

HENRYK ZIELIŃSKI, BOHDAN ACHREMOWICZ,
MAŁGORZATA PRZYGODZKA

PRZECIWUTLENIACZE ZIARNIAKÓW ZBÓŻ

Streszczenie

Ziarniaki zbóż są bogatym źródłem związków biologicznie aktywnych. Związki te wykazują właściwości przeciwutleniające, zależne od ich struktury chemicznej. W artykule przedstawiono właściwości fizykochemiczne przeciwutleniaczy, chemiczne formy występowania oraz ich zawartość w ziarniakach: pszenicy, żyta, owsa, jęczmienia i w nasionach gryki. Scharakteryzowano następujące grupy przeciwutleniaczy: witaminy, karotenoidy, związki fenolowe, w tym fenolokwasy i flawonoidy, fitoestrogeny, fitosterole, fosforany inozytolu oraz glutation i melatoninę oraz przedstawiono ich funkcję jako przeciwutleniaczy w zachowaniu homeostazy organizmu. Omówiono również wpływ procesów przemiału ziarna oraz jego obróbki hydrotermicznej na potencjał przeciwutleniający produktów zbożowych. Przedstawiono podstawy powstawania, w reakcji Maillarda, nowych przeciwutleniaczy po obróbce hydrotermicznej ziarna. Na podstawie potwierdzonej pozytywnej korelacji pomiędzy spożyciem produktów pełnoziarnistych a obniżeniem ryzyka wystąpienia przewlekłych chorób niezakaźnych oraz aktualnych zaleceń dietetycznych rekomendujących zwiększone spożycie pełnoziarnistych przetworów zbożowych, wskazane jest rozszerzenie badań nad przeciwutleniaczami ziarniaków zbóż oraz wartością prozdrowotną pełnoziarnistych przetworów zbożowych.

Słowa kluczowe: przeciwutleniacze, stres oksydacyjny, ziarniaki zbóż, przewlekłe choroby niezakaźne

Żywność a związki biologicznie aktywne

Fundamentalną funkcją żywności jest zapewnienie organizmowi człowieka odpowiedniej ilości energii, niezbędnych składników odżywczych oraz dostarczenie konsumentowi satysfakcji wynikającej z jej spożywania. Kolejna rola wynika z obecności w żywności substancji bioaktywnych, które wpływają na obniżenie ryzyka zachorowania na wiele przewlekłych chorób niezakaźnych, m.in. nowotworów, arteriosklerozy i cukrzycy typu 2. Związki te mogą przyczyniać się do poprawy zdrowia człowieka bądź też odgrywać istotną rolę w profilaktyce chorób [20, 26]. Wyniki badań epide-

Prof. dr hab. H. Zieliński, dr inż. M. Przygodzka, Oddział Nauki o Żywności, Instytut Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności PAN, ul. Tuwima 10, 10-747 Olsztyn, prof. dr hab. B. Achremowicz, Wydz. Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski, ul. Zelwerowicza 4, 35-061 Rzeszów

miologicznych wskazują na kluczową rolę związków biologicznie aktywnych o właściwościach przeciwutleniających w obniżaniu ryzyka zapadania na choroby układu krążenia i choroby nowotworowe oraz w spowalnianiu procesów starzenia się [61, 107]. Rozwój tego kierunku badań datuje się od lat 60. XX w., kiedy to etiologię różnych chorób degeneracyjnych powiązano z reaktywnymi formami tlenu (RFT) [91]. Uważa się, że przyczyną wielu przewlekłych chorób niezakaźnych, zwanych też cywilizacyjnymi, jest naruszenie w ustroju naturalnej równowagi pomiędzy zachodzącymi w warunkach fizjologicznych procesami utleniania, będącymi podstawą procesów życiowych, a procesami przeciwutleniającymi [8,71]. W stanach zaburzenia tej równowagi dochodzi do dominacji reakcji wolnorodnikowych o charakterze utleniającym [42]. Za stan taki, obecny zarówno w komórkach roślinnych, jak i w organizmie ludzkim, nazywany stresem oksydacyjnym, obwinia się coraz częściej reaktywne formy tlenu, których nadmiar powstaje na skutek ich wzmożonej produkcji z endogennych źródeł organizmu oraz środowiskowych czynników zewnętrznych. Przyczyną stresu oksydacyjnego mogą być również skomplikowane procesy metabolizowania ksenobiotyków [10, 96].

Lista bioaktywnych składników żywności o udowodnionych, korzystnych właściwościach zdrowotnych jest długa i stale powiększana [110]. Znajdują się na niej takie składniki, jak: błonnik pokarmowy, oligosacharydy, poliole – alkohole wielowodorotlenowe, aminokwasy, peptydy, białka, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, witaminy, składniki mineralne, cholina i lecytyna oraz substancje fitochemiczne. W ostatniej dekadzie te ostatnie wzbudzają szczególne zainteresowanie w kontekście ich występowania w surowcach roślinnych i produktach ich obróbki mechaniczno-termicznej, jak również ich biodostępności, metabolizmu i ochronnego działania w organizmie człowieka [117].

Ilość i aktywność przeciwutleniaczy obecnych w żywności pochodzenia roślinnego zależy od wielu czynników. Między innymi od przystosowania roślin do warunków środowiskowych podczas wzrostu i rozwoju oraz od procesów technologicznych, jakim zostały poddane, zanim otrzymany z nich produkt został przetworzony. Przeciwutleniacze obecne w żywności mogą wносить istotny wkład do układu obronnego organizmu człowieka [8, 25, 55].

Przeciwutleniacze ziarniaków zbóż

Przeciwutleniacze są to związki organiczne, które przy małym stężeniu, w porównaniu z substratem będącym obiektem utleniania, znacząco opóźniają lub zapobiegają jego utlenianiu [42]. Ziarno zbóż i produkty jego przerobu zawierają wiele tego typu związków różniących się zdecydowanie masą cząsteczkową. Potencjał przeciwutleniaczy o wysokim ciężarze molekularnym ziarniaków obejmuje polisacharydy i białka. Ziarniaki zbóż zawierają polisacharydy, które inhibitują utlenianie katalizo-

wane przez lipooksygenazę kwasu linolenowego w modelowych emulsjach [72]. Białka mogą również spowalniać utlenianie tłuszczu przez działanie jako wygaszacze wolnych rodników i chelatujące metale [24].

Przeciwiutleniacze wykazują liczne korzystne funkcje fizjologiczne [4, 66]. Uczestnicząc w procesach metabolicznych, wzmacniają system odpornościowy i przeciwiutleniający ustroju, wpływają na układy: sercowo-naczyniowy, trawienny, nerwowy i oddechowy. Naturalnymi substancjami przeciwiutleniającymi obecnymi w żywności pochodzenia roślinnego są głównie metabolity wtórne roślin, których rola polega m.in. na ochronie gatunku przed czynnikami zagrażającymi jego przetrwaniu w niesprzyjających warunkach [44]. Wiele z nich ma właściwości profilaktyczne, a niekiedy nawet lecznicze. Zwięzły przegląd związków przeciwiutleniających sklasyfikowanych w szerokim spektrum substancji biologicznie aktywnych, występujących w ziarniakach zbóż, przedstawiono w tab. 1.

Przeciwiutleniacze mogą występować w zróżnicowanym stanie fizykochemicznym w różnych częściach morfologicznych ziarniaków zbóż, stąd też mogą być sklasyfikowane wg następujących kategorii:

1. Niskocząsteczkowe związki występujące w formie wolnej pozbawione chemicznych bądź fizycznych oddziaływań z makrocząsteczkami matrycy.
2. Związki, które są fizycznie zamknięte w różnych strukturach komórkowych.
3. Związki, które są chemicznie związane z innymi makromolekułami.
4. Przeciwiutleniacze tworzące nierozpuszczalny przeciwiutleniający materiał.

Pierwsza grupa obejmuje przeciwiutleniacze, które mogą być z łatwością wyekstrahowane wodą lub mieszaniną wody z alkoholem metylowym lub etylowym: pochodne kwasu cytrynowego i benzoowego, flawonoidy, taniny hydrolyzujące [48, 76, 103, 116]. Tokoferole i kwas askorbinowy zawsze występują w formie wolnej, jakkolwiek kwas askorbinowy w wyniku utleniania do kwasu dehydroaskorbinowego może reagować z grupami aminowymi białek, tworząc połączenia białko-dehydroaskorbinian [46].

Druga grupa obejmuje przeciwiutleniacze wykazujące niekwalencyjne oddziaływanie ze składnikami matrycy oraz związki fizycznie zamknięte w strukturach komórkowych. Przykładem mogą być karotenoidy w formie kompleksów lipoproteinowych i flawonoidy unieruchomione w sieci pektynowej [31, 85].

Do dwóch ostatnich grup należą przeciwiutleniacze, których rozpuszczalność została zmodyfikowana na skutek wiązania z makrocząsteczką matrycy. Przykładem są związki fenolowe związane połączeniami estrowymi z polisacharydową ścianą komórkową, tworzące tzw. "antyoksydacyjny błonnik pokarmowy" [19, 81, 104, 117]. Z kolei nierozpuszczalny przeciwiutleniający materiał obejmuje co najmniej trzy duże grupy związków: nierozpuszczalne białka, taniny oraz melanoidyny powstające w wyniku termicznej obróbki ziarna zbóż [51].

Tabela 1

Związki biologicznie aktywne ziarniaków zbóż.
Biologically active compounds in cereal grains.

