Rycina 32. Liście kapusty właściwej (*Brassica rapa*) poddane fermentacji mlekowej.
Fot. Małgorzata Kalemba-Drożdż

ROZDZIAŁ 4.

KWASY FENOLOWE I FLAWONOIDY W KISZONKACH WARZYWNYCH

Patryk Zdziobek[1], Grzegorz Jodłowski[2]

[1] Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw, Kraków, Polska. ORCID: 0000-0001-7578-555X

[2] Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw, Kraków, Polska. ORCID: 0000-0001-7220-887X

DOI: 10.48269/978-83-66007-99-4-004

Streszczenie

Kiszenie rozumiane jako fermentacja mlekowa konserwuje żywność, ale jest też sposobem na zachowanie polifenoli, a nawet na zwiększenie ich stężenia lub ich dekompozycję. Wysoka zawartość związków polifenolowych w diecie zmniejsza stres oksydacyjny i wspomaga organizm w utrzymaniu równowagi mikrobioty wzmacniając system immunologiczny, może też wspomagać terapie przeciwko wielu chorobom, m.in.: nadciśnieniu, cukrzycy, osteoporozie, zakażeniom bakteryjnym i wirusowym, np. Covid-19. Rozdział zawiera przegląd prozdrowotnych właściwości polifenoli, przedstawia sposoby ich pozyskiwania oraz prezentuje wybrane naturalne źródła polifenoli dostępne w europejskiej, umiarkowanej strefie klimatycznej w postaci surowej i po kiszeniu.
Słowa kluczowe: polifenole; kwasy fenolowe; flawonoidy; Covid-19; kiszonki; fermentacja

Abstract

Phenolic acids and flavanoids in lactofermented vegetable

Lactic acid fermentation preserves food but it is also a way to preserve polyphenols, and even increase their concentration or their decomposition. The high content of polyphenols in the diet reduces oxidative stress and supports the body in maintaining balance with the microflora, strengthening the immune system and supporting therapies against many diseases (hypertension, diabetes, osteoporosis, bacterial and viral infections, even Covid-19). The article provides an overview of the health-promoting

properties of polyphenols, presents the methods of obtaining them and presents selected natural sources of polyphenols available in the European temperate climate zone in raw form and after pickling.
Key words: polyphenols; phenolic acids; flavonoids; Covid-19; pickles; fermentation

Wprowadzenie

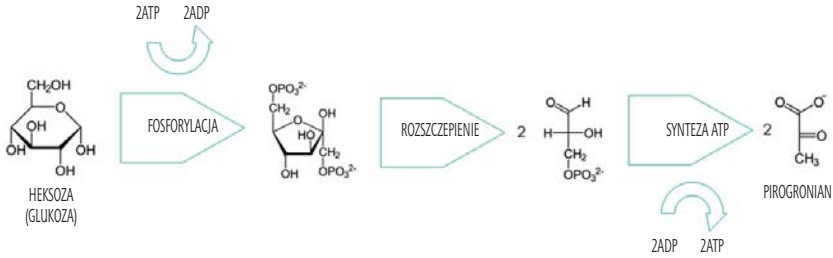
Wśród polifenoli obecnych w kiszonych sokach warzywnych można wyróżnić kwasy fenolowe i flawonoidy. Do najczęściej występujących kwasów fenolowych zaliczamy kwasy: protokatechowy, kawowy, synapinowy, ferulowy i *p*-kumarowy. Wśród najczęściej spotykanych flawonoidów w sfermentowanych sokach warzywnych znajdują się: rutyna, epikatechina, luteolina i kwercetyna [Ciska i wsp. 2005, Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013]. Posiadają one znaczący potencjał przeciwutleniający chroniąc tym samym komórki przed stresem oksydacyjnym i apoptozą. Obecność polifenoli pomaga utrzymać homeostazę oksydacyjno-redukcyjną komórek równoważąc procesy związane z obecnością reaktywnych form tlenu [Scalbert i wsp. 2005].

Celem przeglądu jest wprowadzenie do zagadnienia zwiększania zawartości antyutleniaczy, jak polifenole i flawonoidy, na drodze fermentacji mlekowej jarzyn oraz warzyw, aby wykorzystać je następnie w celach prozdrowotnych.

