

VITAMINE

Generalități

Vitaminele reprezintă substanțe de origine vegetală, animală sau microbiană cu rol biocatalitic și se găsesc în cantitate mică în alimente, fiind indispensabile pentru creșterea și dezvoltarea normală a organismelor. Ele sunt sintetizate de organismele vegetale și numai în mică măsură de unele specii animale. Animalele își procură vitaminele din hrană, fie în stare liberă, fie sub formă inactivă de provitamine, care se transformă ulterior în vitamine. În plante, vitaminele se găsesc în cantitate mai mare în frunze, semințe în stare de germinație, polen, drojdie de bere, alge, etc.

Prima vitamină a fost descoperită de C.Funk în 1911, care a reușit să izoleze din tărâțele de orez o substanță ce vindecă boala beri-beri și care a fost numită de autor vitamină, adică amină vitală. I s-a dat numele de vitamină deoarece substanța respectivă (vitamina B₁) conținea azot amnic și era considerată indispensabilă vieții. Astăzi se cunosc un număr însemnat de vitamine ce nu conțin azot în molecula lor.

Deși pentru îndeplinirea tuturor rolurilor funcționale ale vitaminelor organismul omului are nevoie de cantități foarte mici (câteva miligrame sau chiar micrograme pe zi), rația alimentară trebuie să le procure regulat. Altfel, ajung să se declanșeze anumite stări patologice, numite avitaminoze. Avitaminozele reprezintă consecințe ale deficienței sistemelor ezimatice la care participă vitaminele respective și pot fi cauzate de diverși factori sau pot avea diferite origini: alimentară (lipsa vitaminei din hrană), digestivă (absorbția intestinală defectuoasă), asimilatorie (imposibilitatea transformării de către organism a provitaminelor inactice în vitamine active), necesități metabolice mărite (efort fizic și intelectual, boli, gravitate, etc.), distrugerea microflorei intestinale, producătoare de anumite vitamine, prin consumul de medicamente (antibiotice, sulfamide), prezența antivitaminelor corespunzătoare.

Antivitaminele sunt substanțe foarte asemănătoare vitaminelor cu acțiune antagonistă vitaminelor și care produc efectele avitaminozelor respective (receptivitate pentru infecții, debilitate, oprirea creșterii la organismele tinere, leziuni tegumentare etc.). În principiu, fiecare vitamină poate avea una sau mai multe antivitamene.

Este de remarcat că există și vitamine distincte din punct de vedere chimic-dar înrudite structural-care împlinesc aceleași funcții și a căror carență determină aceeași avitaminoză. Acestea se numesc vitamere. Spre exemplu, diverse vitamine E (tocoferoli) sunt caracterizate, una în raport cu alta, drept vitamere; astfel încât în loc de vitaminele E se poate spune și vitamerele E.

Clasificarea și nomenclatura vitaminelor

Denumirea de vitamine dată de C.Funk acestei grupe de substanță se menține și în prezent, reflectând importanța însemnată ce o au aceste principii alimentare pentru buna funcționare a organismului.

Nomenclatura vitaminelor se poate stabili după trei criterii: după nomenclatura veche, după rolul fiziologic și după structura chimică .

După nomenclatura veche vitaminele continuă să se denumească și în prezent cu ajutorul literelor mari din alfabetul latin (A, B, C, D, E, F, ETC.). În cadrul aceleiași clase, vitaminele se denumesc cu ajutorul indicilor(de exemplu: A₁, A₂, D₂, D₃, D₄,D₅).

După rolul fiziologic ce-l îndeplinesc în organism, vitaminele se denumesc astfel: vitamină antixerofthalmică (vitamina A₁), antihemoragică (vitamina K), antiberiberi (vitamina B₁), antirahitică (vitamina D), antisterilității (vitamina E), antiscorbutică (vitamina C), etc.

După structura chimică se denumesc: tiamină (vitamina B₁), riboflavină (vitamina B₂), acid ascorbic (vitamina C), piridoxină (vitamina B₆), acid paraaminobenzoic (vitamina H), etc.

Vitaminele au structuri chimice foarte variate. Din această cauză, ele nu s-au clasificat conform structurii ci s-a fixat drept criteriu de clasificare o însușire fizică și anume, solubilitatea.

Din punct de vedere al solubilității, vitaminele s-au grupat în 2 categorii: vitamine hidrosolubile (cele cu molecule polare, solubile în apă) și vitamine liposolubile (cele cu molecule apolare, solubile în găsimi). Prima categorie cuprinde vitamine solubile în apă reprezentate de: vitamina B₁, vitamina B₂, vitamina B₆, vitamina PP, grupul „bios” (biotinele, acidul pantotenic,mezoinozitolul), acidul paraaminobenzoic, vitamina B₁₂, vitamina C și vitaminele P. După realizarea unei concentrații optime, diferită de la un organ la altul, surplusul acestor vitamine se elimină din organism pe cale renală. Întrucât majoritatea vitaminelor hidrosolubile intră în structura unor enzime (sub formă de cofactori), aceste vitamine au primit și denumirea de enzimo-vitamine. A doua categorie cuprinde compuși solubili în găsimi, reprezentați de vitaminele: A, D, E, K și F. Aceste vitamine se depozitează în lipidele din ficat și participă la construcția unor structuri ce acționează ca și hormoni, ceea ce a făcut să mai fie denumite și hormono-vitamine.

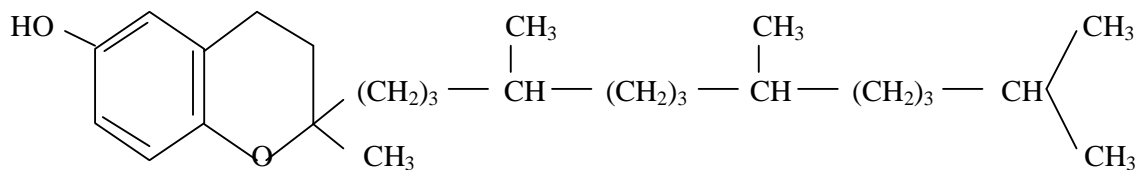
Vitaminele liposolubile (E, K, F)

Vitamina E

Vitaminele E se mai numesc tocoferoli (tokos=naștere, iar pherin=a purta, a suporta), vitaminele fertilității. Tocofelolii sunt substanțe liposolubile, larg răspândite în regnul vegetal, unde sunt sintetizate, probabil, în frunzele verzi care conțin un alcool superior fitolul. Semințele cerealelor și, îndeosebi, embrionul lor, conțin importante cantități de tocoferol. În organismul animal și la om tocoferolii se găsesc în cantități relativ mici în unele organe (mușchi, rinichi, inimă și ficat) și sunt de proveniență exogenă, deoarece aceste organisme sunt incapabile de a le sintetiza.