<p>Przeciwutleniacze Antioxidants Fenolokwasy oraz ich estry i glikozydy Phenolic acids and their esters and glycosydes Awentramidy / Avenanthramides Flawonoidy (głównie flawonoidy gryki) Flavonoids (maliny buckwheat flavonoids) Fitoestrogeny (lignany) / Phytoestrogens (lignans) Fitosterole / Phytosterols Tokoferole i tokotrienole / Tocopherols and tocotrienols Karotenoidy / Carotenoids Melatonina / Melatonin Fosforany inozytolu / Inositol phosphates Glutation / Glutathione Mikroelementy (Fe, Se, Cu, Zn i Mn) wchodzące w skład enzymów antyoksydacyjnych (peroksydaza glutationowa, dysmutaza nadtlenczkowa) Microelements (Fe, Se, Cu, Zn i Mn) in antioxidative enzymem (glutatione peroxidase, superoxide dismutase)</p>	<p>Klasyczne substancje odżywcze Traditional nutrients Witamina E / Witamin E Witaminy grupy B / Vitamins B Makro- i mikroelementy (Mg, Fe, Zn, Cu, Mn i Se) Macro- and macroelements (Mg, Fe, Zn, Cu, Mn i Se) Niezbędne kwasy tłuszczowe (NNKT) / Essentials fatty acids (EFA)</p> <p>Substancje przeciwożywcze Antinutrients Fosforany inozytolu / Inositol phosphates Taniny (gryka, jęczmień) Tannins (buckwheat, barley) Alkilofenole / Alkilphenols Inhibitory enzymów (proteaz i amalaz) Enzyme inhibitors (protease and amylase) Hemaglutyniny / Hemagglutinis Fagopirytole gryki / Fagopyritols in buckwheat</p>
<p>Związki o aktywności hormonalnej Hormonally active compounds Fitoestrogeny (lignany) / Phytoestrogens (lignans) Fitosterole / Phytosterols</p>	<p>Substancje nieodżywcze Non-nutrient components Błonnik pokarmowy / Dietary fibre Skrobia oporna / Resistant starch Oligosacharydy / Oligosaccharides Inulina / Inulin</p>

Źródło:/ Source: opracowanie własne na podstawie [28, 125, 126, 127] / the authors' study on the basis of [28, 125, 126, 127].

Funkcja przeciwutleniaczy w zachowaniu homeostazy organizmu

W prawidłowych warunkach fizjologicznych w komórkach organizmu utrzymuje się względna równowaga pomiędzy poziomem wytworzonych rodników tlenowych a aktywnością przeciwutleniaczy. W następstwie zachwiania homeostazy komórek zachodzących w stanach stresu, stanach zapalnych czy zaburzeń fizjologicznych wzrasta produkcja wolnych rodników, prowadząc bezpośrednio do stresu oksydacyjnego [7, 23].

Wolne rodniki inicjują zagrożenia i choroby powodowane zmianami oksydacyjnymi we frakcji tłuszczowej, białkowej i kwasów nukleinowych. W patogenezie cu-

krzycy główne hipotezy wyjaśniające związek między wysokim stężeniem glukozy we krwi a rozwojem cukrzycy obejmują m.in. stres oksydacyjny i nieenzymatyczną glikację białek. Efektem glikacji białek jest powstanie trwałych i nieodwracalnych końcowych produktów zaawansowanej glikacji. Uszkodzenia tkanek, spowodowane nagromadzeniem szkodliwych produktów nieenzymatycznej glikacji białek, są jedną z przyczyn powstawania wielu schorzeń cukrzycowych, takich jak: choroby krążenia, uszkodzenia nerek, zmiany w siatkówce oka, objawy stopy cukrzycowej i zmiany w strukturze kolagenu. Produkty nieenzymatycznej glikacji białek akumulują się w tkankach wraz z wiekiem, co wskazuje na możliwość udziału tego procesu w starzeniu organizmu [1]. Jednym z kierunków zapobiegania tym niekorzystnym zmianom, indukowanym zarówno przez stres oksydacyjny, jak również przez procesy nieenzymatycznej glikacji białek, może być profilaktyka powiązana z właściwą dietą zawierającą podwyższony poziom substancji przeciwutleniających o korzystnym oddziaływaniu na organizm konsumenta [7, 53].

Organizm ludzki posiada własny system zabezpieczający przed toksycznym działaniem wolnych rodników w postaci grupy endogennych antyoksydantów, który jednak z wiekiem słabnie. Można go wzmacniać, stosując dietę bogatą w egzogenne przeciwutleniacze, tym samym wzmacniając zdolność przeciwutleniaczy do: bezpośredniej reakcji z wolnymi rodnikami, wygaszania i dezaktywacji wolnych rodników, nasilenia dysmutacji wolnych rodników do związków o znacznie mniejszej reaktywności, chelatowania metali prooksydacyjnych, redukcji substancji prooksydacyjnych, wzmagania aktywności enzymatycznej, inhibicji enzymów prooksydacyjnych, wygaszania reaktywnych grup karbonylowych, ograniczając procesy nieenzymatycznej glikacji białek.

Dostarczenie wystarczającej ilości tych związków w diecie jest jednym z podstawowych warunków właściwego żywienia i dobrego zdrowia [38]. Drugim ważnym kierunkiem jest zmiana nawyków żywieniowych niezbędnych w skutecznej profilaktyce chorób układu krążenia i cukrzycy. Nowe kierunki rozwoju piekarstwa, dotychczas głównie ograniczone do wprowadzania na rynek ciemnego pieczywa czy też jasnego zawierającego dodatki suszonych owoców bądź nasion bogatych w związki biologicznie aktywne (pestki słonecznika, dyni, błonnik jabłkowy itp.), ciągle napotykać na stereotypowe zachowania konsumentów i wybór pieczywa jasnego, będącego rezultatem nie tyle świadomości konsumenckiej, co braku informacji o konieczności zmian nawyków żywieniowych społeczeństwa [69, 115].

Przeciwutleniacze o zasadniczym znaczeniu dla konsumenta

Do najbardziej skutecznych przeciwutleniaczy zalicza się witaminy C i E, karotenoidy, kwas fitynowy oraz liczną grupę związków fenolowych. Znaczenie i działanie witaminy C i E jest powszechnie znane, aczkolwiek nowe spojrzenie na terapeutyczną rolę tokotrienoli, które w ziarniakach zbóż występują w ilościach większych niż toko-

ferole, wymaga oddzielnego opracowania. Z aktualnym stanem wiedzy czytelnik może zapoznać się ze specjalistycznej monografii [120].

Karotenoidy są związkami nadającymi żółtą, pomarańczową i czerwoną barwę owocom, warzywom i ziarniakom niektórych zbóż. Związki te wykazują cenne właściwości biologiczne, najlepiej udokumentowana jest ich aktywność prowitaminowa [38]. Pod względem chemicznym zbudowane są z ośmiu jednostek izoprenowych. Dzieli się je na dwie podstawowe grupy:

- karoteny – zawierają w cząsteczce 11 sprzężonych wiązań podwójnych np. β -karoten, α -karoten, γ -karoten i likopen;
- ksantofile – zawierają w cząsteczce tlen w formie grup karbonylowych, epoksydowych i hydroksylowych jak: zeaksantyna, luteina, wioloksantyna i kapsantyna.

Karotenoidy są głównymi związkami barwnymi ziarniaków zbóż. Występują w małych ilościach we wszystkich częściach anatomicznych ziarniaków, głównie w zarodkach [64]. Podstawowym barwnikiem ziarniaków pszenicy jest żółta luteina oraz jej mono- i diestry z kwasami tłuszczowymi (np. z kwasem palmitynowym), których wzajemne stosunki zależą od gatunku i odmiany pszenicy. Zawartość karotenoidów w bielmie skrobiowym pszenicy jarej wynosi około 3,5 mg/kg, a w ozimej około 2,4 mg/kg. W obydwóch gatunkach dominującym karotenoidem jest luteina [64]. Natomiast frakcja karotenoidów żyta składała się z α -karotenu, poli-cis-likopenu B, luteiny, epoksydów ksantofili (5,6-epoksyluteiny) oraz taraksantyny, która występuje głównie w zarodku w ilości 2,8-7,6 mg/kg. Z kolei w owsie stwierdzono występowanie 5,6-epoksyluteiny i taraksantyny [33, 34].

Charakterystyka chemiczna związków fenolowych

Związki fenolowe stanowią liczną i ważną grupę połączeń o silnych właściwościach przeciwutleniających. Powszechnie występują w świecie roślin i stanowią znaczący składnik pożywienia. Dzielone są ze względu na podstawowy szkielet węglowy na: kwasy fenolowe, flawonoidy, stilbeny i lignany.

Działanie przeciwutleniające fenoli polega na ich zdolności łączenia się z metalami, zwłaszcza z żelazem i miedzią (chelatowanie), umożliwiającej im udział w enzymatycznych procesach utleniania. Mogą też działać jako tzw. „wygaszacze wolnych rodników”, oddając elektron tym wysoko aktywnym grupom [43]. Dzięki zdolności do przenoszenia protonów i elektronów związki fenolowe nie tylko same ulegają utlenianiu, ale również poprzez chinony powstające w wyniku ich utleniania mogą pośredniczyć w utlenianiu związków niereagujących bezpośrednio z tlenem. Efektywność przeciwutleniająca związków fenolowych zależy jednak w dużej mierze od ich struktury. Reakcje utleniania polifenoli mają charakter złożony, a ich przebieg zależy od rodzaju i lokalizacji podstawników. Pierwszym etapem jest oderwanie wodoru z grupy hydroksylowej i utworzenie rodników fenoksylowych, stosunkowo trwałych ze względu na

możliwość przemieszczania się ładunku w pierścieniu. Rodniki fenoksyłowe mogą ulegać dalszemu utlenieniu do chinonów albo, w zależności od warunków i budowy, mogą uczestniczyć w innych reakcjach charakterystycznych dla rodników, takich jak dimeryzacja, podstawienie rodnikowe lub reakcje z innymi rodnikami. Właściwości te umożliwiają stosowanie związków o charakterze fenoli jako przeciwutleniaczy [99].

