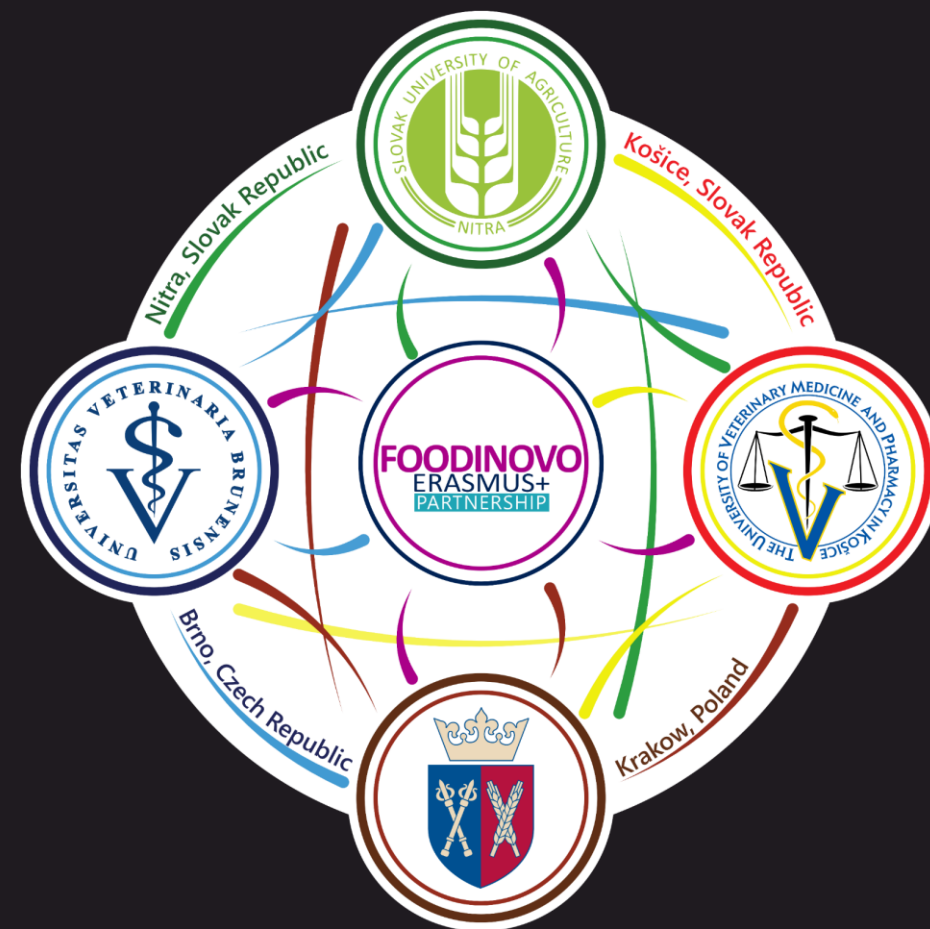


POLYFENOLY Z POTRAVÍN

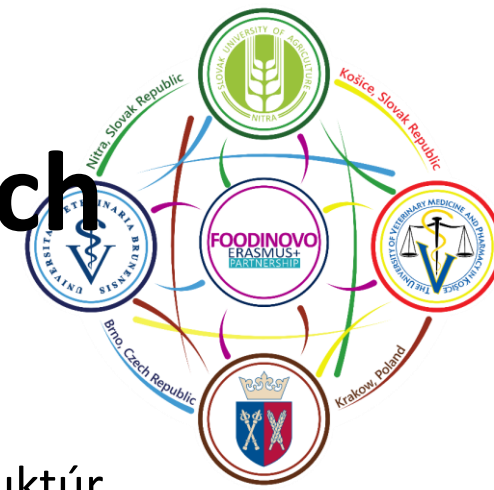
Charakteristika a zdroje potravy



Co-funded by the
Erasmus+ Programme
of the European Union



Polyfenoly - primárna úloha v rastlinách



- Polyfenoly sú dôležité sekundárne metabolity rastlín.
- Doteraz bolo v rastlinách nájdených a opísaných približne 8000 polyfenolických štruktúr.
- **Hlavné funkcie polyfenolov v rastlinách:**
 - dodávanie farby kvetom a plodom (najmä antokyanínmi) → priťahuje hmyz potrebný na opeľovanie alebo živočíchy, ktoré prispievajú k distribúcii plodov a semien v nich obsiahnutých
 - dodávajú ovociu a zelenine trpkú chuť (adstringentné polyfenoly spôsobujú nepríjemný sensorický vnem),
 - chránia rastlinné pletivá pred bylinožravcami a vďaka svojej antimikrobiálnej aktivite obmedzujú šírenie patogénov v rastlinách

Ďalšie funkcie zahŕňajú prenos energie, určovanie pohlavia, reguláciu rastových faktorov, fotosyntézu a morfogénézu, ochranu rastlín pred inými abiotickými stresormi, ako je UV žiarenie, chlad, teplo alebo zasolenie.



Polyfenoly ako antioxidanty

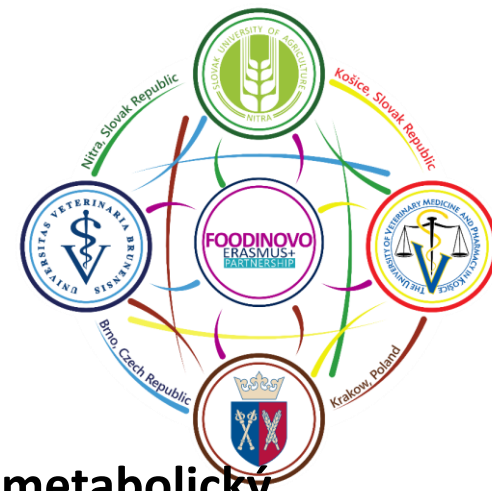


Polyfenoly, ktoré majú početné funkčné skupiny, dvojité väzby a aromatické kruhy, majú ideálnu štruktúru na to, aby pôsobili ako účinné antioxidanty. Preto polyfenoly:

- **vychytávať** už vzniknuté **voľné radikály**, ako je hydroxylový radikál ($\cdot\text{OH}$) alebo radikál superoxidového aniónu ($\text{O}_2^{\cdot-}$), **ako aj zhasť reaktívne druhy kyslíka**, ako je peroxid vodíka (H_2O_2) alebo singletový kyslík (O^1_2), odovzdaním jedného elektrónu /SET/ alebo prenosom atómu vodíka /HAT/;
- môže **zabrániť iniciácii a prerušeniu** ešte nezačatých **radikálových reakcií**, ako je peroxidácia lipidov, oxidácia proteínov a cukrov a oxidačné poškodenie nukleových kyselín;
- sú schopné **chelátovať ióny prechodných kovov (napr. Fe a Cu)**, čím **zabraňujú** tvorbe voľných radikálov vo Fentonovej a Haberovej-Weissovej reakcii;
- fungujú ako koantioxidanty, a tak sa podieľajú na **regenerácii** esenciálnych vitamínov;
- sa podieľajú na regulácii mnohých signálnych dráh zodpovedných okrem iného za energetický metabolismus, adipogenézu, antioxidantné a protizápalové reakcie v bunkách.



Polyfenoly v prevencii chorôb

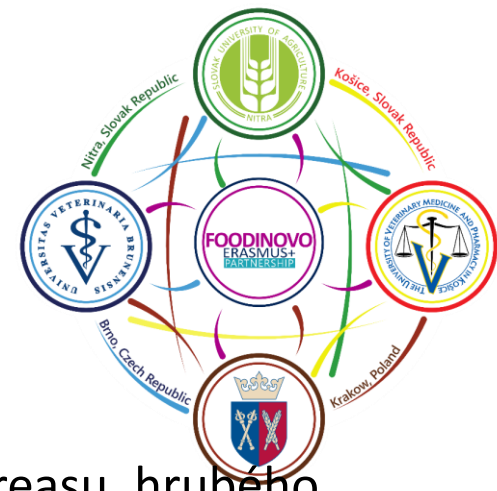


Polyfenoly môžu tiež:

- **predchádzať alebo zmierňovať príznaky rôznych metabolických ochorení, ako sú: metabolický syndróm** (ktorý zahŕňa diabetes mellitus 2. typu, centrálnu a abdominálnu obezitu, systémovú hypertenziu, aterogénnu dyslipidémiu), ako aj **kardiovaskulárne ochorenia** (napr. ateroskleróza, infarkt myokardu, srdcové zlyhanie, mozgová príhoda);
- **inhibujú oxidáciu LDL** a zvyšujú hladinu HDL, čím zlepšujú funkciu endotelu;
- **znižujú krvný tlak**;
- **zlepšuje homeostázu glukózy**; uvoľňuje kontrakciu hladkého svalstva, zvyšuje aktivitu endotelovej syntázy oxidu dusnatého, znižuje zápal ciev, inhibuje aktivitu renínu a pôsobí proti oxidačnému stresu ciev;
- majú **priaznivé účinky na systémové a neurodegeneratívne ochorenia**, amyloidové ochorenia, najmä Alzheimerovu a Parkinsonovu chorobu, ako aj na kognitívne funkcie;



Polyfenoly v prevencii chorôb



- pôsobia ako **protirakovinové látky**:
- zabraňujú vzniku rôznych druhov rakoviny (napr. rakovina vaječníkov, prsníka, pankreasu, hrubého čreva, pažeráka, pečene, pľúc, obličiek), najmä **inhibíciou rastu** alebo **stimuláciou apoptózy v rôznych rakovinových bunkách**, antioxidačnou/prooxidačnou aktivitou, inhibíciou špecifických proteínkináz a iných enzýmov a následnými zmenami v bunkovej signalizácii, estrogénnou/antiestrogénnou aktivitou, antiproliferáciou, indukciou detoxikačných enzýmov, reguláciou imunitného systému hostiteľa, protizápalovou aktivitou;
- **inhibovať angiogénu**;
- niektoré polyfenoly (napr. kvercetín, kaempferol, kurkumín, resveratrol, EGCG) **znižujú expresiu históndeacetyláz**; to znamená, že tieto zlúčeniny pôsobia protirakovinovo obnovením epigenetických zmien v rakovinových bunkách a metyláciou DNA a modifikáciou histónov, čo môže zabrániť premene normálnych buniek na nádory;



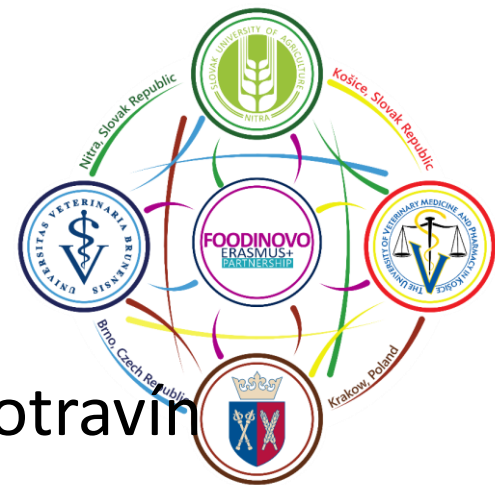
Polyfenoly v prevencii chorôb



- **zmierňujú nežiaduce príznaky menopauzy** (napr. sójové izoflavóny, ako je daidzeín a genisteín)
- **majú bakteriostatický alebo baktericídny účinok** proti rôznym patogénom, napr. *Helicobacter pylori*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Streptococcus mutans*, *S. aureus*, *Salmonella enteritidis*, *Vibrio cholerae*, *Klebsiella pneumoniae*, *Yersinia enterocolitica*, *Listeria monocytogenes*, *Candida albicans*, *Bacteroides fragilis*, *Clostridium perfringens* a *Clostridium difficile*;
- **stimuluje rast prospešných baktérií**, zvyšuje rast *Akkermansia muciniphila* *Lactobacillus* a *Bifidobacterium*;



Polyfenoly - zdroje



V ľudskej strave sa polyfenoly získavajú najmä z rastlinných potravín ako je ovocie a zelenina.

Medzi **najbohatšie potravinové zdroje** polyfenolov patria:

- korenie a sušené bylinky (napr. klinčeky, mäta pieporná, aníz, oregano, rozmarín),
- kakao,
- tmavé bobule,
- niektoré semená a orechy (napr. ľanové semená, sója, gaštan, lieskové orechy),
- niektoré druhy zeleniny (napr. čierna žltáčka, hlávky artičokov, červená čakanka).



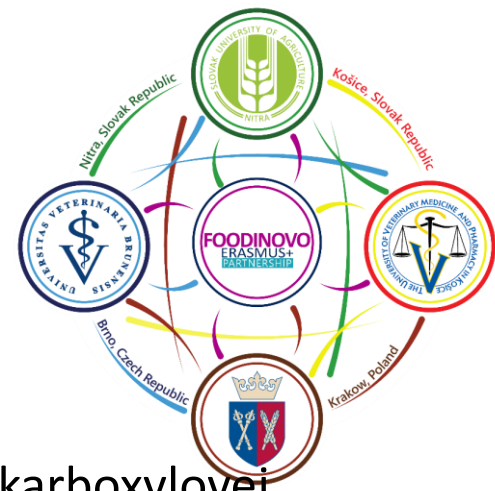
Polyfenoly - klasifikácia

Polyfenoly sú veľkou skupinou neenzýmových antioxidantov, medzi ktoré patria:

- fenolové kyseliny,
- flavonoidy (patria sem flavonoly, flavanóny, flavanoly, flavóny, antokyány a izoflavóny),
- triesloviny,
- lignany,
- stilbens,
- kumaríny.

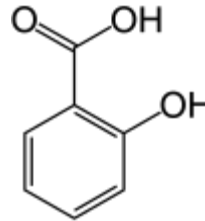


Fenolové kyseliny



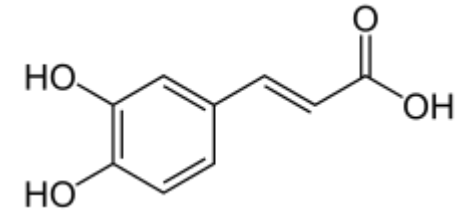
Rozlišujú sa dve podtriedy fenolových kyselín:

1) **hydroxybenzoové kyseliny**, obsahujú fenolový kruh a organickú funkciu kyseliny karboxylovej (skelet C6-C1), napr. **kyselina salicylová**



kyselina salicylová

kyselina kávová



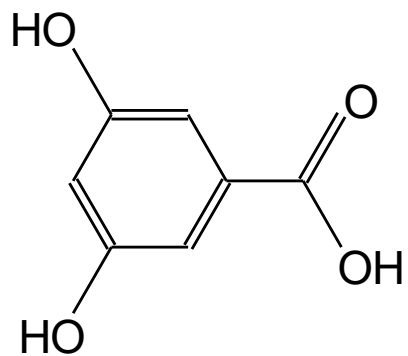
2) **hydroxycinámové kyseliny**, aromatické kyseliny alebo fenylypropanoidy so skeletom C6-C3, napr. **kyselina kávová**.

- Antioxidačná aktivita fenolových kyselín a ich esterov **závisí od počtu hydroxylových skupín v ich lokalizácii (môže byť zvýšená sférickým účinkom)**.
- Schopnosť karboxylovej skupiny odoberať elektrón má nepriaznivý vplyv na donorské vlastnosti hydroxybenzoátu, preto **sú deriváty kyseliny škoricovej oveľa účinnejšie antioxidanty ako deriváty kyseliny benzoovej**.

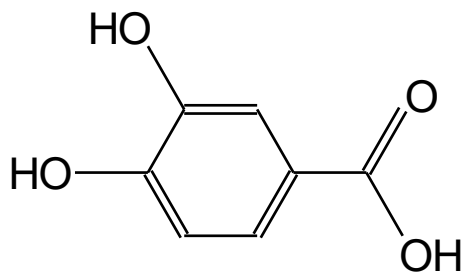
Kyseliny hydroxybenzoové



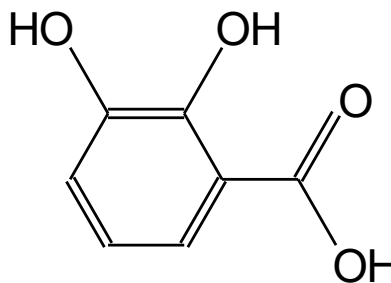
- U orto- a para-monohydroxyderivátov kyseliny benzoovej sa na rozdiel od meta-derivátov nezistila **žiadna antioxidačná aktivita**. Súvisí to so schopnosťou odoberať elektróny jedinou karboxylovou skupinou, ktorá ovplyvňuje orto- a para- polohu.
- **Dihydroxyderiváty vykazujú antioxidačné vlastnosti v závislosti od polohy OH skupín v kruhu**, napríklad kyselina 3,5-dihydroxybenzoová má dvakrát väčšiu antioxidačnú kapacitu ako kyselina 2,3-dihydroxybenzoová a kyselina 3,4-dihydroxybenzoová (kyselina protokatechová)



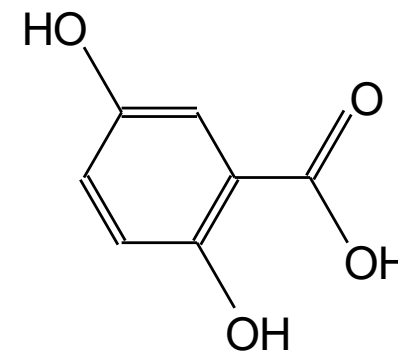
kyselina 3,5-
dihydroxybenzoová



kyselina protokatechová



kyselina 2,3-
dihydroxybenzoová

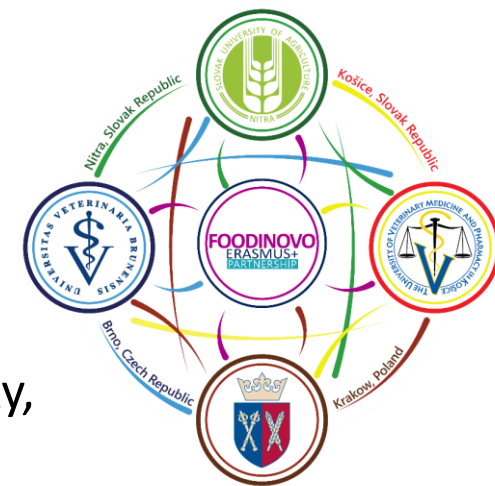


kyselina gentisová



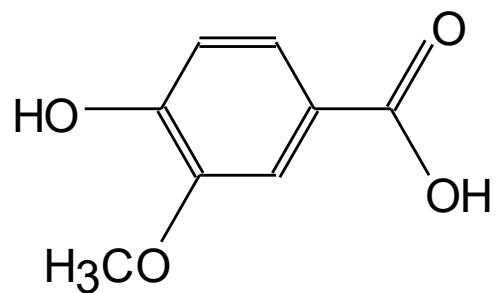
Kyseliny hydroxybenzoové

- Obsah kyseliny hydroxybenzoovej v jedlých rastlinách je vo všeobecnosti veľmi nízky, pričom niektorých červených plodov (jahody, maliny a černice) a cibule



Potraviny	Celkový obsah kyseliny hydroxybenzoovej (mg na 100 g čerstvej hmotnosti)
Blackberry	8-27
Čierne ríbezle	4-12
Maliny	6-10
Jahoda	2-8

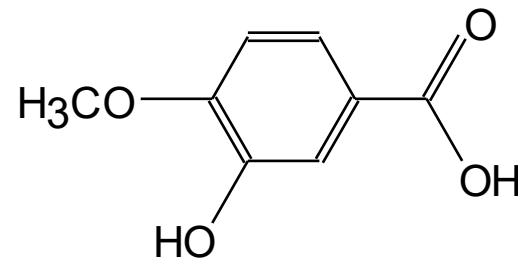
Kyseliny hydroxybenzoové



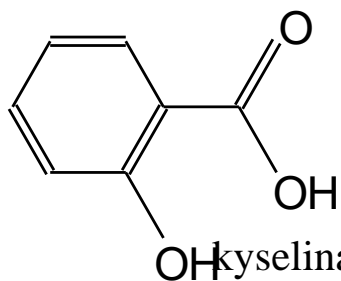
4-hydroxy-3-metoxybenzaldehyd
(vanilín)



Hlavná zložka extraktu z vanilkových luskov.



