ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość, 2004, 4 (41) S, 29 – 40

URSZULA GAWLIK-DZIKI

FENOLOKWASY JAKO BIOAKTYWNE SKŁADNIKI ŻYWNOŚCI

S t r e s z c z e n i e

Kwasy fenolowe są związkami o zróżnicowanej strukturze chemicznej i właściwościach; są szeroko rozpowszechnione w świecie roślin. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie fenolokwasami jako komponentami diety, co jest związane z ich korzystnym wpływem na zdrowie ludzkie. W pracy podjęto próbę podsumowania danych dotyczących biologicznej aktywności kwasów fenolowych, ich biosyntezy oraz występowania w świecie roślin i w żywności pochodzenia roślinnego. Szczególną uwagę poświęcono aktywności przeciwutleniającej tych związków, mechanizmowi ich działania i zależności pomiędzy strukturą chemiczną a aktywnością przeciwutleniającą, z którą w dużej mierze związane są właściwości lecznicze kwasów fenolowych. Podjęto również próbę wyjaśnienia zagadnienia metabolizmu fenolokwasów w przewodzie pokarmowym człowieka i w konsekwencji ich biodostępności.

Słowa kluczowe: żywność pochodzenia roślinnego, kwasy fenolowe, aktywność przeciwutleniająca.

Wstęp

Za najbardziej istotne składniki o działaniu prozdrowotnym [45] uznano następujące: błonnik pokarmowy, oligosacharydy, alkohole wielowodorotlenowe, polifenole, fosfolipidy, białka i peptydy, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, składniki mineralne, witaminy, probiotyki, fitozwiązki (antocyjany, izoprenoidy).

W Stanach Zjednoczonych oraz w Wielkiej Brytanii substancje wzbogacające o działaniu prozdrowotnym często określa się mianem nutraceutyków (nutraceuticals) [21]**.** Uczestniczą one w procesach naprawczych i adaptacyjnych ustroju, mogą działać profilaktycznie, a niekiedy leczniczo w różnych chorobach. Właściwości takie mają niektóre kwasy fenolowe – kwas kawowy, ferulowy, galusowy, elagowy [27]. W badaniach epidemiologicznych wykazano, że poprawnie skomponowana dieta, dostarczająca energii głównie ze źródeł roślinnych może zapobiegać rozwojowi pewnych chorób, np. nowotworów lub arteriosklerozy. W ciągu ostatnich lat wzrosło znacząco zainteresowanie hydroksycynamonianami jako bioaktywnymi komponentami żywności. Związki te i ich pochodne wykazują *in vitro* właściwości przeciw-utleniające, mogą więc wykazywać działanie prozdrowotne, szczególnie gdy stanowią

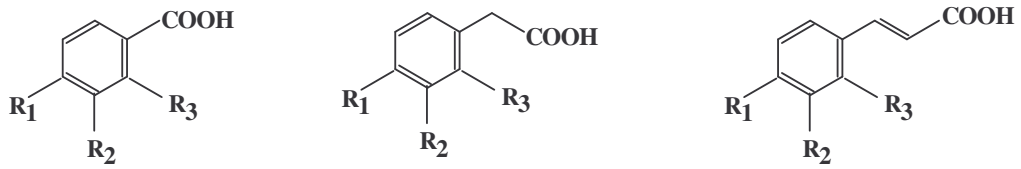
Dr U. Gawlik-Dziki, Katedra Biochemii i Chemii Żywności, Akademia Rolnicza w Lublinie, ul Akademicka 15, 20-950 Lublin

stały element diety. Kwasy fenolowe i ich pochodne budzą zainteresowanie jako składniki wzbogacające, prekursory substancji nadających smak i zapach oraz jako związki biologicznie aktywne poprawiające jakość żywności [25].

Związki fenolowe stanowią ważną grupę przeciwutleniaczy występujących w żywności pochodzenia roślinnego, a powszechność ich występowania w świecie roślin sprawia, że są nierozłącznymi składnikami pożywienia. Pod względem struktury podstawowego szkieletu węglowego można je bardzo ogólnie podzielić na kwasy fenolowe i flawonoidy.

Biosynteza i podział fenolokwasów

Kwasy fenolowe to związki z grupą hydroksylową i karboksylową. W zależności od liczby atomów węgla w łańcuchu bocznym wyróżnia się proste kwasy benzoesowe, kwasy fenylooctowe i cynamonowe (rys. 1).