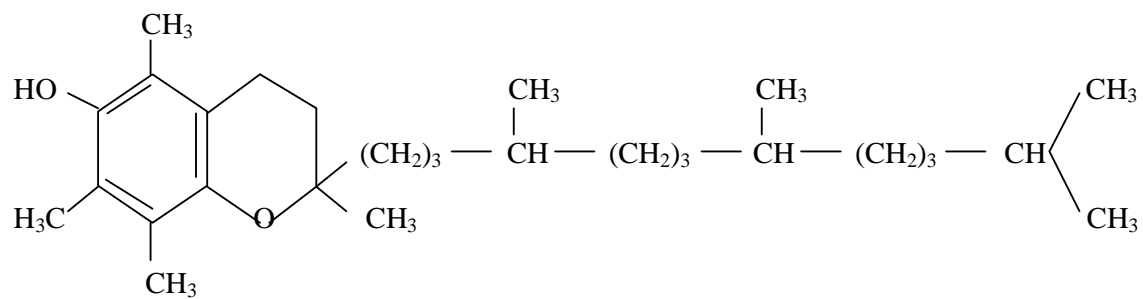
Structură chimică și proprietăți

Tocoferoalii au în molecula lor ca structură de bază, tocolul. La rândul său, acesta conține un nucleuromatic substituit în poziția 6 cu un hidroxil iar în poziția 2 cu un metil și un radical saturat conținând 16 atomi de carbon.

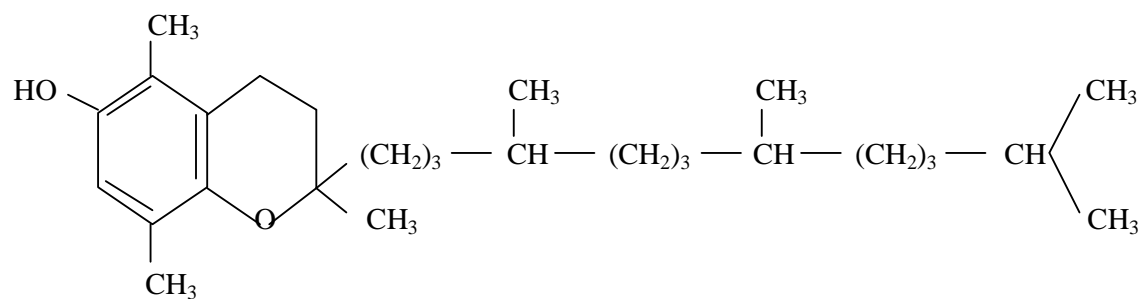


Tocol

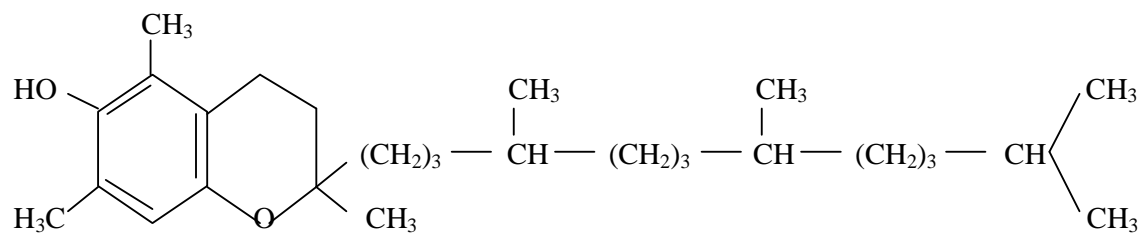
Din tocol derivă prin diferite metilări 6 tocoferoli naturali, dintre care doar trei sunt mai activi: α , β și ξ – tocoferolii.



α -Tocopherol (5, 7, 8 – trimetil -- tocol)

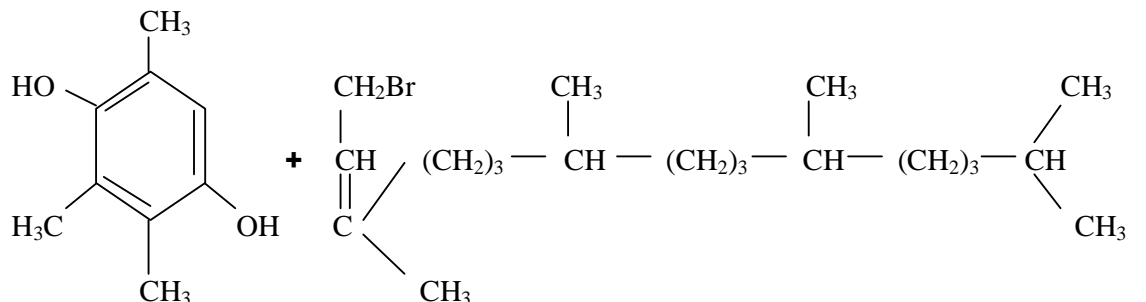


β -Tocopherol (5, 8 – dimetil - tocol)



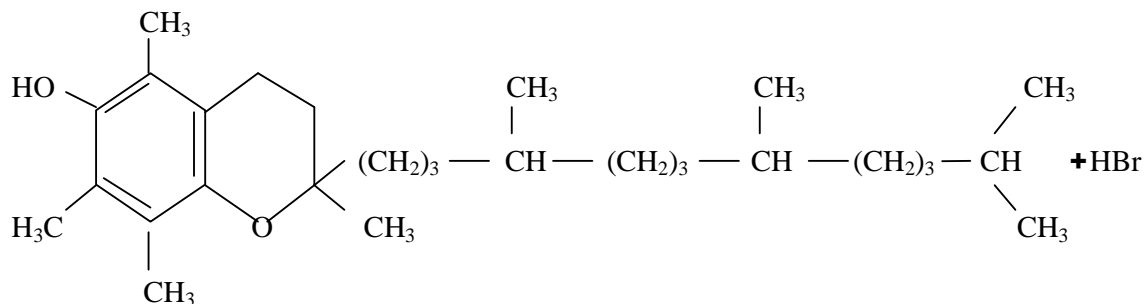
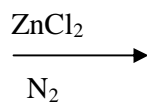
ξ -Tocopherol (5, 7 – dimetil --tocol)

Structura chimică a tocoferolilor a fost confirmată prin sinteză în laborator, realizată în anul 1931 de către Karrer și alții, prin condensarea trimetilhidrochinonei cu bromura de fitil în prezența clorurii de zinc și în mediu de benzen:



Trimetilhidrochinona

Bromura de fitil



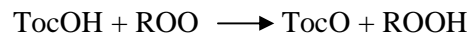
Reacția decurge în atmosferă de azot, la temperatura de 60 — 70°C și după completa degajare a HBr produsul este spălat cu apă și purificat prin cromatografie pe coloană de Al_2O_3 .

Bromura de fitil se obține din alcoolul superior nesaturat fitol, răspândit în regnul vegetal, unde însoțește clorofila.

Tocoferolii sunt substanțe uleioase, colorate în galben-deschis, termolabile în prezența oxigenului, însă stabile în absența acestuia, optic active și prezintă în ultraviolet spectre se absorbție caracteristice pentru fiecare în parte, ce servesc la identificarea lor. Toți tocoferolii cu acidul azotic se colorează în roșu, iar cu clorura ferică în roșu-gălbui. Sunt antioxidanți, descompuși de radiațiile UV, de hidrații alcaline și de oxidanți.

