

The journal has had 7 points in Ministry of Science and Higher Education parametric evaluation. Part B item 755 (23.12.2015).
755 Journal of Education, Health and Sport eISSN 2391-8306 7
© The Author (s) 2016;

This article is published with open access at Licensee Open Journal Systems of Kazimierz Wielki University in Bydgoszcz, Poland
Open Access. This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Noncommercial License which permits any noncommercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author(s) and source are credited. This is an open access article licensed under the terms of the Creative Commons Attribution Non Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted, non commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the work is properly cited.
This is an open access article licensed under the terms of the Creative Commons Attribution Non Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted, non commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the work is properly cited.
The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.
Received: 15.06.2016. Revised 09.07.2016. Accepted: 09.07.2016.

ZWIĄZKI BIOLOGICZNIE AKTYWNE OBECNE W BIOOLEJACH ROŚLINNYCH

Bioactive compounds of plant bio-oils

Grzegorz Dąbrowski*, Iwona Zofia Konopka

Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Wydział Nauki o Żywności, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

*Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Katedra Przetwórstwa i Chemii Surowców Roślinnych
Pl. Cieszyński 1, 10-726 Olsztyn
e-mail: grzegorz.dabrowski@uwm.edu.pl

Abstrakt

Wprowadzenie i cel pracy: Wielonienasycone kwasy tłuszczowe nie są syntetyzowane w organizmie człowieka i muszą być dostarczone z dietą. Składniki te są ważne w walce z chorobami sercowo-naczyniowymi, nadciśnieniem, otyłością i cukrzycą. Wysoka zawartość tych kwasów w olejach obniża ich trwałość. Stabilizacja oleju może być uzyskana dzięki substancjom przeciwutleniającym takim, jak: karotenoidy, tokole, polifenole oraz skwalen. Są one też bardzo ważne dla organizmu człowieka dzięki zdolności do zapobiegania chorobom nowotworowym, sercowo-naczyniowym i neurodegeneracyjnym. Celem pracy jest scharakteryzowanie najważniejszych grup składników biologicznie aktywnych obecnych w olejach roślinnych i opisanie ich wpływu na zdrowie człowieka.

Skrócony opis stanu wiedzy: Najważniejszymi składnikami bioaktywnymi olejów są karotenoidy, tokole, polifenole, fitosterole oraz skwalen. Większość tych składników wykazuje działanie antyoksydacyjne oraz ma inne funkcje biologiczne ważne dla zachowania zdrowia i homeostazy organizmu.

Podsumowanie: Związki bioaktywne poprzez swoje właściwości przeciwutleniające mogą zapewniać bioolejom zadowalającą stabilność przechowalniczą. Oprócz poprawy stabilności wykazują one również szereg dobroczynnych oddziaływań po spożyciu takich, jak zapobieganie i łagodzenie wielu chorób. Z tego względu z żywieniowego punktu widzenia ważne jest wprowadzanie do diety olejów o wysokim udziale tych składników.

Słowa kluczowe: wielonienasycone kwasy tłuszczowe, karotenoidy, tokole, polifenole, fitosterole, skwalen.

Abstract

Introduction and purpose: Polyunsaturated fatty acids are not synthesized in the human organism and must be provided with the diet. These compounds are important in combating cardiovascular disease, hypertension, obesity and diabetes. The high content of these fatty acids in oils reduces their durability. Stabilization of oil can be provided by antioxidants such as carotenoids, tocopherols, polyphenols and squalene. They are also very important for the human organism because of the ability to prevent cancer, cardiovascular and neurodegenerative diseases. The aim of the study is to characterize the most important groups of bioactive compounds present in vegetable oils and describe their impact on human health.

Brief description of the state of the knowledge: The most important bioactive components of the oil are carotenoids, tocopherols, polyphenols, phytosterols and squalene. Most of these ingredients has an antioxidant effect, and has other biological functions important for health and body homeostasis.

Summary: Bioactive compounds through their antioxidant properties may provide satisfactory storage stability for plant bio-oils. In addition to improving the stability they exhibit a number of beneficial effects in body, such as preventing and mitigating many diseases. Thus, introducing of oils with a high content of these components into the diet is very important from nutritional point of view.