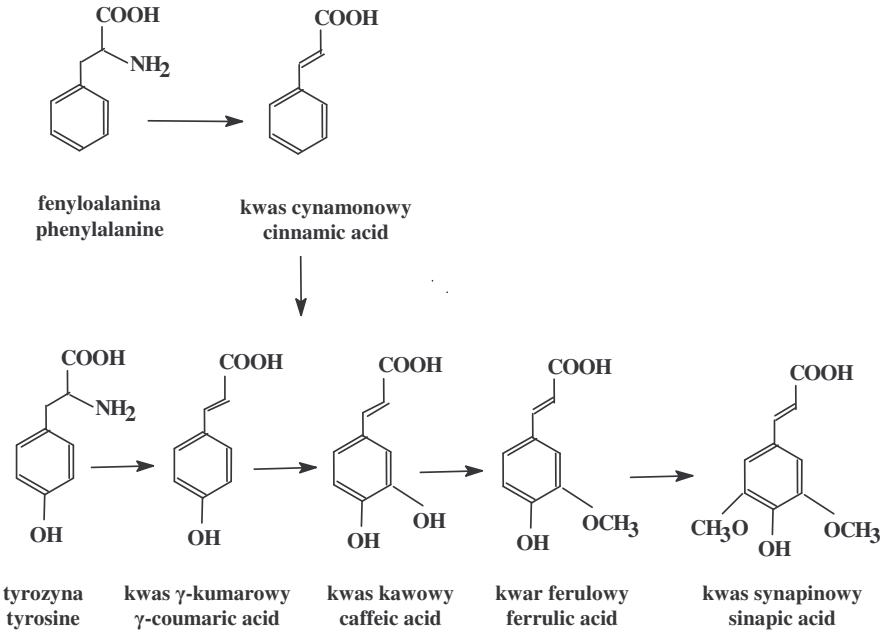


Rys. 1. Podział i struktura kwasów fenolowych [42].
Fig. 1. The division and the structure of phenolic acids [42].

Prekursorem większości kwasów fenolowych jest tyrozyna i fenyloalanina, z której w wyniku deaminacji powstaje kwas cynamonowy oraz jego hydroksypochodne (rys. 2).

W roślinach fenolokwasy występują głównie w formie związanej, jako składowe lignin i tanin hydrolizujących, w postaci estrów oraz glikozydów. Niektóre z kwasów hydroksycynamonowych występują powszechnie w połączeniach estrowych z kwasami karboksylowymi lub z glukozą, podczas gdy kwasy hydroksybenzoesowe są obecne przeważnie jako glikozydy. Ponadto w tkankach roślinnych zidentyfikowano połączenia fenolokwasów z innymi naturalnymi związkami np. flawonoidami, kwasami tłuszczowymi, sterolami lub są związane z polimerami ścian komórkowych [7]. Wśród roślin szczególnie rozpowszechnione są pochodne kwasu cynamonowego. Występują one zarówno w postaci wolnej, jak i depsydów, a także jako glikozydy. W owocach kwasy hydroksycynamonowe przeważnie występują jako estry glukozy lub kwasu chinowego, natomiast w ziarniakach zbóż większość kwasów ferulowego i p-kumarowego jest związana z arabinoksylanami. Ester kwasu synapinowego i choliny, czyli synapina, jest charakterystyczny dla rodziny *Cruciferae*. Obecność synapiny stwierdzono także w kiełkujących ziarniakach pszenicy. Kwasy fenolowe mogą być komponentami antocyjanów lub flawonów [22]. Kwasy fenolowe występujące w postaci depsydów, a zawierające dodatkowo wiązanie eterowe, noszą nazwę depsydonów. Depsydy szczególnie często występują wśród roślin kwiatowych i

porostów (kwasy porostowe). Przykładem depsydu może być kwas chlorogenowy. W związku tym kwas kawowy jest połączony przez grupę karboksylową z grupą fenolową kwasu chinowego. Niektóre depsydy wchodzą w skład tanin hydrolizujących [23]. W wyniku ogrzewania, zwłaszcza w środowisku kwaśnym, może zachodzić hydroliza wiązań estrowych i glikozydowych – wówczas wzrasta zawartość fenolokwasów uwolnionych z połączeń [28]. Wolne kwasy fenolowe występują zazwyczaj w niewielkich ilościach, a ich zawartość w dużym stopniu zależy od gatunku i stopnia dojrzałości rośliny.



Rys. 2. Szlak syntezy kwasów hydroksycynamonowych w roślinach [8].
Fig. 2. The biosynthesis pathway of hydroxycinnamic acids in plants [8].

Występowanie kwasów fenolowych w roślinach i żywności pochodzenia roślinnego

Kwasy fenolowe, szczególnie kwasy hydroksycynamonowe i hydroksybenzoesowe, to metabolity wtórne bardzo często spotykane w żywności pochodzenia roślinnego. Kwasy hydroksycynamonowe są najbardziej rozpowszechnionymi w tkankach roślinnych fenolokwasami [18]. Do tej grupy należą kwas kawowy, chlorogenowy (ester kwasu kawowego i chinowego), kwas *o*-, *m*- i *p*-kumarowy, kwas ferulowy i synapinowy.

Kwas chlorogenowy i jego izomery (kwasy: kryptochlorogenowy, neochlorogenowy, izochlorogenowy „a", „b" i „c") stanowią około 90% wszystkich związków fenolowych występujących w bulwach ziemniaka. Oprócz nich stwierdzono obecność kwasów: cynamonowego, *p*-kumarowego, kawowego i ferulowego [16]. Jednym z najbardziej rozpowszechnionych kwasów hydroksycynamonowych jest kwas

kawowy występujący w kawie, jabłkach, ziemniakach, szpinaku, sałacie, kapuście, oliwie z oliwek, winie, liściach tytoniu [7, 48].

