e-wydanie specjalne - plik PDF

Chemia w Szkole

Nr 1/2026
indeks 354562
CENA 25,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

Chemia w naszym menu

dr Joanna Kurek

Wybór artykułów drukowanych na łamach „Chemii w Szkole”

eprasa.pl/7327c71da9

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole”

- Amigdalina – wstęp do świata związków naturalnych
- Do czego służą glikole?
- Na grzyby ostrożnie, ale i po zdrowie
- Właściwości prozdrowotne arabinoksylanów
- Cyklopeptydy jako leki
- Lignany – związki znane i nieznane
- Natura cyklozwiązków

WERSJA ELEKTRONICZNA
PLIK PDF

Cena 25 zł
(w tym VAT 8%)

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

Drodzy Czytelnicy!

Kontynuujemy tematykę związaną z obecnością chemii w naszym najbliższym otoczeniu, którą zapoczątkowaliśmy w wydaniach „Chemia i zdrowie", „Związki chemiczne w żywności", „Kosmetyki i chemia" i „Związki chemiczne w przyrodzie".

W tym wydaniu zaprezentowane zostały tematy, oczywiście w ujęciu chemicznym, związane produktami spożywczymi jakim są m.in. lody i różne owoce. Ponadto opisane zostały naturalne związki organiczne wspierające zdrowie, jak laktoferyna i monakolina K, a także hormony sterydowe i kwasy żółciowe. Natomiast chitozan jest bardzo ciekawym biopolimerem o wszechstronnych zastosowaniach. Jak się okazuje są dwa szczególne dla nas pierwiastki - miedź i lit - niezbędne w śladowych ilościach. A także, jak przewrotny jest cyjanek.

Zaczynajmy:

Choć upalnym latem dla każdego chwilą wytchnienia są pyszne lody, to zimą natomiast przyda się cenne wsparcie odporności w postaci laktoferyny. Natomiast przez rok cały warto zjadać rożne owoce jak: truskawki, poziomki, jabłka czy granaty, gdyż poza dobrze znanymi każdemu składnikami skrywają różne cenne dla nas związki chemiczne.

Czego warto się jeszcze na ich temat dowiedzieć? Jednak nie każdy o siebie dobrze dba i wtedy często problem ze zbyt wysokim poziomem cholesterolu ma, ale jest na to dobra rada, bo monokalina K pomaga.

Czasem owoce morza ktoś posmakuje, a wtedy poza pysznym daniem, duża ilość bioodpadów się generuje.

Jednak nic się nie zmarnuje, bo człowiek pomysłowy jest i chitozan z nich odzyskuje. O tym jak ważne dla nas są dwa pierwiastki śladowe – lit i miedź - warto wiedzieć, bo bez ich udziału organizm nie chce prawidłowo działać. Natomiast choć o cyjankach wiemy, że są trujące, to jak się okazuje, istnieją też takie ich formy, których działanie zaskakuje.

O tym wszystkim warto przeczytać w zamieszczonych w tym wydaniu artykułach. Polecam, życząc owocnego odkrywania nieznanych dotąd informacji.

Joanna Kurek

O AUTORCE:

Joanna Kurek - doktor nauk chemicznych, wieloletni pracownik Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza na Wydziale Chemii w Zakładzie Produktów Bioaktywnych.

Jej zainteresowania zawodowe koncentrują się wokół związków pochodzenia naturalnego, a w szczególności alkaloidów, głównie kolchicyny i jej pochodnych.

Z pasji oraz chęci dzielenia się wiedzą jest również od wielu lat autorką artykułów w czasopiśmie „Biologia w Szkole" a od kilkunastu w czasopiśmie „Chemia w Szkole".

Spis treści

4 Lody – smakowita emulsja
Mało kto zastanawia się wtedy, czym one są z chemicznego punktu widzenia…

12 Laktoferyna – ważny białkowy modulator naturalnej odporności
Złożone białko jakim jest laktoferyna, wykazuje między innymi działanie bakteriostatyczne, przeciwgrzybicze, immunomodulujące, antywirusowe oraz przeciwnowotworowe. Wpływa też dobroczynnie na skórę, włosy i paznokcie oraz stan mikroflory.

18 Truskawki i poziomki – wyczekiwany smak lata
Truskawki i poziomki są bezsprzecznie owocami zawierającymi cenne dla zdrowia składniki, a ich piękny kolor, jak i cudowny zapach zdecydowanie zachęcają do ich spożycia.

26 Kto codziennie jabłko jada, tego lekarz rzadko bada... Co skrywają w sobie polskie jabłka?
Są bardzo cennym elementem diety ze względu na niską kaloryczność, wysoką zawartość błonnika, witamin i minerałów, a także obecność silnych przeciwutleniaczy.

34 Chemiczne tajemnice owoców granatu
Z chemicznego punktu widzenia granaty są owocami bogatymi w różnorodne związki polifenolowe oraz inne związki organiczne o właściwościach przeciwutleniających, przeciwzapalnych, przeciwrobaczych i moczopędnych.

42 Hormony sterydowe i kwasy żółciowe
Co łączy hormony płciowe, kwasy żółciowe i witaminę D? Choć wydaje się, że te związki pełnią odmienne role w organizmie, to jednak one wszystkie biosyntetyzowane są z tego samego substratu – cholesterolu...

48 Monakolina K. Mała cząsteczka w walce z cholesterolem
Monakolina K powstaje naturalnie w fermentowanym czerwonym ryżu. Należy jednak zaznaczyć, że opisywany w tym opracowaniu czerwony ryż nie jest czerwonym ryżem spożywczym, dostępnym w sklepach ze „zdrową żywnością".

56 Biopolimery z krewetek, czyli czym jest chitozan i do czego służy?
Biocząsteczki obecne w otaczającej nas przyrodzie – biopolimery powstające w wyniku reakcji biosyntezy w organizmach żywych, zbudowane z pierwiastków takich jak węgiel, wodór, tlen oraz azot, siarka i fosfor, wykazują różnorodne właściwości fizykochemiczne.

67 Rola miedzi w żywych organizmach
Jony miedzi odgrywają kluczową rolę w wielu procesach biochemicznych zachodzących w naszych organizmach.

76 Lit – atom niewielki a potężny!
W świetle najnowszych badań należy uznać, iż jest to pierwiastek z wielu względów bardzo ważny, także dla naszego zdrowia.

84 Cyjanki szkodliwe i dobrotliwe
Istnieją w przyrodzie takie grupy atomów, które w określonej postaci mają właściwości toksyczne, ale występując w innej roli stają się dla nas pożyteczne. Przykładem jest grupa cyjankowa.

Wydawca Agencja AS Józef Szewczyk
ul. Warchałowskiego 2/28, 02-776 Warszawa
Tel. 606 201 244, mail: szewczyk24@gmail.com
Skład i łamanie: Vega design, ScanSystem.pl Ewa Szelatyńska. Opracowanie końcowe: Agencja AS
Foto na okładce - Adobe Stock i Dreamstime

epraso.pl 7327c71da9

Lody – smakowita emulsja

Foto – Dreamstime

Joanna Kurek

Letnie dni bywają bardzo upalne, a wtedy poszukuje się sposobów na choćby chwilowe osiągnięcie stanu ochłody. ‘Lody, lody dla ochłody’. Lody na patyku, kręcone z automatu, w wafelku, rożki, sorbety, desery lodowe... Chyba trudno wyobrazić sobie słoneczne lato bez rozkoszowania się lodami w ich różnych postaciach. Zapewne jednak mało kto zastanawia się wtedy, czym one są z chemicznego punktu widzenia, z jakich dokładnie składników zostały sporządzone, a także jaka jest ich historia.

Jednak zarówno ze względu na skład chemiczny, wymagający składników zarówno o charakterze hydrofilowym, jak i hydrofobowym (np. tłuszczy) oraz nadających odpowiednią konsystencję, lody są bardzo ciekawym obiektem rozważań dla chemika. Należy przy tym podkreślić, że skład typowych lodów „domowych” (czy tzw. rzemieślniczych bądź naturalnych) może znacząco różnić się od lodów wytwarzanych w skali przemysłowej.

W lodach wytwarzanych w domu lub małych lodziarniach bazą ich jest zaledwie kilka podstawowych składników: **mleko, śmietanka i cukie**r oraz **emulgator** jakim są **lecytyny żółtek jaj kurzych** lub **lecytyny soi** oraz różnorodne dodatki, takie jak rodzynki, orzechy, owoce, pokruszone ciasteczka lub czekolada. Produkowane na masową skalę lody dla supermarketów zawierają znacznie więcej składników, w tym takich, które umożliwiają wielomiesięczne przechowywanie lodów w zamrażarkach.

Odrębnym typem lodów są, powstające w wyniku odpowiedniego zmieszania i zmrożenia **wody**, **rozdrobnionych owoców** i **cukru** oraz innych dodatków – **sorbety**.

Fot. 1 Kubełek lodów pistacjowych.

eprasa.pl 7327c71da9

Nieco historii lodów

Okazuje się, że lody były znane już 3000 lat temu w Chinach, a do Europy trafiły za sprawą Arabów, którzy z kolei w X wieku przekazali receptury ich sporządzania Sycylijczykom. Oczywiście, skoro w tamtych czasach nie było lodówek, a tym bardziej zamrażarek, były to lody inne niż dobrze nam znane, lecz jednak przypominające współczesne sorbety. W krajach o ciepłym klimacie sprowadzano z gór „zmrożoną wodę", czyli lód/śnieg (dostępny jednak jedynie dla przedstawicieli wyższych warstw społecznych) i polewano ją sokami owocowymi, winem albo miodem.

Przełom w tej materii miał miejsce we Włoszech, gdzie wytwarzano mieszaninę chłodzącą, powstającą poprzez zmieszanie skruszonego lodu z dużą ilością soli – po umieszczeniu w niej naczynia z masą lodową następowało schłodzenie jej i otrzymywano coś na kształt obecnych lodów. Zjawisko to opisał Marco Zimar w 1530 roku. Współcześnie znane nam lody wytworzył renesansowy florencki... architekt, a zarazem kucharz Bernardo Buontalenti, który na prośbę Medyceuszy, pragnących godnie podjąć hiszpańskich gości, zamroził mieszaninę mleka, miodu, żółtek i wina, czyli sporządził swoistego kogla-mogla wymieszanego z mlekiem.

Najwcześniejsze polskojęzyczne informacje dotyczące lodów w Polsce, choć zapewne były to raczej sorbety, oparte na wodzie, cukrze, wodzie różanej, soku z cytryny oraz kandyzowanych cytrynach, fiołkach lub innych słodkich kwiatach, datowane są na XVII wiek i pochodzą ze wzmianek dyplomatów ówcześnie podróżujących do Turcji. Po raz pierwszy ich opis w książce kucharskiej pojawił się w dziele Wojciecha Wielądki „Kucharz doskonały' w 1783 roku. Początkowo lody były jednak dostępne jedynie na dworze królewskim, a dopiero nieco później trafiły na stoły szlachty. W 1880 r., w książce kucharskiej „Doświadczone sekreta smażenia konfitur i soków oraz robienia konserw, galaret, marmolad, lodów, wódek, likierów, nalewek, ratafij najrozmaitszych konserw owocowych w spirytusie i occie, owoców suszonych w cukrze" autorstwa Florentyny Niewiarowskiej została opisana jedna z pierwszych polskich receptur przygotowywania lodów, podawanych w ówczesnych ekskluzywnych lokalach.

Popularnym przysmakiem powszechnie dostępnym na świecie lody stały się dopiero wtedy, gdy opatentowano maszynę do ich domowego wyrobu. W Polsce lody stały się bardzo popularne w okresie międzywojennym, gdy sprzedawano je umieszczone w dwóch wafelkach ze specjalnych wózków na ulicach Lwowa, Warszawy, Krakowa i Poznania. Pierwszymi produkowanymi i pakowanymi fabrycznie lodami były lody Pingwin. W okresie PRL najbardziej popularne były natomiast (wspominane dziś niekiedy z nostalgią) lody Bambino i Calypso, a także lody 'kręcone' z automatów.

Lody jako emulsja, czyli trochę fizyki w chemii

Dla otrzymania smacznych lodów o odpowiedniej konsystencji należy zmieszać ze sobą kilka różnych składników o tak dobranych właściwościach, aby powstała emulsja, należąca do układów dyspersyjnych, czyli takich, w których jedna faza jest rozproszona w drugiej – w ośrodku rozpraszającym. Emulsje są jednym z wariantów takich układów, gdy dochodzi do rozproszenia dwóch niemiesza jących się ze sobą cieczy, np. hydrofobowych kropel tłuszczu w wodzie. Emulsja taka uzyskuje stabilizację dzięki np. adsorpcji na powierzchni cząstek fazy

Fot. 2. Lody rożki i na patyku w zamrażarkach sklepowych.

eprasa.pl 7327c71da9

rozproszonej substancji zapobiegającej ich agregacji (np. jonów nadających ładunek powierzchniowy powodujący wzajemne odpychanie kropelek). Substancje stabilizujące emulsje noszą nazwę emulgatorów. W konsekwencji emulsję można otrzymać np. z mleka (zawierającego wodę i m. in. tłuszcz) poprzez ubijanie mikserem w obecności emulgatora i jest to zasadniczy etap otrzymywania lodów.

Emulgatory

Emulgatorem jest zatem substancja gromadząca się na powierzchni cząstek fazy rozproszonej i w ten sposób ułatwiająca tworzenie i stabilizację emulsji. Emulgatorami są niektóre naturalne składniki żywności, ale stosuje się również półsyntetyczne lub syntetyczne substancje o takim działaniu.

Do naturalnie występujących emulgatorów zaliczyć można: lecytynę (która w istocie jest mieszaniną związków o charakterze fosfolipidów), wosk pszczeli, steroidy, a także tłuszcz z wełny owczej. Naturalna lecytyna znajduje się w żółtkach jajka kurzego, w soi oraz w słoneczniku. Z kolei półsyntetycznym emulgatorem jest np. polirycynooleinian poliglicerolu (E476, Rysunek 1). Jest on stosowany przede wszystkim w produkcji czekolad, słodyczy z zawartością kakao czy słodkich past kakaowych do smarowania pieczywa ułatwiający mieszanie składników.

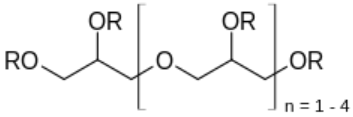
Polirycynooleinan poliglicerolu (PGPR, polyglycerol polyricinoleate) otrzymywany jest poprzez katalizowaną reakcję polimeryzacji glikolu i jednocześnie katalizowaną reakcję polimeryzacji kwasu rycynooleinowego, które to składniki są następnie łączone i powstaje polirycynooleinian poliglicerolu.

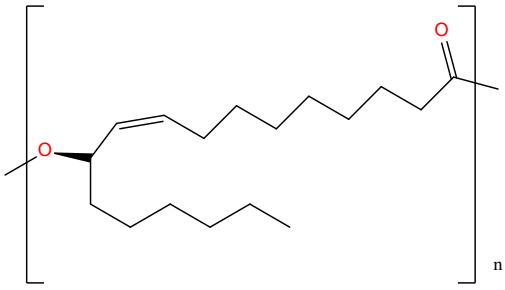
Lecytyny z uwagi na swoją szczególną budowę są szalenie ważnymi elementami szlaków metabolicznych i znajdują się w każdej żywej komórce ludzkiego organizmu będąc choćby składnikami błon komórkowych. Rozróżnia się a-lecytyny i b-lecytyny, w cząsteczkach których odpowiednio reszta choliny (wodorotlenku trimetylohydroksyetyloamoniowego) zestryfikowana kwasem fosforowym przyłączona jest do skrajnej lub środkowej grupy hydroksylowej glicerolu (Rysunek 1).

Lody „naturalne”

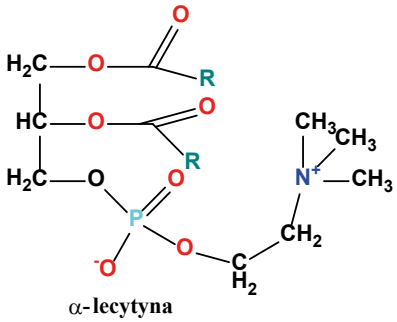
Mianem lodów „naturalnych” określane są te, które zawierają możliwie niewiele składników, będących zarazem substancjami pochodzenia naturalnego. Do przygotowania tego typu lodów potrzebne jest mleko bądź mleko zagęszczone, śmietana 30% czy nawet 36%, żółtka jaj kurzych lub lecytyny sojowe oraz składnik nadający lodom pożądany smak. Poniżej podanych jest kilka zestawów składników typowych lodów domowych:

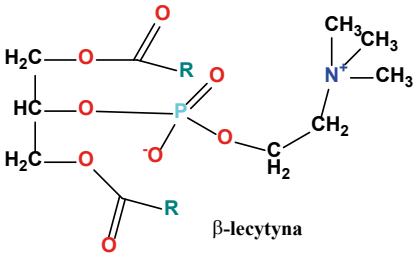
1. 0,5 szklanki mleka skondensowanego słodzonego 180 g, 1 szklanka śmietanki 30 % 290 g, 6 łyżek soku z cytryny, 2 łyżki cukru pudru,





R = H lub reszta kwasu rycynolowego lub polirycynolowego





R - reszta wyższych kwasów tłuszczowych

Rysunek 1. Wzory różnych emulgatorów: polirycynooleinian poliglicerolu, a- lecytyna i b-lecytyna

Fot. 3. Etapy przygotowania lodów domowych o smaku białej czekolady: roztopienie czekolady w mleku skondensowanym, ubicie śmietany kremówki, dodawanie porcjami masy czekoladowej i ubijanie po każdym dodaniu oraz efekt końcowy – lody.

eprasa.pl 7327c71da9

Tabela 1. Wartość odżywcza wybranych lodów w różnych formach: na patyku, w kubku, w pudelku, w rożku – różnych producentów w przeliczeniu na 100 g gotowego produktu

	Lody migdałowe o smaku figowym z kawałkami migdałów (w kubku)	Lody straciatella (w pudełku)	Lody czekoladowe (w pudełku)	Lody High Protein salted Carmel cake (w kubku)	Lody waniliowe z polewą czekoladową Protein Classic (na patyku)	Lody waniliowe z polewą czekoladową i migdałami Protein Almond (na patyku)	Lody Panna Cotta z sorbetem z czarnej porzeczki (rożek)
Wartość energetyczna	240 kcal 1003 kJ	240 kcal 1004 kJ	247 kcal 1034 kJ	132 kcal 554 kJ	253 kcal 1048 kJ	276 kcal 1141 kJ	60 kcal 676 kJ
Tłuszcze [g]	12,3	13,2	13,2	3,3	17,3	19,7	4,8
w tym kwasy tłuszczowe nasycone [g]	6,6	9,0	8,9	2,3	11,3	11,8	3,7
Węglowodany [g]	27,8	26,7	26,9	22,7	22,5	21,4	27,3
W tym cukry [g]	25,1	24,1	23,3	11,9	6,1	7,1	19,1
Błonnik [g]	4	0	0		7,1	6,4	0
Białko [g]	0	3,2	4,7	7,1	7,6	8,4	1,8
Sól [g]	0,04	0,07	0,07	0,43	0,15	0,18	0,07

2. 4 żółtek jajek, 4 płaskie łyżki cukru, 250 g śmietanki 36% lub 30%,
3. 1 litr mleka, 8 żółtek, 1 szklanka cukru, 32 g cukru waniliowego (2 opakowania) lub 1 łyżka esencji waniliowej, 300 g śmietanki 36%.
4. leko skondensowane puszka, czekolada gorzka 120 g i śmietanka 30%.

Należy mieć na uwadze fakt, że zastosowanie w lodowej formule śmietany (30%, to 293 kcal/100g, 30 g tłuszczu), jak i innych składników, takich jak czekolada (np. biała, 538 kcal, tłuszcz 30 g, węglowodany 65 g i białko 5 g) znacznie zwiększa kaloryczność tak przygotowanych lodów względem komercyjnych dostępnych w sklepach.

Na Fot. 3 zaprezentowano etapy przygotowania lodów z mleka skondensowanego, śmietany 30% i 2 tabliczek białej czekolady 200 g.

Z kolei w Tabeli 1 zestawiono główne składniki odżywcze kilku wybranych dostępnych w sklepach lodów komercyjnych. Warto wziąć pod uwagę, iż lody typu „rożek" (Fot. 4) będą zawsze odznaczały się szczególnie wysoką kalorycznością z uwagi na zawartość cukrów pochodzących z wafelkowego rożka, z polewy czekoladowej i dodatku czekolady czy bakalii, a w szczególności orzechów czy migdałów.

Lody w proszku

Jednym z możliwych sposobów wyprodukowania lodów zarówno w wersji domowej jak i w skali masowej (np. lody kręcone), jest wykorzystanie przygotowanej przez producenta mieszanki opartej na wieloskładnikowym proszku do zmiksowania z mlekiem. Składniki lodów w proszku o smaku karmelowym do wyrobu domowego to: cukier, syrop glukozowy (niestety), olej, jako emulgator: mono- i diglicerydy estryfikowane kwasem octowym (Rys. 2), mleko odtłuszczone w proszku, substancja zagęszczająca: guma guar, białka mleka, sól, aromat i karoteny jako barwniki.

Na Fot. 5 zestawione zostały poszczególne etapy produkcji takich lodów.

Kaloryczność tych lodów, w 100 g, w zależności od smaku, przedstawia się następująco: waniliowe i truskawkowe – 138 kcal, słony karmel – 137 kcal.

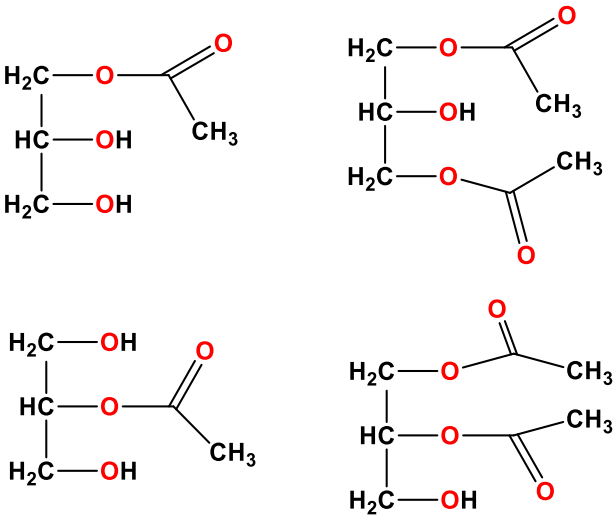
Lody proteinowe

Od kilku sezonów nowością na rynku spożywczym są lody proteinowe, które w porównaniu z tradycyjnymi odznaczają się niższą kalorycznością, a ponadto (i to tłumaczy ich nazwę) zawierają w swoim składzie znacznie wyższe ilości białka.wyższe ilości białka.

Fot. 4. Różnorodne lody w lodówkach sklepowych.

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 5. Etapy przygotowania lodów z proszku o smaku słonego karmelu: proszek, proszek po dodaniu mleka, masa po miksowaniu przez 1 minutę, masa po miksowaniu przez 5 minut i masa po zamrożeniu.



Rysunek 2. Emulgatory stosowane w lodach w proszku: mono- i diglicerydy estryfikowane kwasem octowym.

Fot. 6. Lody proteinowe o różnych smakach.

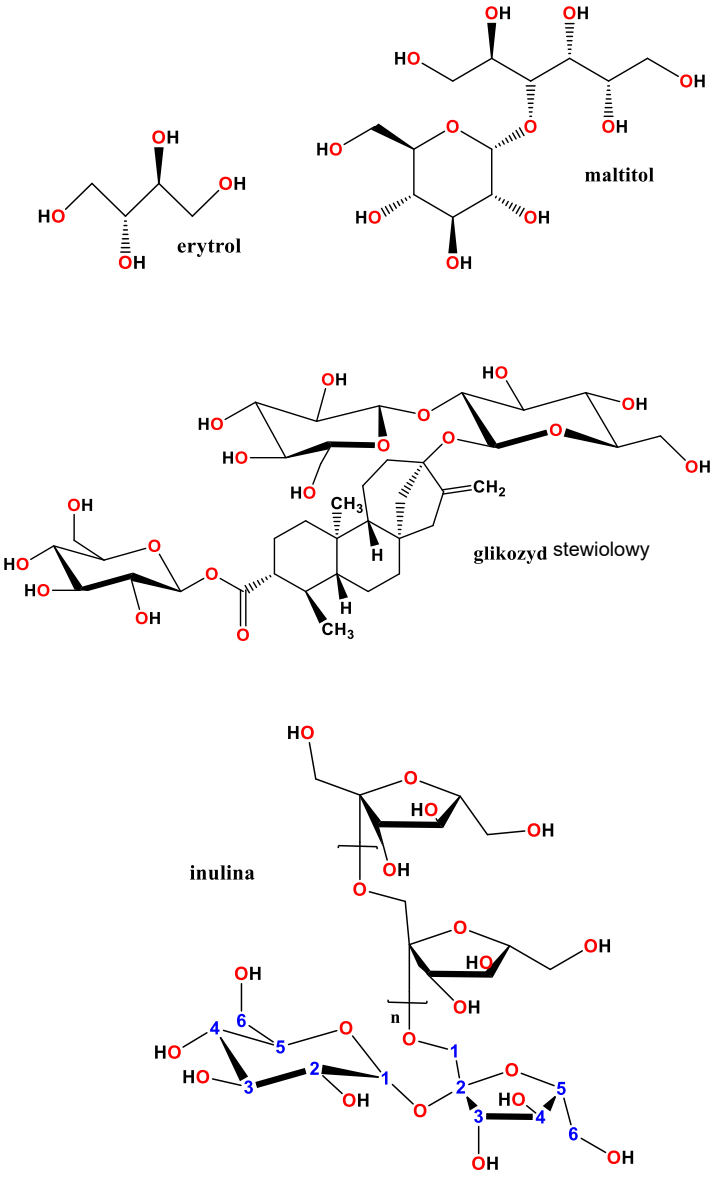
Według skali Nutri-Score zostało im przypisane oznaczenie literowe C. Nutri-Score jest systemem oznaczania wartości odżywczej żywności, zobrazowanym pięciostopniową skalą liter (A-E), którym odpowiadają różne kolory, co pozwala na ocenę wartości odżywczej w przeliczeniu na 100 g czy 100 ml w celach porównawczych. Bazą w tych lodach jest zagęszczone mleko odtłuszczone, śmietanka oraz białka mleka. Poza tym nowością jest zastępowanie cukru, czyli sacharozy, substancjami słodzącymi takimi jak erytrytol, stewia i inulina, co ogranicza kaloryczność lodów, (jak zapewnia producent, mają jej o 30% mniej niż lody tradycyjne). Lody proteinowe w wersji *Salted Caramel Cake* oraz *Cookies & Cream* (Fot. 6), zawierają też w swoim składzie cukier, mąkę i olej kokosowy lub masło, czyli składniki ciasteczek.

Substancje słodzące w lodach proteinowych

Rys. 3 przedstawia wzory wybranych substancji słodzących stosowanych w lodach proteinowych.

Glikozydy stewiolowe (stewiozydy) to związki chemiczne odpowiedzialne za słodki smak liści rośliny Stevia rebaudiana. Substancja ta jest stosowanym nie tylko w lodach naturalnym słodzikiem (dodatkiem do żywności), oznaczanym symbolem E960, mającym niski indeks glikemiczny – ok. 1. W liściach tej rośliny wyodrębniono 7 glikozydów, z których każdy odznacza się innym odczuciem słodkości; są to: stewiozyd (80%), rebaudiozyd A (8%) i rebaudiozyd C (0,6%), pozostałe występują w ilościach śladowych.

Erytrol jest poliolem o wzorze sumarycznym $C_4H_{10}O_4$ (butan-1,2,3,4-tetraol, E968), białym proszkiem odznaczającym się słodkim smakiem, dobrze rozpuszczalnym w wodzie oraz praktycznie zerowym indeksem glikemicz-



Rysunek 3. Składki słodzące lodów proteinowych: erytrol, maltitol, glikozyd stewiolowy i inulina.

nym. Erytrol naturalnie występuje w owocach, porostach i wodorostach.

Maltitol jest disacharydem o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{24}O_{11}$ należącym także do polioli, najczęściej używanym jako zamiennik cukru w produkcji wyrobów czekoladowych.

Inulina z cykorii (występuje też w innych roślinach) jest polisacharydem zbudowanym z około 30–35 cząsteczek monosacharydów połączonych w nierozgałęziony łańcuch wiązaniami β-2,1-glikozydowymi. Łańcuch ten, zbudowany z reszt β-D-fruktofuranozy, zawiera jedną terminalnie umieszczoną cząsteczkę D-glukozy oraz drugą, w środku łańcucha, połączoną wiązaniem 1,3-glikozydowym. Indeks glikemiczny inuliny wynosi 14. Co ważne, związek ten jest także naturalnym prebiotykiem podnoszącym odporność organizmu, dostępnym w aptekach.

Lody „ciepłe”

Alternatywnym rozwiązaniem dla typowych lodów zimnych są tak zwane „ciepłe lody”, które są słodką masą umieszczoną w wafelku i polaną czekoladą. Podobnie jak zwykłe lody, są dostępne przez cały rok i cieszą podniebienia tych, którzy z różnych względów nie mogą spożywać lodów zimnych.

Sorbety

Sorbety (Fot. 7) to zmiksowane zmrożone owoce. Dostępne w sklepach sorbety zawierają też dodatki w postaci: cukru, zagęszczonych soków, syropu glukozowo-fruktozowego oraz stabilizatorów: mączki chleba świętojańskiego, emulgatorów mono- i diglicerydów wyższych kwasów tłuszczowych.

Fot. 7. Sorbety cytrynowe i truskawkowe.

Część eksperymentalna – lody jako emulsje

Doświadczenie 1. Produkcja lodów z mrożeniem w starym stylu

Do tego doświadczenia potrzebna będzie masa lodowa, którą najprościej i najszybciej można przygotować dysponując torebkami z lodami w proszku oraz dużym naczyniem np. krystalizatorem, pokruszonym lodem oraz dużą ilością soli kuchennej.

Odczynniki:

- mleko
- lody w proszku
- woda
- sól kuchenna NaCl

Sprzęt:

- duży krystalizator albo duży garnek/miska
- mikser
- miska plastikowa
- łyżki
- jednorazowe kubeczki
- termometr laboratoryjny lub termometr zewnętrzny ze skalą na niskie temperatury

W dużym krystalizatorze umieścić kostki lodu lub pokruszony lód i dodać sól (może być zwykła kuchenna) oraz nieco wody. Tak otrzymana kilkufazowa i dwuskładnikowa mieszanina pozwala uzyskać temperaturę nawet do -23°C (przy użyciu chlorku sodu) albo nawet -55°C

eprasa.pl/7327c71da9

Foto – Dreamstime

(przy użyciu chlorku wapnia), co można sprawdzić odpowiednim termometrem. Mleko (najlepiej 2%) ochłodzić w przygotowanej łaźni lodowej. Do plastikowej miski wsypać proszek lodowy, dodać 200 ml schłodzonego mleka i za pomocą miksera ubijać aż do osiągnięcia stanu gęstniejącej masy o jednolitej konsystencji. Miskę z uzyskaną masą lodową umieścić w krystalizatorze w łaźni lodowej i mieszając łyżką obserwować gęstnienie. Pozostawić na 5-10 minut, a w tym czasie przygotować bezpieczne miejsce do degustacji otrzymanych lodów. Następnie łyżką nałożyć do jednorazowych kubeczków stwardniałą masą lodową i przeprowadzić bezpośrednie badanie organoleptyczne. Smacznego!

Doświadczenie 2. Nie tylko lody... Krem pielęgnacyjny jako przykład emulsji

Nieco teorii przed wykonaniem doświadczenia. Produkcja kremów na własne potrzeby nie jest prosta. Jednak przy przestrzeganiu kilku istotnych podstawowych zasad zadanie to okaże się wykonalne. Najważniejsze jest, aby odpowiednio, we właściwych proporcjach i właściwej kolejności, połączyć fazę wodną z fazą tłuszczową, by powstała trwała emulsja, która nie rozdziela się na poszczególne składniki, tak jak zwyczajny krem pielęgnacyjny zakupiony w sklepie, jednak tu otrzymany własnoręcznie.

Faza wodna to w przypadku kremów tak zwany hydrolat – woda kwiatowa np. z aloesu, róży damasceńskiej, lawendy czy werbeny.

Faza tłuszczowa w kremach to oleje i masła pochodzenia naturalnego – roślinnego, a ich zadaniem jest nawilżanie, odżywianie, wygładzanie, ujędrnianie czy regeneracja skóry. Najczęściej do wyrobu kremów stosuje się: olej ze słodkich migdałów, olej kokosowy, olej z awokado i olej makadamia oraz masło Shea. W wersji rafinowanej oleje nie posiadają zapachu. Ciekawym wariantem jest też wyodrębnienie masła kakaowego z gorzkiej czekolady, na potrzeby własnoręcznie przygotowywanego kremu. Masło kakaowe czy też kokosowe, będące mieszaniną lipidów, w ostatnich latach stało się popularnym, a co więcej naturalnym składnikiem preparatów kosmetycznych. Poniżej opisana została metoda pozyskania masła kakaowego z gorzkiej czekolady.

Izolacja masła kakaowego z gorzkiej czekolady lub kokosowego z wiórków kokosowych

Odczynniki:
- gorzka czekolada (70% i więcej) 20 g (rozdrobniona) lub wiórki kokosowe
- woda 100 ml

Aparatura:
- zlewka 200 ml
- płytka grzejna
- bagietka szklana

W zlewce o pojemności 200 ml umieścić rozdrobnioną czekoladę lub wiórki kokosowe i dolać około 100 ml wody, ustawić w łaźni wodnej na płytce grzejnej i podgrzewać mieszaninę aż do rozpuszczenia czekolady, zarówno w przypadku czekolady jak i wiórków kokosowych – do pojawienia się na powierzchni warstwy tłuszczowej. Następnie należy zaprzestać mieszania bagietką, mieszaninę ochłodzić, co spowoduje wydzielenie na powierzchni warstwy tłuszczowej w postaci fazy stałej. Należy ją zdjąć z powierzchni, odsączyć np. na ręczniku papierowym i zważyć. W kolejnym etapie produkt ten zostanie wykorzystany do przygotowania kremu pielęgnacyjnego.

Skoro faza wodna nie łączy się efektywnie i trwale z fazą tłuszczową, koniecznym składnikiem w takim układzie (podobnie jak w przypadku lodów) staje się emulgator, jednak inny niż stosowany w przypadku lodów. Ogólnie rozróżnia się emulgatory: jonowe anionowo czynne

eprasa.pl 7327c71da9

i kationowo czynne oraz niejonowe. Poza wymienionymi wyżej w tekście emulgatorami stosowanymi w przemyśle spożywczym, w przemyśle kosmetycznym stosowane są także: guma ksantanowa, guma guar, alkohol cetylowy i Olivem 1000 (niejonowy, tworzony z pochodnych oliwy z oliwek) czy wosk pszczeli – naturalny emulgator o właściwościach pielęgnujących, odżywiających, regenerujących i nawilżających, doskonale łączący pozostałe składniki kremu, a ponadto odznaczający się przyjemnym zapachem.

Z kolei olejki eteryczne, takie jak to naturalny olejek z drzewa herbacianego, cytrynowy czy grejpfrutowy, nadają kremowi, który można zastosować na skórę twarzy, subtelnego zapachu.

Dodatkiem do kremu mogą być też witaminy np. A lub E, przy czym witaminę A dodaje się wyłącznie do kremów na noc, gdyż pod wpływem słońca w jej obecności mogą powstawać na skórze podrażnienia i przebarwienia.

Przygotowanie kremu

Odczynniki:
- alkohol cetylowy lub wosk pszczeli – 5 g
- olej kokosowy 30 ml lub masło kakaowe lub Shea
- gliceryna – kilka kropli
- hydrolat różany – 70 ml (lub inny zapach)
- olejek eteryczny – kilka kropli

Sprzęt:
- płytka grzejna
- krystalizator – 2 szt.
- mała plastikowa miseczka
- bagietka szklana lub trzepaczka
- szpatułka
- słoiczek/pojemnik do kremu

Wykonanie. Należy przygotować łaźnię wodną z płytką grzejną poprzez umieszczenie na niej krystalizatora wypełnionego wodą. W miseczce należy umieścić odważoną ilość składnika tłuszczowego, ustawić ją w rozgrzanej łaźni wodnej i poczekać aż do całkowitego rozpuszczenia. Wtedy należy dodać emulgator i całość mieszać np. trzepaczką lub bagietką szklaną, aż do uzyskania gładkiej konsystencji. Następnie należy przenieść mieszaninę znajdującą się w misce, ciągle mieszając, do drugiego krystalizatora z zimną wodą celem ochłodzenia, by móc dodawać kolejne składniki. Gdy temperatura fazy tłuszczowej będzie wynosiła ok. 40 °C, można przystąpić do dodawania kolejnych składników do fazy wodnej. Najpierw dodajemy kilka kropli gliceryny, kilka kropli olejku eterycznego i hydrolatu, a następnie energicznie mieszamy, tak aby krem nabrał puszystości. Gotowy krem przekładamy czystą szpatułką do nowego lub wyparzonego słoiczka/pojemnika.

Poniższe zdjęcia (Fot. 8) prezentują otrzymanie kremu z tłuszczu kokosowego, wosku pszczelego, gliceryny, olejku lawendowego i wody kwiatowej.

Fot. 8. Poszczególne etapy otrzymywania kremu (od góry): składniki, stapianie wosku pszczelego w tłuszczu kokosowym, klarowna faza tłuszczowa i końcowy produkt – krem (u dołu po prawej).

Literatura:

[1] J. Quinzio, Of Sugar and Snow. A History of Ice Cream Making, London 2009, s. 6.
[2] I. Day, Ice Cream, Oxford 2011, s. 7.
[3] L. B. Weiss, Ice Cream. A Global History, London 2011, Reaktion Books Ltd, s. 12. ISBN 978-186189-979-2.
[4] L. Pajdowski, Chemia ogólna. Wyd. IX uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1997.
[5] R. Markiewiczowa, Praktyczne przepisy ciast drożdżowych, tortów, ciastek, cukierków, lodów i likierów, Lwów 1926, s. 163.
[6] J.E. Brandle, P.G. Telmer, Steviol glycoside biosynthesis, Phytochemistry, 2007, 68, 14, 1855–1863.
[7] J.E. Brandle, A.N. Starratt, M. Gijzen, Stevia rebaudiana: Its agricultural, biological, and chemical properties, Canadian Journal of Plant Science, 1998, 78, 4, 527–536.
[8] J. Kopcewicz, S. Lewak, Fizjologia roślin, Warszawa 2002, Wydawnictwo Naukowe PWN
[9] H. D. Goff, Richard W. Hartel, Ice Cream. seventh edition, Springer-Verlag New York Inc. 2013, ISBN-13: 9781461460954

epresa.pl 7327c71da9

Laktoferyna – ważny białkowy modulator naturalnej odporności

Joanna Kurek

Do właściwego funkcjonowania organizmu człowieka niezbędne są substancje odżywcze takie jak białka, tłuszcze i węglowodany. Istotną rolę odgrywają też różnorodne witaminy i sole mineralne, wspomagające i regulujące różnorodne procesy biochemiczne zachodzące w ludzkich organizmach. Wszystkie te składniki zawarte w dobrze zbilansowanej diecie warunkują zdrowy i prawidłowo rozwijający się organizm ludzki. Jednak, nawet w zdrowym, silnym i prawidłowo funkcjonującym organizmie, wszelkie procesy mogą zostać zakłócone przez ingerencję zewnętrznych patogenów, które mogą wnikać do organizmu różnymi drogami, jak na przykład przez nos, usta czy oczy.

Codziennie do naszych organizmów chce wnikać bardzo dużo różnorodnych wirusów, bakterii i różnorodnych gatunków pleśni. Organizm człowieka wykształcił więc całą gamę czynników (układ odpornościowy), które mają pełnić funkcje obronne przed wnikaniem wszelkich zarazków do wnętrza organizmu (składa się na niego obrona swoista i nieswoista), do których zaliczyć można bariery mechaniczne, biologiczne i chemiczne, a są to np.: immunoglobuliny, przeciwciała, makrofagi, limfocyty (T i B), monocyty, neutrofile, bazofile, peptydy antybakteryjne (np. β-defensyna), a także złożone białko jakim jest **laktoferyna**, która wykazuje między innymi działanie bakteriostatyczne, przeciwgrzybicze, immunomodulujące, antywirusowe oraz przeciwnowotworowe. Wpływa też dobroczynnie na skórę, włosy i paznokcie oraz stan mikroflory bakteryjnej jelit oraz zwiększa przyswajalność składników odżywczych z pożywienia poprzez wspieranie rozwoju pożytecznych bakterii w przewodzie pokarmowym.

Laktoferyna to także główne źródło żelaza dla ustroju w okresie noworodkowym, a ponadto jej właściwości przeciwdrobnoustrojowe i pobudzające odporność organizmu mogą mieć istotny wpływ na modulowanie układu odpornościowego w pierwszych dniach życia. Laktoferyna jest zatem białkiem, które posiada nieocenione właściwości odżywcze i wspomagające cały organizm człowieka. Niestety w literaturze polskojęzycznej można znaleźć jedynie ograniczone informacje na temat tego bardzo ważnego dla człowieka białka.

Budowa laktoferyny

Jest to wielofunkcyjne białko, a dokładniej glikoproteina z grupy transferyn, wiążąca w swojej strukturze żelazo w formie jonu Fe^{3+} (i znacznie słabiej jony Fe^{2+}), kontrolująca poziom żelaza we krwi i innych płynach ustrojowych. Występuje w formie monomeru jako polipeptydowy łańcuch zbudowany z nieco ponad 690 reszt aminokwasowych.

eprasa.pl 7327c71da9

Badanie krystalicznej formy laktoferyny za pomocą rozpraszania promieni rentgenowskich pozwoliło na stwierdzenie, że zbudowana jest ona z jednego łańcucha polipeptydowego uformowanego w dwie homologiczne globularne jednostki określane jako płat N (łańcuchy reszt aminokwasowych od 1 do 333) i płat C (łańcuchy reszt aminokwasowych od 345 do 692), połączone krótką trójskrętną α-helisą. Oba płaty zawierają po dwie podjednostki: N1, N2 i C1, C2 oraz jedno miejsce wiążące jon żelaza(III) i jedno miejsce, w którym zachodzi glikozylacja. W związku z tym każda cząsteczka laktoferyny może (odwracalnie) wiązać po dwa jony żelaza.

Odpowiadające stanowi nasycenia stężenie żelaza w laktoferynie w ludzkim mleku szacuje się na 10 do 30% (gdzie 100% odpowiada wszystkim cząsteczkom laktoferyny zawierającym po 2 jony żelaza) (rys. 1). Poza jonami żelaza laktoferyna może także wiązać jony miedzi, cynku lub innych metali, angażując się w ich przenoszenie i regulowanie zapotrzebowania organizmu na nie. Obecność wolnych jonów cynku i miedzi nie wpływa przy tym na zdolność laktoferyny do wiązania żelaza, a nawet może ją zwiększyć.

Powinowactwo laktoferyny do jonów żelaza(III) jest ok. 300 razy wyższe niż dla innych transferyn i nieco wzrasta w słabo kwasowym środowisku. Efekt ten przejawia się np. w trakcie infekcji, kiedy pH płynów tkankowych obniża się w związku z kumulowaniem się w nich kwasu mlekowego oraz innych kwasów. W zależności od stopnia glikozylacji masa cząsteczkowa laktoferyny waha się od 76 do 80 KDa. Należy ona do białek o charakterze zasadowym, a jej punkt izoelektryczny wynosi 8,7.

Okazuje się ponadto, że mimo tego, iż laktoferyna jest dużym białkiem globularnym, to może też występować w organizmie w formie oligomerycznej – do struktury tetramerycznej włącznie, przy czym stan spolimeryzowania laktoferyny jest silnie uzależniony od obecności kationów wapniowych Ca^{2+}. Można przyjąć, że we krwi laktoferyna występuje zarówno w formie monomerów, jak i tetramerów. Badania wykazały, że silnie z DNA wiąże się praktycznie tylko forma monomeryczna.

Występowanie laktoferyny

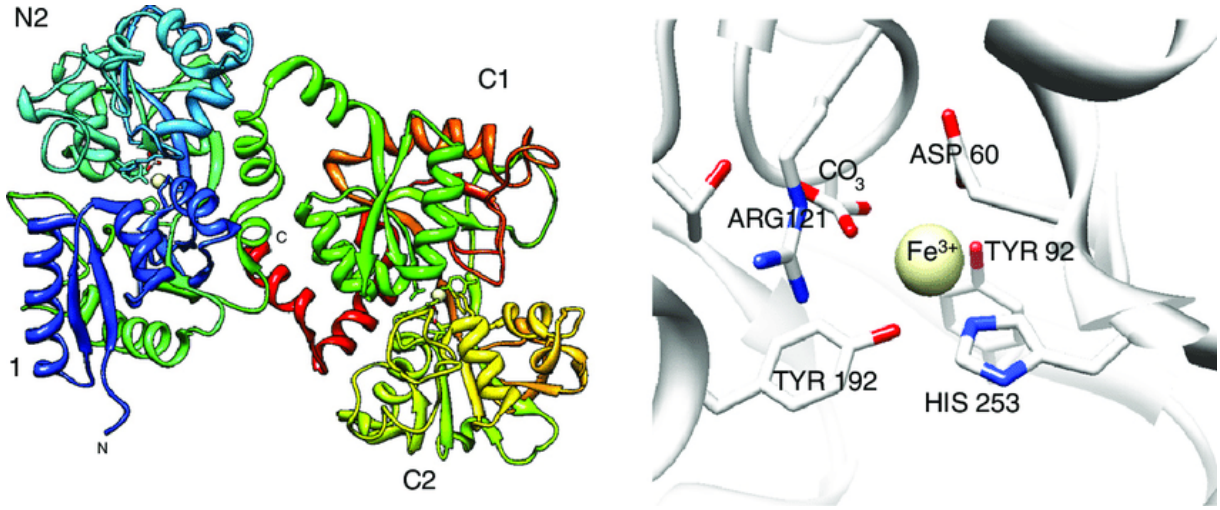
Laktoferyna obecna jest w mleku matki u ludzi i innych ssaków i została wyizolowana ponad 55 lat temu z mleka ludzkiego i z mleka krowiego. Najwięcej laktoferyny zawiera tzw. „siara", czyli pierwsze mleko matki (ok. 7 g/dm^3), a w kolejnych porcjach mleka matki jej zawartość obniża się do 1 g/dm^3. W początkowym okresie niemowlęctwa laktoferyna jest zatem głównym źródłem żelaza dla rozwijającego się młodego organizmu – człowieka, a także innych ssaków.

Mleko krowie zawiera laktoferynę w ilości 150 mg/dm^3. Białko to obecne jest też w ślinie, łzach i wydzielinach z nosa oraz w osoczu krwi. Znajduje się także w wydzielinie powierzchni śluzówki dróg oddechowych, rozrodczych i jelitowych. Laktoferynę znaleziono także w tkankach żołądka, płuc, wątroby, szpiku kostnego, chrząstki i kości. W przewodzie pokarmowym stężenie laktoferyny waha się od 0,75 μg/cm^3 w soku dwunastnicy, w łącznych płynach jelitowych: 0,71–1,07 μg/cm^3 oraz w kale: 0,3–0,7 μg/g.

Powstawanie laktoferyny w organizmie

Biochemiczny mechanizm syntezy laktoferyny jest złożony. Dotychczas zostało określonych co najmniej 60 sekwencji genów kodujących laktoferynę u 11 gatunków ssaków, np. ludzi, kóz domowych, wołów, bydła domowego, dzików euroazjatyckich, myszy domowych. U większości z nich kodonem stop jest TAA, ale w przypadku myszy domowych jest nim TGA. Występowanie różnic w sekwencji reszt aminokwasowych w cząsteczce laktoferyny u różnych gatunków ssaków powoduje, że dla danego gatunku może ona pełnić odmienne funkcje w organizmie niż dla innego gatunku.

U ludzi gen kodujący LTF laktoferynę znajduje się na trzecim chromosomie w miejscu 3q21-q23. U wołów sekwencja genów kodujących składa się z 17 eksonów i ma długość około 34500 par nukleotydów. Eksony to odcinki genu kodującego sekwencję aminokwasów w cząsteczce



Rysunek 1. Budowa cząsteczki laktoferyny z ukazaniem płatów C i N oraz sposobu koordynowania jonu żelaza Fe^{3+}.

eprasa.pl 7327c71da9

białka. Eksony genu laktoferyny u wołów mają podobny rozmiar jak eksony pozostałych genów kodujących białka z rodziny transferyn. Podobieństwo wielkości eksonów i ich rozkład w domenach cząsteczki białka wskazuje, że ewolucyjny rozwój genu laktoferyny nastąpił przez duplikację.

Rola laktoferyny w organizmie człowieka

Laktoferyna – związek, którego podstawową funkcją jest wiązanie i transportowanie jonów żelaza, moduluje odporność organizmu ludzkiego od jego pierwszych chwil w środowisku zewnętrznym. Jony żelaza wiązane są z białkami, takimi jak hemoglobina (w grupie hemowej), jako kofaktor enzymów, związane mogą być także z innymi białkami chelatującymi żelazo albo przechowywane w ferrytynie. Z kolei pasożyty i drobnoustroje do rozwoju, rozmnażania i wywoływania chorób potrzebują jonów żelaza, które pozyskują od swoich żywicieli – kręgowców. Organizmy kręgowców wykształciły zatem przed drobnoustrojami odpowiednie systemy obronne, jakimi są substancje sekwestrujące (wychwytujące) jony żelaza, dzięki którym patogeny byłyby w stanie przetrwać w organizmie gospodarza.

Zdolności laktoferyny do chelatowania żelaza znacznie obniżają jego stężenie w płynach do 10^{-18} mol dm^3, czyli do ilości zbyt niskiej, aby utrzymać życie mikrobiologiczne szkodliwych drobnoustrojów. Ponadto laktoferyna może uszkodzić funkcjonalną integralność powierzchni drobnoustrojów i dzięki temu działać jak środek bakteriobójczy. Poza działaniem bakteriobójczym laktoferyna wykazuje bardzo szeroki zakres aktywności immunologicznej w postaci obrony podstawowej także wobec grzybów (pleśni), pierwotniaków i wirusów, a ponadto wykazuje właściwości: przeciwalergiczne, przeciwnowotworowe, przeciwpasożytnicze i katalityczne. Poniżej opisano wybrane szczegóły takiego jej działania.

Aktywność przeciwbakteryjna laktoferyny

Laktoferyna związana z błonami śluzowymi pełni istotną rolę w pierwszej linii obrony organizmu przed mikroorganizmami. Jej aktywność przeciwbakteryjna została dokładnie określona zarówno *in vitro* jak i *in vivo* względem bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych oraz tych opornych kwasowo i alkoholowo (Tabela 1). Należy zwrócić uwagę na to, że laktoferyna wykazuje aktywność względem bakterii takich jak: *Staphylococcus aureus, Listeria monocytogenes*, *Bacillus subtilis* oraz odpornych na metycylinę szczepów *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli, Streptococcus mutans* oraz *Mycobacterium tuberculosis*.

Tabela 1. Działanie laktoferyny na różne gatunki bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych

	Gatunek bakterii	działanie laktoferyny
Gram-dodatnie	*Bacillus stearothermophilus* *Staphylococcus aureus* *Bacillus subtilis* *Streptococcus parasanguinis* *Klebsiella pneumoniae* *Listeria monocytogenes* *Streptococcus mutans* *Actinobacillus* *S. epidemidis* *S. epidermidis*	– sekwestracja żelaza – żelazo-niezależna interakcja z powierzchną komórki bakteryjnej – obniża zjadliwość bakterii – wpływa na wzrost bakterii – wykazuje aktywność proteolityczną – oddziaływanie z kwasem lipotejchojowym na powierzchni komórki bakteryjnej – uniemożliwia utworzenie biofilmu bakteryjnego poprzez sekwestrację żelaza
Gram-ujemne	*Chlamydophila psittaci* *Haemophillus influenzae* *E. coli enteropathogenic (EPEC)* *E. coli enteroaggregative (EAEC)* *E. coli diffusely adherent (DAEC)* *Helicobacter felis* *Helicobacter pylori* *Legionella pneumophila* *Pseudomonas aeruginosa* *Shigella flexneri* *Vibrio cholerae* *Mycobacterium tuberculosis* *Mycoplasma bovis* *Porphyromonas gingivalis* *Salmonella enteritidis*	– utrudnia przyczepność komórek bakteryjnych – wpływa na wzrost bakterii – wykazuje aktywność mechanizmu inwazyjnego podobnie jak proteazy – hamuje przyleganie przylegających do siebie bakteryjnych warstw E.coli – hamuje agregacyjną proliferację E. coli – zapobieganie interakcji macierzowo-komórkowej – niezależny od żelaza mechanizm hamowania wzrostu bakterii – zapobiega proliferacji wewnątrzkomórkowej – uniemożliwia utworzenie biofilmu bakteryjnego – zakłóca bakteryjną zawartość komórek systemu wydzielania typu III – żelazo-niezależny mechanizm hamowania wzrostu bakterii – zwiększenie odporności komórkowej – uniemożliwia utworzenie biofilmu bakteryjnego – uniemożliwia utworzenie biofilmu — permeabilizacja (zwiększenie przepuszczalności) błony komórkowej – interferuje z zawartością bakteryjnych komórek polisacharydowych

eprasa.pl 7327c71da9

Foto 1 – Na rynku oferowane są różne preparaty laktoferyny.