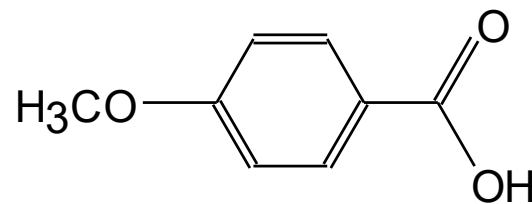
3-hydroxy-4-metoxybenzaldehyd
(izovanilín)



kyselina salicylová



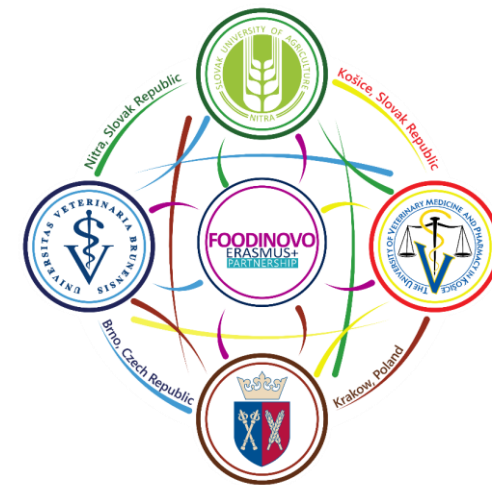
prvýkrát získaný z kôry vrby (latinsky *Salix*, odtiaľ názov), prekursor aspirínu (kyselina acetylsalicylová)



kyselina 4-metoxybenzoová
(kyselina p-anisová)

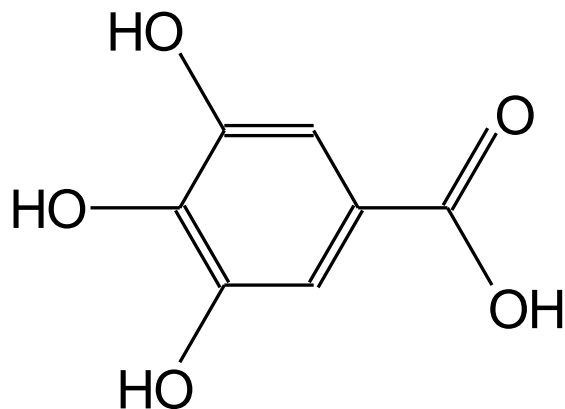


Nachádza sa v esenciálnych olejoch získaných z anízu hviezdnicového



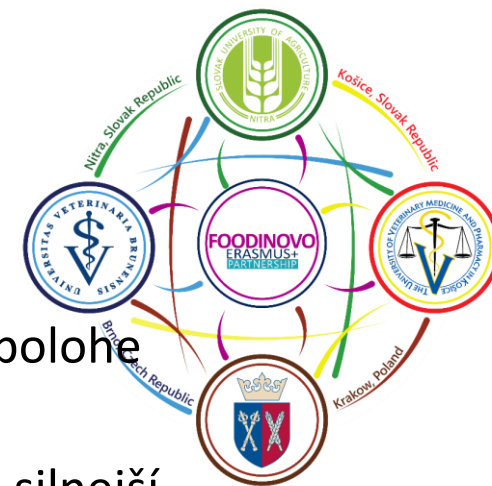
Kyseliny hydroxybenzoové

- Veľmi silným antioxidantom je **kyselina galová**, ktorá má tri hydroxylové skupiny v polohe 3,4,5.
- Je potrebné zdôrazniť, že esterifikácia karboxylovej skupiny znižuje jej aktivitu. Ešte silnejší účinok má nahradenie skupín 3-OH a 5-OH metoxy substituentmi



kyselina 3,4,5-
trihydroxybenzoová
(kyselina galová)

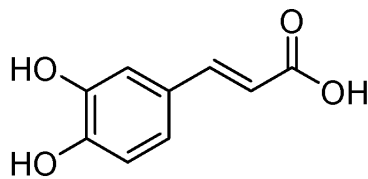
nachádza sa v orechoch, sumachu,
vilíne, čajových listoch, dubovej
kôre a iných rastlinách



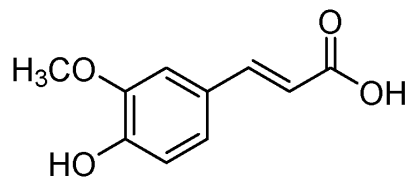
Hydroxycinámové kyseliny



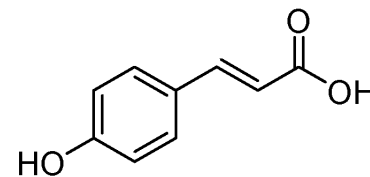
- Patria medzi rastlinné fenyylpropanoidy, ktoré sú v prírode oveľa bežnejšie.
- Medzi najdôležitejšie v tejto skupine patria štyri kyseliny: **kávová, p-kumarová, ferulová a sinapová**, ktoré vznikajú v cykle kyseliny šikimovej.
- Tieto zlúčeniny sa zriedkavo nachádzajú vo voľnej forme, zvyčajne vo forme **glykozylderivátov** alebo **esterov s kyselinou chinovou, šikimovou a vínnou**.
- Hydroxykinámové kyseliny sa hojne vyskytujú v ovocí, zelenine, obilninách a semenách ovocia.



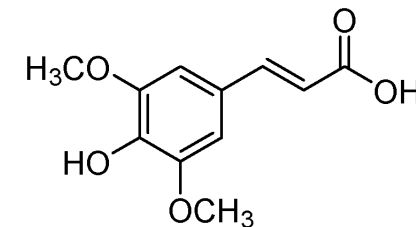
Caffeic acid



Ferulic acid



p-Coumaric acid



Sinapic acid

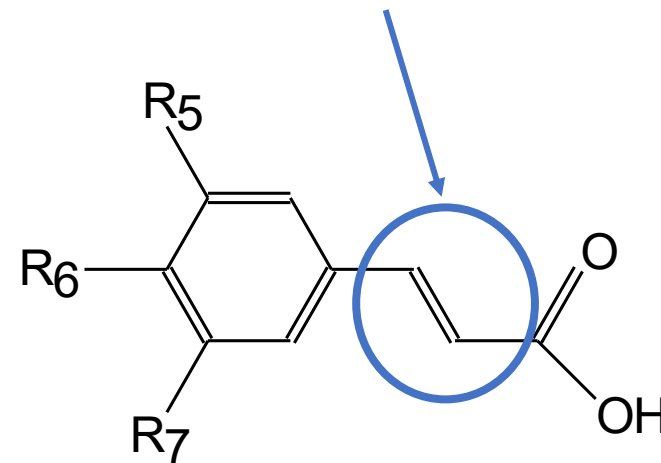
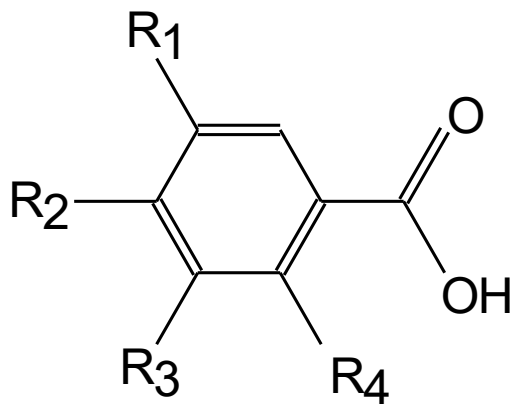


Hydroxycinámové kyseliny

- Zavedenie etylénovej skupiny (-CH=CH-) medzi fenylový kruh a karboxylovou skupinou **výrazne posilňuje** antioxidačné **vlastnosti** molekuly, okrem iného vďaka väčšej schopnosti darovať vodík a stabilizáciou vznikajúceho radikálu



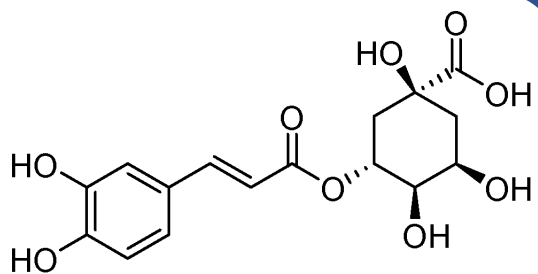
etylénová skupina (-CH=CH-)



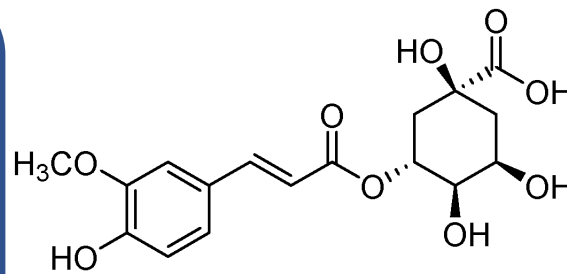
Estery hydroxycinámových kyselín



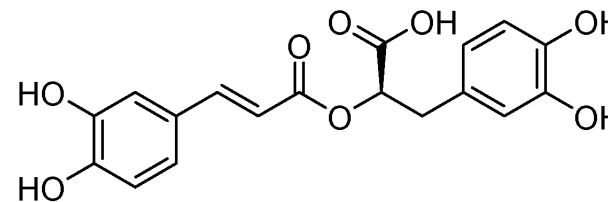
Esters of main HCAs



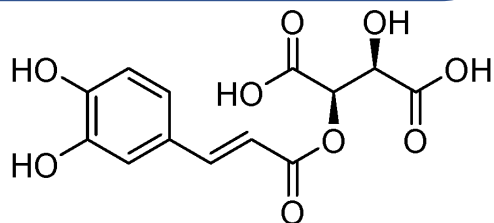
5-O-Caffeoylquinic acid
(kyselina chlorogenová)



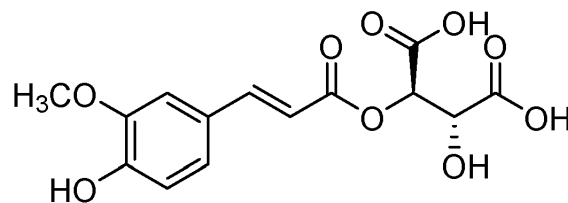
5-O-Feruloylquinic acid



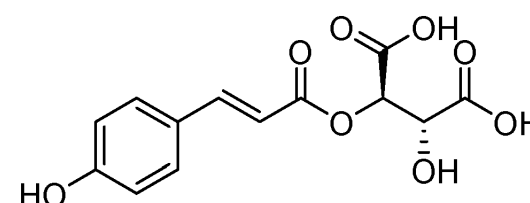
Rosmarinic acid



Caftaric acid



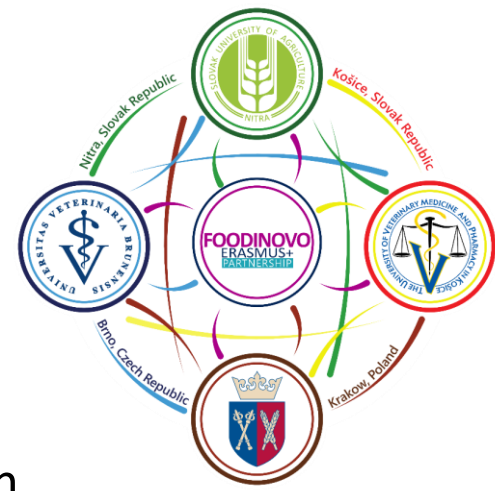
Fertaric acid



Coutaric acid

Kyselina chlorogenová

- Hojne sa vyskytuje v yerba maté, zelených listoch a plodoch kávovníka (surové zrno má 60 000 mg/kg; kávový nálev - 500 mg/dm³), hlohu, artičokoch, žihľave, čučoriedkach, surových zemiakoch a v menšom množstve okrem iného v brečtane obyčajnom, slivkách, čerešniach, jablkách, broskyniach, marhuliach



Kyselina elagová

- Kyselina elagová** - najvyššie množstvo sa nachádza v surových gaštanoch, vlašských orechoch, pomarančoch, mrkváčoch, malinách, jahodách, ako aj v niektorých destilovaných nápojoch (koňak, dubové červené víno)



Strawberry



Black raspberry



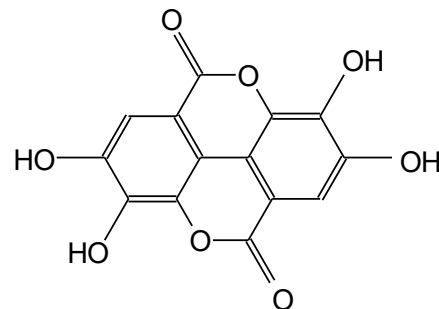
Walnut



Cloudberry



Chestnut



Pomegranate juice



Red raspberry



Muscadine grape

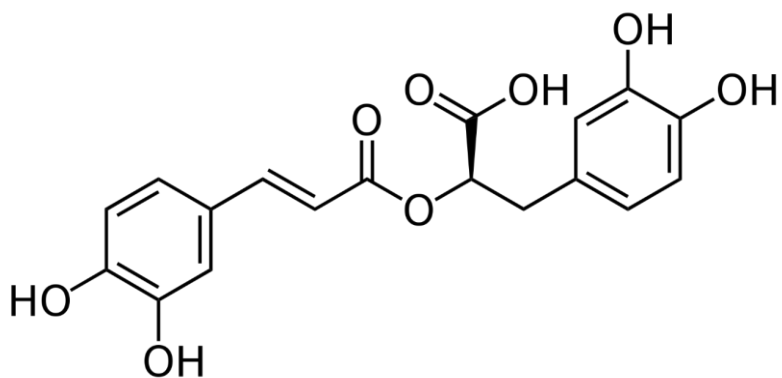


Blackberry

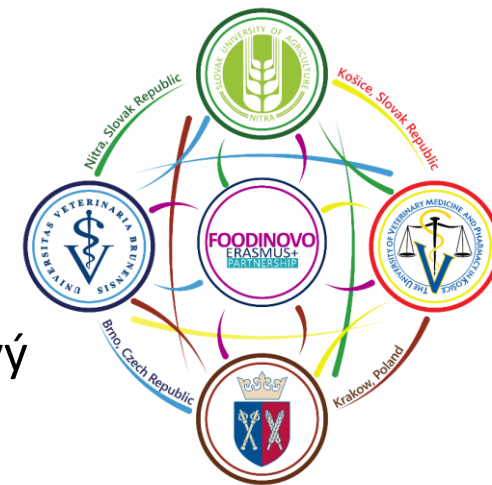
Zdroj stravy	Kyselina elagová (mg/100g čerstvej hmotnosti)
Ostružiny	150
Šťava z granátového jablka	811.1
Koňak	31-55
Mraky	315.1
Granátové jablko	269.9
Maliny	270
Ruža šíповá	109.6
Jahody	77.6
Vlašské orechy	59
Žlté maliny	1900

Depsidy - estery fenolových kyselín

- **Kyselina rozmarínová** - je ester kyseliny kávovej, pričom tyrozín poskytuje ďalší fenolový kruh prostredníctvom kyseliny dihydroxyfenylmliečnej, polyfenolu, ktorý sa nachádza v mnohých kulinárskych bylinkách vrátane rozmarínu, perily, šalvie, mäty a bazalky.

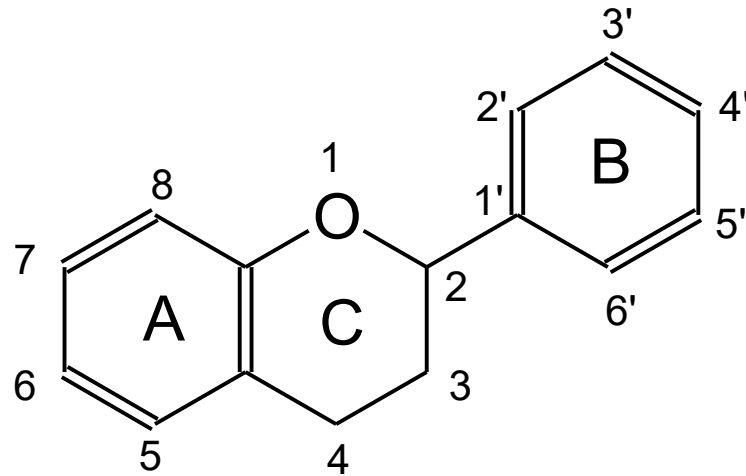


Má protirakovinové a antioxidačné vlastnosti, stabilizuje biologické membrány, chráni pred škodlivými účinkami UV žiarenia a reaktívnych foriem kyslíka vrátane voľných radikálov, má protizápalové, antiproliferačné, antibakteriálne, antivírusové, antihormonálne a pravdepodobne aj sedatívne účinky na centrálny nervový systém. Má tiež mierne antialergické vlastnosti a imunomodulačnú aktivitu; stimuluje produkciu prostaglandínu E2 a znižuje syntézu leukotriénov B4 v ľudských polymorfonukleárnych leukocytoch

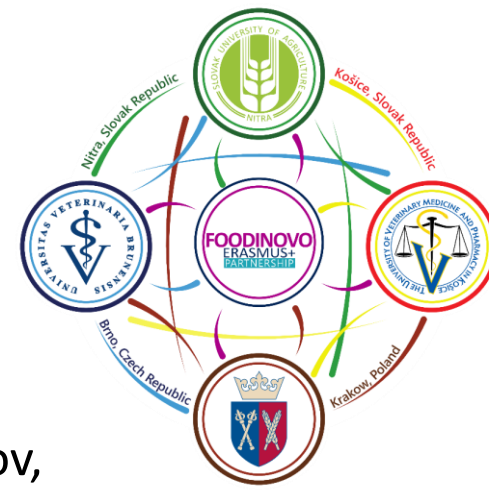


Flavonoidy

Rozsiahla skupina zlúčenín charakterizovaná prítomnosťou difenylpropánového systému v molekule, ktorý pozostáva z dvoch benzénových kruhov, ktoré sú spojené trojuhlíkatým reťazcom alebo heterocyklickým kruhom (C6-C3-C6).

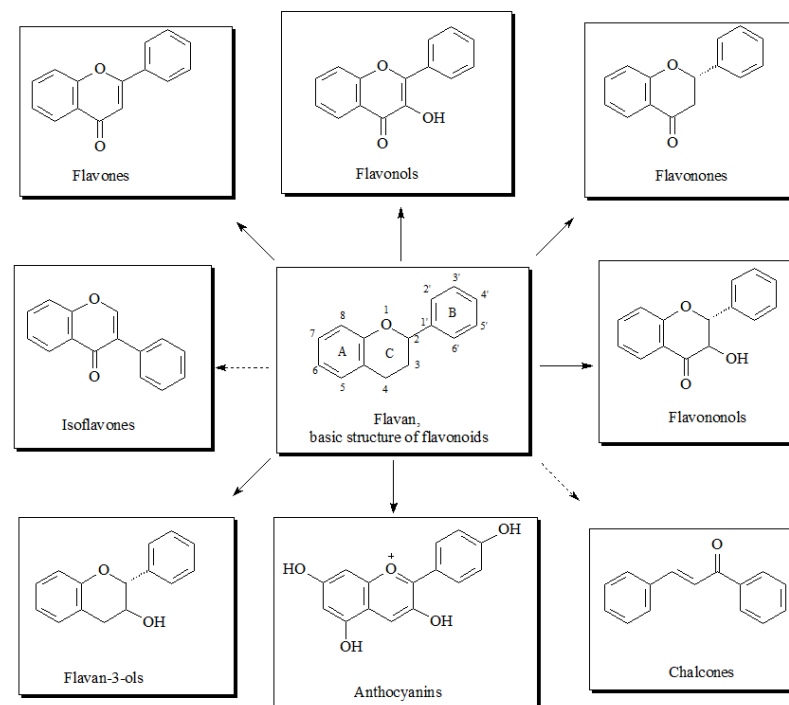


Štruktúra a stanovenie uhlíkov v základnom skelete flavónu



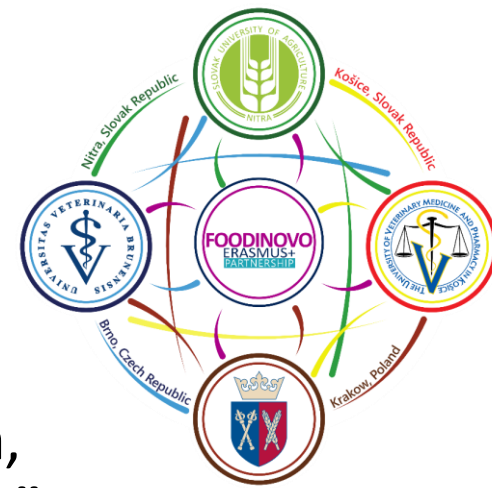
Flavonoidy

- Rozlišuje sa niekoľko podtried flavonoidov. V rámci nich existuje **veľké množstvo rozmanitosti z hľadiska štruktúry aj výslednej antioxidačnej aktivity**.
- Flavonoidy zahŕňajú:
 - flavans,
 - flavóny,
 - flavonoly,
 - flavan-3-oly (katechíny a proantokyanidíny),
 - flavanóny,
 - antokyány,
 - izoflavóny,
 - chalkóny ako medziprodukt

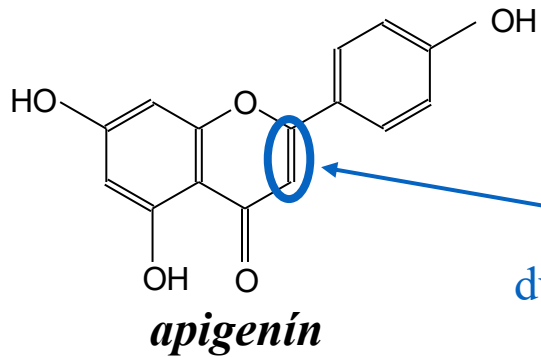


Flavones

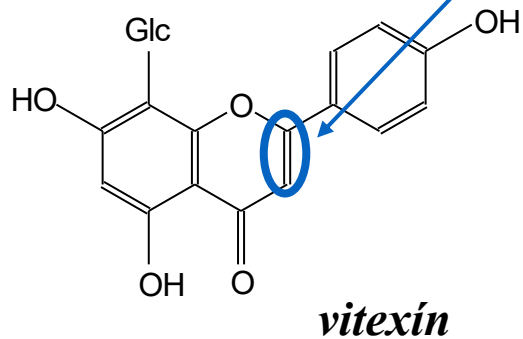
- Chrbtica flavónu obsahuje **dvojitú väzbu medzi C2 a C3**.
- **Hlavnými predstaviteľmi** tejto skupiny sú **glykozidy apigenín a luteolín**, a ich hojným zdrojom je **petržlen a zeler**, ako aj niektoré **obilniny**, najmä **proso a pšenica**.
- Flavóny sa vyznačujú **plochou kruhovou štruktúrou**, **žltou farbou**, ktorá sa prehĺbuje so zvyšujúcim sa počtom hydroxylových skupín v molekule, **slabou rozpustnosťou vo vode**, ale **dobrou rozpustnosťou v alkalických roztokoch a v alkohole**.