Kwasy fenolowe

Kwasy fenolowe w roślinach występują głównie w formie związanej, jako elementy złożonych struktur lignin i tanin hydrolizujących oraz w postaci estrów i glikozydów. Pod względem struktury podstawowego szkieletu węglowego kwasy fenolowe są pochodnymi kwasu benzoowego i cynamonowego występującymi w formie wolnej, estrów i glikozydów, z których są uwalniane w wyniku hydrolizy kwaśnej, alkalicznej i enzymatycznej.

Wolne kwasy występują najczęściej w niewielkich ilościach, a ich stężenie zależy od gatunku i stopnia dojrzałości rośliny. Ogólną pulę kwasów fenolowych w ziarniakach zbóż tworzą kwasy fenylokarboksylowe (p-hydroksybenzoowy, salicyłowy, protokatechowy, wanilinowy, galusowy i elagowy) i kwasy fenylopropenowe (kawowy, p-kumarowy, ferulowy, synapinowy), tworzące tzw. fenolokwasy [6, 128]. W ziarniakach zbóż dominującym kwasem fenolowym jest kwas *trans*-ferulowy. Ziarniaki zbóż, takich jak: pszenica, żyto, jęczmień, owies i gryka są zasobne w kwasy fenolowe [62, 117]. Najwięcej tych związków zawierają otręby i całe ziarniaki [11].

W badaniach Zielińskiego i wsp. [125, 127] wykazano, że największa zawartość związków fenolowych występuje w orzeszkach gryki odmiany Kora (2,69 mg katechin/g), następnie w ziarniakach owsa odmiany Sławko (1,64 mg katechin/g) oraz żyta odmiany Dańkowskie Złote (1,39 mg katechin/g), a zdecydowanie najmniej tych składników stwierdzono w pszenicy odmiany Hernika (0,53 mg katechin/g). Zawartość kwasu ferulowego w ziarniakach pszenicy i żyta jest największa i wynosi odpowiednio 3,62 $\mu\text{g/g}$ s.m. oraz 16 $\mu\text{g/g}$ s.m., równie istotna jest zawartość kwasu wanilinowego (żyto 0,82 $\mu\text{g/g}$ s.m.) i p-kumarowego (pszenica 0,70 $\mu\text{g/g}$ s.m., żyto 0,46 $\mu\text{g/g}$ s.m.), natomiast kwas kawowy i synapinowy występują w najmniejszych ilościach [6, 37, 73, 100, 127]. Pochodne kwasów fenolowych są głównymi przeciwutleniaczami ziarniaków zbóż. Zawartość wolnych i połączonych wiązaniem estrowym kwasów fenolowych w ziarniakach żyta (54,6 $\mu\text{g/g}$), owsa (30,1 $\mu\text{g/g}$) była większa niż w pszenicy (10,1 $\mu\text{g/g}$) i jęczmieniu (6,5 $\mu\text{g/g}$) [126].

Aktywność przeciwutleniająca fenolokwasów jest zależna od liczby grup hydroksylowych w cząsteczce i może być wzmocniona przez efekty sferyczne. Pochodne kwasu cynamonowego są bardziej efektywnymi przeciwutleniaczami niż pochodne kwasu benzoowego [6, 38]. Odpowiedzialne są one za wygaszanie wolnych rodników, ochronę lipidów i białek przed peroksydacją, jak również mają zdolność do che-

latowania jonów metali z grupy przejściowej, katalizujących reakcje utlenienia [93, 99, 117, 126]. Związki te chronią tym samym organizm człowieka przed stresem oksydacyjnym i zapobiegają rozwojowi przewlekłych chorób niezakaźnych m. in. miażdżycy naczyń oraz zmianom nowotworowym [7, 52].

Unikalną, występującą tylko w owsie, grupę pochodnych kwasów cynamonowych (p-kumarowego, ferulowego i kawowego) i kwasu antranilowego, 5-hydroksyantranilowego i 5-hydroksy-4-metoksyantranilowego stanowią awentramidy [128]. Grupa ta obejmuje co najmniej 25 różnych związków występujących w płatkach owsianych oraz 20 w łusce. Ich zawartość może dochodzić do 300 mg/kg [21, 29]. Różnorodność budowy chemicznej awentramidów wskazuje, że mogą one spełniać funkcje przeciwutleniaczy zarówno w układach polarnych, jak i niepolarnych [16]. Aktywność biologiczna syntetycznych awentramidów – tylko takie związki opisywano dotychczas w literaturze – przejawiała się działaniem przeciwalergicznym, przeciwhistaminowym i przeciwastmatycznym. Wymienione przejawy wiązać można z aktywnością przeciwutleniającą awentramidów [26].

Flawonoidy

Stanowią liczącą grupę związków zawierających w cząsteczce układ difenylopropanowy złożony z dwóch pierścieni benzoesowych, połączonych pierścieniem heterocyklicznym lub łańcuchem trójwęglowym. Są bardzo rozpowszechnione w świecie roślin i znacznie zróżnicowane pod względem struktury i właściwości. Ich wspólną cechą jest charakterystyczny szkielet węglowy C6 - C3 - C6. Flawonoidy charakteryzują się wieloma farmakologicznymi i biologicznymi właściwościami prozdrowotnymi. Są to przede wszystkim działania przeciwwzapalne, przeciwalergiczne, przeciwwzkrzepowe, przeciwwirusowe oraz przeciwkancerogenne, przeciwutleniające, diuretyczne, detoksykacyjne i wiele innych [66, 100].

Prozdrowotne właściwości flawonoidów wynikają głównie z ich funkcji przeciwutleniających i zdolności do modyfikowania enzymów odpowiedzialnych za działanie immunologiczne, kancerogenezę i transformacje komórkowe. Wiele flawonoidów hamuje peroksydację lipidów, poprawia czynność śródbłonna naczyniowego, hamuje agregację płytek krwi i napięcie mięśni otaczających tętnice w chorobach układu naczyniowego, a w zakresie zapobiegania nowotworom ogranicza uszkodzenia DNA, proliferację komórek i wzrost guzów [100]. Właściwości przeciwutleniające antocyjanów przejawiają się w regulacji metabolizmu kwasów tłuszczowych w komórkach wątroby oraz aktywności cytochromu P 450. Sezamina – jeden z najważniejszych związków tej grupy hamuje tworzenie aminorodnika ponadtlenkowego we krwi, jest także inhibitorem hydroksylazy tokoferolu [38, 54].

Z chwilą stwierdzenia udziału wolnych rodników w patogenezie przewlekłych chorób niezakaźnych wzrosło zainteresowanie związkami fenolowymi jako potencjal-

nymi przeciwutleniaczami [99, 109]. Poprzez grupy funkcyjne flawonoidy mogą tworzyć kompleksy z metalami. Hamują w ten sposób zdolność metali ciężkich do katalizowania reakcji utleniania i proces powstawania wolnych rodników. Polifenole reagując z jednoatomowym tlenem, unieczynniają go i ograniczają zdolność zapoczątkowywania wolnorodnikowych reakcji łańcuchowych [100]. Związki polifenolowe łatwo oddają wodór grupy hydroksylowej, ulegają utlenianiu, działając jako przeciwutleniacze. Redukują nadtlenki i wodorotlenki oraz unieczynniają wolne rodniki [91].

Flawonoidy, ze względu na różnice w budowie chemicznej, podzielono na: flawony, flawonole (katechiny i proantocyjanidyny), flawanony, flawanole, antocyjany, izoflawony i chalkony (forma pośrednia) [38, 89]. Podstawowe różnice strukturalne pomiędzy podgrupami flawonoidów polegają na odmiennym stopniu utlenienia pierścienia γ -piranowego.

W ziarniakach zbóż flawonoidy występują w bardzo małych ilościach. Ich obecność stwierdzono głównie w okrywie owocowo-nasiennej, komórkach aleuronowych, łusce (owsa) i czasem w zarodku [33]. Jedynie jęczmień zawiera większe ilości flawonoidów, głównie katechin oraz proantocyjanidyn [5, 112]. Monomery, dimery i trimery flawonoli – stanowią 58 - 68 % całkowitej puli polifenolowej [82]. Głównym związkiem polifenolowym w ziarniakach pszenicy, wyizolowanym już w latach 30. XX w., jest trycyna (5,7,4'-trihydroksy-3',5'-dimetoksy flawon) [3]. W przeciwieństwie do podstawowych zbóż (pszenica, żyto, jęczmień i owies) gryka wyróżnia się zdecydowanie pod względem występowania i zawartości flawonoidów [51, 120]. W łusce gryczanej (okrywie owocowej) stwierdzono występowanie 6 flawonoidów: rutyny, kwercetyny, orientyny, izorientyny, witeksyny i izowiteksyny, których sumaryczna zawartość dochodzi do 740 mg/kg suchej masy. Z kolei w kaszy gryczanej obecna jest tylko rutyna i izowiteksyna w ilościach do 188 mg/kg suchej masy [128].

Fitoestrogeny ziarniaków zbóż

Terminem fitoestrogeny określa się grupę związków pochodzenia roślinnego o budowie niesteroidowej, które wykazują duże powinowactwo do receptorów ludzkich estrogenów, dzięki czemu mogą one skutecznie konkurować z estrogenami o dostęp do receptorów. Do fitoestrogenów zalicza się izoflawony, lignany, kumestany i laktony kwasu rezorcylowego. Związki te rozmieszczone są głównie w zewnętrznej warstwie ziarniaków, bogatej w błonnik pokarmowy oraz w warstwie aleuronowej, co ma duże znaczenie podczas procesu przemiału ziarna na mąkę.

