

Znaczenie karotenoidów zawartych w ziarnach lnu zwyczajnego w zmniejszaniu uszkodzeń oksydacyjnych

The importance of carotenoids contained in flax grains in reducing oxidative damage

dr n. chem. Edyta Janeba-Bartoszewicz¹, dr n. farm. Wioleta Jankowiak², dr n. med. Izabela Załęska³

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu

² Akademia Pomorska w Słupsku

³ Akademia Wychowania Fizycznego im. Bronisława Czecha w Krakowie

■ **Słowa kluczowe:** karotenoidy, len zwyczajny, spektrofotometria, antyoksydacja, olej lniany.

■ **Keywords:** carotenoids, common flax, spectrophotometry, antioxidation, linseed oil.

■ **Abstract:** Common flax is a commonly cropped plant. In Poland, flax is mainly grown in two varieties: *Linum usitatissimum* L var. *Vulgare Schuebl* and *Linum usitatissimum* L var. *Crepitans Schueb*. Flax grains consist of three components: fats, mucilage and lignans. Antioxidants, important for redox processes in the environment, are also present in the grains. Carotenoids play an important role in reducing oxidative damage. These substances give a yellow to red color, both to plants and animals. Spectrophotometric phenomena recorded for these dyes have a characteristic absorption band with a maximum length of 442 nm. The wide chemical composition of flax makes it suitable for use in medicine, especially in dermatology.

■ Wprowadzenie

Oleje roślinne, które znajdują zastosowanie w kosmetyce i kosmetologii, pozyskuje się nie tylko z roślin, które są uważane za rośliny oleiste. Mogą być one także pozyskiwane [1]: z nasion lnu zwyczajnego, wiesiołka dwuletniego, ogórecznika lekarskiego, czarnej porzeczki, pestek dyni zwyczajnej, owoców oliwki, itp., rokitnika zwyczajnego, orzecha włoskiego, zarodków pszenicznych.

Oleje są wykorzystywane głównie w recepturach kosmetycznych, gdyż mają liczne właściwo-

ści biologiczne (stabilizowanie błon komórkowych czy też działanie antyalergiczne i przeciwzapalne) lub jako inne nośniki substancji aktywnych. To w olejach mogą rozpuszczać się zróżnicowane związki biologicznie aktywne, przez co mogą one stanowić bazę pod tworzone produkty [1].

Właściwości kosmetyczne, którymi cechują się oleje, to przede wszystkim [1]:

- zmiękczenie,
- nawilżanie,
- regeneracja.

Im wyższa jest zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych, tym lepsze właściwości wykazuje dany olej.

■ Len zwyczajny (*Linum usitatissimum*; siemię lniane) – odmiany, skład chemiczny