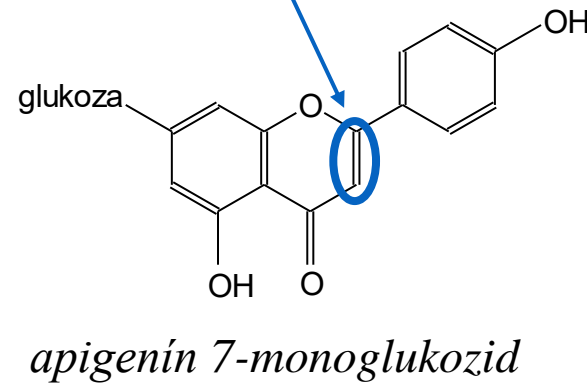
Flavóny - apigenín



dvojitá väzba medzi C2 a C3



(apigenín 8-C-glukozid)



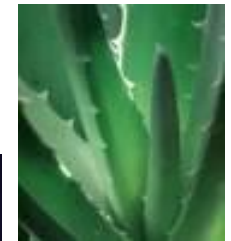
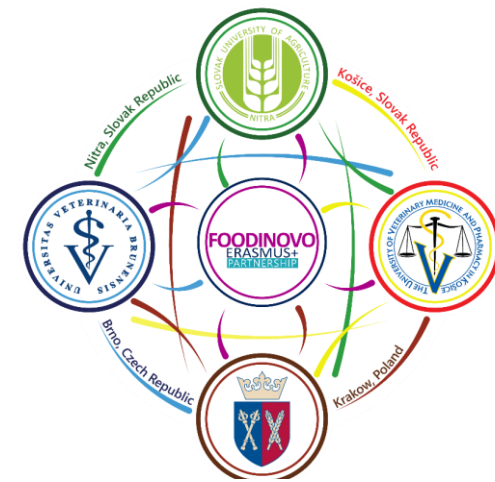
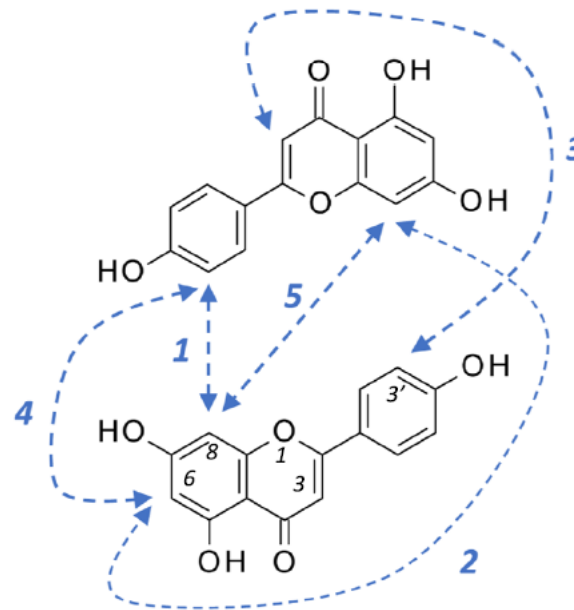
Apigenín - bioflavonoid pochádzajúci z **grapefruitu**, ale vyskytuje sa aj v iných druhoch ovocia a v harmančeku. Pôsobí proti angiogenéze, posilňuje cievy, má protizápalové, antioxidantné a antiradikálové vlastnosti, znižuje hladinu cholesterolu, absorbuje UV žiarenie.



Biflavonoidy - diméry apigenínu

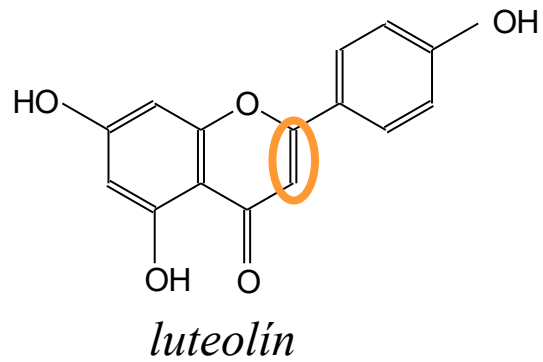
Deriváty apigenínu sú rôznych typov. Biflavonoidy typu C-C sú:

- 1) C3' - C8 **amentoflavónový** typ
- 2) C6 - C8'' typ **agathisflavónu**
- 3) C3 - C3'' **Taiwanský** typ
- 4) C3' - C6'' **robustaflavónový** typ
- 5) C8 - C8 typ **kupressuflavónu**

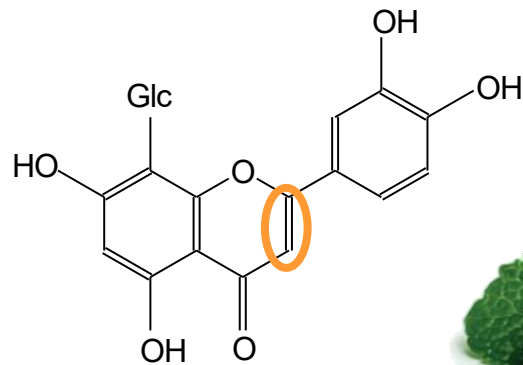


Zistený vo veľkých množstvách v kôre rôznych druhov vrby, ginka alebo aloe

Flavóny - luteolín



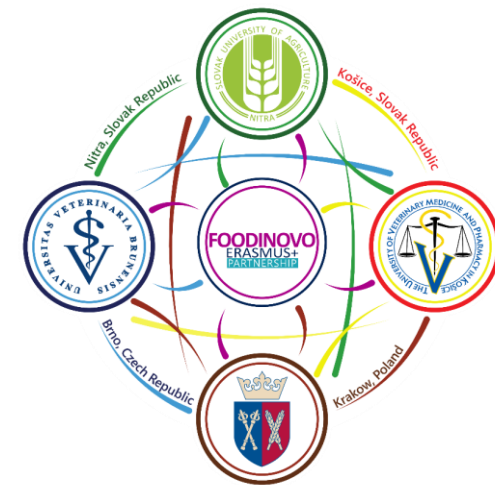
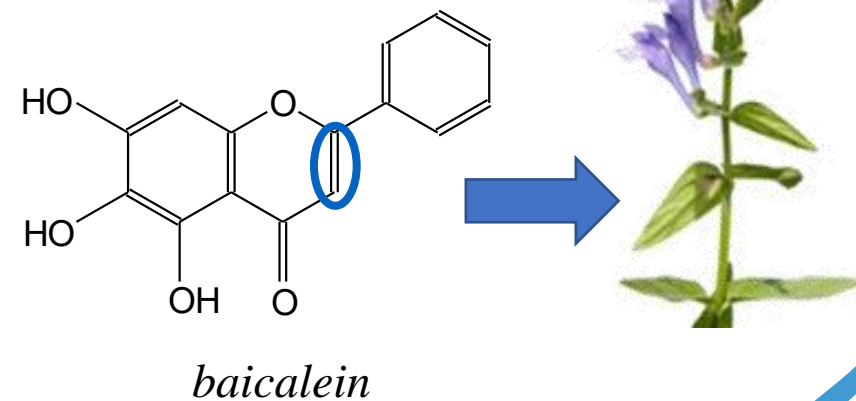
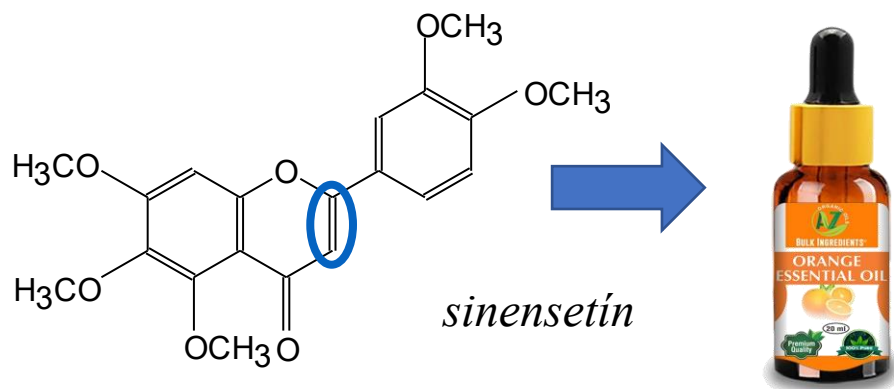
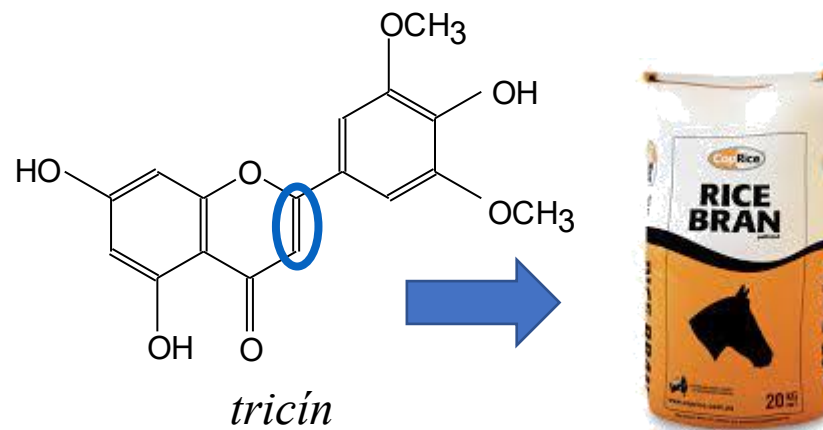
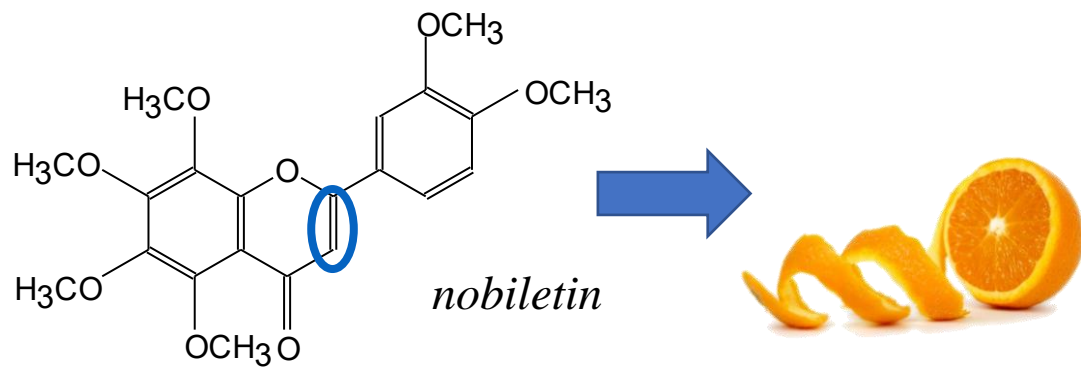
Luteolín sa nachádza v petržlenovej vňati, tymiáne, zeleri, bazalke, mäte a artičokoch.



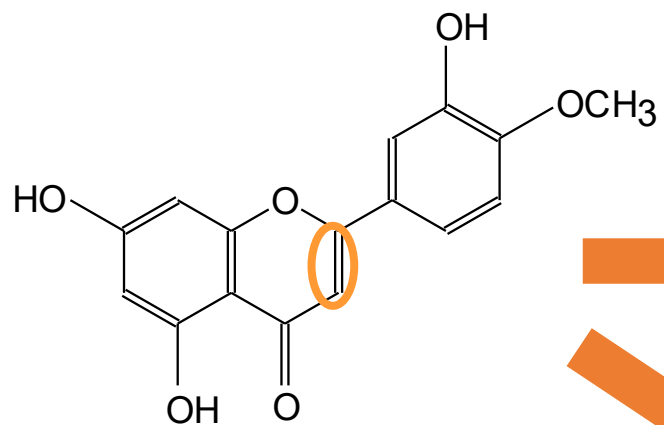
orientin
(*luteolín 8-C-glukozid*)



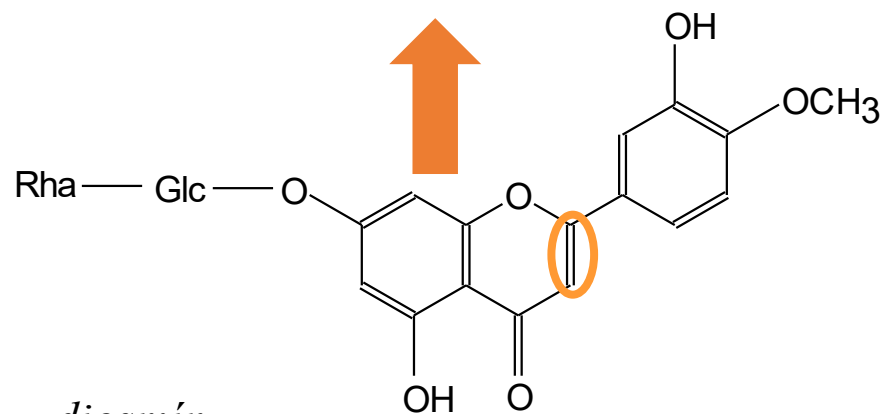
Ostatné flavóny



Ostatné flavóny



diosmetin



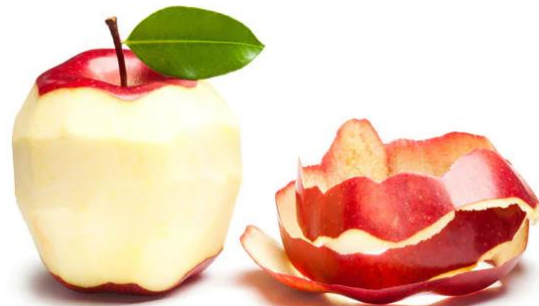
diosmín
(*diosmetín 7-O-rutinosid*)



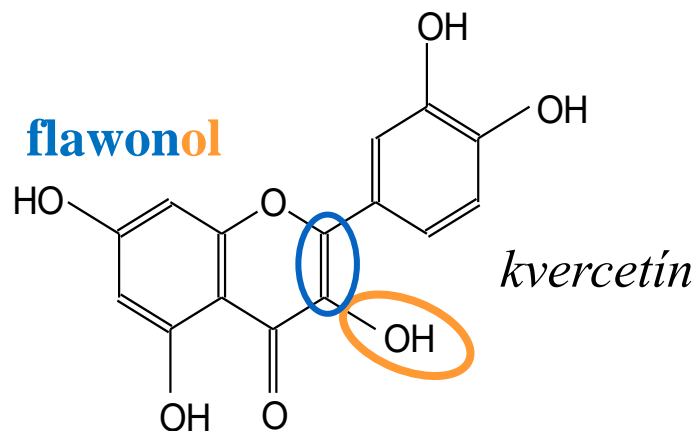
Flavonoles



- Od flavónov sa líšia **prítomnosťou OH skupiny na uhlíku C3**.
- Sú to najbežnejšie flavonoidy nachádzajúce sa v potravinách, ktoré reprezentujú najmä **kaempferol** a **kvercetín**, a presnejšie ich **glykozylové deriváty**.
- Keďže syntéza flavonolov závisí od svetla, hromadia sa najmä vo **vonkajších častiach listových tkanív a v šupke plodov**.
- Bohatým zdrojom flavonolov je **cibuľa, jablčná kôra, brokolica a čaj**.



Flavonoly - kvercetin



Zdroj stravy	Kvercetin [mg/100g]
Chilli papričky	32.6
Kale	22.6
Brokolica	13.7
Špenát	27.2
Cibuľa	45.0
Brusnice	25.0
Oregano	42.0
Feniklové listy	46.8
Kôpor	79.0



Hladina kvercetínu v bobuliach



čučoriedka
európska
(158 mg/kg)



Bрусnice
(83 - 121 mg/kg)



Aronia
(89 mg/kg)



Rowan
(63 mg/kg)



Crowberry
(53-56 mg/kg)



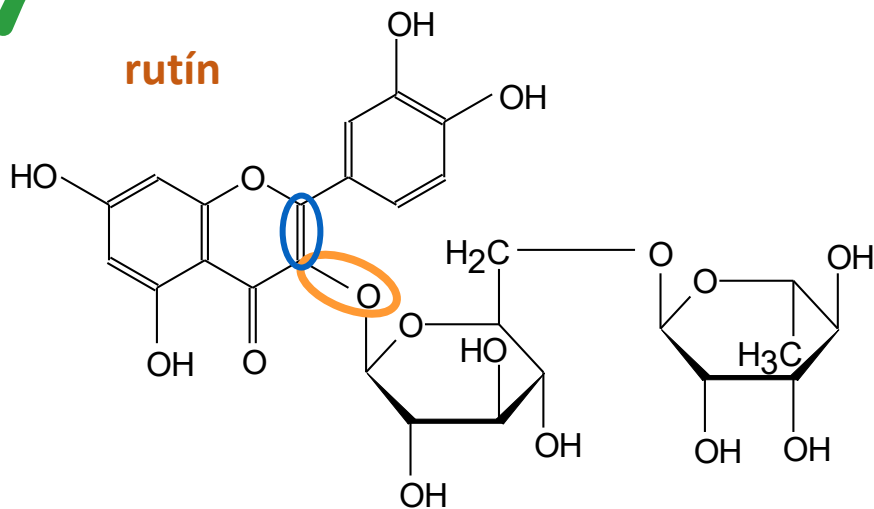
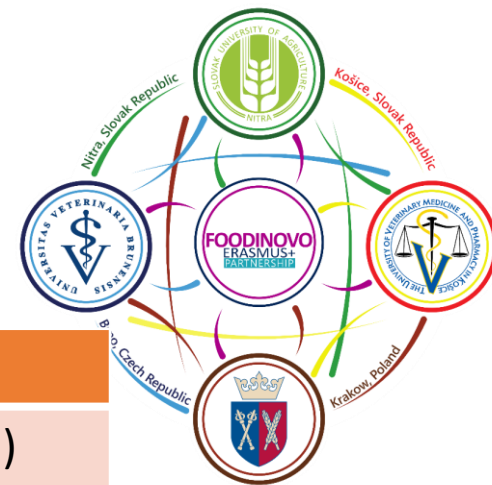
Rakytník rešetliakový
(62 mg/kg)



Bрусnice
(74-146 mg/kg)