W ziarniakach zbóż oraz w przetworach bogatych w błonnik zidentyfikowano lignany oraz niewielkie ilości izoflawonów. Spośród izoflawonów w okrywie owocowo-nasiennej ziarniaków pszenicy i owsa zidentyfikowano w formie wolnej oraz w postaci glikozydów genisteinę i daidzeinę [22, 119]. Główną grupę fitoestrogenów zbóż tworzą lignany – związki będące pochodnymi fenylopropanu (zbudowane są z 2 jednostek

fenylopropanowych). W ziarniakach zbóż stwierdzono obecność diglukozydu sekoizolarycyrezynolu (SDG) i matairezynolu (MDG). W wyniku hydrolizy uwalniane z nich jest sekoizolarycyrezynol (SECO) i matairezynol (MAT). Są to główne lignany zbóż, stąd też w literaturze spotyka się najwięcej danych o ich zawartości zarówno w ziarnie, jak i w otrębach. SECO i MAT nie wykazują aktywności estrogenowej, natomiast po demetylacji przez mikroflorę jelitową człowieka są przekształcane do enterodiolu oraz enterolaktonu [83]. Zawartość lignanów w ziarniakach zbóż jest niewielka i waha się od 2 do 7 mg/kg, przy czym najbogatszym ich źródłem jest żyto. Zawartość lignanów w zbożach jest zdecydowanie mniejsza niż w nasionach lnu, natomiast większa niż w warzywach i owocach, z wyjątkiem brokułów, marchwi, czosnku oraz truskawek i żurawiny [5, 83].

Fitosterole

Sterole należą do alkoholi alicyklicznych z grupy steroidów. Sterole roślinne (fitosterole) w błonach komórkowych roślin odgrywają analogiczną funkcję do tej, jaką pełni cholesterol w błonach komórkowych zwierząt. Dotychczas w literaturze opisano około 250 różnych fitosteroli, ale tylko kilka z nich ze względu na dużą zawartość w żywności ma istotne znaczenie [9, 59]. W ziarniakach zbóż oraz w przetworach zbożowych fitosterole stanowią niewielki udział frakcji niezmydlających się lipidów i występują w postaci wolnej, estrów lub glikozydów. Wśród estrów wymienia się połączenia fitosteroli z kwasami hydroksycynamonowymi, głównie z kwasem ferulowym i *p*-kumarowym. Do najważniejszych fitosteroli obecnych w ziarniakach zbóż należy β -sitosterol, stigmasterol, kampesterol, Δ^5 -awenasterol, Δ^7 -awenasterol oraz kampestanol i β -sitostanol. Dwa ostatnie związki reprezentują grupę steroli nasyconych, nazywanych fitostanolami.

Ziarniak i ich części morfologiczne są bogatym źródłem fitosteroli. Głównym fitosterolem jest β -sitosterol, który stanowi 55 % wszystkich steroli obecnych w zbożach [18]. Najmniej fitosteroli zawiera owies [95]. Natomiast zawartość fitostanolu, występujących głównie w okrywie owocowo-nasiennej ziarniaków pszenicy i żyta, może osiągać 20 % wszystkich steroli. Małe ilości fitosteroli są również w gryce [68]. Zawartość fitosteroli w różnych częściach morfologicznych ziarniaków zbóż ma wpływ na ich zawartość w produktach przemiału, a w produktach przemiału z żyta i pszenicy jest dodatnio skorelowana z zawartością związków mineralnych w postaci popiołu [95]. Dostępne dane o zawartości fitosteroli i fitostanolu w zbożach i produktach zbożowych zamieszczono w tab. 2.

Fitosterole jako przeciwutleniacze zapobiegają procesom oksydacyjnym zachodzącym w tłuszczach jadalnych, przedłużając ich trwałość [36]. Ograniczają także niekorzystne zmiany zachodzące w tłuszczach podczas smażenia [15]. Prozdrowotne działanie fitosteroli jako składników diety przejawia się w obniżaniu poziomu chole-

sterolu we krwi poprzez zmniejszenie jego absorpcji w przewodzie pokarmowym. Fitosterole, zwłaszcza β -sitosterol, na skutek podobieństwa strukturalnego do cholesterolu, wywołuje w stosunku do niego silny efekt konkurencyjny prowadzący do obniżenia jego absorpcji w jelicie cienkim [59, 68].

Tabela 2

Zawartość głównych fitosteroli i fitostanoli ogółem w niektórych produktach zbożowych [mg/100 g s.m.].
Total contents of major phytosteroles and phytostanols in some cereal products [mg/100 g dm].

Materiał Material		β -Sitosterol β -Sitosterol	Kampesterol Campesterol	Stigmasterol Stigmasterol	Stanole Stanols	Suma Total
Pszenica Wheat	Zarodki pszenne Wheat germs	230,4 ^{1,2}	93,9 ^{1,2}	3,2 ^{1,2}	16,8 ²	344,3
	Otręby Bran	99,0 ¹	36,4 ¹	7,2 ¹	-	142,6
	Mąka pszenna Wheat flour	18,9 ^{1,2}	4,7 ^{1,2}	4,4 ^{1,2}	0,1 ²	28,1
Żyto Rye	Otręby Bran	42,0 ²	14,0 ²	2,4 ²	11,0 ²	69,4
	Mąka żytnia Rye flour	48,1 ^{1,2,3}	17,0 ^{1,2,3}	3,3 ^{1,2}	18,3 ^{2,3}	86,7
Owies Oat	Otręby Bran	36,3 ^{1,2}	6,3 ^{1,2}	1,7 ^{1,2}	2,0 ²	46,3
	Mąka owsiana Oat flour	28,0 ³	5,0 ³	-	3,0 ³	36,0
Jęczmień Barley	Mąka jęczmienna Barley flour	32,8 ¹	12,7 ¹	1,9 ¹	-	47,4
Gryka Buckwheat	Mąka gryczana Buckwheat flour	26,0 ²	8,8 ²	2,2 ²	14,5 ²	51,5

Źródło:/ Source: opracowanie własne na podstawie [¹ 18, ² 91, ³ 96] / the authors' study on the basis of [¹ 18, ² 91, ³ 96].

Fosforany inozytolu

Dominującą formą fosforanów inozytolu w ziarniakach zbóż i nasionach gryki jest heksafosforan mio-inozytolu zwany również kwasem fitynowym. Zawartość fosforanów inozytolu w zbożach nie jest stała i nawet w obrębie jednego gatunku może zmieniać się w zależności od warunków klimatycznych i stosowanego nawożenia, a fityna może występować w ziarniakach także w formie częściowo zhydrolizowanej [70, 102, 103]. W ziarnach pszenicy, jęczmienia, owsa i ryżu obecność heksafosforanu inozytolu została oznaczona w zakresie od 10,9 mg/g w życie do 7,1 mg/g w jęczmieńniu [128].

Fosforanom inozytolu do niedawna przypisywano tylko negatywne właściwości, gdyż ograniczają one przyswajalność poliwalentnych kationów metali z powodu tworzenia kompleksów [45]. Wskutek tego, że kompleksy te są nierozpuszczalne, a także niedostatecznie hydrolizowane w przewodzie pokarmowym przez fitazę pochodzącą z flory bakteryjnej przewodu [58], zmniejsza się przyswajalność i wykorzystanie przez organizm ludzki makroelementów, takich jak: wapń i magnez oraz takich mikroelementów, jak: cynk, żelazo, miedź i mangan. Jednakże właśnie zdolność fosforanów inozytolu do chelatowania składników mineralnych o udowodnionym prooksydacyjnym charakterze działania sprawia, że zaliczane są do grupy przeciwutleniaczy. Antyoksydacyjne działanie heksafosforanu mio-inozytolu i prawdopodobnie jego niektórych niższych form polega na wiązaniu jonów metali ziem przejściowych, uniemożliwiając zachodzenie reakcji Fentona w jelicie grubym, gdzie bakterie jelitowe wytwarzają znaczne ilości anionorodnika ponadtlenkowego i nadtlenku wodoru [94].

Glutation i melatonina

Glutation (GSH, γ -L-glutamyl-L-cysteinyl-L-glicyna) jest powszechnie występującym tripeptydem obecnym w komórkach bakterii, roślin oraz zwierząt, gdzie spełnia wiele ważnych funkcji [112]. Wytwarzany jest głównie w cytosolu, mitochondriach, a u roślin także w plastydach. Jego stężenie w komórkach eukariotycznych waha się od 1 do 10 mmol/dm³ i w związku z tym reaguje skuteczniej z wolnymi rodnikami i innymi oksydantami niż inne przeciwutleniacze, które występują zazwyczaj w stężeniach dużo niższych [10]. Związek ten charakteryzuje się dwiema cechami. Po pierwsze, w jego cząsteczce występuje wiązanie peptydowe pomiędzy grupą γ -karboksylową glutaminy a grupą aminową cysteiny, dlatego też jest odporny na działanie wewnątrzkomórkowych peptydaz. Po drugie, w cząsteczce glutationu obecna jest grupa tiolowa należąca do reszty cysteinowej, która nadaje glutationowi aktywność przeciwutleniającą [10]. Dzięki niej glutation reaguje bardzo łatwo z wolnymi rodnikami nadtlenkowymi oraz z rodnikami organicznymi. Dodatkowo grupa tiolowa glutationu może reagować z ksenbiotykami w wyniku reakcji sprzęgania.

