

ZWIĄZKI FENOLOWE SUROWCÓW OLEISTYCH – WYSTĘPOWANIE ORAZ ZNACZENIE BIOLOGICZNO-ŻYWIENIOWE

Karol Mińkowski

Institut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waclawa Dąbrowskiego
Oddział Technologii Mięsa i Tłuszczu
ul. Jubilerska 4, 04-190 Warszawa
e-mail: karol.minkowski@ipmt.waw.pl

Streszczenie

Kwasy fenolowe i flawonoidy są głównymi grupami związków fenolowych obecnymi w surowcach oleistych (nasionach i owocach oleistych). Kwasy fenolowe występują głównie w formie estrów i glikozydów, a bogate w te związki są nasiona rzepaku, słonecznika i lnu. Wśród flawonoidów najważniejsze są izoflawony, występujące w dużych ilościach w nasionach soi, i lignany – obecne głównie w nasionach lnu i sezamu. Ze względu na wyjątkową różnorodność polifenoli na szczególną uwagę zasługują owoce oliwki.

Związki fenolowe wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną w organizmie człowieka, zdeterminowaną w dużym stopniu ich biodostępnością. Cenne korzyści zdrowotne wynikają głównie z ich właściwości przeciwutleniających i estrogenowych. Obecność w diecie związków fenolowych, zwłaszcza kwasów fenolowych i tanin, powoduje niekiedy niekorzystne implikacje żywieniowe, związane głównie z tworzeniem kompleksów z białkami, pogarszaniem ich strawności oraz ograniczaniem aktywności enzymów trawiennych.

Słowa kluczowe: związki fenolowe, nasiona oleiste, owoce oleiste, znaczenie biologiczno-żywieniowe

PHENOLIC COMPOUNDS OF OLEAGINOUS RAW MATERIALS – OCCURRENCE AND BIOLOGICAL-NUTRITIONAL SIGNIFICATION

Summary

Phenolic acids and flavonoids are the main groups of phenolic compounds present in oleaginous raw materials (oilseeds and oleaginous fruits). Phenolic acids exist mainly as esters and glucosides, and their rich sources are rape seeds, sunflower seeds and flax seeds. Among flavonoids the most important are isoflavones, occurring in large quantities in

soybeans, and lignans present mainly in flax seeds and sesame seeds. With regard to exceptional variety of phenolic compounds, olive fruits deserve special attention.

Phenolic compounds show differentiated biological activity in the body, largely determined by their bioavailability. Valuable health effects mainly result from their antioxidant and oestrogen activities. Presence of phenolic compounds, especially phenolic acids and tannins, in a diet cause unfavourable nutritional implications, associated mainly with complex formation with proteins, decrease of their digestibility and limitation of activity of digestive enzymes.

Key words: phenolic compounds, oilseeds, oleaginous fruits, biological-nutritional signification

WPROWADZENIE

Związki fenolowe występują w różnych częściach morfologicznych roślin, obecne są także w nasionach i owocach oleistych [Shahidi, Naczk 2004a, Jeszka i in. 2010]. Charakteryzują się one dużą różnorodnością pod względem struktury, masy cząsteczkowej, własności chemicznych i fizycznych. Właściwości chemiczne, fizyczne, aktywność biologiczna i ich metabolizm zależą od liczby, rodzaju i miejsca położenia podstawników w cząsteczce [Rice-Evans i in. 1997]. Związki fenolowe zaliczane są do naturalnych substancji nieodżywczych pochodzenia roślinnego. Najważniejsze grupy związków fenolowych znajdujące się w nasionach i owocach oleistych to kwasy fenolowe i flawonoidy [Shahidi, Naczk 2004a]. Ich obecność wywiera znaczący wpływ na cechy sensoryczne produktów, nadając im specyficzny cierpki i gorzki smak, a także pogarsza ich barwę. Związki te mogą tworzyć kompleksy z aminokwasami egzogennymi, enzymami i innym białkami, ograniczając w ten sposób wartość żywieniową produktów. Wykazują one także zdolność do tworzenia kompleksów z polisacharydami, witaminami i niektórymi minerałami [Naczk i in. 1998, Wilska-Jeszka 2007]. Wspólną i niezwykle cenną cechą związków fenolowych są ich silne, ale i zróżnicowane właściwości przeciwutleniające. Zależą one od pozycji i ilości grup hydroksylowych, polarności, rozpuszczalności oraz stabilności polifenoli w czasie przerobu [Rice-Evans i in. 1997]. Skuteczność ich działania wynika z aktywności antyoksydacyjnej oraz antyrodnikowej, pożądanej zwłaszcza w inhibicji reaktywnych form tlenu w organizmie człowieka [Sroka, Cisowski 2003, Karamać i in. 2005]. Surowce oleiste mogą być potencjalnym źródłem przeciwutleniaczy fenolowych, służących zapobieganiu oksydacji lipidów żywności, a także, z racji swych cennych właściwości biologicznych, składnikami suplementów diety i żywności funkcjonalnej [Oomah 2003, Murphy 2004, Schmidt, Pokorny

2005].