Keywords: polyunsaturated fatty acids, carotenoids, tocopherols, polyphenols, phytosterols, squalene.

Wstęp

Oleje roślinne często dzieli się na oleje spożywcze oraz oleje farmaceutyczne, zwane również bioolejami. Zasadnicza różnica pomiędzy tymi grupami polega na tym, że do pierwszej należą oleje o wysokim stopniu przetworzenia (ekstrahowane, rafinowane), natomiast do drugiej tłoczone na zimno i poddane tylko oczyszczaniu fizycznemu (Zadernowski i in. 1999). Biooleje pozyskuje się z surowców roślinnych cechujących się unikalną kompozycją zarówno polienowych kwasów tłuszczowych, jak i lipofilnych fitozwiązków.

Jednymi z najważniejszych składników determinujących wartość żywnościową bioolejów roślinnych są niezbędne nienasycone kwasy tłuszczowe, szczególnie te wielonienasycone (PUFA). Do grupy tej należą m.in. kwas linolenowy (LA, C18:2 Δ 9,12 cis,cis), długołańcuchowe kwasy tłuszczowe (LC-PUFA) oraz osiemnastowęglowe polienowe kwasy tłuszczowe o budowie trienowej – α -linolenowy (ALA, C18:3 Δ 9,12,15 all cis) i γ -linolenowy (GLA, C18:3 Δ 6,9,12 all cis). Kwasy te ze względu na usytuowanie pierwszego podwójnego wiązania w łańcuchu względem grupy metylowej dzieli się na kwasy typu n-3 i n-6 (Bazinet i Layé 2014). Kwasy polienowe są wyjątkowo niestabilne, co prowadzi do niekorzystnych przemian chemicznych (utlenianie wolnorodnikowe i fotosensybilizowane) i w konsekwencji powoduje znaczne obniżenie jakości sensorycznej i zdrowotnej olejów. Właśnie z tego względu najczęściej stosowaną metodą pozyskiwania bioolejów jest tłoczenie na zimno. Zastosowanie tej techniki oraz zastąpienie tradycyjnej rafinacji oczyszczaniem fizycznym ma na celu zredukowanie do minimum zmian oksydacyjnych. Stabilność przechowalnicza olejów o dużym udziale kwasów wielonienasyconych może być zapewniona poprzez naturalne związki o działaniu antyoksydacyjnym, do których należą lipofilne frakcje polifenoli, tokole, karotenoidy, skwalen i niektóre sterole. Niekorzystne z punktu widzenia trwałości oksydacyjnej olejów są rozpuszczone w nich barwniki chlorofilowe oraz jony metali takich, jak żelazo i miedź (Mińkowski i in. 2010). Z tego powodu biooleje powinny być produkowane z najwyższej jakości surowców, na linii technologicznej chroniącej przed przenikaniem do oleju niepożądanych składników chemicznych i wpływem czynników przyspieszających utlenianie.

Cel pracy

Biooleje roślinne są cennym źródłem niezbędnych nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz substancji o działaniu antyoksydacyjnym. Celem pracy jest scharakteryzowanie najważniejszych grup składników biologicznie aktywnych obecnych w bioolejach roślinnych i wpływających na ich trwałość. Opisany zostanie także ich wpływ na ludzki organizm.