Kwasy hydroksycynamonowe występują w tkankach roślinnych w połączeniach estrowych z następującymi kwasami [13, 18]:
- malonowym – w liściach fasoli i w rzodkiewce,
- winowym – w cykorii jako kwas cykoriowy (dikawolilo-L-winowy) i w winogronach;
- α-hydroksy-hydrokawowym – w *Labiateae*,
- hydroksycytrynowym – w roślinach zbożowych,
- tartronowym (HOOC-CHOH-COOH) – w liścieniach fasoli mung jako kwas *p*-kumarolilo-, feruolilo- i kawolilo-tartronowy,
- szikimowym – w palmach jako kwas 3-O- kawoliloszikimowy,
- galaktarowym – w roślinach gatunku *Citrus*,
- glukarowym – jako kwas kawoliloglukarowy w liściach pomidora,
- glukonowym – jako kwas feruoliloglukonowy, którego głównym izomerem jest kwas 2-O- feruoliloglukonowy,
- 4-metoksyaldarowym – w liścieniach żyta jako kwas 2–O-feruolilo-4-metoksyaldarowy.

W wielu gatunkach owoców i warzyw, m.in. w pomidorach, szpinaku, brokułach, białych winogronach, gruszkach i brzoskwiniach, kwasy hydroksycynamonowe występują głównie jako estry kwasu chinowego lub glukozy [15]. W owocach zidentyfikowano następujące fenolokwasy:
- w winogronach; kwas galusowy, protokatechowy, p-hydroksybenzoesowy, wanilinowy i syryngowy [13],
- w czarnych porzeczkach: kwas salicylowy, wanilinowy, 2,5-dihydroksybenzoesowy i szikimowy [44],
- w jabłkach: protokatechowy i p-hydroksybenzoesowy [4],
- w borówkach czernicach: p-hydroksybenzoesowy, m-hydroksybenzoesowy, galusowy, protokatechowy, wanilinowy i syryngowy [2].

Kwasy fenolowe są odpowiedzialne za kwaśny i gorzki smak niektórych produktów spożywczych pochodzenia roślinnego, nadają im także właściwości ściągające. Stwierdzono, że charakterystyczny smak produktów z mąki otrzymanej z zarodków kukurydzy jest wynikiem obecności kwasów ferulowego oraz *o*- i *p*-kumarowego [20].

Bogatym źródłem kwasów fenolowych są ziarniaki zbóż. Zawierają one kwasy hydroksycynamonowe, zwłaszcza kwas ferulowy, syryngowy i *p*-kumarowy. Zarodek ziarniaka owsa jest bogaty w rozpuszczalne w tłuszczach estry kwasu kawowego i ferulowego, których naturalną funkcją jest ochrona przeciwutleniająca lipidów zawartych w ziarnie [40]. Również ziarno pszenicy bogate jest w kwas ferulowy, *p*-kumarowy i wanilinowy [50], występujące zarówno w postaci wolnej, jak i zestryfikowanej kwasami, cukrami lub polisacharydami [3]. Kwas ferulowy (kwas 4-hydroksy-3 metoksycynamonowy) i jego dimery są komponentami pierwotnej ściany

komórkowej. Monomer łączy się kowalencyjnie z mono-, di- i polisacharydami roślinnej ściany komórkowej, glikoproteinami, poliaminami, ligniną i kwasami tłuszczowymi, tworząc suberynę lub kutynę [5]. Kwas ferulowy występuje w pierwotnych ścianach komórkowych zbóż, szczególnie często w hemicelulozach [38].

Właściwości przeciwutleniające związków polifenolowych

Zachwianie równowagi pomiędzy stałą produkcją reaktywnych form tlenu (RFT) a ich likwidacją w enzymatycznych i nieenzymatycznych reakcjach neutralizacji i wiązania rodników oraz w wyniku działania przeciwutleniaczy egzogennych pochodzących np. z pokarmów jest przyczyną powstawania tzw. szoku tlenowego.

W przemyśle spożywczym od lat stosowane są syntetyczne przeciwutleniacze. Najczęściej są to przeciwutleniacze fenolowe zapobiegające procesom utleniania i rozkładu zachodzącym w przetworzonej i przechowywanej żywności. Do najczęściej stosowanych konserwantów należą: butylohydroksyanizol (BHA, symbol – E-320) i bytulohydroksytoluen (BHT, symbol – E-321). Ostatnie badania toksykologiczne i żywieniowe przeprowadzone na szczurach wykazały szkodliwość tych związków – powodowały one zaburzenia krzepnięcia krwi, pracy płuc, wątroby, uszkodzenia nerek oraz nieprawidłowości w rozwoju młodych organizmów. Dlatego też wzrasta zainteresowanie technologów żywności naturalnymi przeciwutleniaczami, do których należą związki polifenolowe.

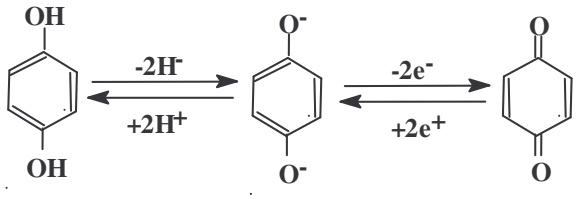
Polifenole charakterystyczne dla świata roślin ograniczają utlenianie m.in. witaminy C, karotenoidów, nienasyconych kwasów tłuszczowych [51]. Właściwości przeciwutleniające wykazują przede wszystkim flawonoidy (flawonole, izoflawony, flawony, katechiny, flawanony) i fenolokwasy. Wiele naturalnych przeciwutleniaczy zawierają przyprawy – goździki [36], oregano [12], tymianek [37] cynamon, majeranek, kminek, bazylia [44]. Szczególnie bogate w związki przeciwutleniające są szałwia i rozmaryn [9]. Ekstrakt rozmarynowy jest doskonałym przeciwutleniaczem stosowanym do konserwacji majonezu, sosów, twarogów, jogurtów czy wyrobów mięsnych [49]. Właściwości przeciwutleniające mają również tradycyjne przyprawy wschodnie (korzenne), chętnie stosowane również w kuchni polskiej – np. kurkuma [41]. Wykazano, że pożądane właściwości tych przypraw uwarunkowane są obecnością w nich kwasów fenolowych – chlorogenowego, kawowego, rozmarynowego i karnozylowego [19].