Aktywność przeciwwirusowa

Laktoferyna wykazuje aktywność przeciwko szerokiemu zakresowi wirusów RNA i DNA, które zakażają ludzi i zwierzęta w tym przeciwko wirusom otoczkowym, takim jak: wirus opryszczki zwykłej (HSV), wirusy zapalenia wątroby typu B, C i G (HBV, HCV, HGV) i ludzki cytomegalowirus (HCMV) oraz wirus opryszczki kotów (FHV-1). Działanie laktoferyny polega na hamowaniu interakcji wirus-gospodarz, hamowaniu wewnątrzkomórkowego ruchu wirusa lub na bezpośrednim wiązaniu laktoferyny z cząstką wirusa, obniżającą możliwości jego działania.

Ludzki wirus upośledzenia odporności (HIV) pozostaje poważnym wyzwaniem medycznym, ponieważ obecne sposoby i metody leczenia nie dają całkowitej skuteczności. W przeprowadzonych badaniach *in vitro* stwierdzono jednak, że laktoferyna wykazuje silną aktywność przeciwko HIV. Efekt ten wynika m. in. z zahamowania replikacji wirusa w komórce gospodarza. Co ciekawe, wykazano, że dwa duże fragmenty krowiej laktoferyny: płat C (345–689) i płat N (1–280) hamują zakażenie wirusem opryszczki zwykłej (HSV). Ludzki wirus syncytium nabłonka oddechowego (RSV) jest hamowany przez laktoferynę w stężeniach dziesięciokrotnie niższych niż to, które występuje w mleku ludzkim.

Laktoferyna działa także przeciwko wirusom bezotoczkowym, takim jak adenowirusy i enterowirusy. Zostało zaproponowanych kilka mechanizmów takiego działania laktoferyny. Jednym z najbardziej akceptowanych sposobów działania jest to, że laktoferyna wiąże się z polisacharydem – siarczanem heparanu. Wiązanie to uniemożliwia pierwszy kontakt między wirusem a komórką gospodarza, zapobiegając w ten sposób infekcji. Przeciwwirusowe działanie laktoferyny zaobserwowano również w przypadku zwierząt.

Aktywność przeciwgrzybicza

Candida rodzaj to rodzaj powszechnie występujących grzybów pasożytniczych, który może kolonizować w ludzkich organizmach na powierzchniach śluzówki. Już w latach 70-tych ubiegłego wieku dowiedziono, że laktoferyna wykazuje aktywność przeciwgrzybiczą objawiającą się poprzez proces sekwestracji Fe^{3+}. Wysoce grzybobójcze działanie laktoferyna wykazuje zarówno dla *C. albicans*, *C. tropicalis* jak i *C. krusei*, dzięki temu zmienia ona przepuszczalność powierzchni komórki w bakteriach. Umiarkowanie grzybobójcze działanie występuje dla *C. guilliermondii*, natomiast *C. glabrata* jest prawie odporny na laktoferynę Wykazano również, że laktoferyna może pośrednio wywoływać aktywność przeciwgrzybiczą poprzez stymulację mechanizmów odpornościowych komórki gospodarza, zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*.

Aktywność przeciwnowotworowa

Właściwości przeciwnowotworowe laktoferyny odkryto około dekady temu i zostały one potwierdzone licznymi badaniami laboratoryjnymi. Wykazały one między innymi, że laktoferyna bydlęca (bLf) po podaniu doustnym w przypadku gryzoni znacząco hamowała rozwój nowotworów wywołanych czynnikami chemicznymi. bLf wykazuje także działanie przeciwprzerzutowe i hamuje wzrost przeszczepionych guzów, ma zdolność modulowania produkcji cytokin w rozwijającym się nowotworze, może wywołać apoptozę i zatrzymanie wzrostu guza *in vitro*, może również zablokować pewien etap w cyklu komórkowym złośliwych komórek. Stwierdzono, że spożywanie LF przez ludzi może wpływać na spowolnienie rozwoju nowotworu.

Badania prowadzono między innymi na komórkach nowotworowych okrężnicy, jelita grubego, liniach komórkowych raka piersi (MDA-MB-231) i raka szyjki macicy (HeLa). Stwierdzono, że laktoferyna wywołuje apoptozę w ludzkich monocytowych komórkach białaczkowych THP-1. W badaniach na myszach stwierdzono zahamowanie wzrostu nowotworów leczonych dodatkowo rekombinowaną ludzką laktoferyną oraz zwiększenie stężenia przeciwnowotworowych cytokin. Chociaż osiągnięte przez naukowców wyniki wskazują na wyraźną rolę laktofery-

oprasa.pl 7327c71da9

ny w mechanizmie antynowotworowym, to konieczne są dalsze wnikliwe badania, aby dobrze poznać mechanizm jej działania.

Laktoferyna w walce z anemią

Ewidentne jest zwiększenie wchłaniania żelaza przez laktoferynę, zwłaszcza u noworodków karmionych piersią, w porównaniu do niemowląt karmionych mieszanką. Mleko matki jest w 50 % źródłem biodostępnego i dobrze przyswajalnego żelaza. Naturalna ludzka laktoferyna działa więc jako dystrybutor i naturalne medium dobrze przyswajalnego żelaza w organizmie.

Laktoferyna w walce z pasożytami ludzkimi

Choroby pasożytnicze jelit dotykają ludzi na całym świecie, głównie w krajach rozwijających się o złych warunkach higienicznych. Przykładowo, pasożyty, takie jak pełzak czerwonki (*Entamoeba histolytica)*, pierwotniaki z grupy wiciowców – ogoniastki jelitowe (*Giardia intestinalis*) i pierwotniaki (*Cryptosporidium parvum)* zakażają jelito ludzkie, gdy są przyjmowane doustnie jako cysty. Okazuje się, że zarówno ludzka jak i bydlęca laktoferyna wykazuje właściwości pasożytobójcze w eksperymentach *in vitro* i na modelach zwierzęcych. Co więcej, laktoferyna wykazuje synergizm z metronidazolem, głównym lekiem stosowanym przeciwko *E. histolytica* i *G. intestinalis*.

Laktoferyna w diagnostyce

Okazuje się, że laktoferyna jest substancją, dzięki której można prowadzić diagnostykę schorzenia, jakim jest tak zwane „suche oko" związane z autoimmunologicznym syndromem Sjögrensa. Poziom laktoferyny we łzach w przypadku schorzenia suchego oka zdecydowanie się obniża. Szybki i przenośny test wykorzystujący technologię mikroprzepływową umożliwia określenie poziomu laktoferyny we łzach ludzkich.

Nanotechnologia

Laktoferyna stosowana jest jako czynnik do budowy kwantowych klasterów złota (złożonych układów) wykazujących fluorescencję, które mają potencjalne zastosowanie w nanotechnologii.

Otrzymywanie i farmakologiczne preparaty laktoferyny

Ze względu swoje właściwości laktoferyna może być podawana jako suplement, czyli jako białko nutraceutyczne (o połączonych właściwościach odżywczych i leczniczych) – jako substancja podwyższająca odporność, przeciwbakteryjna, przeciwwirusowa i przeciwnowotworowa (Fot. 1).

Laktoferynę można uzyskać m.in. z mleka krowiego. W związku z rosnącym na nią zapotrzebowaniem od wielu dziesięcioleci wprowadza się także nowe technologie. Produkcje w systemach eukariotycznych, z udziałem drożdży i grzybów, pozwalają na uzyskanie białkowego rekombinatu, odznaczającego się wysoką czystością i tymi samymi właściwościami (głównie antybakteryjnymi), które wykazuje laktoferyna biosyntetyzowana w organizmach zwierząt i ludzi. Ponadto ludzka Lf została sklonowana u transgenicznych krów i roślin.

Obecnie wiele firm produkuje laktoferynę wysokiej jakości. Między innymi firma Nestle dodaje ją do niektórych produktów dla niemowląt (jako wspomaganie pamięci i uczenia się i promocji dojrzewania mózgu u dzieci), inne firmy dodają ją do środków przeciwbiegunkowych. Ponadto laktoferyna dodawana jest do preparatów, np. tabletek do ssania, które mają działanie wspomagające leczenie infekcji gardła.

Podsumowanie

Laktoferyna jest białkiem bardzo ważnym dla prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu, zapewniającym odpowiedni poziom żelaza, od początku życia

Literatura:

[1] Jańczuk Z., Stomatologia zachowawcza – Zarys kliniczny. Podręcznik dla studentów stomatologii. Warszawa, 2007. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, ISBN 83-200-3034-X.

[2] Orsi N., The antimicrobial activity of lactoferrin: Current status and perspectives, Biometals, 2004, 17,3, 189–196.

[3] Broc J. H.; De Sousa M., Iron in immunity, cancer, and inflammation. New York 1989: Wiley. ISBN 0-471-92150-5.

[4] Ohashi, Yoshiki; Reiko Ishida; Takashi Kojima; Eiki Goto; Yukihiro Matsumoto; Katsuhiko Watanabe; Naruhiro Ishida; Katsuhiko Nakata; Tsutomu Takeuchi; Kazuo Tsubota Abnormal Protein Profiles in Tears with Dry Eye Syndrome. American Journal of Ophthalmology. 2003, 136 (2): 291–9. doi:10.1016/S0002-9394(03)00203-4.

[5] Karns K.; Herr A. E., Human Tear Protein Analysis Enabled by an Alkaline Microfluidic Homogeneous Immunoassay. Analytical Chemistry. 2011, 83 (21): 8115–22. doi:10.1021/ac202061v.

[6] Xavier P. L., Chaudhari K., Verma P. K., Pal S. K., Pradeep T., Luminescent quantum clusters of gold in transferrin family protein, lactoferrin exhibiting FRET. Nanoscale. 2010, 12 (12): 2769–2776. doi:10.1039/C0NR00377H.

[7] Legrand D., Pierce A., Elass E., Carpentier M., Mariller C., Mazurier J., Lactoferrin structure and functions. Adv Exp Med Biol. 2008; 606:163–194.

[8] Baker E. N., Baker H. M., Molecular structure, binding properties and dynamics of lactoferrin. Cell Mol Life Sci. 2005;62:2531–2539.

[9] Sánchez L., Calvo M., Brock J. H. Biological role of lactoferrin. Arch. Dis. Child. 1992, 67 (5): 657–61. doi:10.1136/adc.67.5.657

[10] Levin RE, Kalidas S, Gopinadhan P, Pometto A (2006). Food biotechnology. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis. s. 1028.

[11] Jing-Fen Kang; Xiang-Long Li; Rong-Yan Zhou; Lan-Hui Li; Fu-Jun Feng; Xiu -Li Guo Bioinformatics Analysis of Lactoferrin Gene for Several Species. Biochemical Genetics. 2008, 46 (5–6): 312–322. doi:10.1007/s10528-008-9147-9.

[12] León-Sicairos N., Ordaz-Pichardo C., Carrero J. C., de la Garza M., Lactoferrin in the battle against intestinal parasites: A review, Natural remedies in the fight against parasities, InTechOpen, London 2017, doi: 10.5772/66819.

[13] Sergey E. Sedykh, Valentina N. Buneva and Georgy A. Nevinsky, Human milk antybodies: catalytic activities, complexes and other features, Milk protein, InTechOpen, London 2016, doi: 10.5772/63200.

[14] Adham M. Abdou and Hend A. Elbarbary, Bioactive Lactoferrin-Derived Peptides, InTechOpen, London 2016, doi: 10.5772/62569.

[15] J. Król, A. Brodziak, Z. Litwińczuk, J. Barłowska, Selected Factors Determining the Content of Lactoferrin, Lysozyme and Immunoglobulins G in Bovine Milk, InTechOpen, London 2012, doi: 10.5772/46047.

[16] Esmat Aly, Aliaa Ali Darwish, Ruben Lopez-Nicolas, Carmen Frontela-Saseta and Gaspar Ros-Berruezo, Bioactive Components of Human Milk: Similarities and Differences between Human Milk and Infant Formula, Selected Topics in Breastfeeding, InTechOpen, London 2018, 10.5772/intechopen.73074

[17] I. Abril García-Montoya, T. Siqueiros, S. Arevalo-Gallegos, Q. Rascon-Cruz, Lactoferrin a multiple bioactive protein: An overview, Biochimica et Biophysica Acta 2011, 1820(3):226-36. DOI: 10.1016/j.bbagen.2011.06.018.

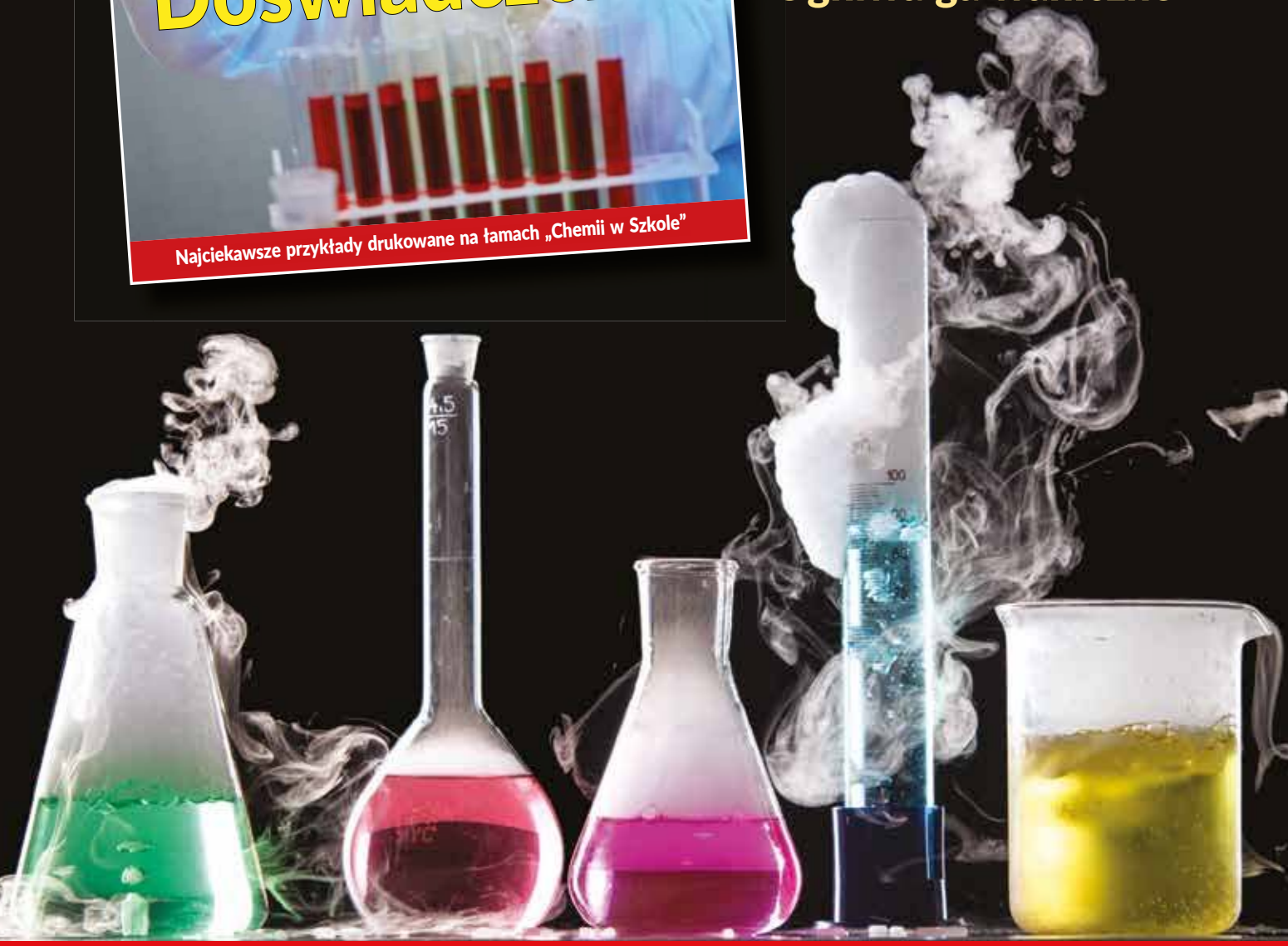
epraso.pl 7927c71da9

42 propozycje dla szkolnego laboratorium!

Wydanie elektroniczne (plik PDF)

Tylko 10 zł!

- Badanie gleby
- Atramenty sympatyczne
- Żelazo i jego związki
- Wskaźniki pH
- Chemia na wesoło
- Ogniwa galwaniczne



Szczegóły i formularz zamówienia są na stronie www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

Foto – Dreamstime

Truskawki i poziomki
– wyczekiwany smak lata

Joanna Kurek

Bez nich nie wyobrażamy sobie nadchodzącego lata i chyba każdy na nie co roku czeka, na te prawdziwe, polskie, z fantastycznym zapachem i równie przepysznym smakiem. Truskawki surowe, prosto z krzaczka, w kompocie, w placku, w pierogach i knedlach, na drożdżówkach, w tartach czy roladach, czy mrożone, a nawet suszone w czekoladzie, w lodach, jogurtach, serkach homogenizowanych, galaretkach, jako musy czy sosy do deserów, te wszystkie formy skrywają nasze ukochane truskawki (Fot.1). Truskawki są bowiem dość „wszędobylskie" w różnorodnych spożywczych zastosowaniach – od tych najbardziej oczywistych. poprzez nieco bardzie wyszukane, jak w makaronie z truskawkami, aż do bardzo wysmakowanych, jak w sałatkach z fetą, orzechami i rukolą albo składnikami mięsnymi np. kurczakiem, indykiem czy boczkiem albo truskawkowe risotto.

Pomimo ich powszechności i popularności są stosunkowo młodymi roślinami sadowniczymi w porównaniu z innymi gatunkami. Mało kto wie, jak powstał ten gatunek, gdyż nie jest on dziełem natury, a mianowicie został utworzony w wyniku skrzyżowania i tu niespodzianka: dwóch odmian poziomek... – chilijskiej oraz wirginijskiej. Utworzenia nowego gatunku jakim są truskawki dokonał w roku 1712 botanik Antoine Nicolas Duchesne pracujący w królewskich ogrodach Wersalu królów Ludwika XIII i Ludwika XIV. Eksperyment Duchesne'a doprowadził do zaskakującego wyniku, gdyż powstały duże, soczyste, pięknie wyglądające i pachnące owoce. Na początku na

Fot. 1. Naturalnie wyhodowane latem truskawki i te wyhodowane w sezonie zimowym.

Fot. 2. Sadzonki truskawek Fragaria ananasa.

te nowe owoce, ze względu na ich bardzo wysoką cenę, mogły sobie pozwolić jedynie osoby zamożne. W sklepach truskawki po raz pierwszy pojawiły się w Londynie dopiero około 1820 roku. Gatunek ten, obecnie znany jako truskawka, nosi systematyczną nazwę Fragaria ananassa. Dzięki pracy hodowców powstały już tysiące odmian truskawek, odznaczających się najróżniejszymi kształtami czy kolorami. Do nowszych odmian należą te owocujące w kolorze żółtym, białym czy nawet białym z czerwonymi nasionami.

Z powyższych historycznych powodów opracowanie to poświęcone jest zarówno truskawkom, jak i poziomkom.

Uprawy truskawek

Obecnie truskawki można uprawiać we wszystkich rejonach z klimatem umiarkowanym. Współczesna uprawa truskawek jest jednym z filarów światowego ogrodnictwa, a ich produkcja kształtuje się na poziomie ponad 1,5 mln ton, przy czym około 13%, czyli około 200 tys. ton jest hodowanych w Polsce. Popularność truskawek spowodowana jest zapewne tym, iż wytwarzają charakterystyczny aromat, smak i zapach, na który chyba każdy czeka rok w rok, a są go niestety pozbawione truskawki dostępne poza naturalnym sezonem. Poza wymienionymi walorami owoce te są cennym źródłem różnych składników bioaktywnych o walorach prozdrowotnych.

Poziomki – dzikie i „oswojone”

Poziomki (Fragaria L.) mimo, że dały początek truskawkom, są mniej popularne, zapewne dlatego, że nie owocują tak obficie, a i same owoce tych roślin nie są zbyt pokaźnych rozmiarów, mają jednak szerokie grono smakoszy. Poziomka nazywana jest też czerwoną jagodą, zapewne ze względu na to, że rośnie dziko w Europie, Azji i Ameryce Północnej, jak również może być hodowana. Jednak nigdzie na świecie nie hoduje się jej na szeroką skalę, tak jak ma to miejsce w przypadku truskawek.

Fot. 3. Poziomki: nasiona, nasiona w powiększeniu, sadzonki poziomek i owoce (odmiana bezrozłogowa Rugia) i torebki z nasionami dostępne w sklepach ogrodniczych.

Bardzo ważne jest, aby zebrane dziko rosnące poziomki zawsze dobrze umyć przed spożyciem, gdyż istnieje ryzyko zarażenia się bąblowicą, czyli chorobą wywołaną przez larwy tasiemców bąblowych, które bytują w organizmach dzikich zwierząt, a ich larwy wydalane są z kałem. Podobnie jak truskawki, wszystkie poziomki owocują w czerwcu i lipcu. Istnieje mnóstwo odmian poziomek, a do najpopularniejszych należą: poziomka leśna (czyli poziomka pospolita, Fragaria vesca), poziomka Rugia, poziomka Regina, poziomka Baron Solemacher, poziomka chilijska, poziomka Yellow Wonder, poziomka ananasowa, poziomka Attila, poziomka Supreme i poziomka indyjska. W Polsce dziko (w lasach, na polanach i w różnych zaroślach) rosną jej odmiany, takie jak: poziomka pospolita, poziomka twarda i wysoka.

Składniki odżywcze w truskawkach

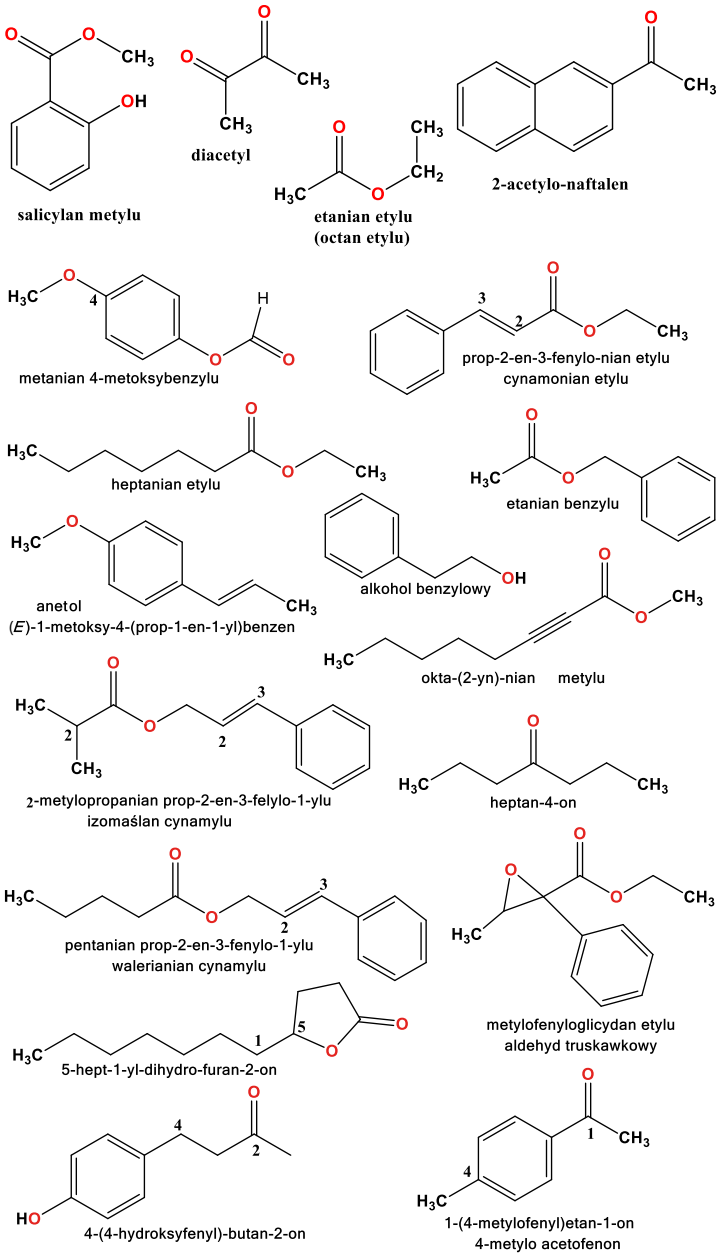
Truskawki są niskokaloryczne, gdyż w 100 g zawarte jest tylko około 32 kcal, a także znajduje się 0,67 g białka, 7,68 g węglowodanów oraz 0,3 g tłuszczu, zawartość wody sięga natomiast 90%. Odznaczają się przy tym niskim indeksem glikemicznym o wartości 40. W truskawkach jest też obecny błonnik pokarmowy w ilości około 2 g na 100 g tych owoców. W truskawkach obecne są także następujące składniki mineralne w postaci odpowiednich soli (na 100 g): potas 153 mg, wapń 16 mg, fosfor 24 mg, magnez 13 mg, mangan 0,39 mg. W truskawkach znajdują się też witaminy: K i C – ta ostatnia w ilości aż 59 mg na 100 g owoców, co jest wartością większa niż w cytrynie, z którą jest ona najczęściej kojarzona. Poza tym truskawki zawierają foliany i czerwone barwniki – antocyjany, a także lignany (6,2 mg/100 g owoców).

Składniki odżywcze w poziomkach

Mimo że poziomki są niepozornymi, niewielkich rozmiarów owocami, wykazują wiele korzystnych właściwości odżywczych, będąc jednocześnie niskokalorycznymi: 100 g owoców dostarcza około 37 kcal i wykazującymi niski indeks glikemiczny, dzięki czemu mogą być spożywane przez diabetyków. Poziomki zawierają także różne składniki mineralne (w 100 g owoców): 1 mg sodu, 147 mg potasu, 28 mg wapnia, 27 mg fosforu, 10 mg magnezu oraz 0,8 mg żelaza. Są też dobrym źródłem witamin: 2 mg witaminy A, 14 mg beta-karotenu, 0,12 mg witaminy E, 0,030 mg tiaminy, 0,070 mg ryboflawiny, 0,30 mg niacyny, 60 mg witaminy C. Co więcej, badania wskazują, że polifenole (których w poziomkach także nie brakuje) wykazują właściwości przeciwcukrzycowe.

Składniki zapachowe w truskawkach

W naturalnym zapachu truskawek można wyróżnić składniki chemiczne zaliczane do grup związków organicznych, takich jak aldehydy, ketony czy estry i są to: etanian benzylu (octan benzylu), diacetyl, octan etylu, α-jonon, benzoesan metylu, salicylan metylu, azotan(V) etylu, wanilina, etanian 1-pentylu (octan amylu), butanian 1-pentylu (maślan amylu), pentanian 1-pentylu (walerianian amylu), butanian etylu (maślan etylu), octan-3-on, metanian 4-metoksybenzylu (mrówczan 4-metoksybenzylu), cynamonian etylu, (E)-1-metoksy-4-(prop-1-en-1-yl)benzen (anetol), propanian etylu, pentanian etylu (walerianian etylu), cynamonian metylu, oktan-(2-yn)-ian metylu, 2-metylopropanian prop-2-en-3-felylo-ylu (nazwa dawna izomaślan cynamylu), heptan-4-on, pentanian prop-2-en-3-fenylo-1-ylu (walerianian cynamylu), alkohol benzylowy, 5-hept-1-yl-dihydro-furan-2-on, heptanian etylu, metylofenyloglicydan etylu (aldehyd truskawkowy), 4-(4-hydroksyfenyl)-butan-2-on, 1-(4-metylofenyl)etan-1-on (4-metyloacetofenon), 2-metylopropanian benzylu,



Rysunek 1. Budowa wybranych cząsteczek związków zapachowych truskawek.

epraso.pl 7327c71d49

2-acetylonaftalen, (2-amino)benzoesan metylu, (2-amino)benzoesan prop-2-metylo-1-ylu, butanian prop-2-metylo-1-ylu (maślan izobutylu), piperonal, 2-hydroksypropanian etylu (mleczan etylu), Rysunek 1 prezentuje wzory strukturalne wybranych związków zapachowych.

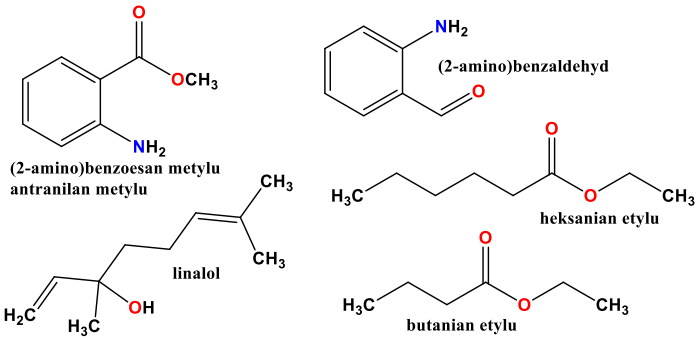
Syntetyczny zapach truskawek można uzyskać poprzez zmieszanie wymienionych niżej składników w następujących proporcjach objętościowych: butanian etylu (maślan etylu) (5), metanian etylu (mrówczan etylu) (1), salicylan etylu (1), etanian etylu (octan etylu) (5), etanian 1-pentylu (octan amylu) (3), gliceryna (2) i etanol.

Z uwagi na wszechobecność produktów żywnościowych zawierających w swoim składzie truskawki, aromat truskawkowy jest jednym z bardziej pożądanych w przemyśle spożywczym. Poza tym w przemyśle perfumeryjnym dość szeroko wykorzystywany jest zapach truskawek, zwłaszcza w damskich perfumach i łączony jest z innymi nutami owocowymi, co nadaje perfumom zapachu lekkiego i słodkiego, kojarzącego się z latem i miłymi chwilami.

Związki zapachowe w poziomkach

W porównaniu z truskawkami zapach (a także smak) poziomek odznacza się inną, charakterystyczną dla nich nutą. Chociaż decydują o tym liczne związki chemiczne, to szczególnie istotne dla słodkawego, owocowego, kwiatowego i jaśminowego aromatu są: (2-amino)benzaldehyd i antranilan metylu = (2-amino)benzoesan metylu (Rysunek 2). Ten ostatni związek jest dość nietypowym estrem (nieznanym w kursie chemii organicznej w szkołach), gdyż w swojej budowie ma grupę aminową. Innymi istotnymi dla zapachu poziomek związkami są monoterpeny, takie jak linalol (3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-ol) i estry owocowe, takie jak heksanian etylu i butanian etylu (maślan etylu).

Z uwagi na to, że poziomki są zasadniczo niedostępne w sprzedaży detalicznej jako surowe owoce (lub są wtedy bardzo drogie), trudno jest je zdobyć w celu uzyskania z nich związków aromatycznych. Dlatego zastępuje się je odpowiednikami syntetycznymi albo uzyskanymi w wyniku metabolizmu biokultur. Okazuje się bowiem, że związek ten potrafią wytworzyć grzyby pleśniowe brunatnej zgnilizny *Wolfiporia cocos*.



Rysunek 2. Budowa cząsteczek – głównych składników zapachu poziomkowego.

Podobnie jak zapach truskawkowy, również poziomkowy jest ceniony jako aromat dodawany do produktów spożywczych.

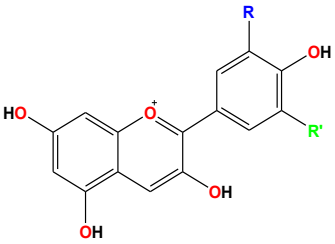
Barwniki w truskawkach

Truskawki swoje piękne, intensywnie czerwone zabarwienie zawdzięczają mieszaninie barwników znajdujących się w skórce, a są nimi antocyjany, które znajdują się także w innych owocach jagodowych. Są one przeciwutleniaczami zaliczanymi do dużej grupy związków organicznych określanych jako flawonoidy i warunkują cenne prozdrowotne właściwości. Ich zabarwienie uzależnione jest od pH roztworu. W Tabeli 1 zestawione są budowy cząsteczek najpopularniejszych antocyjanów, przy czym w truskawkach obecna jest przede wszystkim cyjanidyna i pelargonidyna.

Malwidyna, występująca w kwiatach malwy i w winogronach (również w czerwonym winie), w formie kwasowej ma barwę czerwoną. Cyjanidyna znajduje się w płatkach róż, begonii i maków (barwa czerwona), w płatkach chabrów i bławatka (barwa niebieska) oraz w wiśniach, jabłkach, aronii, truskawkach, malinach i jeżynach.

Tabela 1. Budowa cząsteczek najpopularniejszych antocyjanów

Antocyjany	R	R'
cyjanidyna	OH	H
delfinidyna	OH	OH
malwidyna	OCH_3	OCH_3
pelargonidyna	H	H
peonidyna	OCH_3	H
petunidyna	OCH_3	OH



Pozostałe antocyjany wykazujące czerwoną barwę w formie kwaśnej to: peonidyna w płatkach peonii i petunidyna w płatkach petunii. Pelargonidyna w formie kwasowej ma pomarańczowo-czerwoną barwę i znajduje się truskawkach, czerwonych borówkach, w płatkach dalii i pelargoni. Natomiast w winogronach oraz płatkach astra, lawendy, lnu, ostróżkach i fiołkach występuje delfinidyna, która w formie kwasowej przyjmuje fioletowo-czerwone zabarwienie. Barwy poszczególnych antocyjanów prezentuje Tabela 2, a ponieważ związki te są powszechnie stosowane jako dodatki do żywności, opatrzone zostały stosownymi symbolami E163.

Tabela 2. Barwy antocyjanów i ich symbol jaki dodatku do żywności

Barwnik	barwa	Symbol dodatku do żywności
cyjanidyna	czerwona	E163a
delfinidyna	niebieska	E163b
malwidyna	fioletowa	E163c
pelargonidyna	pomarańczowa	E163d
peonidyna	czerwono--brązowa	E163e
petunidyna	ciemnoczerwona	E163f

eprasa.pl 7327c71da9

Barwniki w poziomkach

Poziomki to także źródło antocyjanów. Warto przypomnieć, że wzmacniają one naczynia krwionośne człowieka, chronią przed chorobami układu krążenia. Dodatkowo wykazują także działanie antynowotworowe i antyalergiczne.

Zastosowania truskawek

Truskawki są cennym surowcem, zarówno do spożycia bezpośredniego, jak i przetwórstwa. Zarówno w warunkach domowych, jak i w przemyśle przetwarzane są na różnego rodzaju soki, kompoty, dżemy, a także mrożonki. Prawidłowy sposób mrożenia truskawek wpływa

Fot 4. Przetwory z truskawek. pierogi leniwe z sosem truskawkowym, tarta z truskawkami.

Fot. 5. Produkty spożywcze z truskawkami: musy, wafelki, musli, dżemy, serki, jogurty.

nieznacznie na ich wartość odżywczą, więc warto je wybierać, gdy nie ma dostępu do świeżych owoców. Poza wymienionymi we już wstępie zastosowaniami spożywczymi, jak i sposobami przetworzenia (Fot. 4 i 5), dostępne są też truskawki liofilizowane (‘odwodnione”) i w takiej postaci dodawane są do musli czy różnych batonów.

Zastosowania poziomek

Poziomka ma wiele właściwości i zastosowań nie tylko spożywczych. Jako owoce o wyjątkowo krótkiej trwałości powinny zostać spożyte w ciągu kilku godzin po zerwaniu. Najlepiej spożywać je na surowo, wówczas zachowują najwięcej wartości odżywczych. Można je przechowywać w lodówce do 12 godzin, a także mrozić do roku, także przygotować konfitury, dżemy, kompoty czy desery. Liofilizowane poziomki mogą być zastosowane jako dodatek do kaszy manny, herbaty, musli, smoothie i czekolad. Poza tymi oczywistymi korzyściami spożywczymi poziomki mają też inne, opisane niżej zastosowania.

Poziomki mają zastosowanie w kosmetyce jako składnik preparatów do zewnętrznego stosowania, ponieważ pielęgnują skórę i wspomagają leczenie jej stanów zapalnych. Charakteryzują się też łagodnymi właściwościami ścierającymi. Wykorzystywane są zatem do produkcji maseczek oczyszczających pomagających odświeżyć cerę i dodać jej blasku, wspomagając walkę ze starzeniem się skóry. W ramach domowych zabiegów upiększających pomagają w zwalczaniu wyprysków poprzez redukcję wydzielania sebum. Sok z tych owoców wspomaga leczenie trądziku, liszajów, zwęża pory, rozjaśnia piegi, ujędrnia skórę. Poza powyższymi zastosowaniami poziomki są dodawane do kosmetyków także ze względów aromatycznych. Poza tym preparaty z poziomek mogą być stosowane do pielęgnacji włosów i skóry głowy.

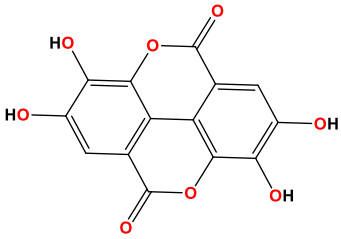
Właściwości prozdrowotne truskawek i poziomek

Truskawki, z uwagi na dużą zawartość wody wykazują działanie żółciopędne i moczopędne, dzięki czemu stymulują pracę nerek, wątroby i pęcherzyka żółciowego. Ponadto zawierają enzym bromelainę, która rozkłada białko pokarmowe oraz jest odpowiedzialna za przyspieszenie metabolizmu tłuszczów i węglowodanów, co korzystnie wpływa na proces odchudzania.

Podobnie jak truskawki, również poziomki wykazują wiele cennych właściwości prozdrowotnych, przy czym w odróżnieniu od truskawek, cenne są też liście poziomek. Poziomki potrafią wspomagać organizm zarówno od zewnątrz jak i od wewnątrz. Z uwagi na zawartość garbników katechinowych, flawonoidów, kwasów fenolowych owoce poziomki działają oczyszczająco na organizm, a w szczególności na układ moczowy. W związku z dużą ilością zawartej w nich wody działają także moczopędnie, co ułatwia pozbywanie się nadmiaru wody z organizmu. Ponadto spożywanie owoców poziomki przyspiesza przemianę materii i wspomaga pracę jelit, jednak w zbyt dużych ilościach poziomki działają przeczyszczająco. Także napar z (suchych) liści poziomki może być pomocny przy różnego rodzaju stanach zapalnych układu moczowego, poprzez działanie moczopędne, rozkurczowe i przeciwzapalne, dzięki zawartości tanin, garbników, flawonoidów, protoantocyjanów, witaminy C i kwasów fenolowych. Ponadto napar z liści wykazuje działanie wspomagające pracę wątroby i przeciwzapalne dzięki obecności fitoncydów – zwykle siarkoorganicznych związków hamujących rozwój drobnoustrojów.

Liście poziomek były niegdyś bardzo popularnym środkiem wspomagającym leczenie różnych schorzeń w medycynie ludowej. Wino produkowane na bazie liści poziomki stosowano w leczeniu infekcji i stanów zapalnych układu moczowego, a napary stosowane były do płukana gardła.

Poziomki zawierają także duże ilości kwasu elagowego, który zapobiega aktywacji substancji kancerogennych. Owoce te są więc szczególnie polecane w profilaktyce chorób nowotworowych i powinny stanowić element zróżnicowanej diety osób zmagających się z rakiem. Kwas ten znajduje się też w orzechach włoskich, truskawkach, malinach, jeżynach i żurawinie.



Rysunek 2. Wzór cząsteczki kwasu elagowego.

Z kolei to dzięki zawartości kwasu salicylowego poziomki wykazują właściwości przeciwzapalne, a w dużych ilościach – przeciwbólowe i przeciwgorączkowe. Jednak, jak już było powiedziane, zbyt duże ich spożycie może wywołać efekt przeczyszczający. Szczególnie zatem warto sięgać po poziomki podczas przeziębień, pić sok z tych owoców – oczywiście najlepiej taki ze świeżych owoców. Zawartość proantocyjanidyny wpływa także korzystnie na profilaktykę nowotworu okrężnicy.

Truskawki a reakcje alergiczne

Okazuje się, że nie każdy może jeść truskawki, gdyż u niektórych osób wywołują one odczyny alergiczne, a zjawisko to związane jest z zawartymi w tych owocach białkami. Pojawiające się objawy to obrzęk, zaczerwienienie i/lub swędzenie skóry, wysypka, a nawet duszności.

Podsumowanie

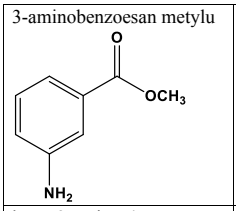
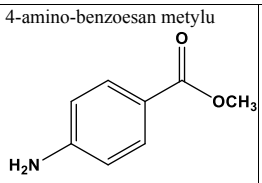
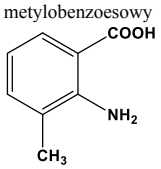
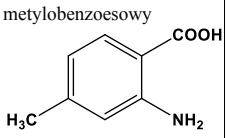
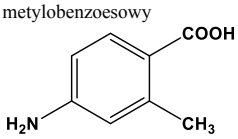
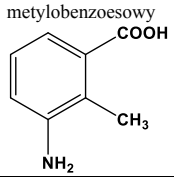
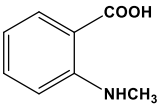
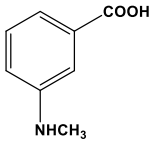
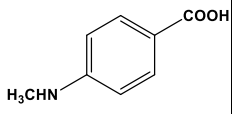
Truskawki i poziomki są bezsprzecznie owocami zawierającymi cenne dla zdrowia składniki, a ich piękny kolor, jak i cudowny zapach zdecydowanie zachęcają do ich spożycia.

Zadania

Zadanie 1.

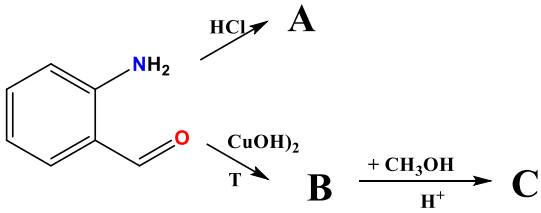
Znając budowę cząsteczki estru: 2-aminobenzoesanu metylu, zaproponuj możliwe izomery tego związku oraz ich nazwy.

Odpowiedź: uwaga: estry i kwasy karboksylowe są względem siebie izomerami, co generuje więcej możliwości zapisania możliwych izomerów tego związku $C_8H_9NO_2$

3-aminobenzoesan metylu 	4-amino-benzoesan metylu 	kwas 2-amino-3-metylobenzoesowy 
kwas 2-amino-4-metylobenzoesowy 	kwas 4-amino-2-metylobenzoesowy 	kwas 3-amino-2-metylobenzoesowy 
kwas 2-(metyloamino) benzoesowy 	kwas 3-(metyloamino) benzoesowy 	kwas 4-(metyloamino) benzoesowy 

Zadanie 2.

Uzupełnij schemat reakcji wpisując wzory odpowiednich związków A, B i C. Podaj nazwy produktów reakcji.

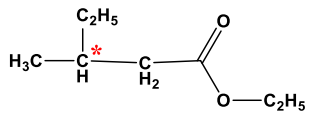
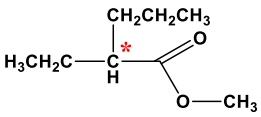
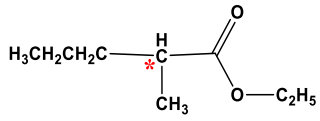
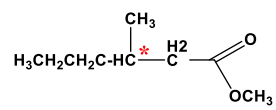
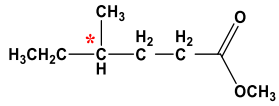


Odpowiedź: A: chlorek (2-formylo)anilinium, B: kwas 2-aminobenzoesowy, C: 2-aminobenzoesan metylu.

Zadanie 3.

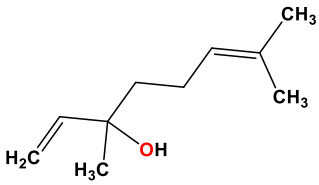
Heksanian etylu, składnik zapachu poziomek, jest achiralny. Czy istnieje chiralny izomer tego związku? Jeśli tak, narysuj strukturę jego cząsteczki. Ile jest takich izomerów?

Odpowiedź: Tak, istnieje. Można otrzymać 5 izomerów estrowych $C_8H_{16}O_2$: 1. 3-metylopentanian etylu, 2. 2-etylopentanian metylu, 3. 2-metylopentanian etylu, 4. 3-metylo-heksanian metylu, 5. 4-metylopentanian metylu. Uwaga: estry i kwasy karboksylowe są względem siebie izomerami, więc pozwala to otrzymać też chiralne kwasy karboksylowe.

1. 	2. 
3. 	4. 
5. 	

Zadanie 4.

Na podstawie wzoru strukturalnego cząsteczki linalolu, składnika zapachowego poziomek wskaż: 1. asymetryczny atom węgla, 2. ilość wiązań σ = ... i π = ... , 3. liczbę atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 = ... i sp^2 = ...



Odpowiedź: 1 asymetryczny atom węgla (tam, gdzie przyłączona jest grupa hydroksylowa), wiązań σ = 22 i π = 2, liczba atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 = 6 i sp^2 = 4.

Doświadczenie. Antocyjany w truskawkach i w czerwonych owocach – izolacja oraz identyfikacja.

Odczynniki: surowiec roślinny (owoce w ilości po 10 g): truskawki (owoce mogą być mrożone), poziomki, porzeczka/jagoda, żurawina, czerwone jabłka (skórka), woda destylowana, metanol, HCl stęż., kwas mrówkowy

Aparatura i szkło: probówki, zlewki poj. 100 mL, płytki TLC (celuloza), bagietka.

Część 1. Maceracja owoców. Proces ten, mający na celu wyizolowanie z surowca roślinnego antocyjanin (Tabela 2), należy przeprowadzić z zastosowaniem mieszaniny metanol:HCl (99:1, v/v) w czasie 0,5-1 godziny, mieszając bagietką. Następnie należy przesączyć i zatężyć przesącz pod zmniejszonym ciśnieniem do możliwie

eprasa.pl 7327c71da9

niewielkiej objętości. Na tym etapie pobiera się niewielką ilość otrzymanych antocyjanin w celu wykonania analizy TLC, a pozostałe porcje poddaje się hydrolizie opisanej w części B.

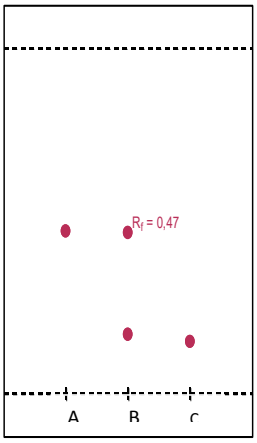
Analiza TLC antocyjanin. Należy wykonać analizę TLC antocyjanin wyizolowanych z poszczególnych owoców. W tym celu należy przygotować mieszaninę rozpuszczalników stanowiących fazę ruchomą – stężony HCl : kwas mrówkowy : woda (19:39,6:41,4; v/v). Należy przygotować płytki plastikowe o wymiarach 7,5 x 4 cm, pokryte celulozą (płytka będzie się rozwijała przez ok. 20 min). Przykładowy wygląd uzyskanej w ten sposób płytki przedstawiono na Rys. 1, a wartości R_f zostały zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki chromatografii TLC – wartości R_f głównych antocyjanin zawartych w owocach

Surowiec	Obserwowana ilość plamek	Wartość R_f
czerwona skórka jabłka	1	0,47
borówka	3	0,32, 0,47, 0,60
truskawki	2	0,44, 060
żurawina	2	0,49, 0,62

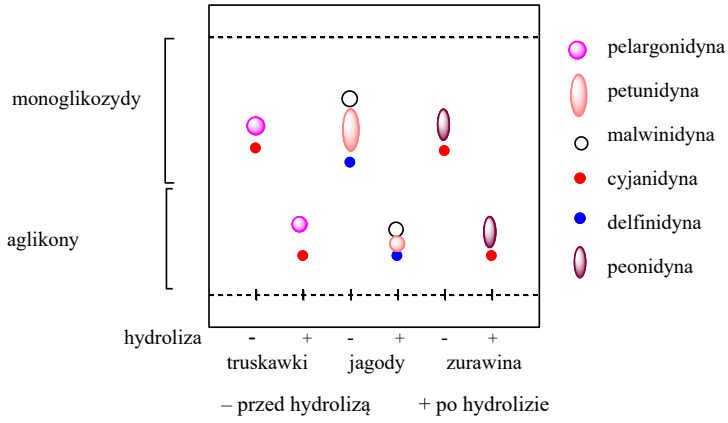
Na płytce poszczególne antocyjaniny zabarwiają się na inny kolor. Pelargonidyna pojawia się w postaci różowej, pomarańczowo-czerwonej lub szkarłatnej plamki, natomiast cyjanidyna w kolorze karmazynowym lub purpurowym, a plamka delfinidyny – niebieska lub karmazynowa.

Część 2. Hydroliza antocyjanin – powstanie antocyjanidyn Antocyjany występują naturalnie w formie glikozydów, które zawierają związane kowalencyjnie węglowodany, najczęściej monosacharydy (glukoza, ksyloza, galaktoza lub arabinoza). W wyniku hydrolizy kwasowej zostają uwolnione aglikony zwane antocyjanidynami (Tabela 4). Hydrolizę należy przeprowadzić w probówkach poprzez zmieszanie 1 mL wyekstrahowanych barwników antocyjanowych (dla każdego barwnika osobna probówka) z 1 mL kwasu solnego o stężeniu 4 mol dm^{-3} w łaźni wodnej w temperaturze około 80°C.



Rys 1. Chromatogram antocyjaniny z czerwonej skórki jabłka. (po lewej): A) niezhydrolizowane; B) częściowo zhydrolizowane (30 minut, 80°C); C) całkowicie zhydrolizowane (60 minut, 80°C).

Probówki należy zakorkować np. gilzą, aby zapobiec wydostawaniu się par. Tę część prac laboratoryjnych należy prowadzić pod wyciągiem. Hydrolizę prowadzić trzeba przez co najmniej 0,5 godziny do 1 godziny. Stopień hydrolizy można sprawdzić już po 40 minutach od zapoczątkowania reakcji w podanych warunkach, stosując taką samą płytkę TLC, jak w części A oraz roztwór eluujący. Cząsteczki aglikonów są mniej polarne niż antocyjanin, toteż w trakcie hydrolizy w wykonywanej analizie TLC będą migrowały znacznie wolniej. Kolejną analizę TLC należy wykonać po 1h, ale z zastosowaniem eluenta: $HCl_{stęż.}$: HCOOH : H_2O (7.1:51.4:41.4; v/v), który zapewnia lepszy rozdział ze względu na mniejszą polarność aglikonów. Całkowita hydroliza najczęściej zajmuje kilka godzin. Następnie probówki należy delikatnie ochłodzić i wykonać ponownie analizę TLC.



Na podstawie analizy płytki TLC wykonanej w trakcie i po hydrolizie (część B) można zaobserwować dla truskawek dwie plamki, przy czym przed hydrolizą odpowiadają one glikozydom pelargonidyny i cyjanidyny, a po hydrolizie samym aglikonom – antocyjanidynom.

Tabela 4. Identyfikacja rodzajów antocyjanin (antocyjanidyny + jednostki cukrowe) zawartych w ekstraktach z badanych owoców po hydrolizie

Surowiec	Antocyjaniny	Forma sacharydowa
czerwona skórka jabłka	cyjanidyna	monoglikozyd
borówka	malwinidyna, petunidyna, delfinidyna	monoglikozyd
żurawina	cyjanidyna, peonidyna	monoglikozyd
truskawki	pelargonidyna, cyjanidyna	monoglikozyd

Płytkę TLC otrzymaną po hydrolizie antocyjanin należy porównać z płytką TLC wykonaną w pierwszym etapie (przed hydrolizą) i na tej podstawie określić, w których przypadkach zaszła kompletna hydroliza (o czym świadczy pojawienie się plamek o niższych wartościach R_f, które były nieobecne w pierwszym etapie).

Literatura:

[1] W. Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2002.
[2] Curtright R. D., Rynearson J.A., Markwell J., Fruit Anthocyanins: Colorful sensors of molecular Milieu J. Chem. Educ., 71, 1994, 682-684.
[3] Mehmed Muza Ozcan, H. Hacıseferoğulları, The Strawberry (Arbutus unedo L.) fruits: Chemical composition, physical properties and mineral contents. Journal of Food Engineering, Volume 78, Issue 3, February 2007, Pages 1022-1028.
[4] https://sadzonki-truskawek.eu/porady/truskawki-historia-gatunku/
[5] Curtright R. D., Rynearson J.A., Markwell J., Anthocyanins: model compounds for learning about more than pH J. Chem. Educ., 73, 1996, 306-309
[6] Curtright R. D., Rynearson J.A., Markwell J., Fruit Anthocyanins: Colorful sensors of molecular Milieu J. Chem. Educ., 71, 1994, 682-684.
[7] Hassan A., Venkatesh Y., An overview of fruit allergy and the causative allergens. Eur Ann Allergy Clin Immunol 2015, 47, 180-187.
[8] S. Sommer, M. A. Fraatz, J. Büttner, A. A. Salem, M. Rühl, H. Zorn, Wild Strawberry-like Flavor Produced by the Fungus Wolfiporia cocos—Identification of Character Impact Compounds by Aroma Dilution Analysis after Dynamic Headspace Extraction, J. Agric. Food Chem. 2021, 1, 69, 47, 14222-14230.
[9] K. Dudek-Różycki, M. Łotek, T. Wichur, Trening przed maturą. Chemia. Kompendium terminologii oraz nazewnictwa związków organicznych. poradnik dla nauczycieli i uczniów. Wydawnictwo Szkolne OMEGA, 2012.

Foto – Dreamstime

Kto codziennie jabłko jada,
tego lekarz rzadko bada...

Co skrywają w sobie polskie jabłka?

Joanna Kurek

Cieszymy się nimi przez cały rok. Szczególnie smaczne są te świeże, chrupiące. Mają różne kolory: jasnożółte, zielonkawe, z 'rumieńcem' czy nawet imponujące głęboką czerwienią. Robi się z nich kompoty, soki czy nektary, przygotowuje musy, świetne są także w wersji prażonej i z dodatkiem cynamonu. Stanowią też owocowe składniki w jogurtach, serkach czy smoothie. Można je podawać w wersji na słodko, ale też w wytrawnej, na ciepło i na zimno. Któż nie skusi się na pięknie aromatycznie pachnącą ciepłą szarlotkę w jesienno-zimowy wieczór?