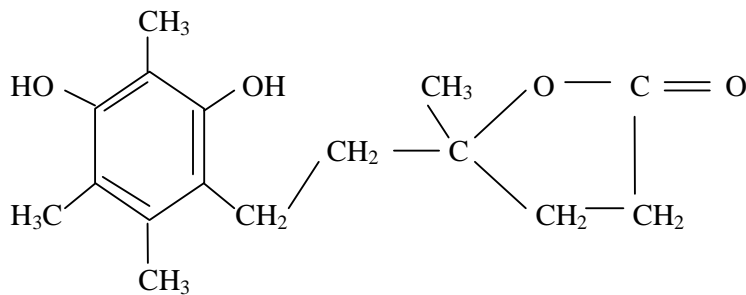
Mecanism de acțiune

Mecanismul intervenției tocoferolilor în procesul antioxidantiv se explică în felul următor: tocoferolii pot întrerupe șirul reacțiilor (înlanțuite) ale radicalilor liberi datorită capacității lor de a transporta un hidrogen propriu la un radical liber peroxi dintr-un peroxid de acid gras polinesaturat:



Ulterior, radicalul liber fenoxi format din tocoferol reacționează cu un alt peroxid liber.

$\text{TocO} + \text{ROOH} \longrightarrow \text{ROOH} + \text{produs de oxidare fără radical liber}$. Acest produs radical liber are structura:



După conjugarea sa cu acidul gluconic, produsul de oxidare al tocoferolului este excretat prin bilă-intestin.

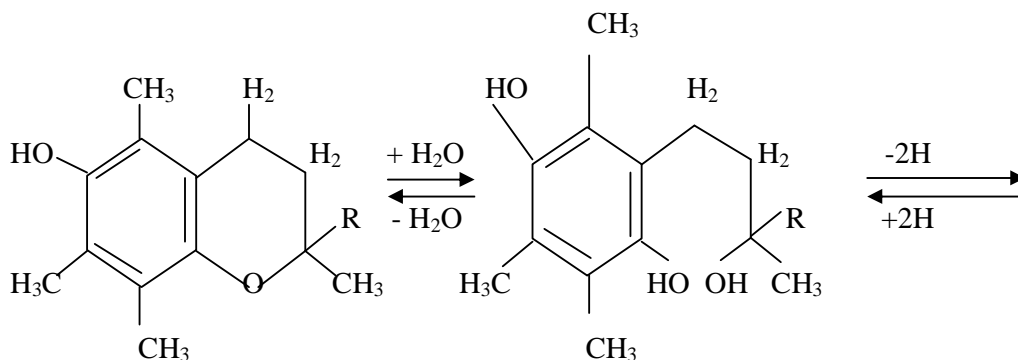
Acțiunea oxidantă a tocoferolilor este apreciabilă și eficientă la concentrații ridicate ale oxigenului. Datorită acestui fapt, tocoferolii au tendința să se concentreze în acele structuri lipidice care în genere sunt expuse la presiuni ridicate de oxigen; spre exemplu, în membrana eritocitară și în membranele arborelui respirator.

Un alt fapt demn de semnalat în legătură cu acțiunea antioxidantă a tocoferolului este conducerea sa cu seleniu în același scop. Într-adevăr, în calitate de component al sistemului glutatión peroxidazei-seleniu dependentă, seleniul participă și el la prevenirea acțiunii distructive a peroxidizilor, alături de vitamina E.

De o importanță deosebită pentru activitatea vitaminică a tocoferolilor sunt catena laterală și numărul grupărilor metil, substituite la ciclul benzenic. Amputarea catenei laterale sau substituirea ei cu o grupare metil duce la pierderea completă a activității vitaminice, în timp ce numărul grupărilor metil este direct legat de intensitatea acestei vitamine astfel tocoferolul cu cea mai mare activitate vitaminică este α -tocopherolul.

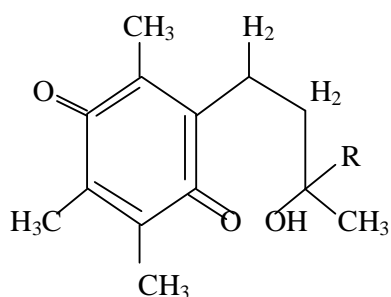
Rolul în organism

În organism tocoferolii pot acționa atât ca antioxidanți, protejând unele substanțe de oxidare, cât și ca transportori de hidrogen pe baza următoarelor transformări:



Tocoferol

Tocoferilhydrochinona



Tocoferilchinona

Tocoferolul poate fi întovărașit în activitatea sa antioxidantă de β -caroten, cu acțiune sinergică de acelaș tip. Deoarece activitatea oxidantă a β -carotenului interferează adesea cu cea a vitaminei E, potețându-se reciproc, se presupune că acești compuși liposolubili (provitamina A și vitamina E) ar putea avea, împreună și o eficientă acțiune anticanceră.

Au rol în fosforilarea oxidativă, în esență la incorporarea acidului fosforic în acizii nucleici. Deasemenea, ei ajută la transformarea creatinei în fosfocreatină și protejează organismul față de diferite substanțe nocive (tetraclorură de carbon, metilcolatan, aloxan etc.). Prin transformarea reversibilă a hidroxilului de la C-6 în gruparea cetonică, vitaminele E funcționează în organism ca sisteme redox. Protejează organismele împotriva infecțiilor.

După unii cercetători, vitaminele E posedă și funcția de cofactori în sistemul de transport al electronilor, la nivelul dintre citocromii b si e ai lanțului respirator. Această ipoteză a fost demonstrată „în vitro” pe mitocondri izolate.

Alte roluri ale tocoferolului

- Intervine în metabolismul grăsimilor, al calciului și al fosforului, ca și în sinteza proteinelor;
- Limitează producerea de colesterol;
- Previne îmbătrânirea celulelor;
- Întărește și protejează inima și arterele împotriva instalării aterosclerozei;
- Fortifică musculatura și țesutul conjunctiv, ca și funcția sexuală și capacitățile mintale;
- Acționează pozitiv asupra circulației sanguine periferice și a regenerării pielii;
- Are efect diuretic și hipotensiv;
- Ajută preîntâmpinarea producerii avorturilor;
- Scade riscul instalării ischemiilor cardice;
- Atenuază ritmul procesului de îmbătrânire;
- Este eficient în diabetul zaharat, arsuri și răni greu vindecabile, atrofie testiculară, ovarină și uterină, impotență, sterilitate feminină și masculină;
- Ameliorează ritmul de dezvoltare a organelor genitale la pubertate;
- Intervine în caz de menstruații dureroase, tulburări de menopauză, tulburări de creștere la copii, în miocardite, angina pectorală și insuficiență cardiacă, ateroscleroză, putând atenua chiar și simptomele afecțiunii deja instalate;
- Are rol benefic în tratarea exemelor, acneei, ca și în boala Parkinson;
- Asigură protecția vaselor sanguine, globulelor roșii, a plămânilor și a ficatului, în hepatita cronică și în cea epidemică, etc.

Efectele carenței

Tocoferolii sunt substanțe liposolubile din care cauză absorbția lor la nivelul intestinului este posibilă numai în prezența grăsimilor și a sărurilor biliare. O absorbție deficitară a grăsimilor sau absența din intestin a bilei pot determina o stare de avitaminoză E.

