

Joanna Harasym^{*}, Remigiusz Olędzki, Jerzy J. Pietkiewicz

Katedra Biotechnologii Żywności, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

SUBSTANCJE O DZIAŁANIU PRZECIWIUTLENIAJĄCYM OBECNE W ZIARNACH OWSA (*AVENA SATIVA L.*)

Streszczenie: Ziarna owsa (*Avena sativa L.*) i otrzymane z nich produkty zbożowe, jak kasza lub otręby, są źródłem związków wykazujących aktywność przeciwutleniającą. Alfa-tokoferole, kwas fitynowy, flawonoidy oraz sterole to ważne grupy przeciwutleniaczy tego ciągle jeszcze mało docenianego zboża. Wśród przeciwutleniaczy owsa najliczniejszą grupę stanowią awenantramidy. Liczne badania dostarczają przykładów, że dieta zawierająca owies istotnie zwiększa pojemność antyoksydacyjną surowicy oraz tkanek. Obecność przeciwutleniaczy w owsie decyduje o tym, że żywność wyprodukowana w oparciu o pełne ziarna tego zboża nabiera cech i właściwości żywności funkcjonalnej o dużych walorach odżywczych. Przeciwutleniacze owsa poprzez neutralizację reaktywnych form tlenu przyczyniają się do ochrony antyoksydacyjnej organizmu, a tym samym do zapobiegania wielu chorobom.

Słowa kluczowe: przeciwutleniacze, owies, awenantramidy, kwasy fenole, reaktywne formy tlenu.

1. Wstęp

W ostatnich latach ukazało się wiele doniesień naukowych omawiających rolę stresu oksydacyjnego w powstawaniu szeregu groźnych chorób, takich jak niektóre nowotwory, choroby układu krążenia czy związane z wiekiem zmiany zwyrodnieniowe, a także potencjalnie terapeutyczną rolę antyutleniaczy w zapobieganiu tym schorzeniom. Powszechnie wiadomo, jak ważna dla zdrowia jest dieta bogata w warzywa, rośliny strączkowe, owoce z drzew i owoce jagodowe. Prozdrowotne właściwości tych roślin wynikają m.in. z obecności w nich różnych antyutleniaczy, takich jak witaminy C i E, karotenoidy, selen, foliany i związki fenolowe, w tym flawonoidy. Karotenoidy, selen, foliany oraz witaminy C i E są składnikami odżywczymi, natomiast flawonoidy i inne podobne im związki, nieistotne dla odżywiania, mogą odgrywać ważną rolę w antyoksydacyjnym systemie obronnym człowieka.

Produkty zbożowe dostarczają w dziennej racji pokarmowej ok. 30% energii i białka oraz ok. 54% węglowodanów. Oprócz składników energetycznych są one bogatym źródłem licznych substancji bioaktywnych [1; 2].

^{*} Adres do korespondencji: joanna.harasym@ue.wroc.pl.

Produkty zbożowe wykazują na ogół słabszą pojemność przeciwutleniającą niż owoce i warzywa. Wyjątek stanowią otręby z owsa [3]. Lista związków bioaktywnych znajdujących w ziarnach owsa jest rozszerzana każdego roku o nowe substancje. Rośnie również poziom wiedzy na temat ich oddziaływania na funkcje organizmu, w tym np. choroby układu krążenia [4; 5].

Celem pracy jest przegląd aktualnego stanu wiedzy w zakresie identyfikacji i występowania w owsie związków o działaniu przeciwutleniającym oraz wpływu przetwórstwa owsa na końcowy, dostępny dla konsumenta, poziom tych związków przeciwutleniających w owsie.

2. Witamina E

Witamina E to ogólne określenie substancji wykazujących właściwości α - tokoferolu. Osiem substancji obecnych w owsie wykazuje aktywność witaminy E. Do substancji tych należą cztery homologi tokoferolu i cztery homologi tokotrienolu, które różnią się liczbą i umiejscowieniem grupy metylowej na pierścieniu chromatoforu. Formy te wykazują różnice w aktywności przeciwutleniającej [6; 7]. Podstawowym związkiem obecnym w owsie jest α -tokotrienol; α -tokoferol obecny jest w mniejszej ilości. Wykryto również niewielkie ilości homologu β [8].

Peterson i Quareshi przebadali 12 odmian owsa, w których zawartość tokoli wynosiła od 19 do 30,3 mg/kg. Na tę zawartość wpływały zarówno genom, jak i lokalizacja. 86-91% wszystkich tokoli stanowiły α -tokotrienol i α -tokoferol [9]. Z kolei Lasztity stwierdził w 13 odmianach europejskich uprawianych na Węgrzech zawartość tokoli od 15 do 48 mg/kg, a Barnes w dwóch odmianach brytyjskich od 18,6 do 18,8 mg/kg [8; 10]. Zawartość tokoli w owsie i jęczmieniu jest podobna, z tym że α -tokotrienol jest homologiem dominującym. W przeciwieństwie do jęczmienia, w którym obecnych jest 8 (wszystkie) homologów, w owsie homologi γ - i β - występują w ilościach śladowych albo wcale [8; 11].

White i in. stwierdzili, że znaczące ilości substancji wykazujących właściwości witaminy E znaleziono w ciałach tłuszczowych owsa. Użyte w tych badaniach ziarno owsa w przeliczeniu na suchą masę zawierało 41,5 mg/kg (α -tokoferolu 8,9 mg/kg, α -tokotrienolu 27,5 mg/kg, β -tokoferolu 2,1 mg/kg, β -tokotrienolu 3,0 mg/kg) [12].

Ziarno jest źródłem prawie wszystkich tokoferoli, podczas gdy większość tokotrienoli zlokalizowana jest w endospermie [11; 12]. Związki te są stabilne w ziarnach nieprzetworzonych przez ponad 7 miesięcy przechowywania w temperaturze pokojowej, ale ulegają w znacznej mierze rozkładowi w ciągu 1-2 miesięcy w każdym typie przetworzonego produktu z owsa, nawet w ziarnie suszonym.

3. Sterole

Sterole to organiczne związki chemiczne, alkohole należące do steroidów. Powstają poprzez formalne podstawienie atomu węgla w pozycji 3 w szkielecie steroidu przez grupę hydroksylową. Do steroli należy większość steroidów. Sterole są syntetyzowane w organizmach żywych z acetylokoenzymu A. Sterole są bardzo różnorodną klasą związków i poza szkieletem węglowym typowym dla wszystkich steroidów (szkielet 1,2-cyklopentanoperhydrofenantrenu) oraz grupy hydroksylowej w pozycji 3 nie można u nich wyróżnić wspólnych cech. Najczęściej grupa hydroksylowa, oprócz pozycji 3, występuje w pozycji 17 steroidu. W ziarnach owsa zidentyfikowano co najmniej 14 steroli (m.in. cholesterol, cholestanol, Δ^7 -cholestenol, kampesterol, kampestanol, stigmasterol, lofenol, sitosterol, stigmastanol, Δ^5 -awenasterol, Δ^7 -awenasterol i Δ^7 -stigmastanol), z których część wykazuje aktywności przeciwutleniające [14]. Podstawowymi sterolami ziaren owsa są β -sitosterol oraz Δ^5 i Δ^7 -awenasterole, które są obecne w znacznych ilościach w ziarnie [15]. Te trzy stanowią 80-85% spośród 14 zidentyfikowanych steroli [16]. Natomiast liście zawierają duże ilości sitosterolu, stigmasterolu, cholesterolu i kampesterolu, a tylko niewielkie awenasteroli.

4. Kwasy fenolowe

Polifenole, zwane również kwasami fenolowymi, stanowią grupę związków chemicznych obecnych w roślinach (głównie w owocach i warzywach), które będąc substratem dla enzymów, odgrywają ważną rolę w procesie brązowienia enzymatycznego oraz są odpowiedzialne za ich smak i zapach. Kluczowym enzymem w tym procesie jest oksydaza polifenolowa zwana fenolazą. Reakcja ulega nasileniu zazwyczaj po skaleczeniu produktu lub innym mechanicznym oddziaływaniu, powodującym uszkodzenie komórek [17].

