

Związki fenolowe pochodzenia naturalnego

Rzadko zdajemy sobie sprawę z obecności fenoli w organizmach żywych i to zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych. Często spełniają w nich ważną rolę fizjologiczną, o czym świadczy treść poniższego artykułu.

■ DANUTA WOJCIESZYŃSKA, ADAM WILCZEK

Fenole – czynniki wpływające na toksyczność

Fenol został po raz pierwszy wydzielony ze smoły węglowej w 1832 r. przez chemika niemieckiego Friedliba Rungego. Rok później Frédéric Gerhardt nazwał go fenolem. Wkrótce grupę pochodnych węglowodorów aromatycznych, w których grupa hydroksylowa związana jest z atomem węgla pierścienia aromatycznego, nazwano fenolami.

Do fenoli roślinnych zaliczamy flawonoidy, fenolokwasy, garbniki hydrolizujące i skondensowane. Roślinne fenole powstają w wyniku reakcji zachodzących w procesach metabolicznych. Na drodze szlaku kwasu szikimowego syntetyzowane są takie związki, jak kwas hydroksycynamonowy i kumaryny. Proste fenole i chinony powstają w wyniku przemian kwasu octowego, a bardziej złożone strukturalnie flawonoidy – w wyniku połączenia tych dwóch szlaków.

Proste fenole w większości są ciałami stałymi o niskiej temperaturze topnienia i wysokiej temperaturze wrzenia, umiarkowanie lub słabo rozpuszczalnymi w wodzie. Na właściwości fizyczne fenoli znaczny wpływ wywierają międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Ponadto niektóre *orto*-podstawione fenole mogą tworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe. Wówczas związki te charakteryzują się mniejszą polarnością i często są lotne z parą wodną. Reakcje fenoli obejmują reakcje grupy hydroksylowej oraz reakcje pierścienia aromatycznego. Podstawową właściwo-

ścią grupy hydroksylowej w fenolach jest jej kwasowość i zdolność do dysocjacji elektrolitycznej w wodzie. Z wodorotlenkami metali alkalicznych fenole tworzą sole – fenolany, w reakcjach z chlorkami i bezwodnikami kwasowymi – estry, natomiast z halogenkami alkilowymi – etery.

Reakcje elektrofilowego podstawienia pierścienia aromatycznego w fenolach zachodzą łatwo, w wyniku sprzężenia pary elektronów tlenu z pierścieniem aromaticznym i pojawienia się cząstkowego ładunku ujemnego w pierścieniu.

U ludzi narażonych na działanie fenolu występującego w stężeniu przekraczającym 1300 mg/L pojawia się biegunka, poparzenia i owrzodzenia ust oraz ciemne zabarwienie moczu spowodowane obecnością metabolitów fenolu.

Obecność dodatkowych grup w pierścieniu aromaticznym znacznie podnosi toksyczność fenoli, przy czym wzrost toksyczności jest najczęściej skorelowany z liczbą wprowadzonych dodatkowo podstawników. Do grup takich należą: hydroksylowa (wprowadzenie drugiej grupy hydroksylowej w położenie *orto* lub *para* wywołuje działanie methemoglobinotwórcze), metylowa, aminowa (najaktywniejsze biologicznie ugrupowanie), nitrowa (szczególnie toksyczne są nitrofenole podstawione w pozycji *para*, wywołujące efekty cyto- i embriotoksyczne, rakotwórcze i mutagenne) i chlorowa. Toksyczność fenoli może zostać natomiast zmniejszona przez wprowadzenie grupy

Fenol wpływa toksycznie na większość mikroorganizmów (już w 1867 r. Joseph Lister stwierdził jego właściwości odkażające, a obecnie powszechnie wykorzystywany jest jako środek dezynfekujący) i może hamować rozwój nawet tych gatunków, które posiadają zdolność do wykorzystania jego jako substratu wzrostowego. U ryb wywołuje efekty letalne już w stosunkowo niskich stężeniach (5–15 mg/L). Dla różnych gatunków zwierząt wartość LD_{50} wynosi średnio 300–600 mg/kg m. c. Właściwości toksyczne fenolu wykorzystywano m.in. podczas II wojny światowej w niektórych obozach koncentracyjnych (np. Auschwitz-Birkenau) do zabijania więźniów. Poprzez wstrzyknięcie fenolu zginął m.in. Maksymilian Kolbe.

karboksylowej. Grupa ta zwiększa rozpuszczalność związków w wodzie, co przyczynia się do ich szybszego wydalania z moczem, a także ułatwia ich metabolizm. Wykazano również, że grupami zmniejszającymi toksyczność fenoli są grupy: sulfonowa, tiolowa, metoksylova oraz acetylowa.