Celem pracy było omówienie występowania oraz znaczenia biologiczno-żywnościowego związków fenolowych surowców oleistych, tj. nasion i owoców oleistych.

WYSTĘPOWANIE

Główne grupy związków fenolowych występujące w nasionach i owocach oleistych to kwasy fenolowe i flawonoidy. Kwasy fenolowe obecne w surowcach oleistych są pochodnymi kwasu benzoowego i cynamonowego i różnią się pomiędzy sobą miejscem podstawienia grup hydroksylowych i metoksyłowych. Występują one w postaci wolnych kwasów fenolowych, estrów i glikozydów oraz w postaci związanej, jako elementy struktur tanin i lignin. Niektóre z kwasów hydroksycynamonowych występują powszechnie w połączeniach estrowych z kwasami karboksylowymi lub z glukozą, natomiast kwasy hydroksybenzoowe jako glikozydy. Najczęściej spotykanymi kwasami fenolowymi w surowcach oleistych są: trans-ferulowy, trans p-kumarowy, trans-kawowy, p-hydroksybenzoowy, synapinowy, syryngowy, protokatechowy, chlorogenowy i wanilinowy [Shahidi, Naczek 2004b].

Bogate w kwasy fenolowe są nasiona rzepaku, słonecznika i lnu. W nasionach rzepaku 80% spośród nich to formy zestryfikowane, a tylko 16% stanowią wolne kwasy. Dominuje wśród nich kwas synapinowy, stanowiący 73% wolnych kwasów fenolowych i 99% estrów i glikozydów kwasów fenolowych. nierozpuszczalne formy związane występują w niewielkich ilościach, od 38,9 do 105,0 mg/100 g, w przeliczeniu na kwas synapinowy. Zawartość kwasów fenolowych ogółem w nasionach rzepaku wynosi od 1300 do 1800 mg/100 g smb. i występują one przede wszystkim w zarodku [Krygier i in. 1982, Shahidi, Naczek 2004c]. Nasiona słonecznika zawierają przede wszystkim kwas chlorogenowy oraz chinowy i kawowy, odpowiednio w ilościach: 2700, 400 i 200 mg/100 g smb. W niewielkich ilościach występują kwasy: trans-ferulowy, p-hydroksybenzoowy, trans p-kumarowy, syryngowy i wanilinowy [Shahidi, Naczek 2004b]. W nasionach lnu główne kwasy to trans-ferulowy (46%), trans-synapinowy (36%), a ponadto p-kumarowy i trans-kawowy, p-hydroksybenzoowy. Przy zawartości ogółem od 800 do 1000 mg/100 g smb., nieco więcej niż połowę stanowi forma zestryfikowana, resztę głównie forma zeteryfikowana. [Daun i in. 2003]. Stosunkowo duże ilości kwasów fenolowych zawierają niekonwencjonalne surowce oleiste, takie jak nasiona wiesiołka, ogórecznika lekarskiego i żmijowca [Zadernowski i in.

2002, Czaplicki i in. 2011].

Formy spolimeryzowane kwasów fenolowych w postaci tanin skondensowanych znajdują się w większych ilościach w nasionach rzepaku. Stanowią one przede wszystkim składnik łupiny, w ilości od 1,9 do 6,2% smb. Taniny skondensowane mogą występować w postaci rozpuszczalnej lub nierozpuszczalnych kompleksów z białkami lub włóknem [Naczki i in. 1998, Mińkowski 2002].

Flawonoidy stanowią grupę związków polifenolowych, których wspólną cechą jest obecność charakterystycznego układu difenylopropanowego złożonego z dwóch pierścieni benzenowych połączonych łańcuchem triwęglowym lub pierścieniem heterocyklicznym (C₆-C₃-C₆) [Wojdyło 2007]. Flawonoidy różnią się między sobą liczbą i rodzajem podstawników, przy czym różnice między związkami w poszczególnych klasach wynikają zazwyczaj z odmiennej budowy tylko jednego skrajnego pierścienia. Większość flawonoidów zawiera grupy hydroksylowe, z których jedna lub więcej jest zwykle połączona z cząsteczką cukru, tworząc glikozydy. Flawonoidy podzielono na kilka podklas, w obrębie których występuje jeszcze duże zróżnicowanie pod względem budowy i aktywności chemicznej. Ze względu na budowę chemiczną dzieli się je na: flawonole, flawony, flawanony, flawanonole, izoflawony, katechiny, antocyjanidyny i chalkony.