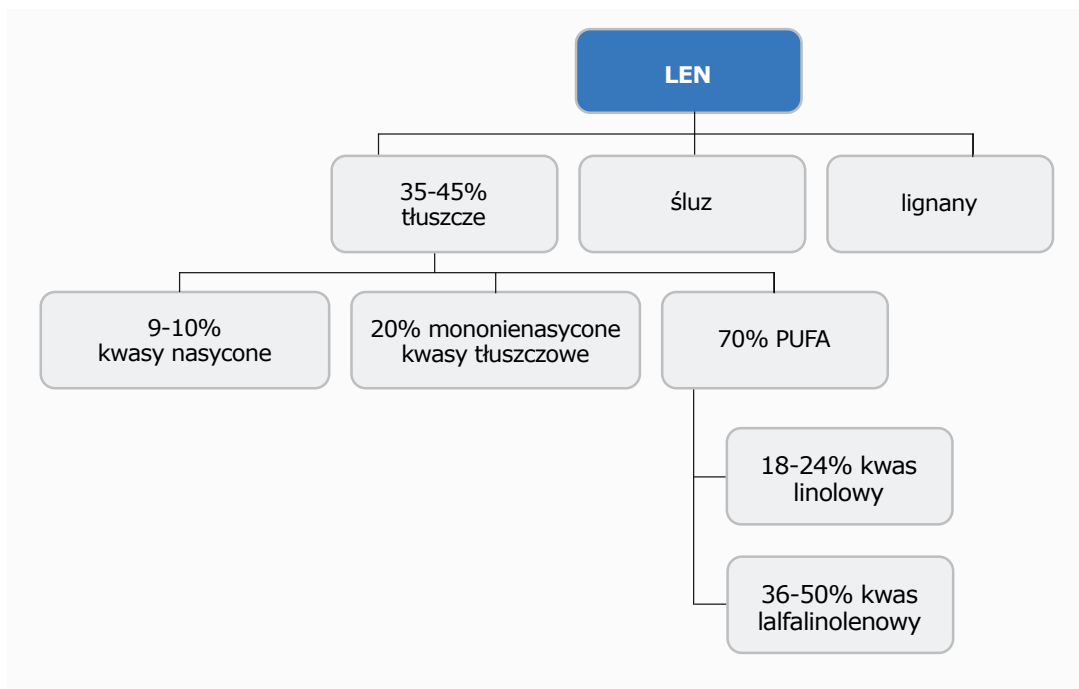
Len zwyczajny to roślina jednoroczna znajdująca się w powszechnej uprawie. Osiąga długość ok. 30-80 cm. Kwiaty pojawiają się w formie pojedynczej i są umiejscowione na szczycie łodygi lub są zebrane w szczytowych wiechowatych kwiatostanach, mających charakter wierzchołkowy. Owoc to torebka, która zwykle zawiera ok. 10 nasion. Każde jest spłaszczone i mocno błyszczące [2]. Len zwyczajny pochodzi z terenów śródziemnomorskich, a także z rejonu czarnomorskiego i kaukaskiego, choć na chwilę obecną pojawia się jedynie w formie uprawnej. Kwitnie w okresie od czerwca do lipca [2].

Surowiec leczniczy powszechnie wykorzystywany to: nasiona, olej, który jest wyciączony na zimno, jak i wytloki, a więc mączka lniana [3]. W Polsce len uprawia się głównie w dwóch od-

mianach: *Linum usitatissimum* L var. *Vulgare Schuebl* oraz *Linum usitatissimum* L var. *Crepitans Schueb.* Skład ziarna lnu został przedstawiony na poniższym schemacie (ryc. 1).

Należy podkreślić, że jest to najbogatsze źródło PUFA, zarówno w szeregu omega-3, jak i omega-6. Ziarna lnu składają się z trzech składników, przy czym najbardziej obfite są tłuszcze. Olej to 35-45% całej ich zawartości. Inne, istotne substancje to śluz w formie włókien, a także lignany z właściwościami fitoestrogenów. Z kolei nasycone kwasy tłuszczowe to ok. 9-10% całkowitego składu nasion (przede wszystkim kwas palmitynowy oraz stearynowy). Dodatkowo 20% zawartości stanowią jednonasycone kwasy tłuszczowe (w tym przede wszystkim kwas oleinowy), natomiast ok. 70% całego ich składu stanowią kwasy omega. Stosunek kwasów omega-3 do omega-6 to 0,31:1, w tym przede wszystkim kwas linolowy, który występuje w odsetku 18-24%, a alfa-linolenowy to 36-50% [3].

Jednocześnie nasiona lnu nie wyróżniają się zbyt dużą zawartością glukozyolanów.



Rycina 1. Skład ziarna lnu [3]

W ziarnach pojawiają się też antyoksydanty [3]:

- tokoferol (witamina E),
- fenole,
- flawonoidy,
- lipidy,
- karotenoidy.