Ziarniaki zbóż zawierają niewielkie ilości glutationu [114]. Najwięcej GSH występuje w nasionach gryki (162 mg/kg), ziarniaki pszenicy zawierają o około 27 % mniej GSH, zaś w ziarniakach żyta zawartość tego związku odpowiada tylko połowie jego zawartości w gryce. Najmniej GSH występuje w ziarniakach owsa i jęczmienia [124]. Glutation obecny w produktach przemiału ziarna wpływa na właściwości otrzymanego z nich ciasta. Jako czynnik redukujący poprawia jakość glutenu, tym samym korzystnie wpływa na właściwości fizyczne ciasta [74, 75].

Melatonina, hormon stanowiący integralną część zegara biologicznego organizmu, w znaczących ilościach występuje również w ziarniakach zbóż [125, 126]. Jej

zawartość w ziarniakach zbóż jest większa w porównaniu z zawartością stwierdzoną w warzywach i owocach [127].

Zieliński i wsp. [128] stwierdzili występowanie znacznych ilości melatoniny w ziarniakach jęczmienia i owsa oraz w nasionach gryki (0,2 - 0,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), natomiast w ziarniakach pszenicy i żyta były one 2-3 razy mniejsze.

Obróbka mechaniczna ziarna zbóż a zawartość przeciwutleniaczy

Obróbka mechaniczna ziarna zbóż obejmuje procesy czyszczenia powierzchniowego, obłuskiwania (oddzielenie niepożądanych części bądź wydzielenie części ziarna, jak zarodki czy otręby) oraz procesy przemiału na mąkę. Mąki z pełnego przemiału ziarna niewiele różnią się pod względem składu chemicznego od ziarna, stąd ich produkcja nie prowadzi do strat przeciwutleniaczy [122]. Są one mieszaniną wszystkich części anatomicznych ziarna: bielma, warstwy aleuronowej, większej części okrywy owocowo-nasiennej oraz całego zarodka, co podwyższa ich wartość odżywczą. Mąki całościowe ze względu na proces oksydacji lipidów pochodzących z rozdrobnionych zarodków mają krótszy okres przechowywania w porównaniu z mąkami gatunkowymi. Ponadto charakteryzują się ciemniejszą barwą [2, 34, 35, 56, 60]. W odróżnieniu od przemiału na mąki całościowe przemiał ziarna na mąki gatunkowe (jasne) jest procesem złożonym i wieloetapowym. W produktach zbożowych gotowych do spożycia, charakteryzujących się dużym stopniem rozdrobnienia wynikającym z prowadzonego procesu technologicznego, związki bioaktywne i składniki odżywcze są bardziej dostępne dla enzymów trawiennych, przez co wzrasta ich przyswajalność.

Obserwowana obecnie zwiększająca się produkcja mąk z pełnego przemiału ziarna oraz większy udział produktów zbożowych pełnoziarnistych w codziennej diecie odpowiada aktualnym trendom związanym z zapotrzebowaniem konsumentów na żywność bogatą w związki przeciwutleniające [28]. Przeciwutleniacze zbóż są skoncentrowane w zewnętrznych częściach ziarniaka oraz w zarodku i dlatego te właśnie frakcje wykazują najwyższą pojemność przeciwutleniającą [125].

Pod względem żywieniowym obróbka mechaniczna ziarna zbóż związana z obłuskiwaniem i przemiałem na mąki wyciągowe (jasne), usuwająca zewnętrzne części ziarniaka (wraz z warstwą aleuronową) oraz zarodka, powodując utratę zarówno związków przeciwutleniających, jak i błonnika pokarmowego, oceniana jest przez dietetyków jako zjawisko negatywne [34, 47]. Straty substancji przeciwutleniających zachodzące podczas obróbki mechanicznej zbóż nie są jednak związane z procesami ich degradacji, substancje te przechodzą do frakcji otręb, czyniąc je atrakcyjnym dla konsumenta pośrednim produktem przemiału ziarna.

Obróbka hydrotermiczna ziarna zbóż a zawartość przeciwutleniaczy

Obróbka hydrotermiczna odgrywa zasadniczą rolę w kształtowaniu ostatecznej wartości żywieniowej i sensorycznej bogatej gamy produktów zbożowych. Dla konsumenta ważne jest, aby produkty te miały pożądane walory sensoryczne, jak również dostarczały podstawowych składników odżywczych, witamin, makro- i mikroelementów oraz innych związków bioaktywnych, w tym przeciwutleniaczy [123].

Pierwsze kompleksowe badania dotyczące wpływu procesów termicznych na zawartość przeciwutleniaczy w zbożach przeprowadził Zieliński i wsp. [126]. Wykazali oni, że zawartość fenolokwasów, zwłaszcza kwasu ferulowego dominującego w ziarnie zbóż, wzrasta po procesie ekstruzji nawet pięciokrotnie, podczas gdy zawartość pozostałych związków przeciwutleniających (zredukowany glutation, inozytol, melatonina, tokoferole) gwałtownie zmniejsza się. Podobnie proces suszenia dojrzewających ziarniaków żyta wpłynął nieznacznie na zwiększenie ilości kwasu ferulowego w końcowej fazie dojrzewania tego ziarniaka [118]. Również karotenoidy są wrażliwe na procesy hydrotermiczne, które, oprócz zmniejszania ich zawartości w produkcie, mogą także prowadzić do pojawienia się różnych proporcji form izomerycznych, jak to ma miejsce w przypadku β -karotenu, który pod wpływem obróbki termicznej przechodzi z formy *trans* β -karotenu w formę *cis* β -karotenu. Guzman-Tello i Cheftel [41] stwierdzili ponadto 50 % redukcję zawartości *trans* β -karotenu po ekstruzji surowców pszennych zachodzącej w temperaturze od 125 do 200 °C.

Popularne obecnie w technologii żywności hydrotermiczne procesy ekstruzji, stosowane do przerobu surowców zbożowych, prowadzą do zróżnicowanej aktywności przeciwutleniającej otrzymanych produktów. Zmiany te zależą od temperatury i wilgotności wsadu do ekstrudera [39, 40].

Obróbka hydrotermiczna może prowadzić do obniżenia stopnia strawności bądź też do powstawania toksycznych lub mutagennych związków. Z drugiej jednak strony mogą powstawać związki, które charakteryzują się prozdrowotnymi właściwościami i oddziałują korzystnie na organizm człowieka. Podczas termicznego przetwarzania zbóż zachodzi szereg przemian chemicznych inicjowanych bezpośrednio reakcją pomiędzy grupą karbonylową lub hemiacetalową cukrów redukujących a grupą aminową aminokwasów lub peptydów. Proces ten jest bardzo złożony i prowadzi do powstania związków odpowiedzialnych za smak, zapach oraz atrakcyjność produktów spożywczych, a nosi nazwę reakcji Maillarda [84]. Podczas obróbki termicznej początkowo formowane w nich produkty przegrupowania Amadori mogą, w zależności od czasu i temperatury procesu, ulegać reakcjom degradacji do wysoce reaktywnych związków α -dikarbonylowych (glioksal, metyloglioksal). W wyniku ich reakcji z aminokwasami tworzą się dalsze produkty pośrednie zwane zaawansowanymi końcowymi produktami glikacji (AGEs – z ang. Advanced Glycation End-products), które w reakcji Steckera

ulegają degradacji do aldehydów [107]. AGEs są właściwie wynikiem glikooksydacji, ale mogą być również końcowymi produktami oksydacji lipidów (ALEs – z ang. Advanced Lipooxidation End-products) [57]. Większość AGEs została wyizolowana z układów modelowych, mniej natomiast z żywności (AGEs egzogenne) czy układów biologicznych (AGEs endogenne). Do tej pory nie udało się ustalić struktur chemicznych zaawansowanych końcowych produktów glikacji pochodzących z żywności (AGEs egzogenne) [80].

Ważnymi związkami powstającymi w reakcji Maillarda, obejmującymi cyklizację, dehydratację i kondensację są związki barwne. W zależności od ich masy cząsteczkowej dzieli się je obecnie na dwie klasy: związki niskocząsteczkowe oraz melanoidyny – wysokocząsteczkowe polimery lub kopolimery o masie do 100 000 Da [14]. Melanoidyny są szeroko rozpowszechnione w produktach żywnościowych, którym w wyniku obróbki termicznej nadają brązowy kolor i wpływają na ich jakość. W zależności od substratów biorących udział w ich wytworzeniu melanoidyny mogą obejmować związki złożone głównie ze szkieletu węglowodanowego z kilkoma pierścieniami nienasyconymi i związkiem azotowym lub związki mające strukturę białka połączoną z chromoforem [14]. Struktura chemiczna melanoidyn nie została do końca poznana pomimo udanych prób wyizolowania i oczyszczenia ich z kawy, sosu sojowego, ciemnego piwa i słodu [76]. Jednym z ważniejszych aspektów dotyczących występowania melanoidyn w żywności są ich właściwości przeciwutleniające, które mogą wpływać na długość okresu przechowywania produktów żywnościowych [79] oraz na procesy fizjologiczne zachodzące *in vivo*. Wiąże się to z działaniem melanoidyn jako substancji wykazujących działanie przeciwutleniające [86], antymutagenne [30], obniżające poziom cholesterolu [98] oraz stymulujące wzrost bakterii jelitowych [14]. Melanoidyny mogą być również alternatywą w antybiotykowej terapii stosowanej przeciw *Helicobacter pylori* [49]. Dotychczas poznany produkt końcowego etapu reakcji Maillarda, który budzi duże zainteresowanie wynikające z jego właściwości przeciwutleniających i przeciwnowotworowych jest pronylo-L-lizyna (2,4-dihydroksy-2,5-dimetylo-1-(5-acetoamino-5-metoksykarbonylopentyl)-3-okso-2H-pirol) [76, 110].