Składniki biologicznie aktywne

Polienowe kwasy tłuszczowe

Kwasy PUFA, takie jak α -linolenowy i linolowy, muszą być dostarczane z dietą, ponieważ organizm człowieka nie posiada enzymów do ich syntezy. Niezdolność ta spowodowana jest brakiem desaturaz, które wprowadzają podwójne wiązania w pozycjach n-3 i n-6. Wspomniane kwasy są prekursorami do syntezy LC-PUFA, takich jak kwas EPA (eikozapentaenowy) i DHA (dokozaheksaenowy) (Flachs i in. 2009). Kwasy LC-PUFA w organizmie człowieka są czynnikami obronnymi w walce z chorobami sercowo-naczyniowymi, nadciśnieniem, otyłością i cukrzycą. Dzięki nim obniżeniu ulega poziom triacylogliceroli we krwi, zaś tempo tworzenia się blaszki miażdżycowej zostaje spowolnione (Friedberg i in. 1998, Kris-Etherton i in. 2002). LC-PUFA przeciwdziałają również chorobom skóry (atopowe zapalenie skóry) (Bojanowicz i Woźniak 2008) oraz schorzeniom o podłożu autoimmunologicznym (Simopoulos 2002). Niestety, zawartość PUFA w olejach roślinnych jest głównym czynnikiem determinującym ich stabilność oksydacyjną. Wraz ze wzrostem ilości nienasyconych wiązań w cząsteczce kwasu tłuszczowego wzrasta jego labilność. Stabilizację oleju zapewniają substancje przeciwutleniające. Obecne trendy żywieniowe preferują wykorzystanie naturalnych antyoksydantów o charakterze lipofilowym lub amfifilowym. Związki te, oprócz aktywności antyoksydacyjnej, cechują się również różnorodną aktywnością biologiczną po spożyciu w ludzkim organizmie. Do tej grupy zaliczane są karotenoidy, tokole, sterole, polifenole oraz skwalen.

Karotenoidy

Tę grupę związków stanowią pochodne izoprenu, które dzieli się na dwie główne grupy: 1) karoteny (karotenoidy węglowodorowe), złożone wyłącznie z atomów węgla i atomów wodoru, 2) ksantofile, które są utlenionymi pochodnymi węglowodorów zawierającymi co najmniej jedną grupę funkcyjną z atomem tlenu (hydroksylową, ketonową, epoksydową, metoksyłową lub karboksylową). Charakterystyczną cechą karotenoidów jest obecność sprzężonego układu wiązań podwójnych (De Quirós i in. 2006). Związki te występują powszechnie w świecie naturalnym, a szczególną zdolność do syntezy karotenoidów wykazują rośliny oraz wiele mikroorganizmów. Dobrym ich źródłem są warzywa i owoce takie, jak marchew, szpinak, pietruszka, dynia i melon. Obecne są także w ziarnie zbóż (kukurydza, pszenica) oraz w olejach roślinnych, a szczególnie dużą zawartość tych związków odnotowano w oliwie z oliwek, surowym oleju palmowym (Fernández-García i in. 2012) i w oleju rokitnikowym (Obiedzińska i Waszkiewicz-Robak 2012). Do tej pory z naturalnych źródeł wyizolowano ponad 600 różnych karotenoidów, jednak najczęściej spotykanymi związkami są luteina, zeaksantyna, β -kryptoksantyna, α -karoten, β -karoten oraz likopen (Maiani i in. 2009).

Karotenoidy są prekursorami witaminy A. Odgrywają ważną rolę w procesach widzenia i prewencji chorób oczu, m.in. wykazano ujemną korelację pomiędzy występowaniem związanego z wiekiem zwyrodnienia plamki żółtej (AMD) oraz stężeniem luteiny i zeaksantyny w surowicy krwi. Karotenoidy mają również zdolność wygaszania tlenu singletowego oraz hamowania i terminacji reakcji wolnorodnikowych. Dzięki temu chronią ludzką skórę przed oddziaływaniem promieniowania ultrafioletowego (UV), światła widzialnego (VIS) i podczerwieni (IR). Ta naturalna bariera organizmu jest w szczególności narażona na tworzenie się wolnych rodników (Stahl i Sies 2003, Zastrow i in. 2008, Darwin i in. 2010). Karotenoidy uczestniczą również w innych szlakach metabolicznych, m.in. spowalniają kancerogenezę poprzez regulację wzrostu, różnicowania i hamowanie proliferacji komórek (Rodríguez-Amaya i in. 2008). Szacuje się, że wzbogacenie diety o produkty roślinne o dużej zawartości karotenoidów i niskim stopniu przetworzenia pozwoliłoby obniżyć zapadalność na raka nawet o 20% (Basu i in. 2001).