Aktywność przeciwutleniająca związków polifenolowych polega na różnorodnych mechanizmach ich działania. Wykazują one charakter:

a) związków o właściwościach redukujących – mogą oddawać elektron lub atom wodoru;
b) związków wiążących wolne rodniki – mogą stabilizować lub delokalizować niesparowany elektron;
c) czynników chelatujacych jony metali enzymów katalizujących reakcje utleniania;
d) inhibitorów oksydaz;
e) terminatorów przerywających łańcuchowe reakcje rodnikowe;

f) stabilizatorów wolnych rodników powstających w reakcjach oksydacyjnych poprzez ich uwodornianie lub kompleksowanie [31, 35, 47].

Wspólną cechą polifenoli jest obecność w cząsteczce grup hydroksylowych powiązanych z pierścieniem benzenowym. Związki fenolowe łatwo ulegają utlenianiu przechodząc w semichinony, a następnie w *orto*- lub *para*- chinony (rys. 3). Formami pośrednimi są bardzo reaktywne rodniki fenoksylowe stabilizowane przez przemieszczanie się niesparowanych elektronów w pierścieniu aromatycznym.



Rys. 3. Utlenianie związków fenolowych [47].
Fig. 3. Oxidizing phenolic compounds [47].

W licznych badaniach dotyczących właściwości przeciwutleniających kwasów fenolowych wykazano istotną zależność tych właściwości od budowy chemicznej [30]. W związkach z jedną grupą hydroksylową aktywność przeciwutleniającą zwiększa dodatkowa obecność jednej lub dwu grup metoksylowych w pierścieniu. Podstawienie w pozycji *orto*- grupy z donorem elektronów, alkilowej lub metoksylowej, zwiększa stabilność i właściwości przeciwutleniające kwasów fenolowych [9]. Różny poziom aktywności przeciwutleniającej kwasu kawowego, ferulowego i *p*-kumarowego jest związany z ich strukturą chemiczną – zależy od liczby grup hydroksylowych w cząsteczce i jest wyższy wówczas, gdy są one zestryfikowane [39]. Kwas synapinowy z dwiema grupami metoksylowymi jest bardziej aktywny niż ferulowy (jedna grupa metoksylowa), a ten jest aktywniejszy niż kwas kumarowy (jedna grupa hydroksylowa). Wysoką aktywność przeciwutleniającą wykazuje kwas chlorogenowy, występująca najczęściej w świecie roślin pochodna kwasu kawowego. Pochodne kwasu hydroksycynamonowego – kwas *p*-kumarowy i ferulowy mają zdolność do wiązania wolnych rodników tiolowych [10]. Kwasy *otro*- i *para*-monohydroksybenzoesowe nie wykazują właściwości przeciwutleniających przeciwko wolnym rodnikom generowanym w fazie wodnej, natomiast pochodna *meta*- wykazuje taką aktywność. Kwasy monohydroksybenzoesowe są efektywnymi „zmiataczami" rodników hydroksylowych [34].

W badaniach nad hamowaniem nitracji tyrozyny przez nadtlenki azotanów(III) dowiedziono, że kwasy kawowy i chlorogenowy – dihydroksypochodne, są bardziej aktywne niż pochodne monohydroksylowe – kwasy ferulowy i *p*-kumarowy. Kwas ferulowy z grupą będącą donorem elektronów w pozycji 3 wykazuje większe zdolności do stabilizowania rodników fenoksylowych niż kwas *p*-kumarowy [33]. Zdolność kwasów hydroksycynamonowych do ochrony komórek przed uszkodzeniami przez

nadtlenki azotu (ONOO-) przedstawia się następująco: kwas kawowy ≈ kwas chlorogenowy ≈ kwas ferulowy > kwas *p*-kumarowy > kwas *o*-kumarowy > kwas *m*-kumarowy [32].

