

Andrzej Krakowiak, Jerzy Jan Pietkiewicz*

Katedra Biotechnologii Żywności, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

ZWIĄZKI O WŁAŚCIWOŚCIACH PRZECIWUTLENIAJĄCYCH I ICH WPŁYW NA ZDROWIE CZŁOWIEKA

Streszczenie: Procesy utleniania zachodzące w komórkach, jeżeli są pod kontrolą reakcji przeciwutleniających należą do zjawisk naturalnych. W ich wyniku powstaje energia konieczna do inicjowania procesów metabolicznych. W przypadku zachwiania równowagi powstają aktywne chemicznie wolne rodniki. Wchodzą one w łańcuchowe reakcje utleniające z białkami, lipidami, sacharydami, materiałem genetycznym, w wyniku których powstają szkodliwe produkty mogące uszkodzić materiał genetyczny. Zmiany te mogą dać początek wielu chorobom, również nowotworowym.

Procesy utleniania wewnątrzkomórkowego mogą hamować polifenole – grupa związków wytwarzanych przez rośliny. Wprowadzone do organizmu z pokarmem utrzymują one w komórkach równowagę między reakcjami utleniania i przeciwutleniania i nie dopuszczają do pojawiania się zjawisk niekorzystnych.

Słowa kluczowe: wolne rodniki, wymiatanie rodników, utlenianie tłuszczów, utlenianie wewnątrzkomórkowe, przeciwutlenianie, polifenole.

1. Wstęp

Obecnie podstawową wartość odżywczą produktów spożywczych podawaną na ich opakowaniach określają trzy składniki: przyswajalne sacharydy, białka i tłuszcze. Nierzadko ten podstawowy skład bywa rozszerzany o niektóre witaminy, składniki mineralne i błonnik pokarmowy.

W licznych ośrodkach naukowych świata prowadzone są intensywne prace badawcze nad dużą grupą związków, które będą mogły również oficjalnie określać odżywczą wartość produktów spożywczych. Tą grupą są związki o właściwościach przeciwutleniających. Związki te mają zdolność powstrzymywania bardzo szkodliwych procesów utleniania, które zachodzą zarówno w żywności, jak i w komórkach organizmów ludzkich. Najbardziej wrażliwe na procesy utleniania są tłuszcze wchodzące w skład wielu produktów spożywczych. Utlenianie tłuszczów, zwane powszechnie jęłczeniem, prowadzi do negatywnych zmian ich zapachu, smaku, wy-

* Adres do korespondencji: jerzy.pietkiewicz@ue.wroc.pl.

głędu i konsystencji. Zmiany te obniżają wartość produktu spożywczego lub w przypadku zaawansowanego procesu utlenienia czynią go niezdatnym do spożycia. Z tego powodu, jeżeli nie zostaną zastosowane działania ochronne, dochodzi do dużych strat żywności i wzrastających wówczas kosztów jej wytwarzania.

Również w organizmie ludzkim, w milionach jego komórek, jeżeli brakuje czynników hamujących, procesy utleniania zachodzą w sposób lawinowy. W tym przypadku zjawisko utleniania powoduje jednak znacznie poważniejsze zakłócenia niż w żywności, bo sięgające przemian metabolicznych w obrębie znajdujących się w każdej komórce biocząsteczek tłuszczów, białek, węglowodanów i materiału genetycznego. W wyniku tych zakłóceń następuje przestawienie procesów metabolicznych, dotychczas przebiegających prawidłowo, na wytwarzanie niepotrzebnych i wysoce szkodliwych produktów. Dochodzi również do zmian genetycznych, które objawiają się mutacjami. Te wszystkie zaburzenia dają początek wielu poważnym schorzeniom, wśród których choroby nowotworowe zajmują jedno z pierwszych miejsc [1-4].

Związki o właściwościach przeciwutleniających hamują lub znacznie spowalniają zjawiska utleniania wewnątrzkomórkowego. Wyniki badań naukowych z ostatnich lat prezentowane w niniejszej pracy wskazują, że utlenianie jest ograniczane lub hamowane przez dużą grupę (nie wiadomo jeszcze, czy przez całą grupę czy tylko przez jej część) związków chemicznych występujących tylko w roślinach i określanych nazwą „polifenole”. Organizm ludzki nie wytwarza polifenoli i w celu hamowania procesów utleniania muszą być one dostarczane z zewnątrz. Najlepszym sposobem wprowadzania związków polifenolowych do organizmu, według autorów wielu prezentowanych tu publikacji, jest regularne spożywanie owoców i warzyw, które są ich niezwykle bogatym źródłem. Uważają oni, że jest to sposób tym bardziej polecany, ponieważ jednocześnie zapewnia wiele niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu witamin, sacharydów, składników mineralnych i błonnika pokarmowego. W miarę wprowadzania bardziej czułych i dokładniejszych technik badawczych odkrywane są coraz to nowe związki polifenolowe wykazujące właściwości przeciwutleniające. Ze względu na ich bardzo duże znaczenie prozdrowotne dla człowieka, związane z hamowaniem procesów utleniania wewnątrzkomórkowego, tematyka ta, jak wykazują zgromadzone tu prace źródłowe, stała się przedmiotem dogłębnych i wszechstronnych dociekań specjalistów reprezentujących różne dyscypliny naukowe na całym świecie. Zajmują się więc tym problemem specjaliści od produkcji żywności i od żywienia człowieka, a także chemicy, biochemicy, farmaceuci i lekarze oraz liczna rzesza dietetyków praktyków.

Jednostki badawcze prowadzą bardzo szeroko zakrojone prace nad izolowaniem związków przeciwutleniających z różnych owoców, warzyw i roślin pochodzących ze wszystkich stref klimatycznych naszego globu. Badane są rośliny lądowe i wodne, rośliny o znaczeniu przemysłowym, rośliny lecznicze i smakowo-zapachowe, rośliny służące jako przyprawy, a także roślinne odpady poprodukcyjne. W badaniach zwraca się również szczególną uwagę na aspekt zdrowotny, a więc na wykazanie

na przykład zależności między nowo poznany związek przeciwutleniającym a jego zdolnością do hamowania rozwoju konkretnej choroby w organizmie człowieka. O stopniu zainteresowania tą problematyką świadczą bardzo licznie publikacje poświęcone tym zagadnieniom. W każdej z nich podkreślane jest prozdrowotne działanie diety bogatej w związki przeciwutleniające. W niektórych wysoko notowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, można znaleźć nawet po kilka publikacji na ten temat, i to w każdym numerze tego periodyku. Tak duże nagromadzenie bardzo podobnej problematyki w jednym czasopiśmie to zupełnie niespotykane zjawisko w przypadku prezentacji innych tematów badawczych.

Celem niniejszego opracowania jest omówienie procesów utleniania i przeciwutleniania, zachodzących w żywności i w organizmie ludzkim, oraz przedstawienie w oparciu o najnowsze piśmiennictwo światowe aktualnych kierunków badań nad źródłami pozyskiwania związków przeciwutleniających i wykazanie ich prozdrowotnego wpływu na organizm ludzki.

2. Procesy utleniania i przeciwutleniania

Tlen to najważniejszy gaz na naszej planecie. Uczestniczy w procesie oddychania komórkowego, a więc zapewnia życie wszystkim organizmom tlenowym. Jest jednak równocześnie potencjalnie bardzo toksyczny. Toksyczność tlenu wynika z jego przemiany w bardzo aktywne chemicznie cząsteczki, które inicjują wyjątkowo szkodliwe procesy określane jako utlenianie, a także zamiennie jako: oksydacja, peroksydacja, autooksydacja. Procesy utleniania zachodzą w produkowanej i przechowywanej żywności, a także w milionach komórek naszego organizmu. Spośród produktów żywnościowych bardzo wrażliwe na procesy utleniania są tłuszcze, takie jak masło, smalec, oleje jadalne oraz niektóre inne produkty spożywcze, szczególnie o wysokim stopniu rozdrobnienia (duża powierzchnia kontaktu z aktywnymi cząsteczkami tlenu), zawierające również niewielkie ilości tłuszczów, jak np. mąka, mleko w proszku. W wyniku procesu jęłczenia tłuszczów wchodzących w skład wielu produktów spożywczych, następują niekorzystne zmiany w zapachu, smaku, barwie i konsystencji. Wszystkie te zmiany obniżają wartość odżywczą produktu i skracają jego trwałość. Im dalej są posunięte procesy utleniania, tym są głębsze niekorzystne zmiany, które prowadzą ostatecznie do powstawania silnie trujących związków i tym samym czynią produkt spożywczy nieprzydatnym do spożycia [1-3].

