

ФИТОКОМПОНЕНТЫ ЗЕРНОВОГО СЫРЬЯ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

В обзоре описаны фитовещества зерновых фенольной природы, обладающие антиоксидантными свойствами. Приведено их строение, описаны лечебно-профилактические свойства и аргументировано применение фитовеществ в качестве сырья для производства биологически активных добавок.

Ключевые слова: зерновые, фитовещества, фенольные соединения.

Recent survey demonstrates phenolic phytochemicals from cereal. It is shown their structure, therapeutic and prophylactic properties. Here is argued, the use this phytochemicals as a raw material for producing dietary supplements.

Keywords: cereals, phytochemicals, phenolic compounds.

Фитовещества и антиоксиданты цельного зерна не получили такого большого внимания как фитовещества фруктов и овощей. Не смотря на то, что потребление цельного зерна и цельнозерновых продуктов ассоциируется со снижением риска ряда хронических заболеваний, таких как сердечно-сосудистые, диабет 2-го типа, онкологические заболевания.

Последние исследования показали, что общее содержание фитовеществ и антиоксидантная активность цельного зерна недооценена в литературе, и цельное зерно содержит больше фитовеществ, чем сообщалось ранее (табл. 1).

Большинство фенольных веществ содержатся в связанном состоянии в зерновых, 85 % в зерне кукурузы, 76 % в зерне пшеницы и 75 % в овсе. Фитовещества зерновых являются уникальными и хорошо дополняют таковые из фруктов и овощей, когда потребляются совместно.

Антиоксиданты сконцентрированы во внешней оболочке зёрен злаковых культур, где их содержание достигает 80 % от общего количества в зерне. Это обуславливает рост объёмов производства для населения хлебных продуктов из цельнозерновой муки или с добавлением отрубей, а также интенсивное использование нативных антиоксидантов в других целях [1].

Получение фенольных соединений из зерновых имеет ряд преимуществ. По сравнению с фруктами и овощами зерновые являются сухими и поэтому легко хранятся длительное время, а поэтому из них проще получать стабильные концентраты фитовеществ.

Полифенолы – это группа нескольких классов слабых кислотных химических соединений, которые содержат несколько ароматических (бензольных) колец непосредственно связанных с одной или более гидроксильной фенольной группой. Они являются вторичными метаболитами растений, образованными в результате протекания шикиматного пути. Согласно строению углеродного скелета полифенолы разделяют на: C₆ – C₃ – C₃ – C₆ - лигна-

ны; C₆ – C₃ – C₆ – флавоноиды (халконы, флаваноны, флавонолы, флаванолы, антоцианы); C₆ – C₂ – C₆ – стильбены, хиноны; C₆ – C₃ – производные коричной кислоты (кофейной, феруловой, синаповой, хлорогеновой), кумарины; C₆ – C₁ – производные бензойной кислоты (протокатеховая, галловая, сиреневая, ванилиновая). Структурные формулы основных представителей полифенолов зерна показаны на рис. 1 [4,9,12].

Таблица 1

Содержание фитовеществ в цельнозерновых злаках [3]

Фитовещества	Пшеница	Ячмень	Рис	Рожь	Овёс
Метионин, г/100г	0,17-0,24	0,03-0,08	0,18-0,21	0,18	0,18
Цистин, г/100г	0,19-0,40	0,06-0,2	0,11-0,16	0,18	0,18
Селен, г/100г	0,0003-3	0,002-0,030	0,0002-1,37	0,00014	<0,10-3,3
Фолат, г/100г	0,01-0,09	0,5-0,8	0,016	0,55-0,80	0,05-0,06
Холин, г/100г	27-195	6,9-11	-	-	2,0-2,6
Токоферолы+Токотриенолы, г/100г	2,3-8,0	4,7-6,8	0,4-0,9	0,4-0,7	0,05-4,8
Каротиноиды, г/100г	0,04-0,63	0,015-0,105	0,014-0,077	-	0,031
Полифенолы, мг/100г	70-1459	50-196	54-313	125-255	9-34
Фенольные кислоты (общие), мкг/100г	200-900	100-550	-	200-1080	350-874
Фенольные кислоты (свободные), мкг/100г	5-39	5-23	-	10-35	50-110
Феруловая кислота, мг/100г	16-213	110-120	30	3,9-5,0	2,1-2,4
Флавоноиды, мг/100г	30-43	12-18	-	6,7-7,5	5,6-8,2
Алкилрезорцинолы, мкг/100г	200-750	0-150	-	570-3220	-
Авенантрамиды, мг/100г	-	-	-	-	4,9-27,5
Бетаин, мг/100г	22-291	40-76	0,5	-	11,3-100
Полистеролы, мг/100г	57-98	90-115	-	-	-