Roztwory fenolu działają drażniąco na skórę i oczy, a przedłużający się kontakt ze skórą prowadzi do powstania martwicy tkanek skórnych. Silnie żrąco działa fenol na błony śluzowe. Wchłonięty do organizmu działa neurotycznie, powodując demielinizację włókien nerwowych, a także zmniejsza stężenie wszystkich neuroprzekazników. Powoduje silne osłabienie mięśni, bóle i zawroty głowy, obniżenie temperatury ciała, niemierny i przyspieszony oddech, spadek ciśnienia krwi. Zwyrodnieniu ulega miąższ nerek i serca. Śmierć następuje zazwyczaj wskutek porażenia ośrodka oddechowego.

Znając toksyczny wpływ fenoli na organizmy żywe, warto zastanowić się, czy oprócz narażenia na fenole pochodzenia antropogenicznego, możemy się spotkać z substancjami fenolowymi pochodzenia naturalnego o silnych właściwościach toksycznych.

Związki fenolowe wytwarzane przez rośliny w celach obronnych

Rośliny zielone powszechnie występujące w przyrodzie zawdzięczają swoje istnienie między innymi wyspecjalizowanemu mechanizmowi obronnyemu. W przeciwnym wypadku, zarówno owady, jak i inne zwierzęta roślinożerne zniszczyłyby je całkowicie. Mechanizmy obronne mogą mieć charakter zarówno fizyczny jak i chemiczny.

Mechanizmy fizyczne są łatwo dostrzegalne i obejmują takie czynniki, jak: kolce, ciernie, parzące włoski. Obronę chemiczną zapewniają roślinie występujące w jej organizmie substancje odstrasżające lub toksyczne (w tym fenole), chroniące je przed nadmiernym zgrzyaniem. W odpowiedzi owady i inne zwierzęta roślinożerne wykształciły selektywną zdolność radzenia sobie z mechanizmami obronnymi roślin, co pozwala im w ograniczonym zakresie wykorzystywać je jako pokarm.

Taniny. Przykładem związków fenolowych chroniących rośliny przed zwierzętami roślinożernymi są taniny. Rozróżnia się dwa rodzaje tych związków: **taniny łatwo hydrolizujące** (powstają poprzez polimeryzację cząsteczek kwasu galusowego lub innych kwasów fenolowych i niektórych cukrów) oraz **taniny skondensowane** (utworzone przez połączenie wielu jednostek flawonoidowych). Swoje właściwości odstrasżające zawdzięczają cierpkemu, nieprzyjemnemu smakowi, natomiast toksyczne działanie wiąże się z ich zdolnością do wiązania i denaturacji białek.

Taniny występują powszechnie w stosunkowo dużych stężeniach w liściach roślin drzewiastych, stanowią najważniejszą barierę dla żerujących owadów, np. dla piędzika przedzimiaka, odżywiającego się wiosną liśćmi dębu. Roślina w odpowiedzi na żerowanie owadów wytwarza duże ilości tanin, w wyniku czego w połowie czerwca ustępuje żerowanie larw. Owady unikają pobierania dużych ilości tanin ze względu na toksyczny wpływ tych związków na ich układ pokarmowy. Związki te wiążą się

z tkankami jelita owada, wywołując uszkodzenia jelita środkowego. W przyrodzie występują także gatunki zaadaptowane do żerowania na roślinach zawierających taniny. Ich oporność na toksyczne działanie tanin wynika ze zdolności do powierzchniowego wydzielania lipidów, które wyścielają jelito, zapobiegając kompleksowaniu tanin z białkami strukturalnymi.

Ciekawostką jest to, że – ze względu na obecność tanin w dębinie – produkuje się z dębiny beczki do starzenia win. Taniny są niezbędne w produkcji dobrego, czerwonego wina, bo to one nadają winom specyficzny smak, strukturę i teksturę. Mają właściwości antyoksydacyjne, umożliwiają winu długie i piękne starzenie. Z czasem taniny łagodnieją, nadając winu pełny, soczysty, łagodny charakter.