W niektórych przypadkach ograniczony stopień utleniania tłuszczu, prowadzony w ściśle ustalonych warunkach i pod stałą kontrolą, może być procesem pozytywnym. Przykładem jest produkcja niektórych gatunków serów, wydzielanie aromatów w procesie termicznej obróbki mięsa i otrzymywanie aminokwasów. Utlenianie tłuszczów jest procesem lawinowym, w którym jedne reakcje utleniania inicjują następne, pojawiają się nowe rozgałęzione łańcuchowe reakcje, wszystkie o olbrzymim niszczyielskim skutku. W celu zminimalizowania lub zlikwidowania zjawiska

utleniania tłuszczów w żywności, wprowadza się do niej w procesie wytwarzania związki o właściwościach przeciwutleniających. Przemysł spożywczy do tych celów stosował początkowo przeciwutleniacze syntetyczne, takie jak BHA (hydroksy-anizol butylu) i BHT (hydroksytoluen butylu). Z biegiem czasu pojawiły się jednak podejrzenia, że niektóre z wielu rodzajów syntetycznych przeciwutleniaczy stosowanych w żywności mogą mieć ujemny wpływ na zdrowie człowieka, prowadząc nawet do chorób nowotworowych i innych schorzeń. W związku z tym zaczęto zastępować niektóre przeciwutleniacze syntetyczne odpowiednikami naturalnymi pochodzenia roślinnego. Przeciwutleniacze są wprowadzane bezpośrednio do produktów żywnościowych w procesie technologicznym ich wytwarzania, a także osadzone na wewnętrznej powierzchni opakowań. Proces technologiczny produkcji naturalnych związków przeciwutleniających składa się z kilku etapów: ekstrakcji z materiału roślinnego, oczyszczania ekstraktu od balastowych składników, analizy chemicznej oczyszczonego związku i określenie jego zdolności (aktywności) przeciwutleniającej. Podstawową techniką stosowaną w pracach nad wydzieleniem, określaniem rodzaju przeciwutleniacza i jego bliższą charakterystyką jest wysokosprawna chromatografia cieczowa (ang. HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) i spektrometria masowa (ang. *Mass Spectrometry*). Jako naturalne przeciwutleniacze w przechowywaniu produktów spożywczych zawierających tłuszcze często są stosowane tokoferole, witamina C i mocznany. Związki te stanowią wydajny układ oksydoredukcyjny [1-6].

Zjawiska utleniania wewnątrzkomórkowego występują również w komórkach organizmu ludzkiego. Reakcje utleniania i redukcji (redoks) zachodzące w komórkach człowieka są naturalnymi zjawiskami, ponieważ stanowią one element procesu oddychania, podczas którego zachodzi biologiczne spalanie. W wyniku biologicznego spalania powstaje energia niezbędna do zapewnienia podstawowej działalności życiowej komórki. W procesie biologicznego spalania są równocześnie wytwarzane bardzo aktywne chemicznie szkodliwe związki pośrednie, zwane wolnymi rodnikami lub reaktywnymi cząsteczkami tlenu. Wolne rodniki są to atomy lub grupy atomów mające nieparzyste elektrony. Rodniki powstają w wyniku rozrywania wiązań kowalencyjnych między atomami węgla w biocząsteczkach, które wypełniają komórkę. Wysoka szkodliwość wolnych rodników wynika stąd, że mogą one istnieć samodzielnie i samodzielnie włączać się w reakcje i że są niezwykle aktywne chemicznie i natychmiast inicjują nowe reakcje łańcuchowe [2].

Procesy utleniania są tak długo niegroźne dla komórki, jak długo istnieje wewnątrz niej równowaga między ilością wytwarzanych wolnych rodników (reaktywnych cząsteczek tlenu) a mechanizmami obronnymi wstrzymującymi ich nadmierne wytwarzanie. Tymi mechanizmami obronnymi są obecne w komórce enzymy, wprowadzone z zewnątrz związki polifenolowe i niektóre, również wypełniające komórkę, aktywne biologicznie białka. W momencie zachwiania tej równowagi spowodowanej różnymi czynnikami, np. zbyt wysoką temperaturą, w której znalazł się organizm, nadmiernym promieniowaniem jonizacyjnym, zanieczyszczeniem che-

micznym powietrza, wody i gleby, a szczególnie jednoczesnym połączeniem dwóch czynników, to jest nadmiernie wysoką zawartością w organizmie metali ciężkich i intensywnym promieniowaniem jonizacyjnym, następuje znaczne osłabienie mechanizmu obronnego komórki. W wyniku tego osłabienia rozpoczyna się wzmożona, niczym już niehamowana, ciągła dostawa nowych wolnych rodników i proces przesuwa się wyłącznie w kierunku utleniania. Wolne rodniki wchodzą w liczne reakcje łańcuchowe z biocząsteczkami obecnymi w komórce, którymi są przede wszystkim lipidy, a także białka, sacharydy i materiał genetyczny (DNA). W wyniku tych zainicjowanych, przebiegających już tylko w jednym kierunku reakcji chemicznych, to jest w kierunku utleniania, następują zmiany w przemianach metabolicznych w obrębie biocząsteczek. Zmiany te prowadzą do powstawania wysoce szkodliwych, zbędnych i niepotrzebnych komórce produktów [7-9].

Jednocześnie dochodzi do uszkodzenia materiału genetycznego. Jeżeli uszkodzony materiał genetyczny nie zostanie naprawiony, a zmutowane komórki pozostaną przy życiu i zaczną szybko i chaotycznie dzielić się, a dodatkowo pojawią się szkodliwe produkty metabolizmu, wówczas może się rozpocząć proces powstawania licznych stanów zapalnych w organizmie. Może on dać początek rozwojowi różnych chorób. Mogą to być więc zmiany nowotworowe, cukrzyca, choroby sercowo-naczyniowe, reumatyczne, miażdżyca, zmiany neurologiczne w mózgu, choroby wrzodowe, Parkinsona i Alzheimera oraz, mówiąc ogólnie, następują przyspieszone procesy starzenia się organizmu. Substancje inicjujące procesy utleniania noszą nazwę „proutleniaczy”, „proooksydantów”, natomiast hamujące te zjawiska – „przeciwutleniaczy”, „antyutleniaczy” (ang. *antioxidants*). „Właściwość przeciwutleniająca” to wyrażenie ogólnie określające zahamowanie lub zminimalizowanie procesu utleniania. Zahamowanie lub zminimalizowanie jest wynikiem przebiegu określonych reakcji chemicznych. Może to być wymiatanie wolnych rodników, niedopuszczenie do ich nadmiernego powstawania, wiązanie proutleniaczy, inicjowanie reakcji między rodnikami, co prowadzi do ich neutralizacji [2; 7-13].

Obrona komórek organizmu człowieka przed utlenianiem składa się z systemu ochrony enzymatycznej i systemu ochrony nieenzymatycznej. Ochrona enzymatyczna to grupa enzymów katalizujących reakcje przemiany wolnych rodników (reaktywnych cząsteczek tlenu) do mniej reaktywnych lub niereaktywnych produktów. Enzymy te są aktywowane między innymi przez antocjany i karoteny, które niezależnie od tego, że są barwnikami, mają również bardzo silne właściwości przeciwutleniające. Do enzymów biorących udział w ochronie komórek przed utlenianiem należy: dyzmutaza nadtlenkowa, katalaza, peroksydaza glutationowa, reduktaza glutationowa. Przebieg reakcji hamujących utlenianie z udziałem wymienionych enzymów jest następujący: bardzo aktywny chemicznie anion nadtlenu (reaktywna cząsteczka tlenu) zostaje przy udziale dyzmutazy nadtlenkowej i reduktazy glutationowej rozłożony do aktywnej chemicznie wody utlenionej, która natychmiast ulega dalszej przemianie pod wpływem katalazy i peroksydazy glutationowej do nieaktywnej wody i tlenu cząsteczkowego. System ochrony nieenzymatycznej two-

rzą związki makrocząsteczkowe i mikrocząsteczkowe. Związki te, mówiąc ogólnie, łącznie neutralizują niespecyficzne wysokoreaktywne utleniacze, takie jak rodniki hydroksylowe (HO^*). Przeciwutleniacze makrocząsteczkowe to niewielka grupa białek czynnych, aktywnych biologicznie. Należą do niej: albumina, ferrytyna, ceruloplazmina i zredukowany glutation. Albumina jest prostym białkiem bardzo rozpowszechnionym w płynach ustrojowych i bierze udział w transporcie jonów miedzi. Ferrytyna i ceruloplazmina to metaloproteiny biorące udział w transporcie jonów metali, a glutation to polipeptyd, również pełniący podobne funkcje. Okazało się, że te białka, niezależnie od swoich znanych od dawna funkcji, mają również właściwości przeciwutleniające [11-12].