W surowcach oleistych spośród flawonoidów występują przede wszystkim izoflawony oraz lignany. Izoflawony pod względem budowy chemicznej są zbliżone do flawonów, różnią się jednak miejscem przyłączenia grupy fenylowej. Poszczególne izoflawony różnią się pomiędzy sobą rodzajem, ilością oraz miejscem przyłączenia podstawników. W nasionach soi zidentyfikowano 12 różnych form cząsteczkowych izoflawonów. Trzy cząsteczki aglikonów – genisteina, daidzeina i glicyteina – obecne są także w formie β-glukozydów, malonylo-β-glukozydów oraz acetylo-β-glukozydów [Murphy 2004]. Zawartość izoflawonów ogółem w nasionach soi może się wahać w szerokich granicach od 56 do 381 mg/kg. Ilość i skład izoflawonów zmienia się w zależności od typu produktu sojowego. Na przykład fermentowana żywność sojowa charakteryzuje się mocno zróżnicowanym profilem izoflawonów, co jest istotne z punktu widzenia ich przyswajalności i metabolizmu. Tempeh zawiera 6,5-krotnie więcej formy glikonowej i 57% mniej formy glikozydowej niż było w wyjściowym surowcu [Shahidi, Naczki 2004b].

Lignany stanowią kolejną ważną grupę związków fenolowych obecnych w nasionach i owocach oleistych. Omawiana grupa obejmuje naturalne produkty dimeryczne pochodzące z kombinacji dwóch grup fenylopropanoidowych C₆-C₃ przy atomach węgla w pozycji β i β'

[Raffaelli i in. 2002]. Pierścienie aromatyczne cząsteczek wszystkich lignanów roślinnych zawierają grupy hydroksylowe oraz dodatkowo metoksyłowe lub metylenodioksyłowe. Występują one głównie w formie glukozydów, znacznie rzadziej jako aglikony [Saarinen i in. 2002]. Do najważniejszych związków fenolowych tej grupy należą: sezamina, sezaminol, sezamolina, enterodiol, pinorezynol, sekoizolarycyrezynol, enterolakton, matairezynol, schizandryna i schizandrol [Wojdyło 2007]. Nasiona lnu są najbogatszym roślinnym źródłem lignanów, a wśród nich zdecydowanie dominuje sekoizolarycyrezynol, którego zawartość może się znacznie wahać od 28,8 do 369,0 mg/100 g smb. [Meagher, Beecher 2000]. W niewielkich ilościach występują także izolarycyrezynol, pinorezynol i matairezynol [Meagher i in. 1999]. W nasionach sezamu obecne są: sezamin, sezamina (200–500 mg/100 g) i sezamolina (200–300 mg/100 g), a ponadto zidentyfikowano kilka form glukozydu pinorezynolu. Lignany spotykane są także w nasionach słonecznika, maku i dyni [Shahidi, Naczek 2004b].

Na szczególną uwagę, biorąc pod uwagę znaczną różnorodność występujących związków fenolowych, zasługują owoce oliwki. Wśród nich charakterystyczne są sekoiridoidy, występujące tylko w roślinach z rodziny *Oleaceae*, do której należy gatunek *Olea europaea L.*, z obecnością kwasu elenolowego w formie aglikonu bądź w postaci związanej, glikozydowej lub dialdehydowej w ich strukturze cząsteczkowej. Najważniejszym z nich jest oleuropeina, czyli ester hydroksytyrozolu i glukozydu kwasu elenolowego, a także ligstrozyd. Ponadto zawiera proste związki fenolowe, takie jak pochodne kwasu benzoowego – galusowy, p-hydroksybenzoowy, 3-hydroksybenzoowy, wanilinowy, syringowy, genistynowy, 3,4-dihydrobenzoowy, pochodne kwasu cynamonowego, takie jak o-kumarowy, p-kumarowy, kawowy, ferulowy, synapinowy, a także inne kwasy fenolowe i ich pochodne. Kolejne związki to pochodne alkoholu fenyloetylowego – tyrozol i hydroksytyrozol, flawanole – taksifolin, flawony – apigenina i luteolina, lignany – pinorezynol, acetoksypinorezynol oraz hydroksypinorezynol, a także hydroksyzochromany [Bendini i in. 2007, Owen i in. 2000].

Niektóre surowce oleiste zawierają specyficzne związki polifenolowe, tak jak ma to miejsce w przypadku bawełny. Nasiona bawełny zawierają w znacznych ilościach gossypol (0,14–1,30%), składający się z dwóch cząsteczek polihydroksylowego aldehydu aromatycznego, pełniący rolę żółtego barwnika. Występuje on w formie wolnej, łatwej do usunięcia za pomocą rozpuszczalników organicznych, i związanej – w postaci adduktu z białkami [Shahidi, Naczek 2004b].