Polifenole dzielą się na wiele różnych podgrup, do których należą: antocyjany, flawonoidy i związki nieflawonoidowe. Z chemicznego punktu widzenia antocyjany zaliczane są do glikozydów. W ich budowie wyróżnia się część aglikonową, określaną mianem antocyjanidyny, i grupę cukrową (glikonową), którą stanowi najczęściej glukoza lub galaktoza. Flawonoidy powstają w roślinach z aminokwasów aromatycznych – fenyloalaniny i tyrozyny. Większość flawonoidów zawiera grupy hydroksylowe, z których jedna lub więcej zazwyczaj jest połączona z cząsteczką cukru, tworząc glikozydy [17].

Mechanizm reakcji antyoksydacyjnych związków polifenolowych polega na opóźnianiu fazy inicjacji lub przerywaniu łańcucha reakcji wolnorodnikowych. Proces ten może polegać zarówno na bezpośredniej reakcji kwasów polifenolowych z reaktywnymi formami tlenu („zmiatanie” wolnych rodników), jak również na wzmaganiu reakcji dysmutacji wolnych rodników do związków o niższej reaktywności oraz na chelatowaniu metali przejściowych (prooksydacyjnych) [18].

Związki fenolowe owsa obecne są przede wszystkim w zewnętrznych warstwach ziarniaka, które w wyniku przemiału przechodzą do otręb. Zaobserwowano, że zawartość kwasów polifenolowych w otrębach owsianych jest zdecydowanie wyższa aniżeli w mące owsianej [19]. Według niektórych autorów nieobluszczone ziarna charakteryzują się wyższą zawartością związków fenolowych w porównaniu z ziarnem obluszczonym [20]. Badania wykazały, że wyższa zawartość polifenoli w otrębach owsa w porównaniu z ziarnami tego zboża jest efektem przemiału. Ekstrakty z poszczególnych frakcji ziaren owsa różnią się istotnie zawartością polifenoli (tab.1).

Tabela 1. Zawartość polifenoli w różnych frakcjach owsa

Fracja ziarna owsa	Zawartość polifenoli (wyrażona w mg kw. chlorogenowego/100 g)
Ziarno	181,8
Plewa	313,0
Otręby	189,9
Mąka	164,2

Źródło: opracowanie własne na podstawie [21].

Analizując zmielone otręby owsiane przy pomocy HPLC wykryto i zidentyfikowano kilkanaście rodzajów kwasów fenolowych. Zawartość najważniejszych kwasów polifenolowych w porządku malejącego stężenia przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość kwasów polifenolowych w otrębach owsa

Kwas fenolowy	Zawartość
Awenantramidy Bp (a)	2,50 μ mol/g
Awenantramidy Bf (b)	1,97 μ mol/g
Wanilina	2,40 μ mol/g
Kwas <i>p</i> -kumarowy	1,28 μ mol/g
Kwas ferulowy	0,64 μ mol/g
Kwas wanilinowy	0,53 μ mol/g
Kwas syringinowy	0,39 μ mol/g
Kwas sinapowy	0,25 μ mol/g
Kwas <i>p</i> -hydroksybenzoesowy	0,03 μ mol/g

Źródło: opracowanie własne na podstawie [17].

Ponadto badania wykazały, że ziarna owsa uzyskane z hodowli ekologicznej zawierają większe ilości związków fenolowych aniżeli owies uzyskany w hodowli konwencjonalnej, co sugeruje, że system uprawy tego zboża ma wpływ na zawartość kwasów polifenolowych (tab. 3). Do upraw ekologicznych na cele konsumpcyjne szczególnie polecana jest odmiana Jumbo (Nordsaat). Jest to odmiana łuskowa o bardzo wysokiej wartości odżywczej. Ta odmiana owsa stanowi idealny surowiec

do produkcji płatków oraz jako dodatek wraz z ziarnami lnu do wypieku pieczywa [22; 23].

Tabela 3. Porównanie zawartości wybranych kwasów fenolowych w ziarnach owsa uprawianego w hodowli ekologicznej i w systemie konwencjonalnym

Kwas fenolowy [nM · g ⁻¹]	Uprawa ekologiczna	Uprawa konwencjonalna
Kw. <i>p</i> -kumarowy	10,7	10,4
Kw. kofeinowy	12,0	14,5
Kw. ferulowy	10,5	10,0
Awenantramidy (A, B i C)	252	255

Źródło: opracowanie własne na podstawie [24].

Polifenole zawarte w owsie to przeciwutleniacze o bardzo szerokim spektrum biologicznej aktywności. Kwasom fenolowym obecnym w owsie przypisuje się wiele cennych zdrowotnie właściwości, w tym zdolność obniżania ryzyka chorób serca, aktywność przeciwmiażdżycową i przeciwzapalną. Wykazano, że bioaktywne związki zawarte w owsie regulują pracę serca, optymalizują poziom cukru we krwi, a także wywierają działanie przeciwzapalne i przeciwnowotworowe oraz wpływają ochronnie na śluzówkę jelita [23; 25].

Udowodniono występowanie odwrotnej zależności pomiędzy spożywaniem mieszanin kwasów polifenolowych, szczególnie flawonoidów a ryzykiem wystąpienia chorób sercowo-naczyniowych. Badania na zwierzętach dostarczyły potwierdzenia, że polifenole zawarte w otrębach owsa, głównie awenantramidy i proste kwasy fenolowe, jak kwas *p*-kumarowy, *p*-hydroksybenzoesowy, wanilinowy, ferulowy, sinapowy i syringinowy, hamują procesy utleniania *in vivo* frakcji LDL (wywołane np. obecnością metali przejściowych Cu²⁺). Proces inhibicji oksydacji frakcji LDL jest szczególnie nasilony pod wpływem synergistycznego działania kwasu askorbinowego. Podobny korzystny wpływ, oprócz owsa, wywierają również polifenole zawarte w ziarnach wielu innych gatunków zbóż, np. pszenicy, ryżu czy jęczmienia. Kwasy fenolowe (polifenole) pochodzące z owsa są silnym przeciwutleniaczem, eliminującym zarówno reaktywne formy tlenu, jak i azotu (m.in. poprzez mechanizm wiązania metali przejściowych, jak miedź czy żelazo) [26]. Ponieważ najwięcej związków fenolowych jest zawartych w warstwie zewnętrznej ziaren zbóż, otręby owsa, zastosowane w żywieniu zamiast pełnych ziaren, są znacznie bogatszym dietetycznie źródłem tych związków.

Wysoka aktywność antyoksydacyjna polifenoli owsa została wykazana eksperymentalnie zarówno w badaniach na zwierzętach *in vitro*, jak i w eksperymentach *in vivo*. Zaobserwowano, że kwasy fenolowe zawarte w ziarnie owsa dodawanego do karmy dla krów przeciwdziałały procesom utleniania, przyczyniając się tym samym do większej stabilności składników ich mleka – ograniczając ich rozkład. Zaob-

serwowano również, że broilery karmione owsem lub jego otrębami miały niższą zawartość produktów peroksydacji lipidów we krwi [26].

W ziarnach owsa oprócz substancji opisanych wyżej występują również inne antyoksydanty polifenolowe, jak rutyna, inozytol, taniny, cholina, saponiny trójterpenowe (mateiny), kwas ursolowy, β -amiryna, ileksozyd A i B oraz glikozydy, jak menizdauryna. Zanotowano, że występujące w owsie niektóre kwasy polifenolowe, jak kwas chlorogenowy, neochlorogenowy i kryptochlorogenowy, oraz kwas ursolowy posiadają właściwości antyutleniające silniejsze od jednego z najbardziej aktywnych antyoksydantów drobnocząsteczkowych – kwasu askorbinowego [27].