Przeciwutleniacze mikrocząsteczkowe to duża i różnorodna grupa związków chemicznych. Jest ona niezwykle zróżnicowana pod względem budowy chemicznej, masy cząsteczkowej i pełnionych funkcji. Tę wielką grupę tworzą różne związki chemiczne, noszące wspólną nazwę polifenole. Polifenole są najbardziej różnorodną i szeroko rozpowszechnioną grupą związków naturalnie wytwarzanych wyłącznie w roślinach. Pod względem biochemicznym polifenole są wtórnymi produktami przemian metabolicznych roślin. Pod względem fizjologicznym polifenole pełnią w roślinach bardzo odpowiedzialne funkcje życiowe. Chronią roślinę przed chorobami, przed inwazją roślinnych i mikrobiologicznych pasożytów, przed szkodliwym promieniowaniem jonizacyjnym i nadmiernym światłem słonecznym, obniżają stresy w roślinach wywołane kontaktem z pestycydami, chemicznymi zanieczyszczeniami pochodzącymi z powietrza, wody i gleby, nadają barwę roślinom, ich owocom i kwiatom, nadają zapachy kwiatom i w ten sposób zwabiają owady, uczestnicząc w zapyłaniu, biorą udział w rozsiewaniu nasion, chronią roślinę przed zjedzeniem przez zwierzęta, np. przez wydzielanie gorzkiego smaku lub nieprzyjemnego zapachu. Ludzie od niepamiętnych czasów wykorzystywali, mniej lub bardziej świadomie, polifenole występujące w roślinach uznawanych za lecznicze jako naturalne źródła leków. Od niedawna wiadomo, że duża część związków polifenolowych wykazuje również niezwykle silne właściwości przeciwutleniające. Ta ich wysoka aktywność przeciwutleniająca wynika z wyjątkowo dużej aktywności chemicznej polifenoli i łatwości do włączania się w reakcje oksydacyjno-redukcyjne wewnątrz komórek. Polifenole, mając właściwości łatwego likwidowania zjawisk utleniania, pośrednio nie dopuszczają do rozwoju u człowieka wielu chorób o podłożu genetycznym [14-17].

Do polifenoli mających silne właściwości przeciwutleniające i powszechnie występujących w roślinach należą bioflawonoidy. W grupie bioflawonoidów są takie związki, jak: flawanole, flawonole, flawony, flawanony, flawonony, izoflawony, dihydroksyflawanole, biflawanony, flawandiole. Wiele bioflawonoidów występuje w postaci glikozydów i nosi nazwy: kamferol, kumestrol, kumestan, kwercetyna, cyjanidyna, luteolina, galangina. Do bioflawonoidów należą barwniki roślinne, takie jak: antocyjany i likopeny. Barwniki te są glikozydami lub acyloglikozydami i mają bardzo silne właściwości wymiatania wolnych rodników. Antocyjany szcze-

gólnie w dużych ilościach występują w owocach jagodowych, czerwonych winogronach, a wśród warzyw: w czerwonej rzodkiewce i czerwonej kapuście, natomiast pomidory są bardzo bogate w likopeny nadające im czerwoną barwę. Dotychczas zidentyfikowano około 4000 różnych bioflawonoidów. Przedstawicielami związków polifenolowych są: katechina i jej skondensowana postać epikatechina, roślinny barwnik karoten (prowitamina witaminy A), fukoksantyna znana jako główny morski karoten, kwasy fenolowe, np. kwas kawowy, ferulowy, cynamonowy, hydroksycynamonowy, galusowy, kumarowy, waniliowy, gentyzowy, chlorogenowy, kofeiny, synapinowy. Kwasy fenolowe występują najczęściej w postaci glikozydów i estrów, a także w połączeniu z innymi związkami, tworząc złożone struktury, np. taniny [11-12; 18-23].

Silne właściwości przeciwutleniające polegające na wymiataniu wolnych rodników ma witamina C (substancja aktywna biologicznie: kwas L-askorbowy). Te rodzaje owoców i warzyw, w których występuje ona naturalnie w dużych ilościach są jednocześnie dawcami aktywnego przeciwutleniacza [7; 24].

Witamina E (substancja aktywna biologicznie: octan α - tokoferolu) jest również silnym przeciwutleniaczem. Substancja czynna biologicznie zawarta w witaminie E osłania przed utlenianiem wielonienasycone kwasy tłuszczowe i fosfolipidy wchodzące w skład ścian komórkowych. Wychwytuje wolne rodniki i przerywa reakcje łańcuchowe, które powodują uszkodzenia komórek ludzkich [25].

3. Źródła pozyskiwania przeciwutleniaczy

Bardzo dużo publikacji dotyczy przeciwutleniaczy występujących w owocach. Jest to prawdopodobnie związane z tym, że owoce powszechnie są uważane za wyjątkowo bogate w witaminy, przyswajalne sacharydy, składniki mineralne i z tego powodu – w porównaniu z innymi roślinami – spożywa się ich najwięcej. Poszukiwanie nowych przeciwutleniaczy i badania prowadzone nad ich charakterystyką obejmowały wiele gatunków, odmian i rodzajów owoców we wszystkich strefach klimatycznych naszego globu. Przedmiotem zainteresowania były owoce dziko rosnące i prowadzone w sadach, owoce miękkie, twarde, pestkowe i wielonasienne, owoce jagodowe. Określano rodzaje występujących w nich związków przeciwutleniających, ich stężenie i aktywność przeciwutleniającą. Badania obejmowały owoce jako całość, a także analizowano zawartość tych związków w skórce, miąższu i w nasionach. Owoce okazały się niezwykle bogatym źródłem związków polifenolowych o właściwościach przeciwutleniających. Stwierdzono obecność w nich dużej ilości aktywnych pod tym względem flawanoli, flawonoli, flawonów, izoflawonów, antocjanów, stilbenów, katechin, glikozydów z grupy flawonoidów, a także karotenów, tanin, bardzo licznych kwasów fenolowych, estrów kwasów karboksylowych i glikozydów polifenolowych. Bardziej szczegółowe badania wykazały, że owoce, a także warzywa zawierają nie tylko liczne, różnorodne i wysoko aktywne przeciwutleniacze, ale co jest również niezwykle ważne, związki te występują w unikalnych,

bardzo korzystnych proporcjach i zestawieniach, które jeszcze bardziej intensyfikują ich działanie przeciwutleniające [7; 9; 12].

Praktycznie wszyscy autorzy cytowanych publikacji podkreślali, że spożywanie owoców i warzyw, ze względu na duże bogactwo przeciwutleniaczy, powoduje zmniejszenie ryzyka wystąpienia wielu poważnych chorób o podłożu genetycznym. Przekonywali w swoich pracach, że nawyk jedzenia dużych ilości owoców i warzyw powinien być wpajany już od wieku dziecięcego, aby w znacznie późniejszym okresie życia człowiek nadal cieszył się dobrym zdrowiem. Jak duże znaczenie zdrowotne, ze względu na obecność wielu przeciwutleniaczy, przypisywane jest regularnej konsumpcji owoców i warzyw może świadczyć fakt, że w Stanach Zjednoczonych Ministerstwo Rolnictwa wydaje coroczny dokument pod nazwą Poradnik Żywnościowy dla Amerykanów, w którym między innymi zaleca, jakie powinno być dzienne spożycie owoców i warzyw na jedną osobę w USA. Według tego Poradnika (z 2005 r.) każdy Amerykanin powinien spożyć dziennie przynajmniej dwie szklanki soku owocowego i 2,5 szklanki soku z warzyw. Okazało się, że rzeczywiste spożycie w omawianym roku wyniosło 0,9 szklanki soku z owoców i 1,7 szklanki soku z warzyw, co zdaniem dietetyków było wysoce niezadowalające [26-30].

Wśród owoców **jabłka** są bardzo bogatym źródłem polifenoli, głównie glikozydów flawonoidowych, estrów fenolowych, kwasów karboksylowych, katechin i procyanidyn. Związki te w większości odmian jabłek występują w skórce, miąższu i pestkach. Są jednak pewne odmiany jabłek, w których związki polifenolowe, głównie kwercetyna, występują przede wszystkim w skórce, nawet do 60%. Prowadzone w ostatnich latach intensywne badania nad zdrowotnym wpływem spożywania jabłek wykazały, że obecne w nich polifenole mogą chronić człowieka m.in. przed nowotworem jelita grubego, a także przed schorzeniami wywołanymi przez bakterię *Helicobacter pylori* [31].

Truskawki są bardzo bogate szczególnie w związki polifenolowe, takie jak: antocyjany i kwas elagowy. Związki te mają właściwości przeciwnowotworowe. Witamina C, występująca w truskawkach w dużych ilościach, również pełni funkcję bardzo aktywnego przeciwutleniacza [32-33].

Owoce granatu zawierają duże ilości polifenoli (od 0,2 do 1,0%), w tym antocyjany, katechiny, taniny, kwas galusowy, elagowy i askorbowy. Ze względu na dużą różnorodność i wysoką aktywność związków przeciwutleniających występujących w tym owocu, dietetycy zalecają nie tylko spożywanie go na surowo, ale także w postaci żeli, galaretek i dżemów. Badania na zwierzętach doświadczalnych (szczurach) wykazały, że dieta zawierająca skórkę i sok z granatów chroniła wątrobę tych zwierząt przed toksycznym działaniem czterochlorku węgla [10].