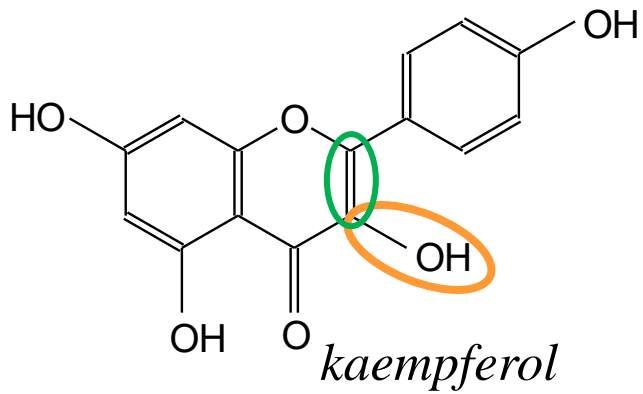
Glykozidy kvercetínu



Zdroj potravín	Glykozidy kvercetínu
Červené víno	Kvercetín 3-O-glukozid (izokvercitrín) kvercetín 3-O-rutinozid (rutín)
Cibuľa	4'-glukozid kvercetínu (spiraeozid) 3,4'-diglukozid kvercetínu
Čaj	Rutín
Apple	Rutín, izokvercitrín 3-O-galaktozid kvercetínu (hyperozid) Kvercetín 3-O-ramnozid (kvercitrín)
Divoký pór <i>Allium tricoccum</i>	Izokvercetín Kvercetín-soforozid Kvercetín 3-soforozid-7-glukuronid Kvercetín 3-O-glukuronid (miquelianín)



Flavonoly - kaempferol

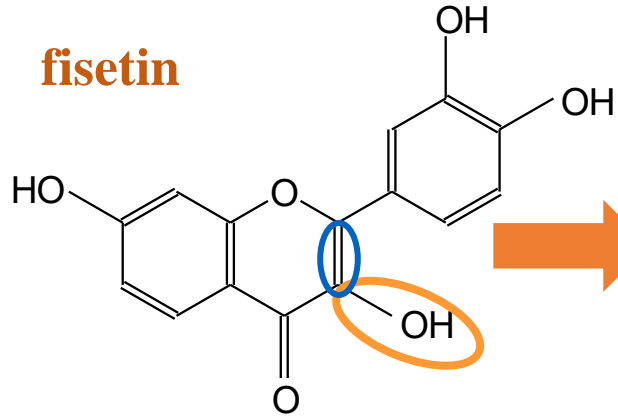


Zdroj stravy	Kaempferol [mg/100g]
Špenát	55.0
Kale	47.0
Brokolica	7.2
Cibuľa	4.5
Čučoriedky	3.17
Cappers	104.29
Kmín	38.6
Klinčeky	23.8



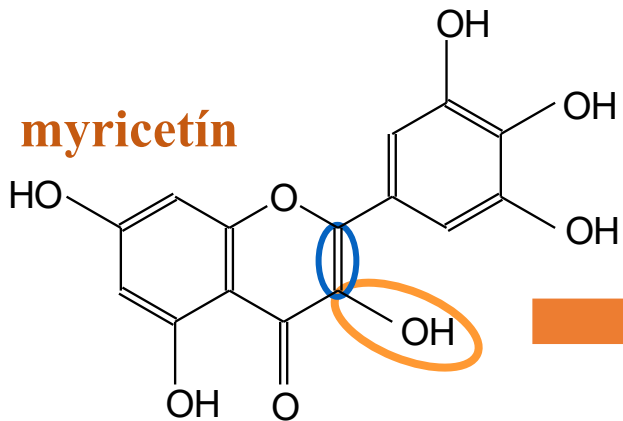
Flavonoly - iné

fisetin



Čínsky lak
(*Toxicodendron
verniciifluum*)

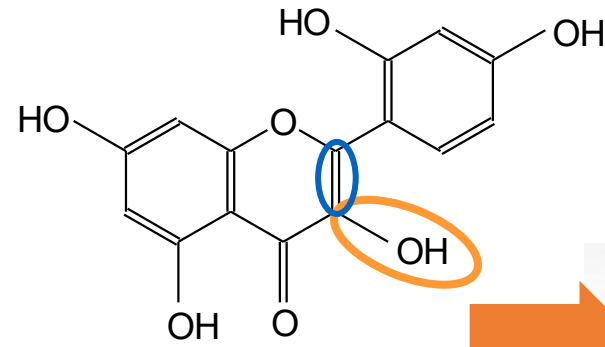
myricetín



carob



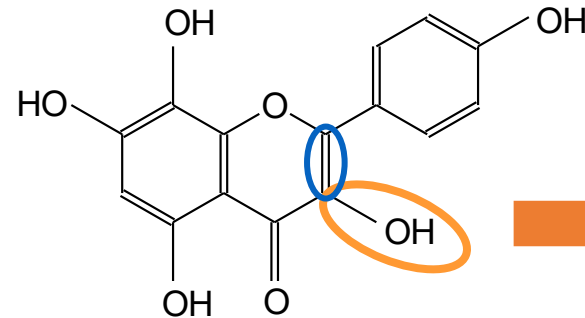
jahody



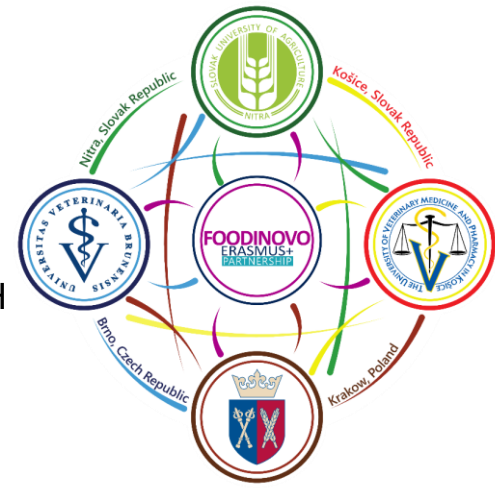
morin



guava

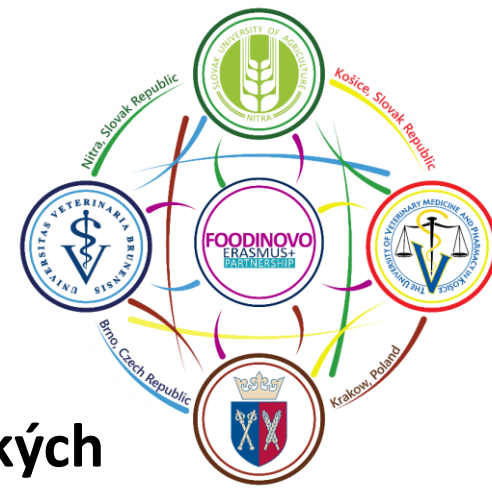


herbacetín



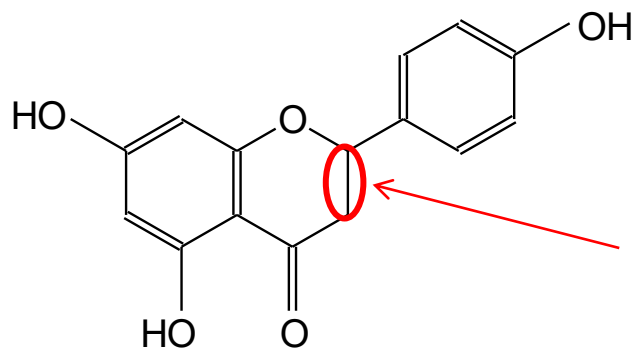
Flavanones

- Na rozdiel od flavonolov flavanóny **nemajú dvojité väzby medzi C2 a C3.**
- Vo vysokých koncentráciách sa vyskytujú najmä v **paradajkách** a **aromatických bylinkách** (napr. mäta) a v **citrusových plodoch**, kde sa vyskytujú vo forme **aglykónov: naringenín v grapefruite, hesperetín v pomarančoch.** Častejšie sú však **glykozylované disacharidmi v polohe C7: hesperidín, narirutín alebo naringín.**
- Keďže **albedo a šupky obsahujú značné množstvo flavanónov**, celé plody sú niekoľkonásobne bohatšie na tieto zlúčeniny ako šťava, ktorá sa z nich vyrába.



Naringenín (NR) a naringín (N)

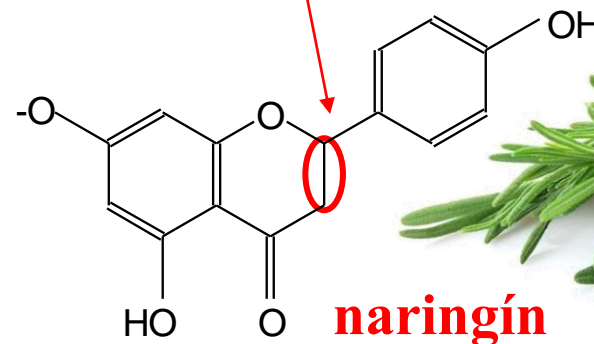
Zdroj stravy	Naringenin [mg/100 ml alebo mg/100 g]
Rosmary (N)	55.1
Grapefruit, čistá šťava (N)	37.8
Grapefruit, čistá šťava (NR)	1.6
Mexické oreano (NR)	372



naringenin

žiadna dvojité väzba!

neohesperozid

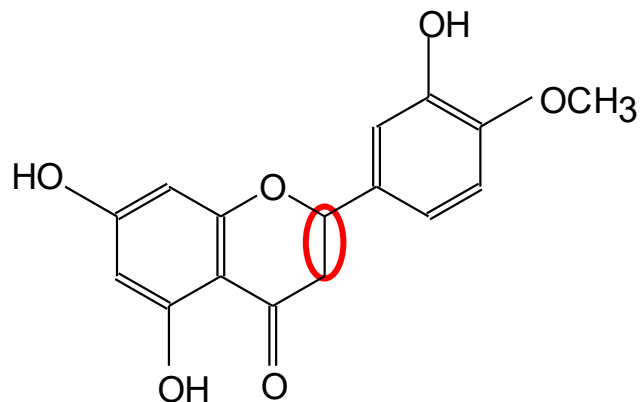


naringín

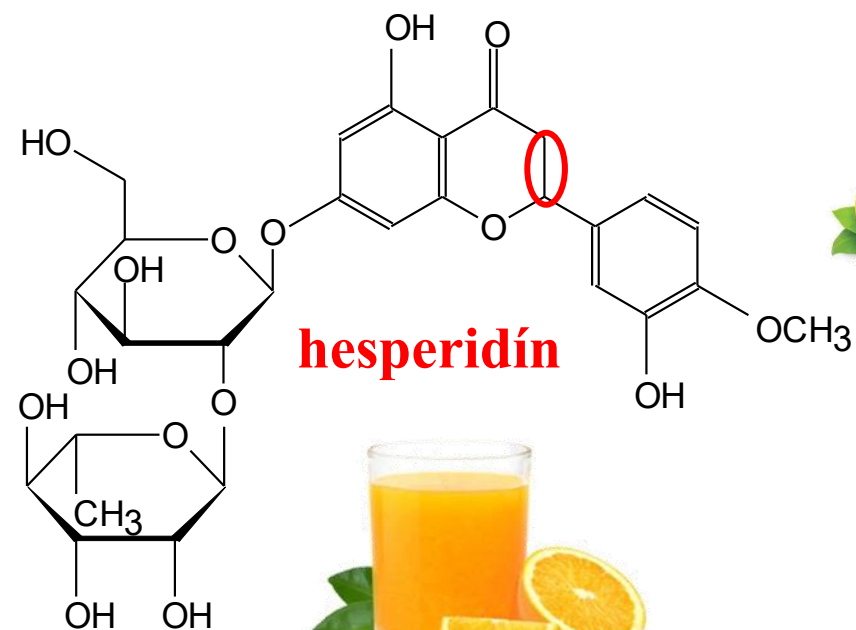


Hesperetín (HR) a hesperidín (H)

Zdroj stravy	Naringenin [mg/100 ml alebo mg/100 g]
Mäta pieporná (H)	480
Pomarančový džús (H)	25.9 - 43.6
Mandarínková šťava (H)	36.1
Citrónová šťava (H)	17.8
Červené víno (HR)	0.05



hesperetin

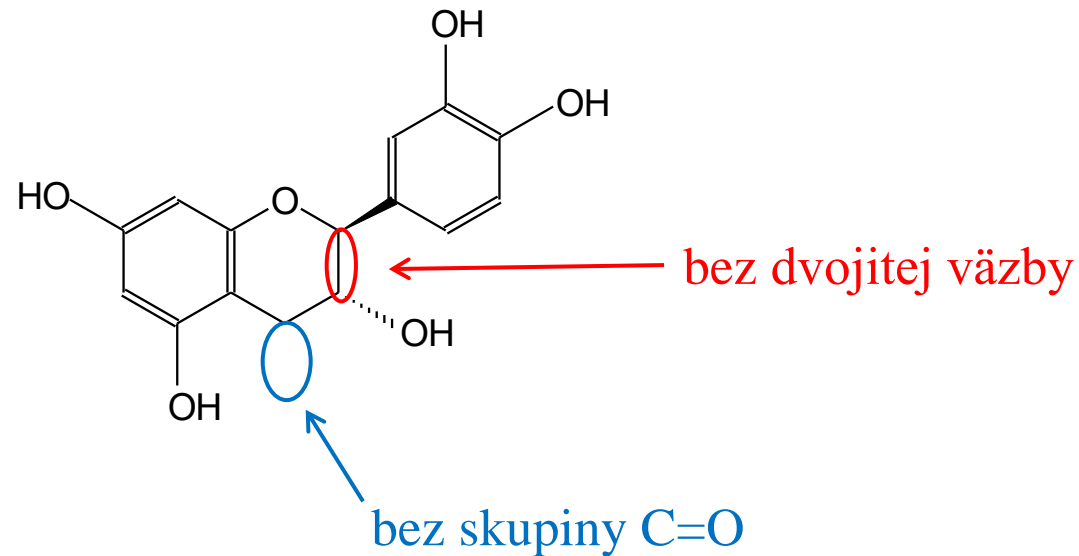


hesperidín



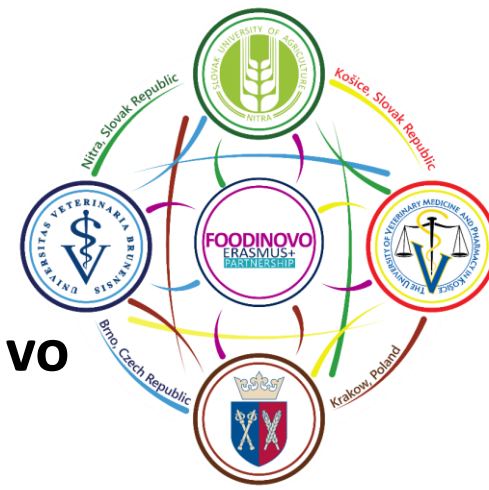
Flavanoly

- Flavanoly tiež **neobsahujú dvojitú väzbu medzi C2 a C3**, ale **nemajú karbonylovú skupinu na C4**. Majú najvyšší stupeň hydrogenácie heterocyklického kruhu.



Flavanoly

- Vyznačujú sa **priestorovou kruhovou štruktúrou** a dobrou rozpustnosťou vo vode, ktorá však klesá so stupňom ich polymerizácie.
- Vyskytujú sa v monomérskej forme ako **katechíny** aj v polymerizovanej forme (**triesloviny**), ale vždy vo forme aglykónov.
- **Katechín a epikatechín** sú základné flavanoly **ovocia** (najmä marhúľ, čerešní, hrozna).
- **Galokatechín, epigalokatechín a epigalokatechín galát** sa nachádzajú najmä v čaji, strukovinách a hrozne.

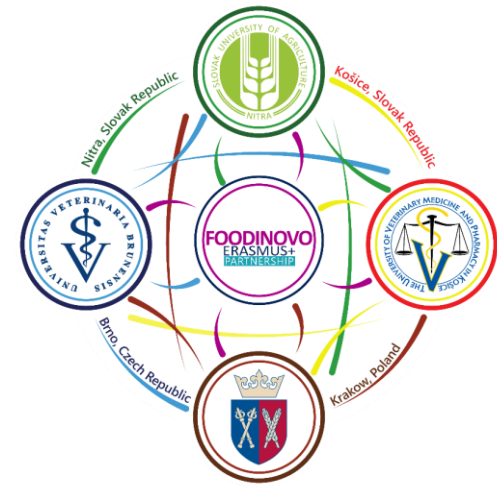
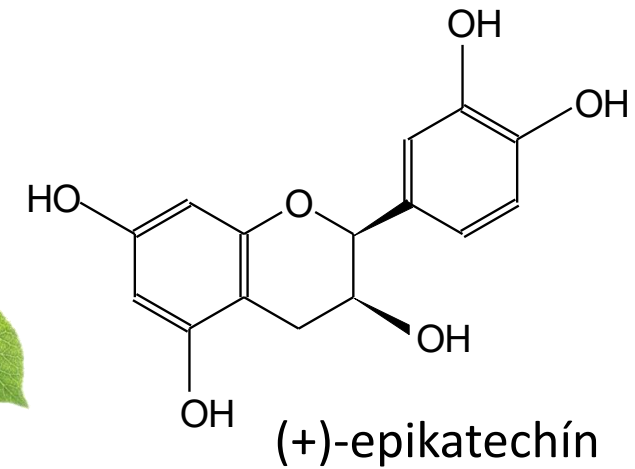
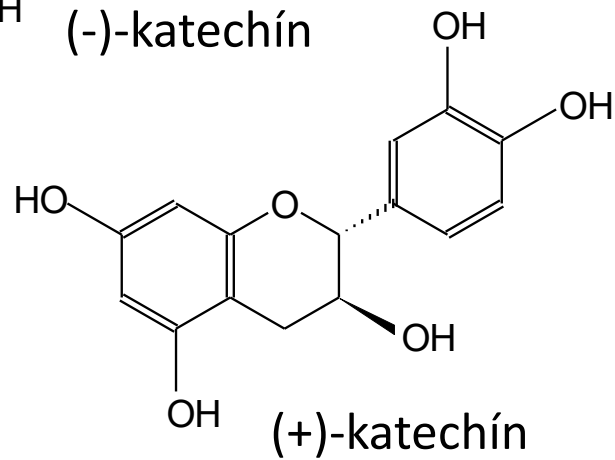
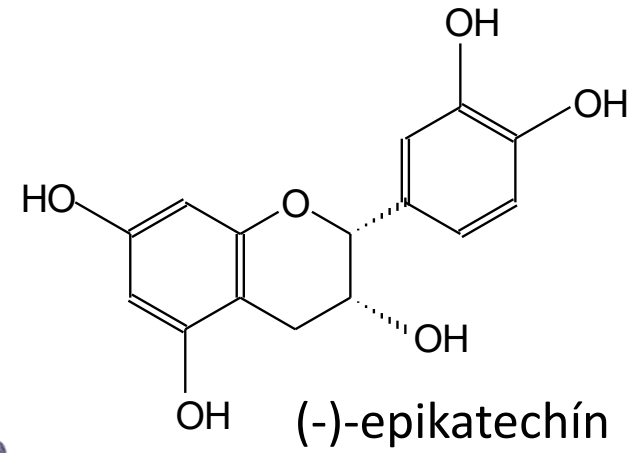
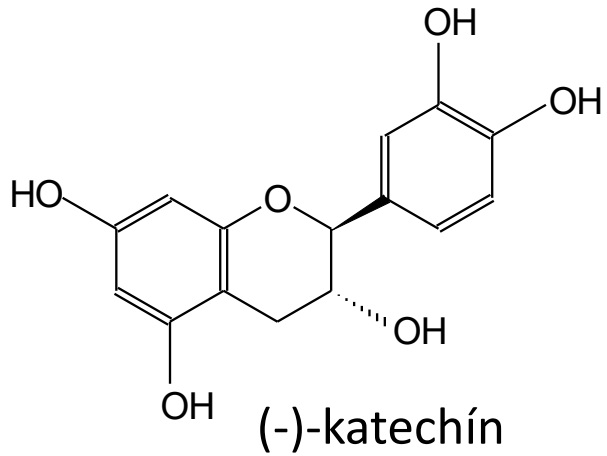