Również badania na mszycach, żerujących na roślinach orzeszków ziemnych wskazują na taniny jako główną barierę zabezpieczającą roślinę przed owadami. W ogonku liściowym orzeszków ziemnych (miejscu osiadania mszyc) występuje skondensowana tanina – procyanidyna. Mszyce chętniej żerują na odmianach niskotaninowych, natomiast u osobników zmuszonych do odżywiania się roślinami wysokotaninowymi stwierdzono zmniejszenie zdolności reprodukcyjnych. Skądinąd ta sama procyanidyna jest wysoce polecanym przez dietetyków składnikiem mętnego soku jabłkowego, który jako antyutleniacz ma nas chronić przed głównymi chorobami cywilizacyjnymi, w tym nowotworowymi.

Taniny działają odstraszaюще także na większość ssaków roślinożernych. Unikanie roślin zawierających duże ilości tanin związane jest z ich cierpkim smakiem. Antyżywniowy wpływ tanin, zawartych w pożywieniu, na ssaki zachodzi poprzez hamowanie aktywności enzymów trawiennych, tworzenie względnie mało strawnych kompleksów z białkami pokarmu, hamowanie wzrostu mikroflory. Może wystąpić również bezpośredni efekt toksyczności, spowodowany wiązaniem tanin w przewodzie pokarmowym. Jednak część ssaków potrafi

przystosować się do dużych zawartości tanin w pożywieniu, np. u niektórych szczurów, po 3 dniach od podania tanin, wykształca się mechanizm adaptacyjny, polegający na wzmożonej syntezie szeregu unikatowych białek bogatych w prolinę. Białka te występują w ślinie i wykazują silne powinowactwo do skondensowanych tanin. Po związaniu się tanin z tymi białkami następuje ich usunięcie we wczesnych stadiach trawienia.

Inne związki fenolowe

Oprócz tanin rośliny mogą produkować w celach obronnych również inne związki fenolowe. U wierzby karłowatej wykryto **glikozydy fenolowe** (głównie z grupy salicynów), chroniące roślinę przed ssakami obgryzającymi drzewa przy powierzchni ziemi, oraz **salikortyny**, które hamują przepoczwarczenie niektórych gatunków chrząszczy. Duża produkcja salicynów przez wierzbę zwróciła uwagę człowieka na te związki. Pierwsze doniesienie o leczniczym działaniu salicylanów pochodzi z roku 1763. Pewien lekarz z Oxfordu doniósł wtedy Królewskiej Akademii Nauk, iż istnieje kora pewnego angielskiego drzewa, która ma silne działanie ściągające i jest bardzo skuteczna w leczeniu chorób malarycznych. Kora wierzbowy, bo o niej tu mowa, już wcześniej była często stosowana przez medyków ludowych jako środek przeciwmalaryczny. Żaden z nich jednak nie wiedział, że to właśnie **salicylany** nadają korze właściwości lecznicze. W 1828 roku badaczowi z Monachijskiego Instytutu Farmaceutycznego udało się wyizolować z kory wierzbowej niewielką ilość kryształków salicyny. W następnych latach jego metody ekstrakcji były udoskonalane przez kolejnych naukowców, jednak pozyskiwanie salicyny było wciąż procesem niezmiernie czasochłonnym i nie dającym doskonałych efektów. Żeby otrzymać 30 g salicyny, trzeba było przerobić dwa kilogramy kory wierzbowej, a otrzymana substancja nie była czystym związkiem chemicznym. Dopiero uczonym z paryskiej Sorbony udało się uzyskać czysty, krystalizujący kwas acetylosalicylowy, a Felix Hoffman odkrył, że

kwasy acetylosalicylowy może być z powodzeniem stosowany jako środek obniżający temperaturę i łagodzący ból.

Związki fenolowe są również powszechnie używane przez rośliny w celu odstraszenia ślimaków. Do związków takich należą: **estry kwasu kofeinowego, kwasy felurowy** i **p-kumarowy**. Ponadto wykazano obecność oligomerów i polimerów floroglucynolu w częściach wegetatywnych niektórych brunatnic, co ogranicza zgrzyzanie tych roślin przez ślimaki morskie. Brunatnice z rodzaju *Alaria marginata* syntetyzują **polifenole** w liściach reprodukcyjnych, co umożliwia ślimakom *Tegula funebris* selektywne wyjadanie części wegetatywnych. Największe stężenie polifenoli obserwuje się w merystemie interkalarnym, który w ten sposób jest chroniony, natomiast ślimaki zjadają łodyżki i kotwie.