Silne właściwości przeciwutleniające mają **jeżyny**. Dominującymi w nich polifenolami są antocyjany i elagitaniny, kwas elagowy i katechiny. Związki te, jak wykazały badania, mają właściwości obniżania stanów zapalnych w organizmie [20].

Wiśnie są również bardzo bogate w związki polifenolowe i dlatego ich spożywanie ma jednocześnie duże znaczenie prozdrowotne. Obecne w nich w dużych

ilościach takie polifenole, jak: antocyjany, β -karoten, kwasy: ferulowy, urosalowy, kumarowy, kawowy oraz związki cyjanidyny i rutyny, mają właściwości przeciwnowotworowe, przeciwcukrzycowe, przeciwzapalne i zapobiegające otyłości [34].

Wolfe i in. [12] ustalili kolejność 25 wybranych owoców pod względem ich aktywności przeciwutleniającej. Określanie aktywności przeciwutleniającej obejmowało takie oznaczenia, jak: wewnątrzkomórkowa siła hamowania utleniania, ogólna ilość związków polifenolowych obecnych w owocu i zdolność absorbowania rodników tlenowych. Okazało się, że najwyższa aktywność przeciwutleniająca występowała w takich owocach, jak: granaty i owoce jagodowe (dzikie borówki, jeżyny, maliny i żurawiny), podczas gdy arbuzy i banany wykazały najniższą aktywność. Pośrednie pozycje zajmowały między innymi: jabłka, wiśnie, ananasy, brzoskwinie, śliwki, nektarynki. W tej pracy określono również procentowy udział związków polifenolowych ogółem w średniej racji pokarmowej mieszkańców Stanów Zjednoczonych. Okazało się, że największą ilość polifenoli (33,1%) konsumowano z jabłkami, następnie (14,0%) z pomarańczami i (12,8%) winogronami, najmniej zaś, bo tylko 2,1%, z brzoskwiniami.

Pośród owoców na wyjątkową uwagę zasługują **różowe i czerwone winogrona**. Są one nie tylko obfitym źródłem różnych związków polifenolowych o właściwościach przeciwutleniających, ale związki te występują w dużej ilości w stosunku do wszystkich polifenoli obecnych w winogronach. W przeliczeniu na 1 kg całkowitej masy polifenoli, związków o właściwościach przeciwutleniających było od 115 do 361 mg. Należy wspomnieć, że związki przeciwutleniające są już bardzo aktywne w śladowych stężeniach. Regularne spożywanie winogron wpływa na znacznie powolniejsze gromadzenie się w organizmie cholesterolu ogólnego, a przede wszystkim frakcji cholesterolu LDL [28].

Wino, bardzo popularny w świecie produkt otrzymywany z winogron, było przedmiotem licznych prac badawczych prowadzonych pod kątem obecności związków przeciwutleniających. W pracach tych wykazano, że wina, zwłaszcza czerwone, zawierają różnorodne i bardzo aktywne przeciwutleniacze polifenolowe, między innymi antocyjany, stilbeny, kwas benzoesowy i hydroksycynamonowy, estry kwasu winowego i jego pochodne. Autorzy tych prac są zgodni, że konsumpcja w umiarkowanych ilościach wina czerwonego zmniejsza ryzyko chorób serca, miażdżycy i chorób nowotworowych [35-40].

Na potwierdzenie korzystnego wpływu wina na organizm ludzki przytaczane jest zjawisko określane jako „francuski paradoks”. Paradoks ten polega na tym, że pomimo spożywania przez ludność określonych regionów Francji bardzo dużych ilości tłuszczów nasyconych i w związku z tym stwierdzenia u tej ludności wysokiego poziomu cholesterolu ogółem i cholesterolu frakcji LDL, ich umieralność na schorzenia sercowo-naczyniowe była wyjątkowo niska. Bliższe badania tego paradoksu wykazały, że ludność ta konsumowała również duże ilości wina, głównie czerwonego [41].

Piwo, również popularny napój o zasięgu światowym, było przedmiotem badań pod względem właściwości przeciwutleniających i prozdrowotnych. Stwierdzono, że właściwości przeciwutleniające polifenoli piwa polegały głównie na wymiataniu wolnych rodników z komórek. Zdolność wymiatania była wysoka i jak obliczono, wynosiła ona od 50,62 do 59,88% w czasie 60 minut. Najwyższą aktywność wymiatania wolnych rodników miał chmiel i była ona 30 razy wyższa w porównaniu z aktywnością piwa. Umiarkowane spożywanie piwa, dzięki jego wysokiej aktywności przeciwutleniającej, przeciwdziała rozwojowi chorób nowotworowych, osteoporozy, miażdżycy, obniża poziom cholesterolu i triglicerydów oraz łagodzi stany zapalne w organizmie. Okazało się również, że przeciwutleniacze piwa znacznie łagodzą i osłabiają silne działanie utleniające wypitego w nadmiarze alkoholu [42-44].

Oliwa z oliwek była poddana wszechstronnym badaniom na obecność w niej związków o właściwościach przeciwutleniających. Wyizolowano z niej ponad 30 różnych przeciwutleniaczy polifenolowych, w tym unikalny hydroksytyrozol i tyrozol, które występują wyłącznie w oliwie z oliwek. Związki te chronią organizm przed gromadzeniem się cholesterolu frakcji LDL i przed miażdżycą. Powszechnie znana opinia o korzystnym wpływie na organizm diety śródziemnomorskiej wynika ze stosowania w niej głównie oliwy z oliwek, która jest, jak wykazały badania, bogatym źródłem związków przeciwutleniających [45-49].

Bardzo korzystnym dla zdrowia warzywem z punktu widzenia dużej ilości i różnorodności związków przeciwutleniających są **pomidory**. Zawierają one liczne bioflawonoidy, a więc flawanole, flawonole, flawony, izoflawony, antocyjany, w dużej ilości likopeny, a także β -karoteny. Przypuszcza się, że likopeny wpływają hamująco na rozwój nowotworów trzustki, natomiast korzystne działanie przeciwutleniaczy obecnych w pomidorach polega na obniżaniu ryzyka wystąpienia chorób serca i zmian neurologicznych, zmniejszeniu intensywności gromadzenia cholesterolu ogólnego i frakcji LDL. Przeciwutleniacze pomidorów aktywują również enzymy hamujące procesy utleniania [50-54].

Innym warzywem, które jest bogatym źródłem związków przeciwutleniających, są **szparagi**. Zawierają one witaminę B₆, a spośród związków przeciwutleniających bardzo aktywną rutynę i saponinę. Przeciwutleniacze występujące w szparagach chronią organizm ludzki przed nowotworami, chorobami serca i mózgu. Ze względu na wysokie zdrowotne wartości szparagów dietetycy zalecają, aby nawet odrzuty z handlu, ze względu na uszkodzenia mechaniczne, nie były niszczone, lecz przetwarzane na soki i w tej postaci konsumowane [55].

Czerwonolistna sałata ogrodowa zawiera wiele związków o właściwościach przeciwutleniających, wśród nich w dużych ilościach bardzo aktywne antocyjany, glikozydy: kwercetynę, cyjanidynę i luteolinę oraz kwasy fenolowe: kofeinowy i galusowy. Warzywo to jest uprawiane w gruncie i w tunelach foliowych. Okazało się, że uprawa w tunelach powodowała obniżenie aktywności przeciwutleniającej. To obniżenie aktywności następowało tym intensywniej im bardziej nieprzepuszczalna dla promieni słonecznych była folia użyta w doświadczeniach [56].

Badano obecność przeciwutleniaczy w sproszkowanych **kielkach cebuli** używanych jako przyprawa do potraw. Produkt ten otrzymano na drodze suszenia liofilizacyjnego kielków. Okazało się, że zastosowany proces technologiczny nie niszczył aktywności przeciwutleniającej. W przyprawie tej stwierdzano obecność dużych ilości związków flawonoidowych i kwasów fenolowych. Chronią one organizm przed stanami zapalnymi, wstrzymują rozwój cukrzycy i chorób nowotworowych [57].

Ziemniaki w Europie i na kontynencie północnoamerykańskim są najczęściej spożywaną rośliną warzywną. Badania wykazały, że zawierają one dużo różnorodnych polifenoli działających przeciwutleniająco. Obecność tych polifenoli stwierdzano zarówno w skórce, jak i w miąższu, a ich ilość wahała się od 530 do 1770 $\mu\text{g}/\text{g}$ ziemniaków, zaś β -karotenów od 97 do 536 $\mu\text{g}/100$ g ziemniaków. Aktywne przeciwutleniająco polifenole reprezentowane były przez kwasy: chlorogenowy, kryptochlorogenowy, kofeinowy, ferulowy i skopolinę. Skórka ziemniaków zawiera również znaczną ilość związków przeciwutleniających. Znajduje się w niej do 50% kwasu chlorogenowego i do 41% kwasu galusowego. B-karoteny o właściwościach przeciwutleniających występują głównie w skórce i nadają barwę ziemniakom. Ich ilość wynosi od 97 do 536 $\mu\text{g}/100$ g ziemniaków. B-karoteny reprezentowane są przez luteinę, zeaksantynę, neoksantynę i wiolaksantynę. Ze względu na znaczne ilości związków przeciwutleniających występujących w skórce są proponowane, aby ziemniaki konsumować w całości, bez usuwania skórki [58-59].