Flavanoly

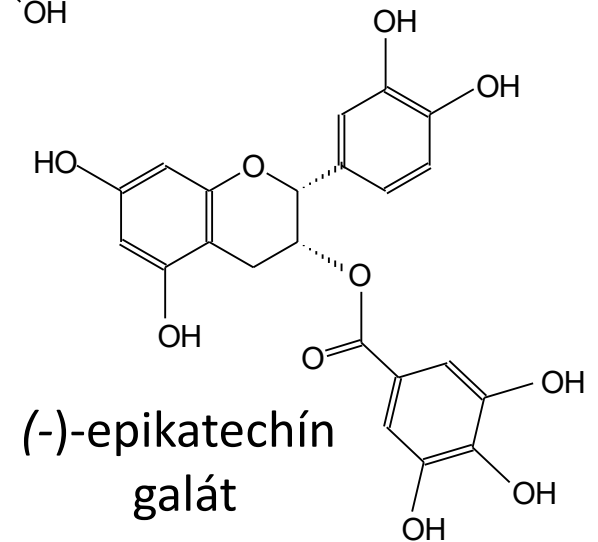
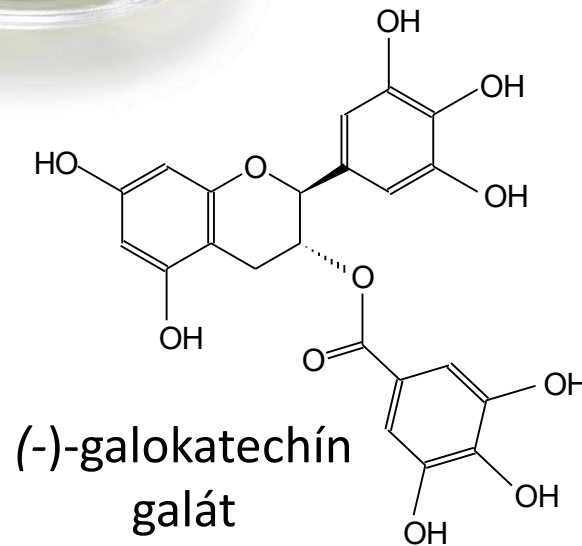
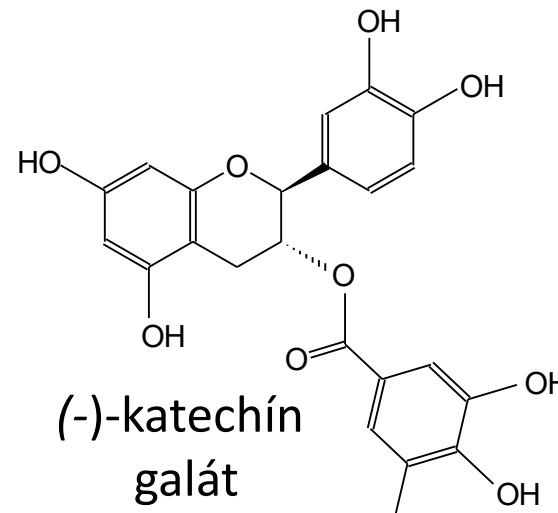
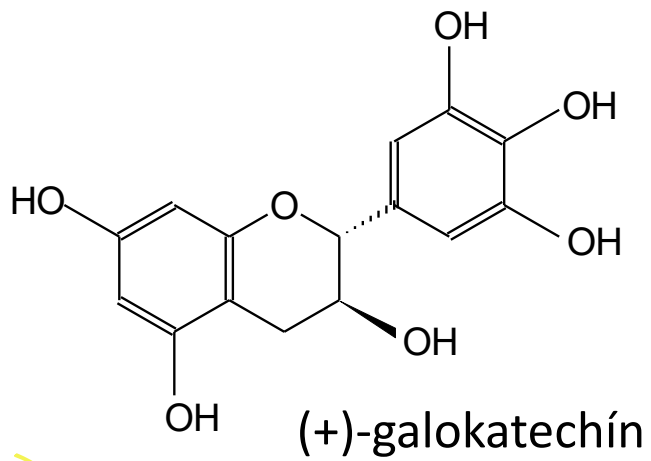
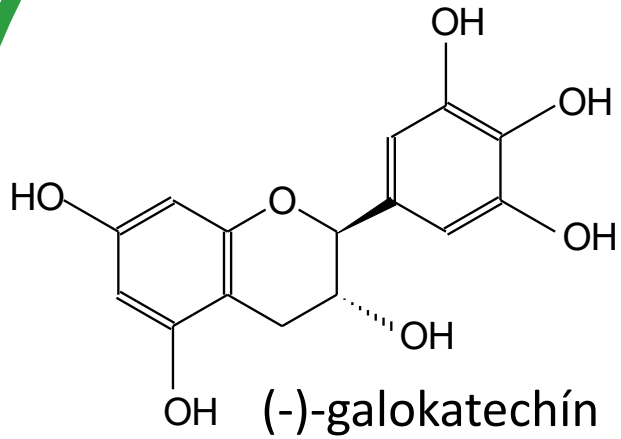
- Prítomnosť **veľkého množstva hydroxylových skupín** v molekule im umožňuje vytvárať **komplexy s polysacharidmi, bielkovinami a antokyanínmi**, čo ovplyvňuje organoleptické a senzorické vlastnosti ovocia a zeleniny (vôňa, farba, trpkosť).
- **Proantokyanidíny a katechíny** sa ľahko oxidujú a kondenzujú, pričom vytvárajú hnedo sfarbené zlúčeniny, ktoré dodávajú **ovociu a ovocným konzervám neatraktívny vzhľad**, avšak fenomén spolupigmentácie medzi kondenzovanými trieslovinami a antokyanínmi zvyšuje trvanlivosť farby ovocných výrobkov.



Katechíny

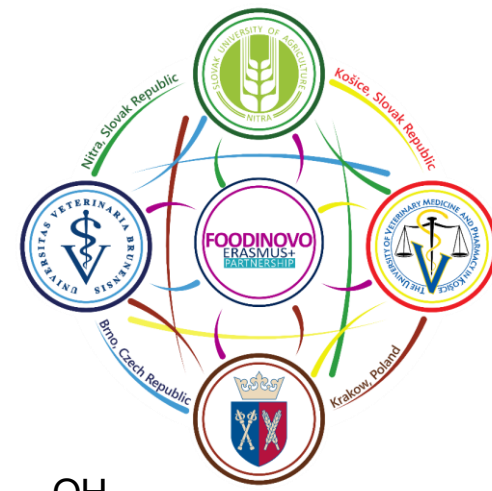
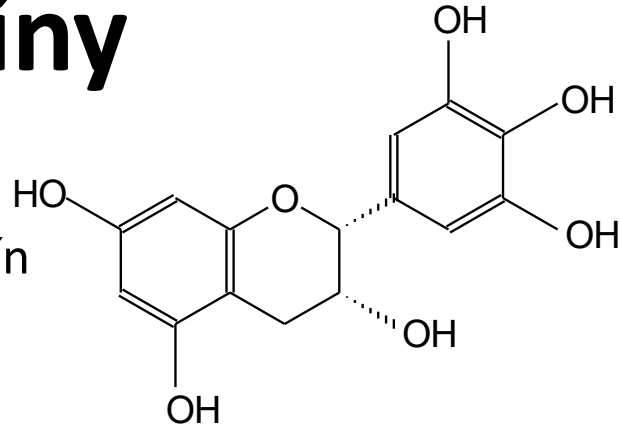


Katechíny



Katechíny

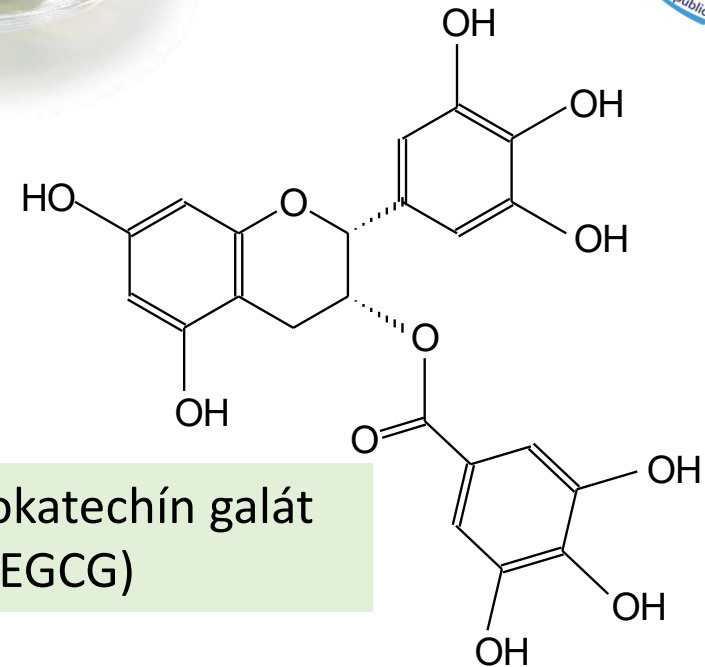
(-)-epigalokatechín



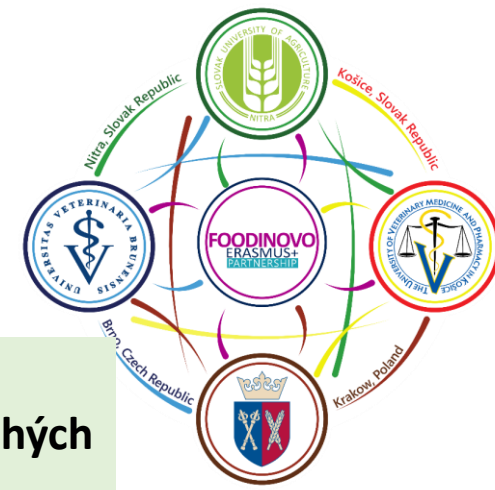
EGCG je najaktívnejší! In vitro **inhibuje vývoj rakovinových buniek**, tvorbu nových ciev (angiogézu) a schopnosť metastázovať (t. j. tvoriť metastázy).

EGCG má schopnosť blokať receptor CD4 lymfocytov, ktorý **zabraňuje prichyteniu glykoproteínov v obale vírusu HIV**, a tým chráni bunky nášho tela pred inváziou.

(-)-epigalokatechín galát (EGCG)



Katechíny



Výťažky zo zeleného čaju sa už mnoho rokov používajú ako súčasť funkčných potravín a farmaceutických prípravkov, ktoré sú doplnkami stravy. Tieto prípravky sú určené na **prevenciu mnohých ochorení, podporu liečby rakoviny, podporu organizmu u ľudí, ktorí fajčia alebo chudnú**. Široké uplatnenie majú aj v **kozmetike**.



Triesloviny

- Mnohé flavonoidy v potravinách polymerizujú do veľkých molekúl, buď ešte v rastline alebo v dôsledku spracovania potravín. Tieto polyméry sa nazývajú **triesloviny**.

Jedna z definícií trieslovín je: "Akákoľvek fenolová zložka s dostatočne vysokou molekulovou hmotnosťou, ktorá obsahuje dostatok hydroxylových alebo iných vhodných skupín (napr. karboxylových) na to, aby za určitých podmienok prostredia účinne vytvárala silné komplexy s bielkovinami a inými makromolekulami".

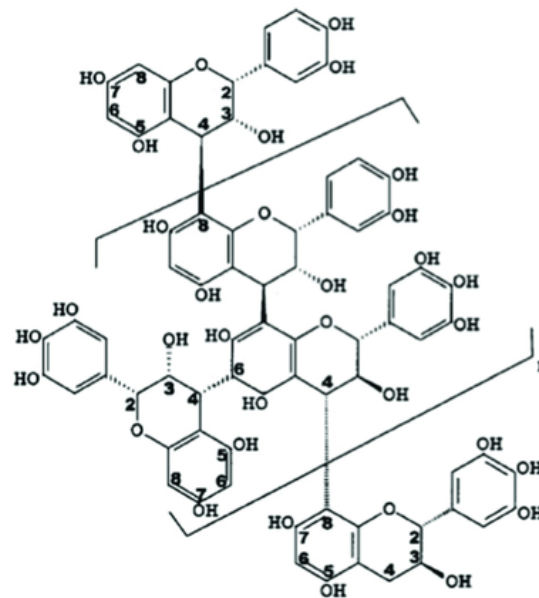
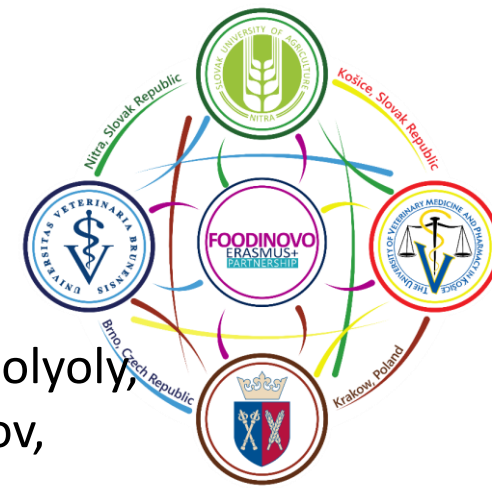
- Triesloviny tvoria komplexy s bielkovinami, škrobom, celulórou a minerálmi.
- **Triesloviny sa okrem iného nachádzajú v čaji, víne, orechoch, ovocí a zelenine.**
- Patria sem polyfenoly s **molekulovou hmotnosťou 3 000 až 20 000, t. j. zlučiny zložené z 5 až 7 aromatických kruhov a obsahujúce v molekule 12 až 16 fenolových skupín.**



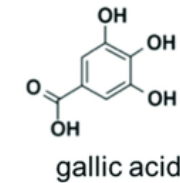
Triesloviny

Triesloviny sa delia na:

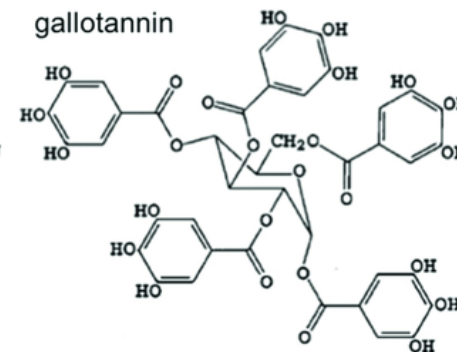
1. **hydrolyzovateľné triesloviny** - estery kyseliny galovej alebo elagovej a nearomatické polyoly,
2. **proantokyanidíny** (kondenzované taníny, nehydrolyzujúce taníny) - polyméry flavanolov, spojených väzbami 4→8 alebo 4→6.



condensed tannins
(proanthocyanidins)



gallic acid



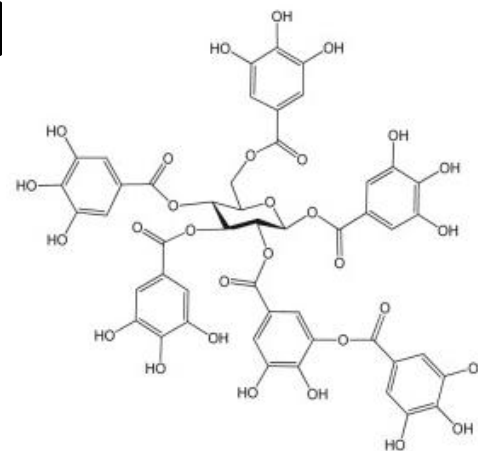
hydrolysable tannins

Hydrolyzovateľné trieslovi

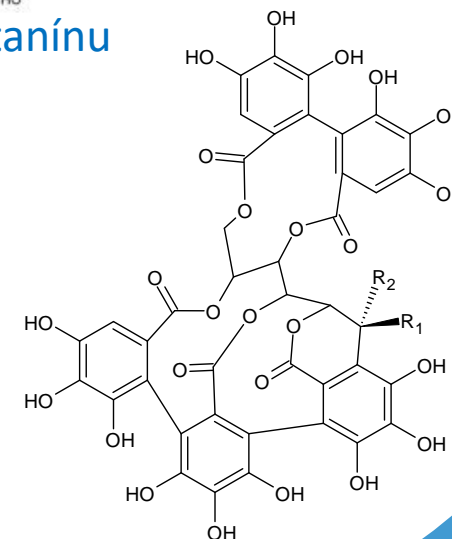
Hydrolyzovateľné taníny (HT) sú molekuly, ktoré majú **nearomatické polyoly** (zvyčajne D-glukóza alebo kyselina chinová) **ako centrálné jadro**. Hydroxylové skupiny týchto sacharidov sú čiastočne alebo úplne esterifikované **fenolovými skupinami**, ako je kyselina galová (→ **galotanín**) alebo kyselina elagová (→ **elagitanín**).

Názov "hydrolyzovateľné triesloviny" pochádza z jednoduchosti, s akou sa rozkladá esterová väzba. Môžu však vzniknúť mnohé ďalšie väzby (C-C, C-O-C), čo vedie k tvorbe dimérov alebo vyšších komplexov, ktoré sa líšia stupňom odolnosti voči chemickému rozkladu.

Hydrolyzovateľné triesloviny sú v rastlinných potravinách veľmi rozšírené a prispievajú k ich chuti.



príklad galotanínu



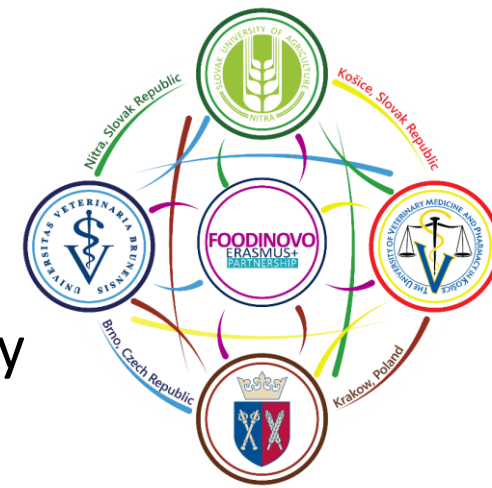
príklad ellagitanninu



Kondenzované triesloviny

Kondenzované taníny = proantokyanidíny = nehydrolyzujúce taníny

- Sú oveľa viac rozšírené ako hydrolyzovateľné triesloviny.
- Sú to **oligoméry alebo polyméry flavan-3-olov spojených väzbami C-C**, ktoré nie sú citlivé na hydrolytickú degradáciu.
- V potravinách sú monoméry najčastejšie spojené prostredníctvom väzieb 4→6 alebo 4→8 (C-C) alebo 4→8 (C-C) a 2→7 (éter).
- Nazývajú sa kondenzované triesloviny, pretože **majú balenú (kondenzovanú) štruktúru**.

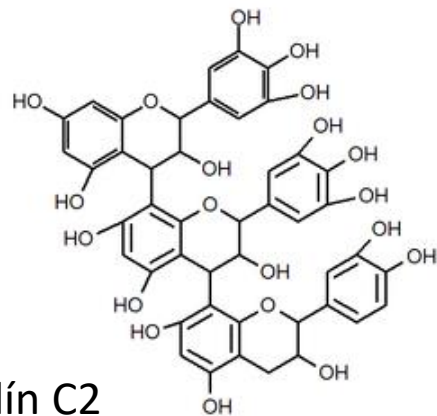


Proantokyanidíny

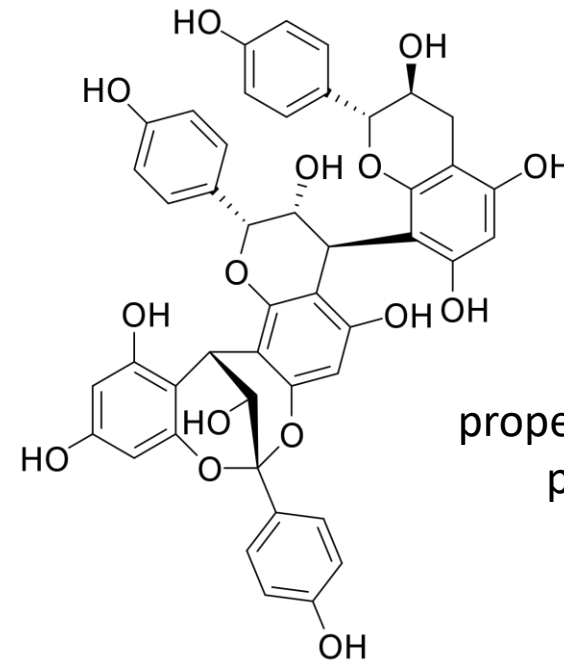
- Proantokyanidíny obsahujú 2 až 50 flavonoidných podjednotiek.
- Ich komplexy majú zložitú štruktúru vďaka štruktúre flavonoidných jednotiek a vďaka rôznym väzbám medzi nimi.