Tokole

Ta grupa związków jest zwykle określana jako witamina E, jednak składa się aż z 8 kongenerów – 4 tokoferoli (α -, β -, γ -, i δ -) i 4 tokotrienoli (α -, β -, γ -, i δ -). Związki te są zbudowane z pierścieni 6-chromanolu oraz łańcucha fitylowego, który w przypadku tokoferoli jest nasycony, natomiast u tokotrienoli zawiera 3 wiązania podwójne (Jiang 2014). Różnice strukturalne skutkują różną aktywnością biologiczną tokoferoli i tokotrienoli. Źródłami tokoli mogą być oleje roślinne takie jak kukurydziany, lniany, rzepakowy, ryżowy, słonecznikowy, z nasion chia, czy też oliwa z oliwek (Herting i Drury 1963, Amato i in. 2015).

Witamina E pełni w organizmie szereg ważnych funkcji. Fukui i Omoi (2002) wykazali, że suplementacja witaminą E u młodych osobników przyspiesza znacząco ich funkcje uczenia się i ogranicza utratę pamięci spowodowaną stresem oksydacyjnym. Conte i in. (2004) wykazali, że witamina E jest ważnym elementem w prewencji choroby Alzheimera. Tej witaminie przypisuje się także zdolność obniżania ryzyka wystąpienia miażdżycy poprzez hamowanie rozwoju blaszki miażdżycowej spowodowanej utlenianiem lipoprotein o niskiej gęstości (LDL). Reaven i in (1993) stwierdzili, że długoterminowa suplementacja dużymi dawkami witaminy E chroni LDL przed utlenianiem w testach *in vitro*. Witamina E jest jednocześnie cząsteczką sygnalizacyjną dla komórki (Azzi i in. 2004). Oddziałuje z receptorami komórkowymi i czynnikami transkrypcyjnymi, przez co może kierować ekspresją genów. Poprzez regulację transkrypcji witamina E może wpływać na takie procesy, jak ochrona antyoksydacyjna, koagulacja, stany zapalne i adhezja komórek, cykle komórkowe, wchłanianie lipidów czy też synteza cholesterolu i steroidogeneza (Rimbach i in. 2010). Witamina E wpływa także na poziom białek i peptydów takich, jak np. glutation i modyfikuje aktywność enzymów. Tokole z racji swoich właściwości przeciwutleniających, wykazują także działanie przeciwnowotworowe, m.in. w przypadku raka prostaty (Antwi i wsp. 2015) i raka piersi (Cheng i in. 2013).

Polifenole

Ta grupa związków jest bardzo złożona chemicznie. Wyróżnia się wśród nich m.in. kwasy fenolowe (benzoesowe, fenylooctowe i cynamonowe), flawonoidy, stilbeny, lignany i ligniny. Polifenole są metabolitami wtórnymi roślin, które spełniają różnorodne funkcje fizjologiczne takie jak działanie przeciwdrobnoustrojowe, przeciwutleniające, przeciwzapalne i przeciwnowotworowe (Benavente-García i Castillo 2008). Polifenole są naturalnymi składnikami nasion oleistych i stabilizują oleje z nich otrzymany. Oliwa z oliwek znana jest z dużej zawartości związków fenolowych, które w około 50% wpływają na jej trwałość (Gutierrez i in. 2001). Ogólna zawartość polifenoli w oleju z oliwek wynosi 50 – 800 mg/kg (Visioli i in. 2000) natomiast w oleju rzepakowym do ok. 320 mg/kg (Roszkowska i in. 2015). W olejach rozpuszczają się polifenole amfifilowe, np. kanolol (4-vinylsyringol), który jest pochodną kwasu sinapowego. Na zawartość związków fenolowych w olejach wpływa charakterystyka surowca (gatunek/odmiana/dojrzałość, itp.) oraz metody wydobycia i rafinacji oleju. Wpływ ten udowodnili Siger i in. (2015), którzy stwierdzili ponad 50-krotny wzrost stężenia kanololu w tłoczonym oleju rzepakowym po zastosowaniu prażenia nasion w temperaturze 180°C przez 15 minut. Z kolei Ixtaina i in. (2011) wykazali, że w tłoczonym oleju z nasion chia zawartość kwasu chlorogenowego i polifenoli ogółem była istotnie wyższa niż w oleju ekstrahowanym heksanem w aparacie Soxhleta.

