



Селекция на содержание антиоксидантов в зерне как перспективное направление для получения продуктов здорового питания

В.И. Полонский¹, И.Г. Лоскутов^{2, 3✉}, А.В. Сумина⁴

¹ Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия

² Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов растений им. Н.И. Вавилова (ВИР), Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Хакасский государственный университет им. Н.В. Катанова, Абакан, Россия

Согласно Доктрине продовольственной безопасности Российской Федерации, в ближайшей перспективе предполагается расширение ассортимента продуктов здорового питания. Вследствие этого необходим поиск соответствующих пищевых источников. К веществам, способствующим профилактике ряда серьезных заболеваний человека, относятся антиоксиданты, а одним из важных параметров качества пищевых продуктов и ингредиентов выступает их антиоксидантная активность. В настоящее время суммарное содержание антиоксидантов и их антиоксидантная активность достаточно полно установлены в овощах и фруктах. При этом найдено, что по сравнению с эквивалентным количеством мягких фруктов или широко употребляемых в пищу овощей цельное зерно злаков обеспечивает более высокое количество связанных полифенолов. Последние включаются в обмен веществ в толстой кишке и могут обеспечивать тем самым положительное влияние на здоровье человека. На примере 30 различных коммерческих зерновых завтраков показано, что содержащиеся в средней порции хлопьев, приготовленных на овсяной основе, уровни полифенолов сопоставимы с таковыми, находящимися в эквивалентном количестве овощей и фруктов. Известно, что зерно овса и ячменя имеет высокую питательную ценность, содержит ненасыщенные жирные кислоты, основные минеральные элементы, белки и бета-глюканы (самые высокие уровни среди зерновых злаков), а также характеризуется наличием разнообразных химических веществ с антиоксидантными свойствами. В последние годы в некоторых западных странах начаты работы по изучению содержания антиоксидантов в зерне различных культурных злаков. В России лишь небольшое количество работ посвящено исследованию этих важных химических соединений в зерне овса и ячменя. Следует отметить, что, хотя зерновые культуры считаются одним из основных компонентов питания человека, исследований в области определения их антиоксидантной активности проведено недостаточно. С целью привлечения внимания российских растениеводов, селекционеров, физиологов растений, генетиков и биотехнологов к указанной проблеме читателю предлагается обзор современной литературы.

Ключевые слова: пшеница; ячмень; овес; кукуруза; антиоксиданты; флавонOIDы; фенольные кислоты; липопротеиды; зерновка; генотип; внешняя среда; селекция; переработка.

Breeding for antioxidant content in grain as a promising trend in obtaining healthy food products

V.I. Polonskiy¹, I.G. Loskutov^{2, 3✉}, A.V. Sumina⁴

¹ Krasnoyarsk State Agrarian University, Krasnoyarsk, Russia

² N.I. Vavilov All-Russian Institute of Plant Genetic Resources (VIR), St. Petersburg, Russia

³ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

⁴ Katanov Khakass State University, Abakan, Russia

According to the Food Security Doctrine of the Russian Federation, there are plans for the nearest future to expand the assortment of healthy food products for the country's population, so a search for relevant food sources is needed. The substances that may aid to prevent a number of serious human diseases include antioxidants, while one of the important quality parameters in food products and their ingredients is their antioxidant activity. Today, the aggregate content of antioxidants and their antioxidant activity have been identified with sufficient accuracy for vegetables and fruits. At the same time, the whole cereal grain has been found to provide higher quantities of bound polyphenols than the equivalent portion of soft fruits or widely consumed vegetables. These compounds are available for metabolism in the large intestine, and thus can produce a beneficial effect on human health. Additionally, a case study of 30 different breakfast cereals has shown that the levels of polyphenols in an average portion of oat-based cereals (40 g) are matchable with those of vegetables or fruits. It is widely known that oat and barley grains have high nutritional value, contain unsaturated fatty acids, basic minerals, proteins and β-glucans (the highest levels among cereal crops), and are characterized by the presence of diverse chemicals with antioxidant properties. In recent years, research efforts have been started in a number of Western countries to analyze the content of antioxidants in the grain of various cereal crops. In today's Russia, only a small number of works are dedicated to studying these important chemical compounds in oat and barley grain. It should be mentioned that, although cereal crops are recognized as one of the main components in human diet, the research conducted to determine their antioxidant activity has clearly been insufficient. In order to attract the attention of Russian plant scientists, plant breeders, plant physiologists,

geneticists and biotechnologists, a survey of modern publications on this problem is presented.