Podsumowanie

Produkty zbożowe spożywane są przez ludzi od wieków – najstarsze trawy o nasionach mączystych były znane już około 10 tysięcy lat temu. Współczesnemu człowiekowi zboża i ich przetwory dostarczają w codziennej racji pokarmowej około 30 % energii i białka oraz około 54 % węglowodanów. Oprócz składników energetycznych są one bogatym źródłem licznych substancji bioaktywnych. Część tych substancji, zarówno o charakterze odżywczym, jak i nieodżywczym, z uwagi na swą budowę chemiczną wykazuje właściwości przeciwutleniające.

Uwzględniając obecne zalecenia dietetyczne, wskazujące na zwiększenie spożycia produktów zbożowych pełnoziarnistych, badanie substancji przeciwutleniających zbóż jest aktualnie bardzo ważnym zagadnieniem naukowym. Zajmując się obecnością przeciwutleniaczy w ziarniakach zbóż oraz wpływem obróbki mechanicznej i hydrotermicznej na ogólną pulę związków przeciwutleniających, obecnych w produktach zbożowych, powinno się uwzględniać wszystkie korzystne i niekorzystne aspekty. Procesów hydrotermicznego przetwarzania zbóż nie należy rozpatrywać tylko z punktu widzenia niekorzystnych strat przeciwutleniaczy obecnych w wyjściowym surowcu, albowiem w ich trakcie ma miejsce powstawanie także nowych związków, takich jak produkty reakcji Maillarda, zidentyfikowane w produktach ekstrudowanych czy też w brązowej skórce chleba [13, 88]. Te ostatnie budzą szczególne zainteresowanie badaczy z uwagi na stwierdzoną ich aktywność przeciwutleniającą [32, 87]. Ponadto stwierdzenie pozytywnej korelacji pomiędzy zwiększonym spożyciem produktów zbożowych pełnoziarnistych a obniżeniem zachorowań na nowotwory i choroby układu krążenia wskazuje na kierunki dalszych badań w tej ważnej dla zdrowia społecznego dziedzinie [11, 12, 63, 108, 126].

Praca finansowana ze środków projektu MNiSzW nr 1885/B/P01/2008/35 oraz projektu REFRESH „Odblokowywanie potencjału Instytutu Rozrodu Zwierząt i Badań Żywności dla wzmocnienia integracji z Europejską Przestrzenią Badawczą i rozwoju regionu” w pakiecie „ZDROWIE - żywienie i środowisko dla zapewnienia komfortu życia”.

Literatura

- [1] Ahmed N.: Advanced glycation endproducts – role in pathology of diabetic complications. *Diabetes Research and Clinical Practice*, 2005, **67**, 3-21.
- [2] Ambroziak Z.: *Produkcja piekarsko-ciastkarska*. Cz. 2. WSiP, Warszawa 1999.
- [3] Anderson J.A., Perkin A.G.: The yellow coloring matter of Khapli wheats, *Triticum dicoccum*. *Can. J. Res.*, 1932, **7**, 285-291.
- [4] Andlauer W., Furst P.: Does cereal reduce the risk of cancer? *Cereal Foods World*, 1999, **44** (2), 76-78.
- [5] Andlauer W., Furst P.: Antioxidative power of phytochemicals with special reference to cereals. *Cereal Foods World*, 1998, **5**, 356-360.
- [6] Andreasen M.F., Christensen L.P., Meyer A.S., Hansen A.: Release of hydrocinnamic and hydrobenzoic acids in rye by commercial plant cell wall degrading enzyme preparations. *J. Sci. Food Agric.*, 1999, **79**, 411-413.
- [7] Ball S.: *Antyoksydanty w medycynie i zdrowiu człowieka*. Wyd. Medyk, Warszawa 2001.
- [8] Barnes J., Davison A.: Resistance to air pollutants: from cell to community. In: *Handbook of Functional Plant Ecology*. F.I. Pugnaire and F. Valladares (eds). Marcel Dekker, Inc, USA, 1999, 735-770.
- [9] Bartosz G.: Rola antyoksydantów w homeostazie organizmu. *Antyoksydanty w żywności – aspekty technologiczne i zdrowotne*. Mat. II Konf. Nauk. „Żywność a zdrowie”. Łódź 1999, ss. 18-22.

- [10] Bartosz G.: Druga twarz tlenu. PWN, Warszawa 2004, ss. 156-157.
- [11] Baublis A.J., Lu C., Clydesdale F.M., Decker E.A.: Potential of wheat-based cereals as a source of dietary antioxidants. *J. Am. Coll. Nutr.*, 2000, **19**, 308S-311S.
- [12] Bingham S.A., Atkinson C., Liggins J.: Phyto-o estrogens – where we now ? *Br. J. Nutr.*, 1998, **79**, 393-406.
- [13] Borrelli R.C., Fogliano V.: Bread crust melanoidins as potential prebiotic ingredients. *Mol. Nutr. Food Res.*, 2005, **49**, 673-678.
- [14] Borrelli R.C., Mennella C., Barba F.: Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products. *Food Chem. Toxicol.*, 2003, **41**, 1367-1374.
- [15] Boskou D., Morton I.: Effect of plant sterols on the rate of deterioration of heated oils. *J. Sci Food Agric.*, 1976, **27**, 928-932.
- [16] Bratt K., Sunnerheim K., Bryngelsson S.: Avenanthramides in oats (*Avena sativa* L.) and structure-antioxidant activity relationships. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51**, 594-600.
- [17] Bravo L.: Polyphenols: chemistry, dietary source, metabolism and nutritional significance. *Nutr. Rev.* 1998, **56**, 317-333.
- [18] Bryngelsson S., Johnsson M., Normen L., Dutta P., Andersson H.: Plant sterols in cereals products. In: Bioactive inositol phosphates and phytosterols in foods. Sandberg A-S., Andersson H., Amado R. (Eds), COST 916, Second Workshop, Goteborg 1997, pp. 131-134.
- [19] Bunzel M., Ralph J., Martia J.M., Hatfield R.D., Steinhart H.: Diferulates as structural components in soluble and insoluble cereal dietary fibre. *J. Sci. Food Agric.*, 2001, **81**, 653-660.
- [20] Chu K.O., Chan K.P., Wang C.C.: Green tea catechins and their oxidative protection in the rat eye. *J. Agric. Food Chem.*, 2010, **58** (3), 1523-1534.
- [21] Collins F., McLachlan D., Blackwell B.: Oat phenolics: avenalumic acids, a new group of bound phenolics acids from oat groat and hulls. *Cereal Chem.*, 1991, **68**, 184-189.
- [22] Cornwell T., Cohick W., Raskin I.: Dietary phytoestrogens and health. *Phytochemistry*, 2004, **65**, 995-1016.
- [23] Cieczot H.: Flawonoidy – naturalne antyoksydanty w naszej diecie. *Żyw. Człow. i Metab.*, 2000, **27** (4), 372-383.
- [24] Decker E.A.: Antioxidant mechanism. In: Akoh C.C., Min D.B. (eds). *Food Lipids*. N. York: Marcel Dekker, 1998, pp. 397-421.
- [25] De Temmerman L., Vandermeiren K., D'Haese D.: Ozone effects on trees, where uptake and detoxification meet. *Dendrobiology*, 2002, **47**, 11-21.
- [26] Devlin J.P.A., Hargrave K.D.: Pulmonary and antiallergic drugs; design and synthesis. In: *Pulmonary and Antiallergic Drugs*, Devlin J.P.A. (eds), Wiley, Chichester 1985.
- [27] Dubbels R., Reiter R.J., Klenke E., Goebel A., Schnakenberg E., Ehlers C., Schiwara H.W., Schloot W.: Melatonin in edible plants identified by radioimmunoassay and by high performance liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Pineal Res.*, 1995, **18**, 28-31.
- [28] Edge M.S., Jones J.M., Marquart L.: A new life for whole grains. *J. Am. Diet. Assoc.*, 2005, **105** (12), 1856-1860.
- [29] Emmons C.L., Peterson D.M.: Antioxidant activity and phenolics content of oat as affected by cultivar and location. *Crop Sci.*, 2001, **41**, 1676-1681.
- [30] Faist V., Erbersdobler H.F.: Metabolic transit and in vivo effects of melanoidins and precursors compounds deriving from a Maillard reaction. *Annals Nutr. Metab.*, 2001, **45**, 1-12.
- [31] Faulks RM, Southon S.: Carotenoids, metabolism and disease. In: Wildman R.E.C. (edt) *Handbook of Nutraceuticals and Functional Foods*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2001, pp. 143-156.
- [32] Fogliano V.: Characterization of coloured compounds obtained by enzymatic extraction of bakery products. *Food Chem. Toxicol.*, 2003, **41**, 1367-1374.
- [33] Gąsiorowski H.: Jęczmień – chemia i technologia. PWRiL, Poznań 1997.