Wyżej wymienione kwasy oraz zawarte w owsie flawonoidy (m.in. rutyna, kwercetyna) hamują utlenianie frakcji lipoprotein LDL, co z kolei może przyczyniać się do obniżenia ryzyka zawału mięśnia sercowego oraz udaru mózgu. Polifenole (przede wszystkim flawonoidy) zawarte w owsie ograniczają także zakrzepy krwi przyczyniające się do udarów mózgu. Zmniejszają utlenianie frakcji LDL, którą charakteryzuje niska gęstość (utlenianie LDL powoduje zmniejszenie gęstości tej frakcji cholesterolu i zamykanie światła tętnic). Związki fenolowe mają zdolność „wyłapywania” reaktywnych form tlenu, które powodują liczne niekorzystne reakcje w komórce, jak utlenianie kwasów nukleinowych, białek czy lipidów [10; 11]. Ponadto stwierdzono, że zażywanie roztworu mlecza owsianego bogatego w związki polifenolowe powoduje w osoczu wzrost stężenia zredukowanego glutationu (GSH). Wzrost następował już po 15 minutach od zażycia 0,5-1 g mieszaniny awenantramidów [28].

Antyutleniacze polifenolowe owsa odgrywają ogromną rolę w utrzymaniu prawidłowego stanu zdrowia. Ostatnie doniesienia naukowe sugerują, że właściwości antyoksydacyjne są ważne nie tylko w ochronie przed nowotworami, miażdżycą i chorobami serca, ale również hamują procesy starzenia komórek i tkanek [26; 27].

5. Awenantramidy

Oprócz opisanych wyżej związków fenolowych, z ziaren owsa wydzielono i scharakteryzowano unikalną dla tego zboża grupę polifenoli alkaloidowych nazywanych awenantramidami (awentramidami, awentramidynami).

Początkowo przy użyciu chromatografii TLC i ekstrakcji alkoholem metylowym w ziarnach i ich osłonkach zidentyfikowano i opisano grupę 25 różnych alkaloidów o charakterze przeciwutleniaczy, będących pochodnymi kwasu hydroksycynamonowego, które nazwano awenantramidami. Wśród wyizolowanych związków wyodrębniono trzy grupy: Bp, Bf i Bc (wcześniej określane symbolami A, B i C) [29]. Stwierdzono, że stężenia awenantramidów z grupy Bf (B) w jadalnych ziarniakach zbóż w tym owsa, przekraczają 100 mg/kg [30]. Natomiast sumaryczne stężenie awenantramidów z wszystkich trzech typów (Bp, Bf i Bc) w ziarnach owsa przekraczają 300 mg/kg [31].

Zawartość awenantramidów w części okrywowej ziarna i w częściach wykorzystywanych do otrzymywania kaszy owsianej szacowano przy użyciu HPLC. Wykazano, że warstwa okrywowa, traktowana często przez zakłady przetwarzające owies jako odpad, charakteryzuje się dużo wyższą zawartością awenantramidów w porównaniu z głębszymi warstwami ziarna (tabela 4).

Tabela 4. Przybliżone wartości awenantramidów trzech typów w warstwie otrębowej i w kaszy z owsa

Typ awenantramidów	Warstwa otrębowa [mg/kg]	Kasza owsiana [mg/kg]
Awenantramidy Bp (A)	115,2	48,0
Awenantramidy Bf (B)	97,4	22,3
Awenantramidy Bc (C)	75,5	12,2

Źródło: opracowanie własne na podstawie [21].

Stwierdzono też, że awenantramidy różnych grup Bp (A) i Bf (B) Bc (C) można syntetyzować poprzez łączenie pochodnej acylu chlorkowego kwasów aromatycznych z odpowiednim wolnym kwasem antranilowym w obecności pirydyny lub poprzez łączenie kwasu kofeinowego z kwasem 5-hydroksyantranilowym [29; 32].

Przeciwutleniające właściwości awenantramidów wynikają ze specyficznej struktury chemicznej tych związków [33]. Dokonując próby oceny potencjału antyoksydacyjnego awenantramidów przy zastosowaniu testu z kwasem linolowym, wykazano, że aktywność awenantramidów Bc (typ C) jest od 10 do 30 razy wyższa aniżeli prostych polifenoli, jak kwas kofeinowy, ferulowy czy wanilina, ale z drugiej strony dużo niższa niż α -tokoferolu [34; 35]. Ponadto zaobserwowano, że wszystkie trzy awenantramidy *in vitro* hamują proces utleniania β -karotenu, a stopień inhibicji tego procesu zależy od stężenia awenantramidów. Porównanie stężeń, które powodowały 50% zahamowania oksydacji β -karotenu, wykazało, że najwyższą skutecznością odznaczają się w kolejności awenantramidy Bc (C), a następnie Bf (B) i Bp (A) [18]. Awenantramidy wywierają wpływ przeciwutleniający poprzez działanie głównie jako donor atomu wodoru, tym samym hamując inicjację łańcucha reakcji wolnorodnikowych. Dodatkowo awenantramidy służą jako chelatory jonów metali. Ich potencjał jako antyutleniacza jest uzależniony od liczby i położenia grup hydroksylowych, jak również natury podstawnika w strukturze pierścienia aromatycznego. Stwierdzono nasilenie działania antyoksydacyjnego awenantramidów poprzez synergistyczne współdziałanie z α -tokoferolem, kwasem askorbinowym i β -karotenem [36].

Awenantramidy wyizolowane z ziaren owsa najczęściej są pochodnymi omówionych już wcześniej polifenoli, takich jak kwas antranilowy, 5-hydroksyantranilowy, 5-hydroxy-4-metoksy-antranilowy, *p*-kumarowy, kofeinowy, ferulowy oraz 4-hydroksyantranilowy. Aktywność przeciwutleniająca wymienionych awenantramidów względem związków tłuszczowych w owsie wiązana jest ze świeżym sma-

kiem produktów tego zboża (związkom tym przypisuje się właściwość przeciwdziałania procesowi jęlczenia) [36].

Awenantramidy zawarte są w całej objętości ziarna, zarówno w ich centralnej części, jak i w warstwach zewnętrznych (w otrębach i warstwach podosłonkowych ziaren). Wykazano, że obecność awenantramidów nie ogranicza się tylko do ziaren owsa, ale związki te są spotykane również w pozostałych tkankach tej rośliny [37; 38].

5.1. Znaczenie i wpływ awenantramidów na organizm człowieka

Panuje przekonanie, że przeciwutleniające drobnocząsteczkowe odgrywają ważną rolę w zapobieganiu lub łagodzeniu chronicznych chorób ludzi. Zapobiegawcze działanie tych związków polega na obniżaniu oksydacyjnych uszkodzeń struktur komórkowych i tkankowych spowodowanych obecnością reaktywnych form tlenu. Istnieją dowody, że regularna konsumpcja pożywienia zawierającego produkty powstałe z ziaren owsa jest wyjątkowo korzystna dla zdrowia człowieka.

Badania dostarczają przekonujących argumentów, że awenantramidy owsa obniżają m.in. zdolność komórek krwi do przywierania do ścian tętnic oraz stężenie cholesterolu krwi [40]. Stwierdzono, że związki te przy współudziale β -glukanu wykazują aktywność przeciwmiażdżycową (antyaterogeniczną) poprzez ograniczanie zdolności przylegania monocytów do komórek monowarstwy śródbłonna aorty, hamowanie wytwarzania molekuł odpowiedzialnych za ich przyleganie, jak również ograniczają produkcję prozapalnych cytokin i chemokin, jednocześnie wzmagając relaksację ścian tętnic. Awenantramidy nie wykazują żadnej toksyczności względem komórek monowarstwy śródbłonna aorty oraz znacząco zmniejszają interakcję pomiędzy monocytami a interleukiną (IL)-1. Antyoksydant ten w znaczący sposób ogranicza syntezę międzykomórkowych molekuł przylegania typu 1 (ICAM-1) i molekuł przylegania komórek naczyń krwionośnych typu 1 (VCAM-1) oraz E-selektyn. Awenantramidy owsa hamują wydzielanie prozapalnych cytokin (IL-6) i chemokin (IL-8). Awenantramidy zawarte w owsie można zatem uznać za przeciwutleniające o dużym potencjale działania przeciwzapalnego, które obniżają ryzyko choroby wieńcowej [35; 40].