Każdy z nich jest chroniony przed ewentualnym wystąpieniem procesu oksydacji. Dodatkowo, stosunkowo niska jest także zawartość lignanów w obrębie nasion. Wynosi ona ok. 0,7-1,5% ich suchej masy.

Karotenoidy jako naturalne antyoksydanty

Organizm ludzki dysponuje wieloma mechanizmami obronnymi, które neutralizują szkodliwe działanie reaktywnych form tlenu. Ważną rolę w zmniejszaniu uszkodzeń oksydacyjnych pełnią antyoksydanty, do których należą karotenoidy. Są to substancje nadające barwę od żółtej do czerwonej, zarówno roślinom, jak i zwierzętom [4].

Karotenoidy zbudowane są z 11 sprzężonych wiązań podwójnych, które klasyfikują je do grupy poliizoprenoidów. Są substancjami mało polarnymi [5]. Mogą występować w postaci acyklicznej, monocyklicznej lub bicyklicznej [5,6]. Karotenoidy rozpuszczają się w tłuszczach, co wpływa na takie procesy jak fotosynteza u roślin czy proces widzenia u zwierząt i człowieka [7].

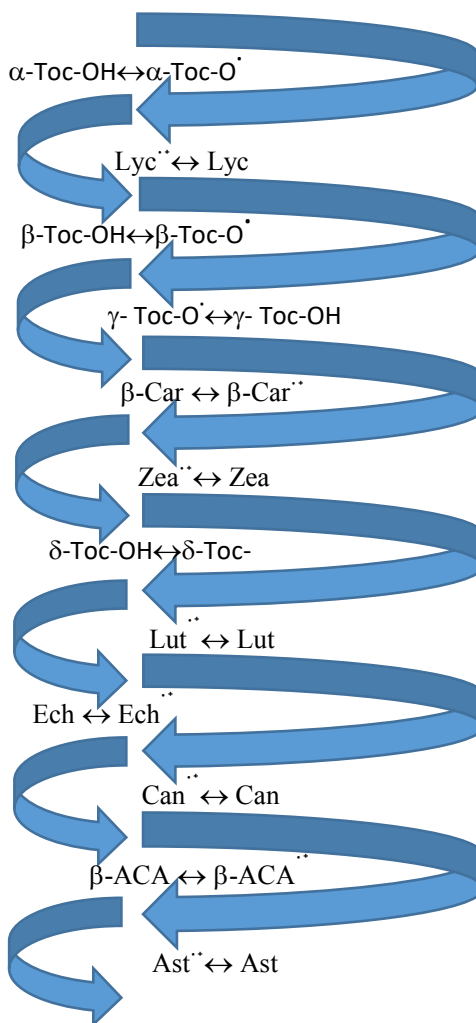
Beta-karoten

Charakteryzuje się żółtą barwą, absorbuje światło o długości fali 450 nm, wykazuje właściwości oksydacyjne. Zbudowany jest z 40 atomów węgla; zawiera 11 sprzężonych i 2 niesprzężone podwójne wiązania [8] (p. ryc. 2).

Właściwości β -karotenu:

- korzystnie wpływa na funkcjonowanie systemu immunologicznego;
- zapewnia prawidłowe funkcjonowanie narządu wzroku, zwłaszcza o zmierzchu;
- zmniejsza liczbę komórek nowotworowych w organizmie ludzkim;

- chroni wyściółkę przewodu pokarmowego i dróg oddechowych przed infekcjami;
- zapobiega rozedmie płuc i bronchitowi;
- odgrywa istotną rolę w profilaktyce przeciwmiażdżycowej przez obniżenie stężenia cholesterolu;
- warunkuje prawidłowe rogowacenie nabłonków, opóźnia procesy starzenia organizmu [7];
- badania epidemiologiczne potwierdziły, że β -karoten ogranicza ryzyko zachorowania na choroby nowotworowe, hamuje promocję i progresję nowotworów [9].