La animale carența de vitamina E se manifestă prin distofie musculară, creatinurie, degenerarea testiculelor și apariția de leziuni ireversibile la nivelul tubilor seminiferi, moartea și resorbția fătului, leziuni ale sistemelor muscular și nervos. La șobolanii albi pe lângă aceste simptome, carența de vitamină E poate accentua leziuni hepatice, care sunt specifice lipsei de cistină din alimente.

Vitaminele E și un „factor 3” de natură organică ce conține seleniu, descoperit de Schwartz (1954-1960), sunt capabile să prevină leziuni hepatice de natură necrotică. „Factorul 3” se pare că are o acțiune sinergică cu vitamina E și cu cistina. Vitamina E favorizează acțiunea acestui factor, însă nu poate stimula și nici înlocui vitaminele E. Efectul curativ exercitat de cistină în cazul necrozelor hepatice este atribuit de Schwartz tot „Factorului 3”, care este prezent în preparatele de cistină sub formă de impurități.

La om nu s-a precizat, până în prezent, existența unei avitaminoze E, semnalându-se numai un nivel scăzut al tocoferolilor în plasma sanguină în timpul unor boli ale pancreasului și ficatului.

Răspândirea în natură și necesar zilnic

Vitaminele E se găsesc în cantități mari în uleiul de germene de grâu sau care provine din boabele de porumb, bumbac și soia. În cantități mai mici se găsesc în legume (salată verde, mazăre, spanac) și în alimentele de origine animală: lapte, ouă, carne, pește.

Vitaminele E rezistă la căldură, până la cea de 250°C și este sensibilă la lumină și la oxigen. Temperaturile foarte ridicate, ca și cele foarte coborâte reduc cu până la două treimi cantitatea de tocoferol conținută în uleiuri și în vegetale. Tocoferolul este distrus prin pasteurizarea și uscarea laptelui (lapte praf), prin contactul alimentelor cu bicarbonat de sodiu și prin păstrarea acestora timp mai îndelungat. Astfel, carnea păstrată în frigider pierde, în câteva zile, toată cantitatea de vitamina E de care dispunea inițial. În făina albă, conținutul în această vitamină este cu 80% mai scăzut decât în făina integrală. Pierderi importante de vitamina E au loc în cazul rafinării diferitelor produse alimentare. Tocmai din acest motiv, se recomandă ca uleiurile vegetale să fie obținute prin presare la rece, și nu prin rafinare, operație care se face la temperaturi ridicate.

Necesitățile zilnice ale omului în aportul alimentar de tocoferoli nu au putut fi stabilite, însă sunt în funcție de conținutul grăsimilor în alimente estimate între 10 și 30 mg/24 ore.

Conținutul de tocoferoli în unele produse naturale

în mg/100g

Sursa	Proporția de tocoferoli	Sursa	Proporția de tocoferoli
Ulei de tărâțe	320	Spanac	1-6
Ulei de germeni de grâu	255	Conopidă și varză	2-3
Ulei de secară	250	Morcovi	1-3
Ulei de orz	240	Mere	0,70
Ulei de soia	120	Salată	0,4-0,8
Ulei de orez	100	Ulei de ficat de pește	4-26
Ulei de porumb	90	Oua de găină	1-3
Ulei de bumbac	81	Unt	1-3
Ulei de ovăz	61	Ficat de vacă	0,7-2
Ulei de muștar	32	Brânză	0,6
Ulei de arahide	20	Carne de vacă	0,3
Ulei de măsline	8-14	Lapte integral	0,1-0,2
Făină de soia	24	Ser uman	1,2-2
Soia	10-100	Ser la menopază	0,5-1
		Ser în timpul sarcinii	20

Vitamina K

Vitamina K (sau filochinona) este o substanță liposolubilă produsă în plante și sintetizată de bacterii din intestinul subțire. Animalele nu le pot sintetiza. A fost descoperită în anul 1929 de Henrik Dam, printr-un experiment unde a constatat că la puii de găină hrăniți cu o dietă sintetică, compusă din amidon, caseină săruri minerale, extract de drojdie de bere ca surse de vitamina B și din celuloză, apar hemoragii la nivelul tractului gastro-intestinal și în mușchi. Adăugarea de vitamine A și D la dietă nu avea nici un efect, în timp ce semințele de graminee au avut un efect curativ. Dam a demonstrat că hemoragia este cauzată de absența din alimente a unui factor, diferit ca structură și proprietăți față de vitamina A, D și E, pe care-l numește factor de coagulare sau vitamină K. Cercetările au fost prezentate într-o revistă germană, de unde și denumirea din limba germană de vitamina K (Koagulation vitamin). Structura chimică a fost descoperită mai târziu de către Edward Adelbert Doisy, iar în 1943 Dam și Doisy au primit premiul Nobel pentru descoperirea lor.

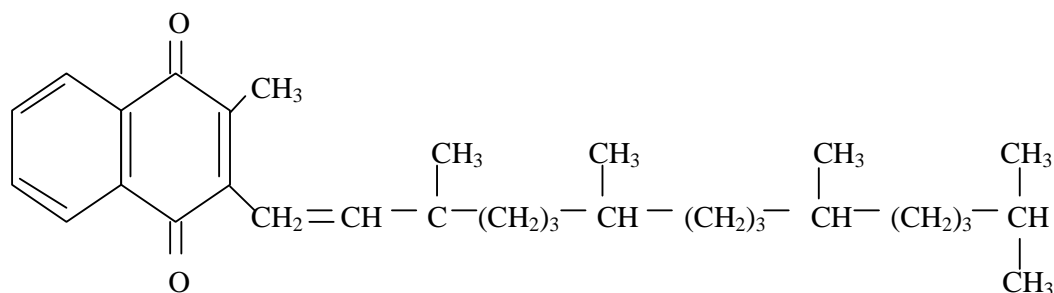
Ulterior vitamina K a fost izolată din lucernă, din făină de pește alterată, din plante verzi, etc.

Structură chimică și proprietăți

Ca și celelalte vitamine liposolubile, vitamina K are mai multe vitamere cu structuri chimice asemănătoare. Se cunosc două vitamine K naturale și mai mulți compuși sintetici ce au acțiune vitaminică sau antivitaminică.

Din punct de vedere chimic, în constituția lor moleculară vitaminele K sunt formate din nucleul p-naftochinonei, substituit în poziția 2 cu un radical metil, iar în poziția 3 cu un radical poliizoprenoic. Producții de sinteză nu conțin în moleculele lor radicali poliizoprenoici.