PRYSWAJALNOŚĆ I ZNACZENIE BIOLOGICZNO-ŻYWIENIOWE

Olbrzymie zróżnicowanie w budowie strukturalnej związków fenolowych powoduje, że brak jest jednolitego stanowiska odnośnie ich wpływu na zdrowie człowieka, a wpływ poszczególnych związków w większości jest niezbadany [Halliwell 2007]. Korzyści zdrowotne wynikające z obecności związków fenolowych w diecie w dużym stopniu zdeterminowane są ich biodostępnością. Najlepiej absorbowane są kwas galusowy i izoflawony, w dalszej kolejności katechiny (flawanole), flawanony i glukozyd kwercetyny, chociaż przebiega ona z różną kinetyką. Najslabiej wchłaniane są proantocyjanidyny i antocyjaniny [Manach i in. 2005]. Pryswajalność kwasów fenolowych zależy od formy (postać wolna lub związana), w jakiej dostają się do przewodu pokarmowego. Formy rozpuszczalne w wodzie są bardziej dostępne i wchłaniane w górnym odcinku przewodu pokarmowego. Formy związane są dostępne w wyniku aktywności enzymów mikroflory jelitowej, co następuje w końcowym odcinku jelita [Chesson i in. 1999]. Jak podają Visioli i in. (2000a), tyrozol i hydroksytyrozol są wchłaniane w 60–80% w zależności od przyjętej dawki. Dobra, ale zróżnicowana jest biodostępność różnych form izoflawonów sojowych (aglikon, forma glukozydowa) zawartych w takich produktach jak Tempeh, teksturowane preparaty sojowe oraz mleko sojowe [Cassidy 2006, Cassidy i in. 2006].

Po spożyciu izoflawonów i lignanów następują skomplikowane przemiany enzymatyczno-metaboliczne w przewodzie pokarmowym, które powodują tworzenie się substancji o strukturze estrogenowej. Glikozydy izoflawonów sojowych oraz ich estry w procesie katalizowanym przez β -glukozydazę ulegają przemianom z form nieaktywnych do aglikonów. Następnie aglikony izoflawonów podlegają odpowiedniej biotransformacji. Lignany prekursorowe z żywności pod wpływem flory bakteryjnej okrężnicy są metabolizowane do właściwych niskocząsteczkowych enterolignanów – enterolaktonu i enterodiolu, wykazujących działanie estrogenowe. Największy stopień konwersji wykazuje larycyrezynol (101%), sekoizolarycyrezynol (72%), matairezynol (62%), diglukozyd pinorezynolu (55%), pozostałe: 7-hydroksymatairezynol, glukozyd syryngorezynolu i glukozyd aktigeniny poniżej 15% [Heinonen i in. 2001, Rowland i in. 1999, Rowland i in. 2003]. Przemianom do enterolignanów podlega także sezamina [Penalvo i in. 2005]. Enterodiol i enterolakton są następnie adsorbowane z jelita i wraz z krwią transportowane do wątroby [Thompson 2003].

Związki fenolowe obecne w nasionach i owocach oleistych wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną w organizmie człowieka, wynikającą głównie z ich właściwości przeciwutleniających i estrogenowych. Kwasy fenolowe odgrywają korzystną rolę w przeciwdziałaniu chorobie niedokrwiennej serca. Dzięki własnościom antyoksydacyjnym chronią frakcję LDL cholesterolu przed oksydacyjną modyfikacją i hamują aterogenezę. Stanowią one grupę roślinnych związków chemoprewencyjnych, pełniących rolę inhibitorów rozwoju niektórych komórek nowotworowych. Wykazują własności przeciwzapalne i antybakteryjne oraz są pomocne w leczeniu cukrzycy [Gawlik-Dziki 2004, Budryn, Nebesny 2006].