Rycina 2. Wzór strukturalny β -karotenu [8]

Analiza widm spektrofotometrycznych

W badaniach spektrofotometrycznych mierzy się absorbancję światła monochromatycznego, przechodzącego przez badany roztwór. Światło monochromatyczne przechodzące przez roztwór zawierający rozpuszczone w nim substancje próchniczne jest absorbowane proporcjonalnie do stężenia substancji rozpuszczonej, zakładając, że rozpuszczalnik nie pochłania światła w danym zakresie długości fali.

Zasada pomiaru absorbancji podlega prawu Beera-Lamberta, które można wyrazić wzorem:

$$A = \epsilon \times C \times l$$

gdzie

ϵ – molowy współczynnik absorpcji, A – odczytana wartość absorbancji przy określonej długości fali (najlepiej analitycznej długości fali), l – długość drogi optycznej (grubość kuwety).

Widma absorpcji $A = f(C)$

Widma absorpcji $A = f(C)$ są jedną z częściej wykorzystywanych metod wśród analiz spektrofotometrycznych. Charakterystykę widm absorpcji stanowią: liczba pasm absorpcji (maksimów), ich położenie na skali długości fali (lub częstości), intensywność pasm (wysokość) oraz kształt widm absorpcji. Wiązka promieniowania elektromagnetycznego w wyniku przejścia przez absorbujący układ ulega osłabieniu w zależności od rodzaju cząsteczek roztworu. Pomiar natężenia wiązki po przejściu przez materię absorbującą w zakresie długości fali UV-VIS prowadzi do otrzymania krzywej absorpcji. Kształt takiej krzywej zależy od wielu czynników: budowy cząsteczek absorbujących, rodzaju rozpuszczalnika, pH roztworu, warunków pomiaru czy obecności zanieczyszczeń. Ważną rolę odgrywa również rodzaj przyrządu, na którym wykonuje się pomiar.

Widma absorpcji dla roztworów oleju lnianego wytlóconego odpowiednio dla dwóch odmian lnu brązowego i złotego, wobec heksanu, rejestrowano przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru Ultra-3660 UV-VIS do pomia-

ru transmisji i absorbancji ciał stałych, ciekłych i gazowych, z wysokiej jakości siatką dyfrakcyjną, zapewniającą wysoką dokładność i stabilność pomiarów. Aparat posiadał komorę pomiarową na kuwety 10 mm.

Wykorzystane w pracy widma, z których odczytano zawartość barwników, rejestrowano w zakresie widzialnym zgodnie z treścią normy PN-A-86934. Dla grupy barwników karotenoidowych pomiaru absorbancji dokonano przy długości fali 442 nm, wobec heksanu.

W widmach spektrofotometrycznych dla oleju wytlóconego z lnu brązowego oraz złotego zarejestrowano charakterystyczne pasmo przy długości fali 442 nm, odpowiadające za zawartość karotenoidów – jak pokazano na ryc. 3.

Zawartość karotenoidów maleje wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku oleju lnianego ważną rolę odgrywa temperatura przechowywania oleju oraz temperatura, w której olej został wytlócony [10]. Wpływ procesów termicznych na spadek ilości karotenoidów wiąże się z wieloma procesami biochemicznymi, którym ulegają te związki. Są to przede wszystkim procesy utleniania nienasyconych łańcuchów w wyniku fotoooksydacji (odbarwienie roztworów), czy autoooksydacji prowadzącej do powstania rodników alkilonadtlenkowych, powodujących następnie powstanie epoksydów [5].

Najstarszą metodą pozyskiwania oleju jest **tlóczenie na zimno**. Jest to technologia czysta ekologicznie, która polega na mechanicznym wyciskaniu oleju z nasion lub owoców [11]. Oleje tlócone na zimno nie są rafinowane, zawierają wiele substancji cennych z punktu widzenia żywieniowego, jak np. karotenoidy [12].