Растения синтезируют более тысячи известных фитовеществ в качестве защитных компонентов и согласно исследованиям учёных разных стран мира эти фитоконпоненты способны препятствовать развитию различных заболеваний в человеческом организме (табл. 2) [2].

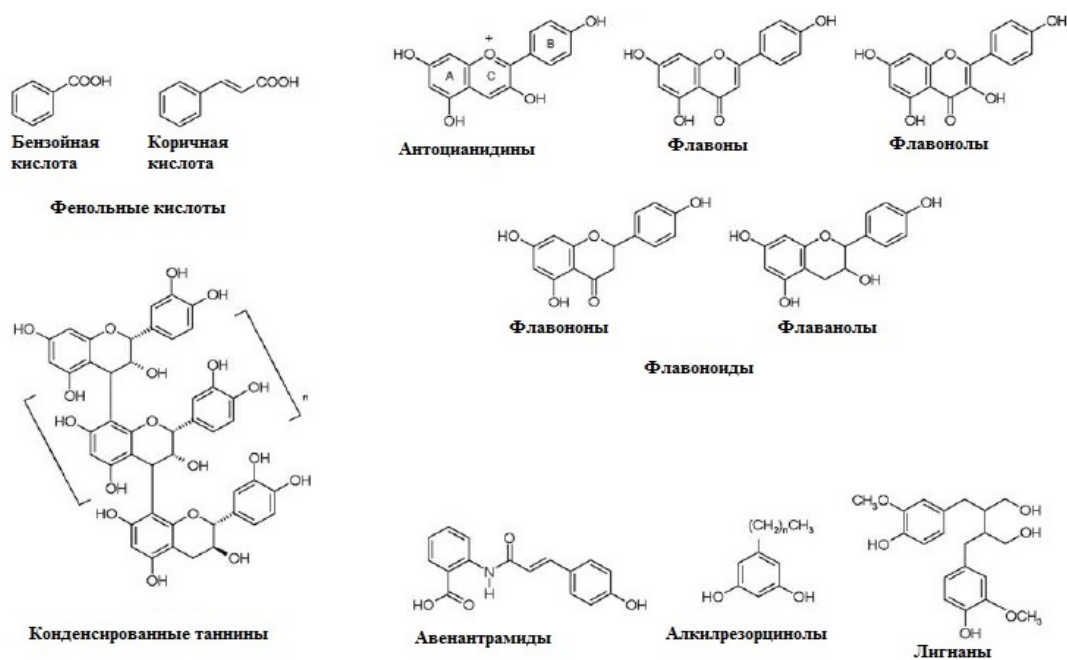


Рис. 1. Химическая структура классов фенольных соединений зерновых культур

Таблица 2

Основные фитоконпоненты цельного зерна, факторы, влияющие на их биодоступность и предлагаемые механизмы для поддержания здоровья [3]