Je známych 15 podtried, ale **3 sú obzvlášť dôležité v potravinárstve:**

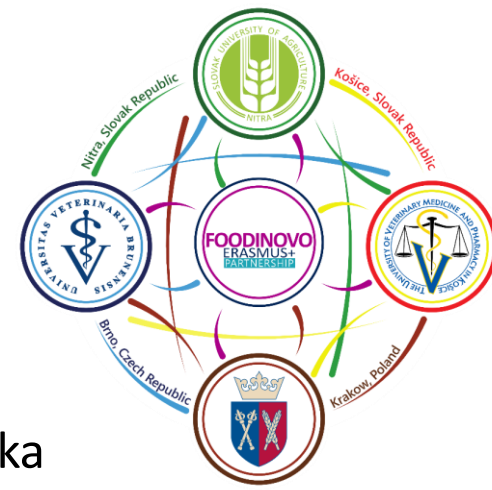
- **prokyanidíny** (polyméry epikatechínu)
- **prodelfinidíny** (polyméry epigalokatechínu)
- **propelargonidíny** (polyméry epiafzelechínu)



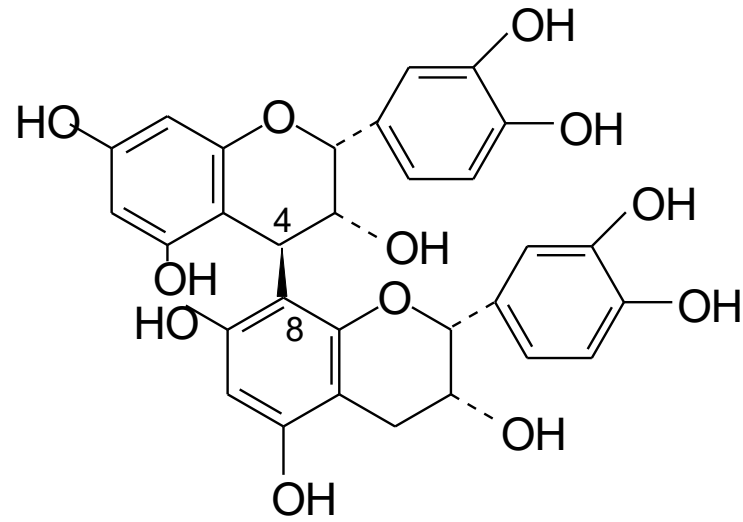
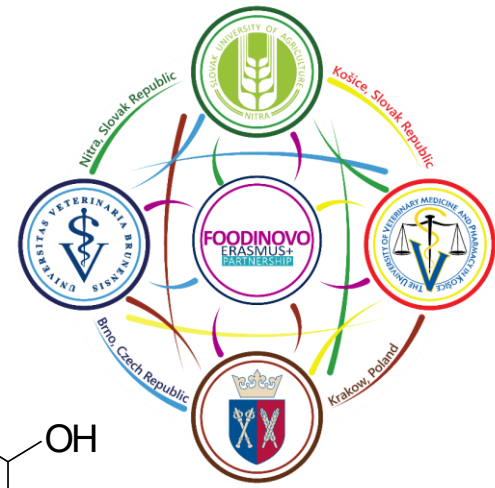
prodelfinidín C2



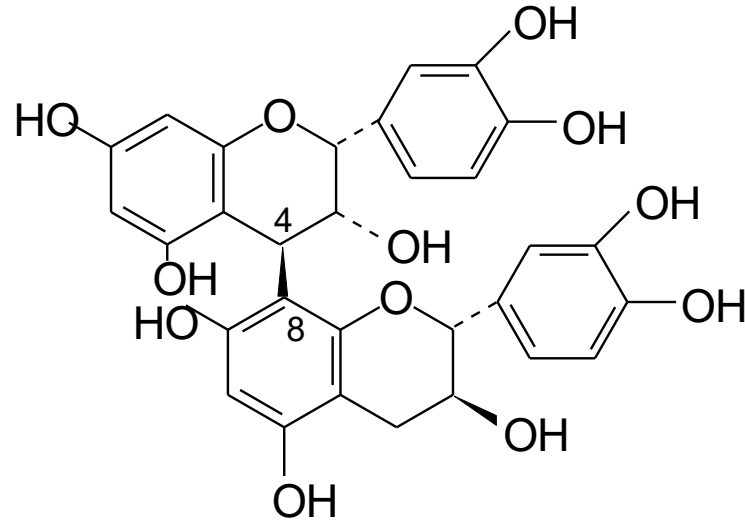
propelargonidín
príklad



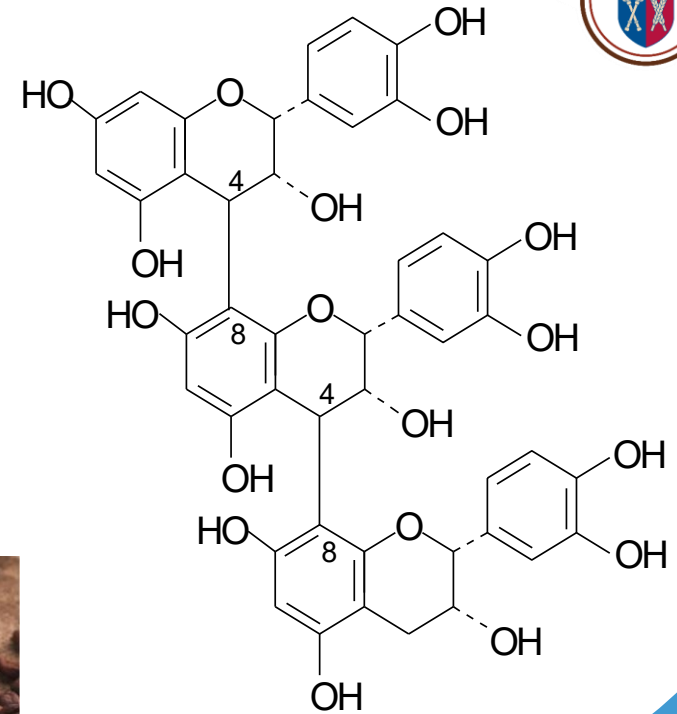
Proantokyanidíny



prokyanidín B₂



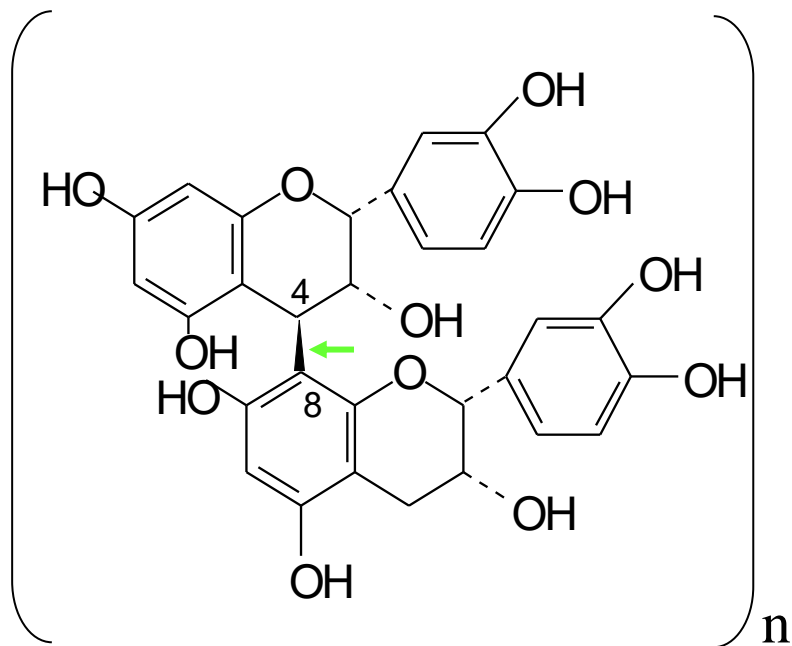
prokyanidín B₁



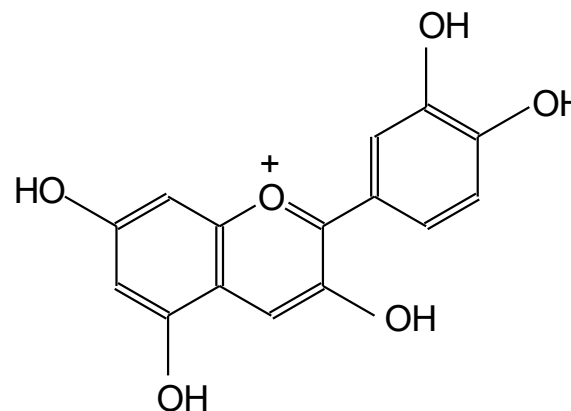
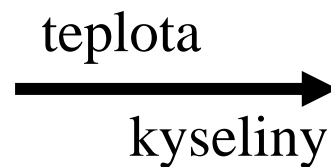
prokyanidín C₁

Prečo proantokyanidíny?

- Názov **proantokyanidín** je odvodený od oxidačnej reakcie katalyzovanej kyselinou, pri ktorej **vznikajú farebné antokyanidíny** z proantokyanidínov zahriatych v kyslých roztokoch alkoholu.



proantokyanidín



antokyanidín



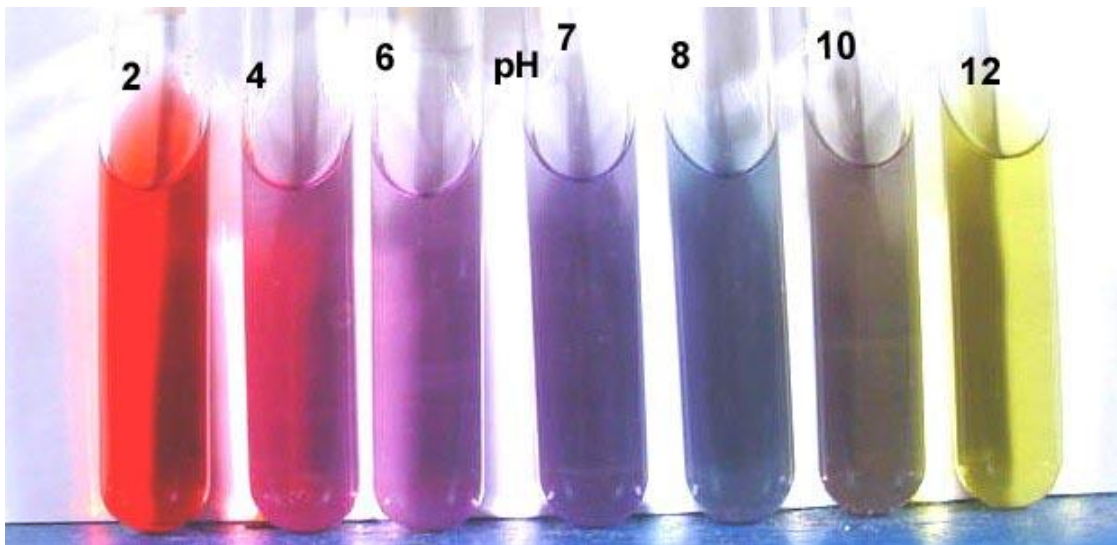
Antokyanidínové pigmenty sú zodpovedné za širokú škálu odtieňov ružovej, červenej, fialovej a purpurovej farby v kvetoch, listoch, ovocí, ovocných šťavách a vínach.



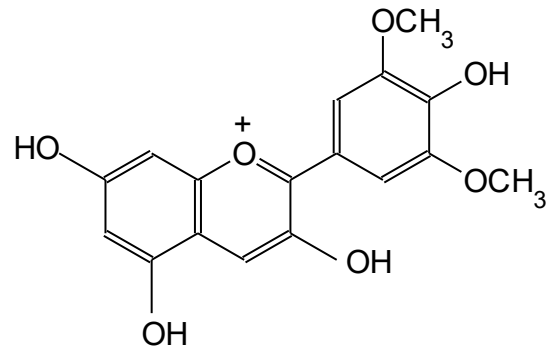
Antokyány



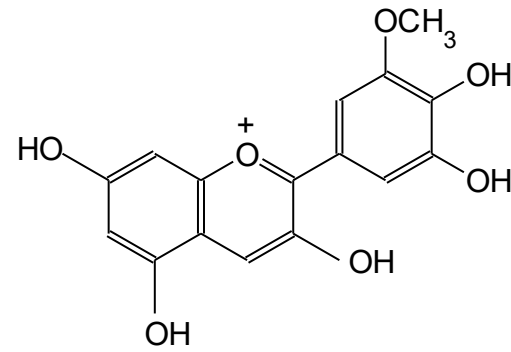
- **Antokyány sú glykozidy antokyanidínov.**
- **Nemajú karbonylovú skupinu na C4, čo spôsobuje kladný náboj na kruhu C.**
- Ide o ružové, modré a fialové farbivá rozpustené vo vakuole buniek pokožky kvetov a plodov.
- **V závislosti od pH existujú v rôznych chemických formách, farebné alebo bezfarebné.**



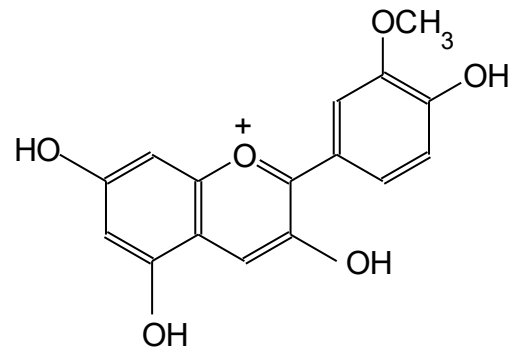
Antokyanidíny



malvidín



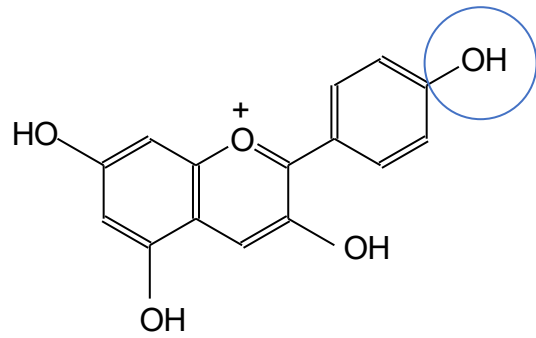
petunidin



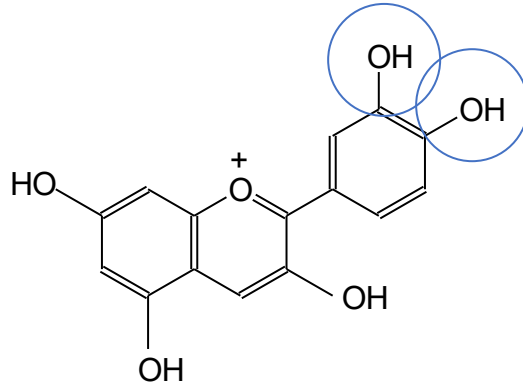
peonidín



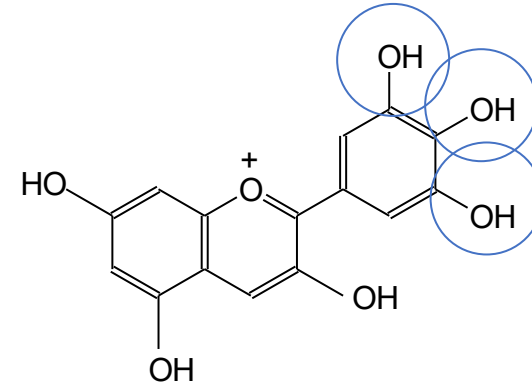
Antokyanidíny



pelargonidín



kyanidín



delfinidín



Teaflavíny a tearubigíny

Najdôležitejšími derivátmi trieslovín v potravinách sú **teaflavíny** a **tearubigíny**, ktoré sa nachádzajú vo **fermentovaných čajoch (čierny čaj a oolongy)**, kde sú zodpovedné za ich charakteristickú trpkú chuť a farbu čaju.

Teaflavíny sú dimérové deriváty trieslovín.

Ich jedinečnou vlastnosťou je **7-uhlíkatý**

benzotropolónový kruh, ktorý vzniká oxidáciou kruhu B

buď v (-)-epigalokatechíne, alebo v (-)-epigalokatechín

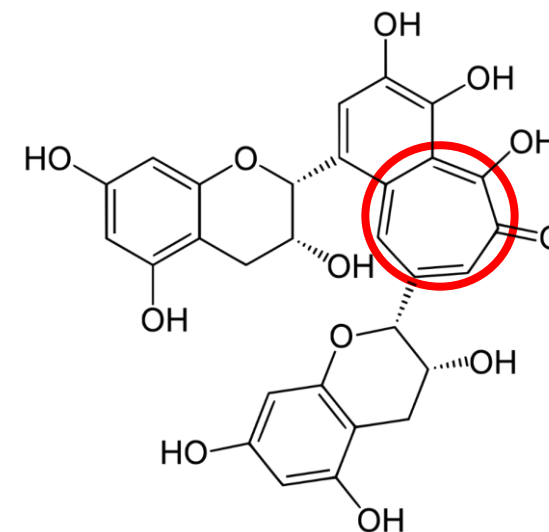
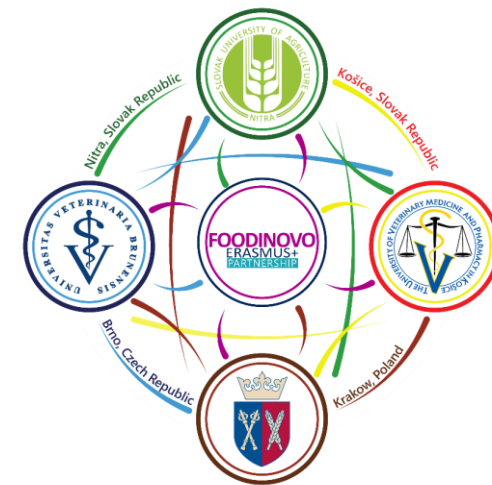
galáte, stratou CO₂ a súčasným spojením s kruhom B

druhej molekuly (-)-epigalokatechínu alebo (-)-

epigalokatechín galátu. V dôsledku toho môžu vzniknúť

rôzne 4 zložky: teaflavín, teaflavín 3-galát, teaflavín 3'-galát

a teaflavín 3,3'-digalát.

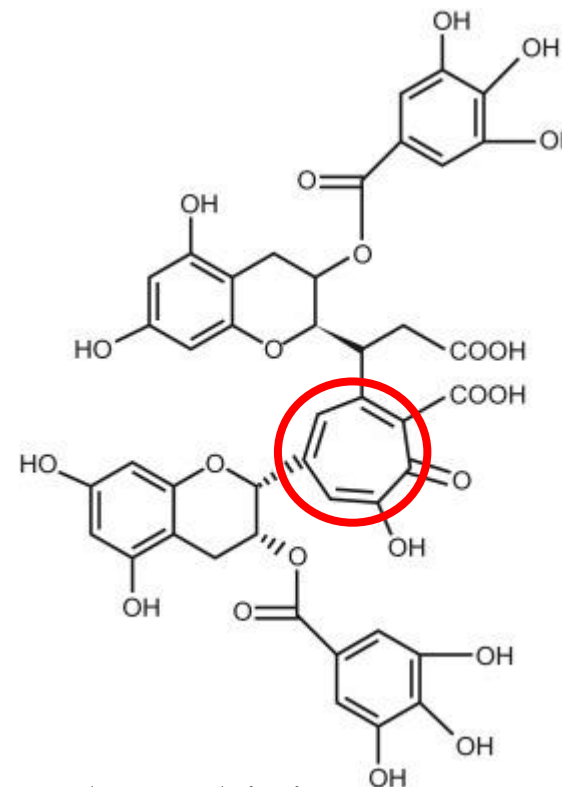


theaflavin

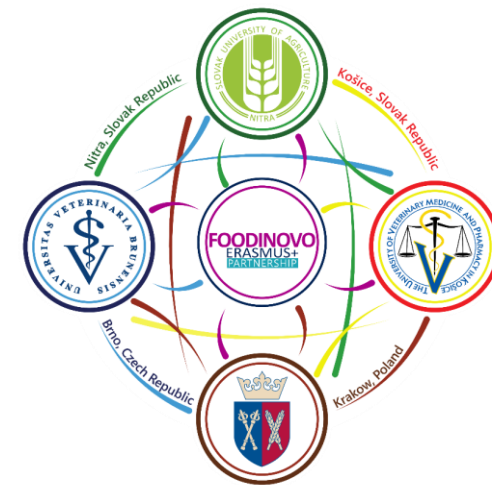


Teaflavíny a tearubigíny

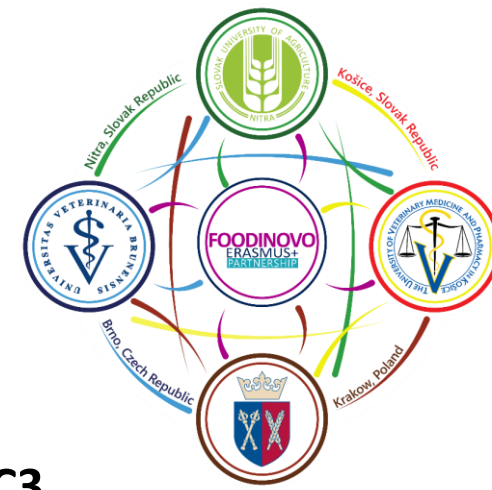
Za podmienok, ktoré podporujú kondenzáciu flavanолоv, sa tvoria aj heterogénne vysokomolekulárne zložky (1-10 kDa). Nazývajú sa **thearubigíny**.



thearubigin



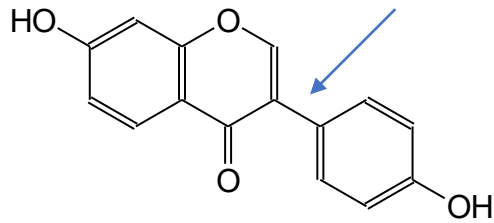
Izoflavóny



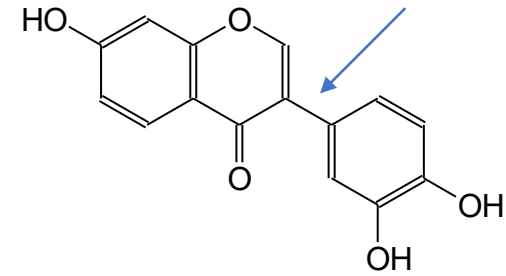
- Charakteristickým znakom tejto skupiny je **kruh B pripojený k uhlíku C v polohe C3 namiesto polohy C2**.
- Izoflavóny majú účinky podobné estrogénom, preto sa často zaraďujú medzi **fytoestrogény** spolu s lignany.
- Hoci to nie sú steroidy, **môžu sa viazať na estrogénové receptory**, pretože ich hydroxylové skupiny usporiadané v polohe 4'- a 7- simulujú konfiguráciu estradiolu.
- Izoflavóny (**genisteín, daidzeín, glyciteín**) **sa vo** veľkom množstve nachádzajú v **sóji a strukovinách**.
- Ukázalo sa, že chránia pred LDL a môžu zmierniť príznaky menopauzy, avšak až po mikrobiálnej premene na aktívne metabolity, ako je S-equol alebo O-desmetylangolensín.