O czym mowa? A o jabłkach właśnie!

Jabłka odmian uprawnych o mieszańcowym pochodzeniu, uznawanych za gatunek jabłoni domowej Malus domestica są istotnym komercyjnie owocem o soczystym i chrupkim miąższu. Owoce te najogólniej swoim kształtem zbliżone są do kuli, z dobrze widocznym zagłębieniem u góry, z którego wystaje szypułka potocznie nazywana 'ogonkiem', za pomocą której jabłko jest przytwierdzone do drzewa podczas całego okresu wzrostu i dojrzewania. U dołu natomiast zlokalizowany jest wylot gniazda nasiennego.

Obecnie dostępnych jest bardzo wiele odmian jabłek, więc każdy może znaleźć tę ulubioną, bo odznaczają się zróżnicowanym zabarwieniem skórki, zapachem, smakiem i miękkością. Polska jest wiodącym producentem jabłek w Europie (posiadamy największe obszary sadów jabłoniowych w UE), w naszym kraju produkuje się około 4 mln ton tych owoców rocznie, a w ujęciu światowym Polska zajmuje 4. miejsce – po Chinach, Turcji i USA. Znaczna część tej produkcji zostaje przeznaczona na przetwórstwo, a także eksport.

Fot. 1. Kontener z jabłkami wczesnymi.

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 2. Jabłka Cortlandy (żółto-czerwone) i Starkingi (ciemnoczerwone).

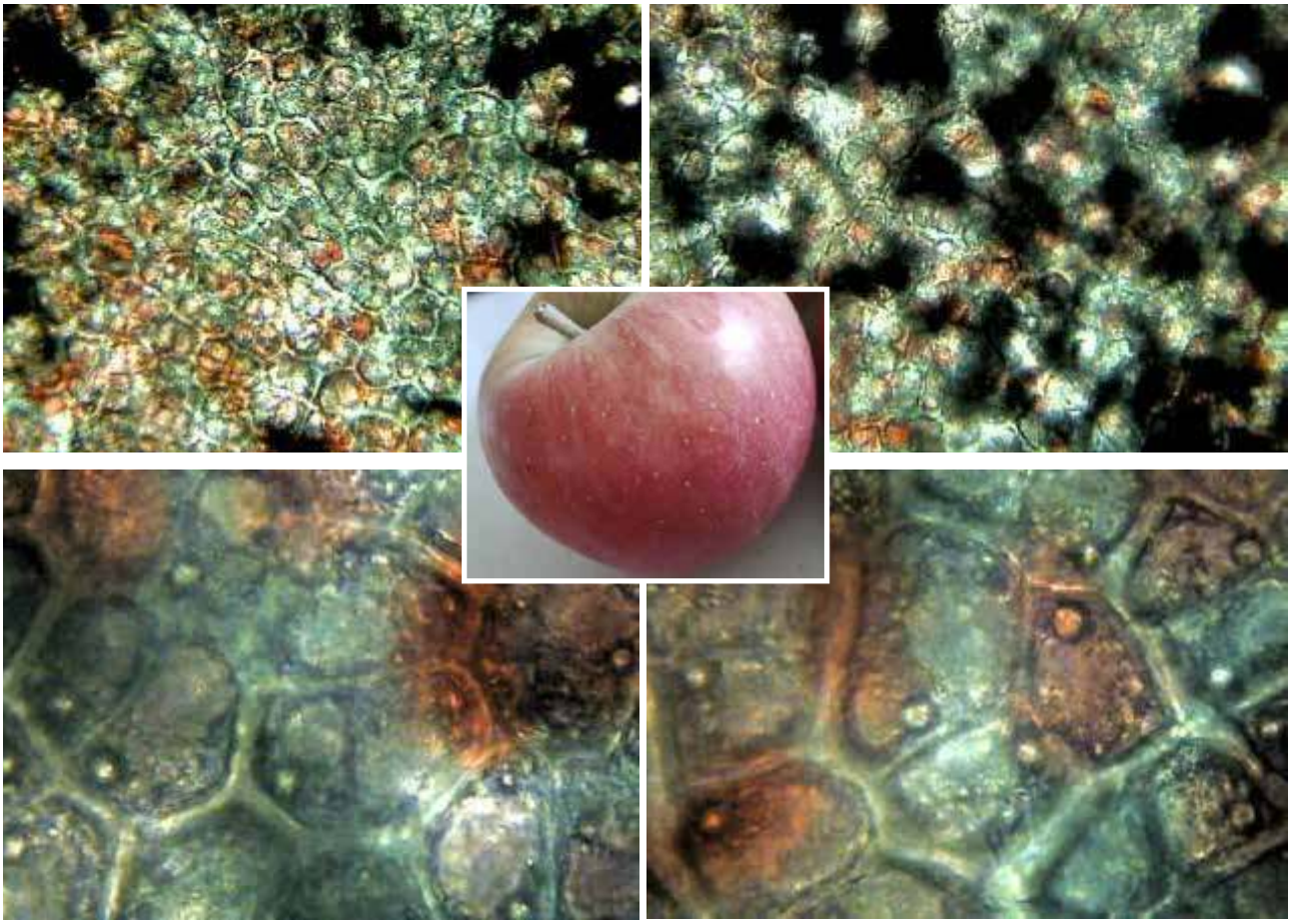
Gatunki jabłek

Rokrocznie wczesną jesienią pojawiają się w sklepach spożywczych duże kontenery z wczesnymi jabłkami. Do ich najwcześniejszych odmian zdecydowanie należy zaliczyć papierówki, które najczęściej jednak nie są dostępne w sprzedaży w dużych sklepach, a jedynie na, targach owocowo-warzywnych czy w małych sklepach owocowo-warzywnych.

Na świecie istnieją tysiące odmian jabłoni domowej, natomiast w Polsce zarejestrowanych jest ponad 70, z których wiele to odmiany stare i tradycyjne, takie jak: Antonówka, Reneta, Koksa Pomarańczowa, Papierówka czy Kosztela oraz nowsze, powszechnie uprawiane, np.: Idared, Jonagold, Szampion, Ligol, Golden Delicious i Cortland, Gala czy Starkingi (Fot. 2).

Jabłko z bardzo bliska

Jak wiadomo, komórki roślinne posiadają obok błony komórkowej też ścianę komórkową, której obecność odróżnia je od komórek zwierzęcych. Na poniższych zdjęciach mikroskopowych skórki jabłka, wykonanych w różnych powiększeniach, dobrze widoczna jest zarówno błona komórkowa, jak i ściana komórkowa, a także kuliste jądro komórkowe oraz inne organella (Fot 3). Do mikroskopowania została wybrana skórka jabłek z ‘rumieńcem’, czyli punktowo zaczerwieniona, co jest dobrze



Fot. 3. Zdjęcia mikroskopowe skórki jabłka (zdjęcia własne wykonane mikroskopem Bresser Erudit No51-10000 z przystawką do wykonywania zdjęć).

widoczne na zdjęciu mikroskopowym jako punktowe pomarańczowo-czerwone plamy.

Skład chemiczny jabłek

Jak każdy produkt spożywczy, także jabłka mają określone zawartości różnych składników odżywczych. Są niskokalorycznym (ok. 52 kcal) i odżywczym owocem, zawierającym 0,3 g białka, 13,8 g węglowodanów (w tym ~10 g cukrów) i 2,4 g błonnika na 100 g. Błonnik zawarty w jabłkach wspomaga prawidłową pracę układu pokarmowego i może zapobiegać zaparciom. W jabłkach znajduje się witamina C, która należy do silnych przeciwutleniaczy, wspiera też odporność oraz produkcję kolagenu. Obecna jest także witamina A, ważna dla narządu wzroku i regeneracji skóry oraz błon śluzowych oraz witaminy z grupy B, które regulują metabolizm energetyczny i wspierają układ nerwowy.

Do cennych pierwiastków znajdujących się w jabłkach należy potas (144 mg), który pomaga w regulowaniu ciśnienia krwi i wspiera gospodarkę wodno-elektrolitową oraz wapń (7 mg), azot, magnez (6 mg), mangan i miedź w postaci odpowiednich połączeń. Istotna jest także obecność flawonoidów – polifenoli o właściwościach antyoksydacyjnych, na poziomie ok. 111 mg.

Z takiego składu wynika, iż zdrowy człowiek może zjadać od jednego do trzech jabłek dziennie. Nadmierne ich spożycie może bowiem wywołać wzdęcia i dyskomfort żołądkowo-jelitowy. Jest to zgodne z rekomendacjami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), podającymi, iż każdego dnia należy spożywać minimum 400 g warzyw i owoców, z czego ¼ tej porcji powinny stanowić owoce, co faktycznie oznacza, że w codziennym menu należy uwzględnić 1-2 porcje owoców, z których jedną może być właśnie jabłko. Przypomnijmy, że jabłka są owocami o bardzo zróżnicowanej masie, jednak przeciętnie jabłko waży około 150 gramów.

Chemia nalotu na skórce jabłek

Skórka jabłka, gładka i cienka, ściśle przylegająca do miąższu, najczęściej bywa matowa, co związane jest z obecnością na jej powierzchni substancji woskowych. Jest to wosk kutykularny, składający się głównie z kwasów tłuszczowych o bardzo długim łańcuchu (VLCFA – very-long-chain fatty acids) i ich pochodnych, takich jak estry woskowe, z udziałem także znacznej ilości triterpenoidów. Ta złożona mieszanina, biosyntetyzowana w komórkach naskórka, której specyficzny skład różni się w zależności od odmiany jabłka i warunków środowiskowych, tworzy warstwę ochronną owocu, której zadaniem jest między innymi maksymalne ograniczenie odparowywania wody z jego wnętrza.

Smak i zapach jabłek

Na walory jabłek, poza ich efektem wizualnym, jakim jest barwa skórki, wpływają: podobny dla różnych odmian słodkawy zapach, ale znacząco różny smak. Jakie są chemiczne źródła tych wrażeń? Oczywiście to odpowiednia gama organicznych związków chemicznych jest odpowiedzialna za nasze odczucia smakowe i zapachowe. Zasadniczo smak jabłek z jabłoni domowej jest słodkawy, przy tym lekko kwaskowaty, jednak to odczucie zależy nie tylko od spożywanej odmiany, ale także od stopnia dojrzałości owoców.

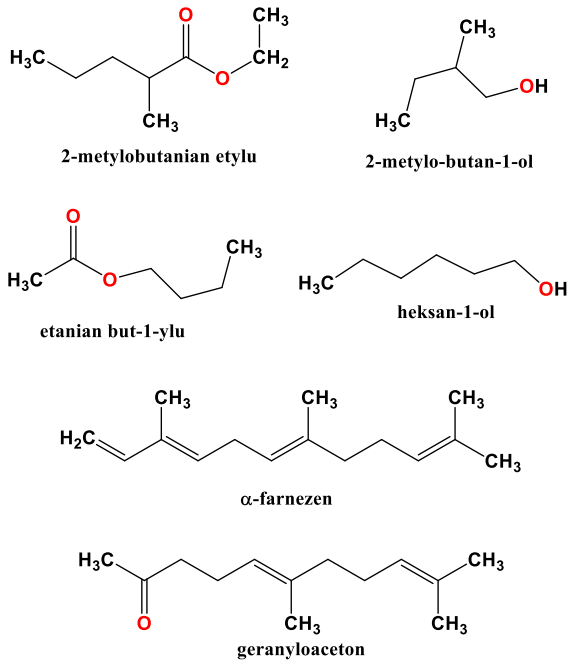
Smak jabłka pochodzi ze złożonej mieszanki nielotnych cukrów, kwasów i garbników, połączonych z lotnymi związkami aromatycznymi, takimi jak estry (etanian 2-metylobutylu/octan 2-metylobutylu, etanian but-1-ylu/octan butylu), alkohole (np. butan-1-ol) i aldehydy (np. heksanal). Cukry i sorbitol nadają słodycz, kwasy, takie jak kwas jabłkowy, cierpkość, a garbniki goryczkę. Związki aromatyczne, a zwłaszcza estry, nadają owocowe i jabłkowe aromaty, a związki charakterystyczne dla poszczególnych odmian wpływają na unikatowy smak poszczególnych jabłek.

Z kolei aromat jabłek, jako ważna cecha jakości owoców, jest badany w wielu ośrodkach od około 60 lat. W toku tych badań do tej pory zidentyfikowano ponad 300 lotnych związków. Okazało się, że zapach jabłka pochodzi ze złożonej mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO), głównie estrów, takich jak 2-metylo-butanian etylu (2-metylomaślan etylu), etanian butylu (octan butylu) i octan heksylu oraz alkoholi, takich jak heksan-1-ol i 2-metylo-1-butanol. Związki te nadają jabłku unikatowy „owocowy", „zielony" lub „słodki" aromat, który znacznie różni się w zależności od odmiany. Oprócz tych połączeń kompozycje zapachową tworzą też inne liczne związki. Przykładowo w jabłkach odmiany 'Qinguan' zidentyfikowano następujące związki organiczne stanowiące mieszaninę formującą zapach tych jabłek: 64 estry, 4 alkohole, 8 aldehydów, 9 terpenoidów, 7 związków aromatycznych

Tabela 1. Grupy związków organicznych występujących w jabłkach, stanowiące źródło ich zapachu (z przykładami).

Grupa	Związki organiczne
Estry	propanian etylu (propionian etylu), propanian prop-1-ylu (propionian 1-propylu), propanian but-1-ylu (propionian butylu), etanian prop-1-ylu (octan propylu), etanian but-1-ylu (octan butylu) butanian metylu (maślan metylu), butanian etylu (maślan etylu) butanian prop-1-ylu (maślan propylu) etanian 2-metylobut-but-1-ylu (octan 2-metylobutylu) heksanian etylu, butanian heks-1-ylu (maślan heksylu) etanian heks-1-ylu (octan heksylu), etanian benzylu (octan benzylu), heksanian heks-1-ylu
Aldehydy	heksanal, (E)-heks-2-enal, oktanal, aldehyd benzoesowy (benzaldehyd),
Kwasy	kwas pelargonowy (nonanowy $C_8H_{17}COOH$)
Ketony	geranyloaceton (zaliczany też do terpenoidów)
Alkohole	butan-1-ol, 2-metylobutan-1-ol, pentan-1-ol, heksan-1-ol, oktan-1-ol, nonan-1-ol
Terpeny	α-farnezen

eprasa.pl 7327c71da9



Rys. 1. Wzory strukturalne wybranych związków powodujących specyficzny zapach jabłek.

i 3 ketony. W Tabeli 1 zestawiono wybrane związki zapachowe jabłek, a wzory wybranych połączeń pokazane są na rys. 1.

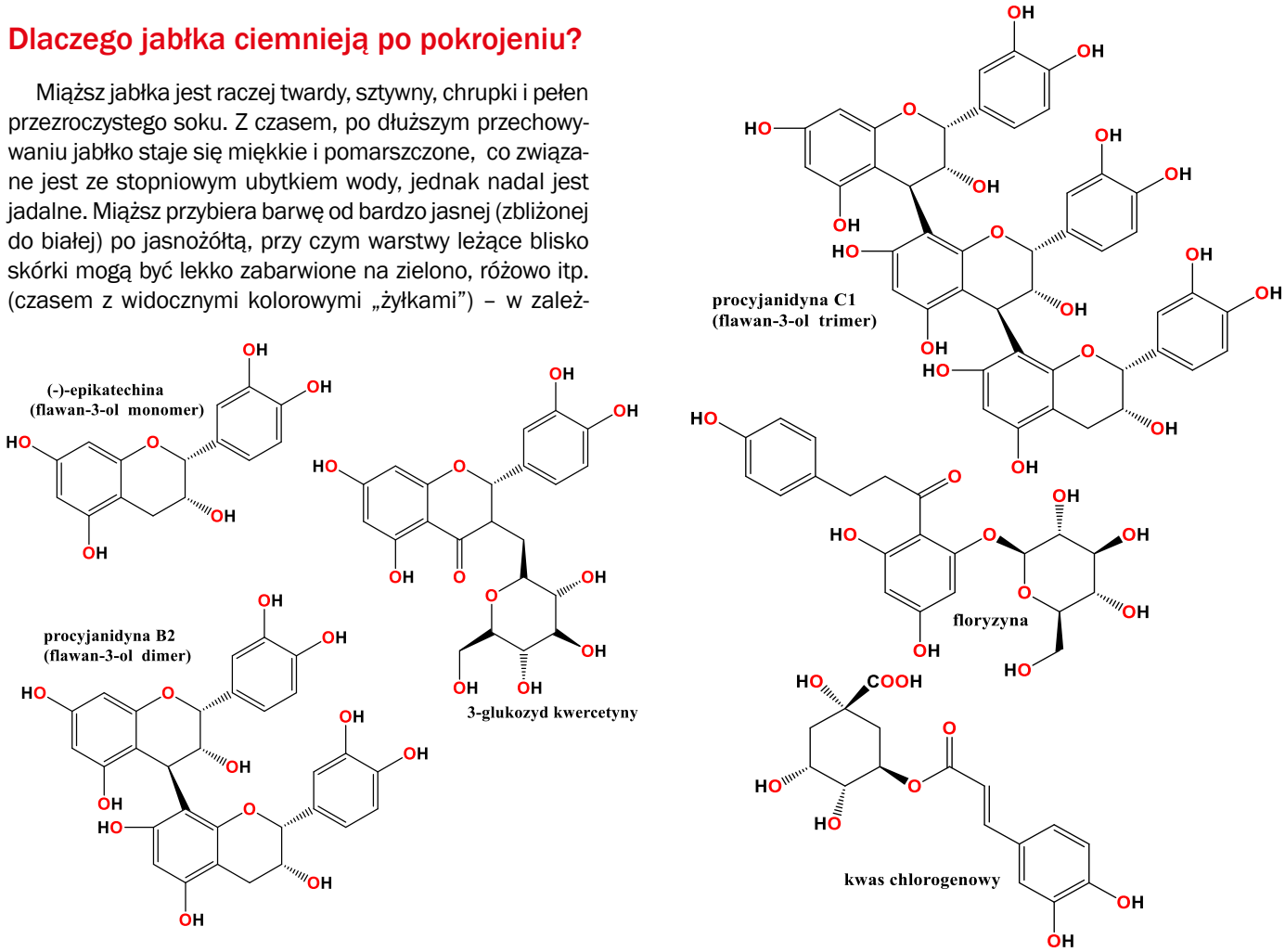
Dlaczego jabłka ciemnieją po pokrojeniu?

Miąższ jabłka jest raczej twardy, sztywny, chrupki i pełen przezroczystego soku. Z czasem, po dłuższym przechowywaniu jabłko staje się miękkie i pomarszczone, co związane jest ze stopniowym ubytkiem wody, jednak nadal jest jadalne. Miąższ przybiera barwę od bardzo jasnej (zbliżonej do białej) po jasnożółtą, przy czym warstwy leżące blisko skórki mogą być lekko zabarwione na zielono, różowo itp. (czasem z widocznymi kolorowymi „żyłkami") – w zależności od jej koloru. Jabłka mogą też ulec obiciu, w wyniku czego miejsce obicia staje się miękkie i brązowe, a miąższ pod nim zaczyna się psuć i tracić właściwości odżywcze. Po pokrojeniu lub obraniu, przy dostępie tlenu miąższ jabłka zaczyna utleniać się na powierzchni, która zmienia kolor na brązowy. Zachodzi wówczas proces enzymatycznego utleniania, w czasie którego polifenole zawarte w jabłkach ulegają reakcji z tlenem, z udziałem enzymu polifenolooksydazy (PPO), uwolnionego z pękniętych komórek miąższu jabłka. W wyniku zachodzącej reakcji ze związków fenolowych powstają chinony, które z kolei przekształcane są w ciemne pigmenty – melaniny, powodujące owo brązowe zabarwienie.

Chemiczne źródła barwy jabłek

Jak wiadomo, u większości niedojrzałych jabłek skórka jabłka występuje w odcieniach zieleni, która utrzymuje się u niektórych odmian także przez cały czas procesu dojrzewania. Gdy jabłka są dojrzałe, z reguły przybierają odcienie żółci lub czerwieni, również często zmieszanych ze sobą.

Najbardziej korzystne są odmiany jabłek o czerwonej skórce. Za zabarwienie skórek jabłek odpowiadają



Rys. 2. Główne składniki zawarte w skórce jabłek o właściwościach nadających barwę i przeciwutleniających.

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 4. Napoje jabłkowe.

polifenole (PP),które obejmują flawan-3-ole, dihydrochalkony, antocyjanidyny i w mniejszym stopniu kwasy fenolowe. Flawan-3-ole stanowią najliczniejszą klasę PP w skórce jabłka, stanowiąc około 30–90% całkowitej zawartości PP. (+)-Katechiny i (−)-Epikatechiny występują w formach monomerycznych, oligomerycznych i polimerycznych.

Oligomery i polimery nazywane są proantocyjanidynami (PC), do których należą zarówno procyjanidyny, jak i prodelfinidyny. Struktury wybranych barwnych związków tych grup pokazane są na Rys. 2.

Poza pokazanymi wyżej strukturami związków chemicznych występujących w jabłkach, a zwłaszcza w ich skórce, obecne są też odpowiednie tetrametry, pentamery, heksamery, a nawet heptamery flawan-3-olu.

Przetwory z jabłek, czyli jak zachować lato na zimowe dni

Jabłka świetnie nadają się do tego, aby przygotowywać z nich przetwory. Najbardziej oczywistym wydaje się zwyczajny kompot jabłkowy, który świetnie sprawdza się jako napój podawany zarówno latem, jak i o każdej innej porze roku, bezpośrednio po przygotowaniu, jak też w formie zaprawy w słoiku. Poza jabłkami w kompocie mogą znaleźć się także inne owoce sezonowe.

Z jabłek produkuje się też napoje: soki czy nektary, najczęściej jako napoje niegazowane, choć dostępne są też w formie gazowanej (Fot. 4). Soki są klarowne lub tłoczone lub w formie smoothie. Poza czystymi sokami jabłkowymi, produkowane są napoje z dodatkiem także

Fot. 5. Musy jabłkowe z dodatkiem różnych owoców.

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 6. Jabłka prażone

Fot. 8. Surówka z kapusty modrej z jabłkami (po lewej) i danie na ciepło – kapusta modra z rodzynkami, śliwkami suszonymi i jabłkami (po prawej).

innych owoców, np. brzoskwiń, bananów, agrestu, wiśni, rabarbaru, malin, mango, kiwi, pomarańczy, czarnej porzeczki, dla uzyskania ciekawego efektu smakowego (Fot. 4).

Jabłka stanowią też podstawę cydru, lekkiego alkoholowego napoju, wytwarzanego przez fermentację soku jabłkowego, a produkowanego przede wszystkim w Wielkiej Brytanii, Francji i Hiszpanii, coraz bardziej popularnego także w naszym kraju. Cydr służy też do produkowania alkoholi destylowanych, tak zwanych jabłkowych brandy, spośród których najbardziej znany jest Calvados, produkowany we Francji, w Normandii.

Typowymi przetworami z jabłek są musy oraz jabłka prażone. Musy mogą być wyłącznie jabłkowe lub dwu- , a czasem nawet trójskładnikowe (Fot. 5). Podstawowym składnikiem musów najczęściej jest przecier jabłkowy, któremu towarzyszą przeciery z truskawek, jagód, moreli, brzoskwini, rabarbaru, bananów, marchwi, gruszek lub malin. Powoduje to, iż w sprzedaży dostępne są (w saszetkach) musy dwuowocowe lub nawet trójowocowe. Popularne są też musy w słoiczkach na bazie jabłek dla niemowląt i mniejszych dzieci.

Kolejnym popularnym przetworem z jabłek są przygotowane samodzielnie lub dostępne w sprzedaży jabłka prażone, które świetnie nadają się do ciast, a także do naleśników czy gofrów (Fot. 6).

Kolejne, jakże smakowite zastosowania jabłek, to ciasta z jabłkami – jabłeczniki, tarty i szarlotki. Znane są też chipsy jabłkowe (Fot. 7). Z jabłek przygotowuje się też herbatę, napój bardzo popularny w Turcji.

Fot. 7. Chipsy jabłkowe i herbata jabłkowa.

Jabłka dodawane są też do dań takich, jak dobrze znana w Polsce kaczka z jabłkami. Stanowią też podstawowy składnik bardzo lubianych i spożywanych na ciepło racuchów. Poza tym stosowane są także jako składnik surówek, takich jak np. kapusta modra z jabłkami, czy też podawana na ciepło kapusta modra z rodzynkami, śliwkami suszonymi i jabłkami (Fot. 8).

Skład, otrzymywanie i właściwości octu jabłkowego

Ocet z jabłek jest produktem naturalnym, który przy właściwym zastosowaniu, z odpowiednim umiarem i wyczuciem, będzie korzystny dla naszej diety i w konsekwencji dla działania organizmu. Okazuje się, że jest to bardzo stary 'wynalazek' ludzkości, był bowiem znany już w starożytności. W ciągu wieków wykształciły się różne poglądy na temat jego właściwości, które znajdywały (lub nie) potwierdzenie w badaniach naukowych.

Z chemicznego punktu widzenia ocet jabłkowy jest oczywiście substancją złożoną. Głównymi jego składnikami są enzymy, aminokwasy, kwas chlorogenowy, kwas galusowy, kwas kumarowy, kwas kawowy, kwas octowy, katechiny i epikatechiny, czyli związki polifenolowe. Zawiera także pewne ilości związki pierwiastków takich, jak: sód, potas, wapń, magnez, fosfor i żelazo oraz nieznaczne ilości witamin: witaminę C, witaminy z grupy B, kwas foliowy i biotynę (witamina H, witamina B_7). Fot. 9 pokazuje butelki z octem jabłkowym i tak zwaną 'matkę octową', co zostało opisane poniżej.

Ocet jabłkowy produkowany jest w procesie dwuetapowej fermentacji. Najpierw pod wpływem drożdży dochodzi do przekształcenia zawartych w jabłkach cukrów w alkohol etylowy, czyli zachodzi fermentacja alkoholowa. W kolejnym natomiast etapie bakterie owocowe przeprowadzają reakcję przekształcenia alkoholu w kwas octowy.

Cały proces zachodzi dość długo, gdyż może trwać od kilku tygodni do kilku miesięcy, w zależności od warunków otoczenia, w których ocet jest otrzymywany. Ocet jabłkowy można wyprodukować w warunkach domowych, a czynności umożliwiające ten proces opisano następująco.

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 9. Ocet jabłkowy i 'matka octowa'.

Etapy domowej produkcji octu jabłkowego:

1. Składniki: pokrojone jabłka należy umieścić w czystym, dość dużym słoju. Można do wytworzenia octu zastosować całe owoce, albo nawet ogryzki wraz z gniazdami nasiennymi.

2. Zalewa: dowolną ilość cukru czy nawet miodu należy rozpuścić w letniej wodzie i następnie zalać nią jabłka, przy czym należy się upewnić, że są one całkowicie zanurzone.

3. Pierwsza fermentacja – alkoholowa: słój należy przykryć gazą lub ściereczką, umocować ją za pomocą gumki, a następnie odstawić w ciepłe i ciemne miejsce. Codziennie należy zamieszać zawartość, co zapobiegnie rozwojowi pleśni. Ten proces trwa około tygodnia, a w tym czasie dojrzałe jabłka opadają na dno słoja.

4. Druga fermentacja – octowa: na powierzchni płynu po upływie około 2-3 tygodni pojawia się tzw. matka octowa – galaretowata substancja złożona z celulozy i żywych bakterii kwasu octowego. To ona nadaje mu naturalny i aktywny biologicznie charakter. Na tym etapie już nie należy mieszać zawartości słoja. Po upływie kolejnych 2-3 tygodni, gdy ciecz będzie miała wyczuwalny zapach octowy, oznacza to, że ocet jabłkowy jest gotowy.

5. Sposób przechowywania: gotowy ocet jabłkowy należy przelać przez drobne sito lub gazę do wcześniej wyparzonych butelek, najlepiej z ciemnego szkła. Natomiast 'matkę octową' należy przechować, aby posłużyła do kolejnego nastawu.

Zastosowanie octu jabłkowego

Z uwagi na udowodnione działanie antybakteryjne i antyseptyczne kwasu octowego zawartego w occie jabłkowym, można go stosować do odkażania ran. W stosunkowo dużym stężeniu, w którym występuje kwas octowy w occie jabłkowym, można go w tym celu zastosować dopiero po odpowiednim rozcieńczeniu, aby nie podrażnić skóry.

Tradycyjnie ocet jabłkowy zalecany był do walki z grzybicą paznokci, leczenia kurzajek i brodawek, a także infekcji uszu oraz wszawicy, co utrzymuje się do dziś. Innym ciekawym zastosowaniem octu jabłkowego jest używanie go do mycia świeżych warzyw i owoców, przed ich przechowywaniem, gdyż wówczas następuje usunięcie chorobotwórczych drobnoustrojów bytujących na skórkach świeżych warzyw i owoców.

Ocet jabłkowy w zastosowaniach kuchennych i spożywczych może też zastępować zwykły ocet, np. do konserwowania ogórków czy innych warzyw. Gdy ocet jabłkowy zostanie wprowadzony do diety jako jej regularny składnik w formie dodatku do potraw, to wspomoże też układ krążenia poprzez obniżenie poziomu cholesterolu i trójglicerydów we krwi.

Jednym z najlepiej udokumentowanych poprzez badania naukowe działań octu jabłkowego jest to, iż jego spożywanie powoduje spadek stężenia glukozy we krwi, a ponadto następuje zwiększenie wrażliwości komórek na działanie insuliny (działanie hipoglikemiczne). Zawarty w occie jabłkowym kwas powoduje bowiem spowolnienie wchłaniania cukru z układu pokarmowego do krwioobiegu, a także spowalnia rozkład skrobi na cukry proste, czyli jej trawienie. Warto więc zastosować np. łyżkę octu jabłkowego do przygotowania sosu winegret.

Oprysk jabłek

Jabłka, podobnie jak inne owoce hodowane na potrzeby przemysłowe, podlegają regularnym opryskom mającym na celu wyhodowanie zdrowych egzemplarzy, pozbawionych chociażby niechcianych gąsienic owocówki jabłkóweczki (Cydia pomonella, Fot. 10). Opryski wykonuje się także, aby przeciwdziałać brunatnej zgniliźnie, wywoływanej przez grzyba Monilinia fructigena, przeciwko parchowi jabłoni – chorobie wywoływanej przez Venturia inaequalis, grzyba atakującego liście, owoce i młode pędy jabłoni. Typowym preparatem ochronnym przeciwgrzybiczym (fungicydem) jest tzw. MIEDZIAN, będący z chemicznego punktu widzenia tlenochlorkiem miedzi (triwodorotlenkiem chlorku dimiedzi $Cu_2(OH)_3Cl$ w postaci zielonego proszku).

Po zbiorach jabłka, zanim trafią do sklepów spożywczych, przebywają w chłodniach, gdzie, w celu zminimalizowania wystąpienia niekorzystnych zjawisk, np. pleśnienia, stosuje się m. in. zamgławianie kwasem podchlorawym (np. w postaci preparatu Bio ActiW Protect Fogg).

Uczulenie na jabłka

Choć może się to wydawać zdumiewające, jabłka także mogą wywoływać alergię. Zostały w nich zidentyfikowane cztery białka alergizujące, które mają bardzo zbliżoną budowę do alergenów występujących w pyłku brzozy, dlatego reakcja alergiczna na te owoce występuje przede

wszystkim u osób z tak zwaną pyłkowicą. Opisywane jest to jako reakcja krzyżowa i jest ona główną przyczyną alergii na jabłka. Do najczęstszych skutków uczulenia na jabłka zaliczany jest zespół alergii jamy ustnej (OAS, ang. oral allergy syndrome), objawiający się zwykle świądem w obrębie jamy ustnej i gardła, obrzękiem naczynioruchowym, obrzękiem warg, języka, ust, podniebienia i gardła, chrypką, a także świądem uszu. Wymienione dolegliwości pojawiają się bezpośrednio po spożyciu tego owocu i zwykle mają łagodny charakter.

Podsumowanie

Bezsprzecznie jabłka są smacznymi owocami o różnorodnych zastosowaniach spożywczych i kulinarnych. Są bardzo cennym elementem diety ze względu na niską kaloryczność, wysoką zawartość błonnika, witamin i minerałów, a także obecność silnych przeciwutleniaczy. Warto spożywać je ze skórką, gdyż to zwłaszcza ona dostarcza naszym organizmom mieszaninę cennych polifenoli odznaczających się działaniem przeciwutleniający, tak, aby czerpać z nich maksymalne korzyści odżywcze. Jabłka jak się okazuje mają w swoim składzie cały przegląd związków organicznych jak: lipidy, estry, kwasy, alkohole, aldehydy, ketony, polifenole i terpenoidy, a wszystkie one sprawiają, że jabłka nie tylko pięknie wyglądaj, pachną i smakują, ale przede wszystkim są zdrowe!

Eksperyment

Wykrywanie cukrów w produktach spożywczych

Metody identyfikacji cukrów obecnych w różnych produktach spożywczych wynikają z ich właściwości chemicznych. Przykładowo heksozy oraz pentozy pod wpływem stężonych kwasów (siarkowego, solnego) w podwyższonej temperaturze ulegają odwodnieniu (najłatwiej odwodnieniu ulegają pentozy, a wśród heksoz – ketozy. Dwucukry reagują wolniej niż monosacharydy, a szybciej niż wielocukry), a produktem takich reakcji są cykliczne aldehydy – 5-hydroksymetylofurfural lub furfural, które następnie ulegają kondensacji ze związkami takimi jak fenole (naftol, tymol, rezorcyna) lub aminy, co prowadzi do uzyskania barwnych pochodnych. W przypadku kondensacji z α-naftolem jest to produkt o barwie fioletowej.

Natomiast w środowisku zasadowym łańcuchowe formy cukrów z wolną grupą aldehydową wykazują właściwości redukcyjne, przy czym same utleniają się do różnych kwasów, w zależności od zastosowanych warunków reakcji. Produktami utlenienia cukrów są: kwasy -onowe, kwasy -uronowe i kwasy cukrowe, takie jak: kwas glukonowy, kwas glukuronowy, kwas glukocukrowy.

Cukry mające w cząsteczce wolną grupę karbonylową reagują również z fenylohydrazyną tworząc osazony, wykazujące charakterystyczną dla danego cukru postać krystaliczną oraz temperaturę topnienia.

Jabłka zawierają około 10-12 g cukrów na 100 g owoców, a są to głównie fruktoza, glukoza i sacharoza.

Odczynniki	Sprzęt
– woda destylowana	– moździerz
– jabłko	– probówki
– kwas siarkowy stęż.	– statyw do probówek
– orcyna	– palnik
– 10% alkoholowego roztworu 2-naftolu	– pipeta do kwasu 2 ml
	– pipety Pasteura

UWAGA!!! Bezwzględnie należy pracować w kitlu laboratoryjnym i w okularach oraz w rękawicach ochronnych, ze względu na stężone kwasy.

Zadanie 1.

Pod wpływem ogrzewania surowca, który w swoich składzie zawiera cukry w postaci monosacharydów, z kwasem solnym z pentoz powstaje furfural, który reaguje z orcyną tworząc kompleks o zielonym zabarwieniu. Heksozy tworzą natomiast z orcyną żółtobrązowy produkt.

Z uwagi na to, że jabłka zawierają w szczególności heksozy, należy spodziewać się żółtobrązowego produktu reakcji z orcyną. W przypadku α-naftolu dochodzi od utworzenia kompleksu o barwie czerwonofioletowej.

Wykonanie:

- Produkty stałe – jabłko rozdrobnić w moździerzu, a otrzymaną miazgę zalać wodą destylowaną.
- Otrzymaną pulpę umieścić w osobnych probówkach (po około 0,2 g).
- Do tak przygotowanej probówki z badaną substancją dodać po kilka kropli 10% alkoholowego roztworu α-naftolu i do drugiej – orcyny.
  Do każdej próbki ostrożnie wlać, po ściance probówki ok. 2 ml stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby warstwa kwasu nie zmieszała się z miazgą jabłkową.
- Obserwować zmiany.

Obecność czerwonofioletowego lub niebieskiego pierścienia w miejscu zetknięcia się warstw świadczy o obecności cukru w próbce.

Literatura:

[1] https://swojskapiwniczka.pl/pl/n/Ocet-jablkowy-jak-ugryzc-to-jablko/67
[2] https://centro-chem.pl/surowiec/tlenochlorek-miedzi-ii/ [CAS] 1332-40-7
[3] A. M. Mendoza-Wilson, S. I. Castro-Arredondo, A. Espinosa-Plascencia, M. del Refugio Robles-Burgueño, R. R. Balandrán-Quintana, M. del Carmen Bermúdez-Almada, Chemical composition and antioxidant-prooxidant potential of a polyphenolic extract and a proanthocyanidin-rich fraction of apple skin. Heliyon 2016, e00073, http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2016.e00073.
[4] Rui Li, Jinrui Shi, Cen Li, Xiaolin Ren, Yongsheng Tao, Fengwang Ma, Zhande Liu, Cuihua Liu, Characterization of the key odorant compounds in 'Qinguan' apples (Malus domestica). LWT, 184, 15 July 2023, 115052, https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115052
[5] B. Klein, Q. M. Ribeiro, F. R. Thewes, R.de Oliveira Anese, F. de Candido de Oliveira, I.Duarte dos Santos, S. Reis Ribeiro, J. Zamperetti Donadel, A. Brackmann, J. Smanioto Barin, A. J. Cichoski, R.Wagner, The isolated or combined effects of dynamic controlled atmosphere (DCA) and 1-MCP on the chemical composition of cuticular wax and metabolism of 'Maxi Gala' apples after long-term storage. Food Research International, 140, February 2021, 109900
[6] https://www.thermofisher.com/allergy/wo/en/allergen-fact-sheets/apple.html
[7] Coelho, E.; Pinto, M.; Bastos, R.; Cruz, M.; Nunes, C.; Rocha, S.M.; Coimbra, M.A. Concentrate Apple Juice Industry: Aroma and Pomace Valuation as Food Ingredients. Appl. Sci. 2021, 11, 2443. https://doi.org/10.3390/app11052443.

Foto – Dreamstime

Chemiczne tajemnice owoców granatu

Joanna Kurek

Granaty są od wielu lat popularnymi u nas egzotycznymi owocami. Choć wydostanie z łupiny osnówek, czyli jadalnych części owoców o postaci drobnych kuleczek, bywa dość kłopotliwe, to wynagradzają nam to one swoim niepowtarzalnym smakiem oraz zjawiskowym kolorem. Jednak nie tylko owoce granatu, ale także jego skórka i (również jadalne) pestki mają cenne właściwości odżywcze. Zgodnie z nurtem zielonej chemii, a także gospodarki o zamkniętym obiegu zmierzającej w kierunku zrównoważonego rozwoju, zakładającego jak największe wykorzystanie wszelkich bioodpadów, istotne jest efektywne wykorzystanie wszystkich elementów owoców granatu w celu maksymalnego wykorzystania zawartych w nich składników odżywczych.

Z chemicznego punktu widzenia granaty są owocami bogatymi w różnorodne związki polifenolowe oraz inne związki organiczne o właściwościach przeciwutleniających, przeciwzapalnych, przeciwrobaczych i moczopędnych. Ostatnie badania poszerzyły potencjał terapeutyczny tych owoców o właściwości antyangiogenne, które są kluczowe dla hamowania wzrostu nowotworów oraz innych stanów patologicznych związanych z nieprawidłowym tworzeniem się naczyń krwionośnych.

Angiogeneza, w trakcie której z wcześniej już istniejących naczyń krwionośnych tworzą się nowe, odgrywa kluczową rolę podczas rozwoju embrionalnego, w procesie naprawy tkanek, w tym – w gojeniu się ran. Może jednak dochodzić do rozregulowania tego procesu i wtedy następuje albo niewystarczająca, albo nadmierna angiogeneza, w wyniku czego może nastąpić rozwój chorób takich jak: miażdżyca, zapalenie stawów, łuszczyca, endometrioza, otyłość, a także nowotworów.

Rozwój nowotworu jest ściśle powiązany z angiogenezą jako zasadniczym czynnikiem, który umożliwia jego przetrwanie i dalszą ekspansję. Zarówno normalne, jak i zdrowe tkanki, jak i guzy nowotworowe wymagają stałego dopływu tlenu i innych składników odżywczych, aby dochodziło do proliferacji (namnażania się) komórek. W przypadku guza nowotworowego proces angiogenezy, poprzez kształtowanie rozległej sieci naczyń wokół niego, zapewnia mu niezbędne składniki do szybkiego wzrostu.

Co więcej, sieć rozwijających się naczyń krwionośnych stanowi potencjalną drogę przerzutów, przez którą ko-

Fot. 1. Kwiaty i owoce granatu właściwego (Punica granatum). Autor: H. Zell (licencja Wikimedia Commons)

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 2. Owoce granatu z ukazanymi w przekroju jadalnymi osnówkami.

mórki nowotworowe mogą rozprzestrzenić się do innych części ciała. To właśnie na kluczowe szlaki angiogenezy i funkcje komórek śródbłonka mają wpływ polifenolowe związki zawarte w owocach granatu, w tym kwas elagowy, punikalaginy i antocyjany, kwas punicynowy oraz bioaktywne polisacharydy o działaniu przeciwzapalnym. Należy jednak podkreślić, że działanie tych związków jest najsilniejsze, gdy występują w postaci fitokompleksów, a nie w formie izolowanej.

Gdzie rosną granaty?

Owoce granatu rosną na krzakach lub niewielkich drzewach o wysokości 3-6 m (Fot. 1). Rośliny te uprawiane są od wieków na Bliskim Wschodzie. Najstarsze doniesienia na temat owoców granatu, w formie zapisów na glinianych tabliczek z pismem klinowym, datowane są na drugą połowę 3 tysiąclecia p.n.e. w Mezopotamii. W ciągu wielu lat uprawa tych roślin rozprzestrzeniła się do Egiptu, rozwinęła wzdłuż szlaku jedwabnego, a także w Korei i Japonii.

Różne zastosowania owoców granatu

Owoce granatów po obraniu nadają się do bezpośredniego spożycia w surowej formie (Fot. 2), same lub też jako dodatek do sałatek czy innych dań. Popularne są też soki wytworzone z samych granatów lub też takie, w których stanowią tylko jeden ze składników (Fot. 3). Znany jest też syrop z tych owoców – grenadyna, używany do zabarwiania różnych napojów, w tym – drinków. Kapsułki z wyciągiem z owoców granatu są preparatem farmaceutycznym. Ponadto, ze względu na to, że ekstrakty z granatów są silnymi preparatami barwiącymi, znajdują one zastosowanie w garbarstwie.

Chemia owoców granatu

Choć najczęściej spożywa się owoce granatu lub wyciśnięty sok, to jednak każda część tego owocu jest zasobna w różnorodne związki organiczne o działaniu biologicznym: alkaloidy, antocyjany, elagotaniny, flawonole, różne kwasy organiczne, w tym – hydroksykwasy, kwasy tłuszczowe, cukry (mono, di- i polisacharydy), izoflawonoidy,

Fot. 3. Napoje zawierające sok z granatów.

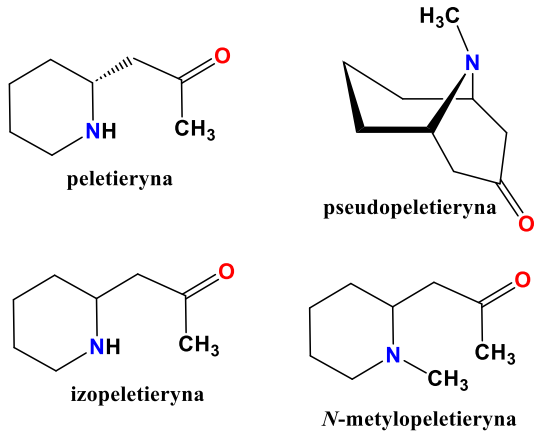
Tabela 1. Główne składniki poszczególnych części i soku z owoców granatu.

Część owocu	Składniki
Skórka	**Alkaloidy**: peletieryna, izopeletrynina, metylopeletieryna i pseudopelletieryna; **Antocyjany**: cyjanidyna, delfinidyna, pelargonidyna – w postaci glukozydów **Mono- i disacharydy**: glukoza, fruktoza, sacharoza i maltoza **Polisacharydy**: skrobia, celuloza, pektyny, hemicelulozy **Hydroksykwasy:** elagowy, kawowy, galusowy, chlorogenowy, **Garbniki:** – elagotanina, punikalina, punikalaginy, korilagina, kazuarynina, pedunkulagina, tellimagrandyna, granatyna A i B **Flawonole**: katechina, epikatechina, epigalokatechina-3-galaktozyd, kwercytyna, rutyna, luteolina, naringinina
Pestki owoców	**Lipidy, kwasy tłuszczowe:** punicynowy (70%), linolowy, oleinowy, palmitynowy i stearynowy. **Sterole i steroidy**: stigmasterol, b-sitosterol, choresterol, 17-a-estradiol, estron, testosteron, estrodiol i kamesterol, g-tokoferol. **Hydroksykwasy**: elagowy oraz kwasy di- i trimetyloelagowe. **Izoflawonoidy**: genisteina i daidzeina, **Triterpeny**: kwas ursanowy, kwas oleanolowy, **Fitoestrogeny**: lignany
Sok z owoców	**Aminokwasy**: prolina, walina, metionina, kwas glutaminowy, kwas asparaginowy. Nadające charakterystyczną barwę antocyjany: cyjanidyna, delfinidyna, pelargonidyna w formie glukozydowej; **Elagotaniny**: punikalina, punikalagina, korilagina, kazuarynina. **Kwasy organiczne**: cytrynowy, malonowy, szczawiowy, askorbinowy, bursztynowy, fumarowy, elagowy, galusowy, chinowy, kawowy, chlorogenowy; **Flawonole**: katechina, epikatechina, epigalokatechina-3-galaktozyd, kwercetyna, rutyna; **Mono- i disacharydy**: glukoza, fruktoza i sacharoza; **Biogenne aminy**: tryptamina, serotonina, melatonina. **Składniki mineralne**: potas, fosfor, wapń, sód, magnez, selen, żelazo, mangan, cynk, miedź.

lignany, białka, sterole i steroidy, tokoferole, triterpenoidy oraz składniki mineralne. W Tabeli 1. zestawiono składniki zawarte w różnych częściach owoców granatu, a wzory strukturalne wybranych związków pokazane są niżej.

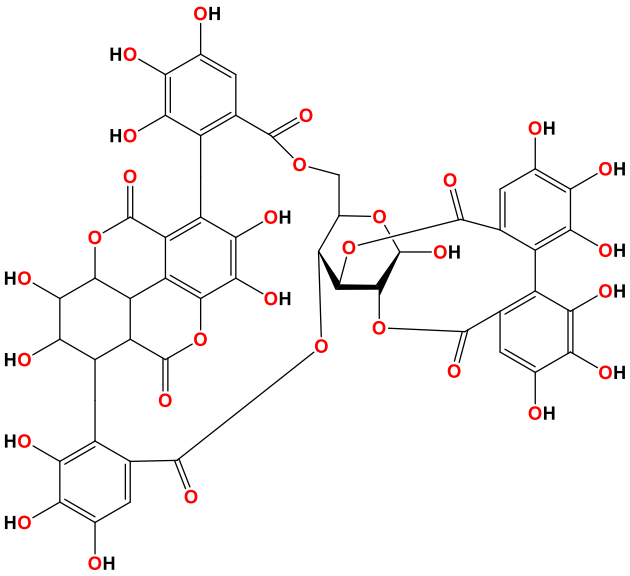
Rys. 1 przedstawia struktury czterech alkaloidów, wykazujących działanie przeciwrobacze, pozwalające przy odpowiednim zastosowaniu skórek na oczyszczanie dolnego odcinka układu pokarmowego z pasożytów: peletieryny ($C_8H_{15}NO$), izopeletieryny ($C_8H_{15}NO$), pseudopeletieryny ($C_9H_{15}NO$) oraz N-metylopeletieryny o sumarycznym wzorze $C_9H_{18}NO$.

Rys. 2 pokazuje strukturę cząsteczki punikalaginy, należącej do grupy związków określanych jako elagotaniny, które w układzie pokarmowym ulegają stopniowym przekształceniom do prostszych związków organicznych, jed-

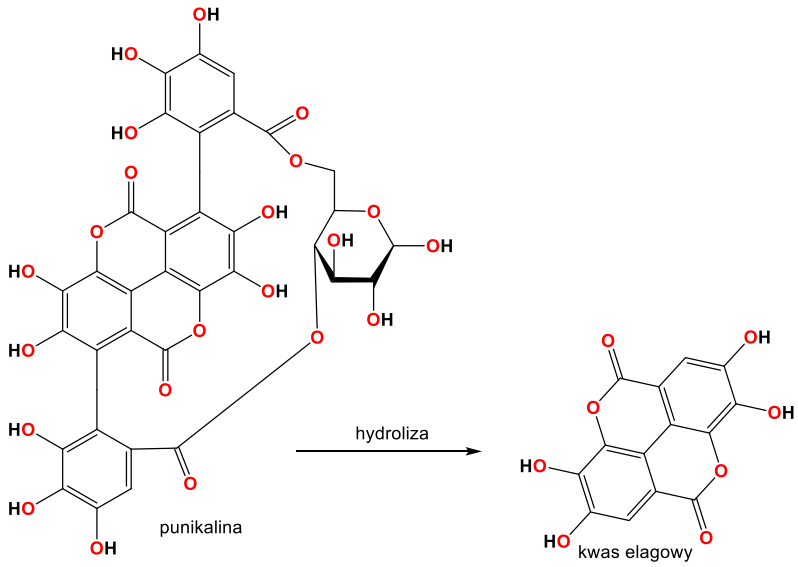


Rys. 1. Wzory alkaloidów występujących w owocach granatów.

eprasa.pl 7327c71da5



Rys. 2. Budowa cząsteczki punikalaginy.



Rys. 3. Hydroliza punikaliny do kwasu elagowego.

nak nadal odznaczających się korzystnymi właściwościami biologicznymi. W szczególności punikalagina wykazuje szerokie spektrum właściwości bioaktywnych, w tym działanie przeciwzapalne, przeciwutleniające, antyproliferacyjne/proapoptotyczne. W żołądku punikalagina ulega przekształceniu do jednej z elagotanin – punikaliny (Rys. 3).

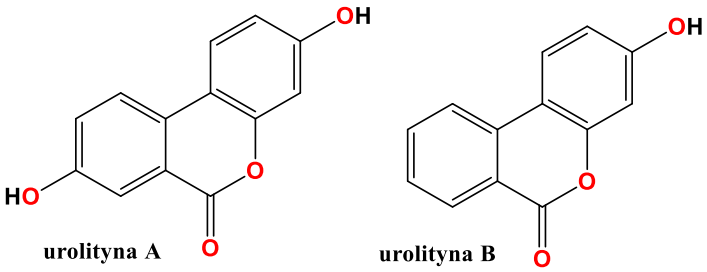
W wyniku hydrolizy elagotanin powstają cząsteczki glukozy, kwasu elagowego (Rys. 3) – jednego z najważniejszych składników granatu – oraz kwasu galusowego. W 180 ml soku z owoców granatu znajduje się 318 mg podlegających hydrolizie elagotanin oraz 25 mg kwasu elagowego. Eliminacja kwasu elagowego z organizmu zachodzi w czasie około 4 godzin, przy czym najwyższe stężenie osiągane jest około godziny po spożyciu soku. Kwas elagowy, wykazujący właściwości antyoksydacyjne silniejsze niż witamina E, jest głównym związkiem o charakterze polifenolowym występującym w owocach granatów, zarówno w postaci wolnej jak i związanej. Częściej występuje związany estrowo z glukozą, tworząc garbniki hydrolizujące (wspomniane wyżej elagotaniny). Wykazano ponadto, że odznacza się także właściwościami przeciwnowotworowymi, antymutagennymi oraz wykazuje aktywność przeciwzapalną.

Właściwości przeciwnowotworowe kwasu elagowego wynikają z budowy jego cząsteczki, w tym z obecności kilku grup hydroksylowych, dzięki czemu dochodzi do likwidacji wolnych rodników oraz inaktywacji związków o charakterze kancerogennym. Ponadto kwas elagowy hamuje prokancerogenne drogi przekazania sygnału i blokuje enzymy prokancerogenne, a także, z udziałem grup OH, wiąże jony metali o działaniu prokancerogennym.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kwas elagowy aktywuje enzymy II fazy detoksykacji, wspomagając syntezę enzymów odtruwających, które są odpowiedzialne za szybkie wydalanie substancji rakotwórczych i zmniejszają częstotliwość pojawiania się mutacji (działanie antymutagenne). Stwierdzono także, że podawanie kwasu elagowego znacząco redukuje poziom peroksydacji lipidów. Kwas elagowy może zapobiegać miażdżycy lub hamować miażdżycę naczyń poprzez tłumienie stresu oksydacyjnego i apoptozy. Poza tym wykazano, że kwas elagowy może przeciwdziałać wiązaniu do kwasów nukleinowych czynników kancerogennych, przez co zapobiega strukturalnej degradacji DNA pod wpływem czynników mutagennych.

W przeprowadzonych testach wobec normalnych ludzkich komórek (np. śródbłonka z żyły pępowinowej, płuc, okrężnicy, piersi) i komórek nowotworowych (np. wątroby, trzustki, prostaty, okrężnicy i przełyku) kwas elagowy hamował proliferację komórek przy zastosowaniu relatywnie niskich stężeń tego związku.