Izoflawony oraz lignany, zaliczane do fitoestrogenów, wykazują duże powinowactwo do ludzkich receptorów estrogenów, dzięki czemu mogą one skutecznie konkurować z estrogenami o dostęp do receptorów. Podobnie jak naturalne estrogeny – wiążą się z receptorami estrogenowymi, hamując w ten sposób wydzielanie hormonu powodującego niepożądane skutki u kobiet, zwłaszcza w okresie menopauzy. Spośród nich genisteina z racji budowy chemicznej wykazuje największe powinowactwo do receptora estrogenowego. Fitoestrogeny łagodzą objawy związane z niedoborem estrogenów, ale ich działanie jest o wiele słabsze. Związki te wykazują aktywność estrogenową stanowiącą od 1/500 do 1/1000 aktywności 17- β -estradiolu i przejawiają działanie antagonistyczne w stosunku do tego hormonu [Meagher, Beecher 2000]. Znanych jest szereg nutraceutyków zawierających deklarowane ilości izoflawonów sojowych, w kierunku ich fitoestrogenowego wykorzystania. Badania kliniczne prowadzone na jednym z nich w Akademii Medycznej w Szczecinie potwierdziły, że izoflawony sojowe obniżają częstotliwość i nasilenie objawów menopauzy [Drews, Seremak-Mrozikiewicz 2007]. W znaczący sposób wpływają na poprawę samopoczucia, a ich stosowanie jest bezpieczne dla organizmu. Skutecznie minimalizują też występowanie typowych objawów menopauzy, takich jak uderzenia gorąca, nadmierna potliwość czy zaburzenia snu. Izoflawony sojowe mogą przyczyniać się do ograniczenia ryzyka występowania choroby niedokrwiennej serca, osteoporozy oraz pewnych form raka [Visioli i in. 2000b, Messina i in. 2006b, Messina, Wood 2008]. Wyniki badań wykazują negatywną korelację pomiędzy dużym udziałem w diecie produktów sojowych, będących dobrym źródłem izoflawonów, a zachorowalnością na różne formy raka prostaty [Dalais i in. 2004, Messina i in. 2006a]. Amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków (FDA) w roku 1999 zgodziła się na deklarację zdrowotną, że spożycie dziennie minimum 25 gramów białka sojowego i związanych z nim izoflawonów może być czynnikiem redukującym ryzyko

zachorowania na chorobę wieńcową serca i miażdżycę naczyń krwionośnych. Ich działanie ochronne polega na zapobieganiu utleniania frakcji LDL cholesterolu [US FDA 1999]. W związku z dużym wzrostem popularności żywności sojowej i łatwym dostępem do suplementów izoflawonowych pojawiły się opinie, że przy nadmiernym ich spożyciu istnieje potencjalne ryzyko stymulowania przez obecne w nich izoflawony raka piersi u zdrowych kobiet, a także pogarszania prognoz dla chorych pacjentek. Dane epidemiologiczne tego jednak nie potwierdzają [Messina i in. 2006b, Messina, Wood 2008].

Lignany charakteryzują się szerokim zakresem aktywności biologicznej. Wykazują one działanie przeciwnowotworowe, antywirusowe, hepatoprotekcyjne i inne [Shahidi, Naczek 2004c]. Podobieństwo budowy strukturalnej cząsteczki lignanów do estrogenów sprzyja ich działaniu ochronnemu przed nowotworami estrogenozależnymi, na przykład rakiem piersi [Lee, Xiao 2003]. Diglikozydy sekoizolarycyrezynolu oraz matairezynolu po hydrolizie dają odpowiednie aglikony. Związki te nie wykazują aktywności estrogenowej, natomiast po demetylacji przez mikroflorę jelitową człowieka ulegają przekształceniu do enterodiolu oraz enterolaktonu [Meagher, Beecher 2000]. Wykazano, że dieta bogata w prekursory lignanów może obniżać ryzyko wystąpienia chorób nowotworowych i choroby niedokrwiennej serca w wyniku ochrony LDL przed utlenianiem. Estrogeny mające grupy hydroksylowe związane z pierścieniem aromatycznym chronią frakcje LDL przed utlenianiem, zapobiegając w ten sposób odkładaniu się blaszki miażdżycowej w ściankach tętnic [Shwaery i in. 1997]. Sezamolina hamuje generowanie anionorodnika ponadtlenkowego we krwi [Ide i in. 2003].

Polifenole obecne w owocach oliwki i oleju oliwkowym, który stanowi ważny składnik diety śródziemnomorskiej, odpowiedzialne są za korzyści zdrowotne dotyczące profilaktyki zarówno chorób układu krążenia, jak i nowotworów [Wroniak, Maszewska 2011]. Jednak jak podaje Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (ang. EFSA), brak jest jednoznacznych i wystarczających dowodów, żeby takie deklaracje zdrowotne dotyczące oliwki – owoców, wód odpływowych z ich przerobu, oleju oliwkowego czy ekstraktów z liści – standaryzowanych na zawartość hydroksytyrozolu i jego pochodnych umieszczać na tych produktach [EFSA 2012].