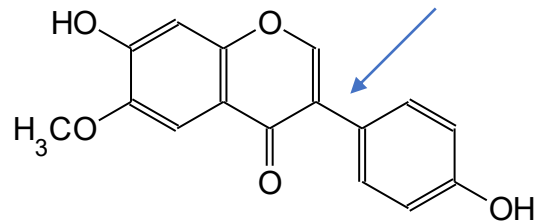
Izoflavóny



daidzeín



genisteín



glycitein

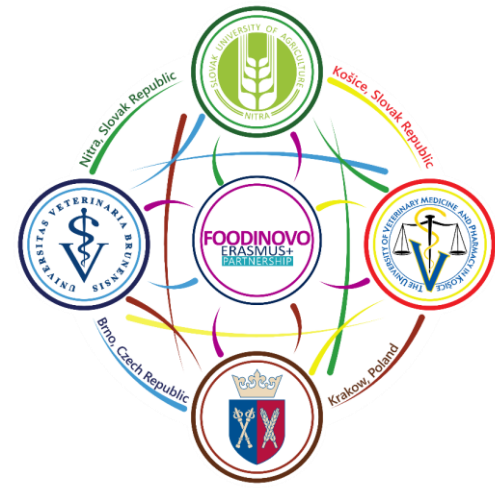
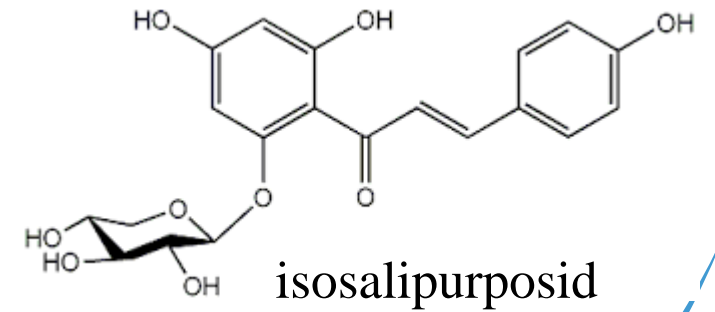
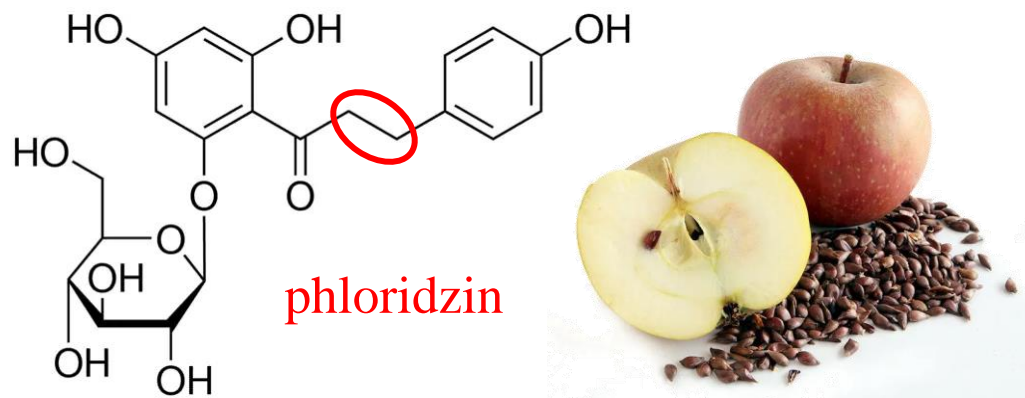
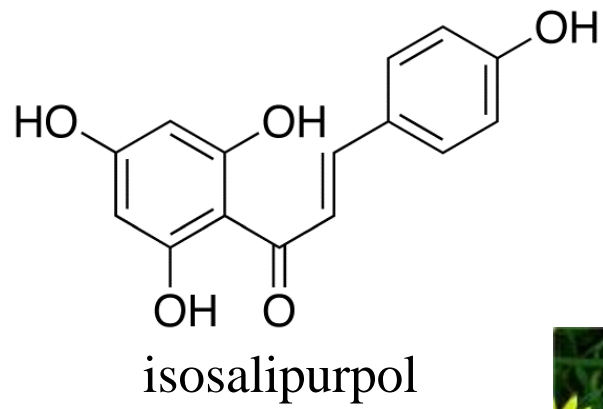
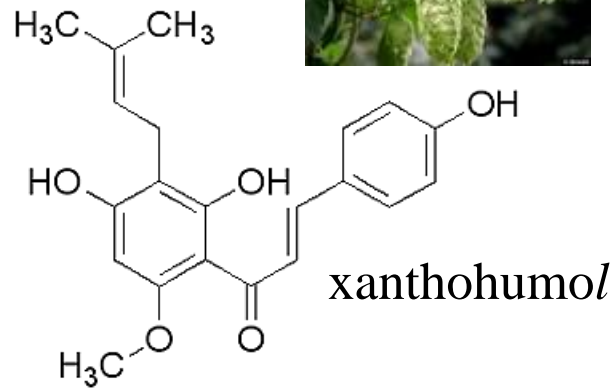


Chalcones

- Chalkony sú **nestabilnou formou, ktorá** vzniká enzymatickou aktivitou dvoch rôznych metabolických dráh (kyselina šikimová a kyselina malonová).
- Prekurzory syntézy chalkonu sú malonyl-S-CoA a p-kumaryl-S-CoA, ktoré sú biochemickými prekurzormi flavonoidov, najmä flavanónov, flavónov a izoflavónov, ktoré **predstavujú medzistupeň pred uzavretím pyrónového kruhu**.
- Základná **kostra chalkónov nemá centrálny heterocyklický systém**, čo má za následok odlišné číslovanie jednotlivých atómov.
- **Chalkony sú lipofilné zlúčeniny** žltej farby a v závislosti od štruktúry sa extrahujú viac alebo menej polárnymi organickými rozpúšťadlami.
- Medzi najdôležitejšie zlúčeniny tejto skupiny patrí **xanthohumol** prítomný v chmeli a **isosalipurpol** a jeho glukozid - **isosalipurpozid, ktoré** sa nachádzajú v kvetenstvách *Helichrysum*.
- **Floridzin**, jeden z dihydroderivátov glykozylovaných chalkónov, je dominantnou polyfenolickou zlúčeninou v semenách jablík.



Chalcones

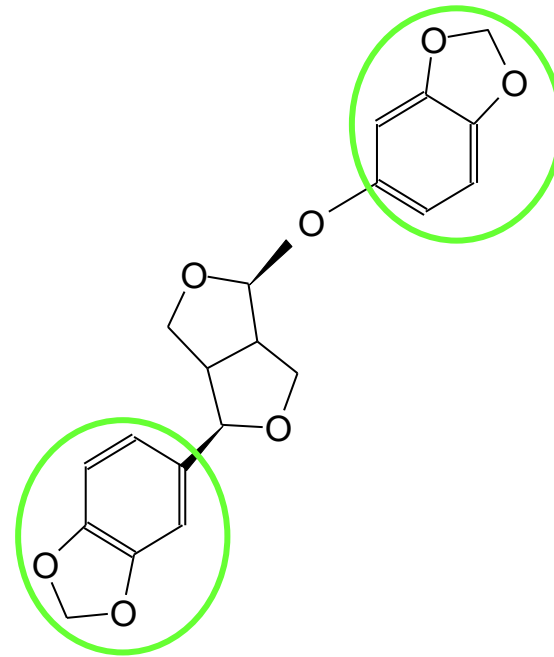


Lignany

Charakteristickým znakom ich štruktúry je prítomnosť dvoch **p-hydroxyfenylpropánových jednotiek (C₆C₃)**.

Medzi najdôležitejšie lignany patria:

- Sesamin,
- sesaminol,
- sesamolin,
- enterodiol,
- enterolaktón,
- matairesinol,
- pinoresinol,
- sektoizolaricyresinol,
- schizandrín,
- schizandrol.



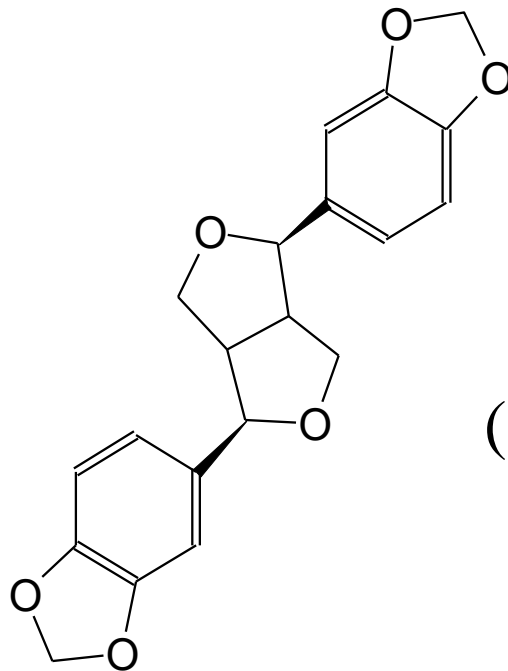
Lignany

Lignany sú rozšírené v semenách (šošovica), zelenine (cesnak, špargľa, mrkva) a ovocí (hrušky, slivky) a najbohatším zdrojom sú ľanové semená a celé obilné zrná. **Sú súčasťou bunkových stien a môžu sa uvoľňovať prostredníctvom črevných baktérií.**



Lignany - sezamín

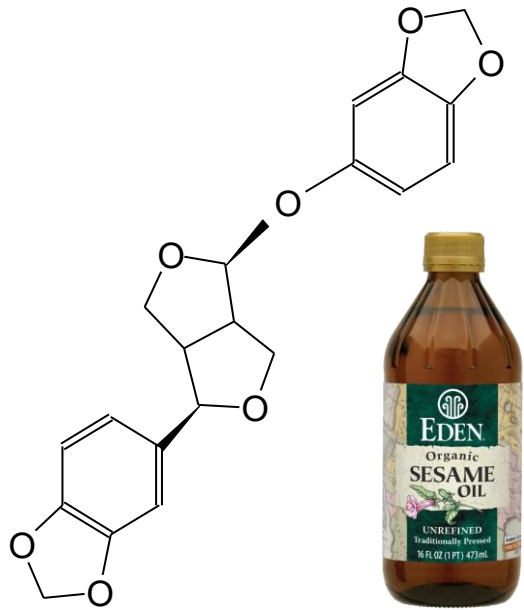
Sezam pôsobí ako antioxidant, znižuje hladinu LDL, aktivuje protizápalové procesy, ale tiež sa podieľa na **beta-oxidácii mastných kyselín**, pričom spomaľuje **lipogénu** (tvorbu nových mastných kyselín) → **urýchľuje spaľovanie tukov vo svalovom tkanive**



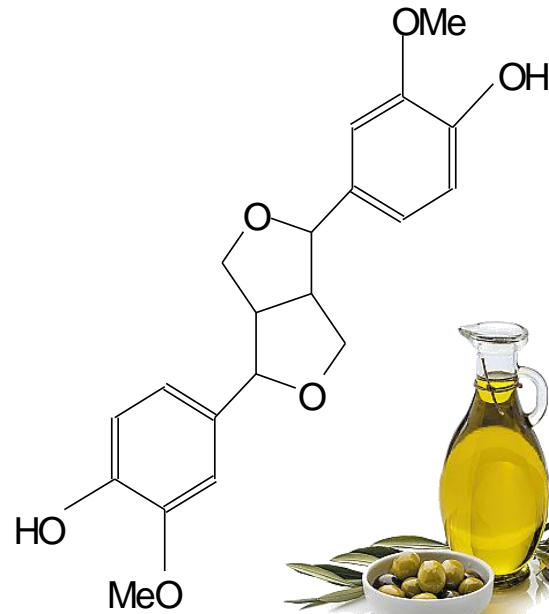
(+)-sesamin



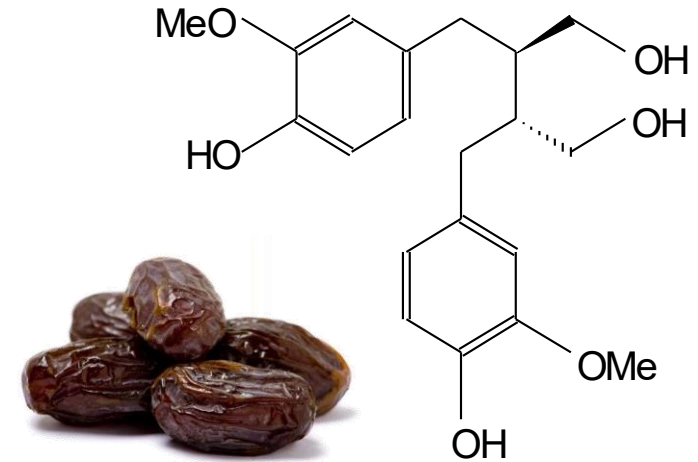
Lignany



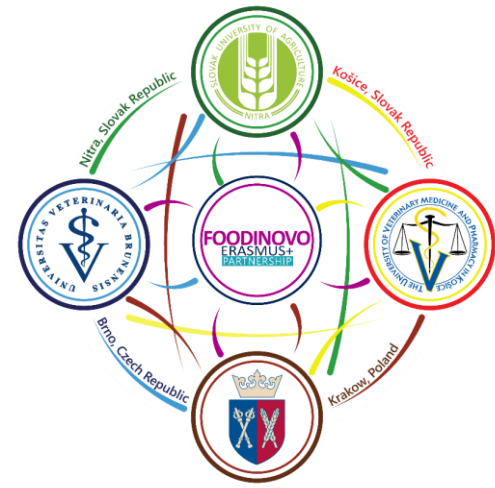
sesamolin



pinoresinol



sekoisolariciresinol



Stilbeny

Stilbény sú zlúčeniny patriace medzi fytoalexíny, nízkomolekulárne bunkové zložky s **antibakteriálnymi vlastnosťami**.

Stilbény sa syntetizujú prostredníctvom fenylalanín/polymalonátovej cesty a kľúčovým enzýmom v tomto procese je stilbén syntáza (E.C. 2.3.1.95), ktorá katalyzuje kondenzačnú reakciu p-kumaryl-S-CoA a 3 molekúl malonyl-S-CoA, čo vedie k produkcii resveratrolu.

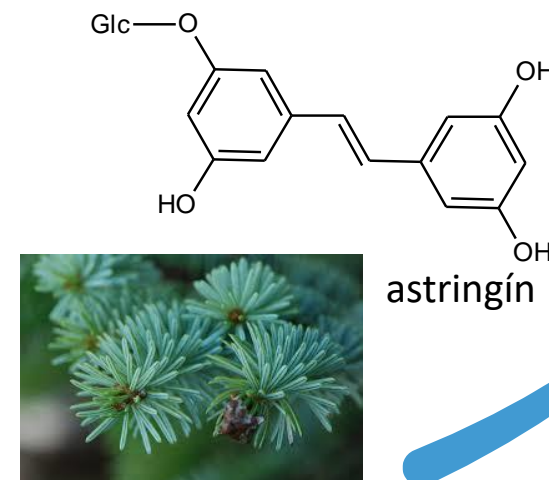
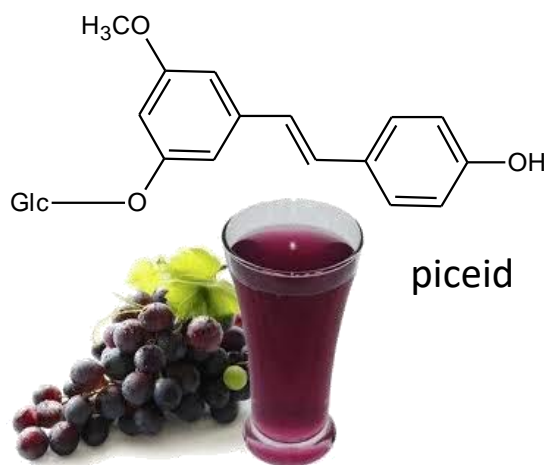
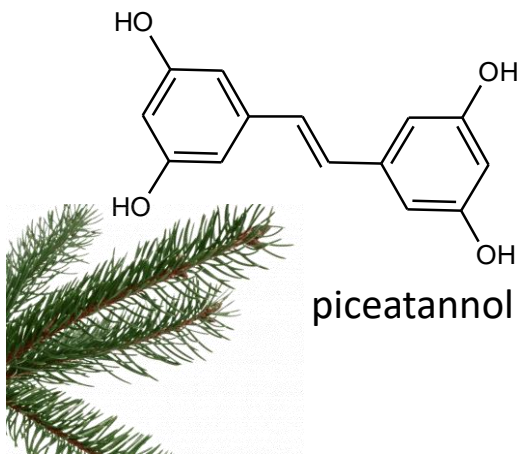
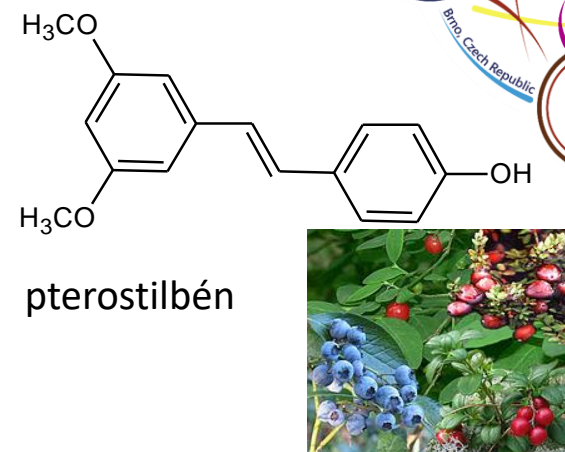
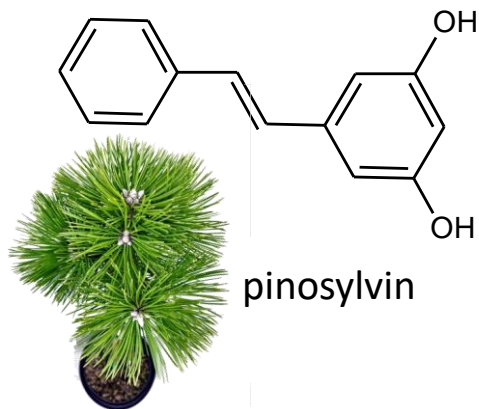
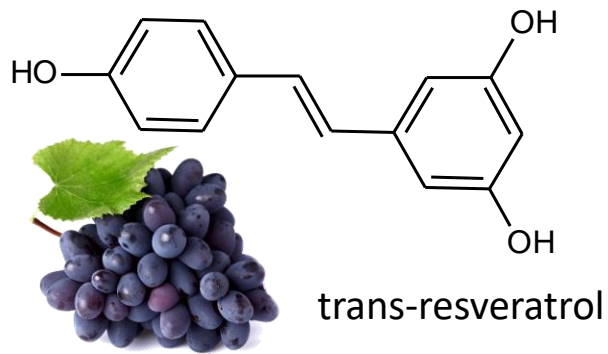
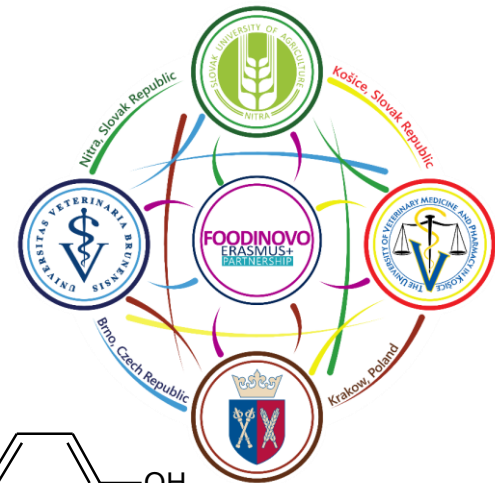
Resveratrol je jednou z **najlepšie preskúmaných antioxidantných zložiek vína a zároveň prvou syntetizovanou zlúčeninou patriacou medzi deriváty stilbenov - stilbenoidy**.