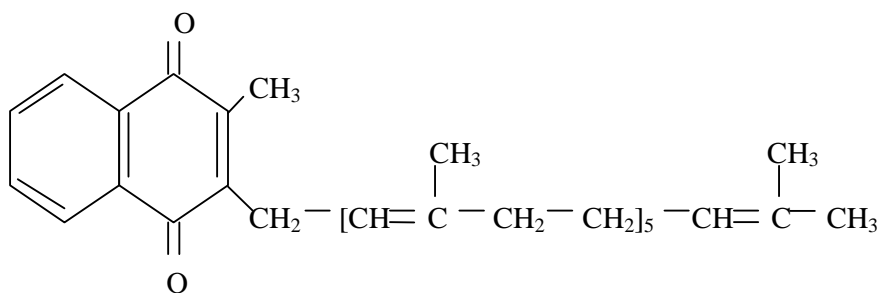
Vitamina K₁ este izolată din vegetale și este formată din nucleul p-naftochinonei substituiți în poziția 2 cu un radical metil iar în poziția 3 cu un radical numit fitil și se numește filochinonă.



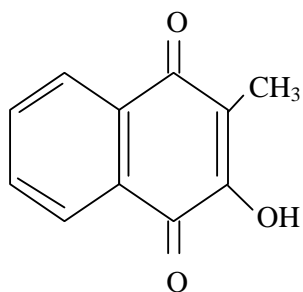
Vitamina K₁ (filochinona) (2-metil-3-fitil-1,4-naftochinona)

Vitamina K₂ este izolată din țesuturi animale și bacterii intestinale. În privința vitaminei K₂ obținută din făină de pește intrată în putrefacție trebuie menționat faptul că ea este sintetizată de bacteriile de putrefacție, deoarece în făina de pește proaspătă nu se întâlnește. De asemenea fitocolul, constituint al membranei lipidice din bacilul Koch ce se află în flora intestinală a omului, sintetizează importante cantități de vitamină K₂.

Vitamina K₂ este formată din nucleul p-naftochinonei substituit în poziția 2 cu un radical metil iar în poziția 3 cu un radical difarnesil, și se numește farnochinonă.



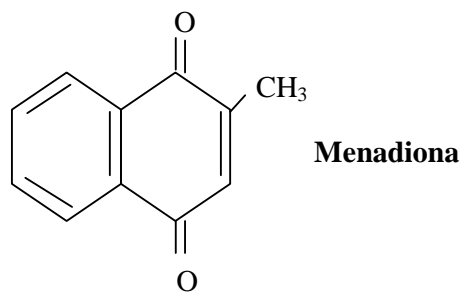
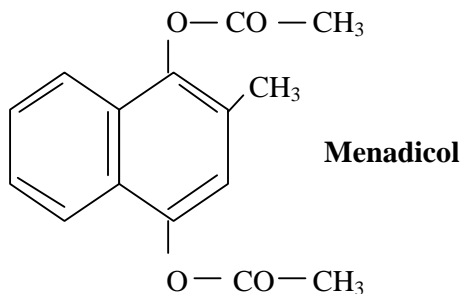
Vitamina K₂ (farnochinona) (2-metil-3-difarnesil-1,4-naftochinona)

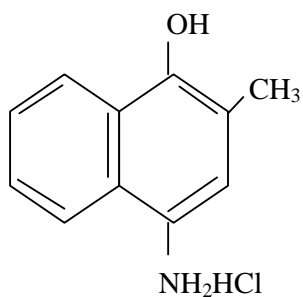


Fitocol

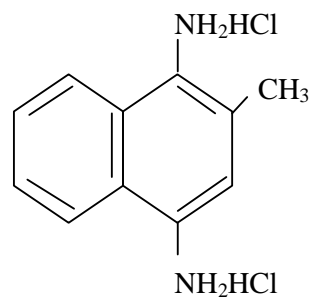
Atât radicalul fitil cât și cel difarnesil provin din alcoolii nesaturați corespunzători (fitol, respectiv difarnesol) care aparțin clasei terpenelor.

Alături de vitaminele K naturale există mai mulți produși de sinteză folosiți în terapeutică și care au constituții chimice asemănătoare și activități de vitamină K cel puțin egale cu cele ale produșilor naturali. În această categorie intră menadiona sau vitamina K₃, care are proprietățile vitaminei K₁ și unii derivați funcționali ai săi care sunt ușor solubili în apă și aproximativ de trei ori mai puțin toxici.



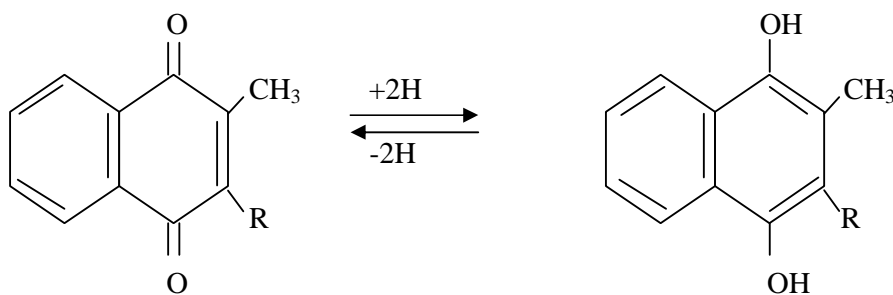


Vitamina K₅



Vitamina K₆

Vitaminele K posedă proprietăți oxido-reducătoare, participă activ la oxidările celulare. Prin trecerea reversibilă din forma oxidată în cea redusă asigură transportul hidrogenului pe cale neenzimatică.



Forma oxidată

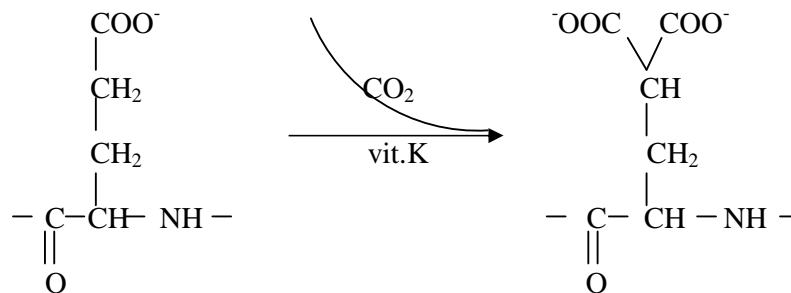
Forma redusă

Vitamina K₁ este un lichid galben, vâscos, fotosensibil și oxidabil în contact cu aerul, iar vitamina K₂ este o substanță solidă cu punctul de topire de 54°C. Ambele sunt insolubile în apă însă solubile în acetonă, pentan, benzen, alcool absolut și eter. Vitamina K este optic activă, $[\alpha] = -0,71^\circ$ și posedă o fluorescență roșie caracteristică, care sub influența razelor ultraviolete trece ireversibil în verde intens, dovadă că radiațiile U.V distrug vitaminele K. În soluțiile acide sunt termostabile, însă în mediul alcalin, la cald, se descompun.

Mecanismul și rolul fiziologic al vitaminei K

Vitamina K din alimentele ingerate este absorbită la nivelul jejunului și acest proces depinde de absorbția normală a lipidelor. După absorbție, sub acțiunea bilei vitaminele K naturale, împreună cu lipidele trec pe cale limfatică în sânge care le duce la ficat. Vitaminele K de sinteză trec direct în torrentul sangvin (fiind hidrosolubile). Ficatul este principalul organ de depozitare temporară a vitaminelor K naturale pe când cele de sinteză nu se acumulează în ficat, excesul lor se elimină prin urină sub formă de glucorono-conjuzați.