Ostatecznie kwas elagowy, pod wpływem procesu fermentacji w jelicie cienkim, ulega przekształceniu do związków prostszych, jakimi są urolityna A i B (Rys. 4), które są eliminowane z organizmu zarówno z moczem, jak i z kałem. Wykazano, że urolityna A wzmacnia szlaki angiogenne w mięśniach szkieletowych poprzez zwiększenie poziomów ATP i NAD^+ – obu niezbędnych dla energii komórkowej i metabolizmu, a jednocześnie wpływa hamująco na szlaki nieprawidłowe.



Rys. 4. Końcowe produkty przemiany kwasu elagowego.

Tabela 2. Zawartość kwasu elagowego w różnych surowcach naturalnych

Surowiec	Zawartość mg/kg
truskawki	630
maliny	1500
jeżyny	1500
orzechy włoskie	590
orzesznik jadalny	330
żurawina	120
białe winogrona odmiany Muscadine (skórka)	879-1620
ciemne winogrona odmiany Muscadine (skórka)	592-1900
białe winogrona odmiany Muscadine (sok)	105-162
ciemne winogrona odmiany Muscadine (sok)	187-322

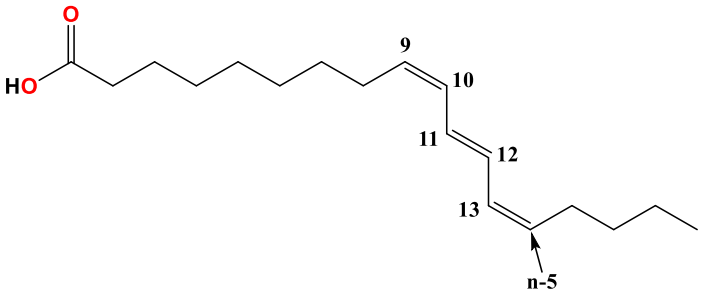
Ze względu na istotne znaczenie kwasu elagowego warto podać także inne jego źródła. Występuje on przede wszystkim w owocach jagodowych, głównie truskawkach, malinach, żurawinie, winogronach, a także orzechach włoskich (Tabela 2). Różne części tych owoców zawierają odmienne ilości kwasu elagowego. Kwas elagowy występuje przede wszystkim w pestkach i skórce owoców. Wraz ze stopniem dojrzałości owoców zawartość kwasu maleje. Przykładowo, pulpa owoców malin zawiera około 12,2%, natomiast pestki malin – około 87,5% kwasu elagowego. Najwyższy poziom kwasu elagowego odnotowano w owocach liofilizowanych. Najkorzystniej jest jednak spożywać owoce w stanie surowym, gdyż przetwarzanie owoców obniża zawartość kwasu elagowego w końcowym produkcie spożywczym. Podobnie jest w przypadku owoców mrożonych – przechowywanie truskawek i malin w temperaturze -20°C (chłodniczej) powoduje zmniejszenie zawartości kwasu elagowego o 30-40%.

Do innych składników kwasowych zawartych w granatach należą: kwas punicynowy, kawowy, galusowy, chinowy i chlorogenowy.

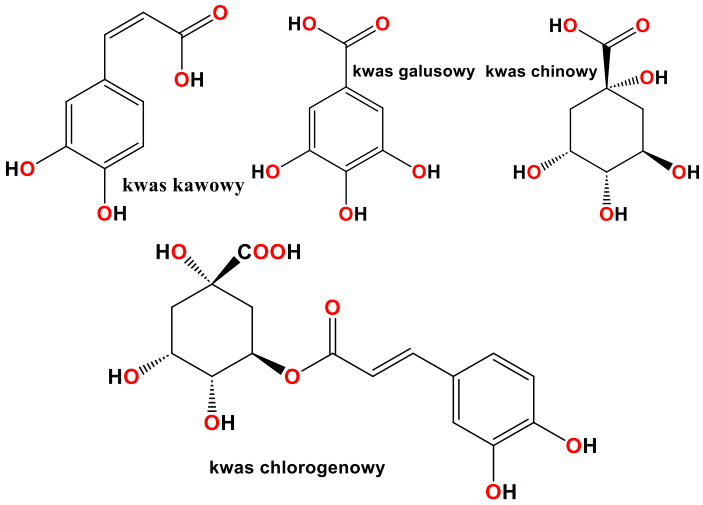
Cząsteczka kwasu punicynowego (Rys. 5), głównego składnika oleju z pestek granatów, składa się z 18 atomów węgla z trzema podwójnymi wiązaniami zlokalizowanymi w pozycjach 9, 11 i 13. Kwas punicynowy wykazuje znaczące właściwości proapoptotyczne, antyproliferacyjne, antyangiogenne i przeciwzapalne. Znaczące jest również jego działanie neuroprotekcyjne (działa osłonowo na wrażliwe struktury nerwowe). W badaniach ogólnie wykazano, że wielonienasycone kwasy tłuszczowe (PUFA, Poly Unsaturated Fatty Acids), skutecznie regulują funkcję komórek śródbłonka (zwłaszcza n-3).

Kwas kawowy (Rys. 6) $C_9H_8O_4$ wykazuje działanie przeciwzapalne oraz przeciwutleniające, pełniąc w organizmie funkcję ochronną dla frakcji LDL cholesterolu. Znalazł też praktyczne zastosowanie w kosmetyce jako preparat zapobiegający degradacji włókien kolagenowych w skórze twarzy oraz jako substancja stosowana w walce z przebarwieniami na skórze.

Kwas galusowy (Rys. 6) o sumarycznym wzorze $C_7H_6O_5$, wykazuje właściwości antyoksydacyjne, odkażające, przeciwzapalne, ściągające oraz przeciwgrzybicze.



Rys. 5. Budowa cząsteczki kwasu punicynowego.



Rys. 6. Hydroksykwasy obecne w owocach granatu: kwas kawowy, galusowy, chinowy, chlorogenowy.

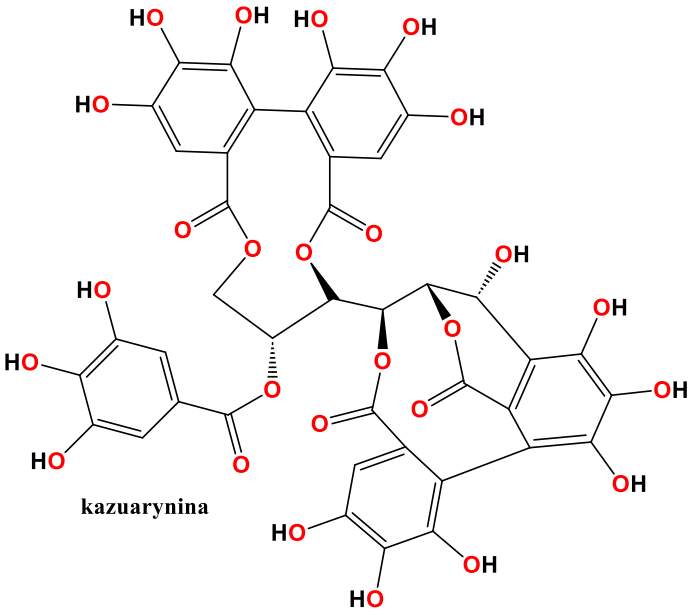
Zastosowany poza owocami granatu, hamuje utlenianie i jełczenie tłuszczów i olejów, co sprawia, że znalazł zastosowanie w przemyśle spożywczym jako dodatek do żywności występujący w formie zestryfikowanej pod symbolami: E310: galusan propylu, E311: galusan oktylu i E312: galusan dodecylu. Poza tym kwas galusowy wykorzystywany jest w rolnictwie, gdyż hamuje kiełkowanie ziemniaków podczas ich przechowywania. Znalazł też zastosowanie w preparatach łączonych do stosowania zewnętrznego w leczeniu grzybic skóry.

Kwas chinowy (Rys. 6) o wzorze sumarycznym $C_7H_{12}O_6$, w przeciwieństwie do kwasu galusowego nie zawiera w cząsteczce układu aromatycznego, ale ma o jedną grupę hydroksylową więcej. Jego zawartość w ziarnach kawy wpływa na odczuwanie jej kwasowego posmaku.

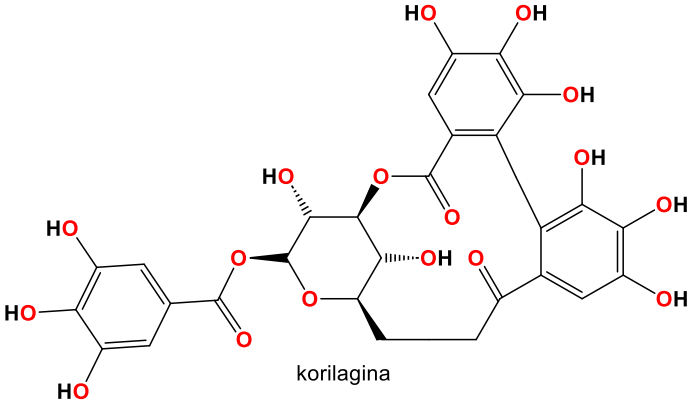
Kwas chlorogenowy (Rys. 6) o wzorze sumarycznym $C_{16}H_{18}O_9$, jest estrem kwasu kawowego i (-)chinowego. Odznacza się silnymi właściwościami przeciwutleniającymi, poza tym wykazuje właściwości przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe oraz przeciwgrzybicze i jest dostępny w postaci tabletkowanej jako suplement diety. Poza tym kwas chlorogenowy wykorzystywany jest w preparatach kosmetycznych jako składnik poprawiający napięcie skóry i zmniejszający stany zapalne.

Powracając do garbników – elagotanin, należy podać struktury należących do tej grupy związków i wymienio-

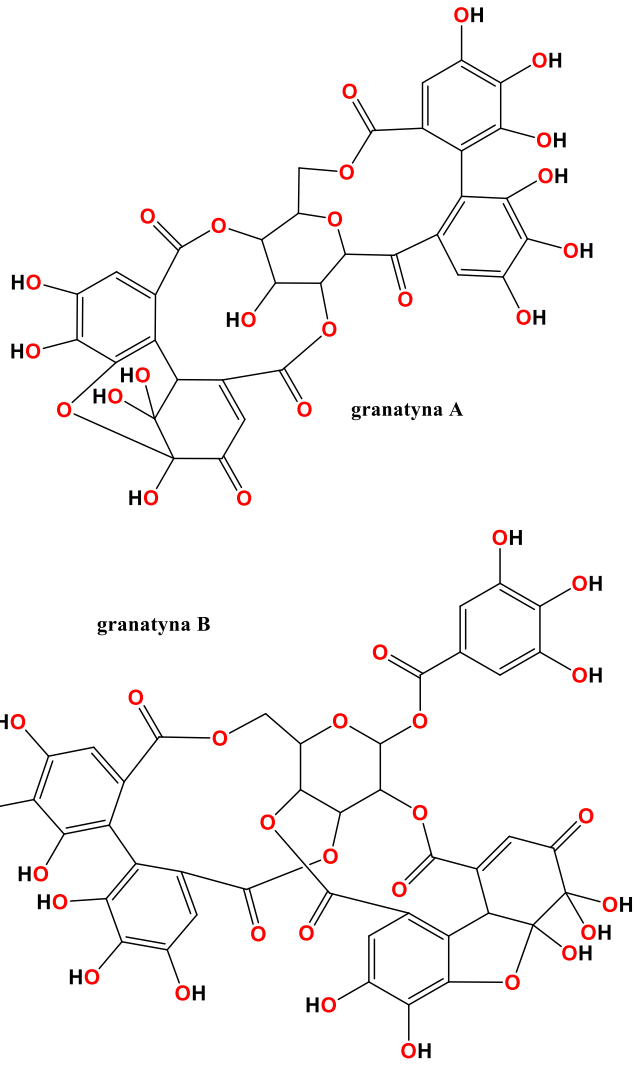
eprasa.pl 7327c71da9



Rys. 7. Budowa cząsteczki kazuaryniny.



Rys. 8. Budowa cząsteczki korilaginy,



Rys. 9. Budowa cząsteczek granatyny A i B.

nych także w Tabeli 1 – kazuaryniny (Rys. 7) i korilaginy (Rys. 8).

W szczególności korilagina ma zastosowanie w preparatach kosmetycznych – określana jako ‘cząsteczka młodości’ ze względu na jej korzystne działanie na włókna kolagenowe, wspomaga zachowanie równowagi pomiędzy syntezą nowych włókien kolagenowych a degradacją starych, co w efekcie zapewnia prawidłową regenerację skóry.

Garbnikami są także granatyny A i B o wzorach sumarycznych, odpowiednio, $C_{34}H_{24}O_{22}$ i $C_{41}H_{28}O_{27}$ i bardzo ciekawej budowie cząsteczek (Rys. 9).

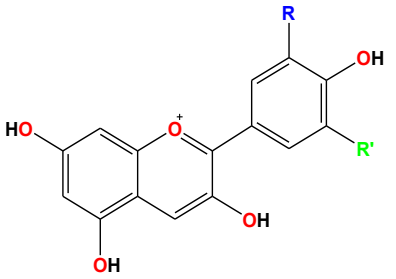
Flawonoidy, stanowiące obszerną grupę związków o charakterze polifenoli, są metabolitami wtórnymi w wielu roślinach, a w szczególności w owocach i warzywach. Jako podklasy wyróżnia się między innymi antocyjany i izoflawonoidy. Z uwagi na budowę swoich cząsteczek oddziałują w ustroju człowieka z różnymi receptorami, dzięki którym wywołują określone korzystne efekty prozdrowotne. Wykazują właściwości przeciwutleniające, przeciwzapalne, neuroprotekcyjne, kardioprotekcyjne, przeciwwirusowe i przeciwbakteryjne.

Warto zauważyć, że flawonoidy są badane pod kątem ich potencjału w zapobieganiu nowotworom poprzez działanie na komórki śródbłonka i modulowanie angiogenezy. W owocach granatu znajdują się m. in. kemferol, kercetyna, cyjanidyna, delfinidyna, pelargonidyna (Rys. 10), wykazujące znaczące właściwości przeciwnowotworowe, polegające m. in. na bezpośrednim usuwaniu ROS (reaktywnych form tlenu), stymulacji enzymów detoksykacyjnych fazy II i redukcji oksydacyjnych uszkodzeń DNA.

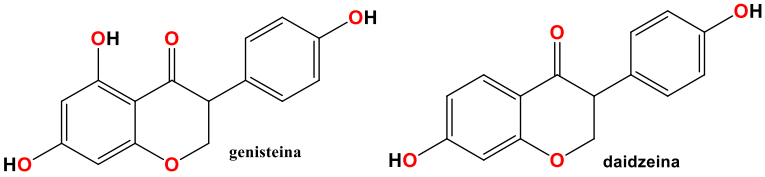
Do grupy flawonoidów (izoflawonów) należy także genisteina (Rys. 11), wykazująca właściwości przeciwutleniające oraz przeciwmiażdżycowe, poprzez obniżenie poziomu frakcji cholesterolu LDL oraz przeciwdziałanie powstawaniu utlenionych form lipidów, wpływających niekorzystnie na naczynia krwionośne. Z kolei należąca do tej samej grupy związków daidzeina (Rys. 11) także wykazuje działanie antyoksydacyjne oraz może zapobiegać i leczyć choroby sercowo-naczyniowe, łagodzić objawy menopauzy i osteoporozy oraz obniżać ryzyko zależnych od hormonów chorób nowotworowych.

eprasa.pl 7327c71da9

Antocyjany	R	R’
cyjanidyna	OH	H
delfinidyna	OH	OH
pelargonidyna	H	H



Rys. 10. Budowa cząsteczek cyjanidyny, delfinidyny, pelargonidy-



Rys. 11. Izoflawonoidy znajdujące się w soku z owoców granatu.

Podsumowanie

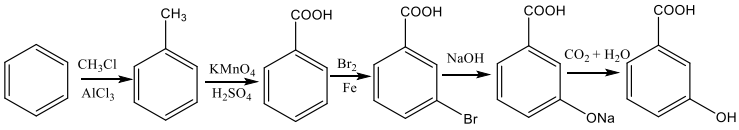
Zawarte w powyższym opracowaniu informacje na temat działania biologicznego związków, zwłaszcza o charakterze polifenoli, zawartych w owocach granatów, jednoznacznie świadczą o tym, że owoce te są warte uwagi i na pewno korzystnie jest włączyć je do naszej diety, także poprzez spożywanie soków i innych przetworów. Jednym z głównych i najważniejszych składników zawartych w owocach granatu jest kwas elagowy, który spełnia ważną rolę jako składnik naszej diety, mający znaczenie dla zapobiegania różnym schorzeniom, w tym – chorobom układu krążenia i nowotworowym, których podłoże w znacznej ilości przypadków jest dietozależne.

Zadanie

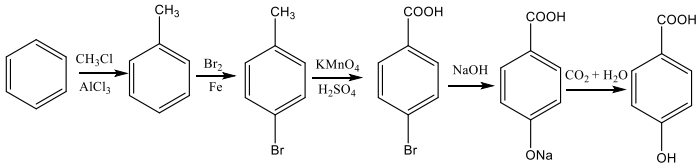
Kwas galusowy jest kwasem hydroksybenzoesowym z trzema grupami -OH w cząsteczce. Zaproponuj schemat syntezy strukturalnie prostszej pochodnej – kwasu 3-hydroksybenzoesowego i kwasu 4-hydroksybenzoesowego, rozpoczynającej się od benzenu.

Odpowiedź:

Kwas 3-hydroksybenzoesowy: 1. Benzen



Kwas 4-hydroksybenzoesowy: 1. benzen



Eksperyment

Antocyjany są związkami dość szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie. Znajdują w owocach, płatkach kwiatów, a także w liściach. Zaliczane są do tak zwanych metabolitów wtórnych, które pełnią określone funkcje w organizmach roślin. Są wrażliwe na zmiany odczynu (mogą pełnić rolę wskaźników pH), co zaobserwować można poprzez zmianę barwy ich roztworów, a schematycznie zależności te przedstawiono poniżej.

Poza tym reagują zmianą barwy także w obecności jonów metali dwu- i trójwartościowych, co wynika z zachodzącej reakcji tworzenia barwnych kompleksów z udziałem atomów tlenu w cząsteczkach stanowiących donory par elektronowych w wiązaniach koordynacyjnych. Obserwowana zmiana barwy pod wpływem dodatku jonów A^{2+} i A^{3+} uzależniona jest od mieszaniny antocyjanów znajdujących się w danym surowcu roślinnym.

Odczynniki

– woda destylowana
– kwas solny
– wodorotlenek sodu
– chlorek sodu
– chlorek żelaza(III)
– chlorek glinu
– siarczan(VI) miedzi(II)

Sprzęt

– zlewki o poj. 50 ml
– probówki lub fiolki (jak na zdjęciach)
– statyw do probówek

Wykonanie:

Przygotować rozcieńczone roztwory substancji i czysty sok z granatu, pokazane na Fot. 4: A-F.

Fot 4. Sok z owoców granatu i wodne roztwory odczynników zastosowanych do eksperymentu.

Przygotować 6 fiolek (lub probówek umieszczonych w stojaku). Nalać do każdej z nich około 3 ml czystego soku z owoców granatu (Fot. 5).

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 5. Sok z granatu przed dodaniem wodnych roztworów poszczególnych odczynników.

Dodać do każdej fiolki porcję 3 ml odpowiadającego jej roztworu A-F.

Fot. 6. Barwy soku z granatu po dodaniu wodnych roztworów poszczególnych odczynników.

Obserwacje:

A. Pod wpływem dodatku roztworu NaOH następuje zmiana zabarwienia na kolor zielono-brązowy
B. Pod wpływem dodania roztworu HCl następuje wzmocnienie czerwonej barwy roztworu
C. Pod wpływem dodania roztworu NaCl (sól mocnego kwasu i mocnej zasady o odczynie obojętnym) następuje rozjaśnienie barwy roztworu
D. W wyniku dodania roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) (sól mocnego kwasu i słabej zasady, odczyn kwasowy oraz kationy miedzi(II)) roztwór stał się ciemnopomarańczowy
E. Pod wpływem dodatku roztworu chlorku żelaza(III) (sól mocnego kwasu i słabej zasady oraz kationy Fe^{3+}) nastąpiła zmiana barwy na ciemnozieloną
F. W wyniku dodania roztworu chlorku glinu (sól mocnego kwasu i słabej zasady oraz kationy Al^{3+}) nastąpiła zmiana barwy na ciemnopomarańczową

Wnioski:

Sok owoców granatu działa jak wskaźnik pH, gdyż w odpowiedzi na zmianę odczynu roztworów A i B zachodzi zmiana barwy, co związane jest ze zmianą struktury elektronowej w cząsteczkach antocyjanów – składników soku.

Po dodaniu roztworu C o odczynie obojętnym poza rozjaśnieniem barwy, będącej wyłącznem efektem rozcieńczenia soku, nie obserwuje się żadnych innych zmian.

Dodatek roztworów D, E i F, mimo że mają one odczyn kwasowy, nie wywołuje zmiany barwy analogicznej jak w przypadku B, obserwowane są natomiast odmienne

Literatura:

[1] R. Tornese, A. Montefusco, R. Placì, T. Semeraro, M. Durante, M. De Caroli, G. Calabrese, A. E. Caprifico, M. S. Lenucci, Plants, Antiangiogenic Potential of Pomegranate Extracts. 2024, 13, 23, 3350; https://doi.org/10.3390/plants13233350
[2] M.R. Williner, M.E. Pirovani, D.R. Goemes. Ellagic acid content in strawberry of different cultivars and ripening stages. J. Sci. Food Agric., 2003, 83, 842-8455.
[3] Y.Y. Soong, P.J. Barlow. Quantification of gallic acid and ellagic acid from longan seed and mango kernel and their effects on antioxidant activity. Food Chem., 2006, 97, 524-530.
[4] S. Quideau, K.S. Feldman. Ellagotannin chemistry: The first synthesis of dehydrohexahydroxydiphenoate (DHHDP) esters from oxidative coupling of unetherified methyl gallate. J. Org. Chem. 1997, 62, 8809-8813.
[5] J.H. Lee, J.V. Johnson, S.T. Talcott. Identification of ellagic acid conjugates and other polyphenolics in muscadine grapes by HPLC-ESI-MS. J. Agric. Food Chem. 2005, 53, 6003-6010.
[6] N.P. Seeram, R. Lee, D. Heber. Bioavailability of ellagic acid in human plasma after consumption of ellagotannins from pomegranate (Punica granatum L.) juice. Clin. Chim. Acta 2004, 348, 63-68.
[7] D. Vattem, K. Shetty, Biological function of ellagic acid: a review. J. Food Biochem. 2005; 29, 234-66.
[8] E. Pastrana-Bonilla, C.C. Akoh, S. Sellappan, Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. J. Agric. Food Chem. 2003, 51, 5497-5503.
[9] S.U. Mertens-Talcott, S.S. Percival, Ellagic acid and quercetin interact synergistically with resveratrol in the induction of apoptosis and cause transient cell cycle arrest in human leukemia cells. Canc. Lett. 2005, 218, 141-151.
[10] D. Jorge Lecznicza żywność Pamplona Roger, Warszawa 2014
[11] Keisuke Toda, Mai Ueyama, Shomu Tanaka, Izumi Tsukayama, Takuto Mega, Yuka Konoike, Asako Tamenobu, Februadi Bastian, Iria Akai, Hideyuki Ito, Yuki Kawakami, Yoshitaka Takahashi, Toshiko Suzuki-Yamamoto, Ellagitannins from Punica granatum leaves suppress microsomal prostaglandin E synthase-1 expression and induce lung cancer cells to undergo apoptosis. Bioscience Biotechnology and Biochemistry 2019, 84, 1, 1-7.

Foto – Dreamstime

epiasa.pl 7327c71da9

Hormony sterydowe i kwasy żółciowe

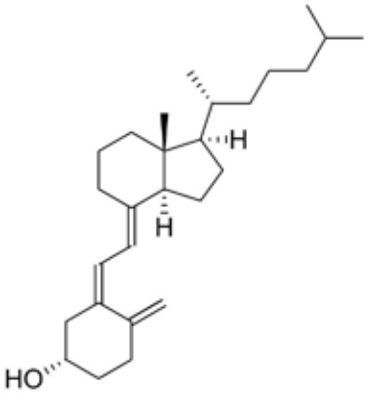
oto – Dreamstime

Co łączy hormony płciowe, kwasy żółciowe i witaminę D? Choć wydaje się, że te związki pełnią odmienne role w organizmie, to jednak one wszystkie biosyntetyzowane są z tego samego substratu – cholesterolu i zawierają w cząsteczkach specyficznie zbudowany cykliczny szkielet węglowy (lub jego fragment), powstający w toku kilkuetapowych reakcji biochemicznych z alifatycznych substratów.

Joanna Kurek

Hormony to złożone związki organiczne o różnej budowie wytwarzane w organizmach zwierzęcych przez gruczoły wewnętrznego wydzielania (dokrewne) lub tkanki układu hormonalnego i bezpośrednio lub za pośrednictwem układu limfatycznego przekazywane do krwi. Obieg krwi przenosi je do różnych organów. W organizmach ludzkich większość hormonów ulega dezaktywacji w wątrobie.

Hormony są regulatorami procesów życiowych, niektóre z nich działają na ustrój bezpośrednio, inne pośrednio, co oznacza, że warunkują prawidłowe funkcjonowanie poszczególnych gruczołów dokrewnych i umożliwiają wytwarzanie swoistych hormonów przez te gruczoły. Brak lub niedobór hormonów zakłóca równowagę fizjologiczną ustroju zwierzęcego i prowadzi do różnorodnych schorzeń, które można wyleczyć poprzez podawanie czystych hormonów.



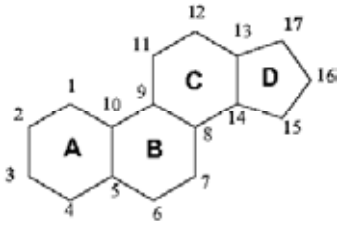
Rysunek. 1. Struktura witaminy D_3

Gałąź medycyny zajmująca się schorzeniami układu hormonalnego to endokrynologia.

Pojęcie hormonów uległo nieco rozmyciu od czasu ich odkrycia. W konsekwencji obecnie nie ma już ściśle ustalonych substancji hormonalnych, które należą do różnych klas związków chemicznych. Zatarł się też podział na witaminy i hormony, czego przykładem jest aktywna postać witaminy D_3 (cholekalcyferol, Rys.1), którą można uznać za hormon, a jej produkcja przebiega kolejno w skórze, wątrobie i nerkach. Można jednak zaproponować sposoby klasyfikacji hormonów ze względu na miejsce ich wytwarzania (gruczoły) lub chemiczną budowę cząsteczki.

Steroidy

Steroidy są to związki szeroko rozpowszechnione w przyrodzie występujące w roślinach, organizmach zwierzęcych i w organizmach prostych, jak na przykład drożdże. Dzielimy je na: sterole (cholesterol, 7-dehydrocholesterol i ergosterol), kwasy żółciowe i hormony płciowe. Zbudowane są z czteropierścieniowego szkieletu węglowego cyklopentanoperhydrofenantrenu (inaczej steranowego, Rys. 2). Jest to uwodorniony



Rysunek 2. Szkielet węglowy steranu (cyklopentanoperhydrofenantrenu) z oznaczeniem pierścieni oraz numeracją atomów węgla.

epresa.pl 73276 1das

układ fenantrenu z dodatkowym pięcioczłonowym pierścieniem (pierścień D). Dla steroli charakterystyczna jest obecność grupy hydroksylowej w pozycji C-3. Cząsteczki steroidów zawierają co najmniej jedno wiązanie podwójne.

Jak wynika z rys. 1, w cząsteczce witaminy D_3 nie ma wiązania między atomami C-9 i C-10; tego typu związki noszą nazwę seko-steroidów.

Cholesterol

Cholesterol po raz pierwszy został wyizolowany w 1770 roku. Związek ten występuje w wielu organach, znajduje się we wszystkich komórkach, a szczególności w błonach komórkowych. W wątrobie, w której jest głównie syntetyzowany, przekształcany jest w kwasy żółciowe i hormony płciowe, a także w hormony kory nadnerczy (kortykosteroidy). W tkankach nerwowych wchodzi w skład tzw. otoczki mielinowej. Ponadto stanowi 10-15% suchej masy mózgu.

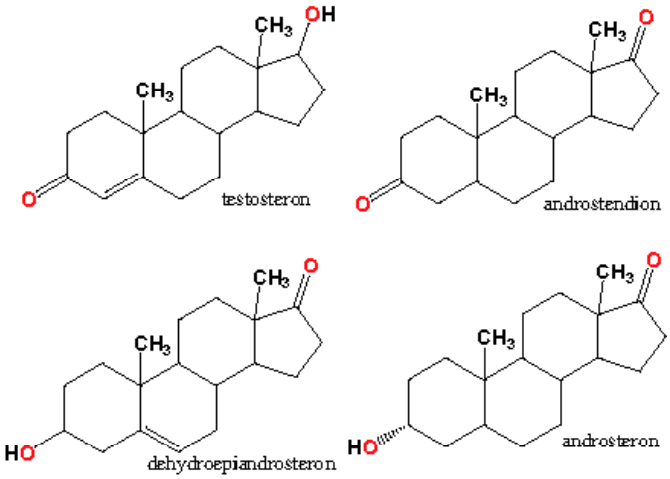
W tkance tłuszczowej obok cholesterolu zawarty jest 7-dehydrocholesterol (prowitamina D_3), przekształcany pod wpływem światła w witaminę D_3. Duży udział w diecie nasyconych kwasów tłuszczowych zwiększa poziom cholesterolu, natomiast w obecności wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT) jego poziom ulega obniżeniu.

W osoczu krwi cholesterol występuje jako składnik lipoprotein. W związku z tym, że organizm potrafi biosyntetyzować cholesterol, dla zdrowia człowieka zbędne, a nawet zgubne mogą być jego duże, dodatkowe dawki przyswajane przez organizm wraz ze spożytym pokarmem. Przy nadmiernym stężeniu cholesterolu we krwi dochodzi do gromadzenia się pochodnych tego związku w połączeniu z jonami wapnia, tworzących nierozpuszczalne sole, które odkładają się w ścianach naczyń krwionośnych (miażdżyca) lub formują w pęcherzyku żółciowym kamienie żółciowe. Złogi w postaci kamieni żółciowych mogą zawierać nawet do 90% cholesterolu. Wydalanie cholesterolu, w zależności od frakcji (HDL, LDL) następuje głównie przez wątrobę, gdzie dochodzi do przekształcenia w jego pochodne oraz bezpośrednio przez błonę śluzową jelita.

Odpowiednikiem cholesterolu w mikroorganizmach np. u drożdży jest ergosterol (prowitamina D_2).

Hormony płciowe męskie

Produkcja hormonów męskich następuje w gonadach męskich – jądrach, które zbudowane są z pętli kanalików nasiennych krętych. W ścianach tych kanalików znajdują sie pierwotne komórki płciowe oraz komórki podporowe Sertolego. Pomiędzy kanalikami nasiennymi znajdują się komórki śródmiąższowe Leydiga wydzielające testosteron. Poza testosteronem do męskich hormonów płciowych wytwarzanych w jądrach zalicza się: androstendion, dehydroepiandrosteron oraz androsteron – wykrywany w moczu (Rys. 3). Zadaniem hormonów męskich, a w szczególności testosteronu jest regulowanie rozwoju męskich organów płciowych oraz drugorzędowych cech płciowych.



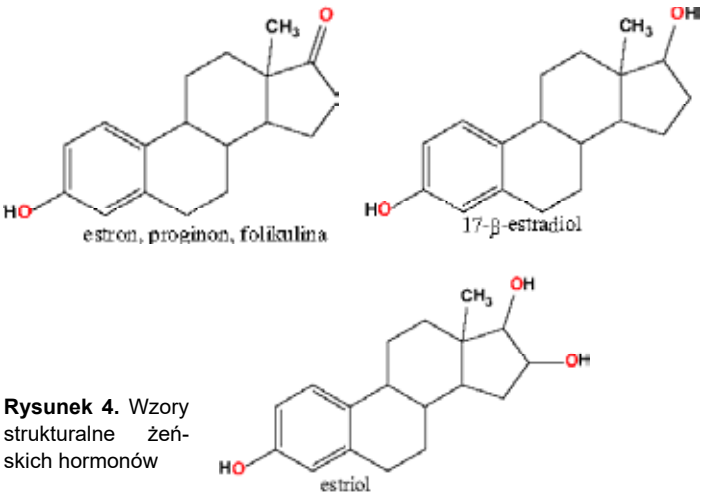
Rysunek 3. Męskie hormony płciowe

U mężczyzn estrogeny (żeńskie hormony płciowe) produkowane są w niewielkich ilościach w jądrach i przez korę nadnerczy.

Hormony płciowe żeńskie

Za produkcję żeńskich hormonów odpowiadają jajniki, które rozpoczynają swoja aktywność dopiero w okresie dojrzewania. Poziom hormonów żeńskich w organizmie zmienia się cyklicznie w trakcie trwania cyklu miesięcznego. Estron, estradiol i estriol (Rys.4.) są naturalnie obecne w organizmach kobiet, natomiast progesteron wytwarzany jest wyłącznie w trakcie ciąży. Występują też w organizmach mężczyzn, a ich niedobór w jądrach może być powodem niepłodności.

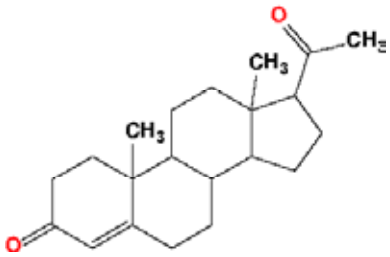
Należy zauważyć, że estron, proginon i folikulina (Rys. 4.) są związkami o tym samym wzorze, różniącymi się jedynie postaciami polimorficznymi o różnych temperaturach topnienia.



Rysunek 4. Wzory strukturalne żeńskich hormonów

Hormon ciałka żółtego – progesteron

W trakcie ciąży w organizmach kobiet oraz innych samic ssaków wytwarzany jest hormon progesteron (Rys. 5). Powstaje on w tak zwanym ciałku żółtym, które jest wytwarzane przez jajniki, gdy dojrzały już pęcherzyk pęknie. Ponadto znajduje się w łożysku i moczu kobiet w ciąży. Zadaniem tego hormonu jest podtrzymywanie procesu ciąży oraz pobudzenie gruczołów mlecznych.



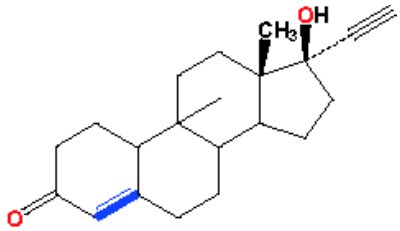
Rysunek 5. Struktura progesteronu

Historia pigułki antykoncepcyjnej

Rozważania o żeńskich hormonach płciowych warto powiązać z badaniami nad pigułkami antykoncepcyjnymi. W połowie XX wieku znacząco spadła śmiertelność, także wśród dzieci, co było związane ze zwiększonym przestrzeganiem zasad higieny, wynalezieniem nowych leków i środków odkażających, rodziny nie były już zatem „zmuszane" do posiadania gromadki dzieci, tak by przynajmniej jedno dożyło pełnoletności. Sytuacja ta sprowokowała rozpoczęcie badań nad skutecznym, farmakologicznym ograniczaniem dzietności. Teoretycznie mógłby nim być progesteron, jako hormon wytwarzany w trakcie ciąży w sposób ciągły, co zapobiega dalszej owulacji, czyli stanowiący naturalny czynnik uniemożliwiający wywołanie kolejnej ciąży w trakcie już istniejącej. Jednak w praktyce progesteron nie sprawdził się jako doustny środek antykoncepcyjny, gdyż przy takim podawaniu okazał się mało efektywny, skuteczne byłyby natomiast jedynie iniekcje z niego wykonane. Podjęto więc prace nad wytworzeniem bardziej wygodnego w stosowaniu związku. Syntetyczny środek imitujący działanie progesteronu miał być odporny na soki żołądkowe, steroid do jego syntezy łatwo dostępny, a także odpowiednio stabilny w warunkach laboratoryjnych.

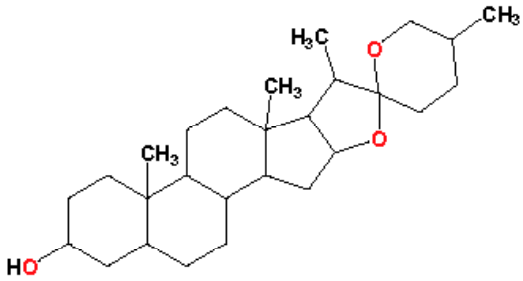
Pierwszym takim związkiem, który wykazywał działanie antykoncepcyjne, była pochodna progesteronu, wprowadzona na rynek farmaceutyczny w 1960 r. pod nazwą noretyndron (Rys. 6). Jest rzeczą znaną, że wywołało to prawdziwą rewolucję obyczajową, której efektem było między innymi znaczne zwiększenie liczby kobiet podejmujących pracę zawodową.

Historia syntezy tego związku wiąże się z nazwiskiem amerykańskiego chemika Russella Markera, który pracował nad tanią i prostą metodą syntezy steroidu – kortyzonu. W związku z tym, iż steroidy w organizmach zwierzęcych występują w nieznacznych ilościach, ich izolacja



Rysunek 6. Budowa cząsteczki noretyndronu.

z moczu czy narządów rozrodczych była bardzo czasochłonna i nieekonomiczna. Celem było zatem skuteczne izolowanie steroidów z surowców roślinnych, w których jest tych związków znacząco więcej. Sukcesem okazało się pozyskiwanie z kolcokwoju saponiny steroidowej – sarsapogeniny, przekształcanej następnie do steroidu sarsasapogeniny (Rys. 7).



Rysunek 7. Budowa cząsteczki sarsasapogeniny

W konsekwencji Marker opracował metodę otrzymywania związków sterydowych, w tym progesteronu, która jest stosowana współcześnie pod nazwą „degradacji Markera". Kolejną rośliną, z której pozyskał steroid – diosgeninę, był meksykański pochrzyn. Związek ten też posłużył do otrzymania progesteronu i innych steroidów w toku degradacji Markera. W 1944 roku Marker założył w Meksyku firmę farmaceutyczną Syntex, która w niedługim czasie stała się światowym gigantem w produkcji różnorodnych steroidów.

Carl Djerassi, inny chemik pracujący w firmie Syntex, miał za zadanie otrzymać progestin, związek o podobnym działaniu jak progesteron, ale stosowany do podtrzymania ciąży u kobiet, które wcześniej poroniły. W wyniku tych prac w 1951 roku opatentowano związek o działaniu 8 razy bardziej skutecznym od progesteronu – właśnie wspomniany wyżej noretyndron, który można było przyjmować doustnie, na początku w dawce 10 mg, następnie zmniejszonej do 5 mg i w końcu do 2 mg. Wtedy jednak miał to być tylko lek hormonalny na zaburzenia miesiączkowania i zapobiegający poronieniom.

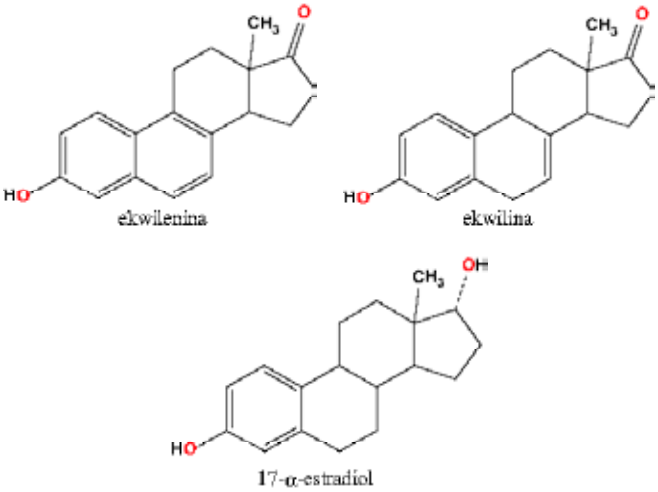
Do wspomnianych tabletek dodawano też niewielkie ilości estrogenu zmniejszającego skutki uboczne stosowania tego leku. Obecnie stosuje się tabletki dwuskładnikowe: np. estrogen i progestagen czy etynyloestradiol i gestoden, zawierające odpowiednio znacznie niższą zawartość hormonów np. estrogenu 0,03 mg i progestagenu 0,15 mg oraz 0,02 mg etynyloestradiolu i 0,075 mg gestodenu. Nowszą wersją są jednoskładnikowe tabletki „ultralekkie" o zawartości progestagenu 0,075

eprasa.pl 7327c71da9

mg. Kolejne generacje pigułek wprowadzanych na rynek charakteryzują się coraz to niższą dawką syntetycznych hormonów.

Hormony żeńskie innych ssaków

Okazuje się, że w moczu ssaków takich jak klacze znajdują się także żeńskie hormony płciowe (steroidowe), takie jak ekwilenina, ekwilina i estradiol (Rys. 8).

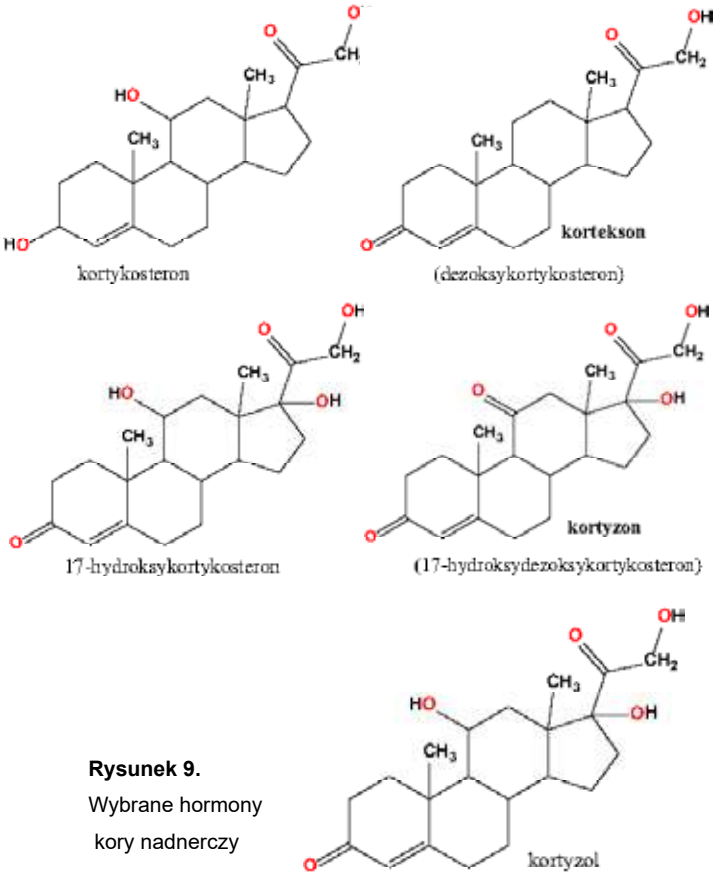


Rysunek 8. Przykładowe hormony płciowe innych ssaków

Hormony kory nadnerczy

Obecność hormonów kory nadnerczy w organizmie jest niezbędna do podtrzymania życia. Hormony te regulują procesy glukoneogenezy, fosforylacji i gospodarki mineralnej jonów Na^+ i K^+. Do hormonów wydzielanych przez ten narząd należy zaliczyć, m. in.: glikokortykoidy (regulują przemianę węglowodanów w organizmie, metabolizm glukozy, odkładanie się glikogenu w wątrobie i mięśniach) oraz mineralokortykoidy – odpowiedzialne za regulację bilansu elektrolitów w organizmie (Rys. 9). Ich niedobór prowadzi do choroby Addisona polegającej na braku apetytu oraz zakłóceniu w wydzielaniu wody i soli mineralnych, a ponadto wywołuje brunatną pigmentację skóry oraz obniżenie poziomu cukru i zarazem wzrost poziomu mocznika we krwi. Wszystkie te czynniki powodują osłabienie mięśni.

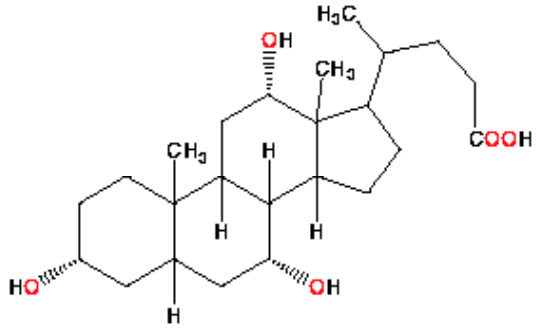
Wśród tych hormonów kortyzon wykazuje silne działanie przeciwzapalne i jest stosowany, na przykład, w reumatoidalnym zapaleniu stawów. W związku z zapotrzebowaniem na ten steroid jako użyteczny lek, prowadzi się jego syntezę laboratoryjną za pomocą wcześniej już wspomnianej degradacji Markera, a jako substrat służy wspomniana wyżej diosgenina, steroid pozyskiwany z surowca roślinnego.



Rysunek 9.
Wybrane hormony kory nadnerczy

Kwasy żółciowe

W metabolizmie triacylogliceroli biorą udział tzw. kwasy żółciowe, (Rys. 10.) w postaci odpowiednich soli. Ich synteza odbywa się w wątrobie, gromadzone są w pęcherzyku żółciowym w postaci różnych kwasów cholowych, a następnie wydzielane do jelita cienkiego. Kwasy żółciowe są końcowymi produktami metabolizmu cholesterolu, przy czym około 90% dziennej wytworzonej ich ilości (ok. 20 -30 g) ulega ponownej resorpcji w jelicie i włączeniu do obiegu wątrobowo-jelitowego. Zadaniem tych związków jest rozdrabnianie kuleczek tłuszczowych, czyli działanie emulgujące, a ponadto aktywują lipazy odgrywając istotną rolę w procesach trawienia i wchłaniania tłuszczów. Przykładem jest kwas cholowy (Rysunek 10) będący składnikiem żółci i obecny także w jelitach.



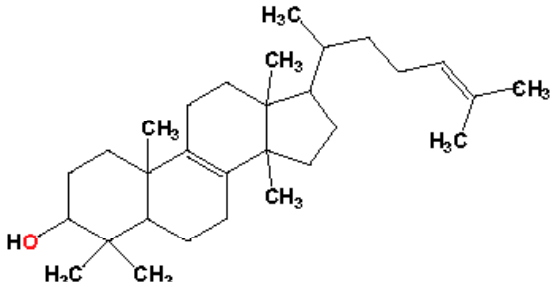
Rysunek 10. Kwas żółciowy – kwas cholowy.

Inne steroidy

Związki steroidowe o różnorodnym działaniu występują też w innych organizmach zwierzęcych i roślinnych. U stawonogów, skorupiaków, pajęczaków, owadów obecne są ekdysteroidy – hormony (kokonowe) linienia

eprasa.pl 7327c71da9

i metamorfozy. **Lanosterol** (Rys. 11.) jest składnikiem tłuszczu zwierzęcego wełny owczej jakim jest **lanolina.** U roślin rozpowszechnione są sterole, takie jak: **stigmasterol** i **sitosterol**. Saponiny występujące u roślin (np. **digitonina**), czy digitaloidy oraz alkaloidy steroidowe (np. **solanina** w ziemniakach) są pochodnymi steroli (często w postaci glikozydów).



Rysunek 11 . Wzór strukturalny lanosterolu

U roślin występują też **fitohormony** regulujące komórkowe procesy fizjologiczne np. warzywa strączkowe zawierają duże ilości *fitoestrogenów*, substancji działających na organizm podobnie jak estrogeny – żeńskie hormony, dlatego zaleca się spożycie tych warzyw kobietom po 40. roku życia, gdyż korzystnie zmniejszają objawy menopauzy.

Na zakończenie warto dodać, że do związków zawierających w swojej strukturze układ steranu, należą także glikozydy nasercowe – *kardenolidy* i *bufadienolidy*, izolowane z takich roślin jak naparstnica czy konwalia majowa. Najogólniej mówiąc, ich działanie polega na zwiększeniu siły skurczów mięśnia sercowego przy jednoczesnym zmniejszeniu ich częstotliwości. Jest to zjawisko bardzo charakterystyczne dla ludzi, podczas gdy zwierzęta nie wykazują tak silnej reakcji na tego typu substancje.

Podsumowanie

Steroidy obejmują dużą grupę różnorodnych związków i choć zawierają w cząsteczkach taki sam charakterystyczny czterocykliczny szkielet steranu, to rodzaj podstawników w poszczególnych miejscach tego układu powoduje, że spełniają złożone funkcje: hormonów płciowych, kwasów żółciowych, czy też glikozydów nasercowych. Ich biosyntetycznym prekursorem jest cholesterol. Ponadto zarówno w świecie roślinnym jak i zwierzęcym znajduje się mnóstwo związków zawierających ten charakterystyczny szkielet. Steroidy są bardzo interesujące, a ich właściwości powodują, że dąży się do pozyskiwania metodami laboratoryjnymi zarówno już znanych związków, jak i nowych pochodnych o potencjalnie ciekawych właściwościach biologicznych.

Zadania

1. Znając numerację poszczególnych atomów węgla w cząsteczce cholesterolu wskaż położenie poszczególnych podstawników i nazwij je.
2. Określ, czy w cząsteczkach cholesterolu, testosteronu i estriolu zawarte są asymetryczne atomy węgla. Jeśli tak, to ile i które są to atomy węgla znajdujące się w szkielecie steranu.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura:

[1] W. Mizerski, Tablice chemiczne, wydanie III uzupełnione, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
[2] W. Z. Traczyk, Fizjologia człowieka w zarysie, 2005.
[3] W. F. Ganong, Fizjologia, Podstawy fizjologii lekarska. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1997.
[4] J. Kączkowki, Podstawy biochemii, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
[5] E. Białecka-Floriańczyk, J. Włostowska, Chemia organiczna Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
[6] Kostowski, Z.S. Herman Farmakologia. Podstawy farmakoterapii. Wydawnictwo Lekarskie PZWL 2003.
[7] P. Karlson, Zarys biochemii, cz.2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987.
[8] P Le Couteur, J. Burreson, Guziki Napoleona - jak 17 cząsteczek zmieniło historię. Wydawnictwo Książkowe Twój Styl, Warszawa 2004.

eprasa.pl 7327c71da9

WYDANIE SPECJALNE

„Chemia w Szkole" 2/2023

Wersja elektroniczna

Plik PDF

(wysyłamy na adres email)

Co pomaga!

Na co uważać!

Co szkodzi!

Konserwanty w kosmetologii
Związki zapachowe
Chemiczne modyfikatory włosów
Procesy opalania się
Peptydy i węglowodany w kosmetologii
Kolagen – białko ważne nie tylko dla skóry

Cena 20 zł

(w tym 8% VAT)

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

Foto – Dreamstime

Monakolina K

Mała cząsteczka w walce z cholesterolem

Joanna Kurek

Dyslipidemia a statyny

Współcześnie znanych i rozpoznanych jest wiele chorób określanych mianem „cywilizacyjnych". Zaliczane są do nich m.in. choroby układu sercowo-naczyniowego, stanowiące główną przyczynę przedwczesnych zgonów na świecie. Ich najczęstszą przyczyną jest wynikający z zaburzeń w metabolizmie lipidów ich nieprawidłowy poziom we krwi, czyli dyslipidemia, wywoływana przez wiele różnych uwarunkowań. Należą do nich efekty środowiskowe, genetyczne albo też występowanie innych chorób w organizmie mających wpływ na gospodarkę lipidową, takich jak schorzenia nerek, wątroby czy też natury endokrynologicznej. Metabolizm lipidów, w tym cholesterolu, może ulec zaburzeniu także w wyniku przyjmowania leków, np. kortykosteroidów.

W ostatnich dziesięcioleciach znaczną uwagę przykłada się do profilaktyki, zwłaszcza u osób szczególnie narażonych na dyslipidemię, polegającej na regularnym określaniu nie tylko całkowitego poziomu cholesterolu, ale przede na wszystkim na wyznaczaniu poziomu poszczególnych frakcji lipidów, określanych jako: LDL (*Low Density Lipoproteins* – lipoproteiny o małej gęstości), HDL (*High Density Lipoproteins* – lipoproteiny o wysokiej gęstości) oraz VLDL (*Very Low Density Lipoproteins* – lipoproteiny o bardzo małej gęstości). Zagrożenie dla zdrowia stanowi zbyt wysoki poziom LDL i VLDL oraz zbyt niski poziom HDL. Znaczenie diagnostyczne ma również poziom triglicerydów (trójglicerydów, TG), który nie powinien przekraczać określonej wartości.

W miarę rozwoju metod diagnostycznych określano kolejne optymalne i niekorzystne dla zdrowia poziomy różnych jej składników. W szczególności wyznaczono następujące kryteria i typy zaburzeń gospodarki lipidowej:

- hipercholesterolemia – jeśli stężenie LDL jest większe lub równe 115 mg/dl (≥ 3 mmol/l), a całkowite stężenie cholesterolu (TC) jest większe lub równe 190 mg/dl (≥ 5 mmol/l),
- dyslipidemia aterogenna (polegająca na jednoczesnym występowaniu trzech typów zaburzeń parametrów lipidowych krwi) – cechuje się podwyższonym stężeniem trójglicerydów TG) większym lub równym 150 mg/dl (1,7 mmol/l), zbyt niskim stężeniem HDL (< 40 mg/dl [1,0 mmol/l] u mężczyzn i < 45 mg/dl [1,2 mmol/l] u kobiet) oraz obecnością nieprawidłowych cząstek VLDL. Stężenie LDL może być w tym przypadku prawidłowe lub podwyższone, co określa się jako dyslipidemię mieszaną,
- hipertriglicerydemia – gdy stężenie TG przekracza 150 mg/dl (≥ 1,7 mmol/l).

W przypadku dysplidemii i wynikających z niej chorób układu sercowo-naczyniowego jako czynniki regulujące poziom cholesterolu zalecana jest przede wszystkim zmiana stylu życia oparta na zwiększonej aktywności fizycznej i modyfikacji diety w kierunku produktów o zmniejszonej zawartości tłuszczu, w miarę możliwości naturalnego pochodzenia, nie wysoko przetworzonych.