Bardzo rozpowszechnionym napojem na świecie jest **kawa** i z tego też powodu została poddana badaniom na obecność polifenoli hamujących procesy utleniania. Badaniami objęto dwa gatunki kawy, tj. arabica i robusta. Obecność przeciwutleniaczy określano w zielonych ziarnach kawy, ziarnach po procesie prażenia i w gotowym napoju. Okazało się, że zarówno zielone ziarna obu gatunków kawy, jak i te poddane prażeniu były bogate w kwasy fenolowe, takie jak: chlorogenowy, hipurowy, ferulowy, kawowy, kofeinowy, waniliowy, hydroksycynamonowy. W wyniku prażenia ziaren (reakcja Maillarda) powstawały dodatkowo inne związki, również mające właściwości przeciwutleniające, głównie melantoidyny i różne związki heterocykliczne. Kawa przeznaczona bezpośrednio do spożycia zawierała te same wyżej wymienione związki. Okazało się również, że kawa espresso była bogatsza w związki przeciwutleniające niż kawy parzone w innych urządzeniach. Przypuszcza się, że dzięki obecnym w kawie związkom przeciwutleniającym, jej regularne picie może zmniejszyć ryzyko takich chorób, jak: cukrzyca typu 2, nowotwory wątroby i odbytu, marskość wątroby, choroby sercowo-naczyniowe, i ogólnie stany zapalne w organizmie [60-63].

Podobnie **herbata**, również bardzo popularny w świecie napój, była badana pod względem obecności związków przeciwutleniających. Badaniom poddano liście herbaty zielonej uprawianej w Ameryce Południowej i w Azji. Z ekstraktów liści obu herbat wyodrębniono liczne aktywne przeciwutleniacze polifenolowe, m.in.: flawanole, flawonole, flawandiole, ksantyny, metyloksantyny, katechiny, epikatechiny,

taniny, kwas kofeinowy. Przeciwutleniacze herbaty aktywowały enzymy, które katalizowały reakcje eliminujące wolne rodniki. Polifenole zawarte w herbacie zmniejszają ryzyko chorób serca, obniżają poziom triglicerydów, cholesterolu ogólnego i jego frakcji LDL [61; 64-66].

Kakao, znany powszechnie produkt spożywczy, jest bardzo bogate w liczne i aktywne polifenole. Są nimi głównie flawonoidy, takie jak epikatechiny, katechiny i pochodne procyjanidyny. Stwierdzono, że flawonoidy kakao wykazują dużą stabilność w przewodzie pokarmowym, są szybko adsorbowane przez organizm i dostarczane do komórek, gdzie mogą podjąć funkcje wymiataczy wolnych rodników. U szczurów karmionych sproszkowanym kakao zaobserwowano znaczne zwiększenie aktywności katalitycznej enzymów odpowiedzialnych w komórce za procesy hamujące utlenianie. Polifenole kakao zmniejszają ryzyko chorób nowotworowych i sercowo-naczyniowych [67-68].

Wysoką aktywność przeciwutleniającą ma **kit pszczeli** (*propolis*). Jest to żywiczna substancja wytwarzana przez pszczoły i służąca im między innymi do uszczelniania gniazda. W medycynie ludowej *propolis* jest znany jako lek o właściwościach antybiotycznych, przeciwzapalnych i przeciwgrzybowych. Badania wykazały, że ma również silne właściwości przeciwutleniające. Stwierdzono w nim liczne flawonoidy, estry kwasów fenolowych i pochodne kwasu kumarowego [69-71].

Brązowe trawy morskie należące do gatunku *Fucus vesiculosus* są roślinami jadalnymi. Zawierają liczne składniki odżywcze, jak: sacharydy, białko, składniki mineralne, jod, duże ilości związków β -karotenowych i błonnik pokarmowy. Okazało się również, że są one bogate w związki przeciwutleniające, przede wszystkim w fukoksantyny, będące głównymi morskimi β -karotenami. Fukoksantyny mają niezwykle silne właściwości wymiatania wolnych rodników. Spośród obecnych licznie flawonoidów, największą grupę stanowiły również bardzo aktywne przeciwutleniająco antocyjany. Zawarte w omawianych trawach morskich przeciwutleniacze, hamując procesy utleniania wewnątrzkomórkowego, zmniejszają ryzyko występowania u ludzi stanów zapalnych [72].

Inną rośliną wodną, rosnącą w cieplejszych wodach Europy, są jadalne **zielone mikroalgi** należące do gatunku *Dunaliella salina*. Były one zawsze uznawane przez lokalnych mieszkańców za bogate źródło energii i składników odżywczych, a przede wszystkim za wyjątkowo bogate źródło niezbędnych dla organizmu człowieka β -karotenów. Rośliny te mają bowiem rzadko spotykaną zdolność, w stanach silnego stresu, kumulowania z otoczenia dużych ilości β -karotenów. W ostatnich latach wzrosło dodatkowo zainteresowanie tą rośliną, ponieważ okazało się, że kumulowane β -karoteny wykazują również silne właściwości przeciwutleniające. Ich obecność, jako przeciwutleniaczy, w organizmie człowieka może chronić przed nowotworami płuc, żołądka, trzustki, jelita grubego, odbytu, piersi, prostaty i jajników. Ze względu na poznane ostatnio wysokie właściwości zdrowotne tej wodnej rośliny, podejmowane są działania aby włączyć ją do grupy żywności funkcjonalnej [4].

Przedmiotem badań w zakresie właściwości przeciwutleniających były również różne rośliny zielone uznawane za lecznicze, aromatyczno-smakowe i stymulujące organizm ludzki w chwilach zmęczenia i obniżonej aktywności fizycznej.

W **rozmarynie**, roślinie leczniczej, stwierdzono obecność wielu związków polifenolowych o silnych właściwościach przeciwutleniających, w tym głównie kwasu rozmarynowego, kwasu karnozowego, karnozolu i α -tokoferolu. Związki te są wydzielane z rozmarynu, oczyszczane z substancji balastowych i produkowane w formie preparatu. Preparaty dodaje się do żywności zawierającej tłuszcze w celu zapobiegania ich utlenianiu [73].

W znanej przyprawie, a jednocześnie roślinie leczniczej, **majeranku**, przeciwutleniaczmi okazały się kwas karnozowy i karnozol, a także triterpeny (kwas urosolowy i oleanolowy), glikozydy flawonoidowe, taniny, steroidy: (β -sitosterol). Przeciwutleniacze te mają właściwości zdrowotne – przeciwdziałają stanom zapalnym, rozwojowi nowotworów, obniżają poziomu tłuszczów, chronią wątrobę przed toksynami [6].

Podobnie **wanilia**, również znana przyprawa zapachowo-smakowa, jest źródłem związków polifenolowych o właściwościach przeciwutleniających. Do najbardziej charakterystycznych przeciwutleniaczy wanilii należą: kwas waniliowy, kwas cynamonowy, alkohol 4-hydroksy-3-metoksybenzylowy i alkohol 4-hydroksybenzylowy. Kwas waniliowy i cynamonowy są stosowane w przetwórstwie ziarna zbóż, w ilości od 0,01 do 0,5%, jako dodatki hamujące procesy utleniania tłuszczów występujących w zbożach. Wymienione wyżej dwa alkohole wykazujące bardzo silne właściwości przeciwutleniające, są używane również jako dodatki zapachowe [74].

Badano obecność związków przeciwutleniających w **orzeskach cola**. Orzeszki cola znajdują zastosowanie w produkcji coca coli i pokrewnych napojów gazowanych. Na obszarze Afryki Zachodniej stanowią bardzo popularny stymulant. Żute zmniejszają uczucie zmęczenia i głodu. Najczęściej są używane przez tamtejszych kierowców ciężarówek na długich trasach i przez żołnierzy. Okazało się, że orzeszki cola są również bogatym źródłem polifenoli o właściwościach przeciwutleniających. Stwierdzono w nich obecność licznych flawonoidów, takich jak flawanole, flawonole, katechiny, epikatechiny, kwas moczowy, kwas kofeinowy i liczne glikozydy. Przypuszcza się, że związki te w organizmie człowieka działają przeciwnowotworowo [75].