Analizując właściwości przeciwutleniające kwasów hydroksycynamonowych przeciw propagacji rodników peroksylowych generowanych w fazie lipofilnej stwierdzono, że pochodne dihydroksylowe – kwas kawowy i chlorogenowy mają większą zdolność unieczynniania wolnych rodników niż monohydroksylowy kwas *p*-kumarowy. Metoksylacja grupy hydroksylowej w pozycji *orto*- powoduje zmniejszenie aktywności przeciwutleniającej. Kwas ferulowy jest bardziej efektywny niż *p*-kumarowy ze względu na obecność grupy metoksylowej. Ugrupowanie to, jako donor elektronów, powoduje wzrost zdolności do stabilizacji rodników aryloksylowych powstających po oddaniu wodoru przez grupę hydroksylową (poprzez delokalizację elektronu). Hydroksylacja w miejsce metoksylacji powoduje, że cząsteczki o takiej strukturze są o wiele bardziej efektywnymi przeciwutleniaczami [8]. W badaniach nad wpływem kwasów hydroksycynamonowych na fazę indukcji autooksydacji tłuszczów wykazano, że w tym przypadku zdolności przeciwutleniające przedstawiają się następująco: kwas kawowy > kwas ferulowy > kwas *p*-kumarowy [33]. O możliwościach przeciwutleniających danego związku może w dużym stopniu decydować również obecność innych grup i ich wzajemne położenie. Brand-Williams i wsp. [6] wykazali, że kwas ferulowy skuteczniej niż powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym syntetyczne antyutleniacze BHA (butylohydroksyanizol) i BHT (butylohydroksytoluen) neutralizuje wolne rodniki. Maoka i wsp. [29], analizując zdolności do neutralizowania nadtlenków kwasu linolowego generowanych pod wpływem 2,2'-azobis (2,4-dwumetylo waleronitrylu) (AMVN) przez kwasy fenolowe wyizolowane z owoców *Boreave orientalis* – rośliny z rodziny krzyżowych tradycyjnie stosowanej przez turecką medycynę ludową, stwierdzili wyższą aktywność kwasu ferulowego, kawowego i synapinowego od kwasu wanilinowego i syryngowego. Autorzy ci sugerują, że za wzmocniony efekt przeciwutleniający odpowiedzialna jest obecność w cząsteczce nienasyconego rodnika.

Właściwości farmakologiczne kwasów fenolowych

Fenolokwasy stanowią grupę roślinnych związków chemioprewencyjnych. Kwasy kawowy, chlorogenowy, ferulowy, elagowy i galusowy mają zdolność blokowania kancerogenów powstających na drodze metabolicznych przemian niektórych substancji rakotwórczych np. 4-nitrochinolino-1-tlenków [27]. Właściwości prozdrowotne kwasu ferulowego i innych kwasów hydroksycynamonowych są związane głównie z ich właściwościami przeciwutleniającymi. Kwasy hydroksycynamonowe chronią frakcję LDL przed oksydatywną modyfikacją i skutkiem tego hamują aterogenezę. Wykazują również zdolności do hamowania rozwoju raka i tworzenia się mutagennych związków, takich jak nitrozoaminy. Kwasy ferulowy i kawowy są określane jako inhibitory chorób nowotworowych [40]. Kwas diferulowy również jest efektywnym przeciwutleniaczem i chemoprewenterem. Dowiedziono, że hamuje on peroksydację lipidów *in vitro* i

wykazuje właściwości przeciwutleniające przeciw rodnikom generowanym w fazie wodnej. Jest bardziej efektywny niż kwas ferulowy zarówno w fazie wodnej, jak i lipidowej. Ostatnio stwierdzono, że 8-5-dihydrobenzofurany pochodzące z kwasów ferulowego i kawowego wykazują cytotoksyczny efekt w stosunku do komórek białaczki, raka okrężnicy i sutka. Inne formy kwasów hydroksycynamonowych, strukturalnie podobne do kwasów diferulowych: kurkumina (pochodna kwasu diferulowego) i kwas rozmarynowy, są czynnikami przeciwzapalnymi, przeciwnowotworowymi i wykazują właściwości przeciwutleniające [1, 43]. Kłącze kurkumy *Rhizoma curcumae* oraz imbiru *Rhizoma zingiberis* mają działanie ochronne w schorzeniach nowotworowych wątroby. Szczególnie efektywnie działają przy uszkodzeniach wątroby wywołanych aflatoksynami produkowanymi przez niektóre gatunki grzybów niższych (z rodzaju *Aspergillus*). Duże znaczenie w chemoprewencji chorób nowotworowych ma kwas chlorogenowy. Jest on obecny w kawie, herbacie, pomidorach, oberżynie, ziemniakach [11]. W doświadczeniach na zwierzętach wykazano wysoką skuteczność kwasu chlorogenowego jako środka ochronnego komórek wątroby przeciwko skażeniu czterochlorkiem węgla oraz izotopami kobaltu i kadmu, które są obecne w środowisku w zwiększonej ilości po katastrofie w Czernobylu [27]. Ponadto jest on silnym środkiem przeciwzapalnym [26], wykazuje właściwości żółciopędne, hamuje przemiany kwasu γ-aminomasłowego (GABA) w ośrodkowym układzie nerwowym [23]. Kwasy kawowy, chlorogenowy, elagowy i kurkumina, w testach przeprowadzonych na zwierzętach, hamowały zarówno inicjację, jak i postęp chemicznie wywoływanych nowotworów, podczas gdy kwercetyna i rutyna zapobiegały tylko inicjacji [17]. Kwas kawowy przeciwdziała oksydacji lipoprotein i recyrkulacji α-tokoferolu do formy aktywnej. Poza tym chroni komórki endotelium przed uszkodzeniami wywoływanymi przez utlenioną frakcję LDL. Kwas gentyzowy natomiast inhibuje mieloperoksydazę i jest zdolny do ochrony frakcji LDL przed szkodliwym wpływem rodnika tyrozylowego [24].