Związki fenolowe poprzez swoje właściwości antyoksydacyjne mogą odgrywać ważną rolę w zapobieganiu niezakaźnym chorobom przewlekłym. Stwierdzono ich pozytywny wpływ w prewencji chorób nowotworowych (Fresco i in. 2010) oraz obniżanie ryzyka chorób serca (Covas i in. 2006).

Fitosterole

Ta grupa związków należy do rodziny naturalnych triterpenów (Moreau i in. 2002). Są to składniki pochodzenia roślinnego, których budowa strukturalna jest zbliżona do cholesterolu (Jones i AbuMweis 2009). Różnice chemiczne pomiędzy poszczególnymi sterolami dotyczą liczby atomów węgla w łańcuchu bocznym (8-10) przyłączonym do 17 atomu węgla w łańcuchu głównym oraz w obecności lub nieobecności wiązania podwójnego w pozycji 22 (Bradford i Awad 2007). Fitosterolami występującymi najczęściej w diecie człowieka są β -sitosterol, kampesterol i stigmasterol. Stężenia tych związków w różnych grupach żywności są zróżnicowane, ale w większości produktów roślinnych skład fitosteroli przedstawia się następująco: 50-65% β -sitosterol, 10-40% kampesterol oraz 0-35% stigmasterol (Anonim 2004). Surowce roślinne są dość zróżnicowane pod względem zawartości fitosteroli. Dobrym ich źródłem mogą być oleje z zarodków kukurydzy (7950-22150 mg/kg), z nasion chia (8150-12600 mg/kg), rzepakowy (4824-11276 mg/kg), sojowy (1837-4089 mg/kg) i arachidowy (901-2954 mg/kg) (Milovanović i in. 2009, Álvarez-Chávez i in. 2008).

Jedną z najważniejszych funkcji fitosteroli jest zdolność do obniżania ryzyka zachorowania na chorobę wieńcową (Devaraj i Jialal 2006). Zaleca się spożycie 2-3 g fitosteroli dziennie aby o 15-40% obniżyć prawdopodobieństwo wystąpienia choroby wieńcowej (Weststrate i Meijer 1998, Law 2000). Niektóre fitosterole mogą również działać jako czynniki zapobiegające polimeryzacji w olejach poddawanych działaniu wysokiej temperatury (Winkler i Warner 2008).

Skwalen

Związek ten jest triterpenem zawierającym w cząsteczce 6 jednostek izoprenowych. Jest on węglowodorem o 30-tu atomach węgla w cząsteczce ($C_{30}H_{50}$). Duże ilości tego związku oznaczono w nasionach dyni (890 mg/kg) oraz komosy ryżowej (584 mg/kg) (Ryan i in. 2007). Dobrym źródłem tego związku jest także olej amarantusowy, w którym jego udział może dochodzić do ponad 6% (He i in. 2002). W mniejszych ilościach składnik ten występuje w nasionach prosa (88 mg/kg), orkisz (20 mg/kg), lnu (10 mg/kg) i fasoli (7 mg/kg) (Ryan i in. 2007). Skwalen samodzielnie wykazuje umiarkowane działanie antyoksydacyjne, jednak w połączeniu z innymi przeciwutleniaczami znacząco zwiększa stabilność olejów. Działanie antyoksydacyjne skwalenu polega na wygaszaniu tlenu singletowego (Tikekar i in. 2008). Badania wskazują na antykancerogenne działanie skwalenu w organizmie człowieka (Rao i in. 1998, Newmark 1999). Związek ten może działać również hipocholesterolemicznie poprzez wpływ na syntezę reduktazy HMG-CoA – niezbędnego enzymu w biosyntezie cholesterolu. W efekcie obecność skwalenu może sprzyjać zapobieganiu i przeciwdziałaniu wysokiemu poziomowi tzw. „złego cholesterolu” (LDL), który jest czynnikiem ryzyka dla rozwoju choroby wieńcowej (Ronco i De Stéfani 2013). Skwalen posiada również zdolność pochłaniania niepolarnych ksenobiotyków, dzięki czemu może pełnić w organizmie funkcję swoistej odtrutki (Marciniak-Łukasiak i Skrzypacz 2008). Wykazano również jego pozytywny wpływ na zachowanie kondycji skóry (Narayan Bhilwade i in. 2010, Anitha 2012).