Фитовещества	Основные источники среди зерновых	Пища и пищевые факторы, влияющие на биодоступность	Другие факторы, увеличивающие биодоступность	Потенциальный механизм воздействия
Фенольные вещества				
Свободные	Овёс	Молоко	-	Повышают общие антиоксидантные свойства плазмы для непосредственного смягчения окислительного стресса
		Гемовое железо	-	Направленно изменяют передачу внутриклеточных сигналов
Связанные	Пшеница, ячмень, овёс, рожь	Структура зерна	Биообработка зерна	Повышают общие антиоксидантные свойства плазмы для непосредственного смягчения окислительного стресса
			Ферментация в толстой кишке	Направленно изменяют передачу внутриклеточных сигналов
Флавоноиды	Пшеница, ячмень	Структура зерна	-	Повышают уровень мочевой кислоты в плазме, которая обладает восстанавливающей активностью и активностью захвата свободных радикалов Усиливает систему захвата глутатионовых радикалов
Селен	Пшеница, ячмень, овёс, рожь	Доступность не имеет значения	Доступность не имеет значения	Является кофактором для глутатионоксидазы, фермента, который подавляет молекулу реактивного кислорода

Известно, что фенольные кислоты связаны сложноэфирными связями с арабиноксиланами, а так же этерифицированы в лигнин. Такое структурирование антиоксидантов препятствует их биологическому усвоению в организме человека. Поэтому для извлечения связанных антиоксидантов из клеточной стенки применяют кислотный, щелочной или ферментативный гидролиз. В процессе гидролиза от молекулы полимера отщепляются фенольные кислоты (ванилиновая, феруловая, п-кумаровая кислоты), обладающие высокой антиок-

сидантной активностью (рис. 2). Известна способность многих полифенолов действовать в качестве агентов, стимулирующих работу мозга и сердца, предотвращающих или тормозящих образование раковых опухолей, укрепляющих кровеносные сосуды, а также применение их в качестве биологически активных добавок в лечебном и диетическом питании [5,6-10].

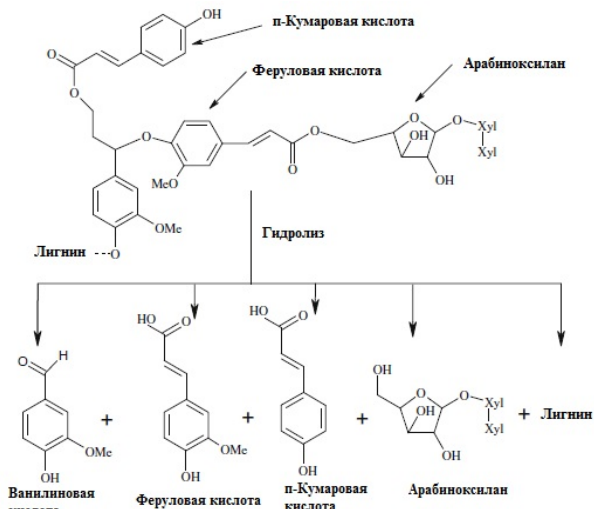


Рис. 2. Получение фенольных антиоксидантов путём гидролитической обработки растительного сырья

Окислительный стресс вызывается различными видами активного кислорода такими как: анион, атомарный кислород, пероксид водорода, анион пероксинитрита, пероксильный радикал и высокоактивный гидроксильный радикал. Путь формирования этих радикалов и их влияние на развитие хронических заболеваний, таких как сердечнососудистые заболевания, рак, дегенеративные заболевания показан на рис. 3 [7].

Радикал супероксид-аниона образуется в первую очередь во время окислительного фосфорилирования в митохондриях, а так же через ряд ферментативных процессов в клетке, катализируемых ксантиноксидазой и NADH-оксидазой. Этот радикал быстро дисмутирует до пероксида водорода (H_2O_2) под действием супероксиддисмутазы или он может взаимодействовать с оксидом азота ($NO\cdot$), образуя пероксинитрит ($ONOO^-$). Обычно H_2O_2 расщепляется каталазой и глутатионпероксидазой до воды. Но в некоторых случаях она превращается в высокоактивный электрофил, гидроксил свободного радикала ($OH\cdot$), с помощью реакции Фентона, которая катализируется переходными металлами, такими как медь и железо. $HO\cdot$ радикал незамедлительно реагирует с ДНК, липидами клеточных мембран и углеводами. Реакция этого радикала с полиненасыщенными жирными кислотами инициирует перекисное окисление липидов в качестве самораспространяющейся цепной реакции. Наличие переходных металлов, таких как железо, катализирует разложение пероксидов липидов в перекисные и алкильные радикалы, которые могут отщеплять H^+ из молекул липидов, что приводит к дальнейшему липидному распаду [6, 7].