Chronicznie pojawiające się procesy zapalne wewnątrz ścian tętnic są częścią procesu, który prowadzi do stanu uszkodzenia tętnic, jakim jest arterioskleroza (miażdżycy). Awenantramidy owsa zmniejszają produkcję mediatorów stanów zapalnych. Dowiedziono, że różne formy awenantramidów posiadają potencjalne przeciwzapalne właściwości wynikające z hamowania produkcji czynników, które są bezpośrednio powiązane z aktywacją prozapalnych cytokin. Cytokiny są małymi białkami produkowanymi przez komórki w okresie stresu i naprawy uszkodzonych tkanek, pojawiające się na przykład w odpowiedzi na infekcję [40].

Badając działanie antyutleniające awenantramidów w organizmie zwierząt karmionych otrębami owsa, zaobserwowano również istotne zwiększenie aktywności jednego z głównych enzymów antyoksydacyjnych – dysmutazy ponadtlenkowej

(SOD-1) w mięśniach szkieletowych, wątrobie i nerkach. Awenantramidy stymulowały również aktywność peroksydazy glutationowej komórek mięśniowych serca i mięśni szkieletowych. Dane te sugerują, że spożywanie diety bogatej w awenantramidy lub suplementacja tych związków może łagodzić skutki wysokiej podaży tlenu w trakcie intensywnego wysiłku fizycznego poprzez obniżenie wytwarzania reaktywnych form tlenu w komórkach mięśni [41]. Ponadto ten rodzaj polifenoli wraz z błonnikiem owsa ma właściwości antyproliferacyjne. Fakt ten może przyczynić się do redukcji ryzyka chorób nowotworowych (przewodu pokarmowego, skóry i innych narządów) [35].

Szczegółowe badania nad funkcją i działaniem awenantramidów być może przyniosą w przyszłości odpowiedź na pytanie, w jakim stopniu potencjalne zastosowanie żywności funkcjonalnej zawierającej w swoim składzie produkty z owsa mogą przyczynić się do korzyści zdrowotnych w postaci zahamowania rozwoju arteriosklerozy (a w konsekwencji choroby wieńcowej serca czy innych chorób uwarunkowanych w swojej patogenezie oddziaływaniem reaktywnych form tlenu) [42]. Z tego względu, że wymagania glebowe owsa są niskie, czemu sprzyja silnie rozwinięty system korzeniowy (dobre wykorzystanie składników pokarmowych znajdujących się w glebie, a także możliwość uprawy na stanowiskach o silnym zakwaszeniu środowiska, dochodzącym do $\text{pH} = 4$), produkcja mało kosztownej, ale zdrowej funkcjonalnej żywności z ziaren tego zboża i ich łusek nabiera szczególnego ekonomicznego znaczenia. Owies jest odporny na choroby podstawy źdźbła, co kwalifikuje go jako roślinę dająca potencjalnie dobry plon [43].

6. Saponiny

Ziarna owsa, oprócz wysokowartościowych i odżywczych dla organizmów zwierząt związków, zawierają również substancję o działaniu antyodżywczym, czyli związki z grupy saponin, które wykazują działanie toksyczne [44].

Saponiny to nieazotowe związki organiczne, które obecne są prawie wyłącznie w świecie roślinnym. Z chemicznego punktu widzenia związki te są glikozydami mającymi charakter triterpenoidów lub steroli, które tworzą wielopierścieniowy aglikon, określane mianem sapogeniny. Natomiast komponent cukrowy nazywany glikonem występuje najczęściej w postaci łańcucha złożonego z 3-5 cząsteczek monosacharydów. Charakter trójterpenowy sapogenin określony jest najczęściej występowaniem aglikonu w postaci α -amyryny o 30 atomach węgla, natomiast sterolowy obecnością steranu o 27 atomach węgla z bocznym ugrupowaniem cyklicznym w pozycji C17. Saponiny steroidowe nazywa się saraponinami. Poszczególne rodzaje saponin – steroidowych i trójterpenowych – różnią się liczbą i położeniem grup funkcyjnych, ilością i miejscem występowania podwójnych wiązań oraz rodzajem i ilością cząsteczek cukrów. Częścią cukrową wszystkich saponin jest zazwyczaj glukoza, galaktoza, ramnoza, ksyloza, fukoza, arabinoza, rzadziej kwas galakturonowy i glukuronowy. Łańcuch cukrowy może mieć postać prostą bądź rozgałęzio-

ną, a w jednej cząsteczce saponin mogą występować dwa (bidesmozydy) lub trzy (tridesmozydy) oddzielne łańcuchy cukrowe. Saponiny o pojedynczym łańcuchu to monodesmozydy [45, 46].

Saponiny w owsie stanowią dwie duże grupy związków nazywanych awenakozydami A i B, które różnią się ilością reszt cukrowych (awenakozydy B zawierają jedną resztę glukozy więcej niż awenakozydy A) [44]. Zawartość tych związków w ziarnach owsa szacuje się na 0,2-0,5 g (łącznie awenakozydy A i B) na kilogram suchej masy ziaren, w zależności od odmiany tej rośliny [47].

6.1. Właściwości i wpływ saponin na organizm zwierząt i ludzi

Saponiny są traktowane jako związki biologicznie niekorzystne i toksyczne, gdyż mogą się one łączyć nieodwracalnie z błoną komórkową, zwiększając tym samym ich przepuszczalność. Wykazano, że saponiny zawierające w swojej strukturze jedną resztę cukrową, czyli tzw. monodesmozydy, wykazują wyższą aktywność membranolityczną aniżeli saponiny posiadające dwie reszty cukru (bidesmozydy) [45; 46].

Część saponin ma właściwości hemolityczne, wywołujące nieodwracalne uszkodzenia dwuwarstwy lipidowej błony komórkowej erytrocytów. Uszkodzające działanie saponin względem krwinek czerwonych polega na redukcji grup sulfhydrylowych hemoglobiny oraz na powstawaniu agregatów białka pasma 3, prowadząc tym samym do niekorzystnych zmian w lokalizacji białek cytoszkieletu i powstania miejsc w błonie komórkowej o obniżonej odporności osmotycznej. Zdolność saponin do hemolizy jest wykorzystywana do wyznaczenia tzw. wskaźnika hemolitycznego, tj. najwyższego rozcieńczenia danej saponiny, przy którym następuje jeszcze całkowita hemoliza określonej ilości krwinek czerwonych u ludzi i zwierząt [48].

Badania na zwierzętach wykazały, że saponiny ziaren owsa wprowadzane w wysokich dawkach do organizmu drogą pokarmową (powyżej 300 mg/kg masy ciała) powodowały szereg negatywnych objawów jak biegunka, stany niepokoju, a także zmiany patologiczne w wątrobie i nerkach, ostatecznie prowadząc nawet do śmierci. Z drugiej strony stwierdzono, że saponiny w niewielkich dawkach nie są wchłaniane w przewodzie pokarmowym ssaków, ale mogą oddziaływać na absorpcję innych bioelementów w jelicie cienkim. Pojawiły się też doniesienia, że saponiny mogą zmniejszyć stężenie cholesterolu w osoczu. Sugerowane mechanizmy działania saponin polegają na zahamowaniu procesów absorpcji cholesterolu i wchłaniania zwrotnego kwasów żółciowych. Z tego względu dieta zawierająca saponiny jest niekiedy polecana w celu zmniejszenia całkowitego stężenia cholesterolu we krwi oraz związków tłuszczowych w wątrobie. Jednakże wpływ saponin owsa na metabolizm lipidów wydaje się nie do końca poznany i mający ograniczone znaczenie [49; 50].

Wyniki niektórych badań sugerują, że saponiny obecne w owsie przyspieszają zdolność organizmu do wchłaniania jonów wapnia i krzemu, w ten sposób stymulując jego wzrost. Z drugiej jednak strony badania na zwierzętach wykazały redukcyjny wpływ niektórych rodzajów saponin na przyswajalność składników odżywczych z pożywienia, trawienie białek, przyswajalność witamin i niektórych minerałów

w jelicie. Tym samym saponiny mogą przyczyniać się do ograniczania tempa wzrostu zwierząt i powodować hipoglikemię [46].