Podsumowanie

Biooleje roślinne są bogate w wielonienasycone kwasy tłuszczowe, które ze względu na budowę chemiczną cechują się również dużą podatnością na zmiany oksydacyjne. Stabilność olejów o dużym udziale kwasów nienasyconych zależy od zastosowanej metody produkcji oraz od zawartości i kompozycji naturalnych antyoksydantów. Związki te oprócz poprawy stabilności oleju cechują się także licznymi pożądanymi aktywnościami biologicznymi w organizmie człowieka. Wykorzystanie w diecie bioolejów roślinnych może

przeciwdziałać rozwojowi lub hamować skutki przewlekłych chorób niezakaźnych takich jak choroby sercowo-naczyniowe i nowotwory.

References

- Álvarez-Chávez LM, Valdivia-López MDLA, Aburto-Juarez MDL, Tecante A. Chemical characterization of the lipid fraction of Mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.). *International Journal of Food Properties* 2008; 11(3): 687-697.
- Amato M, Caruso MC, Guzzo F, Galgano F, Commisso M, Bochicchio R i wsp. Nutritional quality of seeds and leaf metabolites of Chia (*Salvia hispanica* L.) from Southern Italy. *European Food Research and Technology* 2015; 241(5): 615-625.
- Anitha T. Medicinal plants used in skin protection. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research* 2012; 5(Suppl. 3): 35-38.
- Anonim. Vegetable oil phytosterol esters, in: Committee on Food Chemicals Codex, Food Chemicals Codex, The National Academic Press, Washington DC, 2004: 492-494.
- Antwi SO, Steck SE, Zhang H, Stumm L, Zhang J, Hurley TG i wsp. Plasma carotenoids and tocopherols in relation to prostate-specific antigen (PSA) levels among men with biochemical recurrence of prostate cancer. *Cancer Epidemiology* 2015; 39(5): 752-762.
- Azzi A, Gysin R, Kempná P, Munteanu A, Negis Y, Villacorta L i wsp. Vitamin E mediates cell signaling and regulation of gene expression. *Annals of the New York Academy of Sciences* 2004; 1031(1): 86-95.
- Basu HN, Del Vecchio AJ, Flider F, Orthoeter FT. Nutritional and potential disease prevention properties of carotenoids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 2001; 78(7): 665-675.
- Bazinet RP, Layé, S. Polyunsaturated fatty acids and their metabolites in brain function and disease. *Nature Reviews Neuroscience* 2014; 15(12): 771-785.
- Benavente-García O, Castillo J. Update on uses and properties of citrus flavonoids: New findings in anticancer, cardiovascular, and anti-inflammatory activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2008; 56(15): 6185-6205.
- Bojanowicz H, Woźniak B. Wielonienasycone kwasy tłuszczowe oraz ich wpływ na skórę. *Problemy Higieny i Epidemiologii* 2008; 89(4): 471-475.
- Bradford PG, Awad AB. Phytosterols as anticancer compounds. *Molecular Nutrition & Food Research* 2007; 51(2): 161-170.
- Cheng G, Zielonka J, McAllister DM, Mackinnon AC, Joseph J, Dwinell MB i wsp. Mitochondria-targeted vitamin E analogs inhibit breast cancer cell energy metabolism and promote cell death. *BMC Cancer* 2013; 13(1): 285.
- Ciftci ON, Przybylski R, Rudzińska M. Lipid components of flax, perilla, and chia seeds. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2012; 114(7): 794-800.
- Conte V, Uryu K, Fujimoto S, Yao Y, Rokach J, Longhi L i wsp. Vitamin E reduces amyloidosis and improves cognitive function in Tg2576 mice following repetitive concussive brain injury. *Journal of Neurochemistry* 2004; 90(3): 758-764.
- Covas MI, Nyyssönen K, Poulsen HE, Kaikkonen J, Zunft HJF, Kiesewetter H i wsp. The effect of polyphenols in olive oil on heart disease risk factors: a randomized trial. *Annals of Internal Medicine* 2006; 145(5): 333-341.
- Darvin ME, Haag SF, Lademann J, Zastrow L, Sterry W, Meinke, MC. Formation of free radicals in human skin during irradiation with infrared light. *Journal of Investigative Dermatology* 2010; 130(2): 629-631.
- De Quirós ARB, Costa HS. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: A review. *Journal of Food Composition and Analysis* 2006; 19(2): 97-111.
- Devaraj S, Jialal I. The role of dietary supplementation with plant sterols and stanols in the prevention of cardiovascular disease. *Nutrition Reviews* 2006; 64(7): 348-354.