Rys. 1. Piramida modyfikacji lipidogramu.

eprasa.pl 7327c71da9

Zalecane jest także wzbogacenie diety w fitosterole i fitostanole – związki roślinne o strukturze zbliżonej do cholesterolu. Jeśli zabiegi te nie przynoszą pożądanych skutków, wprowadzane jest leczenie farmakologiczne, obecnie głównie za pomocą syntetycznych statyn, które regulują proporcje między poszczególnymi frakcjami lipoprotein. Istnieją jednak także naturalne statyny o analogicznym działaniu, otrzymywane z produktów pochodzenia naturalnego – monakoliny. Na Rys. 1 zestawione są poszczególne, opisane wyżej działania.

Na czym polega szczególne działanie statyn, w tym – monakolin oraz w jaki sposób zostały otrzymane, opisano w poniższym opracowaniu.

Nieco historii, czyli jak odkryto statyny

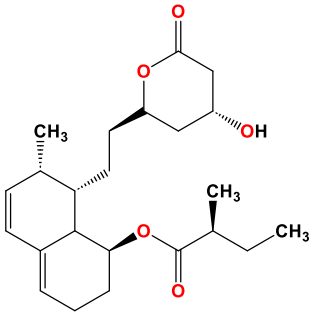
Kluczową rolę w metabolicznym szlaku syntezy cholesterolu w wątrobie pełni enzym reduktaza HMG-CoA, który został odkryty w 1959 roku w Instytucie Biologii Molekularnej Komórki i Genetyki Towarzystwa Maxa Plancka. Zasada działania statyn polega na inhibitowaniu tego enzymu.

Historia statyn jako związków pomocnych w walce z nieprawidłowym metabolizmem lipidów rozpoczęła się w 1973 roku, kiedy grupa uczonych wyodrębniła z grzybów *Penicillium citrinum* nowy związek, oznaczony jako ML-236B, o wzorze sumarycznym $C_{23}H_{34}O_5$, nazwany mewastatyną (Rys. 2).

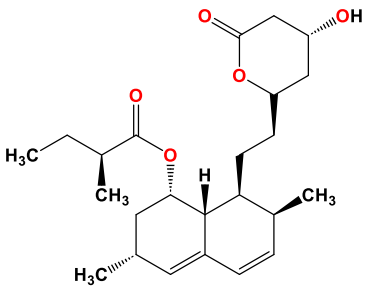
Wykazano, że poprzez inhibitujący wpływ na enzym reduktazę HMG-CoA obniża on stężenie lipidów (całkowitą zawartość cholesterolu oraz frakcji LDL). Jednak związek ten okazał się toksyczny i z tego względu rozważano jego zastosowanie tylko jako leku przeciwgrzybiczego. W 1987 roku firma Merck wprowadziła na rynek farmaceutyczny pierwszą statyną – lowastatynę (Rys. 3, patent w 1979 r.), pod handlową nazwą *Mevacor®*. Od tamtej pory zsyntetyzowano inne statyny o mniejszej toksyczności, które znalazły zastosowanie w skutecznej terapii hiprlipidemii.

Współcześnie stosowane syntetyczne statyny

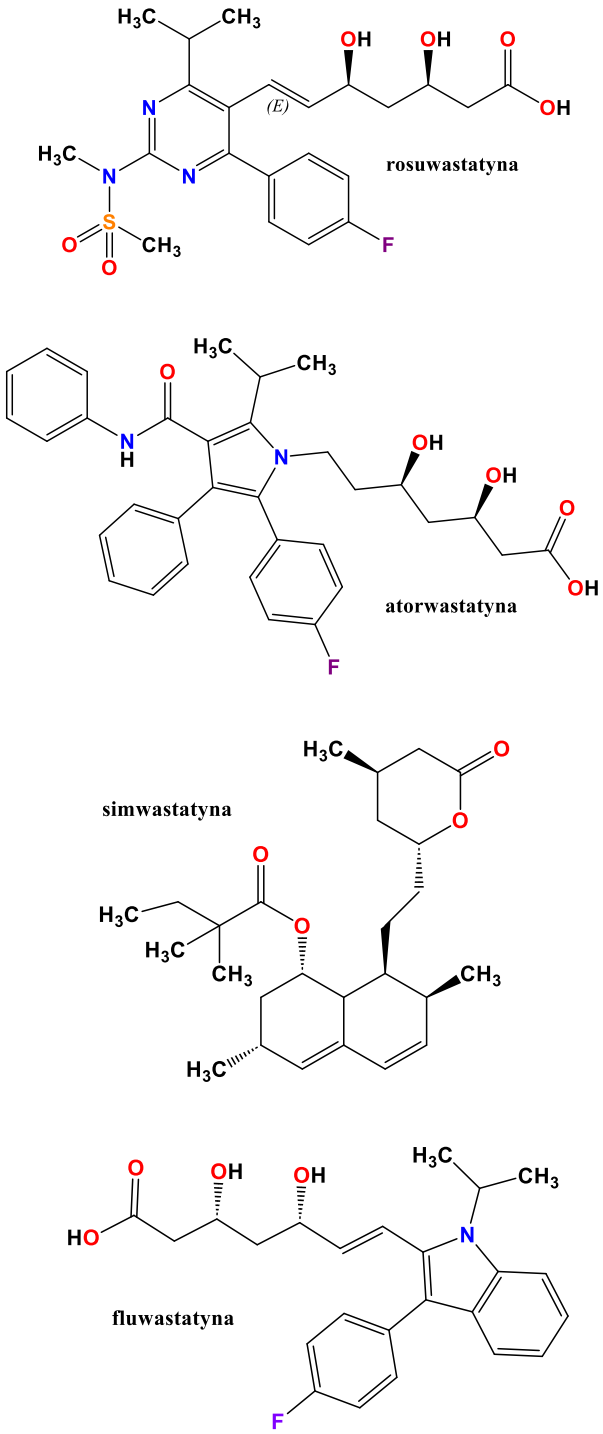
Obecnie podstawowymi lekami w terapii hiperlipidemii są głównie następujące statyny: opisana wyżej lowastatyna, simwastatyna, fluwastatyna oraz szczególnie często w ostatnich latach przepisywane: atorwastatyna i najsilniesza z nich – rosuwastatyna (Rys. 4). Jak wiele innych leków stosowanych w różnych schorzeniach, statyny także wykazują różne efekty uboczne. Na przykład atorwastatyna może niekorzystnie wpływać na pracę wątroby, o czym świadczy podwyższenie poziomu enzymów wątrobowych we krwi, a rosuwastatyna nie jest zalecana w przypadku schorzeń nerek. Największym problemem, występującym jednak pod warunkiem stosowania wysokich dawek statyn, jest możliwość wystąpienia rozpadu



Rys. 2. Budowa cząsteczki mewastatyny.



Rys. 3. Budowa cząsteczki lowastatyny.



Rys. 4. Budowa cząsteczek obecnie stosowanych statyn.

włókien mięśniowych, czyli rabdomiolizy. Odnotowano też wywołane statynami problemy neurologiczne.

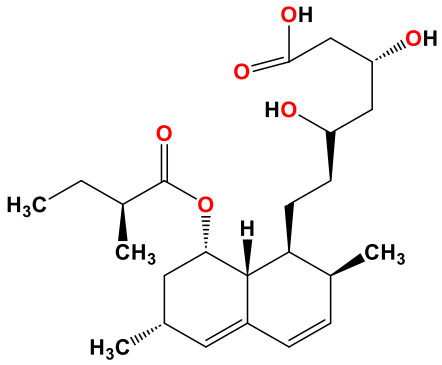
Mechanizm działania statyn przez inhibitowanie enzymu HMG-CoA

Wymienione wyżej związki działają na takiej samej zasadzie jak inne statyny – hamują działanie enzymu HMG-CoA, uniemożliwiając w ten sposób syntezę cholesterolu w wątrobie. W rezultacie następuje większa ekspresja receptorów dla frakcji cholesterolu LDL (wzrasta ich zagęszczenie na komórkach) i pojawia się większy wychwyt cząstek LDL. Dochodzi do zmniejszenia stężenia cholesterolu całkowitego i cholesterolu LDL we krwi. Ponadto zmniejszeniu ulega również stężenie cholesterolu VLDL, apolipoproteiny B i trójglicerydów, a w niewielkim stopniu zwiększa się stężenie frakcji HDL.

W mechanizmie działania statyn kluczową rolę odgrywa układ laktonowy (Rys. 5), który wykazuje duże podobieństwo do cząsteczki 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-koenzymu A, ale jednocześnie wykazuje tysiąc razy większe powinowactwo do reduktazy 3-hydroksy-3-metyloglutarylo-koenzymu A (HMG-CoA), z którą wiąże się odwracalnie i kompetycyjnie. Na Rys. 5 przedstawiany jest schematyczny obraz działania statyn, pokazujący przekształcenie układu laktonowego do formy kwasowej.

Charakterystyka i występowanie monakoliny

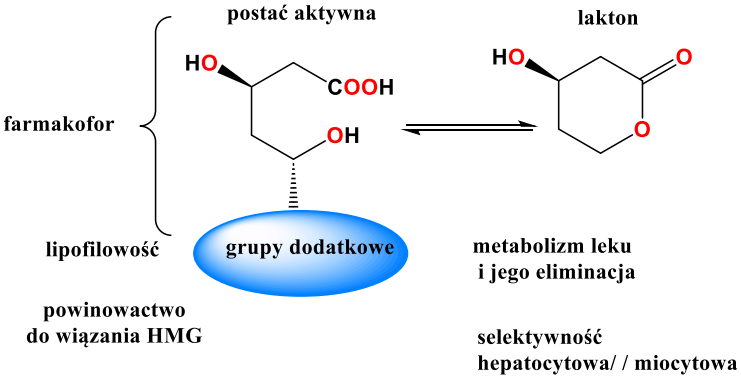
Najwyższy czas na wyjaśnienie tajemnic, czym jest wspomniana w tytule statyna – monakolina K, która naturalnie występuje w fermentowanym czerwonym ryżu oraz grzybach – boczniakach. Należy przede wszystkim podkreślić, że monakolina K, związek chemiczny o sumarycznym wzorze $C_{24}H_{36}O_5$ i masie cząsteczkowej 404,55 g/mol, jest tożsama z omówioną wyżej lowastatyną (Rys. 3). Jako czysty związek chemiczny jest to biały krystaliczny proszek o temperaturze topnienia 175°C. Poza formą laktonową (Rys. 3) monakolina K występuje także w formie kwasowej (Rys. 6), która jest bioaktywna i to ona kontroluje szlak biosyntezy cholesterolu w wątrobie.



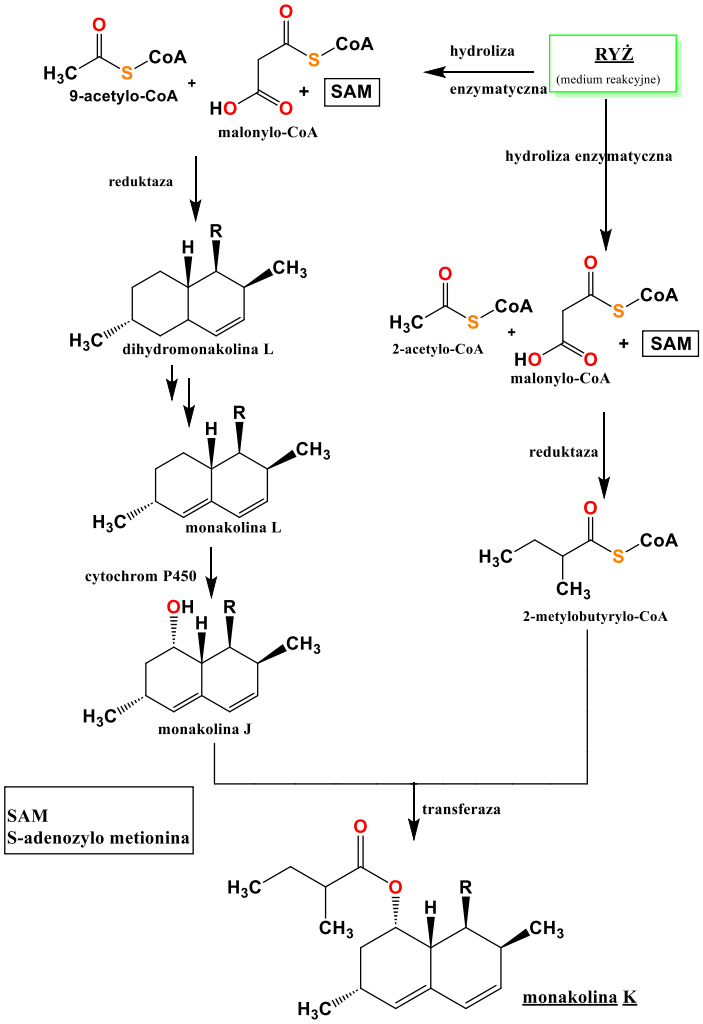
Rys. 6. Forma kwasowa monakoliny K.

Monakolina K obecnie jest najsilniejszym znanym suplementem diety – naturalną statyną, która jest w stanie obniżać poziom cholesterolu całkowitego o nawet 15-25% w czasie 6 tygodni. Ponadto u niektórych pacjentów powoduje także obniżenie poziomu trójglicerydów, zmniejsza sztywność tętnic i poprawia funkcje śródbłonka naczyniowego. Wszystkie wymienione efekty łącznie zmniejszają ryzyko wystąpienia chorób sercowo-naczyniowych.

Szlak biosyntezy monakoliny K podaje Schemat 1.



Rys. 5. Ogólny schemat działania statyn.



Schemat 1. Szlak biosyntezy monakoliny K.

Monakolina K z fermentowanego czerwonego ryżu

Jak wspomniano wyżej, monakolina K powstaje naturalnie w fermentowanym czerwonym ryżu. Należy jednak zaznaczyć, że opisywany w tym opracowaniu czerwony ryż nie jest czerwonym ryżem spożywczym, dostępnym w sklepach ze „zdrową żywnością", niemającym właściwości obniżających poziom cholesterolu. Monakolinę K zawiera „czerwony ryż drożdżowy" (RYR, *Read Yeast Rice*), powstający w wyniku fermentacji białego, polerowanego ryżu z drożdżami, zwykle z gatunku *Monascus purpureus*, nadającej mu charakterystyczny ciemnoczerwony kolor.

Gwoli ścisłości, *Monascus purpureus* jest pleśnią (grzybem wytwarzającym włókna składające się z wielu komórek), a nie grzybem jednokomórkowym, jakim są drożdże. Oznacza to, że etykiety niektórych produktów będących suplementami diety zawierają niepoprawną informację, np. „czerwony ryż drożdżowy" zamiast „czerwony ryż pleśniowy". W języku japońskim ryż ten nazywany jest kōji, co oznacza „ziarno lub fasolę porośniętą kulturą pleśni", a tradycja przygotowywania tego rodzaju żywności sięga ok. 300 r. p.n.e.

Przed wiekami czerwony ryż pleśniowy stosowany był jako substancja konserwująca pokarmy i jednocześnie nadająca charakterystyczny kolor, ponadto przydająca odpowiednich walorów smakowych rybom i potrawom mięsnym, był także używany w produkcji wina.

Poza zastosowaniami kulinarnymi czerwony ryż pleśniowy ma zastosowanie w chińskim ziołolecznictwie i tradycyjnej medycynie chińskiej, praktykowanej już w okresie dynastii Tang około 800 r. n.e. Został on też opisany w chińskiej farmakopei Ben Cao Gang Mu przez Li Shizhena.

W zależności od warunków fermentacji oraz użytego szczepu wymienione wyżej gatunki grzybów pleśniowych powodują wytworzenie związków znanych jako monakoliny, a w szczególności – monakolina K.

Tyle teorii, ale ile monakoliny K naprawdę znajduje się w produktach ze sfermentowanym ryżem? Tradycyjny fermentowany czerwony ryż może zawierać śladowe ilości monakoliny K. Na etykietach produktów spożywczych bazujących na czerwonym ryżu fermentowanym nie zawsze podane są zawartości monakoliny K. W istocie, w 2017 roku wykonano analizę 28 marek produktów z czerwonym ryżem fermentowanym, produkowanych przez głównych sprzedawców detalicznych w USA i na żadnym z nich nie była wskazana zawartość monakoliny K na etykiecie. W 2 próbkach w ogóle nie wykryto monakoliny K, a w pozostałych 26 występowała ona w bardzo różnych stężeniach od 0,09 mg na 1200 mg czerwonego ryżu fermentowanego do aż 5,48 mg /1200 mg czerwonego ryżu fermentowanego.

W literaturze naukowej pojawiały się z kolei doniesienia, że producenci żywności dodatkowo dodawali lowastatynę do produktów spożywczych z czerwonego ryżu fermentowanego.

Co za dużo to niezdrowo, czyli o bezpiecznej dawce monakoliny K

W 1998 r. amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków (FDA) rozpoczęła działania mające na celu zakazanie suplementu diety zawierającego ekstrakt z czerwonego ryżu fermentowanego, gdyż stwierdzono, że produkty z tego ryżu zawierające monakolinę K są identyczne z lowastatyną – lekiem na receptę, a zatem podlegają regulacji jako lek.

Według FDA produkty z czerwonego ryżu fermentowanego, które zostały wzbogacone lub do nich została dodana lowastatyna, która strukturalnie jest identyczna z monakoliną K, nie mogą być sprzedawane jako suplement diety w Stanach Zjednoczonych. Przepis ten opiera się na zatwierdzeniu przez FDA lowastatyny jako leku, zanim została ona kiedykolwiek wprowadzona na rynek jako żywność lub suplement diety.

Z kolei według opinii Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA), opublikowanej w 2018 r., narażenie na monakolinę K z produktów z czerwonego ryżu fermentowanego może prowadzić do poważnych skutków ubocznych. Panel EFSA nie był jednak w stanie zidentyfikować gwarantowanego bezpiecznego poziomu monakoliny w diecie z takich produktów. Oznacza to, że produkty z czerwonego ryżu fermentowanego, które zawierają względnie znaczne ilości monakoliny K, mogą mieć takie same potencjalne skutki uboczne jak leki zawierające syntetyczne statyny, a więc wywoływać uszkodzenia mięśni, nerek i wątroby, powodować problemy trawienne takie jak: biegunka, nudności i ból brzucha, a także inne niedogodności. Ponadto produkty z czerwonego ryżu fermentowanego mogą wykazywać takie same rodzaje interakcji lekowych jak syntetyczne leki statynowe, zwiększając ryzyko wystąpienia skutków ubocznych i zmniejszając skuteczność kuracji. Z drugiej stromy, przeprowadzony w 2019 roku przegląd badań klinicznych sugerował, że produkty z czerwonego ryżu drożdżowego o różnych poziomach monakoliny K są bezpieczne.

Niedawno preparaty monakoliny K z czerwonego ryżu zostały na krótko wycofane z rynku i zastąpione nowymi ich wersjami o zmniejszonej dawce. Jak się bowiem okazało, przyjmowanie statyny naturalnego pochodzenia, jaką jest monakolina K ma pewne ograniczenia ze względu na jej działanie analogiczne do statyn syntetycznych. Preparaty wprowadzone na rynek wiele lat temu miały zbyt dużą jej dawkę – 10 mg. Spożywanie ich doprowadzało do dość poważnych skutków ubocznych, takich jak: bóle mięśni, spadek siły mięśniowej, uszkodzenia mięśni (rabdomioliza), uszkodzenia nerek, uszkodzenia wątroby, czy też zapalenia skóry.

Problem był tym większy, że niektórzy zażywali jednocześnie syntetyczną statynę, przepisaną na receptę i monakolinę K z ryżu, bo przecież ta ostatnia to „ziołowe, a nie chemiczne, więc z pewnością nie zaszkodzi". Od 22 czerwca 2022 roku, zgodnie z Rozporządzeniem Komisji Europejskiej 2022/860, preparaty z dawką 10

epraso.pl/13276/1da9

Fot. 1. Przykładowy preparat zawierający monakolinę K.

mg monakoliny K zostały wycofane z obrotu. Obecnie do sprzedaży dopuszczone są tylko suplementy z monakoliną K, które zawierają w jednorazowej dziennej dawce do 3 mg tego składnika.

Na Fot. 1 pokazany jest jeden z obecnie dostępnych preparatów z monakoliną K wraz z uwidocznieniem na etykiecie, że jednorazowa dawka to 2,9 mg. Na etykiecie widnieje też informacja, że preparatu nie mogą spożywać kobiety w ciąży, kobiety karmiące, dzieci i młodzież poniżej 18 roku życia, a także osoby dorosłe powyżej 70 roku życia.

Nie tylko monakolina K...

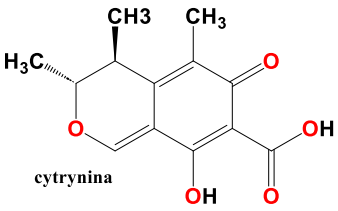
Choć monakolina K zawarta w produktach z fermentowanego czerwonego ryżu ma (w odpowiedniej dawce) korzystny wpływ na organizm człowieka, to w procesie fermentacji grzybów *Monascus purpureus* powstaje jednocześnie wysoce toksyczna cytrynina (Rys. 7) będąca mykotoksyną, która powoduje uszkodzenia nerek i wątroby. Związek ten często występuje w żywności, głównie w przechowywanych ziarnach, ale czasami także w owocach i innych produktach roślinnych.

Niestety nie wszystkie etykiety produktów z fermentowanym czerwonym ryżem zawierają informację na temat nie tylko zawartości, ale wręcz obecności tego związku. Przykładowo, w 2021 roku poddano analizie 37 produktów z czerwonego ryżu fermentowanego i tylko na etykiecie jednego z nich widniała informacja, że zawartość cytryniny jest niższa od maksymalnego poziomu obecnie ustalonego przez Unię Europejską. Z kolei w innych 4 produktach cytrynina została wykryta, mimo że zostały one oznaczone jako „wolne od cytryniny".

Monakolina K z boczniaka

Jak wspomniano wyżej, monakolina K (lowastatyna) występuje jako naturalny składnik grzybów – boczniaków. Boczniaki ostrygowate (*Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm.) są grzybami jadalnymi o ciekawym smaku i wyglądzie (Fot. 2), które – poza monakoliną K – zawierają także białka, witaminy z grupy B, kwas foliowy i mikroelementy.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zawartość monakoliny K w tych grzybach jest zmienna w zależności od fazy rozwoju grzyba, a także jest w zróżnicowany sposób rozmieszczona w różnych jego częściach,, takich jak: w trzon, kapelusz i blaszki. Badania te były jednak prowadzone na wysuszonych grzybach, co



Rys. 7. Budowa cząsteczki cytryniny.

Tabela 1. Zawartość monakoliny K w ekstraktach ze sporów boczniaków przygotowanych na trzy sposoby

Ekstrakt	Zawartość w suchej masie [mg/g]
Woda: metanol	0
Metanol	1300
$N_{2(c)}$ + metanol: woda	2500

eprasa.pl 7327c71da9

Fot. 2. Boczniaki jadalne: po lewej stronie – kapelusz, po prawej – blaszki widoczne od spodu kapelusza.

ma istotne znaczenie z uwagi na to, że grzyby zawierają spore ilości wody, wobec czego w świeżych grzybach stężenie monakoliny K jest znacząco niższe.

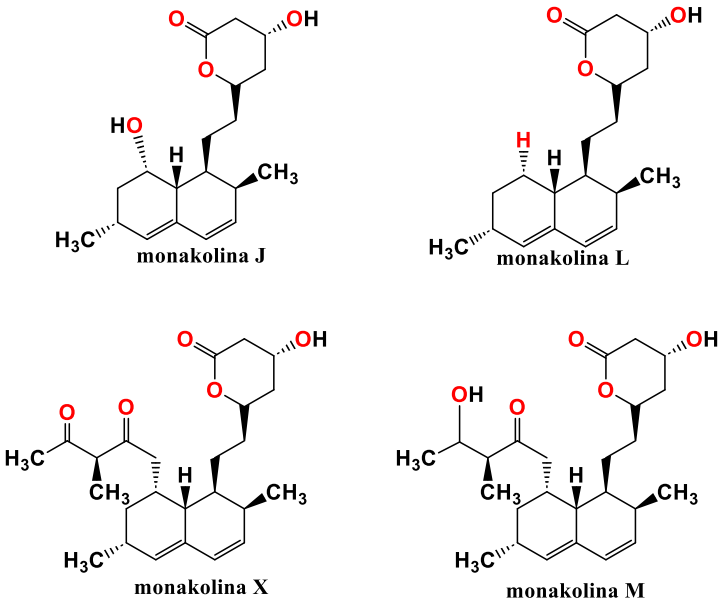
Ze względu na ograniczone właściwości hydrofilowe monakolinę K podaje się izolacji ze sporów boczniaka na trzy sposoby. Zestawia je Tabela 1, przy czym zastosowanie ciekłego azotu miało na celu wywołanie rozpadu ścian komórkowych sporów, co spowodowało wydzielenie większych ilości monakoliny z suchej masy sporów grzybów.

Niezależnie od pochodzenia, monakolina K działa podobnie jak syntetyczne statyny: spowalnia wytwarzanie cholesterolu w organizmie, co zmniejsza ogólną ilość cholesterolu, który mógłby gromadzić się na ścianach tętnic, a w konsekwencji blokować przepływ krwi do serca, mózgu i innych części ciała. Zarówno monakolina K, jak i syntetyczne leki statynowe są stosowane równocześnie z wprowadzeniem zmodyfikowanej diety, w połączeniu z redukcją masy ciała i ćwiczeniami, a wszystkie te elementy wspomagają zmniejszyć ryzyko zawału serca i udaru mózgu.

Nie tylko monakolina K

Inne monakoliny wyekstrahowane ze sfermentowanego czerwonego ryżu (RYR) wykazały podobny efekt obniżania poziomu lipidów jak monakolina K. W latach 80. XX wieku Endo wyizolował monakolinę J, L, X, M (Rys. 8) i dihydromonakolinę L z grzyba *Monascus purpureus* i udowodnił, że wszystkie z nich mogą również inhibitować enzym reduktazę HMG CoA i obniżać przez to poziom LDL i TC w surowicy krwi.

W 2006 roku wydzielono dihydromonakolinę MV. W 2011 i 2013 roku wyizolowano monakolinę O i P. W 2016 r. uzyskano pięć nowych monakolin, w tym monakolinę R, dehydromonakolinę Q, monakolinę Q, dehydromonakolinę S i monakolinę S. W 2017 r. odkryto cztery nowe monakoliny, w tym monakolinę T, monakolinę U, 6a-O-metylo-4,6-dihydromonakolinę L i 6a-O-etylo-4,6-dihydromonakolinę L. Co jeszcze bardziej niezwykłe, w 2017 udało się wyizolować ponad 80 kolejnych rodzajów monakolin z produktu czerwonego ryżu fermentowanego, które występują w nim w ilościach śladowych. Na podstawie dotychczas wyodrębnionych monokalin występujących w różnych formach utworzono ich bazę danych, która liczy łącznie 720 związków.



Rys. 8. Budowa przykładowych monakolin J, L X M.

Podsumowanie

Monakolina K ma korzystne działanie na organizm człowieka jako substancja pomagająca w leczeniu hiperlipidemii, jednak z uwagi na wysoką zbieżność w budowie jej cząsteczki z syntetycznymi statynami, będącymi zatwierdzonymi lekami, a w konsekwencji w sposobie działania farmakologicznego, należy ją stosować w odpowiednich dawkach. Mimo pewnych kontrowersji, stosowanie suplementów diety zawierających czerwony ryż fermentowany jako mających korzystny wpływ na stężenie lipidów, jest zalecane przez europejskie wytyczne postępowania w leczeniu dyslipidemii.

Zadania

Zadanie 1.

Przeanalizuj budowę cząsteczki monakoliny K i odpowiedź jakim znanym reakcjom może ulegać ten związek?

Odpowiedź:

Addycja do wiązania C=C np. uwodornienie, bromowanie, hydratacja.

Substytucja rodnikowa do grup $-CH_3$, chlorowanie.

Estryfikacja dwóch grup hydroksylowych.

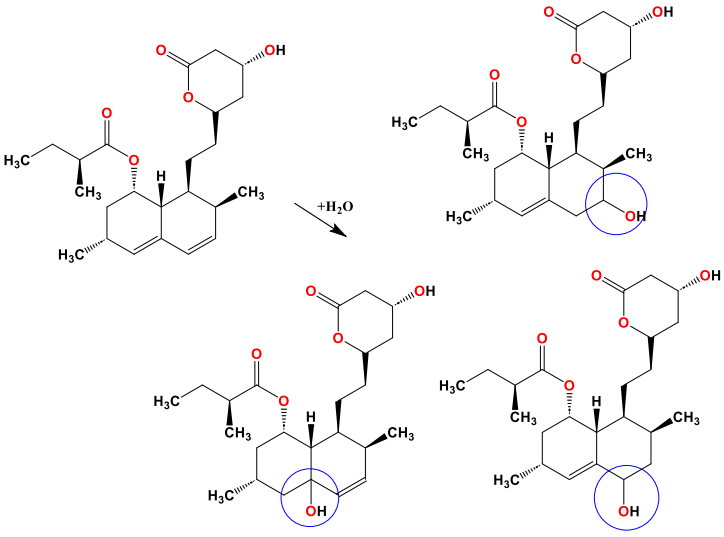
Hydroliza laktonu z utworzeniem formy kwasowej monakoliny.

Zadanie 2.

Wiedząc, że cząsteczka monakoliny K może ulegać addycji cząsteczki wody, zaproponuj wszystkie możliwe produkty reakcji przyłączenia jednej cząsteczki wody i zapisz ich wzory.

Odpowiedź:

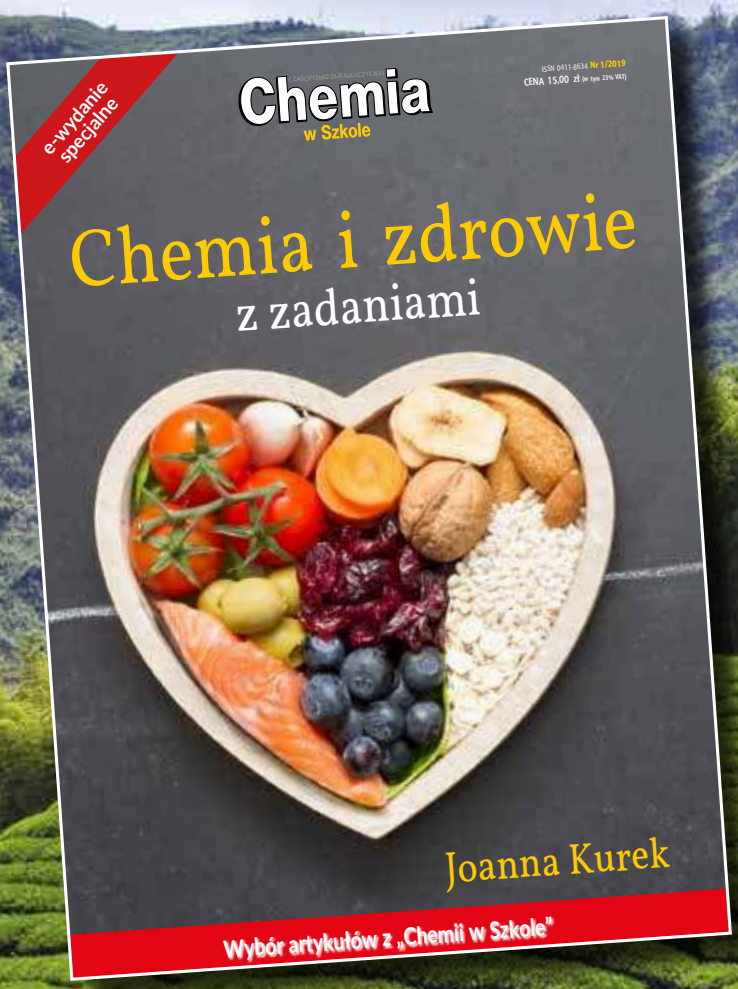
W wyniku przyłączenia jednej cząsteczki wody powstaną 3 możliwe do otrzymania związki:



Literatura

[1] https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/product/supelco/phl80307?srsltid=AfmBOop2Xov78d6UA0qvxEqE6HDvlYOlW-ulguVNZudR2dJ1-ND-TWto
[2] https://www.nccih.nih.gov/health/red-yeast-rice, Red Yeast Rice: What You Need To Know
[3] M. Malec, Leki naturalne. Monacolin K – a natural statin. Farm Pol, 2019, 75, 7, 365–368.
[4] B. Wożakowska-Kapłon, P. Salwa, Monakolina — pomost między prozdrowotną modyfikacją diety a farmakoterapią hipercholesterolemii. Folia Cardiologica 2016, 11, 4, 318–326, https://journals.viamedica.pl/folia_cardiologica/article/view/FC.2016.0044/37772
[5] Endo A. The discovery and development of HMG-CoA reductase inhibitors. J. Lipid. Res. 1992, 33, 1569–1582.
[6] B. L. Strom i inni, Statin Therapy and Risk of Acute Memory Impairment, JAMA Internal Medicine. 2015, 175, 8, 1399, DOI: 10.1001/jamainternmed.2015.2092
[7] RPL Rejestr Produktów Leczniczych. Rosuwastatyna
[8] A. Endo. A historical perspective on the discovery of statins. Proc Jpn Acad Ser B Phys Biol Sci. 2010, 86, 5, 484–493.
[9] N. Gunde-Cimerman, A. Cimerman Pleurotus Fruiting Bodies Contain the Inhibitor of 3-Hydroxy-3-Methylglutaryl-Coenzyme A Reductase—Lovastatin. Experimental Mycology, 1995, 19, 1, 1-6. https://doi.org/10.1006/emyc.1995.1001
[10] Erdogrul O, Azirak, Review of the studies on the red yeast rice (Monascus purpureus). Turkish Electronic J Biotech. 2004, 2, 37–49.
[11] Song J, Luo J, Ma Z, Sun Q, Wu C, Li X Quality and Authenticity Control of Functional Red Yeast Rice-A Review. Molecules. 2019, 24, 10, 1944. doi:10.3390/molecules24101944
[12] B. Wożakowska-Kapłon, K.J. Filipiak, A. Mamcarz i inni. Aktualne problemy terapii dyslipidemii w Polsce — II Deklaracja Sopocka. Stanowisko grupy ekspertów wsparte przez Sekcję Farmakoterapii Sercowo-Naczyniowej Polskiego Towarzystwa Kardiologicznego. Kardiol. Pol. 2014, 72, 847–853.
[13] Y.G. Li, F. Zhang, Z.T. Wang, Hu, Z.B. Identification and chemical profiling of monacolins in red yeast rice using high performance liquid chromatography with photodiode array detector and mass spectrometry.J. Pharm Biomed. Anal. 2004, 35, 1101–1112.
[14] M.A. Dhale, S. Divakar, S.U. Kumar, Vijayalakshmi, G. Isolation and characterization of dihydromonacolin-MV from Monascus purpureus for antioxidant properties. Appl.Microbiol. Biotechnol. 2006, 73, 1197–1202.
[15] M.T. Liu, J.J. Li, X.Y. Shang, S. Li, L.L. Li, N. Luan, Z.L. Jin, Structure elucidation and complete NMR spectral assignment of an unusual aromatic monacolin analog from Monascus purpureus-fermented rice. Magn. Reson. Chem. 2011, 49, 129–131.
[16] B. Zhang, T.X. Liu, A.L. Wang, J.J. Li, X. Wang, N. Luan, L.L. Ji, X.Y. Shang, Four new monacolin analogs from Monascus purpureus-fermented rice. J. Asian Nat. Prod. Res. 2017, 209–216.
[17] M.N. Li, C.R. Li, W. Gao, P. Li, H. Yang, Highly sensitive strategy for identification of trace chemicals in complex matrix: Application to analysis of monacolin analogues in monascus-fermented rice product. Anal. Chim. Acta. 2017, 982, 156–167.

Antybiotyki, glutaminian sodu, gluten, jady, herbata, leki, pomidory, sól, tłuszcze, toksyny, witaminy, wino



- Co i jak wpływa na nasze zdrowie?
- Co nam pomaga?
- Co nam szkodzi?
- Co nas leczy?
- Co nas truje?

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Szczegóły i formularz zamówienia są na stronie www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

Biopolimery z krewetek,

czyli czym jest chitozan i do czego służy?

Foto – Adoobe Stock

Biocząsteczki obecne w otaczającej nas przyrodzie – biopolimery powstające w wyniku reakcji biosyntezy w organizmach żywych, zbudowane z pierwiastków takich jak węgiel, wodór, tlen oraz azot, siarka i fosfor, wykazują różnorodne właściwości fizykochemiczne. Do najprostszych biopolimerów możemy zaliczyć polisacharydy, np. skrobię, czy też różnorodne białka, o różnym stopniu skomplikowania budowy ich cząsteczek. Jest to jednak zaledwie namiastka tego, co w istocie jest dostępne w otaczającym nas środowisku naturalnym.

Joanna Kurek

Jednym z takich ważnych związków, o złożonej budowie, jest chityna – biopolimer zbudowany z węgla, wodoru, tlenu i azotu, wytwarzany przez algi, komórki grzybów oraz proste organizmy zwierzęce, takie jak skorupiaki i owady. Obecność azotu znajdującego się grupach aminowych –NH, połączonych z grupami acetylowymi $-COCH_3$, oznacza tworzenie wiązania amidowego. Jeszcze ciekawszym polimerem, zarówno pod względem budowy, jak i wynikających z niej właściwości, jest chitozan, pochodna chityny, który powstaje w wyniku odłączenia od niej grup acetylowych.

Chitozan, należący do polisacharydów, wykazuje niezwykle szerokie spektrum działania biologicznego. Co więcej, istnieją dziesiątki kombinacji otrzymania różnorodnych jego pochodnych. Wszystko to sprawia, że znajduje różnorodne, zarówno proste, jak i bardziej wyrafinowane zastosowania, np. jako immobilizer do enzymów w reakcjach z ich udziałem albo w postaci magnetycznych kuleczek chitozanowych. Opis tych zastosowań zawiera niniejsze opracowanie.

Fot. 1. Danie z krewetek. Krewetki spożywane są bez ochraniających je podczas życia pancerzyków, które stanowią (w skali globalnej) olbrzymie źródło chityny, a następnie chitozanu.

eprasa.pl 7327c71da9

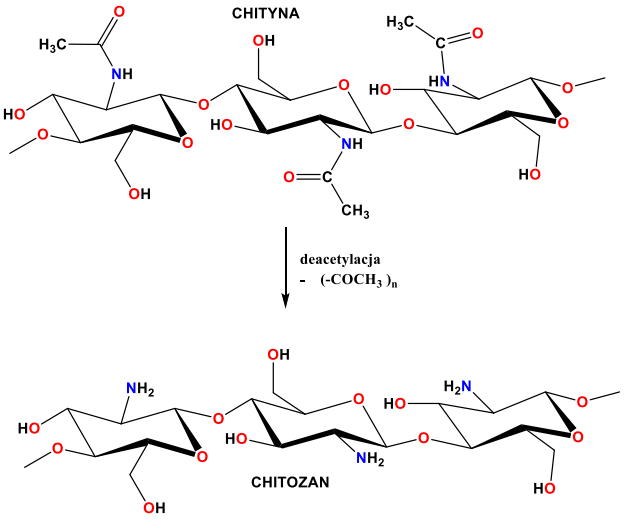
Metody otrzymywania chitozanu

Jak wspomniano wyżej, wyjściowym związkiem do otrzymywania chitozanu jest chityna, będąca podstawowym składnikiem budulcowym pancerzyków skorupiaków, takich jak kraby czy krewetki, a także u niektórych grzybów, gdzie jest składnikiem ich ścian komórkowych. Między innymi, chitozan naturalnie wytwarzany jest przez Pleurotus – rodzaj grzybów jadalnych. Deacetylowanie chityny, czyli odłączanie grup acetylowych CH_3CO-, w wyniku którego otrzymuje chitozan, zaprezentowane zostało schematycznie na Rys. 1.

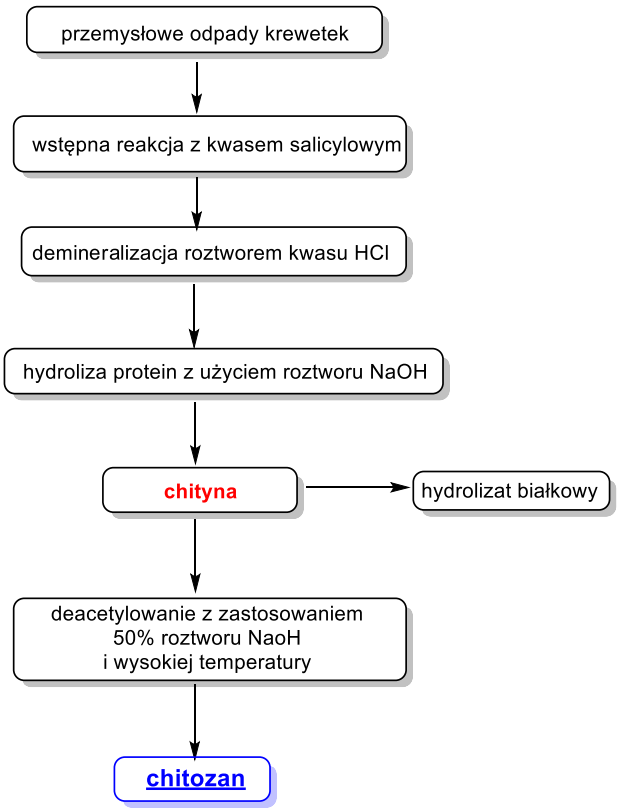
Ten zasadniczy schemat otrzymywania chitosanu jest wspólnym elementem trzech metod: chemicznej, biologicznej i fermentacyjnej uzyskiwania naturalnej chityny z krewetek, przetwarzanej następnie na chitozan, co pokazują schematy 1-3. W metodzie chemicznej (Schemat 1), w pierwszej kolejności pobiera się odpady z przemysłu przetwórstwa krewetek i poddaje się je myciu i suszeniu w celu uzyskania z nich proszku. Następnie przeprowadza się jego kilkugodzinne wstępne oczyszczanie kwasem salicylowym.

Po wstępnym oczyszczaniu przeprowadza się demineralizację, która odbywa się przy użyciu kwasu solnego HCl. Ten etap jest wykonywany w celu przekształcenia nierozpuszczalnego węglanu wapnia w rozpuszczalny chlorek wapnia, który może być łatwo usunięty przez wodę w późniejszych fazach procedury. Po etapie demineralizacji przeprowadzany jest etap deproteinizacji, w którym używany jest wodorotlenek sodu (NaOH). Stężenia NaOH mogą się również różnić w zależności od gatunku krewetek. Ten etap usuwa zawartość białka z odpadów krewetek, a wytwarzany jest hydrolizat białka, oddzielany za pomocą filtracji. Ten hydrolizat białka może być używany jako suplement białkowy.

Po demineralizacji i deproteinizacji pozostaje chityna oraz minimalna ilość białek i innych substancji. Na tym etapie chityna jest gotowa do deacetylacji do chitozanu.



Rys. 1. Schemat otrzymywania chitozanu z chityny na drodze deacetylacji.



Schemat 1. Etapy produkcji chityny i chitozanu metodą chemiczną z przemysłowych odpadów krewetkowych.

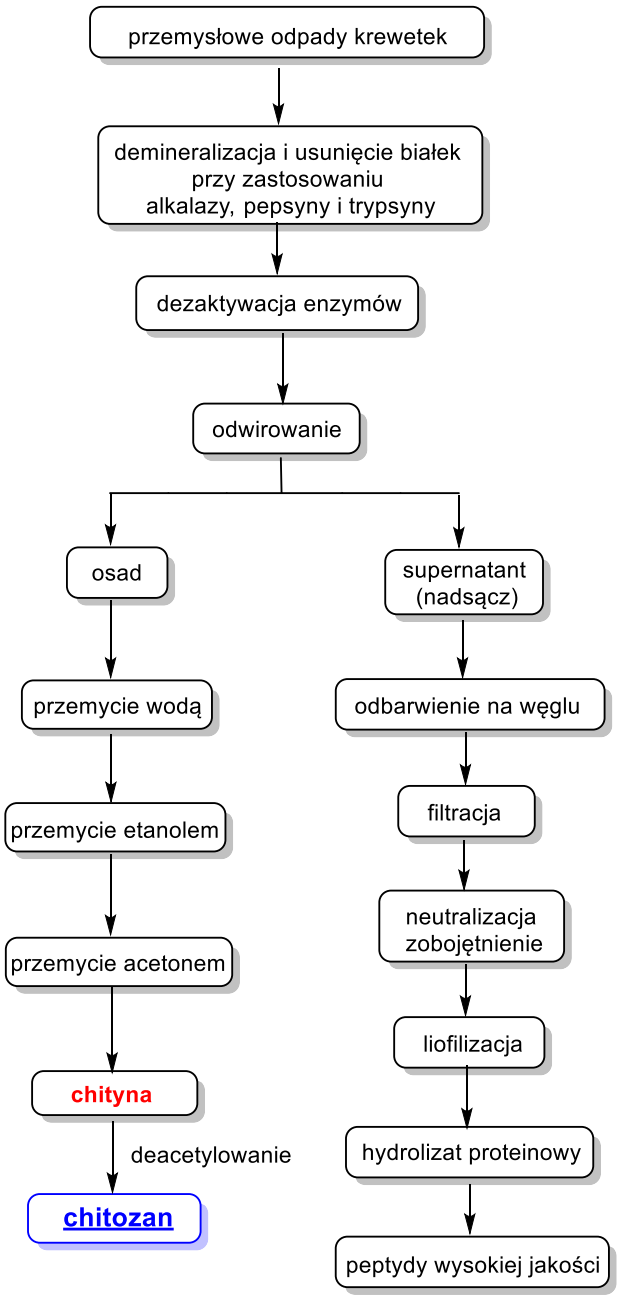
W etapie deacetylacji wymagane są dość ekstremalne warunki chemiczne, takie jak 50% roztwór NaOH i bardzo wysokie temperatury: co najmniej 70 – 90°C. Do wytworzenia odpowiedniej ilości chitozanu niezbędne jest osiągnięcie około 70–90% deacetylacji chityny. Jednak metoda chemiczna ma ograniczone zastosowanie głównie przez jej szkodliwy wpływ na środowisko.

Z kolei w metodzie enzymatycznej (Schemat 2) najważniejsze etapy to demineralizacja i oddzielenie protein, które to procesy zachodzą z wykorzystaniem różnych enzymów, takich jak: trypsyna, pepsyna czy alkalaza.

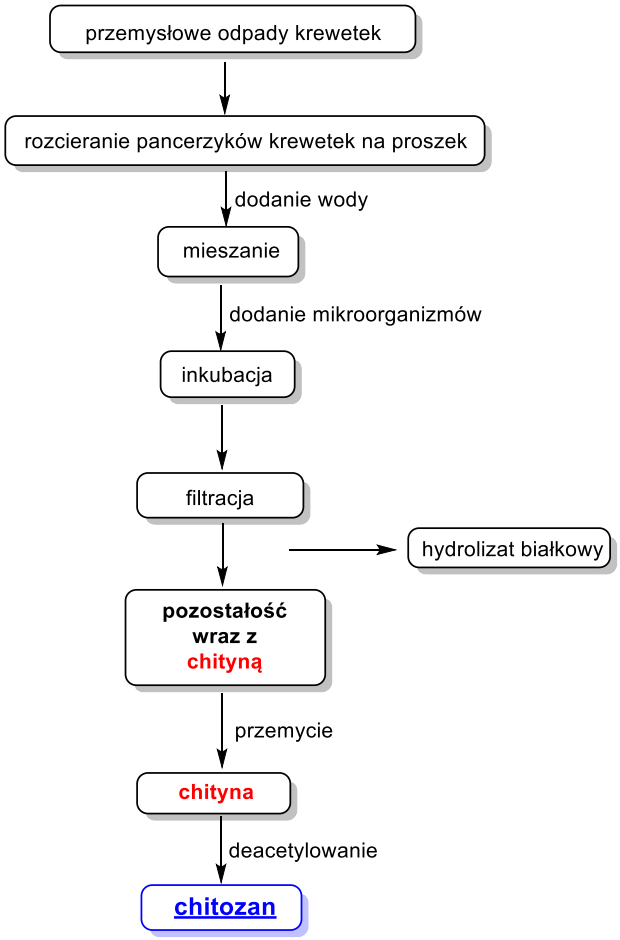
W metodzie fermentacyjnej (Schemat 3), wykorzystuje się różne mikroorganizmy, takie jak Lactobacillus plantarum, Pseudomonas aeruginosa, Bacillus subtilis itp. Grzyby hodowane są w specjalnie do tego celu przygotowanych bioreaktorach. Odpady z krewetek są najpierw zbierane i mielone, a następnie zmielona substancja jest mieszana z wodą destylowaną i odpowiednim źródłem węgla, po czym inkubowana w temperaturze 370°C z odpowiednim mikrobem do fermentacji. Po 2-3 dniach inkubacji stosuje się filtrację w celu oddzielenia filtratu, zawierającego białka.

Wymienione powyżej metody otrzymywania chitozanu nie są jedyne, gdyż przemysłowo chitynę pozyskuje się także z pancerzyków krabów, a także po odpowiedniej obróbce ze ścian komórek grzybów pleśniowych np. z gatunku Mucoraceae. W przypadku pozyskiwania chityny

cprasa.pl 7327c71da9



Schemat 2. Etapy produkcji chityny i chitozanu metodą enzymatyczną z przemysłowych odpadów krewetkowych.



Schemat 3. Metoda otrzymywania chityny i chitozanu na drodze fermentacji.

ze skorupiaków jednym z dodatkowych etapów jest odbarwienie, gdyż pancerzyki zarówno krabów, jak i krewetek są charakterystycznie zabarwione.

Ogólnie, biologiczny proces produkcji chityny jest bardziej przyjazny dla środowiska, opłacalny (w zależności od użytego mikroorganizmu) i ma doskonałą skuteczność odwapniania (do 86%). Naturalny sposób zmniejsza również ilość białek resztkowych w skorupkach krewetek. Ponadto badania potwierdziły, że procesy biologiczne wytwarzają chitozan o jakości wyższej niż metoda chemiczna.

Zgodnie z obecnym trendem do prowadzenia działań w nurcie *Green Chemistry*, a także mając na uwadze ideę zrównoważonego rozwoju, stosuje się metody otrzymywania chitozanu wpisujące się w powyższe założenia. Zasadniczo uznaje się, że metody otrzymywania chityny, a następnie chitozanu, zarówno z pancerzyków skorupiaków jak i ze ścian komórkowych grzybów, są procesami ekologicznymi, gdyż nie ma konieczności stosowania roztworów bardzo stężonych kwasów czy zasad, albo też dużych ilości rozpuszczalników organicznych, czy powstających w tych procesach odpadów chemicznych, a za to powstaje czysty chemicznie chitozan.

Ze względu na dużą aktywność biologiczną, a ponadto różne inne zastosowania, chityna i chitozan należą do związków, na które obserwuje się coroczny wzrost zapotrzebowania. W 2019 r. globalny rynek chitozanu wyceniony został na 6,8 mld USD i oczekuje się, że będzie się rozwijał ze średnim rocznym wskaźnikiem wzrostu (CAGR) na poziomie 24,7% w latach 2020–2027. Siłą napędową wzrostu rynku jest rosnące zastosowanie tego polimeru w uzdatnianiu wody oraz w kilku innych znaczących branżach, takich jak: przemysł farmaceutyczny, biomedyczny, kosmetyczny i spożywczy. Niektóre ze zidentyfikowanych obszarów zainteresowania obejmują

eprasa.pl 7327c71da9

modyfikację tego polimeru w celu poszerzania możliwych zastosowań otrzymanych produktów. Rokrocznie powstają nowe więc pochodne chitozanu odznaczające się specyficznymi formami aktywności. Co więcej, następuje też coroczny wzrost ilości zgłoszeń patentowych i patentów dotyczących różnych nowych rozwiązań związanych z chitozanem i jego nowymi pochodnymi. W zakresie badań aktywności biologicznej chitozanu, pochodnych chitozanu i chitooligosacharydów oraz dogłębnego udziału enzymów chitozanolitycznych i chitynolitycznych obecnych w różnych mikroorganizmach istotne jest otrzymywanie coraz to nowych pochodnych chitozanu. Ze względu na wszystkie te czynniki bardzo istotne jest opracowywanie różnych metod pozyskania chitozanu z surowców pochodzenia naturalnego.

Właściwości chityny i chitozanu

Chityna i jej deacetylowana pochodna, chitozan, to rodzina liniowych polisacharydów, złożonych z różnej ilości połączonych reszt glukozaminy (2-amino-2-deoksy-D-glukozy) i N-acetyloglukozaminy (2-(acetyloamino)-2-deoksy-D-glukozy). Chitozan nie jest jednak pojedynczym związkiem chemicznym, lecz stanowi grupę związków opisanych tą nazwą, gdyż w zależności od zastosowanych warunków reakcji prowadzonej z udziałem chityny ma miejsce zróżnicowany stopień jej deacetylacji.