- [34] Gąsiorowski H.: Żyto – chemia i technologia. PWRiL, Poznań 1994.
- [35] Gąsiorowski H.: Pszenica – chemia i technologia. PWRiL, Poznań 2004.
- [36] Gordon M., Magos P.: The effect of sterols on the oxidation of edible oils. *Food Chem.*, 1983, **10**, 141-147.
- [37] Graf F.: Antioxidant potential of ferulic acid. *Free Rad. Biol. Med.*, 1992, **13**, 435-448.
- [38] Grajek W (red.): Przeciwutleniacze w żywności – aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne. WNT, Warszawa 2007.
- [39] Gumul D., Korus J., Achremowicz B.: Influence of extrusion parameters on nutritional and non-nutritional components of new rye cultivars. *EJPAU*, 2007, **10 (1)**, 24.
- [40] Gumul D., Korus J., Achremowicz B.: Wpływ ekstruzji na zawartość polifenoli oraz aktywność przeciwrodnikową i przeciwutleniającą ziaren żyta (*Secale cereal L.*). *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2007, **6 (4)**, 103-111.
- [41] Guzman-Tello R., Cheftel J.C.: Colour loss during extrusion cooking of beta-carotene –wheat flour mixes as an indicator of the intensity of thermal and oxidative processing. *Intl. J. Food Sci. Technol.*, 1990, **25 (4)**, 420-434.
- [42] Halliwell B., Aeschbach R., Loliger J., Aruoma O.I.: The characterization of antioxidants. *Food Chem. Toxicol.*, 1995, **33 (7)**, 601-617.
- [43] Hanczakowski P.: Fenole – substancje antyodżywcze czy prozdrowotne. *Biul. Inf. IZ.*, 2002, **4**, 33-39.
- [44] Harborne J.B.: Ekologia biochemiczna. PWN, Warszawa 1997.
- [45] Harland B.F., Morris E.R.: Phytate: a good or bad food component. *Nutr. Res.*, 1995, **15**, 733-754.
- [46] Hasenkopf K., Rönner B., Hiller H., Pischetsrieder M.: Analysis of glycated and ascorbylated proteins by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 5697-5703.
- [47] Heinio R.L., Liukkonen K.H., Katina K., Myllymaki O., Poutanen K.: Milling fractionation of rye produces different sensory profile of both flour and bread, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 2003, **36**, 577-583.
- [48] Herrmann K.: Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1989, **28**, 315-347.
- [49] Hiramoto S., Itoh K., Shizuuchi S., Kawachi Y.: Melanoidin, a food protein-derived advanced Maillard reaction product, suppresses *Helicobacter pylori* *in vitro* and *in vivo*. *Helicobacter*, 2004, **9**, 429-435.
- [50] Hofmann T.: Studies on the relationship between molecular weight and the color potency of fractions obtained by thermal treatment of glucose amino acid and glucose/protein solutions by using ultracentrifugation and color dilution techniques. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, **46**, 3891-3895.
- [51] Holasova M., Fiedlerova V., Smrcinova H., Orsak M.: Buckwheat – the source of antioxidant activity in functional foods. *Food Res. Int.*, 2002, **35**, 207-211.
- [52] Hollman P.C.H.: Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? *J. Sci. Food Agric.*, 2001, **81**, 842-852.
- [53] Horubała A.: Pojemność przeciwutleniająca i jej zmiany w procesach przetwarzania owoców i warzyw. *Przem. Ferm. Owoc. Warz.*, 1999, **3**, 30-32.
- [54] Ide T., Kushiro M., Takahashi Y.: Sesamin, a sesame lignin, as a potential serum lipid-lowering food component. *JARQ*, 2003, **3**, 151-158.
- [55] Jacob R.A. The integrated antioxidant system. *Nutr. Res.*, 1995, **15 (5)**, 755-766.
- [56] Jankowski S.: Surowce mączne i kaszowe. WNT, Warszawa 1988, ss. 26-33.
- [57] Januszewski A.S., Alderson N.L., Metz T.O., Thorpe S. R., Baynes J.W.: Role of lipids in chemical modification of proteins and development of complications in diabetes. *Biochem Soc. Trans.*, 2003, **31**, 1413-1416.

- [58] Jany K.D.: Mechanisms of the degradation of inositol phosphates in the gut. In: Proceed. Int. Conf. Bioavailability: "Nutritional, Chemical and Food Processing Implications of Nutrient Availability", Ettlingen, Germany, 1993, pp. 58-62.
- [59] Jong A., Plat J., Mensink R.P.: Metabolic effects of plant sterols and stanols. *J. Nutr. Biochem.*, 2003, **14**, 362-369.
- [60] Jurga R.: Przetwórstwo zbóż. WSiP, Warszawa 1997, ss. 5-28.
- [61] Kaliora A.C., Dedoussis G.V.: Natural antioxidant compounds in risk factors for CVD. *Pharmacol. Res.*, 2007, **56**, 99-109.
- [62] Karamać M., Amarowicz R., Weidner S.: Antioxidant activity of rye caryopses and embryoes extracts. *Czech. J. Food Sci.*, 2001, **20 (6)**, 209-214.
- [63] Knight I., Eden A.: A revive of clinical effect of phyto-o estrogens. *Obsterics and Ginecology*. 1996, **87**, 897-904.
- [64] Konopka I., Czaplicki S., Rotkiewicz D.: Differences in content and composition of free lipids and carotenoids in flour of spring and winter wheat cultivated in Poland. *Food Chem.*, 2006, **95**, 290-300.
- [65] Kopcewicz J., Lewak S.: Podstawy fizjologii roślin. PWN, Warszawa 1998, ss. 188-205.
- [66] Kozłowska K., Troszyńska A.: Rola naturalnych substancji nieodżywczych pochodzenia roślinnego jako składników żywności funkcjonalnej. *Żywność. Technologia. Jakość*, 1999, **4 (21)**, 63-74.
- [67] Krikorian R., Shidler M.D., Nash T.A., Kalt W.: Blueberry supplementation improves memory in older adults. *J. Agric. Food Chem.*, 2010, **58 (7)**, 3996-4000.
- [68] Krkoskova B., Mrazova Z.: Prophylactic components of buckwheat. *Food Res. Int.*, 2005, **38**, 561-568.
- [69] Lang R., Jebb S.A.: Who consumes whole grains and how much? *Proc. Nutr. Society*. 2003, **62**, 123-127.
- [70] Lantzsch H.J.: Untersuchungen uber Ernährungsphysiologische Effekte des Phytats bei Monogastrischen (Ratte, Schwein). *Ubers. Tierernahrung*, 1990, **18**, 197-212.
- [71] Lawrence J., Machlin P.D.: Critical assessment of the epidemiological date concerning the impact of antioxidant nutrients on cancer and cardiovascular disease. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1995, **35**, 41.
- [72] Lehtinen P., Laakso S.: Antioxidative – like effect of different cereals and cereal fractions in aqueous suspension. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, **45**, 4606-4611.
- [73] Lempereur I., Rouaur X., Abecassis J.: Arabinoxylan and ferulic acid variation in durum wheat (*Triticum durum*) and distribution in milling fractions. *J. Cereal Sci.*, 1997, **25**, 103-107.
- [74] Li W., Bollecker S.S., Schofield J.D.: Glutathione and related thiol compounds. I. Glutathione and related thiol compounds in flour. *J. Cereal Sci.*, 2004, **39**, 205-212.
- [75] Li W., Tsiami A.A., Bollecker S.S., Schofield J.D.: Glutathione and related thiol compounds. II. The importance of protein bound glutathione and related protein-bound compounds in gluten proteins. *J. Cereal Sci.*, 2004, **39**, 213-224.
- [76] Lindenmeier M., Faist V., Hofmann T.: Structural and functional characterization of pronyl-lysine, a novel protein modification in bread crust melanoidins showing in vitro antioxidative and phase I/II enzyme modulating activity. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 6997-700.
- [77] Lindenmeier M., Hofmann T.: Influence of baking conditions and precursor supplementation on the amounts of the antioxidant pronyl-L-lysine in bakery products. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52 (2)**, 350-354.
- [78] Manach C, Scalbert A, Morand C, Remesey C, Jimenez L.: Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2004, **79**, 727-747
- [79] Manzocco L., Calligaris S., Mastrocola D., Nicoli M.C., Lericci C.R.: Review of non enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 2001, **11**, 340-346.