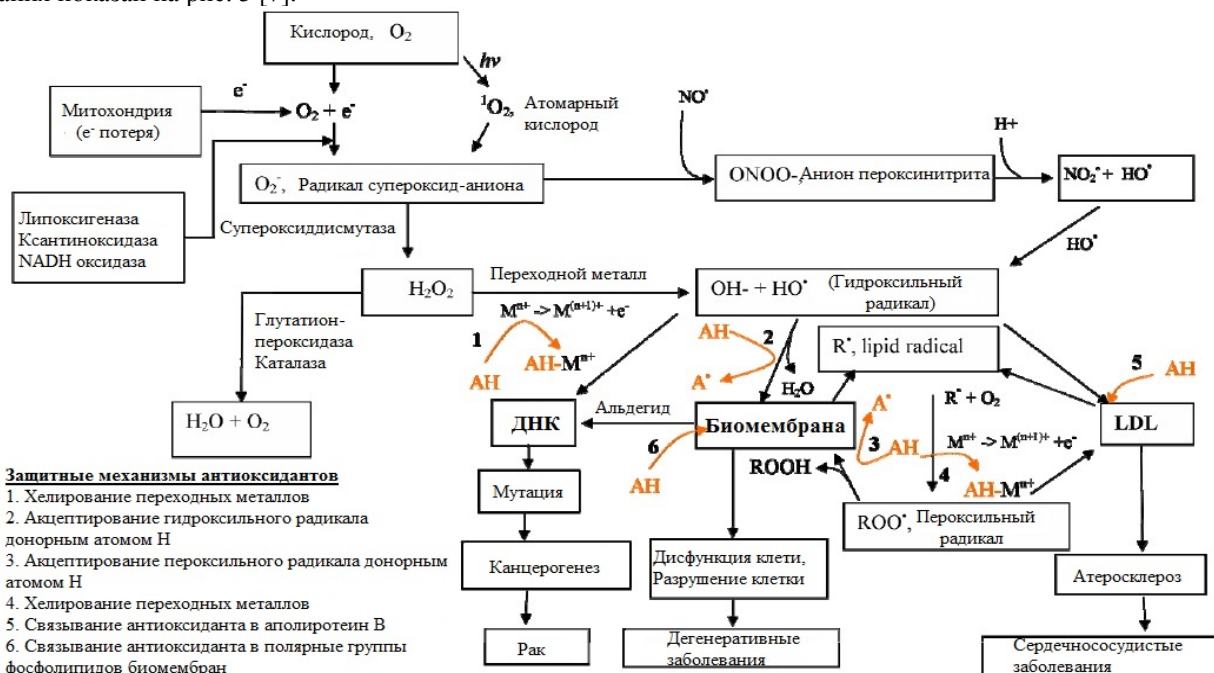


Рис. 3. Механизм смягчения антиоксидантами воздействия окислительного стресса, вызванного активными формами кислорода. АН – антиоксидант, А – окисленный антиоксидант

Антиоксиданты фенольной природы зерновых защищают от окислительного повреждения биомембран путём торможения цепного распространения пероксильных радикалов на липидных молекулах (рис. 3, (3)) и / или предотвращения доступа окис-

лителей в бислой, тем самым, ограничивая распространение окисления липидов в гидрофобной области мембраны (рис. 3, (6)). Перекисное окисление липидов, инициированное активными формами кислорода, участвует в образовании неврологичес-

ких расстройств, дегенеративных и сердечнососудистых заболеваний и процессах старения. Помимо разрушения мембран, перекисное окисление липидов может привести к образованию альдегидных продуктов, которые ковалентно связываются с белками в результате реакции с тиоловых групп и, следовательно, изменяют их функции. Альдегидные соединения могут также диффундировать в ядро клетки и образовывать аддукты с ДНК, следовательно, активировать мутагенные процессы, связанные с канцерогенезом [7,12].