Obecność związków fenolowych wywiera pewne implikacje żywieniowe. Związki fenolowe oraz produkty ich enzymatycznego i nieenzymatycznego utlenienia mogą tworzyć nierozpuszczalne kompleksy z białkami i obniżać wykorzystanie białka pokarmowego. Utlenione polifenole mogą reagować z aminokwasami i białkami i ograniczać aktywność enzymów, takich jak tripsyna, lipaza i α -amylaza. Obniżenie aktywności antyoksydacyjnej

kompleksu polifenole-białko wynika z ich wzajemnej interakcji. W nasionach i owocach oleistych taką aktywność wykazują głównie kwasy fenolowe i taniny. Ma to istotne znaczenie, zwłaszcza w przypadku preparatów białkowych pochodzących z nasion oleistych. Związki fenolowe mogą także tworzyć kompleksy z polisacharydami, na przykład ze skrobią ziemniaczaną. Dotyczy to głównie tanin, których aktywność w tym względzie zależy od ciężaru cząsteczkowego, budowy przestrzennej oraz ich rozpuszczalności w wodzie. Taniny zaliczane są do substancji antyżywniowych [Shahidi, Naczek 2004c, Fraga 2010]. Ze względu na swoje działanie chelatujące wiążą jony metali takich jak Zn, Cu, a zwłaszcza redukują biodostępność Fe pochodzącego ze źródeł roślinnych, ale nie dotyczy to żelaza hemowego [Naczek i in. 1998, Matuschek, Svanberg 2002, Karamać 2009]. Niektóre kwasy fenolowe, zwłaszcza kawowy, poprzez tworzenie kompleksów mogą ograniczać aktywność niektórych witamin rozpuszczalnych w wodzie [Shahidi, Naczek 2004c].

W podsumowaniu można stwierdzić, że związki fenolowe, reprezentowane przede wszystkim przez kwasy fenolowe oraz izoflawony i lignany, są obecne zarówno w nasionach, jak i owocach oleistych, w których występują niekiedy w znaczących ilościach. Z uwagi na swe własności przeciwutleniające są one przedmiotem wielu badań w kierunku ich wyodrębnienia i zastosowania w postaci naturalnych przeciwutleniaczy. Cenne własności fitoestrogenowe izoflawonów i lignanów spowodowały, że są one czynnymi składnikami wielu preparatów farmaceutycznych i suplementów diety, zalecanych zwłaszcza dla kobiet w okresie menopauzy, a sposoby ich izolacji z nasion soi i lnu zostały dokładnie opatentowane. Niektóre ze związków fenolowych obecnych w surowcach oleistych, zwłaszcza taniny, zaliczane są jednakże do substancji antyżywniowych.

PIŚMIENNICTWO

1. Bendini A., Cerretani L., Carrasco-Pancorbo A., Gomez-Caravaca A.M., Segura-Carretero A., Fernandez-Gutierrez A., Lercker G. (2007). Phenolic molecules in virgin olive oils: a survey of their sensory properties, health effects, antioxidant activity and analytical methods. An overview of the last decade. *Molecules*, 12, 1679-1719
2. Budryn G., Nebesny E. (2006). Fenolokwasy – ich właściwości, występowanie w surowcach roślinnych, wchłanianie i przemiany metaboliczne. *Bromat. Chem. Toksykol.*, XXXIX (2), 103-110
3. Cassidy A., Brown J.E., Hawdon A., Faughnan M.S., King L.J., Millward J., Zimmer-Nechemias L., Wolfe B., Setchell K.D.R. (2006). Factors affecting the bioavailability of soy isoflavones in humans after ingestion of physiologically relevant levels from different soy foods. *J. Nutr.*, 136, 45-51