Fenolokwasy wykazują określone właściwości farmakologiczne, które mogą uzasadniać stosowanie zawierających je surowców w medycynie tradycyjnej. Żółciopędnie działają kwasy: kawowy, ferulowy, chlorogenowy, syryngowy, 3,4-dimetoksycynamonowy; przeciwbakteryjnie: kawowy, wanilinowy, p-kumarowy, p-hydroksybenzoesowy. Kwas galusowy ma działanie antyseptyczne, ściągające, przeciwpotne; elagowy – hemostatyczne. Poza tym kwasy chlorogenowy, gentyzowy, kawowy i protokatechowy stymulują produkcję przeciwciał klasy IgG. Znalezione w *Scrophularia frutescens* i *Scrophularia sambucifolia* fenolokwasy: ferulowy, izowanilinowy, p-hydroksycynamonowy, syryngowy, kawowy, gentyzowy i protokatechowy wykazują właściwości antybakteryjne, szczególnie przeciwko bakteriom Gram-dodatnim (*Bacillus sp*.) Surowiec ten jest wykorzystywany w medycynie tradycyjnej jako środek przeciwzapalny i zwalczający różne dermatozy, np. świerzb, martwicę tkanek, raka [14]. Pochodzące z wiesiołka (*Echinacea sp*.) związki fenolowe – kwas chlorogenowy, chikorowy, kawowy i cynaryna zapobiegają degradacji kolagenu poprzez swoje właściwości przeciwutleniające; tłumaczy to

stosowanie ekstraktów z wiesiołka jako środka przeciwko fotouszkodzeniom skóry poprzez promieniowanie UV-A i UV-B [13]**.** Biologiczne funkcje polifenoli zależą od ich przemian w przewodzie pokarmowym i struktury chemicznej powstałych metabolitów. Połączenie z kwasem glukuronowym lub siarkowanie jest prawdopodobnie końcowym etapem przemian kwasów fenolowych, natomiast w przypadku flawonoli i flawanoli modyfikacja polega na ich metylacji. Zarówno glikozydy, jak i aglikony są wchłaniane przez ludzi i zwierzęta. Możliwe jest, że estryfikacja kwasem glukuronowym i siarkowanie związków fenolowych wpływa na ich właściwości hydrofobowe i zdolność do delokalizacji elektronu, więc właściwości przeciwutleniające tak zmodyfikowanych związków mogą być odmienne od wykazywanych przez analogiczne aglikony [46]. Na podstawie badań nad metabolizmem kwasu rozmarynowego i kurkuminy oraz innych związków strukturalnie podobnych do kwasów hydroksycynamonowych stwierdzono, że kwas diferulowy ulega estryfikacji kwasem glukuronowym i/lub siarkowym przed wchłanianiem. Uwalniany do światła jelita może odgrywać rolę ochronną poprzez interakcje z enzymami występującymi w śluzówce i w guzach nowotworowych okrężnicy [1].

Podsumowanie

Na podstawie obecnego stanu wiedzy można stwierdzić, że roślinne substancje przeciwnowotworowe, tzw. chemioprewencyjne, mogą wzmacniać naturalne mechanizmy ochrony przed szokiem tlenowym i chemicznym. Dzięki właściwościom przeciwutleniającym wielu polifenoli możliwa jest bezpośrednia neutralizacja chemicznych utleniaczy, wolnych rodników oraz kancerogenów środowiskowych i tym samym niedopuszczenie do uszkodzeń materiału genetycznego. W świetle tych faktów zalecane jest spożywanie produktów zasobnych w polifenole w zapobieganiu zachorowaniom na choroby sercowo-naczyniowe czy nowotwory. Niestety dieta współczesnego człowieka daleka jest od tych zaleceń. Z drugiej jednak strony, istnieją badania *in vitro* oraz *in vivo* wskazujące na to, że fenolokwasy i flawonoidy mogą niekiedy przyczyniać się do zwiększenia zachorowalności ludzi [7].

Literatura

[1] Andreasen M.F., Kroon P.A., Williamson G., Garcia-Conesa M-T.: Intestinal release and uptake of phenolic antioxidant diferulic acids. Free Rad. Biol. Med., 2001, **31 (3)**, 304-314.

[2] Azar M., Vérette E., Brun S.: Identification of some phenolic compounds in bilberry juice (*Vacciniu myrtillus*). J. Food Sci., 1987, **52**, 1255-1257.

[3] Baublis A.J., Clydesdale F.M., Decker E.A.: Antioxidants in wheat-based breakfast cereals. Cereal Foods World, 2000, **45 (2)**, 71-74.

[4] Bilyk A., Hicks K.B., Bills D.D., Sapers G.M.: Application of HPLC and dual wavelength detection to the analysis of phenolic compounds in apples. J. Liq. Chromatogr., 1988, **11**, 2829-2841.