Согласно исследованиям зарубежных ученых фенольные антиоксиданты проявляют защитный эффект против окислительного влияния меди на ДНК в тимусе телёнка. Аналогично экстракты из ячменя свободных и связанных фенольных веществ ингибируют разрыв цепи молекул ДНК. В ячмене содержатся различные фенольных антиоксиданты: производные бензойной и коричной кислот, флаванолы, флавоны, флаваноны, халконы, проантоцианиды, хиноны и аминифенольные соединения, присутствующие в свободной и связанной формах. В то же время ячмень содержит связанную феруловую и п-кумаровую кислоту в значительно меньших количествах, чем другие зерновые - 50 мг/кг и 3 мг/кг соответственно. Антоцианы так же содержатся в зерне ячменя 4 мкг/г, кукурузы 93 – 965 мкг/г, чёрного риса 2283 мкг/г, сорго до 944 мкг/г, пшеницы от 13 до 153 мкг/г [6,7,13].

Хлорогеновая кислота защищает ДНК от индуцированного окислительного повреждения гипeroxидом арахидоновой кислоты. Защитный эффект также может возникать за счёт акцепторной активности к свободным радикалам (рис. 3 (2)) и хелированию переходных металлов (рис. 3 (1)). Фенольные кислоты содержатся в зернах ячменя от 450 до 1346 мкг/г, кукурузы 601 мкг/г, овса 472 мкг/г, риса 197 – 376 мкг/г, ржи 1362 – 1366 мкг/г, сорго 385 – 746 мкг/г, пшеницы 1342 мкг/г и отрубях овса 651 мкг/г, ржи 4190 мкг/г, пшеницы до 4527 мкг/г [6,7].

Эффективность п-кумаровой кислоты наиболее активно проявляется в отношении рака желудка. Транс-4-гидроксикоричная кислота путем связывания свободного железа, резко снижает количество железа, участвующего в окислительных реакциях. Так в кишечнике может содержаться большое количество потенциально активных ионов железа (особенно в случае преобладания мясных продуктов в питании населения), наличие фенольных соединений действует как подавляющий агент, и снижает активность ионов железа, таким образом, влияя на скорость канцерогенеза. Обнаружено, что действие оксида магния на рост опухолей у крыс подавляется, если их кормили пищей с повышенным содержанием фенольных соединений. Включение повышенного количества полифенолов в корм, не оказало существенного неблагоприятного воздействия на животных даже после 6 месяцев

непрерывного кормления. Результаты исследований зарубежных учёных также показывают, что фенольные соединения могут подавлять ионы активного железа, вступающего в реакции с кровяными клетками. В некоторых гемоглинопатиях таких как серповидноклеточная анемия, избыточная активация перекисного окисления клеточных мембран активным железом приводит к ускорению разрушения эритроцитов и глубокому нарушению их структуры и функций. Антиоксиданты способны тормозить процесс разрушения эритроцитов благодаря связыванию железа. Антиокислительное действие полифенолов было признано в различных экспериментальных моделях инфаркта, воспаления легких и язвы желудка. Защитная роль фенольных соединений против перекисного окисления липидов в толстой кишке, связанного с высоким уровнем активного железа, была доказана путём экспериментальных исследований на крысах, мышах и свиньях [8, 10, 13].