Proces fermentacji mlekowej zachodzący w trakcie kiszenia warzyw może przebiegać na różne sposoby. W czasie heterofermentacji z cząsteczki glukozy powstaje kwas mlekowy, etanol i ditlenek węgla. Bakterie biorące udział w tej fermentacji, jak np. *Lactobacillus bifermentans*, należą do względnych lub bezwzględnych anaerobów, które preferują wzrost w niższych temperaturach (5–22°C) i przy niższym stężeniu chlorku sodu. Z kolei produktem działania bakterii homofermentatywnych jest tylko kwas mlekowy. Do tej grupy bakterii należą m.in. *Lactococcus, Enterococcus, Streptococcus*, które najskuteczniej prowadzą produkcję kwasu mlekowego w temperaturach wyższych (30–35°C) i wykazują tolerancję na wyższe stężenie chlorku sodu. W trakcie fermentacji prowadzonej przez bifidobakterie powstaje kwas mlekowy i kwas octowy, a bakterie uzyskują więcej energii niż w procesach homo- i heterofermentacji, jednak bifidobakterie nie występują w kiszonkach warzywnych [Oliveira i wsp. 2017]. W kiszeniu w warunkach

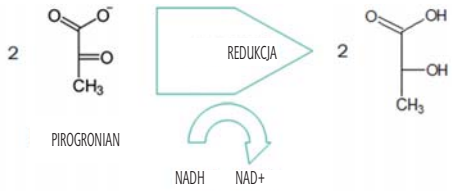
domowych zwykle wykorzystuje się dzikie szczepy mikroorganizmów, podczas gdy przy fermentacji na skalę przemysłową często wykorzystuje się wyselekcjonowane kultury starterowe.

Mechanizm homofermentacji mlekowej przedstawia się następująco: w warunkach anaerobowych bakterie kwasu mlekowego przetwarzają heksozy do kwasu mlekowego zgodnie ze szlakiem Embdena-Meyerhofa-Parnasa (glikoliza EMP). W kolejnych przemianach 1 mol glukozy jest fosforylowany z pośredniczącą izomeryzacją, w wyniku czego dochodzi do rozszczepienia fruktozo-1,6-bisfosforanu, by po transformacji, utlenieniu i syntezie 2 moli ATP uzyskać 2 mole pirogronianu (rycina 33).



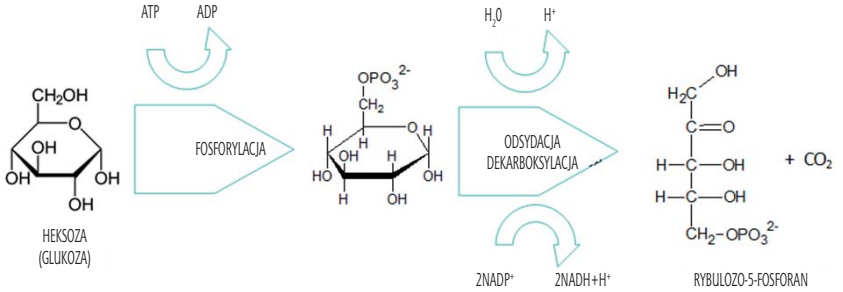
Rycina 33. Szlak Embdena-Meyerhofa-Parnasa – schemat uproszczony, opracowanie na podstawie [Ratajczak i Piotrowska-Cyplik 2017]

W następnym kroku przy jednoczesnym utlenieniu NADH oraz redukcji pirogronianu (warunki beztlenowe) uzyskuje się kwas mlekowy (rycina 34) [Ratajczak i Piotrowska-Cyplik 2017].



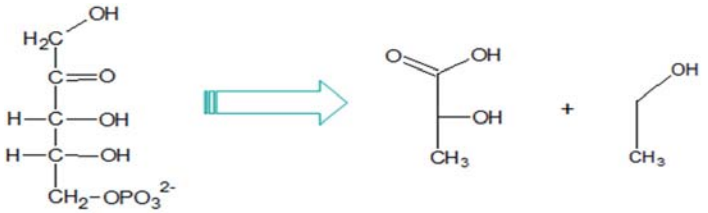
Rycina 34. Redukcja pirogronianu do kwasu mlekowego

Heterofermentacja heksoz przebiega zgodnie ze szlakiem pentozofosforanowym. Z 1 mola glukozy powstaje 1 mol rybulozo-5-fosforanu i 1 mol dwutlenku węgla już w fazie oksydacyjnej (rycina 35).