Cea mai importantă funcție a vitaminei K în organism este implicarea ei în procesul coagulării. La formarea fibrinei participă protrombina iar la biosinteza protrombinei intervine vitamina . S-a demonstrat că această vitamină nu se implică numai în sinteza protrombinei (factorul II) dar și-n cea a altor factori de coagulare (VII, IX, X). Toți acești factori ai coagulării sunt biosintetizați în ficat sub forma unor precursori inactivi care devin biologic activi prin intervenția vitaminei K. De fapt, ulterior, în procesul de traducere a mesajului ARNm în șevța aminoacizilor din proteinele specifice care constituie factori de coagulare, intervine vitamina K. Ea ajută la modificarea resturilor de acid glutamic în resturile de acid γ -carboxiglutamic. Modificarea constă într-o carboxilare care se face pe seama CO_2 în microsomiile ficatului, sub acțiunea catalitică a carboxilazei-în prezența O_2 cu vitamina K.(forma hidrochinonică drept factor enzimatic)



Activitatea coagulantă a diferitelor vitamine K în raport cu cea a filochinonei luată ca unitate	
Vitamina	Activitatea
Vitamina K ₄	0,001
1,4-naftochinona	0,002
Ftiocolul	0,004
Filochinona	1
Vitamina K ₅	200
Vitamina K ₃	500

Studii noi au arătat rolul vitaminei K în procesul de calcifiere osoasă. Influențează echilibrul calciului în sensul creșterii reținerii de calciu în organism precum și al reducerii excreției urinale de calciu. Inhibă atât formarea cât și activarea osteoclastelor (celule implicate în fagocilarea osoasă) inhibând astfel reabsorbția osului. Menținerea unui nivel de vitamina K în organism poate preveni osteoporoza și poate reduce rata fracturilor. Previne calcificarea arterei rinichilor, reduce riscul îmbolnăvirii de boli cardiovasculare și cancer, reduce procesul de îmbătrânire și contribuie la întărirea sistemului imunitar.

La plante, vitaminele K au un rol însemnat în procesul de oxido-reducere, în procesele de fosforilare și-n respirația tisulară.

Efectele carenței

Cea mai frecventă deficiență de vitamina K se datorează malabsorbției grăsimilor care –la rândul ei–este asociată cu disfuncția pancreatică, obstrucții biliare, atrofierea mucoaselor intestinale sau alte diverse cauze de steatoree (eliminarea de cantități mari de grăsimi prin fecale).

În avitaminoză scade cantitatea de protrombină din sânge, având ca efect prelungirea timpului de coagulare protrombică, manifestat clinic prin predispoziție la hemoragii (hipoprotrombenimia). După Kudreșcov (1948) coagularea sângelui decurge în trei etape:

- Trombotropina + protrombokinaza → trombokinaza
- Trombokinaza + Ca^{2+} + protrombina → trombină
- Trombină + fibrinogen → fibrină

La omul adult sănătos nu se înalnesc carențe de vitamină K, deoarece aceste substanțe se află în cantitățile obișnuite și, pentru că sunt produse și de flora intestinală.

La nou născut carențele în vitamină K pot fi frecvente datorită faptului că aceste vitamine traversează bariera placentară și pentru că nou născutul nu are flora intestinală formată pentru sinteza acestor vitamine.

În cazul mamiferelor, avitaminozele sau hipovitaminozele K sunt extrem de rare, deoarece microorganismele din pretomace și intestinul gros produc cantități apreciabile de aceste vitamine. Păsările, al căror intestin gros eate mai scurt, beneficiază mai puțin de acest avantaj deoarece vitaminele K produse de microorganisme nu se pot absorbi decât parțial.

Răspândire

Vitaminele K naturale se găsesc răspândite în proporții foarte mari în culturi microbiene, cantități apreciabile în regnul vegetal și mai ales restrânse în regnul animal. La om necesarul zilnic de circa 0,1mg îl furnizează microflora intestinală.

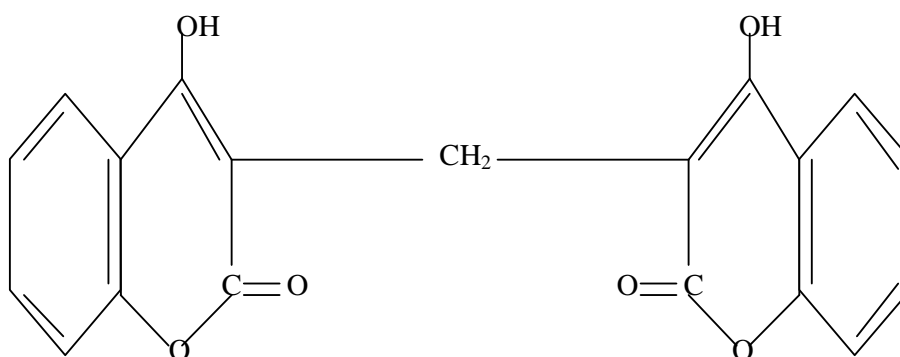
Produs	Vit. K $\mu\text{g/g}$	Produs	Vit. K $\mu\text{g/g}$	Produs	Vit. K $\mu\text{g/g}$
Spanac	60,0	Sfeclă	0,5	Măceș	4,0
Urzici	40,0	Cartofi	1,5	Grâu	0,5
Varză albă	20,0	Tomate	5,0	Germeți de grâu	0,5
Conopidă	40,0	Mazăre	1,5	Porumb	0,5
Morcovi	20,0	Frați	1,0	Lucernă	15-20

Conținutul în vitamină K al unor produse animale în unități Dam/g	
Sursa	Conținut U.D/g
Carne de pasăre	10-20
Ficat de pasăre	5-10
Ficat de vacă	1-10
Ficat de porc	1-10
Ouă de găină	10-20
Lapte	1
Obs: 1000 unități Dam=0,1 mg filochinonă	

Avitamina K

Descoperit întâmplător în anul 1940, în trifoiul mucegăit, dicumarolul determină întârzierea coagulării sângelui la animale. Prin administrare de vitamine K, coagularea revine la normal.

Cercetările au evidențiat o analogie structurală între vitamina K și dicumarol-acesta din urmă reușind, atunci când se află în concentrații mari, să disloce vitaminele din procesul metabolic. Pentru că este un antagonist al vitaminelor K, dicumarolul a fost denumit antivitamină K.



Dicumarol

Vitamina K este ușor distrusă prin congelarea alimentelor înainte de a fi date spre consum precum și prin râncezirea grăsimilor care intră în alcătuirea alimentelor respective. Dintre „dușmanii” vitaminei K mai frac parte aerul poluat, aspirina și produsele de sinteză (anitcoagulante, toate tipurile de penicilină, biseptol, neoxazol, tetraciclină, etc).

Vitamina F (acizi grași polinesaturați)

Vitaminele F reprezintă un amestec de substanțe organice din rândul acizilor grași care posedă mai multe legături duble (nesaturate).

Pe lângă nomenclatura alfabetică (F), aceste vitamine mai pot fi întâlnite, în funcție de criteriul la care se apelează, sub denumirea de: vitamine antidermatitice (după acțiunea fiziologică), acizi grași polinesaturați (după structura chimică) sau acizi grași esențiali (AGE).