- Fernández-García E, Carvajal-Lérída I, Jarén-Galán M, Garrido-Fernández J, Pérez-Gálvez A, Hornero-Méndez D. Carotenoids bioavailability from foods: From plant pigments to efficient biological activities. *Food Research International* 2012; 46(2): 438-450.
- Flachs P, Rossmeisl M, Bryhn M, Kopecky J. Cellular and molecular effects of n-3 polyunsaturated fatty acids on adipose tissue biology and metabolism. *Clinical Science* 2009; 116(1): 1-16.
- Fresco P, Borges F, Marques MPM, Diniz C. The anticancer properties of dietary polyphenols and its relation with apoptosis. *Current Pharmaceutical Design* 2010; 16(1): 114-134.
- Friedberg CE, Janssen MJ, Heine RJ, Grobbee DE. Fish oil and glycemic control in diabetes: a meta-analysis. *Diabetes Care* 1998; 21(4): 494-500.
- Fukui K, Omoi NO, Hayasaka T, Shinnkai T, Suzuki S, Abe K i wsp. Cognitive impairment of rats caused by oxidative stress and aging, and its prevention by vitamin E. *Annals of the New York Academy of Sciences* 2002; 959(1): 275-284.
- Gutierrez F, Arnaud T, Garrido A. Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2001; 81(15): 1463-1470.
- He HP, Cai Y, Sun M, Corke H. Extraction and purification of squalene from *Amaranthus* grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2002; 50(2): 368-372.
- Herting DC, Drury EJE. Vitamin E content of vegetable oils and fats. *Journal of Nutrition* 1963; 81: 335-342.
- Ixtaina VY, Martínez ML, Spotorno V, Mateo CM, Maestri DM, Diehl BW i wsp. Characterization of chia seed oils obtained by pressing and solvent extraction. *Journal of Food Composition and Analysis* 2011; 24(2): 166-174.
- Jiang Q. Natural forms of vitamin E: metabolism, antioxidant, and anti-inflammatory activities and their role in disease prevention and therapy. *Free Radical Biology and Medicine* 2014; 72: 76-90.
- Jones PJH, AbuMweis SS. Phytosterols as functional food ingredients: linkages to cardiovascular disease and cancer. *Current Opinion in Clinical Nutrition & Metabolic Care* 2009; 12(2): 147-151.
- Kris-Etherton PM, Harris WS, Appel LJ. Fish consumption, fish oil, omega-3 fatty acids, and cardiovascular disease. *Circulation* 2002; 106(21): 2747-2757.
- Law M. Plant sterol and stanol margarines and health. *BMJ* 2000; 320(7238): 861-864.
- Maiani G, Periago Castón MJ, Catasta G, Toti E, Cambrodón IG, Bysted A i wsp. Carotenoids: actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans. *Molecular Nutrition & Food Research* 2009; 53(S2): S194-S218.
- Marciniak-Łukasiak K, Skrzypacz M. Koncentrat chleba bezglutenowego z dodatkiem mąki z szarłat. *Żywność Nauka Technologia Jakość* 2008; 15(4): 131-140.
- Milovanović M, Banjac N, Vucelić-Radović B. Functional food: Rare herbs, seeds and vegetable oils as sources of flavors and phytosterols. *Journal of Agricultural Sciences* 2009; 54(1): 81-94.
- Mińkowski K, Grześkiewicz S, Jerzewska M, Ropelewska M. (). Charakterystyka składu chemicznego olejów roślinnych o wysokiej zawartości kwasów linolenowych. *Żywność Nauka Technologia Jakość* 2010; 6(73): 146-157.
- Moreau RA, Whitaker BD, Hicks KB. Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses. *Progress in Lipid Research* 2002; 41(6): 457-500.
- Narayan Bhilwade H, Tatewaki N, Nishida H, Konishi T. Squalene as novel food factor. *Current Pharmaceutical Biotechnology* 2010; 11(8): 875-880.
- Newmark HL. Squalene, olive oil, and cancer risk: review and hypothesis. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1999; 889(1): 193-203.