Rycina 35. Szlak pentozofosforanowy – faza I oksydacyjna, schemat uproszczony

Natomiast w fazie nieoksydacyjnej, w wyniku wieloetapowego procesu, rybulozo-5-fosforan jest transformowany przez enzymy: transaldolazę lub transketolazę, do krótszych węglowodoro-fosforanów, które po glikolizie przechodzą w 1 mol kwasu mlekowego i 1 mol etanolu. Możliwy jest także inny produkt uboczny – kwas octowy (rycina 36).



Rycina 36. Szlak pentozofosforanowy – faza II nieoksydacyjna, schemat uproszczony

Bakterie fermentacji mlekowej poprzez zakwaszenie środowiska hamują rozwój bakterii gnilnych i pleśni, co pozwala zachować w żywności witaminy i makroelementy. Witaminy występujące w kiszonych sfermentowanych sokach to m.in.: prowitamina A, witaminy C, K i witaminy z grupy B. Natomiast wśród makroelementów można wyróżnić: wapń, żelazo i potas. Niedobory składników odżywczych zarówno u osób młodych, jak i u osób w podeszłym wieku mogą przysporzyć wielu problemów zdrowotnych, zatem spożywanie kiszonek może mieć pozytywny wpływ na organizm człowieka [Steinkraus 1998, Garcia i wsp. 2020]. Obecne w surowych sfermentowanych sokach bakterie kwasu mlekowego przyczyniają się do uzupełnienia mikrobioty przewodu pokarmowego.

Dodatkowo regularne spożywanie kiszonych sfermentowanych warzyw pozwala usuwać z organizmu metale ciężkie. Nadmiar cynku i żelaza w organizmie może przyczynić się do zachorowania na chorobę Alzheimera i Parkinsona. Prawdopodobnie kiszone soki chelatują metale ciężkie, co może obniżać ryzyko pojawienia się tych chorób [Hegde i wsp. 2009], co jest wskazówką, by w celach prewencyjnych spożywać kiszonki od młodości. Należy jednak pamiętać, że surowce roślinne same mogą być zanieczyszczone metalami ciężkimi, jeśli rośliny były uprawiane na terenach zanieczyszczonych przemysłowo.

Wiele osób starszych, szczególnie tych przebywających w placówkach opiekuńczych i szpitalach, przyjmuje posiłki o często niskiej wartości odżywczej [NIK 2018]. Z tego powodu potrzebna jest zmiana polityki żywienia tych osób, aby zapewnić im odpowiednią podaż witamin i minerałów oraz fitozwiązków o znanej wartości odżywczej i wysokim potencjalne antyoksydacyjnym. Profesjonalnie przygotowane posiłki powinny być monitorowane przez dietetyków, którzy mogą pomóc w zredukowaniu niedoborów spowodowanych nieporadnością życiową i przyjmowaniem pokarmu niskiej jakości. Posiłki oferowane przez firmy cateringowe mogłyby stać się częścią rozwiązania problemu złego odżywiania u osób starszych, a nie być postrzegane jako jego część. Fermentowane soki warzywne stanowią postbiotyk, który wprowadza pożądane dla mikrobioty układu pokarmowego związki bioaktywne będące metabolitami bakterii kwasu mlekowego, zatem mogą stanowić cenny element diety oferowanej osobom starszym, pensjonariuszom domów opieki i pacjentom szpitali.

Dodatkowo w trakcie trwającej pandemii Covid-19 spożycie probiotyków (żywych kultur bakterii mlekowych), prebiotyków i postbiotyków wśród osób starszych powinno być pod wzmożoną kontrolą, ponieważ są one powszechnie stosowane w stymulacji zdrowia jelit, które mogą wzmacniać wrodzoną i nabytą odpowiedź immunologiczną. Ponadto biegunki i zapalenie jelit są częstymi objawami powikłań po zakażeniu wirusem SARS-CoV-2. Pomimo braku informacji klinicznych na temat przyjmowania preparatów zawierających bakterie kwasu mlekowego w trakcie trwającej pandemii koronawirusa, dbałość o mikrobiotę jelitową może być istotna dla zwiększenia odporności osób w podeszłym wieku [Garcia i wsp. 2020, Hoffmann 2017, Akatsu 2021].

Właściwości prozdrowotne flawonoidów i kwasów fenolowych

Od wieków fermentacja mlekowa, czyli kiszenie, stosowana jest w celu konserwacji żywności i zabezpieczenia jej przed bakteriami gnilnymi. Kiszonki warzyw i owoców przetwarzane z surowych materiałów w trakcie fermentacji mlekowej wzbogacają się w wiele prebiotyków i probiotyków [Lavefve i wsp. 2019]. Uważa się, że do 70% komórek układu immunologicznego zlokalizowanych jest w jelitach [Belkaid i Hand 2014, Takiishi i wsp. 2017], stąd zapewnienie rozwoju właściwej bioty jelitowej jest istotną funkcją żywności konserwowanej z wykorzystaniem fermentacji kwasu mlekowego.

