of flavonol content during vegetation period and storage of onion. *Veget. Crops Res. Bull.* 50: 81–91.
- [23] Horbowicz M., Kotlińska T. 1998. Zróżnicowanie zawartości flawonoli w niektórych uprawnych i dzikich gatunkach z rodzaju *Allium*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 463: 529–537.
- [24] Kączkowski J. 1993. Biochemia roślin. Tom 2. Metabolizm wtórny. PWN Warszawa: 260–284.
- [25] Knekt R., Järvinen R., Reunanen A., Maatala J. 1996. Flavonoid intake and coronary mortality in Finland. *Brit. Med. J.* 312: 478–481.
- [26] Kühnau J. 1976. The flavonoids: a class of semi-essential food components: their role in human nutrition. *World Rev. Nutr. Diet.* 24: 117–191.
- [27] Larson R.A. 1988. The antioxidants of higher plants. *Phytochemistry* 27: 969–971.
- [28] Leighton T., Ginther C., Fluss L., Harter W.K., Cansado J., Notario V. 1992. Molecular characterisation of quercetin and quercetin glycosides in *Allium* vegetables: their effects on malignant cell transformation. W: Phenolic compounds in food and their effects on health. II. Antioxidants and cancer prevention. Ed.: Huang M.T., Ho C.T., Lee C.Y., ACS symposium series no. 507. American Chemical Society Washington DC: 220–238.
- [29] Middleton E., Kandaswami C. 1994. The impact of plant flavonoids on mammalian biology: implications for immunity, inflammation and cancer. W: The flavonoids: advances in research since 1986. Ed.: Harborne J.B. Chapman and Hall London: 619–652.
- [30] Moore T.C. 1989. Auxins. W: Biochemistry and physiology of plant hormones. Springer-Verlag New York.
- [31] National Research Council, 1989. Committee on diet and health. National Academy of Sciences. Diet and Health. National Academy Press Washington.
- [32] Pamukcu A.M., Yalciner S., Hatcher J.F., Bryan G.T. 1980. Quercetin, a rat intestinal and bladder carcinogen present in bracken fern (*Pteridium aquilinum*). *Cancer Res.* 40: 3468–3472.
- [33] Park Y-K., Lee C.Y. 1996. Identification of isorhamnetin 4'-glucoside in onions. *J. Agric. Food Chem.* 44: 34–36.
- [34] Patil B.S., Pike L.M. 1995. Distribution of quercetin content in different rings of various coloured onion (*Allium cepa* L.) cultivars. *J. Hort. Sci.* 70: 643–650.
- [35] Patil B.S., Pike L.M., Yoo K.S. 1995. Variation in the quercetin content in different coloured onions (*Allium cepa* L.). *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 120: 909–913.
- [36] Price K.R., Bacon J.R., Rhodes M.J.C. 1997. Effect of storage and domestic processing on the content and composition of flavonoid glucosides in onion (*Allium cepa*). *J. Agric. Food Chem.* 45: 938–942.
- [37] Price K.R., Casascelli F., Colquhoun I.J., Rhodes M.J.C. 1998. Composition and content of flavonol glycosides in broccoli florets (*Brassica oleracea*) and their fate during cooking. *J. Sci. Food Agric.* 77: 468–472.

- [38] Price S.F., Breen P.J., Schuette M.J., Valladao M., Watson B.T. 1993. Quercetin in grapes and wine. *Am. J. Enol. Viticulture* 44: 345.
- [39] Renaud S., de Lorgeril M. 1992. Wine, alcohol, platelets and the French paradox for coronary heart disease. *Lancet* 339: 1523–1526.
- [40] Rice-Evans C.A., Miler N.J. 1996. Antioxidant activities of flavonoids as bioactive components of food. *Biochem. Soc. Trans.* 24: 790–795.
- [41] Rimm E.B., Giovanucci E.L., Willet N.C., Colditz G.A., Ascherio A., Rosner B., Stampfer M.J. 1991. Prospective study on alcohol consumption and risk of coronary disease in men. *Lancet* 338: 464–468.
- [42] Rimm E.B., Katan M.B., Asherio A., Stampfer M.J., Willet W.C. 1996. Relation between intake of flavonoids and risk of coronary heart disease in male health professionals. *Ann. Intern. Med.* 125: 384–389.
- [43] Salunkhe D.K., Bolin H.R., Reddy N.R. 1991. Storage, processing and nutritional quality of fruits and vegetables. 2nd edition. Vol. I. Fresh fruits and vegetables. CRC Press.
- [44] St. Leger A.S., Cochrane A.L., Moore F. 1979. Factors associated with cardiac mortality in developed countries with particular reference to the consumption of wine. *Lancet*: 1017–1020.
- [45] Tomas-Barberan F.A., Maillard M., Hostellman K. 1988. Antifungal flavonoids from the leaf structures of *Helichrysum nitens* and from stem bark of *Erythrina berteroana*. W: Progress in Clinical and Biological Research. Tom 280. Ed.: V. Cody, E. Middleton jr., J.B. Harborne i A. Beretz. Alan R. Liss New York: 61–65.
- [46] Yoshida M.A., Saska M., Hosakawa N., Marui N., Matsumoto M., Fujioka A., Nishino H., Aoike A. 1990. The effects of quercetin on cell cycle progression and growth of human cancer cells. *FEBS Letters* 260: 10–13.
- [47] Zhu B.T., Ezell E.L., Liehr J.G. 1994. Catechol-O-methyl transferase catalyse rapid O-methylation of mutagenic flavonoids. Metabolic inactivation as a possible reason for their lack of carcinogenicity. *J. Biol. Chem.* 269: 292–299.

Occurrence, biosynthesis and biological properties of the flavonols

Key words: flavonols, quercetin, kaempferol, myricetin, occurrence, biosynthesis, biological properties

Summary

The occurrence, biosynthesis and biological properties of the flavonols as well as their importance for human health were reviewed. Flavonols are the main group of large flavonoids class. In plant tissues widely occur the quercetin and its glycosides, in much smaller levels the glycosides of kaempferol, and occasionally — the myricetin. The highest concentration of quercetin glycosides was found, among the food components, in onion and other *Allium* vegetables. Other important sources of flavonols are

the tea infusions and apples, although the bioavailability rate of the flavonols from onion was much higher than those of tea and apples. It was found that the quercetin and other flavonols reveal the strong antioxidant and antiradical properties. Quercetin shows a protective activity in LDL oxidation and therefore it is important at heart disease prevention. Most likely the flavonols show some anticancer properties, too.

*Adres do korespondencji:
doc. dr hab. Marcin Horbowicz
Instytut Warzywnictwa
ul. Konstytucji 3 Maja 1/3
96-100 Skierniewice
e-mail: mhorbow@inwarz.skierniewice.pl*