4. Cassidy A. (2006). Factors affecting of the bioavailability of soy isoflavones in humans. *J. AOAC Int.*, 89 (4), 1182-1188
5. Chesson A., Provan G.J., Russel W.R., Scobbie L., Richardson A.J., Stewart C. (1999). Hydrocinnamic acids in the digestive tract of livestock and humans. *J. Sci. Food Agric.*, 79, 373-378
6. Czaplicki S., Zadernowski R., Nowak-Polakowska H. (2011). Związki fenolowe nasion żmijowca zwyczajnego (*Echium vulgare L.*). *Bromat. Chem. Toksykol.*, XLIV (3), 815-821
7. Dalais F.S., Meliala A., Wattanapenpaiboon N., Frydenberg M., Suter D.A.I., Thomson W.K., Wahlqvist M.L. (2004). Effects of a diet rich in phytoestrogens on prostate-specific antigen and sex hormones in men diagnosed with prostate cancer. *Urology*, 64 (3), 510-515
8. Daun J.K., Barthet V.J., Chornick T.L., Duguid S. (2003). Structure, composition, and development of flaxseed. W: *Flaxseed in human nutrition*. (red.) Thompson L.U., Cunnae S.C., AOCS Press, Champaign, Illinois, 1-40
9. Drews K., Seremak-Mrozikiewicz A. (2007). Soyfem – wartościowy składnik terapii objawów okołomenopauzalnych. *Herba Polonica*, 53 (2), 55-57
10. Dunford N.T. (2004). Effects of processing on nutritional and bioactive components of oil and oilseeds. W: *Flaxseed in human nutrition*. (red.) Thompson L.U., Cunnae S.C., AOCS Press, Champaign, Illinois, 25-37
11. EFSA (2012). Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA). Scientific opinion on the substantial of health claim related to polyphenols in olive oils and maintenance of normal blood HDL cholesterol concentration. *EFSA Journal*, 10 (8), 2848, pp. 14
12. Fraga C.G. (red.) (2010). *Plant phenolics and human health: biochemistry, nutrition and pharmacology*. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, USA, pp. 593
13. Gawlik-Dziki U. (2004). Fenolokwasy jako bioaktywne składniki żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (41), 29-40
14. Halliwell B. (2007). Dietary polyphenols: Good, bad, or indifferent for your health?. *Cardiovasc. Res.*, 73 (2), 341-347
15. Heinonen S., Tarja Nurmi T., Liukkonen K., Kaisa Poutanen K., Wähälä K., Takeshi Deyama T., Nishibe S., Adlercreutz H. (2001). In vitro metabolism of plant lignans: new precursors of mammalian lignans enterolactone and enterodiol, *J. Agric. Food Chem.*, 49 (7), 3178-3186
16. Ide T., Kushihiro M., Takahashi Y., Shinohara K., Fukuda N., Sirato-Yasumoto S. (2003). Sesamin, a sesame lignans as a potent serum lipid-lowering food component. *J.A.R.Q.*, 37 (3), 151-158
17. Jeszka M., Flaczyk E., Kobus-Cisowska J., Dziedzic K. (2010). Związki fenolowe – charakterystyka i znaczenie w technologii żywności. *Nauk. Przyr. Technol.*, 4 (2), #19

18. Karamać M., Kosińska A., Pegg R.B. (2005). Comparison of radical-scavenging activities for selected phenolic acids. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 14/55, 165-170
19. Karamać M. (2009). Chelation of Cu(II), Zn(II), and Fe(II) by tannin constituents of selected edible nuts. *Int. J. Mol. Sci.*, 10 (12), 5485-5497
20. Krygier K., Sosulski F.W., Hogge L. (1982). Free, esterified and insoluble phenolic acids. 2. Composition of phenolic acids in rapeseed flour and hulls. *J. Agric. Food Chem.*, 30, 334-336
21. Lee K-H, Xiao Z. (2003). Lignans in treatment of cancer and other diseases. *Phytochem. Rev.*, 2 (3), 341-362
22. Manach C., Williamson G., Morand C., Scalbert A., Rémésy C. (2005). Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies. *Am. J. Clin. Nutr.*, 81 (1 Suppl), 230-242
23. Matuschek E., Svanberg U. (2002). Oxidation of polyphenols and the effect on in vitro iron accessibility in a model food system. *J. Food Sci.*, 67 (1), 420-424
24. Meagher L.P., Beecher G.R., Flanagan V.P., Li B.W. (1999). Isolation and characterization of the lignans, isolariciresinol and pinoresinol, in flaxseed meal. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 3173-3180
25. Meagher L.P., Beecher G.R. (2000). Assessment of data on the lignans content of foods. *J. Food Comp. Anal.*, 13, 935-947
26. Messina M., Kucuk O., Lampe J.W. (2006a). An overview of the health effects of isoflavones with an emphasis on prostate cancer risk and prostate-specific antigen levels. *J. AOAC International.*, 89 (4), 1121-1134
27. Messina M., McCaskill-Stevens W., Lampe J.W. (2006b). Addressing the soy and breast cancer relationship: Review, commentary and workshop proceedings. *J. National Cancer Inst.*, 98, 1275-1284
28. Messina M.J., Wood C.E. (2008). Soy isoflavones, estrogen therapy, and breast cancer risk: Analysis and commentary. *Nutrition J.*, 7:17
29. Mińkowski K. (2002). Influence of dehulling of rape seeds on chemical composition of meal. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 96, 3-10
30. Murphy P.A., Barua K., Hauck C.C. (2002). Solvent extraction selection in analysis of isoflavones in soy foods. *J. Chromatog. B*, 777, 129-138
31. Murphy P.A. (2004). Isoflavones in soybean processing. In: Nutritional enhanced edible oil and oilseed processing. (red.) Dunford N.T. and Dunford H.B. AOCS Press, Champaign, Illinois, 38-70
32. Naczka M., Amarowicz R., Sullivan A., Shahidi F. (1998). Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review. *Food Chem.*, 62 (4), 489-502
33. Oomah B.D. (2003). Processing of flaxseed fiber, oil, protein and lignans fractions. In: Flaxseed in human nutrition (red.) Thompson L.U., Cunnae S.C., AOCS Press, Champaign, Illinois, 363-386