Dla pełnego zagospodarowania **roślinnych odpadów poprodukcyjnych**, badano je na obecność związków przeciwutleniających. Odpadami po wyciśnięciu z winogron soku przeznaczonego na wino była skórka i pestki pomieszane z resztkami szypułek. Okazało się, że ten produkt odpadowy był bardzo bogaty w przeciwutleniające polifenole. Obliczono, że ich ogólna ilość przeliczona na równowartość kwasu galusowego wynosiła od 820 do 6055 mg/l odpadu. Jak stwierdzili autorzy tej publikacji, odpad z produkcji wina może być doskonałym źródłem pozyskiwania przeciwutleniaczy i zastosowania ich w formie preparatu jako dodatku do żywności chroniącego przed psuciem [41].

Podobnie skórka i pestki owoców cytrusowych, stanowiące odpad produkcyjny po wyciśnięciu soku, okazały się bardzo bogate w polifenole o właściwościach przeciwutleniających. Stwierdzono w tym odpadzie liczne kwasy fenolowe i flawonoidy. Wśród flawonoidów przeważały flawony, które w skórce i pestkach cytrusów występują wyłącznie w formie diglikozydów, takich jak: naryngina, hesperydyna, neohesperydyna, naryrutyna. Diglikozydy te nadają skórce i pestkom owoców cytrusowych charakterystyczny gorzki smak [76].

Innym odpadem poprodukcyjnym bogatym w bardzo aktywne związki przeciwutleniające były pozostałości lawendy po ekstrakcji z niej olejków zapachowych. W materiale tym stwierdzono obecność aż 23 różnych związków polifenolowych o silnych właściwościach przeciwutleniających. Wyizolowano między innymi kwasy fenolowe, takie jak kwas chlorogenowy, rozmarynowy, benzoesowy, glikozydy kwasów hydrocynamonowych, liczne flawonoidy. We wszystkich wyizolowanych związkach właściwość przeciwutleniająca polegała na wymiataniu wolnych rodników [77].

4. Podsumowanie

W oparciu o dobrane piśmiennictwo omówiono niezwykle szkodliwy proces zachodzący w żywności i w komórkach ludzkiego organizmu, który nosi nazwę utleniania. Podano przykłady, czynniki i mechanizmy powodujące to zjawisko. Pokazano na podstawie prac źródłowych, w jaki sposób utlenianie wewnątrzkomórkowe wpływa na powstawanie w organizmach ludzkich wielu poważnych chorób, również tych o podłożu genetycznym. Omówiono proces przeciwny do procesu utleniania, który określa się jako przeciwutlenianie. Przedyskutowano mechanizmy kierujące procesem przeciwutleniania, wymieniono substancje i związki chemiczne biorące w nim udział. Omówiono rodzaje przebiegających reakcji chemicznych i uczestnictwo w procesach przeciwutleniania określonych enzymów oraz aktywnych chemicznie związków noszących nazwę polifenoli. Zaprezentowano nadzwyczaj bogatą literaturę światową z ostatnich lat, w której zostały omówione poszukiwania wśród roślin nowych związków mogących powstrzymać procesy utleniania komórkowego w organizmach ludzkich. Poszukiwania te prowadzone są wśród owoców i warzyw pochodzących ze wszystkich stref klimatycznych, a także wśród roślin lądowych i wodnych, roślin o znaczeniu przemysłowym, leczniczym i smakowo-zapachowym oraz w odpadach poprodukcyjnych. W tym opracowaniu wielokrotnie podkreślano, za cytowanymi publikacjami, jak dobroczynne jest dla ludzkiego zdrowia ciągłe dostarczanie do organizmu aktywnych związków przeciwutleniających. Najlepszym i jednocześnie najprostszym sposobem ich wprowadzania jest spożywanie owoców, warzyw i konsumpcja roślin jadalnych w przetworzonej postaci. Również spożywanie w umiarkowanych ilościach napojów alkoholowych, a zwłaszcza czerwonego wina i piwa, pozytywnie wpływa na zdrowie. Przy przygotowywaniu posiłków (np.

sałatek, surówek) w znacznie większym stopniu niż dotychczas należałoby wykorzystywać bardzo bogaty w przeciwutleniacze olej z oliwek.

Poruszony w niniejszym artykule problem jest większości społeczeństwa praktycznie nieznaną, natomiast ma on duże znaczenie zdrowotne. Byłoby celowe, aby służby odpowiedzialne za zdrowie społeczeństwa w naszym kraju zarządziły m.in. poprzez środki masowego przekazu prowadzenie kampanii uświadamiającej znaczenie związków przeciwutleniających w utrzymaniu zdrowia człowieka. Należałoby przekonać, że spożywanie owoców i warzyw to nie tylko dostarczanie organizmowi witamin, składników mineralnych, sacharydów i błonnika pokarmowego, ale także bardzo potrzebnych dla zdrowia obecnych w nich przeciwutleniaczy. Na opakowaniach lub etykietach produktów żywnościowych pochodzenia roślinnego należałoby wprowadzić informację następującej treści: „Produkt bogaty/ubogi w przeciwutleniacze”.

Literatura

- [1] Alaiz M., Zamora R., Hidalgo F.J., *Antioxidative activity of pyrrole, imidazole, dihydropyridine, and pyridinium salt derivatives produced in oxidized lipid/amino acid browning reactions*, J. Agri. Food Chem. 1996, **44(3)**, 686.
- [2] Dudonne S., Vitrac X., Coutiere P., Woillez M., Merillon J.M., *Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD, and ORAC assays*, J. Agri. Food Chem. 2009, **57(5)**, 1768.
- [3] Huang S.W., Hopia A., Schwarz K., Frankel E.N., German J.B., *Antioxidant activity of tocopherol and trolox in different lipid substrates: bulk oils vs oil-in-water emulsions*, J. Agri. Food Chem. 1996, **44(2)**, 444.
- [4] Jaime L., Mendiola J.A., Ibanz E., Martin-Alvarez P.J., Cifuentes A., Reglero G., Sanorans F.J., *β -carotene isomer composition of sub- and supercritical carbon dioxide extracts. Antioxidant activity measurement*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(26)**, 10585.
- [5] Park E.Y., Morimae M., Matsumura Y., Nakamura Y., Sato K., *Antioxidant activity of some protein hydrolyzates and their fractions with different isoelectric points*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(19)**, 9246.
- [6] Vagi E., Rapavi E., Hadolin M., Peredi K.V., Balazs A., Blazovics A., Simandi B., *Phenolic and triterpenoid antioxidants from *Origanum majorana* L. herb and extracts obtained with different solvents*, J. Agri. Food Chem. 2005, **53(1)**, 17.
- [7] Borochoy-Neori H., Judeinstein S., Greenberg A., Fuhrman B., Attias J., Volkova N., Hayek T., Aviram M., *Phenolic antioxidants and antiatherogenic effects of marula (*Sclerocarya birrea* subsp. *Caffra*) fruit juice in healthy humans*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(21)**, 9884.
- [8] Honzel D., Carter S.G., Redman K.A., Schauss A.G., Enders J.R., Jensen G.S., *Comparison of chemical and cell-based antioxidant methods for evaluation of foods and natural products: generating data by parallel testing using erythrocytes and polymorphonuclear cells*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(18)**, 8319.
- [9] Jensen G.S., Wu X., Patterson K.M., Barnes J., Carter S.G., Scherwitz L., Beaman R., Endres J.R., Schauss A.G., *In vitro and in vivo antioxidant and anti-inflammatory capacities of an antioxidant-rich fruit and berry juice blend. Results of a pilot and randomized, double-blinded, placebo-controlled, crossover study*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(18)**, 8326.