Synteza polifenoli przez skrzydlate algi *Alaria marginata* stała się dla tego glonu bronią obosieczną. Z jednej strony zabezpieczyło to roślinę przed zgrzyzaniem, z drugiej spowodowało, że roślina ta stała się... cennym substytutem wzbogaconej diety człowieka. Obecnie dostępne są preparaty handlowe tego glonu reklamowane jako środki na sprawną pracę mózgu i układu nerwowego. Wskazane są w acidozie, gdyż działają oczyszczająco, moczopędnie i odkwaszająco – alkalizują krew i przywracają prawidłowe pH w całym organizmie. Ich skład idealnie odpowiada zestawom na anemię, stres, depresję, nerwice, na dotlenienie mózgu i sen oraz mocny układ kostno-stawowy. Fenole regulują również ciśnienie, wspomagają pracę serca, utrzymują cholesterol w normie. „Uskrzydłone” wodorosty są obecnie zjadane przez ludzi na całym świecie. Można je gotować na wolnym ogniu, marynować z imbirem, sosem soi i syropem z ryżu, dodawać do sałat i do zup, a wszystko to spowoduje m.in. obecnych w ich tkankach fenoli.

Aby rośliny mogły przetrwać, muszą nie tylko skutecznie bronić się przed zwierzętami, ale także konkurować z innymi roślinami o wodę, światło i składniki pokarmowe. Dlatego wydzielają one do atmosfery, wody i gleby różnego typu związki chemiczne, które zmieniają właściwości środowiska. Najczęściej staje się ono mniej przyjazne dla gatunków nieodpornych, które zaczynają słabiej rosnąć, chorują i giną.

Substancje allelopatyczne¹

Do substancji o silnym potencjale allelopatycznym należą niektóre **flawonoidy, chinony, taniny hydrolizujące i skondensowane** oraz inne związki fenolowe, jak **kwasy chlorogenowy, p-kumarowy** lub **wanilinowy**. Przykładem może być oddziaływanie orzecha włoskiego na takie rośliny, jak: sosny, ziemniaki, pomidory i zboża. Liście i gałęzie tego drzewa wydzielają **4-glukozyd trihydroksynaftalenu**, który, dostając się do gleby, ulega utlenieniu i hydrolizie do naftochinonu – substancji chemicznej, która przysparza nam wiele kłopotu z brązowymi rękami po akcie usprawiedliwionego łakomstwa. Związek ten, zwany juglonem, wywiera toksyczny wpływ na inne rośliny, m.in. hamuje kiełkowanie nasion, ogranicza syntezę białek, zmniejsza dopływ asymilantów przez indukcję syntezy kalozy, zatykając roślinne rurki sitowe. Hamuje tworzenie brodawek u roślin motylkowych. Powoduje to słabszy rozwój roślin posadzonych w obrębie korony orzecha (juglon potrafi zalegać w glebie nawet do głębokości 2 m).

Wrażliwość na juglon wykazują także zwierzęta, np. konie reagują alergicznie na łuski i trociny z drewna orzecha czarnego, używane do ściółkowania podłoża w stajniach. Jednak i tutaj substancja mająca za zadanie unicestwić przeciwnika stała się dla człowieka cennym surowcem i jest w tej chwili wykorzystywana między innymi w kosmetologii, gdyż juglon delikatnie

¹ allelopatia – wzajemne oddziaływanie na siebie różnych gatunków roślin za pośrednictwem fizjologicznie czynnych substancji (przypr. Red.).

przyciemnia karnację skóry oraz powoduje, że nabiera ona brązowo-złotego odcienia. Poza tym juglon jest jednym z najsilniejszych związków antyseptycznych w przyrodzie, w związku z tym stosuje się go w walce z pasożytami przewodu pokarmowego (m.in. glistami i owsikami), zakażeniami bakteryjnymi skóry i grzybicami.