Свободные флаванолы (катехины, галлокатехины) так же как полимеры флаванолов (проантоцианидины), присутствуют в зерновых в свободных формах. Олигомеры проантоцианидинов, включая процианидин В3 и С3 и прodelьфинидин В3 и С3 присутствуют в ячмене. Катехины, посредством нескольких механизмов улучшают сосудистую функцию. Они действуют как антигипертензивные агенты, регулирующие сосудистый тонус, благодаря способности связывать свободные радикалы подавляют про-оксидантные ферменты и ускоряют синтез антиоксидантных ферментов. Снижают всасывание жиров в кишечнике за счёт блокирования основных ферментов, участвующих в биосинтезе липидов, тем самым улучшая липидный профиль крови. Согласно своим противовоспалительным свойствам, они подавляют воспалительные процессы, которые могут привести к атеросклеротическим повреждениям стенок сосудов. Галлокатехины так же могут выступать как агенты с антипролиферирующими свойствами, они препятствуют росту пролиферации гладкомышечных клеток, воздействуя на факторы роста клеток сосудов, обуславливающих развитие атеросклероза. Употребление катехинов могут назначать в качестве профилактики слипания тромбоцитов крови [2, 10-12].

Сорго является уникальной зерновой культурой по содержанию олигомерных полифенолов (проантоцианидины и конденсированные танины до 7,88 мг/г) [2, 6].

Содержание алкилрезорценола в зерне пшеницы доходит до 759 мкг/г, ржи до 1008 мкг/г, ячменя до 8 мкг/г, а в отрубях пшеницы и ржи до 3225 и 4108 мкг/г соответственно. А зерно овса содержит до 132 мкг/г авенантрамидов [6].

Инозитол-гексафосфат (ИФ-6) или фитат содержится в пшенице, кукурузе, сое, ячмене, овсе, рисе в таком количестве (% от сухого вещества):

пшеница – 1,1, отруби – 4,8, кукуруза – 0,9, соя – 1,4, ячмень – 1,0, овёс – 0,8, рис – 2,2. Исследования влияния ИФ-6 на рак лёгких и фибросаркому мышей показали значительное снижение раковых клеток лёгких при введении внутривнутрибрюшинных инъекций ИФ-6 (80 мг/кг). При кормлении мышей поражённых фибросаркомой кормом с повышенным содержанием ИФ-6 наблюдалось значительное уменьшение опухоли [13].

Современные исследователи публикуют все больше данных о положительном действии флаво-

ноидов на различные биологические пути развития онкопроцессов (активация канцерогенеза, клеточной сигнализации, регуляции клеточного цикла, ангиогенеза, окислительного стресса, воспаления). К сожалению, количество эпидемиологических исследований невелико и, большая часть, представлена неэффективностью снижения риска онкологических заболеваний при употреблении пищи богатой полифенолами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kaprelyants, L.V. Bioactive compounds and dietary fibers in new developed cereal products [Текст] / Kaprelyants L.V., Voloshenko O.S., Zhurlova E.D. // *Зернові продукти і комбікорми*. – 2012. - №3. – С. 17-21.
2. Капрельянц Л.В. Биологически активные фитовещества зерновых [Текст] / Капрельянц Л.В. // *Зернові продукти і комбікорми*. – 2010. - №2. – С. 13-15.
3. Damien P Belobrajdic. The potential role of phytochemicals in wholegrain cereals for the prevention of type-2 diabetes [Текст] / Damien P Belobrajdic, Anthony R Bird // *Nutrition Journal*. – 2013. – vol. 12. – P. 1-12.
4. Dykes, L. Phenolic compounds in cereal grains and their health benefits [Текст] / Dykes L., Rooney L.W. // *Cereal Food World*. – 2007. – P. 105-111.
5. Anvar U. Extraction and purification of ferulic acid from flax shives, wheat and corn bran by alkaline hydrolysis and pressurised solvents [Текст] / Anvar U. Buranov, G. Mazza // *Food Chemistry*. – 2009. – vol. 115. – P. 1542-1548.
6. Keith R Martin Polyphenols as dietary supplements: a double-edged sword [Текст] / Keith R Martin, Christy L Appel // *Nutrition and Dietary Supplements*. – 2010. - №2. – P. 1-12.
7. J. S. Shelembe Phenolic compounds in aqueous extracts of marama bean [*Tylosema esculentum* (Burchell) A. Schreiber] seed coat, sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) bran and their bioactive properties [Текст] // Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree PhD Food Science. – 2012. – P. 162.
8. Adam A., Crespy V., Levrat-Verny M., Leenhardt F., Leuillet M., Demigne C., and Remesy C. The bioavailability of ferulic acid is governed primarily by the food matrix rather than its metabolism in intestine and liver in rats [Текст] / Adam A. // *J. Nutr.* – 2002. – vol. 132, № 7. – P. 1962-1968.
9. Catherine A. Rice-Evans, Nicholas J. Miller, and Goerge Paganga Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids / Catherine A. Rice-Evans // *Free Radical Biology & Medicine*. – 1996. – vol. 20, № 7. – P. 933-956.
10. Liangly Yu Wheat antioxidants [Текст] / Canada: Wiley, John & Sons, Inc., 2008. – P. 276.
11. Phytochemicals – a global perspective of their role in nutrition and health [Текст] / Venketeshwer Rao // Croatia: In Tech. – 2012. – P. 538.
12. Flavonoids. Chemistry, Biochemistry and Applications [Текст] / Andersen Q.M., Markham K.R. // USA: Taylor & Francis Group. – 2006. – P. 1197.
13. Nyanke van der Bij Bioactive compounds in grain [Текст] / Nyanke van der Bij, Judith de Lange // Report of the graduate assignment for the study Nutrition and Dietetic at the Hanze Hogeschool Groningen by order of the department of Medical Biomics at the University Medical Center Groningen (UMCG). – 2008. – P. 97.