- Obiedzińska A, Waszkiewicz-Robak B. Oleje tłoczone na zimno jako żywność funkcjonalna. *Żywność Nauka Technologia Jakość* 2012; 19(1): 27-44.
- Rao CV, Newmark HL, Reddy BS. Chemopreventive effect of squalene on colon cancer. *Carcinogenesis* 1998; 19(2): 287-290.
- Reaven PD, Khouw A, Beltz WF, Parthasarathy, Sampath P, Witztum JL. Effect of dietary antioxidant combinations in humans. Protection of LDL by vitamin E but not by beta-carotene. *Arteriosclerosis, Thrombosis, and Vascular Biology* 1993; 13(4): 590-600.
- Rimbach G, Moehring J, Huebbe P, Lodge JK. Gene-regulatory activity of α -tocopherol. *Molecules* 2010; 15(3): 1746-1761.
- Rodriguez-Amaya DB, Kimura M, Godoy HT, Amaya-Farfan J. Updated Brazilian database on food carotenoids: Factors affecting carotenoid composition. *Journal of Food Composition and Analysis* 2008; 21(6): 445-463.
- Ronco AL, De Stéfani E. Squalene: a multi-task link in the crossroads of cancer and aging. *Functional Foods in Health and Disease* 2013; 3(12): 462-476.
- Roszkowska B, Tańska M, Czaplicki S, Konopka I. Variation in the composition and oxidative stability of commercial rapeseed oils during their shelf life. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2015; 117(5): 673-683.
- Ryan E, Galvin K, O'Connor TP, Maguire AR, O'Brien NM. Phytosterol, squalene, tocopherol content and fatty acid profile of selected seeds, grains, and legumes. *Plant Foods for Human Nutrition* 2007; 62(3): 85-91.
- Siger A, Michalak M, Rudzińska M. Canolol, tocopherols, plastochromanol-8, and phytosterols content in residual oil extracted from rapeseed expeller cake obtained from roasted seed. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2015; 117: 1-10
- Simopoulos, AP. Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune diseases. *Journal of the American College of Nutrition* 2002; 21(6): 495-505.
- Stahl W, Sies H. Antioxidant activity of carotenoids. *Molecular Aspects of Medicine* 2003; 24(6): 345-351.
- Tikekar RV, Ludescher RD, Karwe MV. Processing stability of squalene in amaranth and antioxidant potential of amaranth extract. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2008; 56(22): 10675-10678.
- Visioli F, Borsani L, Galli C. Diet and prevention of coronary heart disease: the potential role of phytochemicals. *Cardiovascular Research* 2000; 47(3): 419-425.
- Weststrate JA., Meijer GW. Plant sterol-enriched margarines and reduction of plasma total- and LDL-cholesterol concentrations in normocholesterolaemic and mildly hypercholesterolaemic subjects. *European Journal of Clinical Nutrition* 1998; 52(5): 334-343.
- Winkler JK, Warner K. Effect of phytosterol structure on thermal polymerization of heated soybean oil. *European Journal of Lipid Science and Technology* 2008; 110(11): 1068-1077.
- Zadernowski R, Polakowska-Nowak H, Rashed AA. Lipidy nasion wiesiołka i ogórecznika. *Rośliny Oleiste-Oilseed Crops* 1999; 20(2): 581-589.
- Zastrow L, Groth N, Klein F, Kockott D, Lademann J, Renneberg R i wsp. The missing link—light-induced (280–1,600 nm) free radical formation in human skin. *Skin Pharmacology and Physiology* 2008; 22(1): 31-44.