Żywe kultury bakterii mlekowych dostarczane są wraz z kiszonymi warzywami. Niektóre oligosacharydy czy błonnik obecne w warzywach lub owocach stanowią prebiotyki stymulujące wzrost prawidłowej mikroflory jelitowej [Jovanovic-Malinovska i wsp. 2014]. Wachlarz działań substancji zawartych w kiszonkach jest bardzo szeroki i obejmuje: obniżanie poziomu cholesterolu, wzmacnianie systemu immunologicznego, zapobieganie uszkodzeniu komórek, zapobieganie i wspomaganie leczenia cukrzycy, aktywność antymutagenną, poprawę trawienia i polepszanie mikrobiomu jelitowego, poprawianie walorów sensorycznych pokarmów i wydłużanie ich żywotności, szerokie spektrum działań antybakteryjnych i antygrzybiczych, dostarczanie wartościowych składników odżywczych i antyoksydantów [Behera i wsp. 2020]. Tym ostatnim w szczególności warto poświęcić uwagę ze względu na prowadzone współcześnie badania nad działaniem wybranych polifenoli, w tym flawonoidów i izoflawonoidów, na organizm. Przeciwutleniacze zapewniają lepszą kondycję komórek i zapobiegają ich starzeniu się. Wykazano, że zastosowanie ligandów flawonoidowych może mieć istotny wpływ na leczenie zakażenia wirusem dengi [Muhamad i wsp. 2017]. W innym badaniu stwierdzono wpływ izoflawonów na lekoodporność kobiet w okresie menopauzy [Benvenuti 2009]. Flawonoidy mogą odgrywać rolę wspierającą w leczeniu zakażeń bakteryjnych *E. coli*, gronkowcem (*Staphylococcus*) czy pałeczką zapalenia płuc (*Klebsiella pneumoniae*). Samodzielnie nie wykazują działań sanityzacyjnych, ale oddziałują synergicznie w mieszaninie różnych flawonoidów, które mogą być pozyskane z kozieradki pospolitej, bazylii azjatyckiej czy Rooibos [Ali i Dixit 2012]. Podobne działanie wykazują kwasy fenolowe na *Listeria*

monocytogenes wspomagając leczenie listeriozy [Wen i wsp. 2003]. Już w ubiegłym wieku stwierdzono, że kuracja z użyciem wybranych flawonoidów może zmniejszyć infekcyjność wirusa HIV, a tym samym spowolnić rozwój choroby nabytego braku odporności immunologicznej (AIDS) [Mahmood i wsp. 1993]. Flawonoidy występujące w różnych roślinach posiadają szeroki zakres działań farmakologicznych: przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, przeciwalergiczne, przeciwcukrzycowe, neuroprotekcyjne, kardioprotekcyjne i przeciwbakteryjne [Karthika i wsp. 2021, Patra i wsp. 2021, Potshangbam i wsp. 2020]. Co więcej, różne formy kemferolu mogą oddziaływać na lekoodporne szczepy bakterii, jak prątki trądu (*Mycobacterium leprae*) [Potshangbam i wsp. 2020]. Z kolei naringinina może mieć wpływ na osłabianie efektu toksycznego dla nerek podczas leczenia zatrucia niklem [Amudha i Pari 2011]. Polifenole mogą znaleźć zastosowanie w leczeniu choroby zwyrodnieniowej stawów, obniżając ból i usprawniając funkcjonowanie stawów, przy jednoczesnym niższym wpływie na zaburzenia gastryczne w porównaniu do stosowanych wcześniej leków [Ruan i wsp. 2021]. Najnowsze badania wskazują, że stosowanie diety bogatej w polifenole o działaniu antywirusowym może być skuteczną metodą w zwalczaniu pandemii Covid-19 [Montenegro-Landívar i wsp. 2021]. Oprócz powyżej wymienionych działań prozdrowotnych polifenole znajdują zastosowanie w profilaktyce chorób cywilizacyjnych, w tym osteoporozy czy chorób układu krążenia [Koszowska i wsp. 2013]. Flawanole kakaowca mogą mieć pozytywny wpływ na czynniki ryzyka zespołu metabolicznego [Jaramillo Flores 2019] lub obniżać ryzyko chorób krążenia poprzez łagodzenie nadciśnienia tętniczego [Erdman i wsp. 2008]. Powyższe przykłady nie wyczerpują możliwych prozdrowotnych właściwości polifenoli występujących w surowcach roślinnych, a także kiszonkach z nich przygotowanych.