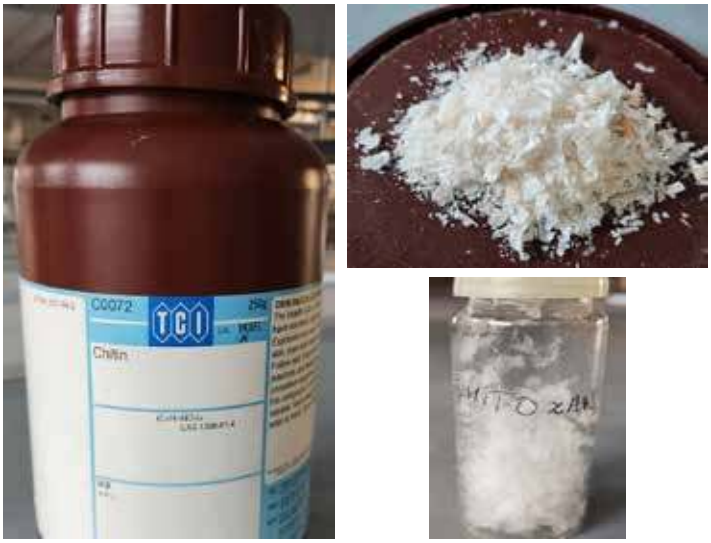
Na Fot. 1 zaprezentowano wygląd dostępnej komercyjnie chityny, jako odczynnika chemicznego, a także fiolkę zawierającą produkt deacetylacji prowadzonej w podwyższonej temperaturze wobec wodorotlenku sodu, czyli chitozanu.

Jak z tego wynika, chitozan jest ciałem stałym o białym (lub żółtym) zabarwieniu. Jedną z jego istotnych właściwości od kątem potencjalnej aktywności biologicznej jest jego rozpuszczalność w wodzie, uzależniona od kilku czynników: masy cząsteczkowej tego polimeru, struktury krystalicznej, stopnia acetylacji, pH roztworu i temperatury. Chitozan wykazuje słabą rozpuszczalność w roztworach o odczynie obojętnym i zasadowym, co ogranicza jego zastosowanie w takich warunkach, ale rozpuszczalność rośnie w środowisku wodnym o kwaśnym odczynie, gdy następuje protonowanie wolnych grup aminowych. Dla porównania w chitynie liczba reszt acetylowych jest wystarczająco duża, aby zapobiec rozpuszczaniu się polimeru w środowisku wodnym o kwaśnym odczynie. Dlatego tzw. jednorodna deacetylacja (obróbka alkaliczna, 0 °C) chityny umożliwia produkcję polimerów rozpuszczalnych w wodnych roztworach kwasu octowego ze stopniem deacetylacji na poziomie 28%. Wartość ta nigdy nie jest osiągana w przypadku niejednorodnej deacetylacji (obróbka alkaliczna w wysokiej temperaturze). Osiągnięcie stopnia deacetylacji na poziomie 49% zapewnia dobrą rozpuszczalność w wodzie. W ten sposób różne schematy deacetylacji w różnym stopniu wpływają na liczbę jednostek glukozaminy i modyfikują strukturę krystaliczną polimeru w stronę chityny. Ogólnie, oligomery chitozanu są rozpuszczalne w szerokim zakresie pH, od odczynu kwaśnego do zasadowego. Z kolei próbki chitozanu o wyższej masie cząsteczkowej są rozpuszczalne tylko w kwaśnym środowisku wodnym, nawet przy wysokim stopniu deacetylacji. Ten brak rozpuszczalności dla obojętnego i zasadowego odczynu utrudniał stosowanie chitozanu w obojętnych warunkach fizjologicznych (tj. pH 7,4). Z tego powodu zsyntetyzowano dużą liczbę pochodnych chitozanu o zwiększonej rozpuszczalności.

Kolejnym istotnym z punktu widzenia zastosowań praktycznych właściwości polimerów jest ich lepkość, ponieważ roztwory o wysokiej lepkości są trudniejsze do wykorzystania w praktyce. Ponadto wiskozymetria (badanie lepkości) służy określaniu (średniej) masy cząsteczkowej chitozanu.

Na potencjalne zastosowania chitozanu ma wpływ także struktura krystaliczna. Prowadzono badania mające na celu określenie jej roli, w tym sił między- lub wewnątrzcząsteczkowych na rozpuszczalność chitozanu. Przykładowo, zastosowanie substancji zakłócających wiązania wodorowe, takich jak chlorowodorek mocznika lub guanidyny, zmieniało rozpuszczalność chitozanu. Należy przy tym zwrócić uwagę, że w środowisku kwaśnym, ze względu na protonowanie grup aminowych, chitozan jest cząsteczką dodatnio naładowaną, dzięki czemu może wiązać się z substancjami o ładunku ujemnym, wykazywanym np. przez proste aniony, tłuszcze, lipidy czy białka. Ma też zdolność wiązania kationów poprzez wiązania chelatowe. Wychwytywanie metali ciężkich oraz barwników znajduje się też w zakresie cennych właściwości tego polimeru, co czyni go ekologicznym czynnikiem w procesie oczyszczania ścieków.

Ważną cechą chitozanu jest jego wysoka bioaktywność, a także sorpcyjność, przejawiająca się w pochłanianiu np. wilgoci. Właściwość ta jest też ceniona w kosmetyce, gdyż ten biopolimer znalazł zastosowanie w produkcji toników, kremów i maseczek. Poza tym zastosowanie



Fot 1. Komercyjnie dostępna chityna i produkt deacetylowania – chitozan.

eprasa.pl 7327c71da5

chitozanu w produktach opatrunkowych znacznie przyspiesza gojenie się ran, także tych trudno się gojących, co powoduje ich szybsze zabliźnianie się. Jest też stosowany w produkcji otoczek do leków.

Zarazem bardzo ważną praktycznie cechą chitozanu jest jego biodegradowalność, co czyni go polimerem łatwym do rozłożenia przez mikroorganizmy do produktów nie wpływających szkodliwie na środowisko, czyli jest nietoksyczny.

Zastosowania chityny i chitozanu

Praktyczne zastosowania chityny i chitozanu wynikają z ich szczególnych właściwości, które są następujące: mukoadhezyjne, przeciwzapalne, przeciwutleniające, antybakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwhiperglikemiczne, przeciwnowotworowe i skuteczne w gojeniu się ran, a zarazem: biodegradowalność, biokompatybilność, nietoksyczność oraz zdolność do tworzenia filmów i żeli. Agencja ds. Żywności i Leków (FDA) zatwierdziła chitozan jako dodatek do pasz w 1983 roku. Chitozan jest obecnie szeroko stosowany w żywności funkcjonalnej, ochronie środowiska i biotechnologii. Tabela 1 zestawia liczne zastosowania chitozanu.

W odniesieniu do podanego w tabeli zastosowania chitozanu i jego pochodnych do usuwania różnych zanieczyszczeń środowiska, warto dodać, że zanieczyszczenia

Tabela 1. Zastosowania chitozanu i jego pochodnych oraz różne możliwości wykorzystania.

	Zastosowanie /właściwość	Sposób działania
1.	antyoksydacyjny	właściwości przeciwutleniające wobec grup hydroksylowych, nadtlenkowych, wolnych rodników i DPPH
2.	czynnik antybakteryjny	dodatnio naładowane cząsteczki chitozanu oddziałują z ujemnie naładowaną błoną komórkową drobnoustrojów i mają tendencję do rozrywania błony komórkowej i w ten sposób chitozan wywiera swoje działanie przeciwdrobnoustrojowe
3.	przyjmowanie leków	dostarczanie różnych leków różnymi drogami wewnątrz organizmu, np. doustnie, donosowo
4.	technologia żywności	stosowany jako środek flokulujący i adsorbujący, a różne folie na bazie chitozanu są stosowane w powłokach spożywczych jako środek przeciwdrobnoustrojowy
5.	terapia genowa	dostarczanie różnych genów, które są wykorzystywane w terapii genowej, terapii nowotworowej i technologii siRNA
6.	bionanotechnologia	nanokapsułki/kompozyty grafitowe, chitynowe włókna węglika wolframu itp. są wykorzystywane w produkcji mikroukładów elektrochemicznych i sieci 3D.
7.	technologia regeneracyjna	stosowany w regeneracji kości, technologii regeneracji nerwów, technologii regeneracji rogówki, terapii regeneracji serca i technologii regeneracji skóry
8.	elektrolit	w postaci połączenia kwasu siarkowego i chitozanu
9.	oczyszczanie ścieków	dzięki koagulacyjnemu procesowi chitozanu, można go stosować do usuwania ścieków, takich jak zawiesiny stałe, z różnych zakładów przetwórczych, np. zakładów przetwórstwa serwatki, nabiału, drobiu i owoców morza.
10.	wytwarzanie papieru	produkcja filtrów papierowych, papieru wodoodpornego, opakowań biodegradowalnych,
11.	fotografia	stosowany jako środek utrwalający do fotografii kolorowej i wywoływania filmów kolorowych.
12.	przemysł drzewny	stosowany jako spoiwo, klej do drewna, środek grzybobójczy, środek poprawiający jakość drewna i środek konserwujący
13.	kosmetyki	ze względu na działanie grzybobójcze, zdolność pochłaniania promieni UV i biokompatybilność chitozan może być stosowany w różnych kosmetykach
14.	wzmacniacz wchłaniania	systemy na bazie hydrożelu superporowatego i inne kompleksy chitozanowe mogą zwiększać wchłanianie leków przez komórki Caco-2 i jelitowe
15.	rolnictwo	aktywność przeciwdrobnoustrojowa chitozanu uczyniła go użytecznym w hamowaniu różnych patogenów roślinnych. Powoduje on również wzrost stężenia auksyny i uwalniania mocznika w glebie, zdolności kiełkowania, długości i aktywności korzeni oraz wysokości siewek. U zwierząt produkt uboczny chitozanu może być stosowany jako suplement białkowy
16.	ochrona środowiska	stosowany w usuwaniu różnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych ze środowiska, a także metali ciężkich i szkodliwych pestycydów
17.	leczenie otyłości	w leczeniu otyłości wykorzystuje się jego właściwości obniżające poziom cholesterolu i LDL.
18.	wzmacniacz przenikania	chitozan i jego pochodne mogą zwiększać przenikanie komórek nabłonka jelit, nosa i policzków, dlatego też mogą być stosowane w systemie dostarczania leków jako środek zwiększający przenikanie
19.	badania katalizatorów	stosowany w przemianach chemicznych i biochemicznych w fazie ciekłej
20.	immunoterapia	chitozan posiada zdolność aktywowania odporności humoralnej, układu dopełniacza i komórek CD4+
21.	produkcja energii	ze względu na zdolność do zapewniania przewodnictwa jonowego w roztworze kwasu octowego, chitozan może być stosowany w produkcji baterii stałych
22.	immobilizacja komórek	komórki E. coli mogą być immobilizowane z użyciem kuleczek chitozanowych

eprasa.pl 7327c71da9

te mogą być zarówno nieorganiczne, jak i organiczne. Na przykład, zanieczyszczenia azotanowe można wyeliminować za pomocą glikolu polietylenowego (PEG)-chitozanu i alkoholu poliwinylowego (PVA)-chitozanu, fosforany można usunąć za pomocą chitozanu, na którym unieruchomiony jest Cu(II). Ponadto, barwniki powodujące zanieczyszczenia, takie jak błękit metylenowy również można usunąć za pomocą chitozanu. Pestycydy, takie jak glifosat, można wyeliminować ze środowiska za pomocą kompleksu chitozanowo-alginianowego. Ponownie badania potwierdziły, że chitozan ma zdolność usuwania jonów metali ciężkich ze środowiska.

Szczególne znaczenie mają istotne aktywności chitozanu, zaobserwowane przeciwko różnym typom bakterii, takim jak *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Lactobacillus plantarum*, *Bacillus megaterium*, *Lactobacillus bulgaricus*, *Salmonella typhimurium*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas fluorescens*, *Vibrio parahaemolyticus*. Mechanizmy działania przeciwdrobnoustrojowego chitozanu i chityny są nadal w większości nieznane. Jedno z najbardziej akceptowanych założeń opisuje, że odpowiedzialna za działanie przeciwdrobnoustrojowe chitozanu jest dodatnio naładowana grupa aminowa, która oddziałuje z ujemnie naładowaną błoną komórkową drobnoustrojów. Ta interakcja powoduje wypływ różnych białek i innych składników komórkowych drobnoustrojów. Przeciwdrobnoustrojowe działanie chitozanu jest przy tym uzależnione od pH i jego masy cząsteczkowej.

Zaobserwowano przeciwgrzybicze działanie chitozanu na grzyby *Botrytis cinerea* (gronowiec szary), *Piricularia oryzae*, *Fusarium oxysporum*, *Trichophyton equinum* i wiele innych. Mechanizmy działania są różnorodne, np. chitozan hamuje syntezę białek *Saccharomyces cerevisiae* (drożdże) oraz wpływa na wewnątrzkomórkowe ultrastruktury i integralność błony *Candida albicans* (bielnik biały z rodzaju drożdżaków), hamując w ten sposób rozwój obu grzybów.

W Tabeli 2 zestawiono chitozan w postaci różnych substancji czynnych oraz moc ich aktywności w inhibicji różnych szczepów bakterii. Zwróćmy uwagę, że chitozan wykorzystywany jest w różnych postaciach – gąbek chitozanowych, kapsułek (zawierających mikro- i nanocząstki) czy też opatrunków chitozanowych (w zależności od rodzaju rany) oraz w różnych formach chemicznych: jako chlorowodorek, karboksymetylochitozan czy też jako chitooligosacharydy.

Ponadto naukowcy potwierdzili, że chitozan może być skutecznie stosowany w leczeniu pacjentów otyłych, poprzez jego działanie na komórki 3T3-L1. Linię komórkową 3T3-L1 przekształcono w adipocyty (komórki tkanki tłuszczowej) i poddano działaniu chitozanu. To leczenie zmniejszyło aktywność akumulacji lipidów przez adipocyty i obniżyło ekspresję białek markerowych adipogennych, takich jak leptyna, rezystyna i inne. Chitozan pośredniczył zatem w działaniu przeciwotyłościowym poprzez zakłócanie różnicowania adipocytów i hamowanie czynników transkrypcyjnych i genów adipogennych. Chitozan ma również zdolność obniżania poziomu cholesterolu i lipoprotein o niskiej gęstości (LDL), co pomaga w leczeniu otyłości.

Chitozan ma też zastosowanie do leczenia zmian skórnych, włączając obrażenia spowodowane działaniem termicznym, jakim są różne oparzenia. Skóra jest największym i jednym z najbardziej złożonych narządów ciała.

Tabela 2. Aktywność przeciwgrzybicza i przeciwdrobnoustrojowa chitozanu i jego różnych pochodnych

Substancja czynna	Cel – bakterie	Inhibicja
chitozan	*Aeromonas hydrophila* *Edwardsiella ictaluri* *Flavobacterium columnare* *Candida albicans* *bakterie Gram-dodatnie (takie jak: Bacillus cereus, S. aureus, Bacillus megaterium, Lactobacillus plantarum, Listeria monocytogenes, Lactobacillus brevis, Lactobacillus bulgaricus)* *bakterie Gram-ujemne (takie jak: Salmonella typhimurium, E. coli, Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas fluorescens, Vibrio parahaemolyticus, Enterobacter aerogenes, Vibrio cholerae)*	zupełna 0.4% (E I, F C) 0.8% (A. H) silna i trwała
chlorowodorek chitozanu karboksymetylochitozan chitooligosacharydy	*Candida krusei, C. albicans, C. glabrata*	
Opatrunek na rany z chitozanu	*P. aeruginosa, B. cereus, L. monocytogenes*	leczenie ran ze względu na ich antybakteryjny charakter, zdolność do przyspieszania obkurczania się rany i gojenia, hemostatyczne i przeciwbólowe
Gąbki chitozanowe	*S. aureus, E. coli, Vibrio cholerae, Salmonella choleraesuis (pałeczka paraduru),*	silna
Mikrocząstki i nanocząstki chitozanu	*Streptococcus uberis, Klebsiella pneumoniae, Staphylococcus aureus, Vibrio cholerae, Salmonella choleraesuis S. typhimurium*	silna

eprasa.pl/327c71da9

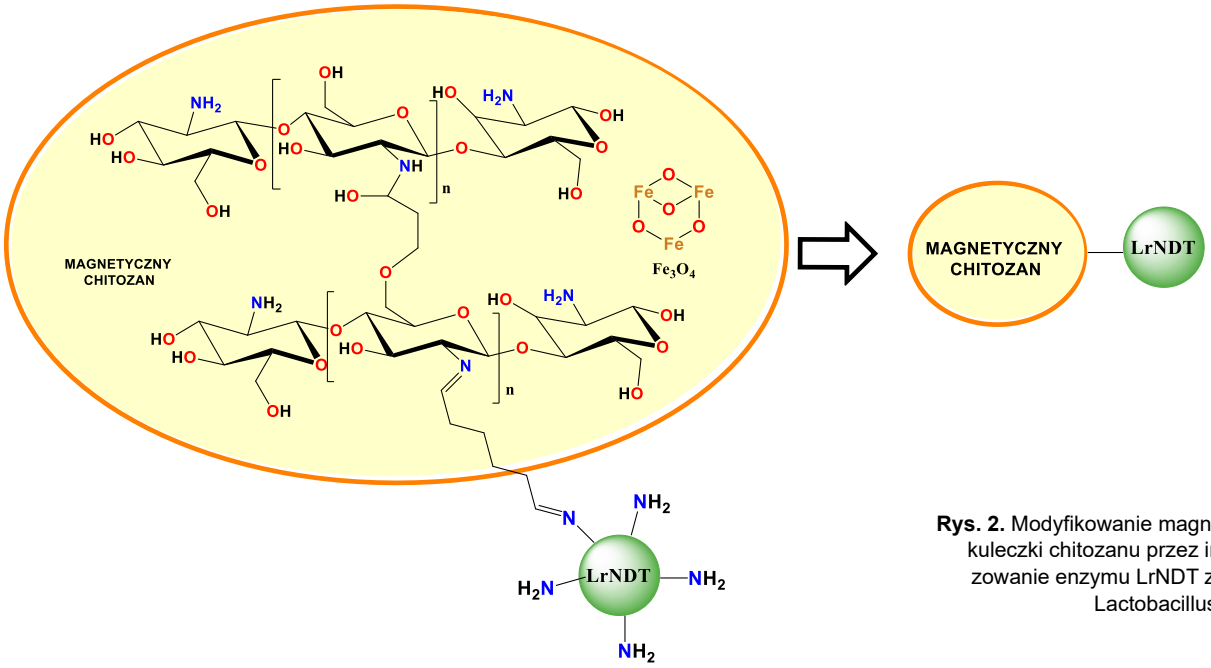
Ponieważ jest stale narażona na działanie środowiska zewnętrznego, istnieje wysokie ryzyko uszkodzenia skóry przez szkodliwe czynniki zewnętrzne, takie jak urazy, zranienia, a zwłaszcza pożar. W przypadku oparzenia dochodzi do poważnych zaburzeń homeostazy biocząsteczek i architektury tkanek. Ciągła produkcja płynu i atak patogenów sprawiają, że proces gojenia się ran jest bardzo trudny. Tradycyjnie, w leczeniu poparzonych, rannych miejsc przeprowadza się przeszczepy autologiczne.

Jednak ze względu na ograniczoną ilość skóry, która może zostać wszczepiona ze źródła autologicznego, prowadzone są badania nad nowymi, biologicznymi związkami, które mogłyby zostać wykorzystane do implantacji. Technologia chitozanu może mieć znaczący wpływ na tę dziedzinę. Niedawno opracowano rusztowanie chitozanowe ozdobione nanocząstkami srebra, które może być skutecznie stosowane w terapiach gojenia ran i regeneracji tkanek. Takie technologie pomogą w leczeniu ran spowodowanych oparzeniami w niedalekiej przyszłości.

Chitozan w dostarczaniu leków

Obecnie w przemyśle farmaceutycznym potrzebne są substancje, które wspomagają i ułatwiają dostarczanie leku do ustroju i zarazem są możliwie nieinwazyjne dla pacjenta. Od czasu wprowadzenia pierwszych polimerów stosowanych do wprowadzania leków, stwierdzono, iż chitozan wykazuje lepsze właściwości biologiczne i fizykochemiczne w szerokiej gamie zastosowań biomedycznych i przemysłowych w porównaniu z innymi polimerami stosowanymi w takich celach. Główną cechą tego biopolimeru jest jego wspomniany możliwy charakter kationowy ze względu na protonowane grupy aminowe. Te grupy aminowe są również odpowiedzialne za takie właściwości, jak kontrolowane uwalnianie leku, mukoadhezję, żelowanie *in situ*, transfekcję, zwiększenie przepuszczalności i właściwości hamujące pompę wypływową. Ponadto zainteresowanie tym biomateriałem ze względu na jego biomedyczne zastosowanie w ośrodkowym układzie nerwowym (OUN) wzrosło ze względu na jego zdolność do przekraczania bariery krew-mózg (BBB – *Blood-Brain Barrier*). Trzeba podkreślić, że chitozan charakteryzuje się doskonałą zdolnością do kontrolowanego uwalniania leku. W przypadku leku o przedłużonym uwalnianiu, proces uwalniania leku jest z góry określony i trwa przez określony czas. Co więcej, proces ten zachodzi poprzez prosty proces rozpuszczania i transportu leku, czyli dyfuzję, lub poprzez układ osmotyczny, który jest kontrolowany przez błonę i często stwarza przeszkody, takie jak interakcje jonowe. Leki kationowe mogą zapewnić kontrolowane uwalnianie dzięki anionowym polimerowym substancjom pomocniczym, takim jak poliakrylany, karboksymetyloceluloza sodowa lub alginian.

Wspomniane wcześniej właściwości mukoadhezyjne, wynikające z kationowego charakteru chitozanu, działają w specyficzny sposób. Warstwa śluzowo-żelowa zawiera kwas sialowy i kwas sulfonowy, co powoduje, że wykazuje strukturę anionową. Kationowe, pierwszorzędowe grupy aminowe chitozanu oddziałują z anionową warstwą żelu, co pozwala na uzyskanie mukoadhezji, która jest zjawiskiem przywierania materiału do powierzchni błony śluzowej. Oznacza to, że substancja, np. lek, „przykleja się” do śluzówki (błony wyścielającej wnętrze jamy ciała. Dzięki tym wyjątkowym właściwościom chitozanu, leki mogą być podawane pozajelitowo oraz różnymi drogami nieinwazyjnymi, takimi jak droga doustna, donosowa i do błony śluzowej oka, a także do błony śluzowej pęcherza moczowego, za pomocą nanocząstek chitozanu. Nano-



Rys. 2. Modyfikowanie magnetycznej kuleczki chitozanu przez immobilizowanie enzymu LrNDT z bakterii Lactobacillus reuteri.

eprasa.pl 7327c71da9

cząstki te można wytwarzać kilkoma metodami, w tym metodą żelowania jonotropowego, metodą mikroemulsji oraz metodą kompleksu polielektrolitowego.

Chitozan wykazuje również inne doskonałe właściwości, takie jak właściwości żelujące *in situ* i hamujące pompę wypływową dzięki kationowemu charakterowi. Ten proces, realizowany za pomocą nanocząstek, jest obiecującą technologią w różnych zastosowaniach farmaceutycznych, takich jak inżynieria tkankowa, nośniki leków o kontrolowanym uwalnianiu oraz doustne systemy podawania leków.

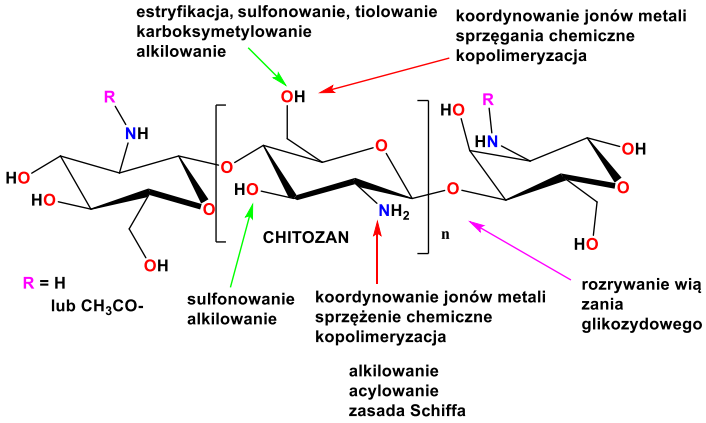
Początkowo to sól chitozanu (chlorowodorek chitozanu) została zatwierdzona w 2002 r. przez Farmakopeę. Chitozan po raz pierwszy wprowadzono jako substancję pomocniczą do Farmakopei Europejskiej wersja 6.0 i 29 edycji Farmakopei Stanów Zjednoczonych (USP) 34-NF prawie dziesięć lat później. Monografie te zawierają testy i ustanawiają limity, których należy przestrzegać, gdy polimer jest stosowany jako farmaceutyczna substancja pomocnicza. Wzrost liczby publikacji dotyczących zastosowania tego polimeru w dostarczaniu leków przedstawia silny wzrost zapotrzebowania na ten związek od 2002 r., który utrzymuje się do dziś. Ciekawe, lecz zarazem już bardziej złożone modyfikacje chitozanu polegają np. na przekształcaniu go w mikro- czy nanokapsułki, które to następnie są wykorzystywane w określonych celach.

Chitozan w biokatalizie

Zastosowanie unieruchomionych enzymów do katalizowania chemo-, regio- i/lub stereoselektywnych reakcji chemicznych jest bardzo użyteczną i dobrze znaną techniką. W tym sensie stosowanie chitozanu do unieruchamiania enzymów albo jako nośnika do wiązania kowalencyjnego, albo jako narzędzia kapsułkującego, jest dobrze udokumentowane. Przykładowo, opisano także produkcję enancjomerycznej *D*-p-hydroksyfenyloglicyny (D-p-HPG) przy użyciu wieloenzymatycznego systemu zawierającego m. in. D-hydantoinazę, kapsułkowane w materiałach na bazie chitozanu.

Przy zastosowaniu mikro- czy nawet nanokapsułek z chitozanu z wprowadzonymi do wewnątrz odpowiednimi enzymami można ‘sterować’ zachodzącą reakcją, która prowadzi do uzyskania pożądanego produktu stanowiącego substrat w kolejnych reakcjach. *D*-p-hydroksyfenyloglicyna stanowi substrat do otrzymywania: amoksycyliny, cefprozylu, cefadroksylu czy cefoperazonu – kilku bardzo istotnych antybiotyków. Amoksycylina jest antybiotykiem beta-laktamowym z grupy penicilin. Cefprozyl to antybiotyk beta-laktamowy z grupy cefalosporyn II generacji, wykazuje działanie bakteriobójcze z grupy penicilin. Cefadroksyl jest antybiotykiem o szerokim spektrum działania bakteriobójczego i zarazem półsyntetyczną cefalosporyną I generacji. Natomiast cefoperazon jest antybiotykiem cefalosporynowym trzeciej generacji.

Poza tym D-p-HPG jest stosowana także do wytwarzania leków przeciwnowotworowych.

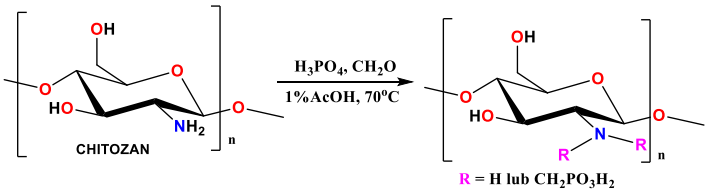


Rys. 3. Schematyczne przedstawienie możliwych reakcji z udziałem cząsteczek chitozanu.

Chemiczne modyfikacje chitozanu

Tak, jak zostało to już zasygnalizowane, chitozan mający w swojej budowie zarówno grupy hydroksylowe, jak i aminowe, a także możliwość skracania łańcucha polimerowego w odpowiednio przeprowadzonych reakcjach chemicznych, można poddawać różnorodnym chemicznym modyfikacjom. Schematycznie, w bardzo dużym uproszczeniu zostało to przedstawione na Rys. 3.

Przykładową pochodną chitozanu modyfikowaną na grupie aminowej przedstawiono na Schemacie 4. Literą R zaznaczono wprowadzany podstawnik $-CH_2PO_3H_2$, czyli nawet w tak pozornie prostej reakcji może dojść do wymiany jednego lub obu atomów wodoru na grupie aminowej. Mając jeszcze na uwadze fakt, że jest to polimer, może mieć miejsce wiele kombinacji podstawienia na innych grupach w kolejnych fragmentach polimeru.



Schemat 4. Podstawienie grupy aminowej – synteza fosforylowanego chitozanu.

Podsumowanie

Chitozan to związek biologiczny – naturalny polimer, który można wytworzyć z chityny. Przetwarzanie chityny z pancerzyków krabów w chitozan to efektywny sposób wykorzystania odpadów morskich. Jest naturalnie biodegradowalny, przyjazny dla środowiska, biokompatybilny i nietoksyczny, co czyni go substancją znajdującą się w zakresie zainteresowania różnych gałęzi przemysłu jak i w medycynie. Chityna może być deacetylowana w różnym stopniu w celu wytworzenia chitozanu. Zarówno metody chemiczne, jak i biologiczne mogą prowadzić do produkcji chityny, z której następnie otrzymywany jest chi-

epresa.pl 7327c71da9

tozan. Jest on biopolimerem szczególnym, gdyż istnieje niewiele związków, które mają tak wiele korzystnych cech, i które można tak wszechstronnie modyfikować otrzymując też związki o pożytecznych i praktycznych parametrach. Chitozan ma silne właściwości przeciwdrobnoustrojowe, co czyni go przydatnym jako środek przeciwdrobnoustrojowy w żywności, rolnictwie i leczeniu medycznym. Chitozan może znacząco poprawić technologię regeneracyjną, na przykład rogówki, skóry, serca itp. Ponadto chitozan może być stosowany w leczeniu otyłości, terapii immunologicznej, terapii genowej i nowotworowej oraz w różnych innych dziedzinach, takich jak rolnictwo, ochrona środowiska, przemysł drzewny, kosmetyki, produkcja energii itp.

Chitozan znajduje już zastosowania w nanotechnologii, która jest również rozwijającą się dziedziną. Co roku otrzymywane są kolejne pochodne chitozanu znajdujące coraz to nowsze zastosowania. Badania nad chitozanem i jego pochodnymi sprawią, że w przyszłości związki te staną się substancjami o wielu zastosowaniach i możliwościach. Dynamiczny rozwój biotechnologii i inżynierii materiałowej zapowiada dalsze rozszerzanie zastosowań tego biopolimeru w przyszłości.

Eksperyment. Otrzymywanie chitozanu z chityny

Poniżej opisany eksperyment można zrealizować podczas działań w ramach ‘kółka chemicznego’, gdyż wymaga dłuższego czasu pracy laboratoryjnej (co najmniej 5 godzin). W pierwszym etapie należy przygotować niezbędne odczynniki i potrzebne do eksperymentu szkło i pozostałą aparaturę.

Odczynniki:

- 1 g chityny
- wodorotlenek sodu
- woda destylowana

Sprzęt i szkło:

- zlewka
- lejek z sączkiem bibułowym
- kolba okrągłodenna poj. 100 ml lub 250 ml
- chłodnica + węże
- czasza grzejna
- mieszadło magnetyczne + mieszadełko

Foto - Dreamstime

Wykonanie:

1 g chityny zalać wodą na godzinę, po tym czasie odsączyć. Przygotować 50 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 50%, poprzez odważenie 2,5 g stałego wodorotlenku sodu, umieszczenie go w zlewce i następnie dodanie odpowiedniej ilości wody. Przesączony chitozan ilościowo przenieść do kolby okrągłodennej i dodać mieszadełko magnetyczne. Następnie do tej samej kolby okrągłodennej wprowadzić przygotowane wcześniej 50 ml 50% roztworu NaOH. Sprawdzić szczelność połączeń szklanych i po tym roztwór doprowadzić do wrzenia (100°C), stosując łaźnię wodną lub z olejem silikonowym. Ogrzewać pod chłodnicą w temperaturze wrzenia przez 3-4 godziny. Przez cały ten czas mieszać magnetycznie. Następnie usunąć kolbę z łaźni, wyjąć mieszadełko. Przesączyć i przemyć wodą do obojętnego odczynu przesączu. Po takiej obróbce stopień deacetylacji osiąga ponad 80%UWAGA!!! W związku z użyciem wodnego roztworu wodorotlenku sodu należy zwrócić uwagę na szlify w szkle laboratoryjnym celem uniknięcia ich sklejenia.

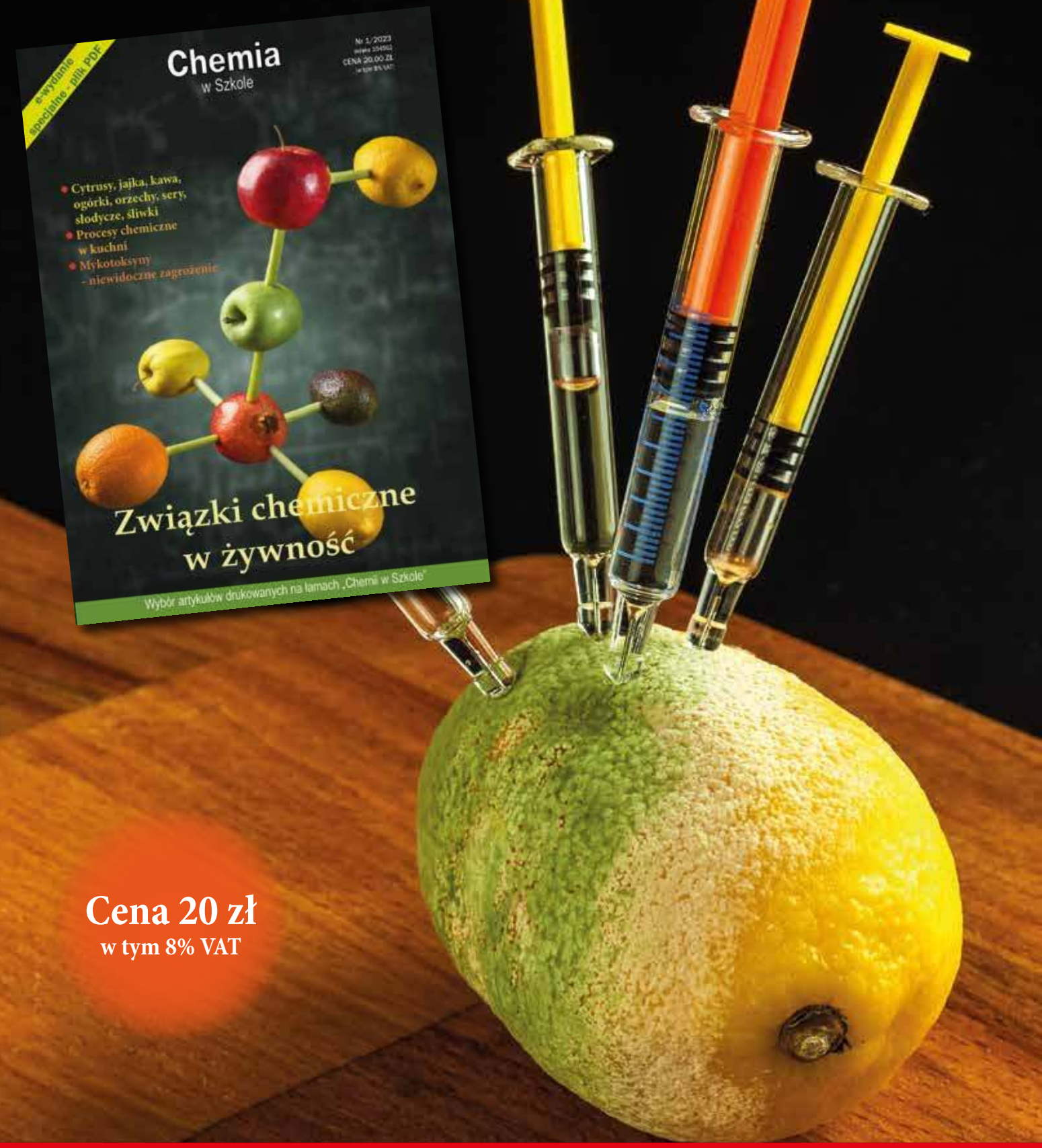
Literatura:

[1] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71853
[2] Riyan Al Islam Reshad, Tawfiq Alam Jishan, Nafisa Nusrat Chowdhury, Chitosan and its Broad Applications: A Brief Review. Journal of clinical and experimental investigations. 2021, 12, 1-15.
[3] I.A. Sogias, V.V. Khutoryanskiy, A.C. Williams, Exploring the factors affecting the solubility of chitosan in water. Macromol. Chem. Phys. 2010, 211, 426–433.
[4] C.L. Ke, F.S. Deng, C.Y. Chuang, C.H. Lin, Antimicrobial actions and applications of Chitosan. Polymers 2021, 13, 904.
[5] E. Amirani, J. Hallajzadeh, Z. Asemi, M.A. Mansournia, B. Yousefi, Effects of chitosan and oligochitosans on the phosphatidylinositol 3-kinase-AKT pathway in cancer therapy. Int. J. Biol. Macromol. 2020, 164, 456–467.
[6] Chitosan Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Pharmaceutical & Biomedical, Water Treatment, Cosmetics, Food & Beverage), By Region (APAC, North America, Europe, MEA), and Segment Forecasts, 2020–2027); Report ID: 978-1-68038-798-8; Grand View Research: San Francisco, CA, USA, 2020.
[7] P.Y. Shih, Y.T. Liao, Y.K. Tseng, F.S. Deng, C.H. Lin, A potential antifungal effect of chitosan against candida albicansis mediated via the inhibition of SAGA complex component expression and the subsequent alteration of cell surface integrity. Front. Microbiol. 2019, 10, 602.
[8] Y. Jiang, C. Fu, S. Wu, G. Liu, J. Guo, Z. Su, Determination of the deacetylation degree of chitooligosaccharides. Mar. Drugs 2017, 15, 332.
[9] T.M.M. Ways, W.M. Lau,. V.V. Khutoryanskiy. Chitosan and its derivatives for application in mucoadhesive drug delivery systems. Polymers 2018, 10, 267.
[10] F. Avelelas, A. Horta, L.F.V. Pinto, S.C. Marques, P.M. Nunes, R. Pedrosa, S.M. Leandro, Antifungal and antioxidant properties of chitosan polymers obtained from nontraditional Polybius henslowii sources. Mar. Drugs 2019, 17, 239.
[11] Y.W. Cho, J. Jang, C.R. Park, S.W. Ko, Preparation and solubility in acid and water of partially deacetylated chitins. Biomacromolecules 2000, 1, 609–614.
[12] W.A. Sarhan, H.M.E. Azzazy, I.M. El-Sherbiny, Honey/Chitosan Nanofiber Wound Dressing Enriched with Allium sativum and Cleome droserifolia: Enhanced Antimicrobial and Wound Healing Activity. ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 6379–6390.
[13] K.B. Mukhtar Ahmed, M.M.A. Khan, H. Siddiqui, A. Jahan, Chitosan and its oligosaccharides, a promising option for sustainable crop production- a review. Carbohydr. Polym. 2020, 227.
[14] A.A. Hamed, I.A. Abdelhamid, G.R. Saad,; N.A. Elkady,; M.Z. Elsabee. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties. Int. J. Biol. Macromol. 2020, 153, 492–501.
[15] S. Pu, Li, J.; Sun, L.; Zhong, L.; Ma, Q. An in vitro comparison of the antioxidant activities of chitosan and green synthesized gold nanoparticles. Carbohydr. Polym. 2019, 211, 161–172.
[16] Guo, Y.; Yan, H. Preparation and characterization of heparin-stabilized gold nanoparticles. J. Carbohydr. Chem. 2008, 27, 309–319.
[17] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science, 2006, 31, 7, 603–632.
[18] M. E. I. Badawy, E. I. Rabea, A biopolymer chitosan and its derivatives... International Journal of Carbohydrate Chemistry, 2011.
[19] M. Kong, X. G. Chen, Antimicrobial and antioxidant activities... International Journal of Food Microbiology, 2015, 144, 1, 51–63.

eprasa.pl 73276710a9

Związki chemiczne w żywności

WERSJA CYFROWA – PLIK PDF



Cena 20 zł
w tym 8% VAT

Szczegóły i formularz zamówienia są na stronie www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

Wydanie specjalne
wersja elektroniczna

Plik PDF
20 zł
(w tym 8% VAT)

- **Magnez, miedź, cynk** – rola w organizmach żywych
- **Żelazo** i jego kuzyni
- **Lantanowce i aktynowce** – pokrewne pierwiastki?
- **Lit** – najlżejszy metal
- **Cyna i ołów** – znaczenie i 15 doświadczeń

Szczegóły i formularz zamówienia – www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

Foto – Dreamstime

Rola miedzi w żywych organizmach

W kursie chemii prezentowanym w szkole niezbyt wiele uwagi poświęca się pierwiastkowi jakim jest miedź, która najczęściej omawiana jest w części chemii nieorganicznej bądź przy okazji elektrochemii, dzięki czemu wszyscy wiedzą, że miedź jest metalem półszlachetnym, nie reagującym z kwasami tlenowymi z wyparciem wodoru.

Joanna Kurek

Najbardziej znanym związkiem tego pierwiastka, pojawiającym się w wielu istotnych reakcjach jest siarczan(VI) miedzi(II), występujący w postaci pięciowodnego hydratu, odznaczającego się pięknym modrakowym zabarwieniem i kryształami o bardzo regularnych kształtach (Rysunek 1).

Zdawać by się mogło, że miedź nie jest w żaden sposób powiązana w chemią organiczną. Poza tym, że jest swoistym 'wskaźnikiem' w postaci wodorotlenku miedzi(II) w reakcjach barwnych służących do identyfikacji czy odróżnienia poszczególnych związków organicznych: alkoholi monohydroksylowych od polihydroksylowych, w próbie Trommera z aldehydami, czy do wykrywania wiązania peptydowego.

Znaczenie miedzi dla organizmu człowieka

Jednak nic bardziej mylnego, gdyż jony miedzi odgrywają bowiem kluczową rolę w wielu procesach biochemicznych zachodzących w naszych organizmach, organizmach zwierzęcych, w tym nawet bezkręgowców, mięczaków, głowonogów, pajęczaków, a także w roślinach. Wraz z cynkiem i żelazem stanowi trzy pierwiastki śladowe niezbędne dla właściwego działania organizmu. W organizmie miedź występuje na dwóch stopniach utlenienia: Cu^{+} i Cu^{2+} i dzięki właściwościom oksydoredukcyjnym jest kofaktorem wielu enzymów, uczestniczących w procesach komórkowych, takich jak: przewodnictwo nerwowe, dojrzewanie tkanek, oddychanie, obrona przed stresem oksydacyjnym i metabolizm żelaza. W obecności miedzi jako kofaktora enzymu – oksydazy lizylowej, tworzony jest kolagen i elastyna, czyli składniki decydujące o jędrności i elastyczności skóry. Tkanka mięśniowa i łączna serca zawierają elastynę i kolagen. W konsekwencji jony miedzi są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania całego organizmu: mózgu, układu nerwowego i układu sercowo-naczyniowego, utrzymania w prawidłowej struktury tkanki łącznej i skóry, prawidłowego stanu kości, układu odpornościowego, właściwego gojenia się ran.

W szczególności miedź stymuluje właściwą elastyczność naczyń krwionośnych, które to są otoczone i chronione tkanką łączną, co warunkuje utrzymanie prawidłowego ciśnienia krwi. Należy wskazać, że rów-

eprasa.pl 7327c71da9

nież aorta, będąca główną tętnicą wychodzącą z serca, nie jest w pełni sprawna, jeśli elastyczność jej ścian jest osłabiona.W związku z tym, że miedź jest niezbędna do utrzymania prawidłowego napięcia mięśni, to jej obecność w organizmie bezpośrednio wpływa też na mięsień jakim jest serce. Miedź wspomaga też prawidłową strukturę i funkcjonowanie krwinek w krwioobiegu, a także wzrost nowych naczyń krwionośnych.

Niezbędność miedzi dla prawidłowego działania układu odpornościowego polega na tym, że z jej udziałem powstają komórki układu odpornościowego, czyli białe krwinki. Zatem właściwy poziom miedzi w organizmie warunkuje odpowiednią liczbę białych krwinek – leukocytów we krwi, a także fagocytów, które otaczają i niszczą mikroorganizmy znajdujące się w ustroju. Efektem niedoboru miedzi może być zatem osłabienie odporności układu odpornościowego organizmu poprzez obniżenie ilości białych krwinek.

Także rozwijający się mózg – w okresie płodowym, w dalszym okresie wzrostu i następnie przez całe życie korzysta z antyoksydacyjnych właściwości miedzi. Jest ona potrzebna do wytworzenia mieliny, będącej otoczką włókien nerwowych i utrzymania jej dobrego stanu, co zapewnia prawidłowe przenoszenie impulsów nerwowych i efektywną komunikację między komórkami nerwowymi, czyli wykazuje wpływ na ośrodkowy układ nerwowy. Ten cenny pierwiastek uczestniczy także w syntezie neuroprzekaźników, które są związkami chemicznymi umożliwiającymi komunikację między komórkami nerwowymi oraz przesyłanie impulsów nerwowych wzdłuż nerwów.

Miedź jest niezbędna w procesie utleniania żelaza prowadzącego do wytworzenia związków żelaza(III), a poza tym ułatwia transport żelaza w całym organizmie. W przypadku niedoboru miedzi może dojść w organizmie do anemii.

Miedź ze względu na uczestniczenie w procesie tworzenia kolagenu, poza wspomnianą już skórą, ma też szalenie ważny wpływ na stan układu kostnego na wszystkich etapach tworzenia, zdrowia oraz procesu zrastania się kości, w tym procesie uczestniczą enzymy zawierające miedź jako kofaktor. To właśnie przede wszystkim kolagen decyduje o sztywności i wytrzymałości mechanicznej kości, więc w przypadkach niedoboru miedzi można być narażonym na złamania kości, nieprawidłowości w ich budowie, a także osteoporozę.

Miedź pełni też istotne wielokierunkowe funkcje w procesie spermatogenezy – choć jest toksyczna dla samych plemników, to jednak steruje kluczowymi reakcjami w toku ich powstawania. Zarówno nadmiar jak i niedobór tego pierwiastka w organizmie wywołuje zaburzenie procesu wytwarzania gamet oraz obniża płodność. Zmiany te zachodzą na poziomie plemników, gonad męskich, czy wytwarzaniu męskich hormonów płciowych, a także gospodarki innymi mikroelementami, takimi jak cynk czy żelazo.

Rysunek 1. Kryształy hydratu siarczanu(VI) miedzi(II).

eprasa.pl 7327c71da9

Zatem w organizmie musi być utrzymany optymalny poziom wewnątrzkomórkowych jonów miedzi. W przypadku niedoboru jonów miedzi może nawet dojść do utraty funkcji enzymów, takich jak: oksydazy cytochromu c, oksydazy lizylowej, b-hydroksylazy dopaminy, dysmutazy ponadtlenkowej.

Biochemiczne przemiany miedzi

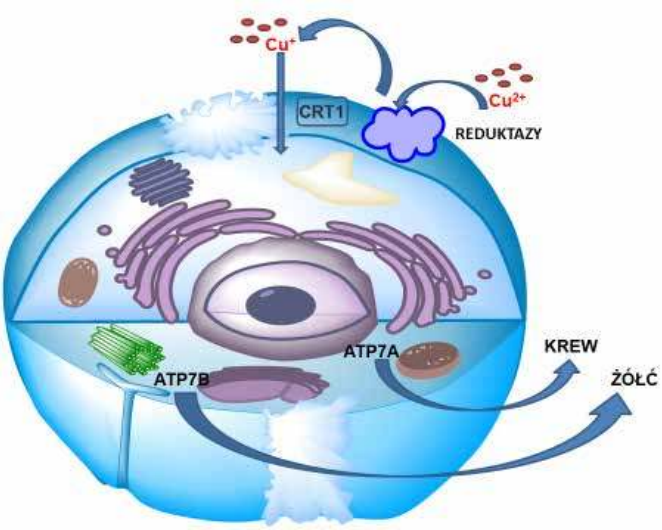
Na poziomie komórkowym miedź znajdująca się w enzymie wewnątrz mitochondriów współdziała przy uwalnianiu energii komórkowej (ATP), a poprzez zdolność neutralizowania wolnych rodników chroni zdrowe komórki organizmu. W przypadku niedoboru miedzi brak ochrony na tym poziomie może prowadzić do chorób nowotworowych i chorób serca. Transport miedzi w obrębie komórki prezentuje Rysunek 2.

Poszczególne etapy transportu miedzi na poziomie komórkowym polegają na redukcji jonów miedzi Cu^{2+} do jonów miedzi Cu^{+} pod wpływem enzymów reduktaz. Następnie tak zredukowane jony pobierane są przez komórkę za pomocą transportera błonowego, czyli białkaCRT1. Jony miedzi w cytoplazmie wiązane są przez cząsteczki metaloproteiny (MT) lub białka opiekuńczego (COX17, CCS albo ATOX1) i w takim połączeniu transportowane do różnych organelli komórkowych, jak na przykład mitochondrium czy aparatu Golgiego. W przypadku połączenia z białkiem ATOX1 kationy miedzi przemieszczane są do aparatu Golgiego, w którym przyłączane są przez białka ATP7A i ATP7B. Białka te pośredniczą w procesie przyłączania kationów miedzi do cząsteczek apoenzymów. Wszelkie nadmiary jonów miedzi usuwane są z komórki w procesie egzocytozy za pośrednictwem białka ATP7A albo w komórkach wątroby wydzielane do żółci z udziałem białka ATP7B.

Metaloproteiny i metaloenzymy

Metaloproteinami określa się białka pełniące różnorodne funkcje biologiczne, jednak do tego celu są im niezbędne jony metali, najczęściej są to: żelazo, magnez, miedź, mangan, cynk czy wapń, które to związane są bezpośrednio i specyficznie z odpowiednim białkiem lub tak zwaną grupą prostetyczną, co ma miejsce w przypadku hemoprotein albo wymagają obecności jonów metali w środowisku, czego przykładem są np. dwie ATPazy: plazmatyczna i błonowa, potrzebujące w roztworze jonów sodu, potasu, magnezu.

Mataloproteiny pełnią zasadniczo trzy funkcje: 1. transportują tlen (hemocyjaniny), 2. biorą udział w procesie przenoszenia elektronów (plastocyjanina) i 3. w reakcjach utlenienia (oksydazy). Przykładem są jony miedzi w strukturze hemocyjaniny. U bezkręgowców błękitna hemocyjanina umożliwiająca transport tlenu w ustroju. Miedź występuje także w metaloproteinach roślinnych, takich jak plastocyjanina, która uczestniczy w transporcie elektronów w fazie świetlnej fotosyntezy.



Rysunek 2. Schemat transportu miedzi w obrębie komórki.

Z kolei metaloenzymy stanowią podgrupę metaloprotein, wykazujących specyficzne właściwości katalityczne, a w ich centrach aktywnych zlokalizowane są jony metalu np. miedzi, cynku, żelaza czy molibdenu, które są koordynowane przez ligandy: grupy tiolowe cysteiny, grupy karboksylowe kwasu asparaginowego i glutaminowego, imidazolowe histydyny, albo grupy boczne aminokwasów jak choćby fenolową tyrozyny. Dotychczas poznano kilkanaście metaloenzymów, w których części jony miedzi mogą współistnieć z jonami innych metali.

Szacuje się, że 96% Cu zawartej jest w krwi ssaków występuje w postaci niebieskiego białka ceruloplazminy, które wykazuje działanie antyoksydacyjne. Ceruloplazmina syntetyzowana jest przez hepatocyty wątroby. W wątrobie enzymy ATPazy typu P (ATPazy 7B) są niezbędne do włączenia miedzi do apo-ceruloplazminy. Ceruloplazmina jest następnie uwalniana do krwioobiegu w celu transportu do właściwych miejsc i dopełnienia swoich funkcji w innych procesach metabolicznych, w tym w metabolizmie żelaza. Roztwór ceruloplazminy jest niebieski, a nadmiar w surowicy może nadać surowicy zielonkawy odcień. Każda cząsteczka ceruloplazminy może zawierać od 6 do 8 jonów miedzi.

Jeden z enzymów, dla których działania obecność jonów miedzi jest niezbędna, to oksydaza cytochromu c. Występuje ona w mitochondriach pełniąc krytyczną rolę w produkcji energii w komórce. Miedź warunkuje również działanie oksydazy lizynowej, która to jest niezbędnym enzymem do prawidłowego formowania się tkanki łącznej, kości oraz naczyń krwionośnych. Miedź znajduje się także w centrum aktywnym tyrozynazy – enzymu warunkującego prawidłową syntezę melaniny, która jest odpowiedzialna za kolor włosów, oczu i skóry, a jednocześnie zapewnia ochronę przed promieniowaniem ultrafioletowym, więc jednocześnie niedobór miedzi może prowadzić do zmian zwyrodnieniowych skóry i jej odbarwienia.

cprasa.pl 7327c71da9

W organizmie rodniki nadtlenkowe i nadtlenek wodoru są ubocznymi produktami metabolizmu tlenu i mają potencjalnie szkodliwe działanie na komórki. Mechanizm ochrony ludzkiego organizmu przed wolnym rodnikami tlenowymi angażuje trzy formy dysmutazy ponadtlenkowej, będącej enzymem z grupy oksydoreduktaz katalizującym dysmutację anionorodnika ponadtlenkowego. Miedź wchodzi w skład dwóch form dysmutazy ponadtlenkowej, które są enzymami pełniącymi funkcje ochronne dla większość komórek organizmu przed szkodliwym działaniem wolnych rodników, a w trzeciej jonem metalu jest mangan. Dysmutaza cytoplazmatyczna CuZnSOD-1 zawiera miedź i cynk o masie cząsteczkowej 32 kDa, a ludzkie białko SOD1 jest homodimerem z dwoma miejscami wiązania miedzi i dwoma miejscami wiązania cynku. Jon miedzi położony jest w centrum aktywnej enzymatycznie cząsteczki SOD1, która katalizuje reakcję neutralizacji wolnych rodników. Dysmutazy ponadtlenkowe działają w ten sposób, że przekształcają rodniki nadtlenowe (O_2^-) w cząsteczkę tlenu (O_2) i nadtlenek wodoru (H_2O_2) reakcja ta zachodzi według poniższego Schematu 1., a następnie w obecności katalazy rozkładany jest na wodę i tlen.

$$O_2^- O_2^- + Cu^{2+}ZnSOD = O_2 + Cu^{+}ZnSOD$$

$$O_2^- O_2^- + 2H^+ + Cu^{+}ZnSOD = H_2O_2 + Cu^{2+}ZnSOD$$

Schemat 1. Schematyczne przedstawienie przemian rodnika nadtlenkowego.