Key words: wheat; barley; oat; maize; antioxidants; flavonoids; phenolic acids; lipoproteins; kernel; genotype; environment; breeding; processing.

КАК ЦИТИРОВАТЬ ЭТУ СТАТЬЮ:

Полонский В.И., Лоскутов И.Г., Сумина А.В. Селекция на содержание антиоксидантов в зерне как перспективное направление для получения продуктов здорового питания. Вавиловский журнал генетики и селекции. 2018;22(3):343-352. DOI 10.18699/VJ18.370

HOW TO CITE THIS ARTICLE:

Polonskiy V.I., Loskutov I.G., Sumina A.V. Breeding for antioxidant content in grain as a promising trend in obtaining healthy food products. Vavilovskii Zhurnal Genetiki i Selektsiyi=Vavilov Journal of Genetics and Breeding. 2018;22(3):343-352. DOI 10.18699/VJ18.370 (in Russian)

Aнтиоксидантом называют любое вещество, задерживающее, предотвращающее или удаляющее окислительное повреждение молекулы-мишени (Halliwell, 2007), которое производят свободные радикалы, запускающие несколько цепных реакций. Антиоксиданты способствуют удалению свободных радикалов путем самоокисления, останавливая, таким образом, цепные реакции (Shebis et al., 2013). В живых клетках существуют две основные группы антиоксидантов: ферментативные и неферментативные. Группы в свою очередь состоят из нескольких подгрупп. Ферментативные антиоксиданты подразделяются на первичные и вторичные ферменты защиты. Основная защита базируется на функционировании трех важных ферментов, которые предотвращают образование свободных радикалов и их нейтрализуют: глутатионпероксидаза, супероксиддисмутаза и каталаза. Вторичная ферментативная защита включает глутатионредуктазы и глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы. Эти ферменты поддерживают первичную защиту, косвенно нейтрализуя свободные радикалы. Группа неэнзимных антиоксидантов делится на несколько подгрупп, основными из них являются: витамины (A, E, C), ферментные кофакторы (Q10), минералы (цинк и селен), пептиды (глутатион), фенольные кислоты, а также полифенолы, соединения серы, лигнин и фитиновая кислота (Fardet, 2010; Shebis et al., 2013).

Антиоксиданты представляют собой совокупность гидрофильных и гидрофобных метаболитов, участвующих в защитных и регуляторных реакциях клетки. Главная их функция в клетке заключается в обезвреживании активных форм кислорода и свободных радикалов, возникающих, как правило, при действии неблагоприятных экологических факторов. Уровень устойчивости конкретного растения к окислительному стрессу определяется содержанием и составом антиоксидантов, а также скоростью их синтеза, накопления и расходования, который контролируется генотипом (Гинс М.С., Гинс В.К., 2015). Самые сильные природные антиоксиданты – флавоноиды, более слабые – витамины Е, С и каротиноиды (Яшин и др., 2012). Наряду с флавоноидами к сильным антиоксидантам относятся фенольные кислоты – производные бензойной и коричной кислот. Суммарное содержание рассматриваемых веществ и их активность довольно полно установлены в овощах, фруктах и напитках, однако в настоящее время выполнено недостаточно исследований, посвященных определению антиоксидантной активности зерновых культур, несмотря на то, что они относятся к основным компонентам питания

(Яшин, 2008; Яшин и др., 2012). В России результаты изучения этих важных химических соединений в зерне овса и ячменя описаны лишь в небольшом количестве работ (Лоскутов, 2007; Loskutov, Rines, 2011; Лоскутов и др., 2016; Полонский и др., 2016а).

Влияние антиоксидантов на здоровье человека

В последние годы наблюдается повышенный интерес к применению антиоксидантов для профилактики заболеваний и лечения, так как развитие болезней у человека во многом связывается с окислительным стрессом (Hurtado-Fernández et al., 2010). В условиях ухудшения качества окружающей среды, потребления недостаточно разнообразной пищи, постоянного нервного напряжения организм человека может подвергаться разрушающему действию свободных радикалов, что в итоге с определенной вероятностью сопровождается развитием окислительного стресса (Федина и др., 2010). Исследования, выполненные в разных странах, подтверждают, что одной из основных причин патологических изменений в человеческом организме, приводящих к преждевременному старению и развитию многих болезней, в том числе самых опасных, таких как сердечно-сосудистые и онкологические заболевания, служит избыточное содержание в биологических жидкостях свободных кислородных радикалов. Наиболее активные свободные радикалы могут разрывать связи в молекуле ДНК, повреждать генетический аппарат клеток, регулирующий их рост, что вызывает онкологические заболевания. Липопротеиды низкой плотности после окисления часто откладывются на стенках сосудов, это сопровождается развитием атеросклероза и прогрессированием сердечно-сосудистых заболеваний. Суть известной свободно-радикальной теории старения и возникновения хронических заболеваний состоит в том, что на протяжении всей жизни происходит накопление повреждений, вызванных свободными радикалами. Все это приводит к повышенному риску возникновения болезней и инвалидности (Gupta, Prakash, 2015). От воздействия свободных радикалов здоровый организм защищает естественная антиоксидантная система, содержащая ферментные и неферментные вещества, нейтрализующие вредное влияние активных форм кислорода (Яшин, 2008).