Zastosowanie lnu

Bogaty skład chemiczny powoduje, że len znajduje zastosowanie w medycynie i kosmetologii, zarówno w postaci preparatów do stosowania zewnętrznego, jak i wewnętrznego (ogólnoustrojowego).

Stosowanie zewnętrzne (dermatologia, kosmetologia)

Len jest szczególnie ważny w **lecznictwie dermatologicznym i kosmetologii**. Wiele receptur aptecznych na przygotowanie mazideł i mydeł opiera się właśnie na lnieniu. Wynika to z obecności substancji śluzowych. Ze względu na dużą zawartość kwasów omega, olej lniany bywa często wykorzystywany do produkcji emolientów. Skład oleju gwarantuje także wsparcie przy odbudowie naskórka, a liczne składniki odżywcze pozwalają na wzmocnienie jego funkcji i pełną regenerację [2].

Znajduje zastosowanie przy gojeniu się ran lub minimalizowaniu stanów zapalnych. Dodatkowo również [2]:

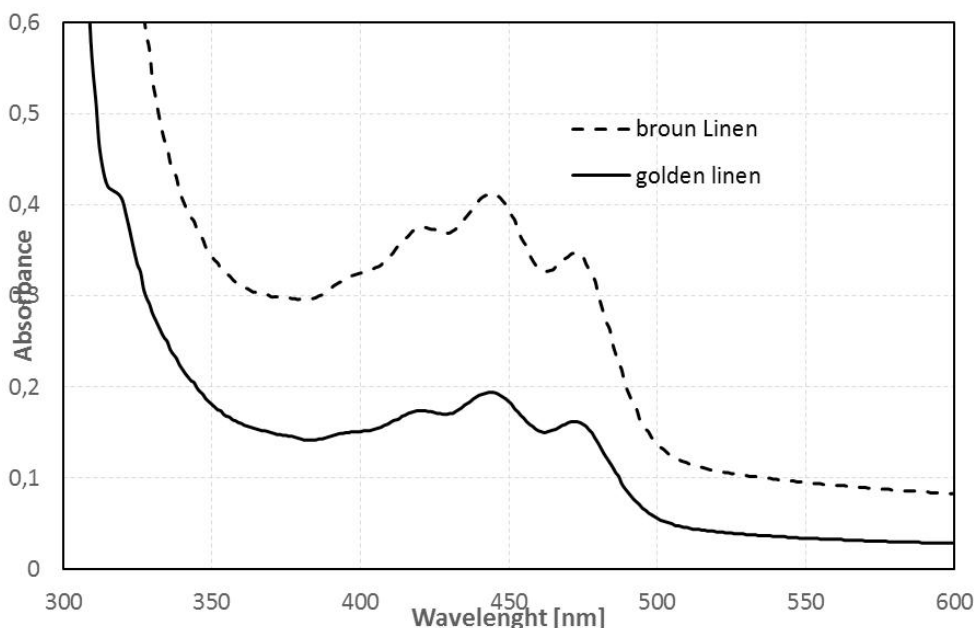
- pozwala na zahamowanie procesów starzenia skóry;
- poprawia jej elastyczność;
- zwiększa poziom wilgotności;
- poprawia suplementację skóry;
- zwiększa regenerację;
- działa przeciwzapalnie;
- wpływa gojąco i kojąco na skórę.

Wszystko to powoduje, że w kosmetyce i kosmetologii len znajduje zastosowanie w preparatach, które są przeznaczone do pielęgnowania cery dojrzałej, jak również starzejącej się, suchej i nadmiernie odwodnionej. Dodatkowo, polecany jest też dla skóry trądzikowej i młodzieńczej, gdyż reguluje pracę oraz aktywność gruczołów. Korzystnie oddziałuje na stan włosów oraz paznokci, pomagają bowiem w odbudowaniu struktury ceramidowej, niweluje ubytki i wygładza powierzchnię włosów czy paznokci. W ten sposób jest to jeden z ważniejszych surowców, które znajdują zastosowanie w produkcji [13]:

- maści,
- mazideł,
- kremów.