Warto zaznaczyć, że dostępność kwasów fenolowych w niefermentowanym pożywieniu wydaje się być często niewystarczająca do osiągnięcia dawek koniecznych do uzyskania działania terapeutycznego [de Oliveira i Markowicz-Bastos 2011]. Hydroliza alkaliczna może powodować dekompozycję i zmniejszanie zawartości kwasów polifenolowych w materiale [Nardini i wsp. 2002], stąd prowadzenie fermentacji mlekowej obniżającej pH zapobiega rozpadowi tych kwasów w produktach spożywczych.

Polifenole w kiszonkach warzywnych

Jak już wspomniano, do polifenoli występujących w największych stężeniach w soku uzyskanym w trakcie fermentacji mlekowej należą głównie kwasy fenolowe i flawonoidy. Kwasy fenolowe to grupa związków, która dzieli się na pochodne kwasu benzoesowego, powstające w wyniku metabolizmu cukrów, i pochodne kwasu cynamonowego, powstające na drodze przemian kwasu cynamonowego, który otrzymywany jest w wyniku dezaminacji fenyloalaniny. Kwasy fenolowe rzadko występują w czystej postaci, najczęściej pełnią rolę glikozydów i estryfikowanych kwasów fenolowych. Flawonoidy w roślinach występują jako barwnik mający właściwości przeciwutleniające w przypadku uszkodzenia tkanek, a także jako naturalny insektycyd i fungicyd. Poprzez nadanie intensywnej barwy mają one za zadanie chronić powierzchniowe tkanki roślinne ograniczając wpływ promieniowania ultrafioletowego. Flawonoidy i kwasy fenolowe wywierają pozytywny wpływ na komórki ludzkie, wykazując działanie przeciwnowotworowe, przeciwwirusowe i wzmacniające organizm seniorów.

Kwasy fenolowe występujące w kiszonkach warzywnych

Najpopularniejsze kiszonki w Polsce to kapusta kiszona (rycina 32, s. 99), ogórki kiszone i sok z kiszonych buraków ćwikłowych. Z roku na rok wzrasta popularność kiszonych fermentowanych soków, co można zauważyć m.in. w dużych sieciach handlowych, a także w sklepach ze zdrową żywnością. Ze względu na ich właściwości zaliczane są one do probiotyków i postbiotyków [Ciska i wsp. 2005, Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013, Garcia i wsp. 2020, Akatsu 2021, Rodríguez i wsp. 2009].

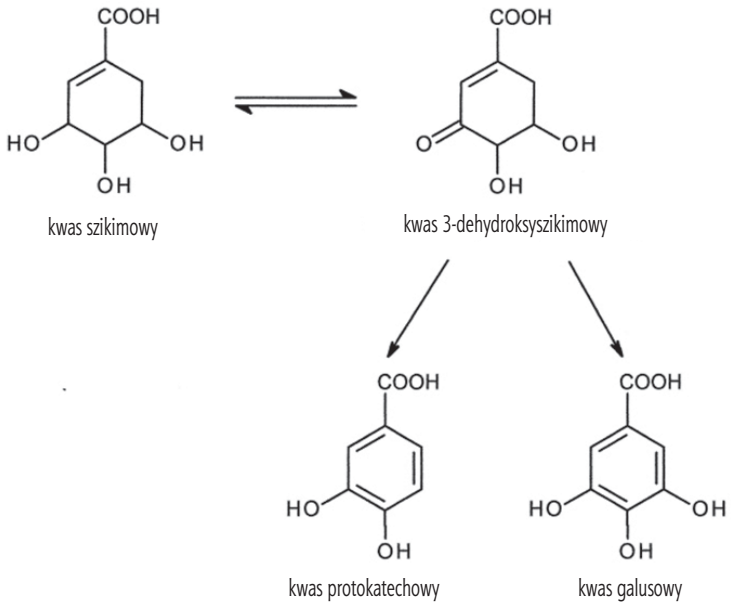
W tabeli 9 zestawiono najczęściej występujące w kiszonkach pochodne kwasu hydroksycynamonowego i kwasu hydroksybenzoesowego. Można zauważyć, że w zależności od użytego materiału roślinnego powstają inne metabolity z grupy kwasów fenolowych w fermentowanych sokach warzywnych.