Wiele roślin wyższych wykształciło mechanizmy obronne przeciw atakującym je mikroorganizmom. Mikroorganizmy patogeniczne, aby wnikać do rośliny, muszą przedostać się przez warstwę powierzchniową. Bariera zapobiegającą takiemu wnikaniu może być woskowate pokrycie liścia, gruba warstwa kutikuli lub gęsto usytuowane włoski powierzchniowe. Oprócz bariery fizycznej występuje również bariera chemiczna. Produkowanymi przez rośliny toksynami są najczęściej proste fenole lub polifenole.

Związki przedinfekcyjne

Spośród tzw. związków przedinfekcyjnych (tj. występujących w roślinie stale na stałym poziomie, niezależnie od tego czy została ona zakażona, czy nie) najbardziej znane są **proinhibityny** pochodzenia fenolowego. Przykładem takich związków jest kwas protokatechowy i katechol, które zawarte są w cebuli. Substancje te wykazują dużą toksyczność na spory grzyba *Colletotrichum circinans*. Ekstrakty z łusek odmian cebuli opornych hamują kiełkowanie spor powyżej 98%.

Drugą klasą związków należąca do czynników przedinfekcyjnych są **inhibityny** roślinne – metabolity, których zawartość wzrasta po infekcji, osiągając poziom zapewniający odpowiednią toksyczność. Infekcja wielu roślin przez mikroorganizmy prowadzi do akumulacji w okolicach zakażenia związków głównie z grupy kumaryny. U ziemniaka zarażonego sporami *Phytophthora infestans* pomiędzy zdrową a zainfekowaną tkanką tworzy się niebiesko fluoryzująca strefa, będąca barierą pomiędzy dwoma rodzajami tkanek. Porównanie składników fenolowych w tkance zdrowej i strefie fluoryzującej wskazuje, że w obszarze

przebiegu zachodzi intensywna synteza dwóch związków fenolowych – fluoryzującej skopoliny oraz kwasu chlorogenowego.

Jak silnie toksyczne są inhibityny i to nie tylko dla mikroorganizmów, może wskazywać zastosowanie wyciągów z bielunia przez radzputańskie kobiety w celu... eliminacji potomków płci żeńskiej. Najlepszym sposobem na niechciane dziewczynki było smarowanie piersi sokiem z tej rośliny. Sądzono, że działa to na dziewczynki zaledwie poczęte, a na nowonarodzone był to środek niezawodny. Zabieg stosowano dosyć powszechnie w ubiegłym wieku. Obecnie powszechnie wiadomo, że wszystkie gatunki bielunia zawierają silne trucizny. Nasz bielun dziedzicząca jest jedną z najmniejbezpieczniejszych roślin trujących w Polsce. Miał i ma wiele zastosowań. Oprócz trucia przeciwników używany był do bardziej nietypowych celów – miał stanowić składnik maści czarownic, „umożliwiający im latanie na miotle”.

Związki poinfekcyjne

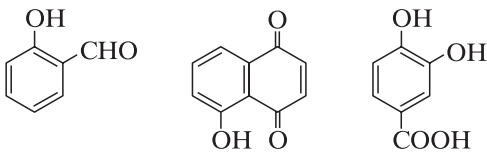
W grupie związków poinfekcyjnych wyróżniamy **postinhibityny** – substancje powstające w wyniku modyfikacji (hydrolizy lub utlenienia) występujących uprzednio w roślinie substancji nietoksycznych oraz **fitoaleksyny**, które powstają po zakażeniu rośliny całkowicie od nowa.

Zwiększenie toksyczności fenoli może zachodzić w wyniku utleniania 3,4-dihydroksyfenoli, w wyniku czego powstają silnie toksyczne *o*-chinony. Powstałe *o*-chinony mogą ulegać kondensacji z aminozwiązkami, w wyniku czego powstają związki o jeszcze większej toksyczności, np. u jabłoni związkiem pierwotnie występującym jest florydzyna, która ulega hydrolizie do floretyny. W wyniku utlenienia floretyny powstaje 3-hydroksyfloretyna, a ta w obecności enzymu fenolazy podlega dalszemu utlenieniu do chinonu.

Fitoaleksyny są syntetyzowane w sposób odtwarzalny, najczęściej i w największych ilościach wtedy, gdy roślina zostaje zaatakowana przez grzyby lub pod wpływem infekcji bakteryjnej lub wirusowej.