Len jest stosowany także w dermatologii do leczenia wysypek, dermatoz, którym towarzyszy łuszczenie się skóry oraz do produkcji preparatów mających właściwości przeciwzapalne [2].

Ze względu na zawartość związków śluzowych może być on stosowany zewnętrznie



Rycina 3. Widmo absorpcji dla oleju pochodzącego z lnu brązowego oraz złotego, przedstawiające pasmo charakterystyczne dla karotenoidów

w formie okładów czy też kataplazmów lub jako naturalny środek przeciwzapalny oraz zmiękczejący (zgrubienia skórne czy odciski) [2].

Stosowanie układowe (ogólnoustrojowe)

Len jest stosowany jako środek osłaniający oraz słabo przeciwzapalny w przypadku zapalenia gardła, krtani, tchawicy czy też zapalenia górnych i dolnych dróg oddechowych oraz w stanach zapalnych żołądka i dwunastnicy. Pomaga również w zapobieganiu i leczeniu choroby wrzodowej przewodu pokarmowego. Sprawdza się w tym celu doskonale, gdyż poza właściwościami przeciwzapalnymi cechuje się też zdolnością do odgradzania od żrącego i agresywnie działającego soku żołądkowego. W ten sposób możliwe jest wygojenie się zmienionej zapalnie śluzówki żołądka oraz dwunastnicy także w tych miejscach, w których zaczęły się pojawiać nisze wrzodowe [2].

Len jest postrzegany jako doskonały środek przeciwmiażdżycowy oraz taki, który pozwala na rewitalizację organizmu, dzięki obecności nienasyconych kwasów tłuszczowych.

Sporadycznie len znajduje również zastosowanie przy zapobieganiu występowania stanów zapalnych dróg moczowych, w tym pęcherza moczowego, jak również stosuje się go w leczeniu układu moczowego.

Ze względu na dużą zawartość substancji śluzowych środek ten pęcznieje, co wzmaga jego właściwości przeczyszczające. Wpływ na to ma także duża zawartość oleju. W jelitach nasiona pomagają przy nadmiernym powstawaniu procesów gnilnych [2].

Olej Iniany

Olej Iniany jest nazywany złotym. Jest także uważany za najlepszy olej spośród wszystkich olejów schnących z uwagi na dużą zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych (choć jest to zależne od warunków, w których len jest uprawiany) [2].

Ze względu na dużą liczbę niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych (NNKT), olej Iniany jest postrzegany jako składnik grupy specyficznych czynników bioaktywnych, nazywanych witaminą F.

W preparatyce galenowej olej Iniany stosuje się również do przygotowania mydła potasowego – szarego. Jego działanie ma charakter keratolityczny. Często był stosowany także do przygotowania mazidła wapniowego, które wykorzystywano przy oparzeniach [2].

Olej Iniany może być również używany do pielęgnowania włosów zniszczonych, przesuszonych i pozbawionych blasku. Często używa się go jako odżywki przed myciem włosów – olejowanie włosów. W tym celu stosuje się takie metody jak [14]:

- olejowanie na sucho – na suche włosy nakłada się olej, owija folią lub ręcznikiem i pozostawia na ok. 30 min;
- olejowanie na mokro – procedura podobna, jednak włosy muszą być mokre;
- olejowanie w kąpieli – 1-2 łyżki oleju dodane do ciepłej wody, moczenie włosów w tej mieszance przez kilka minut, następnie włosy owija się folią lub ręcznikiem, a po upływie godziny włosy myje się szamponem;
- olejowanie z jednoczesnym wykorzystaniem preparatu rynkowego – do maski czy odżywki dodaje się 1-2 łyżki oleju, nakłada się na włosy i pozostawia przez godzinę, po tym czasie włosy należy umyć.