- [10] Murthy K.N.Ch., Jayaprakasha G.K., Singh R.P., *Studies on antioxidant activity of pomegranate (Punica granatum) peel extract using in vivo models*, J. Agri. Food Chem. 2002, **50(17)**, 4791.
- [11] Siddaraju M.N., Dharmesh S.M., *Inhibition of gastric H⁺, K⁺- ATPase and Helicobacter pylori growth by phenolic antioxidants of Curcuma amada*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(18)**, 7377.
- [12] Wolfe K.L., Kang X., He X., Dong M., Zhang Q., Liu R.H., *Cellular antioxidant activity of common fruits*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(18)**, 8418.
- [13] Zieliński H., *Low molecular weight antioxidants in the cereal grains – a review*, Polish J. Food Nutri. Sc. 2002, **11/52 (1)**, 3.
- [14] Abdel-Aal E.M., Abou -Arab A.A., Gamel T.H., Hucl P., Young Ch.J., Rabalski I., *Fractination of blue wheat anthocyanin compounds and their contribution to antioxidant properties*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(23)**, 11171.
- [15] Benedet J.A., Umeda H., Shibamoto T., *Antioxidant activity of flavonoids isolated from young green barley leaves toward biological lipid samples*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(14)**, 5499.
- [16] Burda S., Oleszek W., *Antioxidant and antiradical activities of flavonoids*, J. Agri. Food Chem. 2001, **49(6)**, 2774.
- [17] Gabrielska J., Soczyńska-Kordala M., Przystalski S., *Antioxidative effect of kaempferol and its equimolar mixture with phenyltin compounds on UV-irradiated liposome membranes*, J. Agri. Food Chem. 2005, **53(1)**, 76.
- [18] Gil M.I., Tomas-Barbaran F.A., Hes-Pierce B., Kader A.A., *Antioxidant capacities, phenolic compounds, caretonoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California*, J. Agri. Food Chem. 2002, **50(17)**, 4976.
- [19] Hagerman A.E., Riedl K.M., Jones G.A., Sovik K.N., Ritchard N.T., Hartzfeld P.W., Riechel T.L., *High molecular weigh plant polyphenolics (tannins) as biological antioxidants*, J. Agri. Food Chem. 1998, **46(5)**, 1887.
- [20] Hassimoto N.M.A., Da Silva Pinto M., Lajolo F.M., *Antioxidant status in humans after consumption of blackberry (Rubus fruticosus L.) juices with and without defatted milk*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(24)**, 11727.
- [21] Matsumoto R.L.T., Bastos D.H.M., Mendonca S., Nunes V.S., Bartchewsky, Jr. W., Ribeiro M.L., Carvalho P.O., *Effects of mate tea (Ilex paraguariensis) ingestion on mRNA expression of antioxidant enzymes, lipid peroxidation, and total antioxidant status in healthy young woman*, J. Agri. Food Chem. 2009, **57(5)**, 1775.
- [22] Shih P.H., Yeh Ch.T., Yen G.Ch., *Anthocyanins induce the activation of phase II enzymes through the antioxidant response element pathway against oxidative strees-induced apoptosis*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(23)**, 9427.
- [23] Wolfe K.L., Liu R.H., *Cellular antioxidant activity (CAA) assay for assessing antioxidants, food and dietary supplements*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(22)**, 8896.
- [24] Wagner A.E., Huebbe P., Konishi T., Rahman M.M., Nakahara M., Matsugo S., Rimbach G., *Free radical scavenging and antyoxidant activity of ascorbigen versus ascorbic acid: studies in vitro and in cultured human keratinocytes*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(24)**, 11694.
- [25] Vitaminum E, ulotka dla pacjentów, Przed. Prod. Farm. HASCO-LEK S.A., Wrocław 2009.
- [26] Corral-Aguayo R.D., Yahia E.M., Carrillo-Lopez A., Gonzalez-Aguilar G., *Correlation between some nutritional components and the total antioxidant capacity measured with six different assays in eight horticultural crops*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(22)**, 10498.
- [27] Martens-Talcott S.U., Rios J., Jilma-Stohlawetz P., Pacheco-Palencia L.A., Meibohm B., Talcott S.T., Derendorf H., *Pharmacokinetics of anthocyanins and antioxidant effects after the consumption of anhocyanin-rich acai juice and pulp (Euterpe oleracea Mart.) in human healthy volunteers*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(17)**, 7796.
- [28] Parker T.L., Wang X., Pazmino J., Engeseth N.J., *Antioxidant capacity and phenolic content of grapes, sun-dried raisins, and golden raisins and their effect on ex vivo serum antioxidant capacity*, J. Agri. Food Chem., 2007, **55(21)**, 8472.

- [29] Tadić V.M., Dobrić S., Marković G.M., Dorđević S.M., Arsić I.A., Menković N.R., Stević T., *Anti-inflammatory, gastroprotective, free-radical-scavenging, and antimicrobial activities of hawthorn berries ethanol extract*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(17)**, 7700.
- [30] Wang H., Cao G., Prior R.L., *Total antioxidant capacity of fruits*, J. Agri. Food Chem. 1996, **44(3)**, 701.
- [31] Pastene E., Troncoso M., Figuero G., Alarcon J., Speisky H., *Association between polymerization degree of apple peel polyphenols and inhibition of Helicobacter pylori urease*, J. Agri. Food Chem. 2009, **57(2)**, 416.
- [32] Odriozola-Serrano I., Soliva-Fortuny R., Gimeno-Ano V., Martin-Belloso O., *Kinetic study of anthocyanins, vitamin C, and antioxidant capacity in strawberry juices treated by high-intensity pulsed electric fields*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(18)**, 8387.
- [33] Vasco C., Riihinen, Ruales J., Kamal-Eldin A., *Phenolic compounds in rosaceae fruits from Ecuador*, J. Agri. Food Chem. 2009, **57(4)**, 1239.
- [34] Mulabagal V., Lang G.A., DeWitt D.L., Dalavoy S.S., Nair M.G., *Anthocyanin content, lipid peroxidation and cyclooxygenase enzyme inhibitory activities of sweet and sour cherries*, J. Agri. Food Chem. 2009, **57(4)**, 1239.
- [35] Ghiselli A., Nardini M., Baldi A., Scaccini C., *Antioxidant activity of different phenolic fraction separated from an Italian red wine*, J. Agri. Food Chem. 1998, **46(2)**, 361.
- [36] Landraut N., Poucheret P., Ravel P., Gase F., Cros G., Teissedre P.L., *Antioxidant capacities and phenolic levels of French wines from different varieties and vintages*, J. Agri. Food Chem. 2001, **49(7)**, 3341.
- [37] Noguer M., Cerezo A.B., Rentsch M., Winterhalter P., Troncoso A.M., Garcia-Parrilla M.C., *Simulated digestion and antioxidant activity of red wine fractions separated by high speed countercurrent chromatography*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(19)**, 8879.
- [38] Rivero-Perez M.D., Muniz P., Gonzalez-SanJose M.L., *Antioxidant profile of red wines evaluated by total antioxidant capacity, scavenger activity, and biomarkers of oxidative stress methodologies*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(14)**, 5476.
- [39] Roussis I.G., Lambropoulos I., Soutli K., *Scavenging capacities of some wines and wine phenolic extracts*, Food Technol. Biotechnol., 2005, **43**, 353.
- [40] Villano D., Fernandez-Pachon M.S., Troncoso A.M., Garcia-Parrilla M.C., *Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines*, Food Chem. 2006, **95**, 394.
- [41] Meyer A.S., Jepsen S.M., Sorensen N.S., *Enzymatic release of antioxidants for human low-density lipoprotein from grape pomace*, J. Agri. Food Chem. 1998, **46(7)**, 2440.
- [42] Liegeois C., Lermusieau G., Collin S., *Measuring antioxidant efficiency of wort, malt, and hops against the 2,2-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride-induced oxidation of an aqueous dispersion of linoleic acid*, J. Agri. Food Chem. 2000, **48(4)**, 1129.
- [43] Li W., Pickard M.D., Beta T., *Evaluation of antioxidant activity and electronic taste and aroma properties of antho-beers from purple wheat grain*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(22)**, 8958.
- [44] Wei A., Mura K., Shibamoto T., *Antioxidative activity of volatile chemicals extracted from beer*, J. Agri. Food Chem. 2001, **49(8)**, 4097.
- [45] Del Caro G., Sacchetti G., Di Matia C., Campagnone D., Mastracola D., Liberatore L., Cichelli A., *Contribution of the phenolic fraction to the antioxidant activity and oxidative stability of olive oil*, J. Agri. Food Chem. 2004, **52(13)**, 4072.
- [46] Dinnella C., Minichino P., D'Andrea A.M., Monteleone E., *Bioaccessibility and antioxidant activity stability of phenolic compounds from extra-virgin olive oils during in vivo digestion*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(21)**, 8423.
- [47] Lavelli V., *Comparison of the antioxidant activities of extra virgin olive oils*, J. Agri. Food Chem. 2002, **50(26)**, 7704.
- [48] Rodis P.S., Karathanos V.T., Mantzavinou A., *Partitioning of olive oil antioxidants between oil-water phases*, J. Agri. Food Chem. 2002, **50(3)**, 597.