Saponiny mogą oddziaływać na mechanizmy enzymatycznego i nieenzymatycznego transportu w obrębie błony komórkowej enterocytów jelit u ssaków. Wykazano, że saponiny znacząco zmniejszają aktywność transportu czynnego galaktozy, glukozy oraz jonów żelaza [44]. Z drugiej strony saponiny wydają się zwiększać wchłanianie bierne przetransportowanych już składników odżywczych przez błonę komórek jelita cienkiego. Zaobserwowano, że absorpcja bierna L-glukozy w jelitach szczurów uległa zwiększeniu w obecności saponin. Sugeruje się, że saponiny hamują nie tylko absorpcję czynną, ale i trawienie węglowodanów poprzez hamowanie aktywności disacharydaz i laktazy, a prawdopodobnie również amylazy. Związki toksyczne, które w fizjologicznych warunkach nie są wchłaniane, pod wpływem saponin ulegają zwiększonej absorpcji, prowadząc do pojawienia się nasilonej odpowiedzi alergicznej [51].

Zaobserwowano również, że struktura saponin owsa ma wpływ na ich fizjologiczne oddziaływanie. Saponiny zawierające kilka łańcuchów cukrowych wykazują mniejsze biologiczne działanie aniżeli saponiny z jednym łańcuchem cukrowym (monodesmozydy) [44]. Wykazano, że bisdesmozydy w porównaniu z monodesmozydami mają niższą aktywność fungistatyczną przeciw *Trichoderma viride* (pleśń zielonej) – grzybowi coraz częściej atakującemu zboża, w tym również owies. Bisdesmozydy charakteryzują się również niższą aktywnością hemolityczną niż monodesmozydy [52].

7. Kwas fitynowy

Kolejnym związkiem owsa o negatywnym oddziaływaniu na organizm człowieka i zwierząt, a jednocześnie związkiem o silnych właściwościach antyoksydacyjnych jest kwas fitynowy, czyli kwas inozytosześciofosforowy (sześćfosforan inozytoli, IP_6). Kwas ten poza ziarnami owsa został wyodrębniony również z innych roślin zbożowych i uprawnych, jak pszenica, żyto, jęczmień, proso, sorgo, ryż czy rośliny strączkowe. Kwas fitynowy jest główną mieszaniną zapasową związków fosforu w nasionach tych roślin (średnio powyżej 70% całkowitego fosforu w ziarnach występuje w postaci IP_6) [53].

Obliczono, że zawartość kwasu fitynowego w mące owsianej wynosi w przybliżeniu 7 mg/g suchej masy w zależności od odmiany tego zboża. Największą koncentrację kwasu fitynowego stwierdza się w otrębach owsianych, ok. 20 mg/g. Zauważono, że przetwarzanie mąki owsianej powoduje utratę zawartości kwasu fitynowego w ilości od 20% (np. podczas produkcji chleba) do 50% (podczas wypieku białego pieczywa, np. bułek) w stosunku do mąki technologicznie nieprzetworzonej [54].

Tabela 5 Całkowita zawartość kwasu fitynowego (IP_6) w zbożach i ich frakcjach

Rodzaj zboża	Całkowita zawartość kwasu fitynowego [mg/g]
Owies (całe ziarna)	5,6-8,7
Otręby owsa	20-21,5
Mąka owsiana	7,44
Pszenica (całe ziarna)	22
Pszenica (otręby)	25-58
Mąka z pszenicy twardej	9
Mąka z pszenicy miękkiej	3-4
Ryż (całe ziarna)	5
Otręby ryżowe	58
Mąka ryżowa	7,44
Mąka jęczmienna	6,32
Mąka żytnia	4,52

Źródło: opracowanie własne na podstawie [54].

Kwas fitynowy w trakcie takich procesów, jak przechowywanie, fermentacja, kiełkowanie nasion, przetwarzanie produktów żywnościowych i trawienie w ludzkim jelicie, jest hydrolizowany enzymatycznie przez enzym fitazę lub jest rozkładany spontanicznie na drodze chemicznej do niższych fosforanów inozytoli, takich jak pentanfosforan inozytoli (IP_5), tetrafosforan inozytoli (IP_4), trifosforan inozytoli (IP_3), jak również prawdopodobnie di- i monofosforan inozytoli. Zaobserwowano również, że kwas fitynowy owsa ma zdolność hamowania aktywności enzymów niezbędnych do trawienia, jak pepsyna, trypsyna czy amylaza [55].

7.1. Właściwości i wpływ kwasu fitynowego na organizm człowieka

Oprócz właściwości antyoksydacyjnych kwasu fitynowego, znana jest również jego zdolność do blokowania biodostępności niektórych metali, jak żelazo, miedź, cynk czy magnez. Kwas fitynowy ma silną zdolność do chelatowania wielowartościowych jonów metali, powodując powstania silnie nierozpuszczalnych soli, których metale cechują się obniżoną przyswajalnością. Z jednej strony takie pierwiastki, jak żelazo i cynk, to ważne składniki mineralne, których obecność jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmu, z drugiej jednak są to pierwiastki (szczególnie żelazo) odpowiedzialne za stymulację reakcji wolnorodnikowych. Reakcja rozkładu nadtlenku wodoru katalizowana przez jony żelazawe Fe(II) lub miedziawe Cu(II) w reakcji Fentona prowadzi do powstania silnie reaktywnej formy tlenu – rodnika hydroksylowego (OH^\cdot), który wykazuje silne działanie rakotwórcze. Poprzez wiązanie metali przejściowych kwas fitynowy ogranicza powstawanie rodnika hydroksylowego (OH^\cdot). Z tego powodu kwasowi fitynowemu przypisuje się działanie przeciwnowotworowe [53].

Wykazano, że zawartość kwasu fitynowego w ziarnach owsa jest dodatnio skorelowana z zawartością białka i β -glukanu. Zawartość kwasu fitynowego w ziarnach owsa zwiększa się również przy intensywnym nawożeniu azotem i związkami fosforu i przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej temperatury otoczenia w okresie wzrostu zbóż [56].

8. Fitoestrogeny zbóż

Fitoestrogeny to duża grupa związków pochodzenia roślinnego o budowie niesteroidowej, które wykazują powinowactwo do ludzkich receptorów estrogenów, dzięki czemu mogą skutecznie konkurować z nimi o dostęp do receptorów. Wśród fitoestrogenów wyróżniamy: izoflawony, lignany, kumestany i laktony kwasu rezorcyłowego. Związki te znajdują się głównie w zewnętrznej warstwie ziarniaków oraz w warstwie aleuronowej, co jest istotne podczas procesu przemiału ziarna na mąkę.

Zidentyfikowane zostały dwie klasy fitoestrogenów zlokalizowane w nieprzetworzonych ziarnach zbóż oraz w produktach zbożowych bogatych w błonnik. Należą do nich lignany oraz izoflawony. W okrywie owocowo-nasiennej owsa zidentyfikowano należące do izoflawonów genisteinę i daidzeinę. Obydwa związki mogą występować w formie wolnej lub glikozydowej [57; 58]. Z kolei lignany – związki będące pochodnymi fenylopropanu – występują w ziarniakach zbóż w postaci diglikozydu sekoizolarycyrezynolu (SDG) i matairezynolu (MDG), z których w wyniku hydrolizy uwalnia się sekoizolarycyrezynol (SECO) i matairezynol (MAT). Te dwa związki to podstawowe lignany zbóż, stąd też w literaturze występuje najwięcej danych dotyczących ich zawartości zarówno w ziarnie, jak i w otrębach. SECO i MAT nie wykazują aktywności estrogenowej, natomiast po demetylacji przez mikroflorę jelitową człowieka ulegają przekształceniu do enterodiolu oraz enterolaktonu [59]. Ostatnio zidentyfikowano w zbożach kolejne prekursory enterolaktonu enterodiolu: 7'-hydroksymatairezynol, pinorezynol (PINO), syringarezynol (SYR), larycyrezynol (LAR). Trzy ostatnie związki występują przede wszystkim w pełnoziarnistych produktach zbożowych [58].