Vitaminele F, au fost descoperite în 1929, de către George O. Burr, Mildred M. Burr și Elmer S. Miller, profesori la Departamentul de Botanică a Universității Minnesota. Ei descriu, în 1932, în lucrarea "Fatty acids essential in nutrition" rolul acestui grup de substanțe, pe baza experimentelor efectuate pe șobolani. Autorii au remarcat că lipsa acizilor grași polinesaturați din hrana animalelor, conduce la apariția unor tulburări cutanate, stagnând, în același timp, creșterea și capacitatea de reproducere. Aceste tulburări, după administrarea unor trigliceride bogate în acizi grași cu mai multe duble legături, au cedat, de unde oamenii de știință au dedus caracterul carențial al dereglajelor suferite de șobolani, dar și faptul că aceste animale nu au capacitatea de a biosintetiza astfel de substanțe, fiind dependente de sursele exterioare.

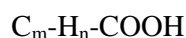
Autorii au numit amestecul de substanțe grase cu denumirea de vitamine F, respectând ordinea alfabetică (până la ei s-au descoperit vitaminele notate de la A la E), apelând și la titulatura de "acizi grași esențiali", iar simptomele carențiale, le-au considerat specifice "bolii de carență a grăsimilor".

Ulterior (1959) descoperitorii vitaminelor F, au demonstrat acțiunea vitaminică și "esențialitatea" acizilor grași polinesaturați asupra omului

Structură chimică și răspândire

Vitaminele F sunt substanțe insolubile în apă, dar care se dizolvă în lipide (liposolubilitate) și în anumiți solvenți organici. Toți acizii polinesaturați, prin hidroliză sau oxidare enzimatică sau neenzimatică, se degradează relativ ușor, cu pierdere de duble legături, transformându-se în acizi grași saturați. Alterarea acestor substanțe, este cunoscută sub denumirea uzuală de râncezire.

Cu excepția acidului arahidonic care este solid, toți AGE au consistență lichidă. Formula generală a acizilor grași polinesaturați este:



unde m este un număr par, egal cu 18 sau 20.

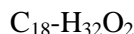
Principalii acizi grași polinesaturați sunt: acidul linoleic, acidul linolenic și acidul arahidonic.

• Acidul linoleic

Acidul linoleic, numit și acid linolic, este o substanță larg întâlnită în natură, predominând în lumea vegetală. Se găsește în cantități mari în semințele oleaginoaselor și în cantități mici în organele verzi ale plantelor. Organismul omului, nu sintetizează acid linolic, acesta ajungând în corp, doar din sursele alimentare

Dintre sursele alimentare bogate în acid linoleic, amintim: uleiul din miez de nucă (49g/100g), uleiul de floarea soarelui (35g/100g), uleiul de soia (35g/100g), ulei de in (30g/100g), alunele de pădure (15g/100g parte comestibilă), nucile (10g/100g parte comestibilă), semințele de floarea soarelui (8g/100g parte comestibilă), susan (7g/100g parte comestibilă), arahide (6g/100g parte comestibilă), semințe de dovleac (6g/100g parte comestibilă).

Formula generală a acidului linoleic este:



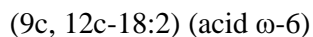
Formula completă a acestei substanțe, se prezintă astfel:



Molecula de acid linoleic, prezintă 18 atomi de carbon și 2 legături duble; una la nivelul atomului C9, iar cealaltă la nivelul C12.



Apelând la formula simplificată, inclusiv lanumărătoarea omega, acidul inoleic se notează:



• Acidul linolenic, acidul elaeostereic și acidul gama linolenic

Toți acești acizi grași, se înrudesc prin faptul că prezintă 18 atomi de carbon și 3 duble legături.

Acidul linolenic este un acid omega 3, care însoțește acidul linoleic în numeroase produse vegetale, unde se găsește în acestea în cantități mici, cu excepția unor surse ca: semințele și ulaiul de in, miezul de nucă și uleiul de nucă, peștele oceanic și peștii grași de apă dulce rece. Acest AGE este prezentat pe larg, din punct de vedere structural, în cadrul acizilor grași.

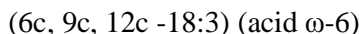
Cel mai important izomer al acidului linolenic este acidul elaeostearic, care prezintă legături duble, la nivelul atomilor de carbon C-9, C-11 și C-13. Acest izomer se găsește în cantitate mare în semințele de dovleac.

Acid gama (Y) linolenic este cu mult mai puțin răspândit în natură decât acidul linolenic și acidul linoleic. În cantitate cu ceva mai mare, se găsește în semințele de mac, în sâmburii de struguri, în sâmburii coacăzelor negre, în semințele de in, în semințele de ciuboțica cucului și în semințele de bumbac. În cantități modeste, se mai află în laptele matern și în arahide.

Acidul gama linolenic, este cel mai activ compus din grupa vitaminelor F, în ceea ce privește formarea prostglandinelor. Deși nu este absolut esențial (organismul îl poate sintetiza din acid linoleic sau linolenic), administrarea sa, direct din sursele de hrană, aduce

beneficii organismului.

Formula simplificată a acidului gama (Y) linolenic, se prezintă sub forma:

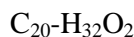


• Acidul arahidonic

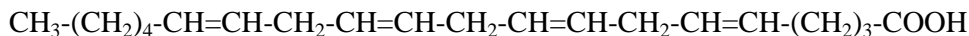
Acidul arahidonic prezintă 20 de atomi de carbon și 4 duble legături. Ca răspândire, apare mai rar și slab reprezenta în lumea vegetală (arahide, semințe de Typha augusta - o specie de papură), predominând în regnul animal. Ca sursă exterioară, se procură din grăsimile alimentare de origine animală.

Pentru om, dintre acizii polinesaturați, numai acidul arahidonic este specific, însă nu și necesar din sursele exterioare, deoarece, organismul, îl poate sintetiza din ceilalți AGE. Totuși, în cazul avitaminozelor F severe, sinteza de acid arahidonic este atât de scăzută, încât se indică introducerea surselor care furnizează în mod direct acest compus.

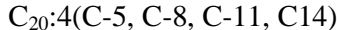
Formula generală a acidului arahidonic este:



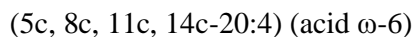
Formula chimică structurală se prezintă astfel:



Prescurtat, acidul arahidonic se poate exprima sub forma:



sau;



Mecanism de acțiune și rol în organism

Absorbția acizilor grași polinesaturați se desfășoară ca o necesitate prealabilă metabolismului lipidic.

Hrana cu trigliceridele care conțin vitamine F, după ce ajunge în intestin, suferă un început de hidroliză sub acțiunea lipazei pancreatice. Pentru ca AGE să fie absorbiți, este neapărat necesară prezența bilei și a sărurilor biliare, care combinându-se cu aceștia, formează complexe hidrosolubile în cadrul cărora legăturile duble (nesaturate) se păstrează. aceste complexe trec prin mucoasa intestinală, după care sărurile biliare revin în cavitatea intestinală, contribuind la resorbția altor molecule de acizi grași. La nivelul mucoasei intestinale, intervin și procese chimice de fosforilare, cu formarea unor fosfatide de tipul lecitinei. după absorbție, acizii polinesaturați trec în limfă, iar de aici la plămâni și ficat. O parte mică din vitaminele F precum și fosfolipidele formate pe seama lor, ajung la ficat, prin vena portă.