Najlepiej poznanym związkiem fenolowym należącym do fitoaleksyn jest pizatyna będąca pochodną pterokarpanu. Należy ona do izoflawonoidów i powstaje w strąkach grochu po zakażeniu grzybem wywołującym brunatną zgniliznę. Czasami fitoaleksyny są syntetyzowane pod wpływem stresów abiotycznych, m.in. jonów metali ciężkich, szoku termicznego, promieniowania UV, stresu traumatycznego. Pewne fitoaleksyny stosowane są w rolnictwie jako insektycydy.

Związki fenolowe pełniące rolę fitoaleksyn mają związane grupy hydroksylowe poprzez zmetylowanie lub poprzez uformowanie pierścienia metyleno-di-oksy i dzięki temu są dobrze rozpuszczalne w lipidach. Związki te blokują przepuszczalność membran komórek patogenu. Ponadto budowa przypominająca steroid umożliwia zakłócanie metabolizmu związków steroidowych grzyba.



Rys. 1 Wybrane związki pochodzenia naturalnego produkowane w celach obronnych: A) aldehyd salicylowy, B) jugon, C) kwas protokatechowy.

Związki fenolowe wytwarzane przez zwierzęta w celach obronnych

Najbardziej zdumiewającym sposobem wykorzystania fenoli w chemicznej obronie zwierząt jest metoda stosowana przez strzele. Chrząszcz ten w obliczu niebezpieczeństwa wyrzuca gorącą chmurę toksyn w kierunku napastnika. Ten unikatowy system obronny, wykorzystujący wydzieliny, których temperatura może dochodzić do 100°C, może istnieć dzięki reakcji, jaka zachodzi pomiędzy substratem fenolowym, hydrochinonem, nadtlakiem wodoru i enzymem katalazą. Wówczas ma miejsce bardzo egzotermiczna reakcja, w której hydrochinon ulega utlenieniu do benzochinonu, odpowiedzialnego za toksyczne właściwo-

ści wydzieliny. Pary benzochinonu silnie podrażniają oczy, przez co stają się prostą, ale skuteczną bronią.

Również inne stawonogi wykorzystują fenole jako związki zabezpieczające przed atakiem drapieżników. Proste fenole, takie jak *m*- i *p*-krezol oraz aldehyd salicylowy, zidentyfikowano w niektórych wydzielinach obronnych.

Fenol i gwajakol powstają w organizmach dwuparców i pluskiew z tyrozyny, natomiast inne fenole wydzielane przez owady mogą pochodzić z pokarmu roślinnego. Przykładem jest gromadzenie salicyliny z wierzby przez niektóre chrząszcze. Chrząszcze hydrolizują połączenie cukrowe i utleniają grupy alkoholowe do aldehydu. Powstały produkt – aldehyd salicylowy, staje się podstawowym związkiem wydzielin obronnych.

Pływaki wykorzystują fenole przeciw drobnoustrojom. U owadów tych higiena ciała ma ogromne znaczenie, gdyż wskutek wodnego trybu życia muszą czasami wystawiać swoją tylną część ciała ponad powierzchnię wody, aby wymienić powietrze. Jest to możliwe tak długo, jak długo ich pancerz chitynowy nie namoknie. Jeśli do ciała przyrzącają się glony, grzyby lub bakterie, nie może on utrzymywać się na powierzchni. Zagłębienia powietrza pod skrzydłami, niezbędne do oddychania wypełniają się wodą i owad się dusi. Używając tylnych nóg jako szczotek, owad rozprowadza po swoim odwłoku kropelki wydzielin gruczołowych zawierających związki fenolowe, które zabijają szkodliwe mikroorganizmy.

Podsumowanie

Produkowane przez rośliny i zwierzęta substancje fenolowe, ze względu na swoją toksyczność umożliwiają im wygraną w konkurencji międzygatunkowej, jednak pomimo ich toksycznych właściwości substancje te znalazły szerokie zastosowanie w fitoterapii prowadzonej przez człowieka, gdyż w niewielkich ilościach działają leczniczo. I tak większość związków fenolowych w warunkach *in vitro* wykazuje dużą