Tabela 9. Zestawienie kwasów fenolowych występujących w kiszonkach warzywnych

Nazwa związku	Materiał roślinny użyty do fermentacji mlekowej	Źródło
kwas galusowy	kapusta czerwona, kapusta biała, ogórek gruntowy, oliwki, kapary, bakłażan	[Hunaefi i wsp. 2013, Rodríguez i wsp. 2009]
kwas *p*-hydroksybenzoesowy	kapusta czerwona, burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013]
kwas *m*-hydroksybenzoesowy	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
kwas kawowy	kapusta czerwona, burak ćwikłowy, kapusta biała, ogórek gruntowy, oliwki, kapary, bakłażan	[Ciska i wsp. 2005, Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013, Garcia i wsp. 2020, Akatsu 2021, Rodríguez i wsp. 2009]
kwas wanilinowy	kapusta czerwona	[Hunaefi i wsp. 2013]
kwas chlorogenowy	kapusta czerwona, burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013]
kwas syryngowy	kapusta czerwona, burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013]
kwas *p*-kumarowy	kapusta czerwona, burak ćwikłowy, kapusta biała, ogórek gruntowy, oliwki, moszcz winogronowy, kapary, bakłażan	[Ciska i wsp. 2005, Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013, Rodríguez i wsp. 2009]
kwas *m*-kumarowy	kapusta biała, ogórek gruntowy, oliwki, kapary, bakłażan	[Rodríguez i wsp. 2009]
kwas synapinowy	kapusta czerwona, burak ćwikłowy, kapusta biała	[Ciska i wsp. 2005, Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013]
kwas rozmarynowy	kapusta czerwona	[Hunaefi i wsp. 2013]
kwas ferulowy	kapusta czerwona, burak ćwikłowy, kapusta biała, ogórek gruntowy, oliwki, kapary, bakłażan	[Ciska i wsp. 2005, Płatosz i wsp. 2020, Hunaefi i wsp. 2013, Rodríguez i wsp. 2009]
kwas izoferulowy	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
kwas cynamonowy	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
kwas 3,4-dihydroksyfenylooctowy	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
kwas protokatechowy	burak ćwikłowy, kapusta biała, ogórek gruntowy, oliwki, kapary, bakłażan	[Płatosz i wsp. 2020, Rodríguez i wsp. 2009]

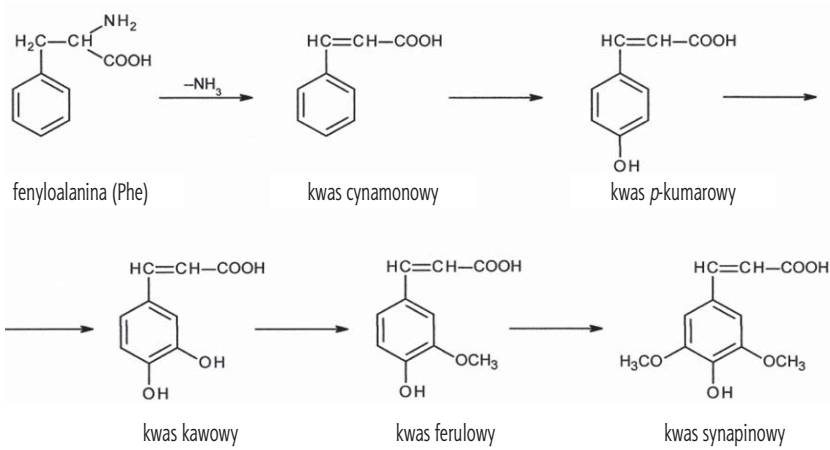
Mimo że większość fermentacji warzywnych jest spontaniczna, *Lactobacillus plantarum* jest jedną z najczęściej używanych komercyjnych kultur starterowych w fermentacji roślinnych produktów spożywczych. Badania nad metabolitami bakterii kwasu mlekowego zapoczątkowała

grupa badawcza G.C. Whitinga i R.A. Cogginsa, która skoncentrowała się na pochodnych chininy i kwasu szikimowego. Określili oni, że w obecności donorów wodoru następuje redukcja obydwu związków. W przypadku kwasu szikimowego jest to produkt metabolizowania cukrów przez bakterie kwasu mlekowego. Jest on również prekursorem pochodnych kwasów fenolowych. Mechanizm redukcji kwasu szikimowego poprzez aromatyzację kwasu 3-dehydroksyszikimowego do kwasu protokatechowego i kwasu galusowego został przedstawiony na rycinie 37 [Whiting 1975, Santos-Sánchez i wsp. 2019, Heldt i Piechulla 2011: 431–449].