- [49] Sacchi R., Paduano A., Fiore F., Della-Madaglia D., Ambrosino M.L., Medina I., *Behaviour of virgin olive oil phenolic compounds in oil-brine mixtures during thermal processing for fish canning*, J. Agri. Food Chem. 2002, **50(10)**, 2830.
- [50] Juroszek P., Lumpkin H.M., Yang R.Y., Ledesma D.R., Ma Ch.H., *Fruit quality and bioactive compounds with antioxidant activity of tomatoes grown on-farm: comparison of organic and conventional management systems*, J. Agri. Food Chem. 2009, **57(4)**, 1188.
- [51] Lavelli V., Peri C., Rizzolo A., *Antioxidant activity of tomato products as studied by model reactions using xanthine oxidase, myeloperoxidase, and copper-induced lipid peroxidation*, J. Agri. Food Chem. 2000, **48(5)**, 1442.
- [52] Shen Y.Ch., Chen S.L., Wang Ch.K., *Contribution of tomato phenolics to antioxidation and down-regulation of blood lipids*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(16)**, 6475.
- [53] Stewart A.J., Mullen W., Jenkins G.I., Lean M.E., Crozier A., *Occurrence of flavonols in tomatoes and tomato-based products*, J. Agri. Food Chem. 2000, **48(7)**, 2663.
- [54] Torres C.A., Davies N.M., Yanez J.A., Andrews P.K., *Disposition of selected flavonoids in fruit tissues of various tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) genotypes*, J. Agri. Food Chem. 2005, **53(24)**, 9536.
- [55] Sun T., Tang J., Powers J.R., *Effect of pectolytic enzyme preparations on the phenolic composition and antioxidant activity of asparagus juice*, J. Agri. Food Chem. 2005, **53(1)**, 42.
- [56] Garcia-Macias P., Ordidge M., Vysini E., Waroonphan S., Battey N.H., Gordon M.H., Hadley P., John F., Lovegrove J.A., Wagstaffe A., *Changes in the flavonoid and phenolic acid contents and antioxidant activity of red leaf lettuce (*Lolo rosso*) due to cultivation under plastic films varying in ultraviolet transparency*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(25)**, 10168.
- [57] Takahashi M., Shibamoto T., *Chemical compositions and antioxidant/anti-inflammatory activities of steam distillate from freeze-dried onion (*Allium cepa* L.) sprout*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(22)**, 10462.
- [58] Griffiths D.W., Dale M.F., Morris W.L., Ramsay G., *Effects of season and postharvest storage on the carotenoid content of *Solanum phureja* potato tubers*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(2)**, 379.
- [59] Reddivari L., Hale A.L., Miller Jr. C.J., *Genotype, location, and year influence antioxidant activity, carotenoid content, and composition in specialty potatoes*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(20)**, 8073.
- [60] Daglia M., Papetti A., Gregotti C., Berte F., Gazzani G., *In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee*, J. Agri. Food Chem. 2000, **48(5)**, 1449.
- [61] Fukushima Y., Ohie H., Yonekawa Y., Yonemoto K., Aizawa H., Mori Y., Watanabe M., Takeuchi M., Hasegawa M., Taguchi Ch., Kondo K., *Coffee and green tea as a large source of antioxidant polyphenols in the Japanese population*, J. Agri. Food Chem. 2009, **57(4)**, 1253.
- [62] Gomez-Ruiz J.A., Leake D.S., Ames J.M., *In vitro antioxidant activity of coffee compounds and their metabolites*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(17)**, 6962.
- [63] Lopez-Galilea I., Paz De Pena M., Cid C., *Correlation of selected constituents with the total antioxidant capacity of coffee beverages: influence of the brewing procedure*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(15)**, 6110.
- [64] Lin Yu., Cheng Ch., Lin Ya., Lau Yo., Juan I., Lin Je., *Hypolipidemic effect of green tea leaves through induction of antioxidant and phase II enzymes including superoxide dismutase, catalase and glutathione s-transferase in rats*, J. Agri. Food Chem. 1998, **46(5)**, 1893.
- [65] Lin Yu, Tsai J., Lin Je, *Factors affecting the levels of tea polyphenols and caffeine in tea leaves*, J. Agri. Food Chem. 2003, **51(7)**, 1864.
- [66] Saito S.T., Gosmann G., Saffi J., Presser M., Richter M.F., Bergold A.M., *Characterization of the constituents and antioxidant activity of Brazilian green tea (*Camellia sinensis* var. *assamica* IAC-259 cultivar) extracts*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(23)**, 9409.

- [67] Ramiro E., Franch A., Castellote C., Perez-Cano F.J., Permanyer J., Izquierdo-Pulido M., Castell M., *Flavonoids from theobroma cacao down-regulate inflammatory mediators*, J. Agri. Food Chem. 2005, **53(22)**, 8506.
- [68] Ramiro-Puig E., Urpi-Sarda M., Perez-Cano F.J., Franch A., Castellote C., Andres-Lacueva C., Izquierdo-Pulido M., Castell M., *Cocoa-enriched diet enhances antioxidant enzyme activity and modulates lymphocyte composition in thymus from young rats*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(16)**, 6431.
- [69] Ahn M.R., Kumazawa S., Hamasaki T., Bang K.S., Nakayama T., *Antioxidant activity and constituents of propolis collected in various areas of Korea*, J. Agri. Food Chem. 2004, **52(1)**, 67.
- [70] Kumazawa S., Ueda R., Hamasaka T., Fukumoto S., Fuijimoto T., Nakayama T., *Antioxidant prenylated flavonoids from propolis collected n Okinawa, Japan*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(19)**, 7722.
- [71] Sun F., Hayami S., Haruna S., Ogiri Y., Tanaka K., Yamada Y., Ikeda K., Yamada H., Sugimoto H., Kawai N., Kojo S., *In vivo antioxidative activity of propolis evaluated by the interaction with vitamins C and E and the level of lipid hydroperoxidases in rats*, J. Agri. Food Chem., 2000, **48(5)**, 1462.
- [72] Zaragoza M.C., Lopez D., Saiz M.P., Poquet M., Perez J., Puig-Parellada P., Marmol F., Simonetti P., Gardana C., Lerat Y., Burtin P., Inisan C., Rousseau I., Besnard M., Mitjavila M.T., *Toxicity and antioxidant activity in vitro and in vivo of two Fucus vesiculosus extracts*, J. Agri. Food Chem. 2008, **56(17)**, 7773.
- [73] Frankel E.N., Huang S., Aeschbach R., Prior E., *Antioxidant activity of rosemary extract and its constituents, carnosic acid, carnosol, and rosmarinic acid, in bulk oil and oil-in-water emulsion*, J. Agri. Food Chem. 1996, **44(1)**, 131.
- [74] Shyamala B.N., Naidu M.M., Sulochanamma G., Sprinivas P., *Studies on the antioxidant activities of natural vanilla extract and its constituent compounds through in vitro models*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(19)**, 7738.
- [75] Atawodi S.E., Pfundstein B., Haubner R., Spiegelhalter B., Bartsch H., Owen R.W., *Content of polyphenolic compounds in the Nigerian stimulants Cola nitida ssp. alba, Cola nitida ssp rubra A. Chew, and Cola acuminata Schott & Endl and their antioxidant capacity*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(24)**, 9824.
- [76] Bocco A., Cuvelier M.E., Richard H., Berset C., *Antioxidant activity and phenolic composition of citrus peel and seed extracts*, J. Agri. Food Chem. 1998, **46(6)**, 2123.
- [77] Torras-Claveria L., Jauregui O., Bastida J., Codina C., Viladomat F., *Antioxidant activity and phenolic composition of lavandin (Lavandula x intermedia Emeric ex Loiseleur) waste*, J. Agri. Food Chem. 2007, **55(21)**, 8436.

THE COMPOUNDS HAVING ANTIOXIDANT PROPERTIES AND THEIR BENEFICIAL EFFECT ON HUMAN HEALTH

Summary: Although oxygen is the most important element for aerobic life, it has also been shown, however to participate in a number of toxic chemical reactions. In particular, lipid oxidation, known as rancidity, is a toxic chemical reaction that commonly occurs in food and is a major cause of quality changes involving aroma, flavour, taste, texture, consistency appearance and nutritional values. Oxidation is a metabolic process that leads to energy production necessary for essential cell activities. However, metabolism of oxygen in living cells also leads to the unavoidable production of oxygen – derived free radicals commonly known as reactive oxygen species. These free radicals attack the unsaturated fatty acids, proteins,

carbohydrates and genetic material (DNA) in the cell. These destructive changes in the biological systems lead to cell inactivation and cause many diseases. The use of antioxidants being obtained from natural sources have been shown to be involved in the prevention of such oxidative deterioration. Recently polyphenolic compounds have attracted lots of attention as antioxidants. Polyphenolic compounds are among the most widely distributed plant secondary metabolites and are found in many plants as food. Polyphenolics as the antioxidants can either prevent free radical formation, inhibit free radical chain propagation reactions and may act by raising the levels of endogenous defences by up-regulating the expression of genes encoding the enzymes such as superoxide dismutase, catalase, glutathione peroxidase and lipid peroxidase. Polyphenolic compounds have been shown to be strong free radical scavenging activity and they play an important role in preventing diseases related to oxidative stress. Oxidative stress arising from an imbalance between free radicals accumulation and defense mechanisms in the body, contributes to oxygen stress induced diseases such as cancer, ulcer, brain dysfunction, heart diseases, diabetes, arteriosclerosis, cardiovascular diseases. Fruits, vegetables, red wine, olive oil, coffee, tea, cocoa, medicinal plants and many various edible plants are rich in antioxidants. Scientific studies have provided evidence of beneficial health effects of dietary fruits, vegetables and other edible plants and the beneficial effects have been attributed to polyphenolic compounds as antioxidants.

Keywords: antioxidants, free radicals, lipid oxidation, oxidation, polyphenolic compounds.