Отримано редакцію 11.2013 р.

УДК 641.56:641.13

ТЕЛЕЖЕНКО Л.М., д-р техн. наук, професор, КАШКАНО М.А., аспірант

Одеська національна академія харчових технологій

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПРИГОТУВАННЯ ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ КРУП'ЯНИХ ЗАПІКАНОК ДЛЯ СНІДАНКУ

Розроблено рецептури кулінарних виробів з каш, які на відміну від існуючих аналогів мають збалансований склад та покращені споживчі властивості. Обґрунтовані послідовність і тривалість технологічних операцій та наведено технології приготування полікомпонентних круп'яних запіканок. Проведена комплексна оцінка якості кулінарних виробів, рекомендованих на сніданок, підтверджує доцільність впровадження запропонованих технологій у виробництво.

Ключові слова: круп'яні запіканки, сніданок, секреція інсуліну, вуглеводний голод, збалансований склад продукту, функція бажаності Харрінгтона, комплексна оцінка якості.

The recipes of food products from cereals, which unlike current analogues have a balanced composition and improved properties, are developed. The sequence and duration of process operations are substantiated. The technologies of preparing polycomponent cereal casseroles are given. The comprehensive quality assessment of quality of food products recommended for breakfast justifies the implementation of the proposed technology in production.

Keywords: cereal casseroles, breakfast, insulin secretion, carbohydrate starvation, balanced product composition, Harrington desirability function, comprehensive quality assessment.

Існує вислів про те, що неправильне харчування починається з самого ранку. Зрозуміло, що мова йде про сніданок. З середини ХХ століття в науковій літературі почали з'являтися дослідження, які підтверджували важливе значення сніданку для здоров'я. Подальші дослідження та спостереження, проведені за кордоном, розкривали нові аспекти щодо впливу сніданку на метаболічні процеси організму та психологічний стан людини [1-3]. Наприклад, було доведено, що споживання сніданку пов'язане з покращенням пам'яті та настрою [4]. Такі ефекти були встановлені шляхом епідеміологічних досліджень стосовно засвоєння різних продуктів, в тому числі зернових сніданків, високопротеїнових напоїв та ін. Так, на основі існуючих досліджень в Сполучених Штатах в законодавчо затверджені норми харчування для населення країни, що розробляються Міністерством охорони здоров'я і соціального забезпечення та Міністерством сільського госпо-