Wyniki badań laboratoryjnych i klinicznych wskazały, że dieta człowieka bogata w prekursory lignanów może obniżyć ryzyko występowania chorób nowotworowych i choroby niedokrwiennej serca w wyniku ochrony LDL przed utlenianiem. Dowiedziono, że 17- β -estradiol i 2-hydroksyestron, czyli estrogeny mające grupę hydroksylową związaną z pierścieniem aromatycznym, chronią frakcje LDL przed utlenianiem, zapobiegając odkładaniu się blaszki miażdżycowej w ścianach tętnic. Również efektywniej regenerują tokoferol z rodnika tokoferoksyłowego niż kwas askorbinowy [60].

Lignany, ze względu na podobieństwo budowy strukturalnej cząsteczki do estrogenów, mogą chronić człowieka przed nowotworami estrogenozależnymi, podobnie jak tamoksifen, który jest powszechnie stosowany w leczeniu nowotworu piersi jako lek [61]. Fitoestrogeny ze względu na obecność pierścienia fenolowego wiążą re-

ceptory estrogenowe typu II [62]. Aktywność przeciwutleniająca sekoizolarycyzynolu (SECO) i matairezynolu (MAT) oceniana testem FRAP (ang. Ferric Reducing/Antioxidant Power) była wyższa niż aktywność kwasu L-askorbinowego, natomiast enterolakton i enterodiol wykazywały aktywność o wiele niższą [63].

9. Melatonina

Melatonina to syntetyzowany z tryptofanu w szyszynce hormon obecny u wszystkich kręgowców, który wraz z gruczołem stanowią nierozłączną część zegara biologicznego organizmów zwierzęcych.

Pod koniec ubiegłego wieku wykazano jej występowanie także w roślinach. Zboża stanowią zdecydowanie lepsze źródło tego związku niż warzywa i owoce, jakkolwiek najwięcej znajduje się go w roślinach leczniczych, takich jak *Tanacetum parthenium*, *Hypericum perforatum* i *Scutellaria biacalensis*, które zawierają od 2,45 do 7,11 μg melatoniny na gram wysuszonego materiału [64-66].

Zawartość melatoniny w krajowych odmianach zbóż i gryki określili Zieliński, Kozłowska i Lewczuk [67]. Najwięcej melatoniny znaleziono w ziarniakach jęczmienia, owsa i w gryce (0,2-0,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), podczas gdy wyniki dla ziarniaka pszenicy oraz żyta były 2-3-krotnie mniejsze. W okrywach owocowo-nasiennych jęczmienia i owsa zawartość melatoniny była 3-krotnie większa niż w okrywach pszenicy i żyta. Zawartość melatoniny we frakcji bielmowej wraz z zarodkiem była zróżnicowana, jednak nie zawsze dużej zawartości melatoniny w całym ziarniaku odpowiadał wysoki poziom tego związku w tej frakcji.

Melatonina wywołuje wielkie zainteresowanie ze względu na aktywność przeciwutleniającą w środowisku wodnym i lipidowym [68]. Wyniki badań *in vitro* wykazały, że charakteryzuje ją wyjątkowo duża zdolność przeciwutleniająca [69]. Stwierdzono również, że melatonina skuteczniej wymiata rodniki nadtlenkowe niż witamina E, hamuje peroksydację lipidów wywołowaną typowymi czynnikami utleniającymi oraz jest znacznie silniejszym wyłapywaczem wolnych rodników w środowisku hydrofilowym niż glutation [70]. Dodatkowo w środowisku hydrofilowym może działać synergistycznie z kwasem askorbinowym i glutationem [71], natomiast w środowisku hydrofobowym synergistycznie z α -tokoferolem [69].

10. Wpływ przetwarzania ziaren owsa na zawartość przeciwutleniaczy

Owies jest obecny na rynku w postaci różnych produktów spożywczych, których wytwarzanie związane jest z szeregiem etapów przetwórczych. Każda operacja technologiczna, zwłaszcza związana z suszeniem, powoduje zmianę charakterystyki składu i aktywności związków przeciwutleniających obecnych w owsie. Bryngelson i in. stwierdzili, że parowanie i płatkowanie obłuszczonego ziarniaka owsa

powoduje umiarkowaną utratę tokotrienoli, kwasu kofeinowego i awenantramidu Bp, podczas gdy zawartość kwasu ferulowego i waniliny wzrasta. Tokoferole i awenantramidy Bc i Bf nie były wrażliwe na parowanie [72]. Autoklawowanie całego ziarna, łącznie z łuską, spowodowało wzrost zawartości wszystkich tokoferoli i tokotrienoli z wyjątkiem β -tokotrienolu, którego poziom nie uległ zmianie. Stężenie waniliny, kwasu ferulowego i p-kumarowego również wzrosło, podczas gdy kwasu kawowego, awenantramidów zmalało, a kwas kofeinowy został całkowicie usunięty. Suszenie bębnowe parowanych i gniecionych do postaci płatków ziaren owsa dało efekt w postaci całkowitej utraty tokoferoli i tokotrienoli, jak również znacznego zmniejszenia się zawartości kwasów cytrynowych i awenantramidów. Ten sam proces zastosowany do mąki otrzymanej z ziarna poddanego autoklawowaniu dał efekt w postaci mniej spektakularnych spadków, podczas gdy poziom awenantramidów nie został znacząco naruszony. Gray i in. zauważyli, że istnieje możliwość wzbogacenia frakcji przemiałowych w przeciwutleniacze poprzez zastosowanie suchego mielenia na młynach bębnowych [73]. Frakcja otrębowa wykazała zwiększoną od 60 do 257% aktywność przeciwutleniającą w porównaniu z frakcją skrobiową w przeliczeniu na całkowitą zawartość polifenoli. Ponieważ frakcja otrębowa zawierała nadal 48% skrobi względem 60% skrobi we frakcji skrobiowej, można domniemywać, że w przy zastosowaniu kolejnych operacji oddzielania skrobi można uzyskać dalszy wzrost zawartości związków przeciwutleniających w otrębach.

11. Podsumowanie

Zboża, zaliczane do klasy roślin jednoliściennych (*Monocotyledones*), rzędu traw (*Graminales*), z jedną rodziną traw (*Graminae*), zajmują ważną pozycję wśród roślin uprawnych ze względu na dużą wydajność plonu i wartość odżywczą ich ziarniaków. W światowej produkcji zbóż dominuje pszenica, kukurydza i ryż.

Produkty zbożowe w Europie, podobnie jak w innych częściach świata, należą do podstawowych artykułów konsumpcyjnych pochodzenia roślinnego. Świadczy o tym wysokie spożycie produktów zbożowych w Europie Zachodniej, Północnej i Centralnej, wynoszące średnio 188 gramów na osobę dziennie. W Polsce średnie spożycie jest nawet większe i wynosi 210 gramów na osobę dziennie [74].

W typowym przekonaniu konsumenta głównymi źródłami związków przeciwutleniających są owoce oraz warzywa, tymczasem zboża, a zwłaszcza przetwory owsiane charakteryzują się równie wysoką zawartością zróżnicowanych związków o takim działaniu. W połączeniu z odpowiednią obróbką i wyborem najbogatszych frakcji dają wiele możliwości wzbogacania żywności w substancje o działaniu przeciwutleniającym, dlatego owies w diecie człowieka powinien zostać uznany za źródło szerokiego spektrum fitozwiązków, które w organizmie człowieka działają w różnych kombinacjach oraz synergistycznie.