34. Owen R.W., Mier W., Giacosa A., Hull W.E., Spiegelhalder B., Bartsch H. (2000). Phenolic compounds and squalene in olive oils: the concentration and antioxidant potential of total phenols, simple phenols, secoiridoids, lignans and squalene. *Food Chem. Toxicol.*, 38, 647-659
35. Peñalvo J.L., Heinonen S.M., Aura A-M., Adlercreutz H. (2005). Dietary sesamin is converted to enterolactone in humans. *J. Nutr.* 135 (5), 1056-1062
36. Raffaelli B., Hoikkala A., Leppälä E., Wähälä K. (2002). Enterolignans. Review. *J. Chromatogr. B*, 777, 29-43
37. Rice-Evans C.A., Miller J., Paganga G. (1997). Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci.*, 2 (4), 152-159
38. Rowland I., Wiseman H., Sanders T., Adlercreutz H., Bowey E. (1999). Metabolism of oestrogens and phytoestrogens: role of the gut microflora. *Biochem. Soc. Trans.*, 27, 304-308
39. Rowland I., Faughnan M, Hoey L, Wähälä K, Williamson G., Cassidy A. (2003). Bioavailability of phyto-oestrogens. *Br. J. Nutr.*, 89 (Suppl S1) 45-58
40. Saarinen N.M., Smeds A., Mäkelä S.I., Ämmälä J., Hakala K., Pihlava J-M., Ryhänen E-L., Sjöholm R., Santti R. (2002). Structural determinants of plant lignans for the formation of enterolactone in vivo. *J. Chromatogr. B*, 777, 311-319
41. Schmidt S., Pokorny J. (2005). Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids – a review. *Czech J. Food Sci.*, 23 (3), 98-102
42. Shahidi F., Naczki M. (2004a). Biosynthesis, classification, and nomenclature of phenolics in food and nutraceuticals. W: *Phenolics in food and nutraceuticals.* (red.) Shahidi F., Naczki M., CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C., 1-16
43. Shahidi F., Naczki M. (2004b). Phenolic compounds of major oilseeds and plant oils. In: *Phenolics in food and nutraceuticals.* (red.) Shahidi F., Naczki M., CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C. 84-131
44. Shahidi F., Naczki M. (2004c). Nutritional and pharmacological effects of food phenolics. W: *Phenolics in food and nutraceuticals.* (red.) Shahidi F., Naczki M., CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C. 327-389
45. Shwaery G.T., Vita J.A., Keaney J.F. (1997). Antioxidant protection of LDL by physiological concentrations of 17 β -estradiol. Requirement for estradiol modification. *Circulation*, 95, 1378-1385
46. Sroka Z., Cisowski W. (2003). Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids. *Food Chem. Toxicol.*, 41, 753-758
47. Thompson L.U. (2003). Analysis and bioavailability of lignans. W: *Flaxseed in human nutrition.* (red.) Thompson L.U., Cunnae S.C., AOCS Press, Champaign, Illinois, 25-37
48. US FDA (1999). FDA Talk Paper: FDA approves new health claim for soy protein and coronary heart disease. Rockville, Md: National Press Office; October 20, Talk Paper T 99-48

49. Visioli F., Galli C., Bornet F., Mattei A., Patelli R., Galli G., Caruso D. (2000a) Olive oil phenolics are dose-dependently absorbed in humans. *FEBS Lett.*, 468 (2-3) 159-160
50. Visioli F., Borsani L., Galli C. (2000b). Diet and prevention of coronary heart disease: the potential role of phytochemicals. *Cardiovasc. Res.*, 47, 419-425
51. Wilska-Jeszka J. (2007). Polifenole, glukozytolany i inne związki prozdrowotne i antyżywniowe. W: *Chemia żywności. T. I. Składniki żywności.* Red. Z.E. Sikorski. WNT, Warszawa, 203-219
52. Wojdyło A. (2007). Charakterystyka chemiczna związków fenolowych. W: *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne.* Red. W. Grajek, WNT, Warszawa, 141-151
53. Wroniak M., Maszewska M. (2011). Oliwa z oliwek w diecie śródziemnomorskiej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 5 (78), 26-36
54. Zadernowski R., Naczek M., Nowak-Polakowska H. (2002). Phenolic acids of borage (*Borage officinalis L.*) and evening primrose (*Oenothera biennis L.*). *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (4), 335-338