Rycina 37. Poglądowy mechanizm transformacji pochodnych kwasu benzoesowego, opracowanie własne na podstawie [Santos-Sánchez i wsp. 2019]

Pochodne kwasu cynamonowego są wytwarzane na drodze przemian kwasu cynamonowego, który powstaje w wyniku usunięcia grupy aminowej (-NH_2) występującej w łańcuchu bocznym fenyloalaniny (Phe) [Heldt i Piechulla 2011: 431–449]. Schemat reakcji przedstawiono na rycinie 38.



Rycina 38. Poglądowy mechanizm powstawania pochodnych kwasu cynamonowego, opracowanie własne na podstawie [Heldt i Piechulla 2011]

Wpływ na powstanie metabolitów bakterii kwasu mlekowego w postaci kwasów fenolowych ma także stężenie NaCl w kiszonych sokach warzywnych. Grupa badawcza Marsilio i wsp. [1996] potwierdziła, że przy niskich stężeniach, tj. 0,5g/l NaCl produkcja metabolitów kwasów fenolowych nie jest hamowana. Natomiast w przypadku zawartości 40g/l NaCl zauważono mniejsze stężenie aromatycznych kwasów polihydroksylowych. Określili oni również, że przekroczenie stężenia 60g/l NaCl w fermentowanych sokach hamuje proces produkcji kwasów fenolowych przez *Lactobacillus plantarum*.

Flawonoidy występujące głównie w kiszonkach warzywnych

Biosynteza flawonoidów w komórkach roślin, podobnie jak w przypadku kwasów fenolowych, zaczyna się od kwasu szikimowego (rycina 37), który jest prekursorem w otrzymywaniu aminokwasów aromatycznych (fenyloalanina, tyrozyna, tryptofan). W wyniku deaminacji fenyloalaniny przy udziale amoniakoliazy fenyloalaninowej (PAL) otrzymywany jest kwas cynamonowy. Kolejnym etapem jest wprowadzenie grupy –OH do pierścienia benzenu przy udziale 4-hydroksylazy

cynamonowej, w wyniku czego powstaje kwas kumarowy (4-hydroksycynamonowy), którego mechanizm powstawania został przedstawiony na rycinie 38. Następnie *p*-kumarynian, przy użyciu ligazy kwasu kumarowego-koenzym A (CoA), przekształcany jest do specyficznego połączenia estrowego z CoA aktywując go do przeprowadzenia reakcji z malonylo-CoA. W wyniku łączenia się cząsteczki 4-kumaroilo-CoA i trzech cząsteczek malonylo-CoA przy udziale syntazy chalkonu powstaje chalkon. W kolejnym etapie następuje cyklizacja chalkonu do flawanonu przy udziale izomerazy chalkon–flawanon. Główny szlak syntezy na etapie cyklizacji chalkonu rozgałęzia się na kilka reakcji syntezy prowadzących do uzyskania różnych klas flawonoidów. Jednym z etapów jest proces utleniania przy udziale hydroksyhydrolazy, w którym biorą udział kolejno dwa enzymy: 3'-hydroksylaza flawonoidowa oraz 3',5'-hydroksylaza. Następnie dochodzi do redukcji przy udziale reduktazy dihydroflawonolu-4 do leukocyjanidyny. W ostatnim etapie eukocyjanidyna utleniana jest przez syntazę antocyjanidynową (dioksygenazę leukocyjanidynową) do antocyjanidyn. Do grupy flawonoidów należą antocyjany (cyjanidyny), leukoantocyjany i katechiny [Geissmann 1962, Kohlmünzer (cop.) 1988, Czaplińska i wsp. 2012].