Zwykle olej na włosach można pozostawić przez ok. 30 min do jednej godziny, jednak najlepsze efekty daje pozostawienie preparatu na całą noc. Wówczas wszystkie substancje odżywcze mogą dłużej oddziaływać na strukturę włosa. Należy także podkreślić, że olej należy odpowiednio dobrać do rodzaju włosów oraz do skóry głowy [14].

Podsumowanie

Bogaty skład chemiczny ziaren lnu powoduje, że roślina ta znajduje szerokie zastosowanie w medycynie, szczególnie w dermatologii. Wynika to przede wszystkim z obecności substancji śluzowych, tłuszczowych, lignianów, a zwłaszcza antyoksydantów. Ważną rolę w zmniejszaniu uszkodzeń oksydacyjnych pełnią karotenoidy, których obecność odnotowano we wszystkich odmianach lnu. © P

Autor korespondujący:
dr n. farm. Wioleta Jankowiak
wioleta.jankowiak@gmail.com
Nadesłano: 03-11-2020

Piśmiennictwo

1. Michalak M. Oleje roślinne w kosmetologii i dermatologii. *Pol. J. Cosmetol.* 2018;21:2-7.
2. Janoszka J. Len i olej lniany – informacje, fakty i ciekawostki. *Salus aegroti suprema lex*, s. 37-39.
3. Polańska A. Zastosowanie wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w prawidłowym funkcjonowaniu bariery naskórkowej na przykładzie oleju lnianego. *Dermatologia Praktyczna.* 2014;6:33-35.
4. Fiedor J, Burda K. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease. *Nutriens.* 2014;6(2):466-488.
5. Gryszczyńska A, Gryszczyńska B, Opala B.. Karotenoidy. Naturalne źródła, biosynteza, wpływ na organizm ludzki. *Post. Fitoter.* 2011;12:127-143.
6. Janeba-Bartoszewicz E, Idaszewska N, Rojewski A. Metodyka badań zawartości karotenoidów występujących w produktach spożywczych podczas transportu i magazynowania. *Autobusy. Technika, Eksploatacja, Systemy Transportowe.* 2017;18:548-552.
7. Burri BJ. Beta-carotene and human health: a review of current research. *Nutr. Res.* 1997;17(3): 547-580.
8. Valko M, Leibfritz D, Moncol J, Cronin MT, Mazur M, Telser J. 2007. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 2007;39(1):44-84.
9. Widomska J, Kostecka-Gugała A, Latowski D, Gruszecki W, Strzałka K. Calorimetric studies of the effect of cis-carotenoids on the thermotropic phase behavior of phosphatidylcholine bilayers. *Biophys. Chem.* 2009;140(1-3):108-114.
10. Sydow Z, Idaszewska N, Janeba-Bartoszewicz E, Bieńczyk K. The Influence of Pressing Temperature and Storage Conditions on the Quality of the Linseed Oil Obtained from *Linum Usitatissimum* L. *Journal of Natural Fibers.* 2019:1-10.
11. Krygier K, Ratusz K, Supel B. Jakość i stabilność olejów tłoczonych na zimno. *Rośliny Oleiste.* 1995;16(2):307-313.
12. Rotkiewicz D, Konopka I, Tańska M. Barwniki karotenoidowe i chlorofilowe olejów roślinnych oraz ich funkcje. *Rośliny Oleiste.* 2002;23(2):561-572.
13. Kacalak-Rzepka A, Bielecka-Grzela S, Klimowicz A, Wesołowska J, Maleszka R. Sucha skóra jako problem dermatologiczny i kosmetyczny. *Roczniki Pomorskiej Akademii Medycznej w Szczecinie.* 2008;54(3):55-57.
14. Prusicka B. Wpływ olejów na poprawę kondycji włosów. *Wyd. WSKiP.* Warszawa 2016; 285-293.