Vplyvom pôsobenia rastlinných patogénov (*Botrytis cinerea*) dochádza k infekcii viniča, čo vedie k zvýšenej produkcii resveratrolu, ktorý sa potom objavuje vo víne. Ukázalo sa, že táto zlúčenina **brzdí vývoj rakovinových buniek** tým, že blokuje ich proliferáciu a vyvoláva apoptózu reguláciou expresie génov bcl-2 a bax. Okrem toho chráni tielové skupiny bielkovín pred oxidačným poškodením.

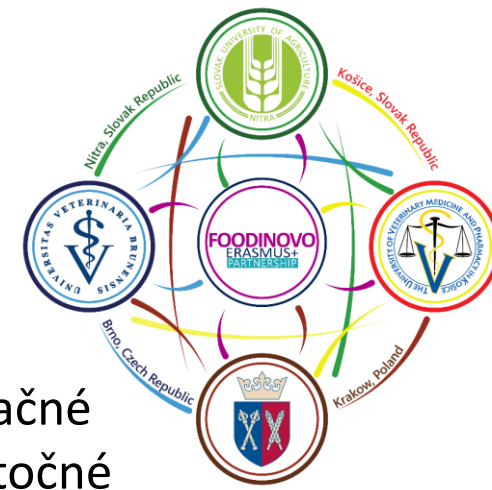
Obsah resveratrolu v červených vínach je však príliš nízky na to, aby mal priaznivý vplyv.



Stilbenoidy - hydroxylované stilbény

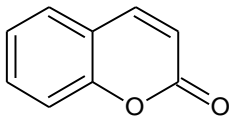


Kumaríny

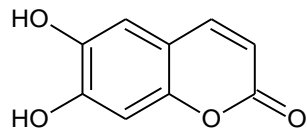


Kumarín má analgetické, protiopuchové, sedatívne, protikrčové, antialergické a antioxidačné vlastnosti, zatiaľ čo eskulín má tesniaci a elastický účinok na malé cievy (čo môže byť užitočné pri liečbe krčových žíl a hemoroidov). Prírodné kumaríny zohrávajú významnú úlohu aj pri prevencii a liečbe rakoviny. Medzi dôležité kumarínové deriváty patria liečivá používané pri antikoagulačnej liečbe - dikumarol, acenokumarol a warfarín.

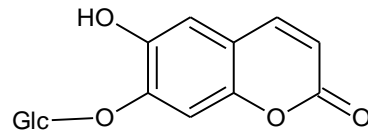
Kumaríny sú zodpovedné za špecifický zápach potravín (kumarín má vôňu sena).



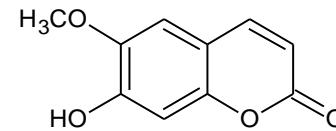
kumarín



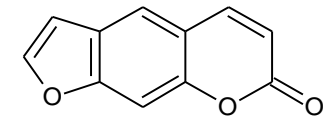
esculetin



esculin



scopoletin

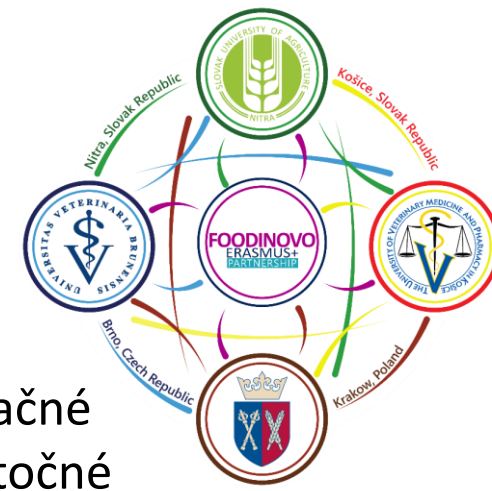


psolaren

Hlavným zdrojom kumarínu z potravín je škorica, ale vysoké množstvo obsahujú aj šupky bergamotu, grapefruitu a pummelového ovocia. **Veľké množstvo kumarínu môže byť hepatotoxické!**

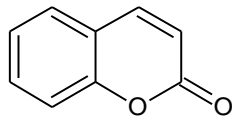


Kumaríny

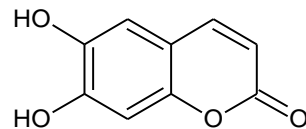


Kumarín má analgetické, protiopuchové, sedatívne, protikrčové, antialergické a antioxidačné vlastnosti, zatiaľ čo eskulín má tesniaci a elastický účinok na malé cievy (čo môže byť užitočné pri liečbe krčových žíl a hemoroidov). Prírodné kumaríny zohrávajú významnú úlohu aj pri prevencii a liečbe rakoviny. Medzi dôležité kumarínové deriváty patria lieky používané v antikoagulačnej liečbe - dikumarol, acenokumarol a warfarín.

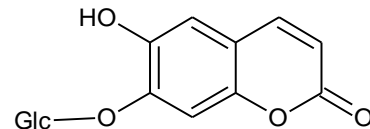
Kumaríny sú zodpovedné za špecifický zápach potravín (kumarín má vôňu sena).



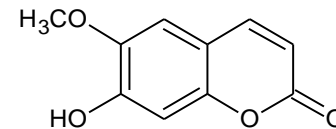
kumarín



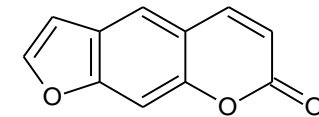
esculetin



esculin



scopoletin



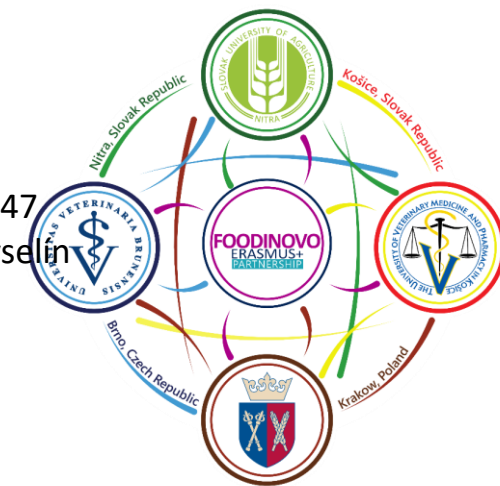
psolaren

Hlavným zdrojom kumarínu z potravín je škorica, ale vysoké množstvo obsahujú aj šupky bergamotu, grapefruitu a pummelového ovocia. **Veľké množstvo kumarínu môže byť hepatotoxické!**

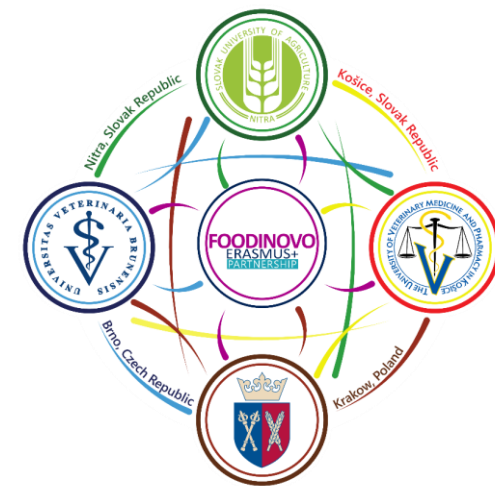


Bibliografia

1. Muronetz, V.I.; Barinova, K.; Kudryavtseva, S.; Medvedeva, M.; Melnikova, A.; Sevostyanova, I.; Semenyuk, P.; Stroylova, Y.; Sova, M. Prírodné a syntetické deriváty kyseliny hydroxycinámovej modulujúce patologickú transformáciu amyloidogénnych proteínov. *Molecules* 2020, 25, 4647. <https://doi.org/10.3390/molecules25204647>
2. Sova, M.; Saso, L. Prírodné zdroje, farmakokinetika, biologické aktivity a zdravotné prínosy hydroxycinámových kyselín a ich metabolitov. *Nutrients* 2020, 12, 2190. <https://doi.org/10.3390/nu12082190>
3. Taofiq O, González-Paramás AM, Barreiro MF, Ferreira IC. Hydroxycinámové kyseliny a ich deriváty: Prehľad kozmetického významu, výziev a budúcich perspektív. *Molecules*. 2017 Feb 13;22(2):281. doi: 10.3390/molecules2202028
4. Lu H, Tian Z, Cui Y, Liu Z, Ma X. Kyselina chlorogenová: Chlorogénová kyselina: komplexný prehľad potravinových zdrojov, účinkov spracovania, biologickej dostupnosti, prospešných vlastností, mechanizmov účinku a budúcich smerov. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2020 Nov;19(6):3130-3158. doi: 10.1111/1541-4337.12620.
5. Sharifi-Rad J, Quispe C, Castillo CMS, Caroca R, Lazo-Vélez MA, Antonyak H, Polishchuk A, Lysiuk R, Oliinyk P, De Masi L, Bontempo P, Martorell M, Daştan SD, Rigano D, Wink M, Cho WC. Kyselina elagová: A Review on Its Natural Sources, Chemical Stability, and Therapeutic Potential. *Oxid Med Cell Longev*. 2022 Feb 21;2022:3848084. doi: 10.1155/2022/3848084.
6. Nadeem, M.; Imran, M.; Aslam Gondal, T.; Imran, A.; Shahbaz, M.; Muhammad Amir, R.; Wasim Sajid, M.; Batool Qaisrani, T.; Atif, M.; Hussain, G.; Salehi, B.; Adrian Ostrander, E.; Martorell, M.; Sharifi-Rad, J.; C. Cho, W.; Martins, N. Therapeutic Potential of Rosmarinic Acid: A Comprehensive Review. *Appl. Sci*. 2019, 9, 3139. <https://doi.org/10.3390/app9153139>
7. Šamec, D.; Karalija, E.; Dahija, S.; Hassan, S.T.S. Biflavonoidy: (*Ginkgo biloba* L.). *Plants* 2022, 11, 1381. <https://doi.org/10.3390/plants11101381>
8. Goossens, JF., Goossens, L. & Bailly, C. Hinokiflavone and Related C-O-C-Type Biflavonoids as Anti-cancer Compounds: Vlastnosti a mechanismus účinku. *Nat. Prod. Bioprospect*. 11, 365-377 (2021). <https://doi.org/10.1007/s13659-021-00298-w>
9. Dabeek WM, Marra MV. Kvercetin a kaempferol v potrave: biologická dostupnosť a potenciálna kardiovaskulárna bioaktivita u ľudí. *Nutrients*. 2019 Sep 25;11(10):2288. doi: 10.3390/nu11102288. PMID: 31557798; PMCID: PMC6835347.



10. Cannataro, R.; Fazio, A.; La Torre, C.; Caroleo, M.C.; Cione, E. Polyfenoly v stredomorskej strave: Od potravinových zdrojov k modulácii mikroRNA. *Antioxidants* 2021, *10*, 328. <https://doi.org/10.3390/antiox10020328>
11. Moccia, F.; Piscitelli, A.; Giovando, S.; Giardina, P.; Panzella, L.; d'Ischia, M.; Napolitano, A. Hydrolyzovateľné vs. kondenzované drevené triesloviny pre antioxidačné nátery na biologickej báze: (1): Superior Properties of Quebracho Tannins (Vynikajúce vlastnosti trieslovín Quebracho). *Antioxidants* 2020, *9*, 804. <https://doi.org/10.3390/antiox9090804>
12. Usta C, Ozdemir S, Schiariti M, Puddu PE. Farmakologické využitie plodov granátového jablka bohatých na kyselinu elagovú. *Int J Food Sci Nutr.* 2013 Nov; 64(7):907-13. doi: 10.3109/09637486.2013.798268
13. Noreljaleel, A.E.M.; Wilhelm, A.; Bonnet, S.L. Analysis of Commercial Proanthocyanidins. Časť 6: Sulfitácia katechínu a epikatechínu a prokyanidínu B-3. *Molecules* 2020, *25*, 4980. <https://doi.org/10.3390/molecules25214980>
14. Zhang et al. Characterization and acid-catalysed depolymerization of condensed tannins derived from larch bark. *RSC Adv.*, 2017, *7*, 35135-35146. DOI: 10.1039/C7RA03410E
15. Küpeli Akkol E, Genç Y, Karpuz B, Sobarzo-Sánchez E, Capasso R. Coumarins and Coumarin-Related Compounds in Pharmacotherapy of Cancer. *Cancers (Basel)*. 2020 Jul 19;12(7):1959. doi: 10.3390/cancers12071959.
16. Sharifi-Rad J, Cruz-Martins N, López-Jornet P, Lopez EP, Harun N, Yeskaliyeva B, Beyatli A, Sytar O, Shaheen S, Sharopov F, Taheri Y, Docea AO, Calina D, Cho WC. Prírodné kumaríny: skúmanie farmakologickej komplexnosti a základných molekulárnych mechanizmov. *Oxid Med Cell Longev.* 2021 Aug 23;2021:6492346. doi: 10.1155/2021/6492346.
17. Lončar M, Jakovljević M, Šubarić D, Pavlić M, Buzjak Služek V, Cindrić I, Molnar M. Coumarins in Food and Methods of Their Determination. *Foods.* 2020 May 18;9(5):645. doi: 10.3390/foods9050645.
18. Chen X, Zhang J, Yin N, Wele P, Li F, Dave S, Lin J, Xiao H, Wu X. Resveratrol v prevencii chorôb a podpore zdravia: Úloha črevného mikrobiómu. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2023 Jan 2:1-18. doi: 10.1080/10408398.2022.2159921
19. Frémont L. Biologické účinky resveratrolu. *Life Sci.* 2000 Jan 14;66(8):663-73. doi: 10.1016/s0024-3205(99)00410-5.
20. Elshaer M, Chen Y, Wang XJ, Tang X. Resveratrol: Prehľad jeho protirakovinových mechanizmov. *Life Sci.* 2018 Aug 15;207:340-349. doi: 10.1016/j.lfs.2018.06.028.





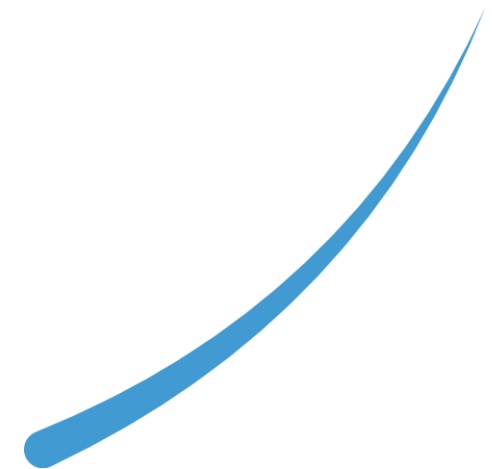
prof. Aleksandra Duda-Chodak

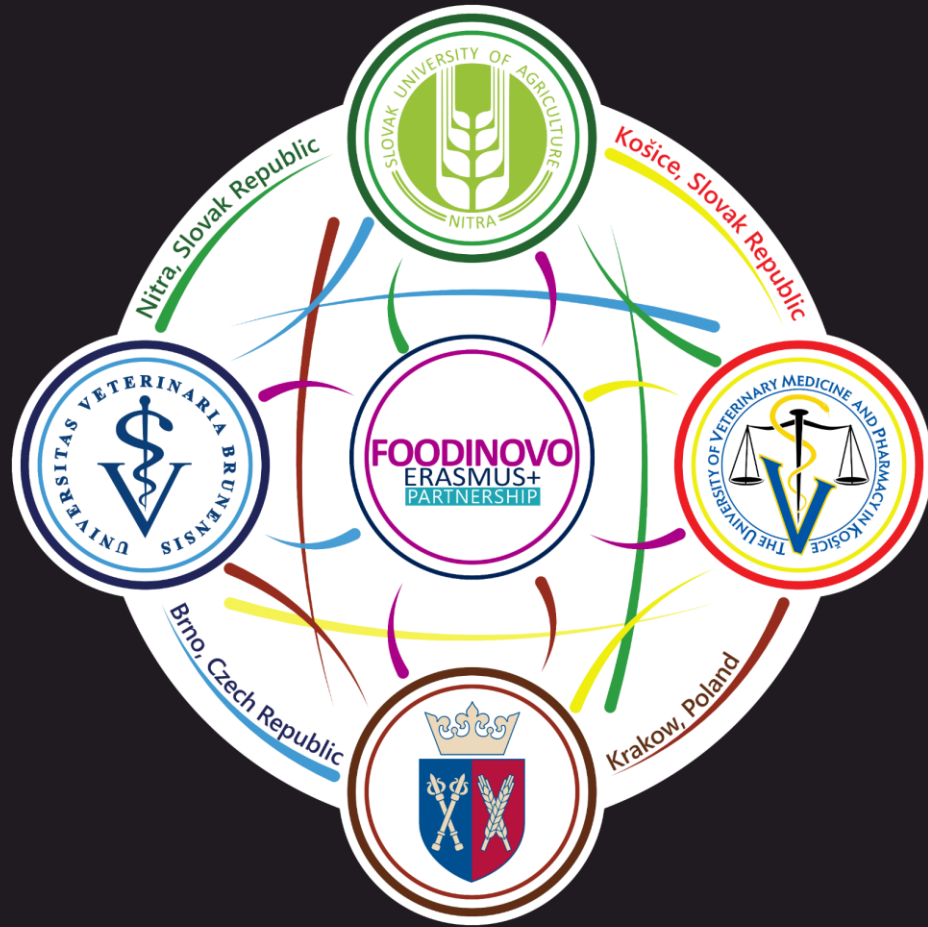
Department of Fermentation Technology and Microbiology

Faculty of Food Technology

University of Agriculture in Krakow

E-mail: aleksandra.duda-chodak@urk.edu.pl





Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or the European Education and Culture Executive Agency (EACEA). Neither the European Union nor EACEA can be held responsible for them.

Financované Európskou úniou. Vyjadrené názory a postoje sú názormi a vyhláseniami autora(-ov) a nemusia nevyhnutne odrážať názory a stanoviská Európskej únie alebo Európskej výkonnej agentúry pre vzdelávanie a kultúru (EACEA). Európska únia ani EACEA za ne nepreberajú žiadnu zodpovednosť.

FOODINOVO | 2020-1-SK01-KA203-078333

Spolufinancované z programu Európskej únie Erasmus+



Co-funded by the Erasmus+ Programme of the European Union



This work was co-funded by the Erasmus+ Programme
of the European Union

Innovation of the structure and content of study
programs profiling food study fields with a view to
digitizing teaching

Táto publikácia bola spolufinancovaná programom
Európskej Únie Erasmus+

Inovácia štruktúry a obsahového zamerania študijných
programov profilujúcich potravinárske
študijné odbory s ohľadom na digitalizáciu výučby

FOODINOVO | 2020-1-SK01-KA203-078333