- [80] Matiacevich S.B., Santagapita P.R., Buera P.M.: Fluorescence from the Maillard reaction and its potential applications in food science. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, **45** (6), 483-495.
- [81] McKeehen J.D., Busch R.H., Fulcher R.G.: Evaluation of wheat (*Triticum aestivum* L.) phenolic acids during grain development and their contribution to *Fusarium* resistance. *J. Agric. Food Chem.*, 1999, **47**, 1476-1482
- [82] McMurrough I., Loughrey M.J., Hennigan G.P.: Content of (+)-catechin and proanthocyanidins in barley and malt grain. *J. Sci. Food Agric.*, 1983, **34**, 62-71.
- [83] Meagher L.P., Beecher G.R.: Assessment of data on lignan content of foods. *J. Food Compos. Anal.*, 2000, **13**, 935-947.
- [84] Michalska A., Zieliński H.: Produkty reakcji Maillarda w żywności. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **2** (51), 5-16.
- [85] Miglio C., Chiavaro E., Visconti A., Fogliano V., Pellegrini N.: Effects of different cooking methods on nutritional and physicochemical characteristics of selected vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56**, 139-147.
- [86] Morales F.J., Jimenez-Perez S.: Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence. *Food Chem.*, 2001, **72**, 119-125.
- [87] Morales F.J., Jimenez-Perez S.: Peroxyl radical scavenging activity of melanoidins in aqueous systems. *Eur. Food Res. Technol.*, 2004, **218**, 515-520.
- [88] Nicoli M.C., Anese M., Parpinel M., Franceschi S., Lericci C.R.: Loss and/or formation of antioxidants during food processing and storage. *Cancer Lett.*, 1997, **114**, 1-4.
- [89] Nijveldt R.: Flavonoids a review of probable mechanism of action and potential applications. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2001, **74**, 418-425.
- [90] Oszmiański J.: Polifenole jako naturalne przeciwutleniacze w żywności. *Przem. Spoż.*, 1995, **3**, 94-96.
- [91] Parke D.V.: Nutritional antioxidants and disease prevention: mechanisms of action. In: Basu T.K., Temple N.J., Garg M.L., (eds): *Antioxidants in Human Health and Disease*. Wallingford, UK: CAB International, 1999, pp. 1-13.
- [92] Peterson D.M., Hahn M.J., Emmons C.L.: Oat avenanthramides exhibit antioxidant activities *in vitro*. *Food Chem.*, 2002, **79**, 473-478.
- [93] Phillippy B.Q., Graf E.: Antioxidant functions of inositol 1,2,3-trisphosphate and inositol 1,2,3,6-tetrakisphosphate. *Free Rad. Biol. Med.*, 1997, **22** (6), 939-946.
- [94] Piironen V., Toivo J., Lampi A.M.: Natural sources of dietary plant sterols. *J. Food Compos. Anal.*, 2000, **13**, 619-624.
- [95] Pryor W.A.: The antioxidant nutrients and disease prevention – what do we know and what do we need to find out? *Am. J. Clin. Nutr.*, 1991, **S53**, 391-393.
- [96] Quilez J., Garcia-Lorda P., Salas-Salvado J.: Potential uses and benefits of phytosterols in diet: present situation and future directions. *Clin. Nutr.*, 2003, **22** (4), 343-351.
- [97] Ragot F.I.J., Russel G.F., Schneeman B.O.: Effect of Maillard reaction products on bile acid-binding plasma and hepatic lipids and weight of gastrointestinal organs. *J. Agric. Food Chem.*, 1992, **40**, 1634-1640.
- [98] Rice-Evans C.A., Miller N.M., Paganda G.: Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radic. Biol. Med.*, 1996, **20** (7), 933-956.
- [99] Rosicka-Kaczmarek J.: Polifenole jako naturalne antyoksydanty w żywności. *Przegl. Piek. Cuk.*, 2004, **6**, 12-16.
- [100] Rybka K., Sitarska J., Raczyńska-Bojanowska K.: Ferulic acid in rye and wheat grain and grain dietary fibre. *Cereal Chem.*, 1993, **70**, 55-59.
- [101] Saastamoinen M., Plaami S., Kumpulainen J.: β -glucan and phytic acid content of oats cultivated in Finland. *Acta Agric. Scand., Sect. B, Soil and Plant Sci.*, 1992, **42**, 6-11.

- [102] Salunkhe D.K., Kadam S.S.: Handbook of World Food Legumes: Nutritional, Chemistry, Processing, Technology and Utilization. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989.
- [103] Sanchez-Moreno C., Cao G., Ou B., Prior R.L.: Anthocyanin and proanthocyanidin content in selected white and red wines. Oxygen radical absorbance capacity comparison with nontraditional wines obtained from highbush blueberry. J. Agric. Food Chem., 2003, **51**, 4889-4896.
- [104] Saura-Calixto F.: Antioxidant dietary fiber product: A new concept and a potential food ingredient. J. Agric. Food Chem., 1998, **46**, 4303-4306.
- [105] Serafini M., Bellocchio R., Wolk A., Ekstrom A.M.: Total antioxidant potential of fruit and vegetables and risk of gastric cancer. Gastroenterology, 2002, **123**, 985-991.
- [106] Silvan M.J., van de Lagemaat J., Olano A., del Castillo M.D.: Analysis and biological properties of amino acid derivatives formed by Maillard reaction in food. J. Pharmaceut. Biomed., 2006, **41**, 1543-1551.
- [107] Slavin J.L.: Mechanisms for the impact of whole grain foods on cancer risk. J. Am. Coll. Nutr., 2000, **19**, 300-307.
- [108] Smith I.K., Vierheller T.L., Thore C.A.: Assay of glutathione reductase in crude tissue homogenates using 5,5-di-thiobis (2-nitrobenzoic acid). Anal. Biochem., 1988, **175**, 408-413.
- [109] Somoza V., Wenzel E., Lindenmeier M., Grothe D.: Influence of feeding malt, bread crust, and a pronylated protein on the activity of chemopreventive enzymes and antioxidative defence parameters in vivo. J. Agric. Food Chem., 2005, **53**, 8176-8182.
- [110] Świdorski F., Kolanowski W.: Żywność funkcjonalna i dietetyczna. W: Żywność wygodna i żywność funkcjonalna. Red. F. Świdorski. WNT, Warszawa 1999, s. 28.
- [111] Tai CH-Y., Ho CH-T.: Influence of glutathione oxidation and pH on thermal formation of Maillard-type volatile compounds. J. Agric. Food Chem., 1998, **46**, 2260-2265.
- [112] Tamagawa K., Iizuka S., Ikeda A., Koike H.: Antioxidative activity of proanthocyanidins isolated from barley bran. J. Jap. Society Food Sci. Technol., 1999, **46**, 106-110.
- [113] Valencia E., Marin A., Hardy G.: Glutathion-nutritional and pharmacological viewpoints: Part IV, Nutrition, 2001, **17**, 783-784.
- [114] Van Drunen K.: Using dried fruits to add essential nutrients to cereals, bars and breads. Cereal Food World, 2002, **47**, 311-313.
- [115] Ververidis F., Trantas E., Douglas C., Vollmer G.: Biotechnology of flavonoids and other phenylpropanoid-derived natural products. Part I: Chemical diversity, impacts on plant biology and human health. Biotechnology Journal, 2007, **2**, 346-387.
- [116] Vitaglione P., Napolitano A., Fogliano V.: Cereal dietary fibre: a natural functional ingredient to deliver phenolic compounds into the gut. Trends Food Sci. Technol., 2008, **19**, 451-463.
- [117] Weider S., Amarowicz R., Karamać M., Frączek E.: Changes in endogenous phenolic acids during development of *Secale cereale* caryopses and after dehydration treatment of unripe rye. Plant Physiol. Biochem., 2000, **38**, 595-602.
- [118] Wu Q., Wang M., Simon J.E.: Analytical methods to determine phytoestrogenic compounds. J. Chromatogr., 2004, **812**, 325-355.
- [119] Zielińska D., Zieliński H.: Low molecular weight antioxidants and other biologically active components of buckwheat seeds - invited review. Eur. J. Plant Sci. Biotechnol., 2009, **3**, (SI 1), 29-38.
- [120] Zieliński H.: Tocotrienols: distribution and sources cereals - role in human health. In: Tocotrienols: Vitamin E Beyond Tocopherols (eds. R. R. Watson & V. R. Preedy). CRC Press, Taylor & Francis Group; Boca Raton, FL, AOCS Press, 2009, pp. 23-42.
- [121] Zieliński H., Ceglińska A.: Wpływ obróbki mechanicznej na zawartość przeciwutleniaczy w ziarnach zbóż. W: Przewodnik w żywności – aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne. Red. W. Grajek. WNT, Warszawa 2007, ss. 467-470.

- [122] Zieliński H., Ceglińska A., Michalska A.: Przemiany przeciwutleniaczy w czasie obróbki hydrotermicznej ziarna zbóż i surowców zbożowych. W: *Przeciwutleniacze w żywności – aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*. Red. W. Grajek. WNT, Warszawa 2007, ss. 478-484.
- [123] Zieliński H., Honke J., Troszyńska A., Kozłowska H.: The reduced/oxidised glutathione status as a potential index of oxidative stress in mature cereal grain. *Cereal Chem.*, 1999, **76** (6), 944-948.
- [124] Zieliński H., Kozłowska H.: Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 2008-2016.
- [125] Zieliński H., Kozłowska H., Lewczuk B.: Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2001, **2/3**, 159-169.
- [126] Zieliński H., Lewczuk B., Kozłowska H.: Melatonin in cereal grains as a potential cancer prevention agent. In: *Dietary Anticarcinogens and Antimutagens. Chemical and Biological Aspects*. I.T. Johnson and G.R. Fenwick (eds). The Royal Society of Chemistry, Athenaeum Press Ltd, Gateshead, Tyne and Wear, UK, 2000, pp. 266-273.
- [127] Zieliński H., Michalska A.: Występowanie przeciwutleniaczy w ziarniakach zbóż (pszenica, jęczmień, żyto i owies) i w nasionach gryki. W: *Przeciwutleniacze w żywności – aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*. Red. W. Grajek. WNT, Warszawa 2007, ss. 187-201.
- [128] Zieliński H., Michalska A., Amigo-Benavent M., del Castillo M.D., Piskula M.K.: Changes in protein quality and antioxidant properties of buckwheat seeds and groats induced by roasting. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, **57**, 771-4776.

ANTIOXIDANTS IN CEREAL GRAINS

S u m m a r y

Cereals grains are a rich source of biologically active compounds. They have antioxidant properties that depend on their chemical structure. This review paper depicted the physical and chemical composition of antioxidants, their chemical forms, and their contents in the grains of wheat, rye, oats, barley, and buckwheat. A general characteristic of the following groups of the antioxidants was represented: vitamins, carotenoids, phenolic compounds including phenolic acids and flavonoids, phytoestrogens, phytosterols, inositol phosphates, glutathione and melatonin, as was their role as antioxidants in preserving the homeostasis in human body. Discussed was the effect of milling grains and hydro-thermally processing them on the antioxidant potential of cereal-based products. The essential facts were provided on how new antioxidants were formed during the Maillard reaction after the hydrothermal treatment of cereal grains. Based on the constructive correlation as confirmed to exist between the consumption of whole grain products and the decreased occurrence level of non-communicable chronic diseases, as well as on the current dietary recommendations to increase the consumption of whole grain cereal products, the authors emphasize the necessity to pursue extended research into antioxidants in cereal grains and the health-promoting value of whole grain cereal products pursue.

Key words: antioxidants, oxidative stress, cereal grain, non-communicable diseases ☒