Literatura

- [1] Durazzo A., Raguzzini A., Azzini E., Foddai M. S., Narducci V., Maiani G., Carcea M., *Bioactive molecules in cereal grains*, *Tecnica Molitoria* 2009, **60** (12), 130-141.
- [2] Ragae S., Abdel-Aal E., Noaman M., *Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use*, *Food Chem.* 2006, **98**, 32-38.
- [3] Szajdek A., Borowska J., *Właściwości przeciwutleniające żywności pochodzenia roślinnego, ŻYWNOŚĆ, Nauka. Technologia. Jakość* 2004, **4** (41), 5-28.
- [4] Liu L., Zubik L., Collins F.W., Marko M., Meydani M., *The antiatherogenic potential of oat phenolic compounds*, *Atherosclerosis* 2004, **175**, 39-49.
- [5] Ryan D., Kendall M., Robards K., *Bioactivity of oats as it relates to cardiovascular disease*, *Nutr. Res. Rev.* 2007, **20**, 147-162.
- [6] Suarna C., Hood R.L., Dean R.T., Stocker R., *Comparative antioxidant activity of tocotrienols and other natural lipid-soluble antioxidants in a homogeneous system, and in rat and human lipoproteins*, *Biochimica et Biophysica Acta* 1993, **1166**, 163-170.
- [7] Serbinova E., Kagan V., Han D., Packer L., *Free radical recycling and intramembrane mobility in the antioxidant properties of alpha-tocopherol and alpha-tocotrienol*, *Free Radical Biology & Medicine*, 1991, **10**, 263-275.
- [8] Barnes P.J., *Cereal tocopherols*, w: J. Holas, J. Kratochvil (eds), *Progress in Cereal Chemistry and Technology, Proc 7th World Cereal and Bread Congr.*, Elsevier, Amsterdam 1983, 1095-1100.
- [9] Peterson D.M., Qureshi A.A., *Genotype and environment effects on tocopherols of barley and oats*, *Cereal Chem.* 1993, **70**, 157-162.
- [10] Lasztity R., Berendorfer-Kraszner E., Huszar M., *On the presence and distribution of some bioactive agents in oat varieties*, w: G.E. Inglett, L. Munck eds, *Cereals for Food and Beverages. Recent Progress in Cereal Chemistry*, Academic Press, New York 1980, 429-445.
- [11] Peterson D.M., *Oat tocopherols: concentration and in oat products and distribution within the kernel*, *Cereal Chemistry* 1995, **72**, 21-24.
- [12] White D.A., Fisk I.D., Gray D.A., *Characterisation of oat (Avena sativa L.) oil bodies and intrinsically associated E-vitamins*, *Journal of Cereal Science* 2006, **43**, 244-249.
- [13] Barnes P.J., Taylor P.W., *Gamma-tocopherol in barley germ*. *Phytochemistry* 1981, **20**, 1753-1754.
- [14] Eichenberger W., Urban B., *Sterols in seeds and leaves of oats (Avena sativa L.)*, *Plant Cell Reports* 1984, **3**, 226-229.
- [15] Knights B.A., *Identification of the sterols of oat seed.*, *Phytochemistry* 1965, **4** (6), 857-862.
- [16] Knights B.A., Laurie W., *Application of combined gas-liquid chromatography-mass spectrometry to the identification of sterols in oat seed*, *Phytochemistry* 1967, **6**, s. 407-416.
- [17] Ferrazzano G.F., Amato I., Ingenito A., De Natale A., Pollio A., *Anti-cariogenic effects of polyphenols from plant stimulant beverages (cocoa, coffee, tea)*, *Fitoterapia* 2009, **80**, 255-262.
- [18] Haliwell B., *Oxidative stress, nutrition and health*, *Free Radical. Ers* 1996, **25**, 57-74.
- [19] Wołoch R., *Zdolność eliminowania wolnych rodników przez ekstrakty uzyskane z frakcji młynarskich ziarna nieoplewionych i oplewionych form jęczmienia i owsa*, *Biul. IHAR* 2003, **229**, 263-270.
- [20] Peterson D.M., *Oats antioxidants*, *J. Cer. Sci.* 2001, **2**, 115-129.
- [21] Piątkowska E., Witkiewicz R., Pisulewska E., *Właściwości antyoksydacyjne wybranych odmian owsa siewnego*, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 2010, **3** (70), 100-107.
- [22] Gibiński M., Gambuś H., Nowakowski K., *Wykorzystanie maki owsianej – produktu ubocznego przy produkcji koncentratu z owsa – w piekarstwie*, *Żywność. Nauka, Technologia, Jakość* 2010, **3** (70), 56-75.

- [23] Wolska P., Ceglińska A., Rudzińska A., *Wpływ dodatków produktów owsianych na jakość pieczywa pszennego*, Nauka Przyroda Technologie 2009, **3** (4), 10-14.
- [24] Dimberg L.H., Gissén N., Nilsson J., *Phenolic compounds in oat grains (*Avena sativa* L.) grown in conventional and organic systems*, *Ambio* 2005, **34**, 331-337.
- [25] Picarelli A., Di Tola M., Sabbatella L., Gabrielli F., Di Cello T., Anania M.C., Mastracchio A., Silano M., De Vincenzi M., *Immunologic evidence of no harmful effect of oats in celiac disease*, *Am J. Clin Nutr.* 2001, **74** (1), 137-140.
- [26] Chen Chung-Yen, Milbury P.E., Kwak Ho-Kyung, Collins F.W., Samuel P., Blumberg J.-B., *Avenanthramides and Phenolic Acids from Oats Are Bioavailable and Act Synergistically with Vitamin C to Enhance Hamster and Human LDL Resistance to Oxidation*, *J. Nutr.* 2004, **134**, 1459-1466.
- [27] Viscidi K.A., Dougherty M.P., Briggs J., Camire M.E., *Complex phenolic compounds reduce lipid oxidation in extruded oat cereals*, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 2004, **37** (7), 789-796.
- [28] Chen C.Y., Milbury P.E., Collins F.W., Blumberg J.B., *Avenanthramides are bioavailable and have antioxidant activity in humans after acute consumption of an enriched mixture from oats*, *J. Nutr.* 2007, **137** (6), 1375-1382.
- [29] Collins F.W., *Oat phenolics: avenanthramides, novel substituted N-cinnamoylanthranilate alkaloids from oat groats and hulls*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1989, **37**, 60-66.
- [30] Emmons C.L., Peterson D.M., *Antioxidant activity and phenolic contents of oat groats and hulls*, *Cereal Chemistry* 1999, **76**, 902-906.
- [31] Emmons C.L., Peterson D.M., *Antioxidant activity and phenolic content of oat as affected by cultivar and location*, *Crop Science* 2001, **41**, 1676-1681.
- [32] Ishihara A., Miyagawa H., Matsukawa T., Ueno T., Mayama S., Iwamura H., *Induction of hydroxyanthranilate hydroxycinnamoyl transferase activity by oligo-N-acetylchitoooligosaccharides in oats*, *Phytochemistry* 1998, **47**, 969-974.
- [33] Hollman P.C., *Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects*, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2001, **81**, 842-852.
- [34] Peterson D.M., Hahn M.J., Emmons C.L., *Oat avenanthramides exhibit antioxidant activities in vitro*, *Food Chemistry* 2002, **79** (4), 473-478.
- [35] Meydani M., *Potential health benefits of avenanthramides of oats*, *Nutrition Reviews* 2009, **67** (12), 731-735.
- [36] Bratt K., Sunnerheim K., Bryngelsson S., Fagerlund A., Engman L., Andersson R.E., Dimberg L.H., *Avenanthramides in Oats (*Avena sativa* L.) and Structure – Antioxidant Activity Relationships*, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, **51** (3), 594-600.
- [37] Peterson D.M., Emmons C.L., Hibbs A.H., *Phenolic antioxidants and antioxidant activity in pearling fractions of oat groats*, *J. Cereal Sci.* 2001, **33**, 97-103.
- [38] Dimberg L.H., Theander O., Lingnert H., *Avenanthramides – a group of phenolic antioxidants in oats*, *Cereal Chem.* 1992, **70**, 637-641.
- [39] Ahamed A., Tsurumi S., Amakawa T., *Triterpenoid saponins stimulate the sugar taste receptor cell through a G protein-mediated mechanism in the blowfly, *Phormia regina**, *J. Insect. Physiol.* 2002, **48** (3), 367-374.
- [40] Ji L.L., Lay D., Chung E., *Effect of avenanthramides on oxidant generation and antioxidant enzyme activity in exercised rats*, *Nutr. Res.* 2003, **23**, 1579-1590.
- [41] Liu L., Zubik L., Collins W., Marko M., Meydani M., *The antiatherogenic potential of oat phenolic compounds*, *Atherosclerosis* 2004, **175**, 39-49.
- [42] Nica L., Wiseb M.L., Peterson D.M., Meydania M., *Avenanthramide, a polyphenol from oats, inhibits vascular smooth muscle cell proliferation and enhances nitric oxide production*, *Atherosclerosis* 2006, **186** (2), 260-266.