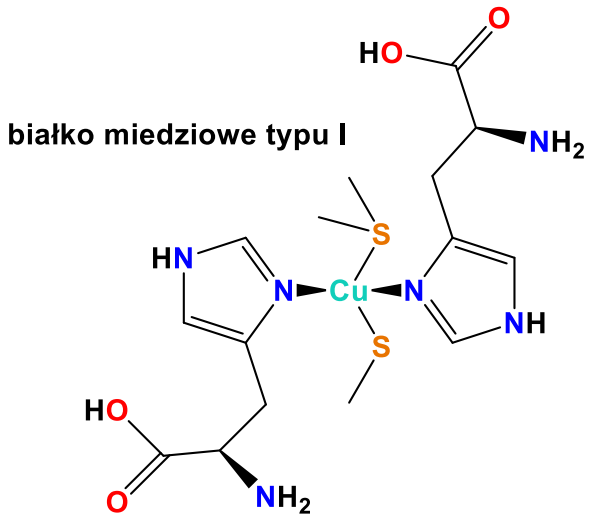
Miedź ma też istotny wpływ na losy żelaza w organizmie, gdyż wchodzi w skład czterech enzymów nazywanych ferroksydazami, które są odpowiedzialne za utlenianie dwuwartościowego żelaza do formy trójwartościowej i w tej postaci jest wbudowywana do specjalnego białka transportującego.

Cynk, często obok miedzi, jest składnikiem aktywnym kilkudziesięciu enzymów, jak na przykład proteazy cynkowej czy dehydrogenazy alkoholowej. Molibden występuje natomiast w aldehydoksydazie, ksantynooksydazie i oksydazie tiolowej.

Niebieskie białka miedziowe

Białka miedziowe mogą mieć w cząsteczkach centra różnych typów. Centra miedzi typu I (T1Cu) charakteryzują się pojedynczym jonem miedzi koordynowanym przez dwie reszty histydyny i resztę cysteiny w strukturze trygonalnej planarnej oraz zmienny ligand osiowy, (Rysunek 3).

W białkach T1Cu typu I, takich jak na przykład amicyjanina, plastocyjanina i pseudoazuryna charakterystycznym ligandem aksjalnym jest atom siarki aminokwasu metioniny. Białka zawierające białka miedziowe T1Cu nazywane są kupredoksynami – białkami niebieskiej miedzi, które wykazują trójwymiarowe struktury oraz stosunkowo wysokie potencjały redukcji, a także silną absorpcję przy 600 nm, co związane jest z przeniesieniem ładunku pomiędzy Cu-S, efektem czego jest obserwowana niebieski kolor.



Rysunek 3. Budowa białka miedziowego typu I.

W przypadku, gdy występują aminokwasy inne niż metionina, np. glutamina, powstają białka miedziowe T1Cu typu II. W typie III białek miedziowych, których reprezentantem są azuryny, poza metioniną w jednej pozycji osiowej zawierają one drugi ligand osiowy -grupę karbonylową reszty glicyny.

Centra miedzi typu II T2Cu odznaczają się koordynacją kwadratową płaską przez ligandy jakimi są atomy azotu N lub atomy azotu i tlenu jednocześnie. Centra miedzi typu II występują w enzymach, które wspomagają zachodzenie procesów utleniania lub redukcji.

Centra miedzi typu III T3Cu zbudowane są z dwóch jonów miedzi, a każdy z nich koordynowany jest przez trzy reszty histydynowe. Centra jonów miedzi tego typu obecne są w niektórych oksydazach oraz białkach transportujących tlen, czyli przykładowo w hemocyjaninie i tyrozynazie.

Dwurdzeniowe centra miedziowe A Cu_A znajdują się w oksydazie cytochromu c oraz reduktazie tlenku azotu. Wówczas dwa atomy miedzi koordynowane są przez dwie cząsteczki histydyny, jedną cząsteczkę metioniny, szkielet białka karbonylowego oraz dwie mostkujące reszty cysteiny.

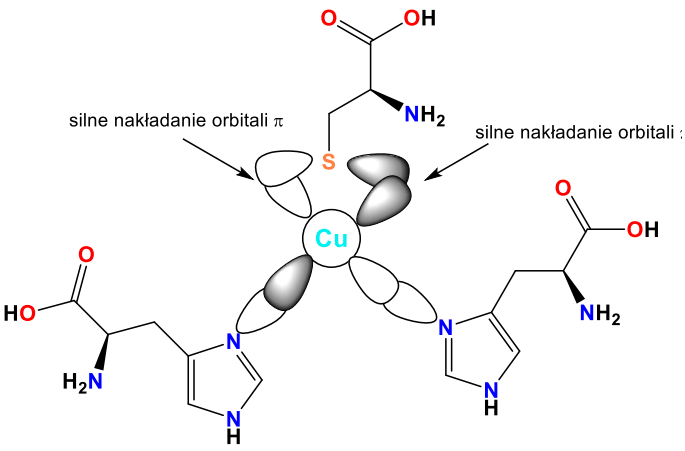
Centra miedziowe B Cu_B znajdują się w oksydazie cytochromu c, gdzie atom miedzi koordynowany jest przez trzy cząsteczki histydyny.

Czterordzeniowe centra miedzi Z CuZ znajdują się natomiast w reduktazie podtlenku azotu, gdzie cztery jony miedzi koordynowane są przez siedem reszt histydynowych i połączone mostkiem poprzez atom siarki.

Plastocyjanina

Plastocyjanina występuje u roślin i alg, ale też w organizmach takich, jak cyjanobakterie czy okrzemki za-

eprasa.pl 7327c71da9



Rysunek 4. Sposób wiązania jonu miedzi w miejscu aktywnym plastocyjaniny z ukazaniem oddziaływań p-p Cu-S i Cu-N.

wierające chlorofil b lub c, biorące udział w fotosyntezie. Podczas fotosyntezy plastocyjanina działa jako środek przenoszący elektrony między cytochromem f kompleksu cytochromu b6f z fotosystemu II a P700+ z fotosystemu I. (Kompleks cytochromu b6f i P700+ to białka związane z błoną z odsłoniętymi resztami po stronie światła błony tylakoidów chloroplastów). Cytochrom f działa jako donor elektronów, podczas gdy P700+ przyjmuje elektrony ze zredukowanej plastocyjaniny. Proces opisany jest poniżej.

Plastocyjanina ($Cu^{2+}Pc$) jest redukowana przez cytochrom f:

$$Cu^{2+}Pc + e^- \longrightarrow Cu^{+}Pc$$

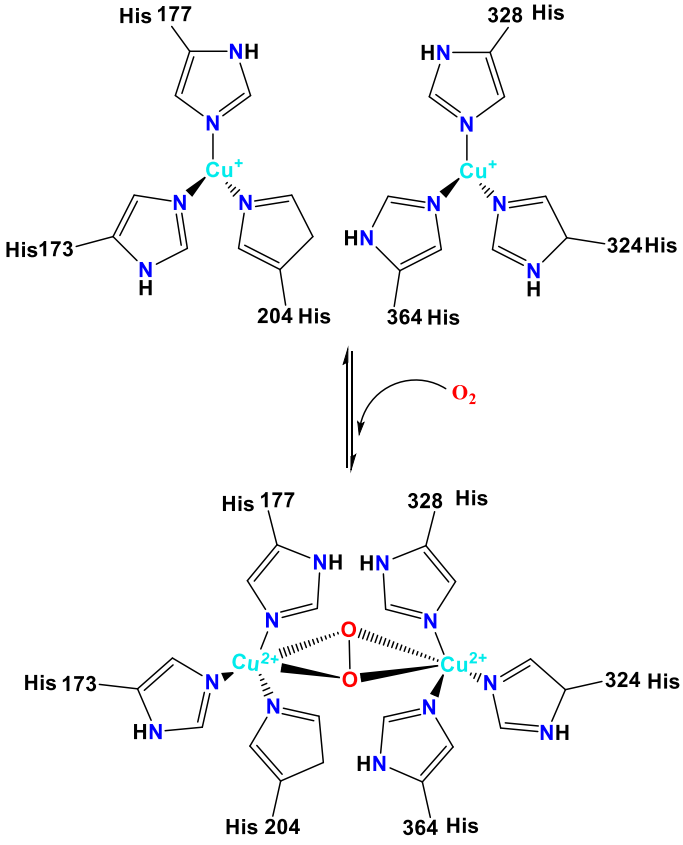
Po dysocjacji zredukowana plastocyjanina $Cu^{+}Pc$ przemieszcza się z fotosystemu II do fotosystemu I, aż nastąpi rozpoznanie/wiązanie z P700+, w którym to momencie P700+ utlenia $Cu^{+}Pc$ zgodnie z następującą reakcją:

$$Cu^{+}Pc \longrightarrow Cu^{2+}Pc + e^-$$

Jak wspomniano wyżej, platocyjanina zaliczana jest do niebieskich białek miedziowych typu I, określanych jako „kupredoksyny". Była pierwszym z niebieskich białek miedzi scharakteryzowanych za pomocą krystalografii rentgenowskiej. Fragment plastocyjaniny obrazujący miejsce aktywne z umiejscowionym jonem miedzi pomiędzy poszczególnymi aminokwasami obrazuje Rysunek 4.

Hemocyjaniny

Po raz pierwszy hemocyjanina została wyizolowana z ośmiornicy (głowonogów), jednak występuje też u stawonogów: pajęczaków, skolopendr, i mięczaków. Hemocyjaniny są szczególnymi białkami będącymi odpowiednikiem hemoglobiny u ssaków, czyli są to białka transportujące tlen w organizmach niektórych bezkręgowców. Zaliczane są także do metaloprotein i zawierają w swojej strukturze dwa jony miedzi, które w sposób odwracalny wiążą jedną cząsteczkę tlenu. W przeciwieństwie do hemoglobiny znajdującej się w czerwonych krwinkach występujących u bezkręgowców, hemocyjaniny są bezpośrednio zawieszone w hemolimfie, a nie zamknięte w komórkach krwi. Natlenianie – transport tlenu przez hemocyjaniny związany jest z barwną reakcją, podczas której zachodzi zmiana koloru od bezbarwnej odtlenionej formy Cu^{+}, kiedy to poprzez przyłączenie cząsteczki tlenu dochodzi do pojawienia się barwy niebieskiej związanej z utlenioną miedzią Cu^{2+}. Przemianę obrazuje Rysunek 5.



Rysunek 5. Przemiany oksohemocyjaniny i deoksyhemocyjaniny.

Suplementacja miedzi – niezbędne minimum

Miedź jako pierwiastek niezbędny dla prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka, musi być dostarczana codziennie i regularnie przez całe życie. W zdrowym organizmie człowieka przyjmującego prawidłowo zbilansowaną dietę zachodzi proces homeostazy miedzi równoważący wychwyt i wydalanie miedzi zaspokajając w miarę bieżących potrzeb zapotrzebowanie na ten pierwiastek.

Przyjmuje się, że ciało ludzkie zawiera około 2 mg miedzi na kilogram masy ciała, będącą ilością nieodzowną. Według zaleceń Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) dzienna dawka miedzi, zapo-

oprasa.pl 7327c71da9

Tabela 1. Zalecane dzienne spożycie miedzi [mg]

Wiek	Dzieci i młodzież		Kobiety	Mężczyźni
	dziewczynki	chłopcy		
7–11 miesięcy	0,4	0,4		
1 – <3 lat	0,7	0,7		
3 – <10 lat	1,0	1,0		
10 – <18 lat	1,1	1,3		
≥18 lat			1,3	1,6
Ciąża			1,5	
Laktacja			1,5	

biegająca objawom niedoboru, wynosi 1–3 miligramów, a zalecane dzienne spożycie miedzi dla różnych grup wiekowych zestawiono w Tabeli 1..

Zarówno niedobór, jak i nadmiar miedzi w organizmie powoduje określone skutki uboczne. Zaburzenia z powodu niedoboru miedzi bywają częściej skutkiem wad genetycznych związanych z transportem białek niż diety ubogiej w miedź; wówczas jest ona dostępna, ale nie dociera w odpowiednich ilościach do komórek organizmu, czego przykładem jest rzadkie schorzenie określane jako choroba Menkesa.

Na niedobory miedzi szczególnie narażone są osoby z zespołem złego wchłaniania, w przebiegu chorób takich jak celiakia czy zespół krótkiego jelita. Niedobór miedzi może dotyczyć małych dzieci odżywiających się mlekiem krowim, gdyż jest ono ubogie w ten pierwiastek, a do najczęstszych symptomów zalicza się anemię, która nie ulega poprawie, gdy wdrożona jest suplementacja żelazem. Innymi objawami mogącymi się pojawić w przypadku niedoboru miedzi są: osteoporoza oraz zaburzenia w rozwoju kośćca i obniżona liczba neutrofili, czyli neutropenia. Zaburzenia w obrębie układu nerwowego objawiające się demielinizacją, polineuropatią i zapaleniem nerwu wzrokowego powstałe w wyniku niedoboru miedzi są notowane znacznie rzadziej.

Jak się jednak okazuje, odpowiedni poziom miedzi nie jest wystarczający do prawidłowego funkcjonowania organizmu, gdyż jej działanie jest też sprzężone z innymi pierwiastkami takimi jak cynk i żelazo. Oznacza to, że również cynk i żelazo muszą być przyjmowane codziennie w określonych dawkach umożliwiających organizmowi osiągnięcie stanu homeostazy, gdyż zbyt duża ilość jednego z nich może utrudniać przyswajanie lub przetwarzanie pozostałych dwóch pierwiastków, a w konsekwencji prowadzić do chorób wynikających z ich niedoboru.

Żelazo znajduje się w hemoglobinie, w której w strukturze hemu jest nośnikiem tlenu oraz nośnikiem elektronów w oddychaniu, a także kofaktorem enzymów, takich

Bogate w żelazo wątroba wołowa, ostrygi, orzechy brazylijskiew i grzyby shitake (suszone) – Foto – Dreamstime, (c) Wikimedia Commons

jak: katalaza i peroksydazy (rozkładają nadtlenek wodoru). Niedobory żelaza prowadzą do anemii, więc pokarmami zalecanymi w celu ich regularnego dostarczania są przede wszystkim: wątroba, czerwone mięso i szpinak. Z kolei cynk jest kofaktorem enzymu: anhydrazy węglanu (nośnik CO_2) i karboksypeptydazy (trawienie białek). W przypadku niedoboru tego pierwiastka następuje opóźnienie wzrostu, utrata łaknienia i upośledzenie funkcji układu odpornościowego. Cynk znajduje się jednak w większości pokarmów.

W związku z interakcjami między pierwiastkami w danym momencie w organizmie mogą się pojawiać też niedobory miedzi. Dzieje się tak, gdy w organizmie jest nadmiar cynku, który hamuje przyswajanie miedzi. Wówczas niski poziom miedzi może prowadzić do nieprawidłowości stanu układu kostnego, a także może prowadzić do problemów z sercem i układem krążenia oraz obniżeniem odporności. Jednak ta zależność zachodzi tez w tę stronę, że żelazo potrzebuje miedzi, aby dzięki niej samo uległo przekształceniu do żelaza(III), czyli formy najbardziej użytecznej w organizmie. Ponadto przy współudziale miedzi następuje transport żelaza z i do tkanek.

Toksyczne działanie nadmiaru miedzi

Nadmiar miedzi najczęściej jest skutecznie wydalany przez zdrową wątrobę człowieka, więc chroniczne zatrucia miedzią są bardzo rzadkie. Tym niemniej nadmiar miedzi jest toksyczny dla komórek. Jednym z głównych następstw zaburzeń homeostazy miedzi w organizmie jest powstawanie reaktywnych form tlenu. W obecności anionu nadtlenkowego i innych silnie redukujących czynników wewnątrzkomórkowych, takich jak glutation czy kwas askorbinowy, jon Cu^{2+} jest redukowany do Cu^{+}, który katalizuje reakcję tworzenia rodników hydroksylowych w reakcji Habera—Weissa. W komórce proces ten może doprowadzić do uszkodzenia białek i lipidów, a tym samym struktur komórkowych oraz materiału genetycznego.

Ostre zatrucia, co może być zwykle wynikiem przypadkowego wypicia roztworu azotanu lub siarczanu miedzi(II), należą również do rzadkości. Oba te związki, a także organiczne sole miedzi, są bowiem silnymi emetykami i ich duże dawki są zwykle odrzucane przez organizm przez odruch wymiotny. Poza tym może wystąpić biegunka. Jeśli jednak dojdzie do ostrego zatrucia miedzią, może dojść do niewydolności nerek i poważnego uszkodzenia – zwłóknienia wątroby, w wyniku odkładania się związków miedzi w hepatocytach.

Co więcej złogi miedzi mogą też zgromadzić się w rogówce oka, czego wizualnym objawem jest pojawienie się tak zwanego pierścienia Kaysera-Fleischera – złoto-brązowej obwódki tęczówki oka. Ryzyko nagromadzania się miedzi w organizmie rośnie, gdy występują zaburzenia w pracy wątroby lub woreczka żółciowego, z powodu wystąpienia kamieni żółciowych lub mutacji genetycznych.

Tabela 2. Produkty spożywcze pochodzenia roślinnego i zwierzęcego z zawartością miedzi

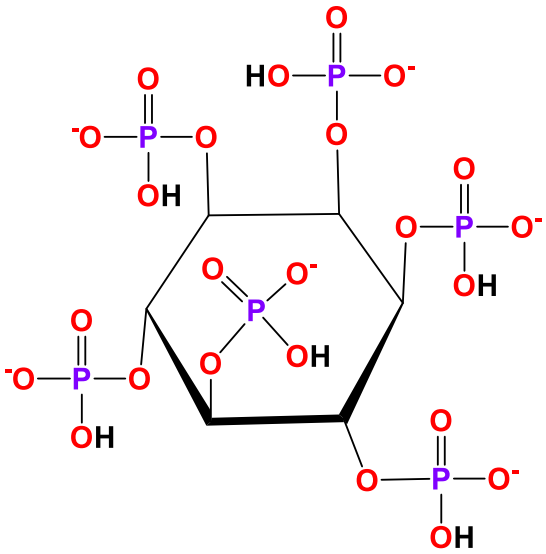
Produkt	Zawartość miedzi w mg/100 g produktu	Uwagi
wątroba	14,56	wołowa duszona
ostrygi	5,7	w cieście naleśnikowym lub panierowane, smażone
małże	0,67	
kurczęta	0,06	Pieczone, tylko mięso
tuńczyk	0,04	biały, konserwowy w wodzie, odsączone części stałe
orzechy pekan fasola	1,2 1,1	
orzechy brazylijskie	1,77	suche, nieblanszowane
grzyby shitake	5,16	suszone
pestki słonecznika	1,75	ziarno, suszone
orzechy arachidowe	1,14	surowe
ciecierzyca	0,85	surowa
czekolada (gorzka)	3.79	tabliczka gorzkiej czekolady
orzechy arachidowe	0,67	suche, prażone, bez soli
rodzynki	0,36	rodzynki sułtańskie, bezpestkowe
grzyby	0,24	konserwowe lub suszone
ziemniaki	0,22	pieczone, bez soli, tylko miąższ
ziemniaki	0,17	gotowane, bez skórki, bez soli
ciecierzyca	0,17	konserwowa
zielony groszek	0,14	mrożony, gotowany, odsączony, bez soli
banany	0,10	surowe

Źródła miedzi w pożywieniu

Miedź w ilościach śladowych znajduje się w większości gleb, skąd jest pobierana przez rośliny, które też do procesów w nich zachodzących (np. wzrostu) także potrzebują minimalnych, niezbędnych ilości tego pierwiastka. Rośliny zawierające miedź mogą być spożywane następnie przez zwierzęta, a te hodowlane stanowią część diety ludzi.

Miedź znajduje się zarówno w pokarmach pochodzenia roślinnego jak i zwierzęcego, jednak ustalono, że jest znacznie lepiej wchłaniania w obecności białek zwierzęcych. Tabela 2. prezentuje wybrane produkty pochodzenia roślinnego i zwierzęcego zawierające miedź.

eprasa.pl/7327c71da9



Rysunek 6. Budowa cząsteczki kwasu fitynowego.

Miedź jest też obecna w kakao, choć trudno je spożywać w większych ilościach w postaci proszku, żeby dostarczyć odpowiednią ilość tego pierwiastka. Z kolei jedzenie gorzkiej czekolady zapewne będzie łączyło przyjemne z pożytecznym, więc są to naukowe powody, dla których warto jeść czekoladę.

Produkty zbożowe, mięso i ryby, na ogół zawierają ilość miedzi wystarczającą do pokrycia do 50% dziennego zapotrzebowania.

Po spożyciu pokarmów miedź w nich zawarta jest wchłaniana z jelita cienkiego do krwi, skąd następnie z pomocą białek transportowych, z którymi się wiąże, jest przemieszczana do wątroby. Tam następuje jej magazynowanie oraz jednoczesne rozprowadzanie po całym organizmie, albo w przypadku chwilowych jej nadmiarów wydalana do żółci.

Ważne jest to, że jeśli ze spożywanymi pokarmami z zawartością miedzi jednocześnie zjadane są też takie, które w składzie mają fityniany, błonnik czy związki siarki, następuje obniżenie wchłaniania miedzi. Fityniany zaliczane są do składników określanych jako antyodżywcze, a są to trudno rozpuszczalne sole kwasu fitynowego (Rysunek 6) powstałe w wyniku połączenia z jonami żelaza, miedzi, manganu i magnezu.

Poza tym, słabe przyswajanie następuje również w przypadku jednoczesnego spożywania produktów odznaczających się dużą zawartością cynku, cyny, wapnia oraz fosforu.

Podsumowanie

Miedź jest pierwiastkiem niezwykle ważnym, gdyż uczestniczy w wielu procesów biochemicznych w ludzkim organizmie, będąc składnikiem miedzioenzymów, a jej nawet nieznaczny nadmiar bądź niedobór jest w stanie zachwiać homeostazą organizmu. Warto zatem zwrócić baczniejszą uwagę, aby dostarczać ten pierwiastek do organizmu w zrównoważonych ilościach, co zapewni wielokierunkowe prawidłowe działanie komórek, tkanek i organów.

Zadania

Zadanie 1.

Oblicz, ile atomów miedzi może znajdować się w ciele jednego człowieka przyjmując, że jej zawartość wynosi 124 mg. (M_{Cu} = 63,5 g/mol, liczba Avogadra = $6{,}02 \cdot 10^{23}$)?
Odpowiedź: $0{,}01175 \cdot 10^{23}$ at Cu

Zadanie 2.

Znając wzór cząsteczki kwasu fitynowego opisanej wzorem sumarycznym $C_6H_{18}O_{24}P_6$, oblicz zawartość (% mas.) poszczególnych pierwiastków go tworzących. Którego jest najwięcej? M=660 g/mol.
Odpowiedź: 28,18 % P, 10,91 % C, 2,73 % H, 58,18 % O; najwięcej jest tlenu.

Zadanie 3.

Na rysunku 3. zamieszczono strukturę białka miedziowego typu I (T1Cu), oblicz zawartość (% mas.) poszczególnych pierwiastków go tworzących. Którego jest najwięcej? M $C_{15}N_6O_4H_{29}Cu$ = 404,5g/mol.
Odpowiedź: C% = 44,49, N% = 20,76, H% = 7,17, O% = 11.87, Cu% = 15.69; najwięcej jest węgla.

Literatura:

[1] G. Bertini, Biological Inorganic Chemistry: Structure and reactivity. University Science Books. 2007, str. 253.
[2] W. Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
[3] R. Hurrell, I. Egli, Iron bioavability and dietary reference values, Am. J. Clin. Nutr., 2010, 91, 1461-1467.
[4] R. Lontie ed. Copper Proteins and Copper Enzymes. 2018, Vol. III. CRC Press.
[5] R. H. Holm, I. P. Kennepoh, E. I. Solomon. Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. Chemical Reviews. 1996, 96, 7, 2239–2314.
[6] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin.Multicopper Oxidases and Oxygenases. Chemical Reviews. 1996, 96, 7, 2563–2606.
[7] T. Arcos-López; N. Schuth, L. Quintanar, rozdział 3: The Type 1 Blue Copper Site: From Electron Transfer to Biological Function, w: Transition Metals and Sulfur: A Strong Relationship for Life, Metal Ions in Life Sciences, 2020, vol. 20, Berlin/Boston, Wydawnictwo de Gruyter.
[8] I. Fridovich Superoxide anion radical (O_2^-), superoxide dismutases, and related matters. J. Biol. Chem., 1997, 272, 18515-18517.
[9] V. Desai, S. G. Kaler, Role of copper in human neurological disorders. Am. J. Clin. Nutr., 2008, 88, 855S-858S.
[10] A. Gupta, S. Lutsenko, Human copper transporters: mechanism, role in human diseases and therapeutic potential. Future Med. Chem., 2009, 1, 1125-1142.
[11] C.J. Coates, J. Nairn Diverse immune functions of hemocyanins. Developmental and Comparative Immunology. 2014, 45, 1, 43–55.
[12] Ghiretti-Magaldi A, Ghiretti F The pre-history of hemocyanin. The discovery of copper in the blood of molluscs. Experientia. 1992, 48, 10, 971–972.
[13] M. Ogórek, Ł. Gąsior, O. Pierzchała, R. Daszkiewicz, M. Lenartowicz Rola miedzi w procesie spermatogenezy. Postępy Hig Med Dosw. 2017, 71, 662-680.
[14] C. J. Coates, H. Decker Immunological properties of oxygen-transport proteins: hemoglobin, hemocyanin and hemerythrin. Cell Mol Life Sci. 2017, 74, 2, 293-317.
[15] G. P. Anderson, D. G. Sanderson, C. H. Lee, S. Durell, L. B. Anderson, E. L. Gross. The effect of ethylenediamine chemical modification of plastocyanin on the rate of cytochrome f oxidation and P-700+ reduction. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics. 1987, 894, 3, 386–398.
[16] M. N. Polticelli, F. De Francesco, G. Rizzo, G. Bonaccorsi di Patti, M. C. Musci, Role of external loops of human ceruloplasmin in copper loading by ATP7B and Ccc2p. J Biol Chem. 2010, 285, 27, 20507-20513.
[17] B. P. Sharonov, N. I. Govorova, Oxidation of ceruloplasmin by hypochlorite. The loss of blue color and preservation of oxidase activity. Biokhimiia. 1990, 55, 6, 1145-1148.

epraso.pl/327c71ad9

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Każdy może eksperymentować!

Dowiedz się:

- Jak otrzymać metaliczne, a jak chemiczne rośliny?
- Co i jak można zrobić z piasku?
- Jak wyhodować chemicznego węża?
- Czy zielona herbata może świecić?
- Do czego chemikowi przydaje się aspiryna?

Szczegóły i formularz zamówienia są na stronie www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

Foto – Adobe Stock

Lit – atom niewielki a potężny!

Lit to pierwiastek o umiarkowanym promieniu atomowym, mieszczącym się w zakresie 152-182 pm, w zależności od teoretycznej definicji tej wielkości i obiektu pomiarów eksperymentalnych. Dla porównania, teoretyczny promień atomu wodoru to ok. 80 pm, a cezu – ok. 335 pm. Na lekcjach chemii lit i jego związki są rzadko wspominane, ale w świetle najnowszych badań należy uznać, iż jest to pierwiastek z wielu względów bardzo ważny, także dla naszego zdrowia i dlatego warto jest wzbogacić naszą wiedzę na jego temat.

Joanna Kurek

Pomimo wielu lat badań otwarte pozostają pytania o zawartość tego pierwiastka w różnych w środowiskach naturalnych, w tym – organizmach żywych i o szczegółową rolę, jaką w nich pełni. Wiadomo jednak, że w szczególności istnieje ścisła zależność pomiędzy poziomem litu w organizmie a kondycją naszego mózgu.

Zawartość litu w skorupie ziemskiej jest bardzo niska, szacuje się ją na około 0,002% do 0,006% masowych. W śladowych ilościach lit występuje w ok. 30 minerałach (w tym w Polsce), do których należą przede wszystkim glinokrzemiany: spodumen, lepidolit i petalit, zawarte w pegmatytach – rodzaju skały magmowej. Spodumen tworzy bezbarwne, żółtawe lub fioletowe kryształy o wzorze $LiAl(Si_2O_6)$. Liliowo-szary lub różowy lepidolit (Fot. 1) charakteryzuje się bardziej złożonym składem o wzorze $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$, natomiast petalit, o wzorze sumarycznym $LiAl(Si_4O_{10})$, przyjmuje postać bezbarwnych, różowych, szarych, żółtych, żółto-szarych, a także białych kryształów (p. zdjęcie na okładce). Występuje też w postaci na ogół białego lub kremowego fluorofosforanowego minerału – ambligonitu o wzorze (Li, Na) $AlPO_4(F, OH)$. W Chile, Argentynie i Boliwii istotnym źródłem związków litu są także podziemne wody solankowe.

Fot. 1. Minerał lepidolit zawierający w swoim składzie lit. (zdjęcie własne, zbiory własne)

eprasa.pl 7327c71da9

Fizyczne i chemiczne właściwości litu

Miękki, srebrzystobiały lit jest najlżejszym metalem wśród wszystkich pierwiastków układu okresowego będących w stałym stanie skupienia. W przyrodzie nie występuje w stanie wolnym z powodu jego dużej reaktywności w kontakcie z tlenem, azotem, wodą, a także innymi substancjami. Nie jest on jednak w kontakcie ze składnikami powietrza tak reaktywny jak sód czy potas, dzięki czemu traci połysk wolniej niż te metale. Charakteryzuje się niewielką elektroujemnością (1,0 w skali Allreda i Rochowa) i granicznie ujemną wartością standardowego potencjału redukcji E^0 = -3,01 V, ilustrującego jego wysoką podatność na procesy utleniania, w tym – w reakcji z wodą. Z tego powodu metaliczny lit nie może być otrzymywany na drodze elektrolizy wodnych roztworów jego połączeń, lecz zwykle na drodze elektrolizy stopionej mieszaniny LiCl i KCl (450°C), a także stopionego LiOH.

Z tlenem lit tworzy termodynamicznie trwały w typowych warunkach nadtlenek Li_2O_2, z którego dopiero po ogrzaniu powyżej 195°C powstaje tlenek litu Li_2O. W reakcji litu z wodorem w podwyższonej temperaturze powstaje wodorek litu LiH. W reakcji z azotem N_2 i węglem tworzą się odpowiednio azotek Li_3N i węglik Li_2C_2, które nie powstają w ten sposób w przypadku pozostałych litowców. Lit tworzy sole zarówno z kwasami nieorganicznymi, jak i organicznymi, w tym halogenki LiF, LiCl, LiBr, LiI. Nieorganiczne sole litu zasadniczo są dobrze rozpuszczalne w wodzie, poza węglanem litu Li_2CO_3.

Lit w przyrodzie i produktach spożywczych

Konsekwencją istnienia litu w wymienionych wyżej minerałach są śladowe ilości jego kationów w wodach naturalnych. W istocie Li wykryto w wodzie pitnej na całym świecie, rozpoznając zarazem znaczną zmienność jego stężeń, związaną głównie z różnym naturalnym występowaniem w profilach geologicznych i zanieczyszczeniem antropogenicznym. W niektórych regionach świata naturalnie występują wyższe stężenia litu w wodach gruntowych.

W wodzie pitnej zawartość litu wynosi średnio około 0,1 mg/dm³ (od 0,002 do 0,5 mg/dm³), ale w wodach leczniczych może być znacznie wyższa, sięgając nawet 14,92 mg/dm³. Przykłady wód mineralnych z wysoką zawartością litu to Piwniczanka (0,5 mg/dm³) i Franciszek (6 mg/dm³) (Tabela 1). Wody morskie z kolei zawierają znacząco większe ilości litu, które wynoszą około 140–200 µg/dm³, niż wody słodkie powierzchniowe, które charakteryzują się stężeniem w przedziale 1–10 µg/dm³.

W konsekwencji obecności litu w wodach naturalnych, pierwiastek ten występuje także w produktach spożywczych, takich jak orzechy, różne zboża i warzywa – ziemniakach, pomidorach, kapuście, roślinach strączkowych, soczewicy, a nawet grzybach.

Według niektórych badań warzywa korzeniowe i liściaste mogą zawierać wyższe poziomy litu w porównaniu z innymi warzywami. Orzechy i nasiona są często wymieniane jako jedne z najbogatszych źródeł naturalnego litu w diecie. Szacuje się, że warzywa i zboża są w stanie pokryć od 66 do nawet 90% dziennego zapotrzebowania na lit.

Lit występuje także w rybach, mięsie i nabiale, choć w śladowych ilościach i znacznie mniejszych niż w produktach pochodzenia roślinnego. Oczywiście istnieje zależność między zawartością Li^+ w wymienionych produktach, a jego poziomem w wodzie oraz glebie, na której wzrastały rośliny.

Tabela 1. Zawartość litu w wodach mineralnych i źródlanych [7]

Lp.	Nazwa handlowa	Miejsce ujęcia wody	Zawartość Li (mg/dm³) (X ± SD)
		Wody mineralne	
1.	Arctic Plus	Grodzisk Wielkopolski	5,1 ± 0,4
2.	Cisowianka lekko gazowana	Drzewce (Nałęczów)	13,4 ± 0,6
3.	Cisowianka	Drzewce (Nałęczów)	77,3 ± 3,9
4.	Jurajska	Postęp (Myszków)	9,6 ± 0,5
5.	Kinga Pienińska	Krościenko	3,8 ± 0,3
6.	Kropla Beskidu	Tylcz	8,4 ± 0,4
7.	Muszynianka	Muszyna	474,1 ± 20,4
8.	Nałęczowianka	Bochotnica (Nałęczów)	7,9 ± 0,5
9.	Polanicka	Gorzanów (Polanica Zdrój)	132,0 ± 6,9
10.	Polaris	Bielsk Podlaski	7,9 ± 0,4
11.	Staropolanka	Polanica-Zdrój	140,4 ± 7,5
12.	Style Water	Borkowo	25,0 ± 1,2
13.	Naturalna woda mineralna Sudety	Gorzanów (Polanica Zdrój)	70,0 ± 3,9
14.	Ustronianka	Biała	5,9 ± 0,4
		Wody źródlane	
15.	5 plus	Piaski (Kleszczów)	2,1 ± 0,1
16.	Aquarel	Bochotnica (Nałęczów)	6,4 ± 0,3
17.	Dar Natury	Częstoniew (Grójec)	119,8 ± 5,9
18.	Górska Natura	Teplice	3,6 ± 0,2
19.	Mama i ja	Damnica (Słowiny)	3,5 ± 0,1
20.	Primavera	Ozorków	3,0 ± 0,1
21.	Żywiec Zdrój	Jeleśnia (Żywiec Zdrój)	6,1 ± 0,4

Tabela 2. Zawartość litu w wodach leczniczych [7]

Lp.	Nazwa handlowa	Miejsce ujęcia wody	Zawartość Li (mg/dm³) (X ± SD)
1.	Dąbrówka	Szczawno-Zdrój	0,31 ± 0,02
2.	Franciszek	Wysowa-Zdrój	2,13 ± 0,10
3.	Henryk	Wysowa-Zdrój	1,10 ± 0,06
4.	Jan	Krynica-Zdrój	0,09 ± 0,01
5.	Józef	Wysowa-Zdrój	0,43 ± 0,03
6.	Marta	Szczawno-Zdrój	0,25 ± 0,01
7.	Mieszko	Szczawno-Zdrój	0,98 ± 0,04
8.	Młynarz	Szczawno-Zdrój	0,54 ± 0,02
9.	Słotwinka	Krynica Górska	0,43 ± 0,02
10.	Wielka Pieniawa	Polanica-Zdrój	0,20 ± 0,01
11.	Zuber	Krynica Górska	14,92 ± 0,85

epraso.pl/327c71da9

Fot. 2. Pijalnia wód mineralnych w Wysowej-Zdrój, Lic. Wikimedia Commons

Szacuje się, że nawet 2/3 światowej populacji jest narażone na niedobór jednego lub nawet większej ilości składników mineralnych. Mimo że lit jest składnikiem diety i dlatego występuje w organizmie człowieka w śladowych ilościach, jak dotąd nie został jednak formalnie zaklasyfikowany jako niezbędny składnik odżywczy i nieokreślona została jego minimalna dawka. Nie ma też jak dotąd ani w Polsce, ani w innych krajach przepisów określających maksymalną zawartość litu w produktach spożywczych. Jednak sugeruje się, aby stężenie to nie przekraczało 30 μg/dm^3. W praktyce zaleca się obecnie, aby dawka dobowa dla ludzi nie przekraczała 1 mg/dobę dla osoby o masie ciała 70 kg. Największą dzienną dawkę litu bez obserwowalnych szkodliwych efektów ustalono na 400 mg/kg masy ciała.

Jednak z uwagi na to, że dzienne spożycie litu jest uzależnione od spożywanych pokarmów, a także to, że owe pokarmy też mają zmienne poziomy litu, co uzależnione jest od zawartości tego pierwiastka w glebie, na której wzrastały, są osoby, które spożywają go w odpowiednich ilościach, jak i te, u których występują deficyty tego pierwiastka. W Europie zawartość litu w glebie jest stosunkowo niska, wobec czego taka jest też jego zawartość w roślinnych produktach spożywczych. Powierzchnie rolne ogólnie uważa się za wyjałowione, wobec czego na pewno nie są prowadzone działania powodujące zwiększenie ilości litu w glebie, skoro brakuje w nich innych, ogólnie uważanych za mikro i makroelementy pierwiastków. Natomiast w rejonach takich, jak północne Chile i Argentyna, odnotowano znacznie wyższe stężenia litu chociażby w wodzie pitnej, które często przekraczają nawet 1000 mg/dm^3.

Fot. 3. Woda mineralna „Piwniczanka", https://piwniczanka.pl/nasza-oferta/

Rola litu w ludzkim organizmie

Wiadomo, że lit wpływa na aktywność niektórych enzymów: hydroksylazy tyrozyny i tryptofanu, fosfatazy inozytolu oraz cyklazy adenylowej. Poza tym Li^+ współzawodniczy z jonami K^+, Na^+, Ca^{2+} i Mg^{2+} w tworzeniu trwalszych połączeń, wykazując jednak słabsze właściwości tworzenia kompleksów niż Ca^{2+} i Mg^{2+}. W badaniach wykazano też konkurencyjne działanie Li^+ z jonami kobaltu, manganu i glinu. Uczestniczy on przy tym w procesie krwiotwórczym i krzepnięciu krwi.

W japońskim badaniu, w którym oceniano śmiertelność z wszystkich możliwych przyczyn, zmierzono zawartość litu w wodzie pitnej ponad 1,2 miliona osób w 18 dzielnicach. Osoby pijące wodę z wód o największej zawartości litu odnotowały znaczny spadek śmiertelności w porównaniu z osobami, których woda zawierała mniej litu.[6] W przeprowadzonych badaniach na prostych organizmach wykazano również, że lit wydłuża życie obleńców, drożdżaków i muszek owocowych nawet o 46%.

Najważniejsze jednak wydaje się to, że w szczególności lit jest bardzo istotnym regulatorem procesów związanych w postrzeganiem świata, systemem emocji i szeroko pojętym zdrowiem psychicznym. Dowodzą tego liczne badania prowadzone w różnych rejonach świata (por. odnośniki literaturowe na końcu artykułu). Zauważono, że nawet śladowe ilości litu w wodzie pitnej (już od 2−10 mg/dm^3) są związane z potencjalnymi korzyściami zdrowotnymi, takimi jak ochrona przed demencją.

W innym przeprowadzonym na ludziach badaniu stwierdzono, że dzienna mikrodawka 300 mg litu spowodowała znaczne zmniejszenie związanego z wiekiem spadku funkcji poznawczych zaledwie w trzy miesiące po rozpoczęciu suplementacji tym pierwiastkiem. Badania mechanizmu tego procesu wykazały, że lit wpływa na aktywność kinazy syntazy glikogenu (GSK-3). W sytuacji nieodpowiedniej ilości litu komórki mają trudność z ochroną przed nadmiarem enzymu GKS-3 i niszczącymi procesami związanymi ze starzeniem się organizmu, a także wieloma innymi problemami związanymi z wiekiem. W badaniach na zwierzętach potwierdzono, że lit wspiera przeżycie i regenerację komórek nerwowych.

Wiadomo także, że lit wpływa stabilizująco na nastrój według wielopoziomowego mechanizmu. Powoduje on zwiększenie poziomu 'hormonu szczęścia', czyli serotoniny, a także dopaminy, która jest odpowiedzialna za motywację. Z kolei niski poziom dopaminy jest odpowiedzialny za depresję i zaburzenia afektywne dwubiegunowe. Co więcej, wykazano, że chociaż naturalne spożycie Li jest znacznie niższe niż lecznicze, na obszarach, gdzie woda pitna zawiera relatywnie dużo litu, nastąpił znaczny spadek liczby samobójstw.

Te ostatnie informacje, oznaczające istotny wpływ litu na zdrowie psychiczne, spowodowały zastosowanie jego związków jako terapeutyków. Już od 1949 roku sole litu, zwane normotymikami (stabilizatorami nastroju), stosowane są w psychiatrii – w leczeniu schizofrenii i choroby afektywnej dwubiegunowej. W takich przypadkach jednak

eprasa.pl 73276/1uas

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole" 2/2021

WERSJA ELEKTRONICZNA – plik PDF

- Dlaczego świecą cukierki i kamienie?
- Czy z chaosu będzie porządek?
- Jak uwięzić światło?
- Chemiczne eksperymenty *in vitro*?
- Jak wywołać błędne ognie?
- Kiedy w probówce wywołamy burzę?
- Jak przeprowadzić śledztwo, a jak wyhodować węża?

Cena 15 zł
w tym 8% VAT

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

lit podawany jest w dawkach wielokrotnie wyższych niż jego ilości zawarte w wodzie pitnej czy różnych produktach spożywczych (np. od 600 do 1200 mg pierwiastkowego litu jako dawka dzienna). Konkretnie stosowane są między innymi cytrynian litu i węglan litu, a także orotan litu (jako suplement diety, opis na końcu artykułu), różniące się właściwościami farmakokinetycznymi.

W preparatach cytrynianowych i węglanowych poziom terapeutyczny litu jest istotnie bardzo wysoki i zarazem bardzo bliski poziomowi toksycznemu, natomiast orotan litu stosowany jest w niższych dawkach. Przedawkowanie takich leków może powodować: drżenie rąk, uszkodzenie nerek, zmiany w funkcjonowaniu tarczycy i zaburzenia rytmu serca. Należy również wziąć pod uwagę, że poziom litu w organizmie zależy także od zawartości innych pierwiastków, a ich działanie jest synergistyczne, przez co mogą wspierać skuteczność litu w poprawie nastroju, długowieczności i wspieraniu funkcji poznawczych.

W odniesieniu do terapeutycznego znaczenia związków litu pewną ciekawostką jest to, że już w XIX wieku z naturalnych wód litowych pod Atlantą, zwanych przez rdzennych Amerykanów „słodką wodą", korzystali przekonani o ich zdrowotnych właściwościach ówcześni celebryci, tacy jak Mark Twain i rodzina Vanderbiltów, a także prezydenci USA. Z kolei popularny napój 7-Up do roku 1936 nosił nazwę „7-Up Lithiated Lemon Soda", wskazując jednoznacznie na zawartość soli litu (cytrynianu litu) i wówczas zawierał 7 składników. Jednak w 1948 roku amerykańska Agencja ds. Żywności i Leków zakazała stosowania w napojach gazowanych tej substancji chemicznej 'zmieniającej umysł' i odtąd napój 7-Up już nie zawiera tego składnika. [19] Obecnie skład napoju 7-UP jest następujący: woda, cukier (lub glikozydy stewiolowe), dwutlenek węgla, kwas cytrynowy, kwas jabłkowy, aromat, cytryniany sodu (regulator kwasowości).

Lit a choroba Alzheimera – najnowsze badania

Neuroprotekcyjne działanie litu wiąże się również z jego zdolnością do znacznego zwiększania poziomu neurotroficznego czynnika pochodzenia mózgowego (BDNF) w neuronach hipokampu po podaniu dawek terapeutycznych. BDNF jest niezbędny do neurogenezy i neuroplastyczności, które chronią przed chorobami neurodegeneracyjnymi, takimi jak choroba Alzheimera i Parkinsona, a także wspomnianymi wyżej zaburzeniami nastroju, takimi jak depresja i lęk. Charakterystycznymi cechami choroby Alzheimera są zaburzenia regulacji poziomu glukozy i insuliny, co sugeruje kolejny mechanizm, poprzez który lit chroni przed neurodegeneracją.

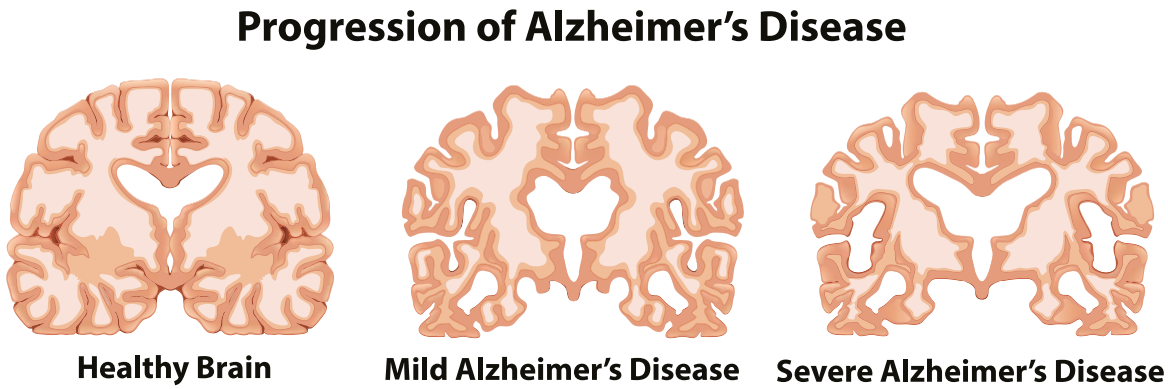
W sierpniu 2025 w czasopiśmie „Nature" [1] został opublikowany artykuł, z którego wynika, że lit jest bardzo istotnym dla zdrowia ludzi pierwiastkiem śladowym, niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania mózgu, ponieważ ze wszystkich organów, to właśnie w mózgu jest go najwięcej. W konsekwencji jego niedobory mają kluczowe znaczenie dla funkcji poznawczych i problemów z pamięcią.

Szacuje się, że choroba Alzheimera dotyka obecnie w Polsce ok. 700 tysięcy osób, w Europie około 9 mln i ponad 6 milionów mieszkańców USA, a łącznie na całym świecie 55 milionów. Według szacunków w 2030 roku z tą chorobą będzie się zmagać już 78 mln osób. Jak dotąd nie udało się wynaleźć odpowiedniego leku, aby tym wszystkim pacjentom oraz jednocześnie ich rodzinom pomóc w zmaganiach z tą bardzo trudną chorobą. Wobec takich danych, a zarazem wyników badań, warto zainteresować się głębiej rolą odpowiedniego poziomu litu w organizmie człowieka. Jak się okazuje, także w przypadku dobrej kondycji i zdrowia mózgu ma znaczenie to, jak pod tym względem odżywiamy nasz organizm.

Mimo że wiadomo było, iż lit naturalnie występuje w mózgu, naukowcy stwierdzili ostatnio, że spośród przeanalizowanych przez nich metali, to właśnie lit był tym, którego stężenie w mózgu było istotnie obniżone u osób z łagodnymi zaburzeniami poznawczymi, które są prekursorami choroby Alzheimera.

Oczywiste jest, że w celu skutecznego leczenia przyczyn choroby Alzheimera konieczne jest zrozumienie fundamentalnych procesów prowadzących do utraty pamięci. Choć już w znacznej mierze udało się opisać możliwe warianty genowe determinujące ryzyko wystąpienia choroby Alzheimera, to jak dotąd nie zostały w pełni określone czynniki środowiskowe mające wpływ na zainicjowanie choroby.

Zidentyfikowano kilka czynników, które są związane z dietą, stylem życia i środowiskiem, jednak ich dokładny



Fot. 4. Zmiany w mózgu w wyniku choroby Alzheimera. Adobe Stock

eprasa.pl 7327c71da9

udział w patogenezie choroby Alzheimera jest nadal niejasny. Jednym z nurtów podjętych już wcześniej badań było zaburzenie homeostazy metali. Jednak badania te koncentrowały się przede wszystkim na toksycznym działaniu jonów metali, takich jak żelazo, miedź i cynk, które mogą promować agregację β-amyloidu (Aβ), fosforylację białka tau lub stres oksydacyjny w układach modelowych. Poziom poszczególnych metali ma z pewnością istotny wpływ na funkcjonowanie mózgu, jednak w przypadku fizjologii choroby Alzheimera efekty te są stosunkowo słabo zbadane.

Jednak, jak się okazuje, nie tylko działanie toksyczne metali (np. w wyniku ich nadmiaru) ma określony wpływ na funkcjonowanie mózgu, ale też niedobory, jak na przykład ma to miejsce w przypadku litu. W opisanych niżej badaniach zostało wykazane, że poziom endogennego litu jest dynamicznie regulowany w mózgu i przyczynia się do zachowania funkcji poznawczych w procesie starzenia. Biodostępność litu została obniżona w wyniku sekwestracji amyloidu, co oznacza, że amyloid wiąże jony litu, obniżając tym samym stężenie jonów litu w mózgu. Z kolei sekwencjonowanie RNA pojedynczego jądra komórkowego wykazało, że niedobór Li powoduje zmiany transkryptomu[1] w wielu typach komórek mózgowych, które pokrywają się ze zmianami transkryptomu w chorobie Alzheimera.

Badania zostały przeprowadzone na myszach, w których zainicjowano proces zbliżony do objawów występujących w chorobie Alzheimera. Stężenia Li w surowicy i korze mózgowej u myszy na wprowadzonej diecie mieściły się w podobnym zakresie, jak w starzejącej się populacji ludzkiej, a średnie wartości nie różniły się istotnie. Została zbadana rola endogennego Li w mózgu, poprzez selektywne wyeliminowanie go z diety myszy. Doprowadziło to do 89% redukcji średniego stężenia Li w surowicy i 47–52% redukcji średniego stężenia Li w korze mózgowej we frakcji nieblaszkowej.

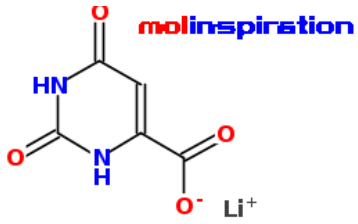
Zmniejszenie zawartości endogennego Li w korze mózgowej o około 50% znacznie zwiększyło odkładanie się β-amyloidu (lit gromadzi się w blaszkach amyloidu, co zmniejsza jego biodostępność) i akumulację fosfotau (fosforylowanego białka tau, pTau), co doprowadziło do prozapalnej aktywacji mikrogleju, utraty synaps, aksonów i mieliny oraz przyspieszonego pogorszenia funkcji poznawczych.

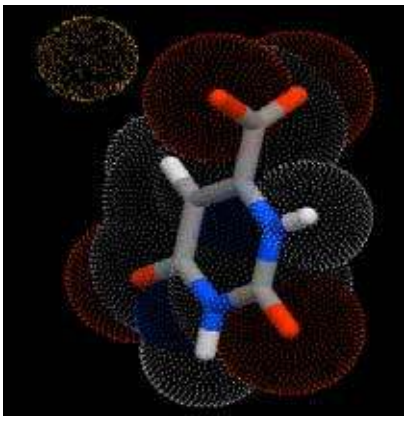
Następnie sprawdzono, jak wpłynie na osobniki ze zmianami w mózgu przypominającymi chorobę Alzheimera suplementacja małą dawką (w μmol) orotanu litu. Myszy otrzymywały wodę do picia, w której rozpuszczona była ta sól litu. Leczenie orotanem litu podawanym w dawce utrzymującej poziom Li w surowicy i korze mózgowej na poziomie endogennym spowodowało odwracanie patologii choroby Alzheimera, zmian neurozapalnych i utraty pamięci u myszy z chorobą Alzheimera oraz u starzejących się myszy.

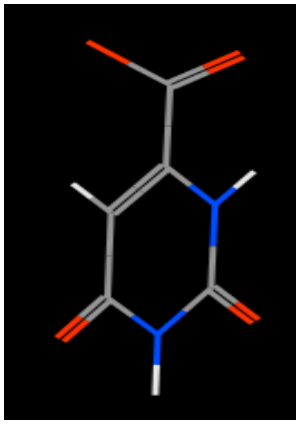
W badaniu tym wykazano więc, że terapia substytucyjna orotanem litu, który jest solą Li słabo wiążącą się z amyloidem, zapobiega zmianom patologicznym i utracie pamięci w mysich modelach choroby Alzheimera i starzejących się myszach. Odkrycia te ujawniają fizjologiczne skutki endogennego Li w mózgu i wskazują, że zaburzenie homeostazy Li może przyczyniać się do długiego okresu prodromalnego (wczesnego, niespecyficznego) zmian neuropatologicznych. Zmiany te mogą być wczesnym etapem patogenezy choroby Alzheimera, które zachodzą przed wystąpieniem jej klinicznej postaci. Substytucja Li solą, jaką jest jego orotan, stanowi potencjalne podejście do zapobiegania i leczenia choroby Alzheimera. Należy zaznaczyć, że opisanych wyżej efektów nie osiągnięto, gdy w równoległym badaniu podawano myszom wodę z węglanem litu.