[5] Bourne L.C., Rice-Evans C.: Bioavailability of ferulic acid. Bioch. Biophys. Res. Com., 1998, **253**, 222-227.
[6] Brand-Williams W., Cuvelier E., Berset C.M.: Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. Lebensm.-Wiss. U.-Technol., 1995, **28**, 25-30.
[7] Breinholt V.: Desirable versus harmful levels of intake of flavonoids and phenolic acids. Natural antioxidants and anticarcinogens in nutrition, health and disease. J.T. Kumpulainen and J.T. Salonen, The Royal Society of Chemistry, 1999, pp. 93-99.
[8] Castellucio C., Paganga G., Melikan N., Bowell G.P., Pridham J., Sampson J., Rice-Evans C.: Antioxidant potential of intermediates in phenylopropanoid metabolism in higher plants. FEBS Letter, 1995, **368**, 188-192.
[9] Cuvelier M.E., Richard H., Berset C.: Antioxidative activity and phenolic composition of pilot – plant and commercial extracts of sage and rosemary. J. Am. Oil Chem. Soc., 1996, **73 (5)**, 645-652.
[10] D'Aquino M., Buillion C., Chopra M., Devi D., Dunster C., James G., Niki E., Willson R.: Sulphydryl (thil) free radical formation, biochemically, by sonolysis, by radiolysis, and thetmally; vitamin A, curcumin, muconic acid and related conjugated olefins as reference activity model. Method Enzymol., 1994, **233**, 34-36.
[11] De Maria C.A.B., Trugo L.C., de Mariz e Miranda L.S.: The content of individual caffeoylquinic acids in edible vegetables. J. Food Comp. Annal., 1999, **12**, 289-292.
[12] Eguchi Y, Curtis O.F; Shetty K.: Interaction of hyperhydricity-preventing *Pseudomonas* sp. with oregano (*Origanum vulgare*) and selection of high phenolic and rosmarimic acid-producing clonal lines. Food-Biotechnol., 1996, **10 (3)**, 191-202.
[13] Fernández de Simón B., Hernández T., Estrella I., Gómez – Cordovés C.: Variation in phenol content in grapes during ripening: low-molecular- weight phenols. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 1992, **194**, 351-354.
[14] Fernández M.A., García M.D., Sáenz M.T. : Antibacterial activity of the phenolic acid fraction of *Scrophularia frutescens* and *Scrophularia sambucifolia*. J. Ethnopharm, 1996, **53**, 11-14.
[15] Foley S., Navartnam S., McGarvey D.J., Land E.J., Truscott G., Rice-Evans C.A.: Singlet oxygen quenching and the redox properties of hydroxycinnamic acids. Free Rad. Biol. Med., 1999, **26**, 9/10, 1202-1208.
[16] Friedman M.: Chemistry, biochemistry and dietary role of potato polyphenols. J. Agric. Food Chem., 1997, **45**, 1523-1540.
[17] Glade M.J.: Dietary phytochemicals in cancer prevention and treatment, Book Rev. Nutr., 1997, **13 (4)**, 394-397.
[18] Herrmann K.: Occurrence and content of hydroxycinnamic acid and hydroxybenzoic acid compounds in foods. Crit. Rev. Food. Sci. Nutr. 1989, **28**, 315-347.
[19] Hopia A.T., Huang-ShuWen, Schwarz K., German J.B., Frankel E.N., Huang S.W.: Effect of different lipid system on antioxidant activity of rosemary constituents carnosol and carnosic acid with and without alpha tocopherol. J. Agric. Food Chem., 1996, **44 (8)**, 2030-2036.
[20] Huang C.J., Zayas J.F.:, Phenolic acids contribution to taste characteristic of corn germ protein flour products. J. Food Sci., 1991, **56 (5)**, 1308 – 1310.
[21] Janicki A.: Żywność funkcjonalna – potrzeba żywieniowa czy promocja nowych wyrobów. Bezpieczna Żywność, 2001, **1**, 5-8.
[22] Kączkowski J.: Biochemia roślin, t.1. PWN. Warszawa 1992.
[23] Kohlmünzer S.: Farmakognozja, podręcznik dla studentów farmacji, s. 165-167. Wyd. Lek. PZWL. Warszawa 1993.
[24] Križková L., Nagy M., Polónyi J., Dobias J., Belicová A., Grančai D., Krajčovič J.: Phenolic acids inhibit chloroplast mutagenesis in *Euglena gracilis*. Mutation Res, 2000, **469**, 107-114
[25] Kroon P. A., Williamson G.: Hydroxycinnamates in plants and food: current and future perspectives. J. Sci. Food Agric., 1999, **79**, 335-361.