- [43] Manns H.R., Maxwell C.D., Emery N.R.J., *Fungal response from oat (Avena sativa) plants and surface residue in relation to soil aggregation and organic carbon*, Journal of Plant Interactions 2009, **4** (3), 167-178.
- [44] Onningi B.G., Wang Q., *Influence of oat saponins on intestinal permeability in vitro and in vivo in the rat*, British Journal of Nutrition 1996, **76**, 141-151.
- [45] Osbourn A.E., *Saponins in cereals*, Phytochemistry 2003, **62** (1), 1-4.
- [46] Francis G., Kerem Z., Makkar H.P., Becker K., *The biological action of saponins in animal systems: a review*, Br J. Nutr. 2002, **88** (6), 587-605.
- [47] Onning G., *Analysis of saponins in oat kernels*, Food Chemistry 1993, **48**, 301--305.
- [48] Baumann E., Stoyaa G., Völkner A., Richtera W., Lemkea C., Linsaa W., *Hemolysis of human erythrocytes with saponin affects the membrane structure*, Acta Histochemica 2000, **102** (1), 21-35.
- [49] Lalitha T., Vishwanatha S., Venkataraman L.V., *Oral toxicity of Modhuca butyracea Macb. saponins to albino rats*, Indian Journal of Experimental Biology 1990, **28**, 642-641.
- [50] Onning G., Asp N.-G., *Effect of oat saponins on plasma and liver lipids in gerbils and rats*, British Journal of Nutrition 1995, **73**, 275-286.
- [51] Atkinson H.A., Grogoriadou F., Miller K., *Enhancement of oral sensitisation to food allergens by the bioactive plant constituent Gypsophila saponin in the brown Norway rat*, w: *Biochemical Biomarkers in Environmental Toxicology, Abstract Booklet*, University of Cambridge, Cambridge 1994.
- [52] Oleszek W., Płoszyński M., Price K.R., Fenwick G.R., *Zahnic acid tridesmoside and other dominant saponins from alfalfa (Medicago sativa L.) aerial parts*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 1992, **40**, 191-196.
- [53] Graf E., Eaton J.W., *Antioxidant functions of phytic acid*, Free Rad. Biol. and Med. 1990, **8** (1), 61-69.
- [54] García-Esteva R.M., Guerra-Hernández E., García B., *Phytic acid content in milled cereal products and breads*, Food Research International 1999, **32** (3), 217-221.
- [55] Singh M., Krikorian A.D., *Inhibition of trypsin activity in vitro by phytate*, J. Agric. Food Chem. 1982, **30** (4), 799-800.
- [56] Saastamoinen M., Plaami S., Kumpulainen J., *β -Glucan and Phytic Acid Content of Oats Cultivated in Finland*, Acta Agriculturae Scandinavica 1992, **42** (1), 6-11.
- [57] Cornwell T., Cohick W., Raskin I., *Dietary phytoestrogens and health*, Phytochemistry, 2004, **65** (8), 995-1016.
- [58] Wu X., Beecher G.R., Holden J.M., Haytowitz D.B., Gebhardt S.E., Prior R.L., *Lipophilic and hydrophilic antioxidant capacities of common foods in the United States*, J. Agric. Food Chem. 2004, **52**, 4026-4037.
- [59] Meagher L.P., Beecher G.R., *Assessment of Data on the Lignan Content of Foods*, J. Food Comp. Anal. 2000, **13** (6), 935-947.
- [60] Shwaery G.T., Vita J.A., Keaney J.F. Jr, *Antioxidant Protection of LDL by Physiological Concentrations of 17 beta-Estradiol: Requirement for Estradiol Modification*, Circulation 1997, **95** (6) **18**, 1378-1385.
- [61] Andlauer W., Martena M.J., Fürst P., *Determination of selected phytochemicals by reversed-phase high-performance liquid chromatography combined with ultraviolet and mass spectrometric detection*, J. Chrom. A 1999, **849** (2), 341-348.
- [62] Andlauer W., Stehle P., Fürst P., *Chemoprevention – a novel approach in dietetics*, Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care 1998, **1** (6), 539-547.
- [63] Niemeyer H.B., Metzler M., *Differences in the antioxidant activity of plant and mammalian lignans*, J. Food Engin., 2003, **56**, 255-256.

- [64] Hattori A., Migitaka H., Masayaki I., Itoh M., Yamamoto K., Ohtani-Kaneko R., Hara M., Suzuki T., Reiter R.J., *Identification of melatonin in plant seed its effects on plasma melatonin levels and binding to melatonin receptors in vertebrates*. *Biochem. Mol. Biol. Int.* 1995, **35**, 627-634.
- [65] Dubbels R., Reiter R.J., Klenke E., Goebel A., Schnakenberg E., Ehlers C., Schiwarz H.W., Chloot W., *Melatonin in edible plants identified by radioimmunoassay and by high performance liquid chromatography-mass spectrometry*. *J. Pineal Res.* 1995, **18**, 28-31.
- [66] Murch S.J., Simmons C.B., Saxena P.K., *Melatonin in feverfew and other medicinal plants*, *The Lancet* 1997, **350**, 1598-1599.
- [67] Zieliński H., Kozłowska H., Lewczuk B., *Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing*, *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* 2001, **2**, 159-169.
- [68] Shida C.S., Castrucci A.M.L., Lamy-Freund M.T., *High melatonin solubility in aqueous medium*, *J. Pineal Res.* 1994, **16**, 198-201.
- [69] Morreale M., Livrea M.A., *Synergistic effect of glycolic acid on the antioxidant activity of alpha-tocopherol and melatonin in lipid bilayers and in human skin homogenates*, *Biochem. Mol. Biol. Int.* 1997, **42**, 1093-1102.
- [70] Reiter R.J., Melchiori D., Sewerynek E., Poeggeler B., Barlow-Walden L., Chuang J.-I., Ortiz G.-G., Acuna-Castroviejó D., *A review of the evidence supporting melatonin's role as an antioxidant*, *J. Pineal Res.* 1995, **18**, 1-18.
- [71] Poeggeler B., Walden-Barlow L.R., Reiter R.J., Saarela S., Menendez-Pelaez A., Manchester L.C., Chen L.D., Tan D.X., *Red-light-induced suppression of melatonin synthesis is mediated by NMDA receptor activation in retinally normal and retinally degenerate rats*, *J. Neurobiol.*, 1995, **28**, 1-8.
- [72] Bryngelsson S., Dimberg L.H., Kamal-Eldin A., *Effects of commercial processing on levels of antioxidants in oats (*Avena sativa L.*)*, *J. Agric. Food Chem.* 2002, **50** (7), 1890-1896.
- [73] Gray D.A., Auerbach R.H., Hill S., Wang R., Campbell G.M., Webb C., South J.B., *Enrichment of Oat Antioxidant Activity by Dry Milling and Sieving*, *J. Cereal Sci.* 2000, **32** (1), 89-98.
- [74] EU-Air Concerted Action CT 94 2185. Nettox compilation of consumption data, report no. 4 (20-21). Published by Danish Veterinary and Food Administration, Denmark, 1998.

ANTIOXIDANT ACTIVITY SUBSTANCES PRESENT IN OATS (*AVENA SATIVA L.*)

Summary: Oat (*Avena sativa L.*) and its products are a rich source of many compounds which exert antioxidant activity. α -tocopherols, phytic acid, flavonoids are an important antioxidant group of this still underestimated cereal. Acids present the most numerous group among oat Phenolic antioxidants together with avenantramids. Mostly phenolic acids are included in external layers of oat kernel. Numerous research supply show that including oat in diet boosts antioxidizing capacity of blood plasma and tissues of animals and people. The presence of antioxidants, particularly phenolic acids, decides that food produced from oat becomes a type of functional food with high nutritious values. Antioxidants through prooxidative metals complexing activity or direct neutralization of reactive oxygen form contribute to the antioxidizing protection of organism and therefore help in the prevention of many diseases such as cardio-vascular disease or tumor.

Key words: antioxidants, oats, avenantramis, phenolic acids, reactive oxygenform.