Orotan litu

Orotan litu jest solą litu organicznego kwasu orotowego, o sumarycznym wzorze $C_5N_2H_3O_4Li$. Kwas orotowy, nazywany niekiedy witaminą B_{13}, związek chemiczny niezbędny w syntezie DNA i RNA, jest pochodną uracylu. Wytwarzany w organizmie, pełni kluczową rolę w metabolizmie i wspiera m.in. pracę wątroby i syntezę białek. Strukturę wybranego z sieci krystalicznej anionu kwasu orotowego i niezbędnego dla zachowania elektroobojętności kationu litu ilustruje Rys. 1.







Rysunek 1. Fragment struktury połączenia anionu kwasu orotowego z kationem litu o elementarnej stechiometrii $C_5N_2H_3O_4Li$.

1 Transkryptom (z połączenia słów transkrypt i genom) jest to zestaw cząsteczek mRNA (lub ogólniej: transkryptów) obecny w określonym momencie w komórce, grupie komórek lub organizmie. Transkryptom w przeciwieństwie do genomu jest tworem bardzo dynamicznym. https://pl.wikipedia.org/wiki/Transkryptom (przyp. red.

epraso.pl/32/7c/1da9

Orotan litu, wykorzystywany w badaniach nad funkcjonowaniem mózgu, dostępny jest jako suplement diety. Kapsułki zawierają zazwyczaj od 1 do 5 mg pierwiastkowego litu. Tak niskie dawki litu nie są toksyczne, a wręcz mogą być korzystne, gdyż wspierają stabilność nastroju, długowieczność i funkcje poznawcze, jeśli ulegają one zaburzeniu. Redukują także stres oksydacyjny, poprawiają jakość snu, optymalizują poziom cukru we krwi, wpływają na hamowanie apoptozy i zapobieganie dysfunkcji mitochondriów. Wykazano również, że lit zwiększa stężenie istoty szarej (kory mózgowej), a jednocześnie zwiększa rozmiar ciała migdałowatego (kory emocjonalnej) i hipokampa.

Podsumowanie

Wobec przedstawionych powyżej faktów suplementowanie litu wydaje się wskazane w uzasadnionych przypadkach. Dobrym sposobem na rozpoczęcie subtelnej suplementacji może być sięgnięcie po wody mineralne czy zdrojowe, posiadające w swoim składzie ten cenny pierwiastek śladowy. Może to spowodować korzystny efekt dla naszego zdrowia psychicznego, a długofalowo być może opóźni potencjalne problemy mentalne związane z procesem starzenia organizmu. Jednak stosowanie większych dawek preparatów litu wymaga bezwzględnie konsultacji l**ekarskiej.**

Eksperyment 1. Barwienie płomienia

Odczynniki:
- woda destylowana
- dobrze rozpuszczalna w wodzie sól litu np. LiCl

Sprzęt
- zlewka poj. 50 cm^3
- drucik platynowy

W zlewce umieścić niewielką ilość soli litu i dolać wodę destylowaną w celu jej rozpuszczenia. Drucik platynowy, wtopiony w szklaną bagietkę, zanurzamy do roztworu soli litu i umieszczamy w płomieniu palnika. Obecność jonów Li^+ powoduje zabarwienie płomienia na kolor karminowy.

Zadanie 1.

Oblicz zawartość (w % masowych) litu w orotanie litu $C_5N_2H_3O_4Li$, węglanie litu Li_2CO_3 i cytrynianie litu $Li_3C_6H_5O_7$.

Odpowiedź: M ($C_5N_2H_3O_4Li$) = 162,03 g/mol; Li 4,28%, M(Li_2CO_3) = 74 g/mol; Li 18,8% i M($Li_3C_6H_5O_7$) = 209,92 g/mol; Li 10,00%.

Zadanie 2.

Cytrynian ołowiu jest używany w mikroskopii elektronowej jako wzmacniacz barwienia metali ciężkich. W laboratorium należy przeprowadzić reakcję cytrynianu litu z azotanem(V) ołowiu(II) celem otrzymania nierozpuszczalnego osadu cytrynianu ołowiu. Cytrynian litu występuje w postaci tetrahydratu $Li_3C_6H_5O_7{\cdot}4H_2O$. Napisz równanie tej reakcji. Oblicz potrzebne masy substratów, jeśli należy otrzymać 100 g czystego cytrynianu ołowiu, który występuje w postaci trihydratu.

Odpowiedź:

$$2\ Li_3C_6H_5O_7 + 3\ Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 6\ LiNO_3$$

M($Li_3C_6H_5O_7{\cdot}4H_2O$) = 281,98 g/mol, M (($Li_3C_6H_5O_7$) = 209,92 g/mol, M($Pb(NO_3)_2$) = 331,21 g/mol, M($Pb_3(C_6H_5O_7)_2$) = 999,82 g/mol. M($Pb_3(C_6H_5O_7)_2{\cdot}3H_2O$) = 1053,85 g/mol.

W celu otrzymania 100 g czystego cytrynianu ołowiu(II) należy odważyć 56,04g tetrahydratu cytrynianu litu, który zawiera 42 g czystego cytrynianu litu oraz 66,26 g azotanu(V) ołowiu(II). Tak otrzymany trihydrat będzie miał masę 105,4 g.

Zadanie 3.

Lit występuje w minerałach takich, jak:
lepidolit $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$, petalit ($LiAlSi_4O_{10}$), spodumen $LiAl(Si_2O_6)$ i ambligonit $LiAl(PO_4)F$.
Oblicz procentową (% mas.) zawartość litu w każdym minerale.

Odpowiedź: M [$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$] = 593 g/mol Li 3,54%, M [($LiAlSi_4O_{10}$)] = 306 g/mol Li 2,29 %, M [$LiAl(Si_2O_6)$] = 186 g/mol Li 3,76 %, M [$LiAl(PO_4)F$] = 148 g/mol Li 4,73 %

Literatura.

[1] Aron, L., Ngian, Z. K., Qiu, C., Jaejoon Choi, M. Liang, D. M. Drake, S.E. Hamplova, E. K. Lacey1, P. Roche1, M. Yuan, S.S. Hazaveh, Eunjung A. Lee, D. A. Bennett, B. A. Yankner, Lithium deficiency and the onset of Alzheimer's disease. Nature. 2025, 645, 712-744. dostęp otwarty DOI:10.1038/s41586-025-09335-x, https://www.nature.com/articles/s41586-025-09335-x

[2] Gonzalez-Weller, D., Rubio, C., Gutierrez, A. J., i inni.. Dietary intake of barium, bismuth, chromium, lithium, and strontium in a Spanish population (Canary Islands, Spain). Food and Chemical Toxicology 2013, 62. DOI:10.1016/j.fct.2013.10.026.

[3] Hamstra, S. I., Roy, B. D., Tiidus, P., Beyond its Psychiatric Use: The Benefits of Low-dose Lithium Supplementation. Current Neuropharmacology 2023, 21, 4, 891-910. DOI:10.2174/1570159X20666220302151224.

[4] Iordache, A. M., Voica, C., Roba, C., & Nechita, C., Lithium Content and Its Nutritional Beneficence, Dietary Intake, and Impact on Human Health in Edibles from the Romanian Market. Foods 2024, 13, 4, 592. DOI:10.3390/foods13040592.

[5] Szklarska, D., Rzymski, P., Is Lithium A Micronutrient? From Biological Activity and Epidemiological Observation to Food Fortification. Biological Trace Element Research 2018, 189, 1, 18-27. DOI:10.1007/s12011-018-1455-2.

[6] T. Terao, Is lithium potentially a trace element? World Journal of Psychiatry 2015, 5, 1, 1-3. DOI:10.5498/wjp.v5.i1.1

[7] M. Długaszek, J. Połeć, Zawartość litu w wodach mineralnych i źródlanych, BROMAT. CHEM. TOKSYKOL. – XLV, 2012, 2, str. 138–143.

[8] https://webmineral.com/data/Lepidolite.shtml

[9] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, cz.3. Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 1998.

[10] Encyklopedia dla wszystkich. Chemia. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne. Warszawa 2001.

[11] G.N. Schrauzer, Lithium; occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. J. Am. Coll. Nutr., 2002, 21, 14-21.

[12] H. Aral, A. Vecchio-Sadus: Toxicity of lithium to humans and the environment-A literature review. Ecotoxicol. Environ. Safety, 2008, 70, 349-356.

[13] M. Nabrzyski, R. Gajewska: Content of strontium, lithium and calcium in selected milk products and in some marine smoked fish. Analyst, 1985, 110, 619-623.

[14] G.N. Schrauzer, K.P. Shrestha M.F. Flores-Arce, Lithium in scalp hair of adults, students, and violent criminals. Biol. Trace Elem. Res., 1991, 34, 161-176.

[15] W.B. Clarke, R. Guscott, R.G. Downing, R.M. Lindstrom: Endogenous lithium and boron red cell-plasma ratios. Biol. Trace Elem. Res., 2004, 97, 105-115.

[16] L. Migliore, F. Coppedč, Gene–environment interactions in Alzheimer disease: the emerging role of epigenetics. Nat. Rev. Neurol. 2022, 18, 643–660.

[17] B. W. Kunkle, i inni. Genetic meta-analysis of diagnosed Alzheimer's disease identifies new risk loci and implicates Aβ, tau, immunity and lipid processing. Nat. Genet. 2019, 51, 414–430.

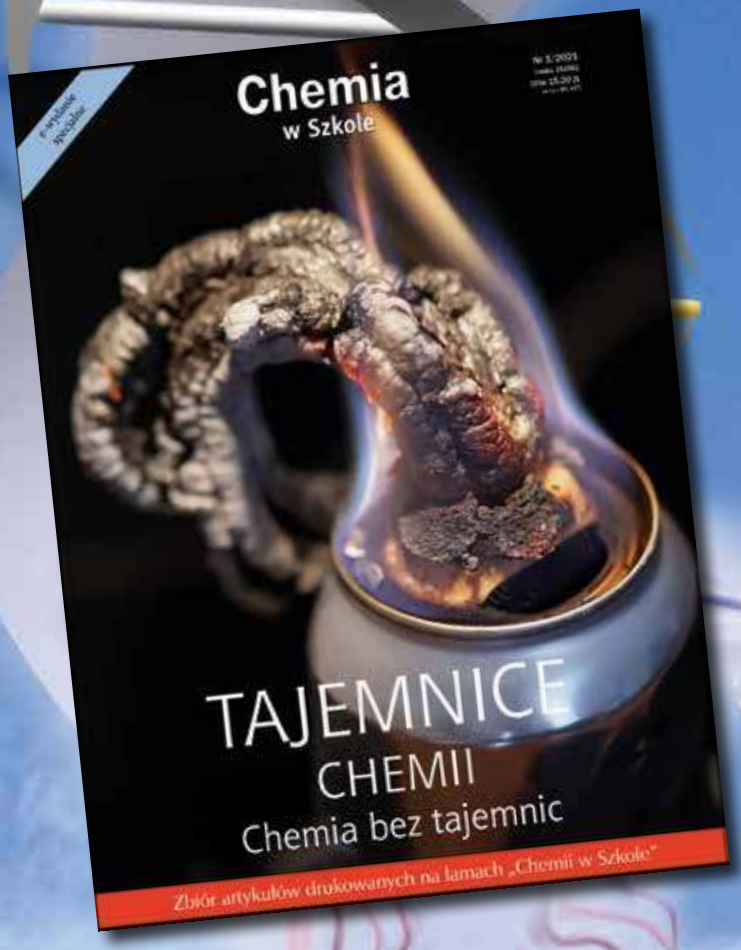
[18] A. M. Iordache, C. Voica, C. Roba, C. Nechita, Lithium Content and Its Nutritional Beneficence, Dietary Intake, and Impact on Human Health in Edibles from the Romanian Market. Foods, 2024, 13, 592. https://doi.org/10.3390/foods13040592

[19] Seidel, U.; Jans, K.; Hommen, N.; Ipharraguerre, I.R.; Luersen, K.; Birringe, M.; Rimbach, G. Lithium Content of 160 Beverages and Its Impact on Lithium Status in Drosophila melanogaster. Foods 2020, 9, 795.

eprasa.pl 7927c71da9

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole" 1/2021

WERSJA ELEKTRONICZNA – plik PDF



Wybór najciekawszych artykułów z ostatnich lat

Cena 15 zł
w tym 8% VAT

Szczegóły i formularz zamówienia na: www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9

Cyjanki
szkodliwe i dobrotliwe

Joanna Kurek

Istnieją w przyrodzie takie grupy atomów, które w określonej postaci mają właściwości toksyczne, ale występując w innej roli stają się dla nas pożyteczne. Przykładem jest grupa cyjankowa, która może występować w postaci toksycznych połączeń, takich jak cyjanowodór i sole pochodzącego od niego kwasu: cyjanek sodu, potasu czy wapnia. Do pokrewnych połączeń nieorganicznych należy cyjan $(CN)_2$, a także cyjankowe kompleksy metali, w których jon CN^- pełni rolę ligandu. Ugrupowanie -CN, zwane wtedy nitrylowym występuje także w wielu związkach organicznych, których prostym przykładem jest popularny w chemii rozpuszczalnik – acetonitryl CH_3CN. Inne przykłady to witaminy B_{12} (cyjanokobalamina) i B_{17} (amigdalina).

W poniższym opracowaniu zostały ujęte nieorganiczne związki chemiczne zawierające jon cyjankowy $C{\equiv}N^-$, jak również związki organiczne z ugrupowaniem $-C{\equiv}N$, z uwzględnieniem ich zastosowań oraz biologicznego działania na organizm człowieka.

Cyjanowodór, kwas cyjanowodorowy i cyjan

Cyjanowodór HCN to bezbarwna bardzo lotna ciecz (t. wrz. 25,7°C), przechodząca w gaz o charakterystycznym zapachu gorzkich migdałów, którego próg wyczuwalności wynosi 0,002–0,005 mg/dm³ powietrza. Gaz ten miesza się z wodą w dowolnej proporcji, tworząc roztwór słabego (pK_a = 9,36) kwasu cyjanowodorowego (kwasu pruskiego), którego sole – cyjanki metali – są substancjami krystalicznymi.

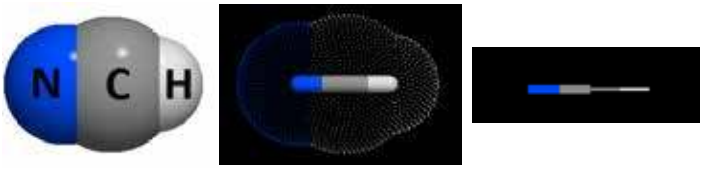
Mieszaniny par cyjanowodoru z powietrzem są silnie wybuchowe, zachodzi wówczas poniższa reakcja:

$$4\ HCN + 5\ O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ N_2 + 4\ CO_2$$

przy czym w procesach ubocznych mogą także powstawać różne tlenki azotu.

Cyjanowodór występuje w produktach termicznego rozkładu związków organicznych zawierających w cząsteczkach atomy azotu. Jest też obecny w dymie powstającym podczas spalania papierosów. Wraz z tlenkiem węgla(II) – czadem powstaje podczas pożarów, gdy płoną wszelkiego rodzaju tworzywa, zawierające w swoim składzie chemicznym azot. Tym samym toksyczne działanie produktów spalania wynika z połączonego działania CO i HCN.

Cząsteczka HCN ma budowę liniową (Rys. 1).



Rys. 1. Wzory przestrzenne cząsteczki HCN, wygenerowane w programie MolInspiration Galaxy 3D generator v2023.08 (on line, dostęp darmowy)

Metody otrzymywania cyjanowodoru zależą od tego, czy dotyczy to skali przemysłowej, czy laboratoryjnej. Na skalę przemysłową otrzymuje się go głównie w procesie Andrussowa, który zachodzi w fazie gazowej w wyniku wysokotemperaturowej reakcji pomiędzy tlenem, amoniakiem i metanem, zmieszanych w odpowiednich proporcjach:

$$2\ CH_4 + 2\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ HCN + 6\ H_2O$$

Alternatywna metoda otrzymywania wykorzystuje reakcję między metanem i amoniakiem:

$$CH_4 + NH_3 \rightarrow HCN + 3\ H_2$$

W skali laboratoryjnej kwas cyjanowodorowy otrzymuje się poprzez działanie mocnymi kwasami nieorganicznymi na cyjanki metali:

$$2\ KCN + H_2SO_4 \rightarrow 2\ HCN + K_2SO_4$$
$$NaCN + HCl \rightarrow HCN + NaCl$$

HCN uwalnia się także z jonów kompleksowych $[Fe(CN)_6]^{3-}$ pod wpływem działania mocnego kwasu:

$$K_3[Fe(CN)_6] + 6\ HCl \rightarrow 6\ HCN + 3\ KCl + FeCl_3$$

Na tej samej zasadzie oparta jest metoda Carla Scheelego, który otrzymywał HCN z błękitu pruskiego $FeK[Fe(CN)_6]$. W każdej z powyższych metod przeprowadza się oddestylowanie powstałego cyjanowodoru, odparowując roztwór pod próżnią. Należy zauważyć, że w roztworach wodnych HCN ulega hydrolizie do nietoksycznego mrówczanu amonu:

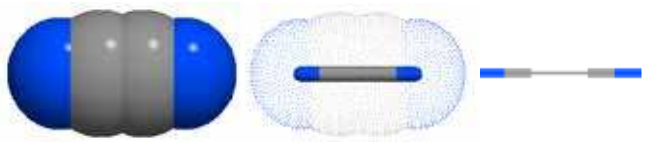
$$HCN + 2\ H_2O \rightarrow HCOONH_4$$

Cyjanowodór powstaje także w odpowiednich reakcjach związków organicznych w trzech zaprezentowanych poniżej reakcjach:

- poprzez ogrzewanie metanolu w temperaturze 600–950 °C bez dostępu powietrza z użyciem katalizatora:

$$CH_3OH + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O + 2H_2$$

eprasa.pl 7327c71da9



Rys. 2. Budowa cząsteczki dwucyjanu.

- w reakcji acetonitrylu z amoniakiem w bardzo wysokiej temperaturze: 1100–1300 °C:

$$CH_3CN + NH_3 \rightarrow 2\ HCN + 2\ H_2$$

- poprzez termiczny rozkład formamidu w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem:

$$HCONH_2 \rightarrow HCN + H_2O$$

Cyjan $(CN)_2$ (inaczej dwucyjan), to bezbarwny i trujący gaz, który z punktu widzenia chemii organicznej może być uważany za dinitryl kwasu szczawiowego N≡C-C≡N; jego budowę przestrzenną prezentuje Rys. 2.

Reakcje jego otrzymywania w podwyższonej temperaturze obejmują m. in. następujące procesy, przebiegające w podwyższonej temperaturze:

$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$$

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + (CN)_2$$

Cyjanki metali i ich otrzymywanie

Cyjanek potasu (Fot. 1) jest bezbarwnym ciałem stałym i tworzy higroskopijne kryształy o strukturze zbliżonej do chlorku sodu (w zależności od temperatury) i o wysokiej temperaturze topnienia 634°C. Jest nietrwały w kontakcie z powietrzem i powoli utlenia się, tworząc cyjanian potasu KOCN. Dobrze rozpuszcza się w wodzie i metanolu, tworząc roztwór o zapachu gorzkich migdałów z powodu częściowego protonowania CN^- do wydzielającego się cyjanowodoru, w wyniku czego roztwór uzyskuje także odczyn zasadowy. Roztwory cyjanków są klasyfikowane jako niebezpieczne dla środowiska wodnego i jako substancje toksyczne w kategorii ostrej 1. i przewlekłej 1.

Cyjanki metali powstają w reakcji cyjanowodoru z roztworem mocnej zasady, np.:

$$HCN + KOH \rightarrow KCN + H_2O$$

Fot. 1. Fiolka z cyjankiem potasu.

Fot. 2. Fiolki z $K_4[Fe(CN)_6]$ i $K_3[Fe(CN)_6]$

Można je także otrzymywać w wyniku ciągu reakcji, których pierwszym etapem jest tworzenie amidku sodu lub innego metalu alkalicznego. Redukcja amidku węglem drzewnym prowadzi do powstania najpierw cyjanamidu sodu, który w toku dalszej redukcji przechodzi w NaCN:

$$2\ NH_3 + 2\ Na \rightarrow 2\ NaNH_2 + H_2\uparrow$$

$$2\ NaNH_2 + C \rightarrow Na_2CN_2 + 2\ H_2\uparrow$$

$$Na_2CN_2 + C \rightarrow 2\ NaCN$$

Alternatywna metoda otrzymywania cyjanków wykorzystuje reakcję między mocznikiem i K_2CO_3, z których w wysokiej temperaturze powstaje cyjanian potasu KOCN, redukowany następnie węglem do KCN:

$$KOCN + C \rightarrow KCN + CO$$

Kwas tiocyjanowy i tiocyjaniany

Kwas tiocyjanowy (rodanowodorowy) HSCN zawiera w swojej cząsteczce dodatkowo atom siarki. Należy do kwasów słabych i jest niestabilny. Występuje w czystej postaci jako oleista ciecz. W rozcieńczonych roztworach jest znacznie bardziej stabilny, gdzie następuje jego dysocjacja do kationu wodorowego H^+ i anionu tiocyjankowego $^-$S-C≡N. Znacznie bardziej stabilne są także jego sole – tiocyjaniany, zwane też rodankami, takie jak tiocyjanian potasu KSCN, amonu NH_4SCN czy wapnia $Ca(SCN)_2$.

Nieorganiczne związki kompleksowe z ligandami cyjankowymi

Cyjanki są ligandami silnego pola (w ramach teorii pola ligandów) i dlatego tworzą z reguły niskospinowe, trwałe związki kompleksowe z metalami przejściowymi. Wolna para elektronowa na atomie azotu grupy cyjankowej umożliwia utworzenie połączeń także z drugim kationem metalu: M_1–C=N–M_2, co oznacza, że CN^- jest ligandem mostkującym.

Typowymi połączeniami kompleksowymi tego typu są jony $[Fe(CN)_6]^{4-}$ i $[Fe(CN)_6]^{3-}$, tworzące np. heksacyjanożelazian(II) i heksacyjanożelazian(III) potasu (Fot 2).

Skoordynowane wokół kationów żelaza(II) i (III) aniony CN^- znajdują się w strukturze wspomnianego wyżej błękitu pruskiego (lub błękitu Turnbulla), stanowiącego zatem tzw. związek o mieszanej wartościowości.

W Tabeli 1 zestawiono przykładowe związki kompleksowe zawierające ligandy cyjankowe, wraz z nazwami i barwami tych połączeń.

Połączenia organiczne zawierające grupę -C≡N

Kowalencyjne związki organiczne zawierające grupę cyjanową połączoną pojedynczym wiązaniem z atomem węgla z fragmentu organicznego, nazywane nitrylami, mają wzór ogólny:

R-C≡N

eprasa.pl 7327c71da9

Tabela 1. Przykładowe związki kompleksowe zawierające -C≡N

Wzór związku kompleksowego	Nazwa
$(NH_4)[Pt(CN)_4]\cdot H_2O$	tetracyjanoplatynian(II) amonu czerwony
$NH_4[Au(CN)_2]$	dicyjanozłocian(I) amonu bezbarwny
$NH_4[Au(CN)_4]\cdot H_2O$	tetracyjanozłocian(III) amonu woda 1/1 pomarańczowo-czerwony
$(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$	heksacyjanożelazian(II) amonu woda 1/3 żółty
$(NH_4)_3[Fe(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(III) amonu czerwony
$Mg_2[Fe(CN)_6]\cdot 12H_2O$	heksacyjanożelazian(II) magnezu woda 1/12 jasnożółty
$Cu_2[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$	heksacyjanożelazian(II) miedzi (hydrat) czerwono-brunatny
$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(II) potasu jasnożółty
$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(III) potasu czerwony
$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ (lub $KFe^{III}[Fe(CN)_6]$)	heksocyjanożelazian(II) żelaza(III) ciemnoniebieski (błękit pruski)
$Fe_3^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2$	heksacyjanożelazian(III) żelaza(II) ciemnoniebieski (błękit Turnbulla)
$Fe_4^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(III) żelaza(III) zielony (zieleń berlińska)
$Na_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$	heksacyjanożelazian(II) żelaza(II) sodu / potasu biały (biel pruska)

Nazwy tych związków tworzy się od nazw odpowiednich organicznych kwasów karboksylowych, które w cząsteczce zawierają tyle samo atomów węgla, ile zawiera dany nitryl, wliczając w to atom węgla w grupie −C≡N. Do najprostszej cząsteczki z tej grupy należy zaliczyć wspomniany wyżej acetonitryl CH_3CN, czyli nitryl kwasu etanowego (octowego). W tetracyjanometanie $C(CN)_4$ z atomem węgla związane są 4 grupy cyjanowe.

Połączenia te dotyczą również organicznych kwasów aromatycznych, a najprostszy z nich to C_6H_5−C≡N – nitryl kwasu benzoesowego, czyli benzonitryl.

W chemii węglowodanów istnieje ciekawa reakcja służąca skracaniu łańcucha węglowego. Jest to degradacja Wohla, w której w pośrednim etapie dochodzi do wytworzenia grupy cyjanowej na pierwszym atomie węgla aldozy – tworzy się cyjanohydryna, a następnie jej odłączeniu od cząsteczki. W podanym niżej przykładzie następuje przekształcenie aldoheksozy do aldopentozy (Rys. 3).

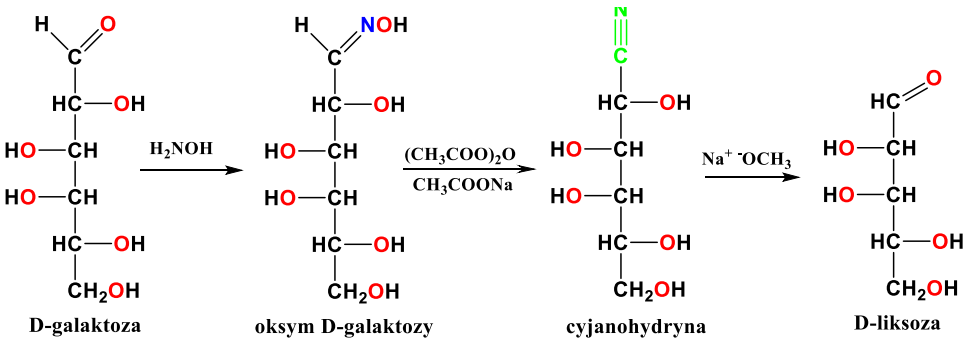
Inną reakcją w chemii węglowodanów zachodzącą z udziałem HCN, będącą tym razem reakcją wydłużania łańcucha, jest metoda Kilianiego-Fischera. Przykładowo, gdy reakcji ulega D-arabinoza w obecności HCN, powstają dwie cyjanohydryny, w drugim etapie iminy, a w końcowym efekcie dwie aldoheksozy (epimery): D-glukoza i D-mannoza (Rys. 4).

Grupa cyjanowa może być kowalencyjnie związana także z innymi niż węgiel atomami, jak np. w cyjanku trimetylosililu $(CH_3)_3Si$−C≡N – z atomem krzemu, w azydku cyjanu N_3−C≡N – z atomem azotu, a w tricyjanku fosforu $P(-C\equiv N)_3$ – z atomem fosforu.

Toksyczne działanie cyjanków

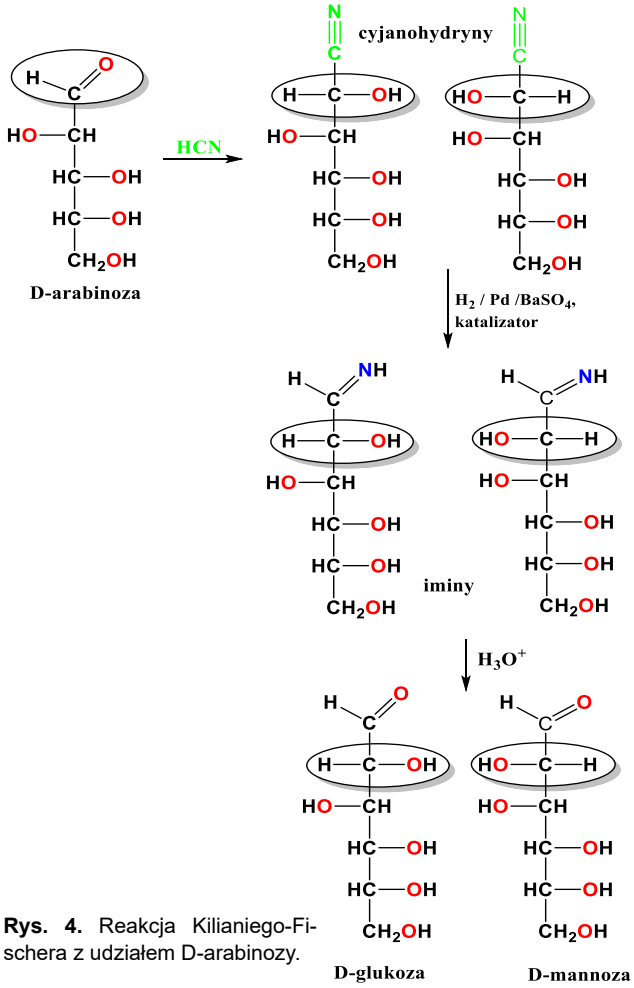
Cyjanowodór jest uznawany za jedną z najsilniejszych dotychczas znanych trucizn. Śmiertelna dawka dla człowieka wynosi 200–300 mg. Zarówno cyjanowodór, jak i cyjanki działają silnie drażniąco na skórę i błony śluzowe. Wszystkie te postacie łatwo się wchłaniają do organizmu poprzez skórę, drogi oddechowe oraz z przewodu pokarmowego. W przypadku ostrego narażenia na cyjanowodór lub cyjanki proces zatrucia u ludzi zachodzi w trzech fazach, w których występują następujące objawy: duszność, drgawki i porażenie. Zgodnie z podstawową charakterystyką chemiczną, toksyczność połkniętych cyjanków zależy także od kwaśności soku żołądkowego, decydującej o stopniu wytworzenia cyjanowodoru.

Toksyczność cyjanków wynika także z ich silnych zdolności kompleksotwórczych, gdyż potrafią wiązać się z jonami miedzi i żelaza, obecnymi w cząsteczkach kluczowych enzymów w łańcuchu oddechowym, wywołując ich inaktywację. Dokładny mechanizm toksycznego działania cyjanku polega w tym przypadku na łączeniu się z jonem żelaza oksydazy cytochromowej, która jest kluczowym enzymem łańcucha oddechowego. Połączenie to powoduje zablokowanie oddychania wewnątrzkomórkowego i wzrost syntezy kwasu mlekowego. W efekcie dochodzi do silnego niedotlenienia komórek i ich obumierania. Poza wspomnianą oksydazą cytochromową cyjanki łączą się także z innymi enzymami, takimi jak: dekarboksylaza glutaminianowa, dehydrogenaza bursztynianowa, katalaza, peroksydaza, oksydaza ksantynowa, anhydraza węglanowa, przez co powodują dodatkowe zaburzenia w metabolizmie komórek.



Rys. 3. Schemat reakcji degradacji Wohla D-galaktozy.

eprasa.pl 7327c71da9



Rys. 4. Reakcja Kilianiego-Fischera z udziałem D-arabinozy.

W przypadku zatrucia cyjankiem potasu lub cyjanowodorem do ratowania stosuje się: kortyzon, węgiel aktywny, azotan(III) sodu, azotan(III) izoamylu, 4-(dimetyloamino)-fenol, tiosiarczan sodu, a także hydroksykobalaminę (naturalną formę witaminy B_{12}) jako leki z wyboru. Obecnie wiadomo, że połączenie jonów cyjankowych z oksydazą jest odwracalne, jednak kluczowym elementem jest czas, jaki upłynie, zanim poszkodowany uzyska pomoc. Im szybciej zatem zostanie podana odtrutka, tym większe są szanse na odratowanie poszkodowanego nawet z ciężkiego zatrucia.

Zastosowania praktyczne cyjanków

Mimo toksycznego działania cyjanki znajdują w przemyśle zastosowanie jako substancja wyjściowa – substrat w produkcji niektórych tworzyw sztucznych, barwników, i leków. Cyjanki mają też zastosowanie w procesie hartowania metali, przy wydobywaniu złota, w galwanotechnice. Poza tym wykorzystuje się je w produkcji pestycydów, fungicydów, insektycydów i herbicydów.

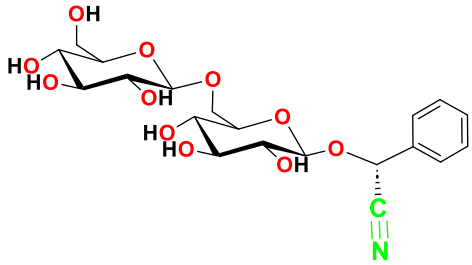
Cyjanki oraz związki kompleksowe zawierające jony cyjankowe stosowane są także szeroko w analizie chemicznej. Co może być zaskakujące, żelazocyjanki są składnikami stosowanymi jako dodatki do żywności pod symbolami E535-538. Żelazocyjanek sodu $Na_4[Fe(CN)_6]$ (E535), żelazocyjanek potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ (E536) oraz żelazocyjanek wapnia $Ca_2[Fe(CN)_6]$ (E538) są używane jako antyzbrylacze w soli kuchennej. W małych ilościach, w jakich występują w postaci tych dodatków, żelazocyjanki (heksacyjanożelaziany(II)) są uważane za bezpieczne i dlatego dopuszczone do spożycia. Jednak jest to nadal ten sam związek chemiczny, który w kontakcie z sokiem żołądkowym zawierającym kwas solny uwalnia trujące jony cyjankowe CN^-.

Podczas II wojny światowej cyjanowodór, którym nasycana była ziemia okrzemkowa, produkowany pod nazwą Cyklon B, służył do zabijania więźniów osadzonych w niemieckich obozach zagłady. Obecnie zaliczany jest do ogólnotrujących środków trujących i został wpisany do wykazu 3. Konwencji o zakazie broni chemicznej.

Jony i grupy cyjankowe w związkach naturalnych

Jon cyjankowy czy też grupa cyjanowa występują naturalnie w przyrodzie dwojako: jako produkt uboczny metabolizmu niektórych mikroorganizmów, takich jak algi, grzyby i bakterie, a także w roślinach cyjanogennych i ich nasionach. Ugrupowanie to obecne jest w pestkach owoców, takich jak jabłka, brzoskwinie, śliwki, czereśnie i morele, migdałach oraz w roślinach, takich jak bambus i maniok – w formie związanej w postaci amigdaliny, zwanej także witaminą B_{17} (Rys. 5, Fot. 3).

W 2000 r. pojawiły się doniesienia londyńskich badaczy o antynowotworowym działaniu owej witaminy, przy czym badania dotyczyły manioku – rośliny o nazwie kassawa, oznaczającej także mączkę z jej bulw. W takiej postaci witamina ta jest naturalnym źródłem grupy cyjankowej. Okazało się wówczas, że rośliny tworzą ten związek w celu niszczenia własnych nowotworów i stąd



Rys. 5. Wzór cząsteczki amigdaliny- witaminy B_{17}

Fot 3. Płatki migdałów

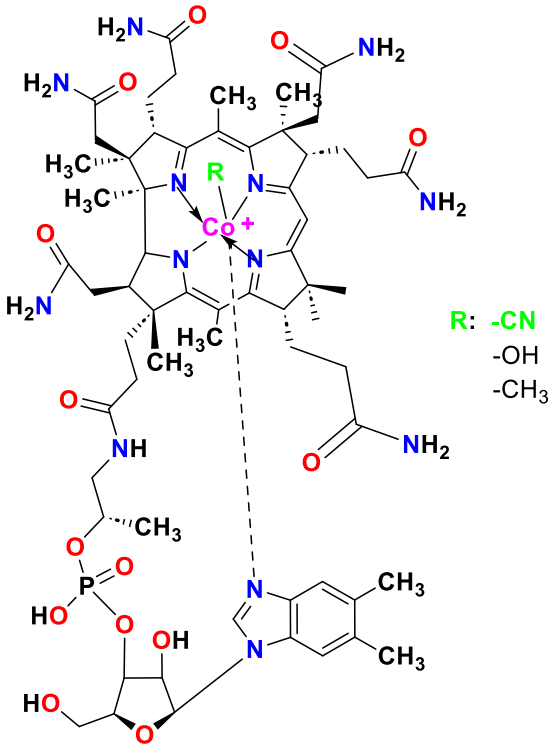
epiasa.pl 7327c71da9

powstało przypuszczenie, że również u ludzi cyjanek w odpowiednich ilościach mógłby powodować analogiczne działanie. Obecnie dostępne są preparaty będące ekstraktami olejowymi z pestek moreli pospolitej (Prunus armeniaca L.), zawierające tę witaminę, którym przypisuje się wspieranie układu odpornościowego człowieka.

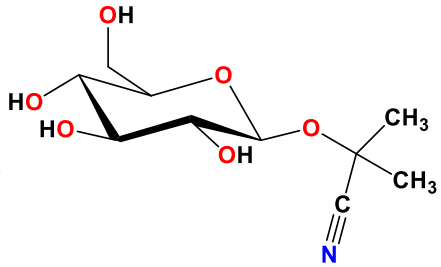
Kolejną witaminą mogącą zawierać ugrupowanie CN jest kobalamina – witamina B_{12} (Rys. 6), związek zawierający w cząsteczce jon kobaltu(III), który może zmieniać stopień utlenienia do wartości II i I, przez co działanie witaminy ulega modyfikacjom. Podstawnikiem –R w cząsteczce kobalaminy może być np. grupa metylowa $-CH_3$ lub hydroksylowa –OH czy cyjankowa -CN i w tym ostatnim przypadku związek nosi nazwę cyjanokobalaminy, będącej syntetyczną wersją witaminy B_{12}. Niedobór tej witaminy wywołuje niedokrwistość lub uszkodzenie nerwów, jest ona także niezbędna w procesach podziałów komórkowych i wytwarzaniu zdrowych czerwonych krwinek oraz w tworzeniu mieliny będącej składnikiem osłony włókien nerwowych. Ponadto, jej działanie związane jest z metabolizmem białek i tłuszczów.

Kolejnym przykładem związku zawierającego grupę cyjanową jest linamaryna o strukturze cząsteczki zobrazowanej na Rys. 7 i o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{17}NO_6$. Występuje ona naturalnie w liściach i korzeniach roślin, takich jak maniok, fasola i len.

Pod wpływem enzymów i flory jelitowej w jelicie człowieka linamaryna i jej metylowany odpowiednik lotaustralina (opisana poniżej) mogą rozkładać się na cyjanowodór. Z tego powodu wykorzystanie roślin zawierających znaczne ilości linamaryny w żywności wymaga intensywnego



Rys. 6. Wzór cząsteczki kobalaminy



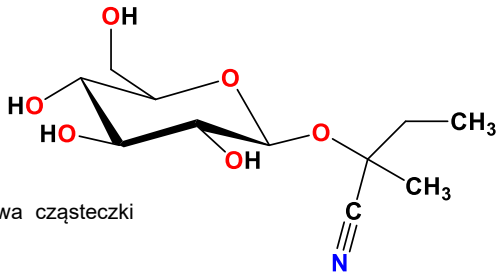
Rys. 7. Budowa cząsteczki linamaryny.

przygotowania i detoksykacji. Po spożyciu i wchłonięciu linamaryna jest szybko wydalana z moczem, a sam glikozyd nie wydaje się toksyczny w ostrym stopniu. Spożywanie produktów z manioku o niskiej zawartości linamaryny jest powszechne w nizinnych regionach tropikalnych. Jednak spożywanie żywności przygotowanej z niedostatecznie przetworzonych korzeni manioku o wysokiej zawartości linamaryny wiąże się z toksycznością pokarmową, szczególnie z chorobą górnego neuronu ruchowego, znaną jako konzo w populacjach afrykańskich, u których została po raz pierwszy opisana przez Trolliego. Uważa się jednak, że toksyczność ta jest wywołana działaniem cyjanohydryny acetonu, produktu rozpadu linamaryny.

Powstawanie cyjanku z linamaryny zachodzi pod wpływem działania linamarazy, enzymu naturalnie występującego w ścianach komórkowych manioku. Ze względu na to, że powstające pochodne cyjanku są lotne, metody przetwarzania, które powodują taką ekspozycję, są powszechnym, tradycyjnym sposobem przygotowywania potraw z manioku, po długotrwałym blanszowaniu, gotowaniu lub fermentacji. Produkty spożywcze wytwarzane z manioku obejmują garri (prażone bulwy manioku), fufu o konsystencji owsianki, ciasto agbelima z mąki maniokowej.

Lotaustralina

Lotaustralina (Rys. 8) o wzorze sumarycznym $C_{11}H_{19}NO_6$ to glikozyd cyjanogenny metyloetyloketonu, występujący w niewielkich ilościach w australijskiej koniczynie bobowatej (Lotus australis), manioku jadalnym (Manihot esculenta), fasoli lima (Phaseolus lunatus), różeńcu różowym (Rhodiola rosea) i koniczynie białej (Trifolium repens), a także w innych roślinach. Lotaustralina jest strukturalnie spokrewniona z linamaryną, glukozydem cyjanohydryny acetonu, również występującym w tych roślinach. Zarówno lotaustralin, jak i linamaryna mogą być hydrolizowane przez enzym linamarazę, tworząc glukozę i prekursor toksycznego związku cyjanowodoru.



Rys. 8. budowa cząsteczki lotaustraliny.

epiasa.pl 732/c/1049

Fot. 4. Różne rodzaje chrzanu: korzeń, chrzan tarty i chrzan japoński wasabi

Związki cyjanowe w chrzanie

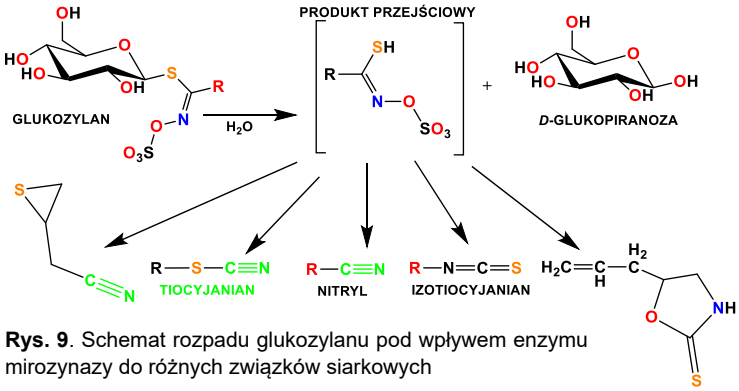
Rośliną rosnącą w naszym klimacie, która zawiera w swoim składzie cyjanki i tiocyjaniany, powstające w wyniku metabolizmu glukozylanów, jest chrzan, a ściślej korzeń chrzanu (Fot. 4). Zawiera on w sobie cenną różnorodność związków organicznych, z których część działa jak naturalne antybiotyki. Ich ilość uzależniona jest od odmiany i typu chrzanu – im mniejsza średnica korzenia, tym większa jest ich zawartość.

Glukozylany ulegają rozkładowi do izotiocyjanianów: izotiocyjanianu fenetylu i izotiocyjanianu allilu, które nadają chrzanowi niepowtarzalny ostry smak (także musztardom i wasabi) i zarazem to właśnie one wykazują prozdrowotne właściwości chrzanu, zmniejszając prawdopodobieństwo choroby nowotworowej (Rys. 9).

Głównym składnikiem chrzanu jest olejek gorczyczny, którego zasadniczym aktywnym składnikiem jest synigryna, związek z grupy glukozylanów. W procesie hydrolizy sinigryny, np. podczas żucia rośliny w obecności enzymu mirozynazy, do organizmu dostarczane są różne związki siarki. Uproszczoną reakcję przedstawia poniższe równanie reakcji (Glc = b-D-glukopiranoza):

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}C(S\text{-}Glc){=}N\text{-}O\text{-}SO_3K + H_2O \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}N{=}C{=}S + Glc\text{-}OH + KHSO_4$$

Reakcja powstawania izotiocyjanianu allilu z synigryny



Rys. 9. Schemat rozpadu glukozylanu pod wpływem enzymu mirozynazy do różnych związków siarkowych

Podsumowanie

Jak się okazuje, istnieją w naszym otoczeniu takie substancje, które w zależności od tego, jak zbudowane są ich cząsteczki posiadające grupę –C≡N czy jon $C{\equiv}N^-$, mogą albo korzystnie oddziaływać na organizm człowieka, albo być trucizną. Związki te występują w prostych, ale też w bardziej złożonych formach. Zatem warto unikać tych postaci połączeń CN, które są dla nas niekorzystne, a zwracać uwagę na te, które są dla nas korzystne, jak witamina B_{12}, o ile jest dostarczana w odpowiedniej ilości. Cyjanki znajdują różnorodne zastosowania w różnych dziedzinach życia, a w odpowiedniej formie są wręcz niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmu.

Eksperyment 1. Tworzenie błękitu pruskiego

Odczynniki
– chlorek żelaza(III)
– woda destylowana
– $K_4[Fe(CN)_6]$

Sprzęt
– 2 małe zlewki poj. 50 cm^3
– statyw do probówek
– probówki

Błękit pruski powstaje w wyniku zmieszania równomolowych ilości dobrze rozpuszczalnej soli żelaza(III) i heksacyjanożelazianu(II) potasu, zgodnie z poniższym równaniem reakcji w zapisie jonowym skróconym:

$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

niebieski osad (błękit pruski)

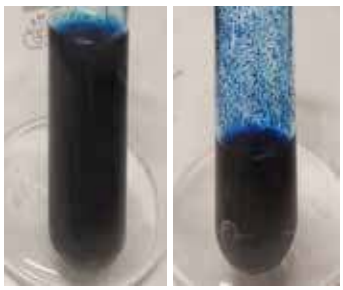
Alternatywne równanie reakcji, wynikające z wyników badań struktury błękitu pruskiego:

$$K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]$$

Do jednej z probówek wsypać chlorek żelaza(III) (lub inną rozpuszczalną sól żelaza(III)), a do drugiej – kryształki $K_4[Fe(CN)_6]$, dodać do każdej po około 1 cm^3 wody destylowanej i rozpuścić w niej obie próbki. Następnie wlać roztwór z jednej probówki do drugiej i obserwować powstałe zabarwienie i osad.

$FeCl_3$ $K_4[Fe(CN)_6]$
stałe

$FeCl_3$ $K_4[Fe(CN)_6]$
roztwory



niebieski osad
błękitu pruskiego

Eksperyment 2. Tworzenie błękitu Turnbulla[1]

Odczynniki
– siarczan(VI) żelaza(II)
– woda destylowana
– $K_3[Fe(CN)_6]$

Sprzęt
– 2 małe zlewki poj. 50 cm^3
– statyw do probówek
– probówki

Błękit Turnbulla powstaje w wyniku zmieszania równo molowych ilości dobrze rozpuszczalnej soli żelaza(II) i heksacyjanożelazianu(III) potasu zgodnie z poniższym równaniem reakcji w zapisie jonowym skróconym:

$$3\ Fe^{2+} + 2\ [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

niebieski osad (błękit Turnbulla)

Do jednej z probówek wsypać siarczan(VI) żelaza(II) (lub inną sól żelaza(II)), a do drugiej $K_3[Fe(CN)_6]$, wlać po około 1 cm^3 wody destylowanej i rozpuścić w niej obie próbki. Następnie wlać roztwór z jednej probówki do roztworu w drugiej i obserwować powstałe zabarwienie i osad.

$FeSO_4$ $K_3[Fe(CN)_6]$
stałe

$FeSO_4$ $K_3[Fe(CN)_6]$
roztwory

niebieski osad
błękitu Turnbulla

Zadanie 1.

Dla procesu Andrussowa zachodzącego zgodnie z podanym w artykule równaniem reakcji, oblicz ile dm^3 cyjanowodoru powstanie (przy założeniu 100% wydajności), gdy eksperymentator ma do dyspozycji 30 dm^3 metanu. Oblicz, jakie objętości pozostałych gazów są potrzebne przy założeniu, że reakcja będzie zachodzić w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury.

Odpowiedź: $2\ CH_4 + 2\ NH_3 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ HCN + 6\ H_2O$
potrzeba 30 dm^3 amoniaku, 45 dm^3 tlenu, powstanie 30 dm^3 cyjanowodoru

Zadanie 2.

Jednorazowa dawka śmiertelna HCN dla człowieka o masie 60 kg wynosi ok. 50–60 mg. Oblicz, z ilu gramów linamaryny po zhydrolizowaniu powstanie odpowiadająca temu zakresowi minimalna toksyczna ilość HCN. Masa molowa linamaryny = 247,25 g/mol.

Odpowiedź: 458 – 549 mg linamaryny.

Literatura

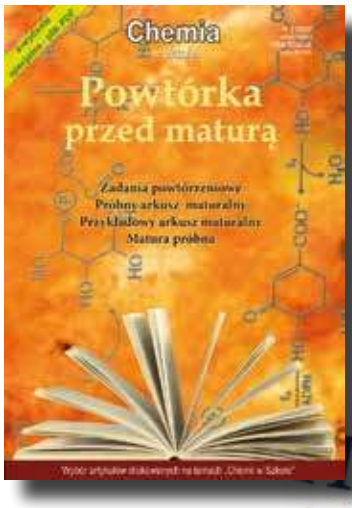
[1] https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.390193.html
[2] Cyjanek potasu (nr 60178) (ang.) – karta charakterystyki produktu Sigma-Aldrich (Merck)
[3] Banea-Mayambu, JP; Tylleskar, T; Gitebo, N; Matadi, N; Gebre-Medhin, M; Rosling, H Geographical and seasonal association between linamarin and cyanide exposure from cassava and the upper motor neurone disease konzo in former Zaire. Trop Med Int Health. 1997. 2 12: 1143–1151.
[4] https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10657.html
[5] Frehner M, Scalet M, Conn EE Pattern of the Cyanide-Potential in Developing Fruits : Implications for Plants Accumulating Cyanogenic Monoglucosides (Phaseolus lunatus) or Cyanogenic Diglucosides in Their Seeds (Linum usitatissimum, Prunus amygdalus). Plant Physiol, 1990. 94, 1, 28–34
[6] J. Sein Anand: Zatrucia cyjankami – I. Stosowanie witaminy B_{12} w leczeniu i prewencji zatrucia cyjankami podczas terapii nitroprusydkiem sodowym. Pomorskie Centrum Toksykologii.
[7] N.F. Zerbe, B.K. Wagner. Use of vitamin B_{12} in the treatment and prevention of nitroprusside-induced cyanide toxicity. Crit Care Med., 21, 3, 465–467. PMID: 8440119
[8] Poradnik fizyko-chemiczny, Wydawnictwa naukowo Techniczne Warszawa, 1974.
[9] J. McMurry, Chemia organiczna. Tom 2. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2000.

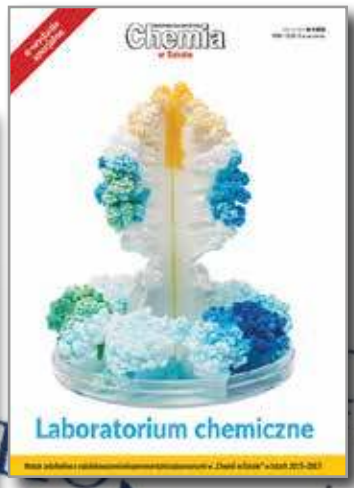
1 Obecnie uważa się, że błękit pruski i błękit Turnbulla są zasadniczo tożsame chemicznie (oba zawierają mostkowe wiązania C≡N między jonami Fe^{2+} i Fe^{3+}), różnią się jedynie zawartością zanieczyszczeń i rozmiarami cząstek fazy stałej (przyp. red.)

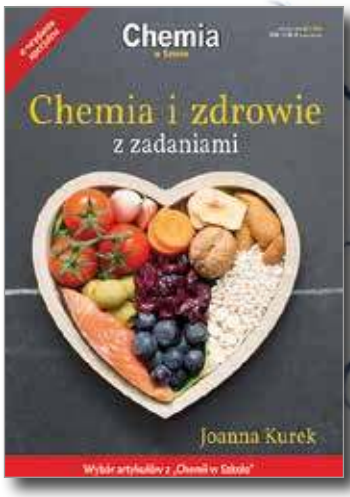
eprasa.pl 7327c71da9

Wydania specjalne

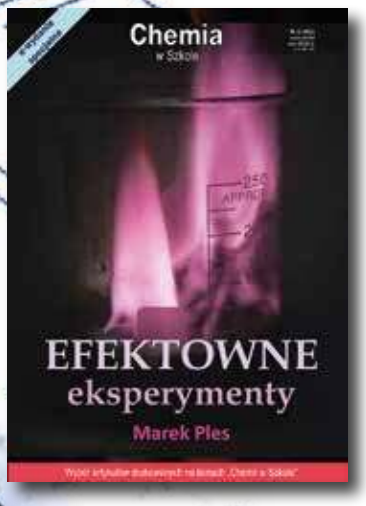
w wersji elektronicznej – pliki PDF

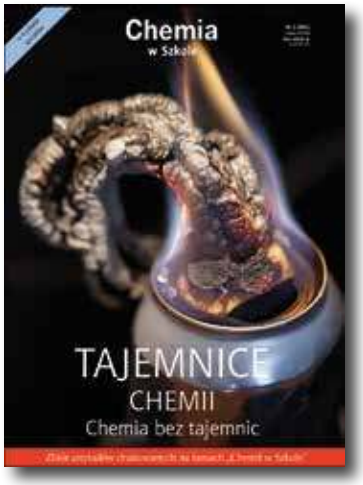


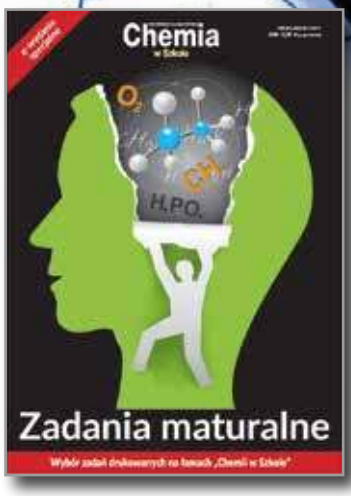




Cena od 10 zł za PDF







Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/

eprasa.pl 7327c71da9