Acizii cu duble sau triple legături nesaturate (linoleic, linolenic) se comportă în organismul omului ca precursori ai acidului arahidonic, singurul care prezintă acțiune

fiziologică dintre AGE. Sinteza acidului arahidonic din acizii polinesaturați cu 18 atomi de carbon, are loc la nivelul ficatului. Tot în ficat, pe baza vitaminelor F, se formează fosfatide și steride, ultimele prin esterificarea cu colesterolul. Acidul arahidonic este transportat, apoi, de la ficat spre diferite organe, pe cale sanguină.

Acizii linoleic și linolenic care nu trec în acid arahidonic, nu prezintă acțiune fiziologică, însă se regăsesc în cantitate mare în lipidele de depozit. (în țesutul adipos al omului raportul acid linoleic/acid arahidonic este 9:1).

Eficiența AGE crește în prezența unor covitamine (E, K, B₁, B₆, provitamina A). Împreună prezintă un rol însemnat în creștere și în prevenirea unor boli cardiovasculare.

Vitaminele F, cu excepția acidului linolenic (omega 3), acționează asupra pielii, asigurându-i sănătatea și frumusețea. Tonicitatea, prospețimea, strălucirea și catifelarea naturală a pielii, sunt asigurate, în bună parte de către AGE. Aceste beneficii sunt mai mari atunci când se recurge la tratamente externe (aplicări de uleiuri presate la rece), însă numai dacă acestea sunt susținute de o administrare internă optimă de acizi grași nesaturați naturali.

Acizii grași polinesaturați mențin permeabilitatea normală ale membranelor celulare, împiedicând trecerea unor toxine sau a unor microorganisme în interiorul celulei.

Acțiunea acestor compuși bio , se îndreaptă și asupra scăderii colesterolului din sânge, nu atât prin stimularea HDL, efect exercitat mai mult de acizii grași mononesaturați (acidul oleic), cât mai ales prin convertirea colesterolului în steride și eliminarea acestora prin bilă.

Este astăzi demonstrat faptul că AGE stimulează funcția antitoxică a ficatului și a pancreasului.

Există mai multe cercetări care susțin efectul preventiv al vitaminelor F pentru boala canceroasă.

Carența și excesul

Hipovitaminoza F

Insuficiența vitaminelor F determină apariția unor afecțiuni ale pielii (eczeme, seboree, acnee, crăpături). Totodată, conținutul AGE, scade în afecțiunile tegumentelor, dar și în perioada creșterii tumorilor.

Lipsa acizilor polinesaturați din hrană, determină tulburări de digestie și absorbție a lipidelor și a vitaminelor liposolubile, precum și instalarea unor afecțiuni hepatice, care pot merge până la ciroză. La copii, avitaminoza F încetinește mult creșterea, iar la nou născuți poate cauza anemie hemolitică.

Atunci când hrana nu conține suficiente vitamine F, peretele intestinal devine excesiv de permeabil pentru germeni, mulți dintre ei nepatogeni pentru aparatul digestiv, așa cum sunt cei care aparțin florei de putrefacție, dar care ajunși prin sânge în țesuturi și celule, eliberează toxine periculoase pentru sănătate, probabil chiar cancerigene.

Hipervitaminoza F

Doar în cantități foarte mari, vitaminele F determină hipervitaminoze, care se manifestă ca hipovitaminozele, însă mai sever. Cantitățile mari de vitamine F însă, aduc cu sine în organism mari cantități delipide , ceea ce conduce la surplus de greutate și la decalaje metabolice sau hormonale. Însă în dozele recomandate, vitaminele F nu îngrașă, ba chiar pot avea efect contrar.

Necesități

Necesitățile organismului cu privire la acizii grași polinesaturați, sunt mici, fiind suficientă administrarea a 6-8 g/zi. Această cantitate este acoperită cu ușurință, în orice tip de alimentație. Însă, este cu mult mai dificil să se asigure un raport optim, între acizii nesaturați și cei saturați - pe de-o parte, și între componenți nesaturați - pe de altă parte. De aceea se consideră că dezechilibrele legate de insuficiența acizilor grași, sunt de ordin calitativ, ci nu cantitativ. Proporția optimă dintre acizii grași este redată în tabelul de mai jos.

Total		Tip		Omega 6, omega 3	
Denumire	%	Denumire	%	Denumire	%
Acizi grași	100 (18-20 g/zi)	Acizi grași saturați	33		
		Acizi grași mononesaturați (acid oleic)	34		
		Acizi grași polinesaturați (vitamine F)	33	Omega 6 (toți AGE, cu excepția acidului linolenic)	27,5
				Omega 3 (acidul linolenic)	5,5

În alimentația obișnuită a omului de azi, foarte rar se întâmplă ca proporția optimă dintre acești acizi grași să fie respectată. Cantitatea de "grăsimi saturate" care ajunge în organism, reprezintă la multe persoane, mai bine de 66%, în plus, depășindu-se cu mult cantitatea totală de lipide necesare pentru o zi, care nu ar trebui să fie mai mare de 15% din totalul caloric .

"Dizarmonii" apar însă, și în cadrul acizilor nesaturați, cei de tipul omega 9 (acidul oleic) și omega 3 (acidul linolenic) ajungând în corp în cantitate insuficientă. Astfel, prin consumul de semințe oleaginoase sau de grăsimi animale, corpul nostru va beneficia de mult acid omega 6, dar în detrimentul acizilor mononesaturați (predomină în măsline și în uleiul de măsline) și al celui polinesaturat de tip omega 3 (se găsește în cantitate mai mare în pește și în semințele de in).

Toate aceste deficiențe se pot corecta, apelându-se la o alimentație diversificată, care să conțină surse de hrană bogate în acei acizi care lipsesc din dietele obișnuite.

Un rol important în menținerea raportului optim dintre acizii grași, îi revine vitaminei B₁.

Bibliografie

1. Marcel Avramiuc „*Biochimie*” vol. I, Editura Universității Suceava,
2. Neamțu G, Câmpeanu G, Socaciu C, „*Biochimie vegetală (partea structurală)*”, Editura Didactică și Pedagogică, R.A-București, 1993,
3. I.F Dumitru „*Biochimie*”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980,
4. S. Zinca „*Biochimie animală*” Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971,
5. I. Brunea și alții „*Chimie și biochimie vegetală*” Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977,
6. Ingerborg Theil-Tenchea „*Biochimie vegetală*”, Editura „Universitatea Ștefan cel Mare”, Suceava, 1995,
7. Dinu V și alții „*Biochimie medicală*” Editura Medicală, București, 2002.

UNIVERSITATEA „ȘTEFAN CEL MARE”

SUCEAVA

Vitamine liposolubile (E, K, F)