aktywność przeciwutleniającą i przeciwoxidacyjną. Do fenoli występujących powszechnie w diecie człowieka należą znajdujące się w zielonej i czarnej herbacie oraz w czerwonym winie związki, takie jak epikatechina, katechina, epigallokatechina, galusan epikatechiny, kemferol, kwercetyna, mirycetyna (jeden z najsilniejszych przeciwutleniaczy), antocyjany, w owocach cytrusowych – pochodne naryngeniny, hesperetyny i taksyfolina. Pochodne kemferolu, kwercetyny i mirycetyny występują w roślinach, takich jak: cykorja, brokuł, rzodkiewka, grejpfrut, cebula, sałata, żurawina błotna, jabłoń (skórka owocu), jagoda czarna, a także w czerwonym winie. W białych i czerwonych winogronach, oliwkach, szpinaku, kapuście, szparagach, kawie, pomidorach, jabłkach, gruszkach, wiśniach, śliwkach, brzoskwiinach, morelach i borówkach wykryto fenolokwasy, takie jak: kawowy, chlorogenowy i *p*-kumarowy. Soja jest bogata w glikozydy izoflawonów, takich jak genisteina i daidzeina oraz kwas kawowy. Z ryżu uzyskano wyciągi wykazujące aktywność przeciwutleniającą, za którą jest odpowiedzialna izowitekoryna.

Fenole znajdujące się w czerwonym winie hamują utlenianie frakcji lipidowych krwi LDL w warunkach *in vitro*. Przypuszcza się, że mogą one *in vivo* aktywnie ochraniać mięsień sercowy, właśnie przez hamowanie utleniania LDL. Tym tłumaczono niewielką liczbę chorób serca w pewnych regionach Francji (tzw. *French paradox*), mimo istnienia wielu czynników sprzyjających powstaniu chorób serca (palenie tytoniu, spożycie dużych ilości tłuszczów zawierających nasycone kwasy tłuszczowe). Niektóre dane wskazują na odwrotną zależność między występowaniem choroby wieńcowej i zawałów serca u starszych mężczyzn a spożyciem pokarmów bogatych we flawonoidy (szczególnie kwercetynę). Do pokarmów tych zalicza się herbaty, owoce (np. jabłka), warzywa (np. cebula).

Jednak podczas analizy fenoli jako przeciwutleniaczy należy uwzględnić również biologiczne działanie rodników powstałych

ze związków fenolowych podczas ich przeciwutleniającego działania. Chociaż są to rodniki stabilne, mogą jednak wykazywać działanie cytotoksyczne. Powstałe rodniki związków fenolowych mogą być redukowane do związków niebędących rodnikami przez askorbinian. Podstawowa aktywność biologiczna związków fenolowych w organizmach człowieka i zwierząt nie musi być związana z ich właściwościami przeciwutleniającymi. Na przykład genisteina, daidzeina i być może inne flawonoidy, wykazują działanie estrogenne, hamują także kinazy białkowe. Genisteina blokuje rozwój naczyń krwionośnych, co może być korzystne i przyczyniać się do hamowania wzrostu komórek nowotworowych. Tak więc znów można dojść do prostego wniosku wysuniętego przez Paracelsusa w XVI w., że różnica między lekiem a trucizną polega jedynie na podanej dawce.

LITERATURA

- [1] A. P. Annachhatre, S. H. Gheewala: *Biodegradation of chlorinated phenolic compounds*. Biotechnol., 1996.
- [2] E. Białecka-Florjańczyk, J. Włostowska: *Chemia organiczna*. Wyd. Naukowo-Techniczne, W-wa, 2003.
- [3] J. B. Harborne: *Ekologia biochemiczna*. PWN, W-wa, 1997.
- [4] J. Kopcewicz, S. Lewak: *Fizjologia roślin*. PWN, W-wa, 2002.
- [5] S.A. Ostroumow: *Wprowadzenie do ekologii biochemicznej*. PWN, W-wa, 1992.
- [6] M. Rowell-Rahier, J. M. Pasteels, J. H. Visser, A. K. Minks: *Insect-plant relationships*. Pudoc., Wageningen, 1982.
- [7] W. Seńczuk: *Toksykologia*. PZWL, W-wa, 1990.
- [8] W. Seńczuk: *Toksykologia współczesna*. PZWL, W-wa, 2005.
- [9] Z. Sroka, A. Gamian, W. Cisowski: *Niskocząsteczkowe związki przeciwutleniające pochodzenia naturalnego*. Postępy Hig. Med. Dośw., 2005.

dr DANUTA WOJCIESZYŃSKA

jest adiunktem w Katedrze Biochemii
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

ADAM WILCZEK

jest licencjatem Katedry Biochemii
Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.