Tabela 10. Zestawienie flawonoidów występujących w kiszonkach warzywnych

Nazwa związku	Materiał roślinny użyty do fermentacji mlekowej	Źródło
apigenina	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
epikatechina	burak ćwikłowy, kapary	[Płatosz i wsp. 2020, Czyżowska i wsp. 2020, Bisakowski i wsp. 2007]
izoramnetyna	kapary	[Bisakowski i wsp. 2007]
katechina	kapary	[Bisakowski i wsp. 2007]
kemferol	burak ćwikłowy, kapusta biała, kapary	[Płatosz i wsp. 2020, Aksay i wsp. 2020, Bisakowski i wsp. 2007]
kwercetyna	burak ćwikłowy, cebula biała, kapary	[Płatosz i wsp. 2020, Czyżowska i wsp. 2020, Aksay i wsp. 2020, Bisakowski i wsp. 2007]
luteolina	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
orientyna	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
rutyna	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]
witeksyna	burak ćwikłowy	[Płatosz i wsp. 2020]

Dokonując przeglądu dostępnej literatury opisującej zawartości flawonoidów w przypadku fermentowanych warzyw dokonano zbiorczego zestawienia najczęściej występujących flawonoidów w wybranych warzywach i ich fermentowanych sokach (tabela 10). Do grupy flawonoidów występujących w kiszonkach można zaliczyć: flawony, katechiny, flawanole, katechiny i flawanole. Wśród flawanonów można wyróżnić: orientinę, apigeninę, witeksynę i luteolinę. Do grupy katechin występujących w kiszonkach zalicza się katechinę i kemferol. Do ostatniej z grup flawonoidów występujących w fermentowanych warzywach należą flawanole: kwercetyna, kemferol i izoramnetyna [Płatosz i wsp. 2020, Czyżowska i wsp. 2020, Tolonen i wsp. 2002, Aksay i wsp. 2021, Bisakowski i wsp. 2007].

Pierwotną funkcją flawonoidów występujących w warzywach i owocach jest funkcja barwnikowa i przeciwutleniającą w przypadku uszkodzenia skórki. Chronią one również materiał roślinny przed bytowaniem organizmów grzybiczych i uszkodzeniem powierzchniowych tkanek przez insekty [Heber 2008, Chyu i wsp. 2004, Mittal i wsp. 2004]. W trakcie syntezy chlorofilu i wzrostu młodych roślin flawonoidy pełnią funkcję ochronną blokując dostęp szkodliwego promieniowania UV. W tym okresie działają także jako naturalny fungicyd i herbicyd. W wyniku występowania flawonoidów w młodych roślinach możliwa jest stymulacja mechanizmów obronnych, które wspomagają endogenne systemy komórek roślinnych [Smith i Banks 1986, Timberlake i Henry 1986].

Podsumowanie

Kiszenie jest znanym od dawna sposobem konserwowania żywności. W czasach świetności żeglarstwa odkryto, że kwas askorbinowy (witamina C) zawarty w kiszonkach zapobiega szkorbutowi. Mimo upływu lat odkrywamy kolejne możliwości korzystnego działania polifenoli naturalnych i tych występujących w kiszonkach na organizm ludzki. Zmniejszają one stres oksydacyjny, działają antybakteryjnie i antygrzybiczo, a nawet mogą wspomagać kuracje antywirusowe. Ciągle prowadzi się badania nad sposobem pozyskania, ekstrakcji i podawania polifenoli z różnych źródeł naturalnych. Ustalane są dawki terapeutyczne, co pozwoli na przygotowanie suplementów wspomagających leczenie, niezależnie od diety.

Szerokie spektrum działania polifenoli na organizm ludzki czyni je superdodatkiem dietetycznym. Jednak w niektórych przypadkach istnieje także ryzyko związane z ich przedawkowaniem, dlatego konieczne są dalsze badania tej klasy substancji i jej wpływu na zdrowie.

Dotychczasowe badania wykazują wzrost ogólnej zawartości flawanoidów i polifenoli w trakcie procesu kiszenia. Badane soki warzyw krzyżowych (kapustnych) wykazywały niemierzalnie małe zawartości antyoksydantów w przeliczeniu na kwas galusowy. Natomiast odciek fermentacyjny zawierał mierzalne ilości związków fenolowych. Wykorzystanie antyutleniaczy naturalnie występujących w warzywach oraz w zwiększonej koncentracji w odciekach pofermentacyjnych do celów prozdrowotnych nie jest jedynym ich zastosowaniem. Badacze uważają, że można je wykorzystać także do ochrony biokomponentów paliw przed starzeniem się w magazynach i zbiornikach stacji paliwowych. To użycie stanowiłoby alternatywę dla syntetycznych, toksycznych antyoksydantów. Charakterystyka zmian zawartości związków fenolowych podczas kiszenia jest przedmiotem dalszych badań.