[26] Kulomaa A., Sirén H., Riekkola M-L.: Identification of antioxidative compounds in plantbeverages by capillary electrophoresis with the marker index technique. J. Chrom. A, 1997, **781**, 523-532.
[27] Lamer-Zarawska E., Oszmiański J.: Rola niektórych substancji roślinnych w profilaktyce przeciwnowotworowej. Wiad. Ziel., 1998, **5**, 1-4.
[28] Lege K.E., Cothren J.T., Smith C.W.: Phenolic acid and condensed tannin concentration of six cotton genotypes. Enwir. Exper. Bot., 1995, **35 (2)**, 241-249.
[29] Maoka T., Ito Y., Sakushima A., Ohno K., Coskun M., Nishibe S.: Comparison of antioxidative activity of phenolic compounds in *Boreava orientalis* and their related compound. J. Am. Oil Chem. Soc., 1997, **46 (11)**, 1399-1402.
[30] Nardini M., d'Aquino M., Tomassi G., Gentil V., di Felice M., Scaccini C.: Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by caffeic acid and other hydroxycinnamic acid derivatives. Free Rad. Biol. Med., 1995, **19 (5)**, 541-552.
[31] Panczenko-Kresowska B.: Wolne rodniki a żywienie. Wiad. Ziel., 1997, **10**, 17-18.
[32] Pannala A.S., Chan T.S., O'Biren T., Rice-Evans C.: Flavonoid B-ring chemistry and antioxidant activity: fast reaction kinetics. Bioch. Biophys. Res. Com., 2001, **282**, 1161-1168.
[33] Rice-Evans C.: Screening of phenolic and flavonoids for antioxidant activity, antioxidant food supplements in human health. Academic Press, 1999.
[34] Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.: Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. Free Rad. Biol.Med., 1996, **20 (7)**, 933-956.
[35] Rice-Evans C.A., Miller N.J.,Paganga G.:, Antioxidant properties of phenolic compounds. Trends Plant Sci., 1997, **2 (4)**, 152-159.
[36] San-Myint, Wan-Ramli-W.D., Abu-Bakar M.: Determination of optimal conditions for extraction of alcohol-soluble eugenol containing material from cloves. Pertanika J. Sci. Technol., 1995, **3 (1)**, 99-106.
[37] Schwarz K., Ernst H., Ternes W.: Evaluation of antioxidative constituents from thyme. J. Sci. Food Agric., 1996, **70 (2)**, 217-223.
[38] Sen A., Bergvinson D.E., Miller S.S., Atkinson J., Fulcher G.R., Arnason J.T.: Distribution and microchemical detection of phenolic acids, flavonoids and phenolic acid amides in maize kernels. J. Agric. Food Chem., 1994, **42**, 1879-1883
[39] Shahidi F., Wanasundara J.P.D.: Phenolic antioxidants. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 1992, **32**, 67-103.
[40] Slavin J., Marquart L., Jakobs D. Jr.: Consumption of whole-grain food and decreased risk of cancer: proposed mechanisms. Cereal Foods World, 2000, **45 (2)**, 54-58.
[41] Sreejayan N., Rao-MNA.: Nitric oxide scavening by curcuminoids. J. Pharm. Pharmacol., 1997, 49 (1), 105-107.
[42] Stobiecki M.: Identyfikacja roślinnych związków fenolowych metodami spektrometrii masowej. Wyd. Nauk. Uniw. im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Seria Chemia, 1995, **63**, 14-15.
[43] Tada H., Ikeda Y., Omoto T., Shimomura K., Ishimaru K.: Rosmarinic acid and related phenolics in adventitius root cultures of *Ocimum basilicum L.*. Plant Tissue Culture Letters, 1996, **13 (1)**, 69-71.
[44] Tanchev S., Ioncheva N., Genov N., Malchev E.: Identification of phenolic acids in black currants juice (*Ribes nigrum*) and their transformation during their thermal treatment. Bull. Liasson-Groupe Polyphenols, 1986, **13**, 370-373.
[45] Troszyńska A, Honke J., Kozłowska H.: Naturalne substancje nieodżywcze pochodzenia roślinnego jako składniki żywności funkcjonalnej. Postępy Fitoterapii 2002, **2**, 17-22.
[46] Virgili F., Pagana G., Bourne L., Rimbach G., Natella F., Rice-Evans C., Packer L.: Ferulic acid excretion as a marker of consumption of a French maritime pine (*Pinus maritima*) bark extract. Free Rad. Biol. Med., 2000, **28 (8)**, 1249-1256.
[47] Wilska-Jeszka J.: Struktura i właściwości przeciwutleniające polifenoli. PŁ. Mat. Konf. Nauk. „Żywność a zdrowie" Łódź, 1999, s. 27-35.
[48] Woodring P.J., Edwards P.A., Chisholm M.G.: A HPLC determination of nonflawonoid phenols in Vidal blank wine using electrochemical detection. J. Agric. Food Chem. 1990, **38**, 729-732.

[49] Zegarska Z., Amarowicz R., Karamac M., Rafałowski R.: Antioxidative effect of rosemary ethanolic extract on butter, Milchwissenschaft, 1996, **51 (4)**, 195-198.
[50] Zieliński H.: Low molecular weight antioxidants in the cereal grains – a review. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2002, **11/52**, **1**, 3-9.
[51] Ziemlański S., Wartanowicz M.: Rola antyoksydantów w zapobieganiu i leczeniu chorób degeneracyjnych. PŁ. Mat. Konf. Nauk. „Żywność a zdrowie", Łódź 1999, s. 11-17.

PHENOLIC ACIDS AS BIOACTIVE COMPOUNDS IN FOOD PRODUCTS

S u m m a r y

Phenolic acids are compounds, which vary in their chemical structure and properties; they are very common in the world of plants. Recently, phenolic acids become more and more popular as diet components owing to their beneficial impact on human health. In this paper, an attempt was made to recapitulate all the data referring to biological activity of phenolic acids, their biosynthesis, and their occurrence both in the world of plants and in the plant-based food. In particular, the following issues were studied: their antioxidant activity, a mechanism of their antioxidant actions, and the relationship between the chemical structure and antioxidant activity. The medicinal and pharmacological properties of phenolic acids are mainly connected with their antioxidant activity. It was also attempted to explain their metabolism in the human gastrointestinal tracts, and, consequently, their bioavailability.

Keywords: plant food, phenolic acids, antioxidant activity