К мощным антиоксидантам, способным нейтрализовать свободные радикалы, относится витамин Е. В настоящее время известно восемь встречающихся в природе изоформ витамина Е: α-, β-, γ- и δ-токоферолы и α-, β-, γ- и δ-токотrienолы. Вполне вероятно, что некоторые изофор-

мы витамина Е могут быть терапевтическими средствами против ряда серьезных болезней человека, кроме рака (Peh et al., 2016). Токотриенолы – формы природного витамина Е – обладают превосходными антиоксидантными, противовоспалительными, нейропротекторными свойствами, которые часто не демонстрирует токоферол (Sen et al., 2007; Peh et al., 2016). Кверцетин – один из наиболее распространенных и сильных антиоксидантов в природе. Он характеризуется множеством биологических эффектов, в том числе антитромбоцитарной активностью (Branković et al., 2015).

Другие антиоксиданты – диетические полифенолы, присутствующие в растениях, представляют собой химические соединения с широким спектром биологических функций, таких как антиоксидантная, противовоспалительная, антитромботическая, противораковая, омолаживающая. Это позволяет им проявлять хорошие защитные свойства при патологических состояниях организма, вызванных окислительным стрессом. Кроме того, диетические полифенолы выступают потенциальным профилактическим средством против ожирения (Tusakovic et al., 2015). Антиоксидантный потенциал зерновых и составляющих их фракций в значительной мере коррелирует с содержанием в них полифенолов (Fardet et al., 2008). Существует доказательство того, что увеличение потребления различных фенольных соединений, присутствующих в продуктах питания, может снизить риск нарушений здоровья благодаря их антиоксидантной активности (Finley, 2005; Shahidi, Ambigaipalan, 2015). К основным источникам пищевых полифенолов, кроме фруктов и овощей, относятся зерновые и бобовые растения (ячмень, кукуруза, орехи, овес, рис, сорго, пшеница, фасоль, бобы), масличные культуры (семена рапса и льна).

Еще одна группа антиоксидантов – фенольные кислоты (кумаровая, феруловая, кофейная и синаповая) – найдена в различных продуктах питания, в том числе в зерновых продуктах, изготовленных из риса и ячменя (Li et al., 2010). В результате анализа зерна ржи, пшеницы, ячменя, проса, риса, кукурузы, овса и сорго установлены производные как бензойной кислоты (галловая, салициловая, ванилиновая, сиреневая, протокатехиновая и гидроксибензойная), так и коричной кислоты (феруловая, кофейная, кумаровая, синаповая) (Dykes, Rooney, 2007). Феруловая кислота, как известно, – диетический антиоксидант, который может тормозить развитие онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний, диабета и болезни Альцгеймера (Zhao, Moghadasian, 2008).

В литературе указывается на то, что пищевые волокна бета-глюканы могут служить в качестве натуральных антиоксидантов. При этом одним из решающих факторов для антиоксидантной активности бета-глюканов выступает их молекулярная масса (Du, Xu, 2014).

В последнее десятилетие на первый план выходят биофлавоноиды, обладающие антиканцерогенными, антисклеротическими, противовоспалительными и антиаллергическими свойствами и по антиоксидантной активности в десятки раз превосходящие витамины Е, С и бета-каротин (Яшин, 2008).

Цельнозерновые крупы – хороший источник многих антиоксидантов: витамина Е, фолиевой кислоты, феноль-

ных соединений, каротиноидов, фитиновой кислоты, цинка, железа, селена, меди, марганца, которые имеют значительный антиоксидантный потенциал *in vitro*. Установлено, что в процессе пищеварения антиоксидантная способность зерновых увеличивается (Fardet et al., 2008). Проведенные эпидемиологические исследования показали, что продукты из цельного зерна злаков могут защитить организм от ожирения, диабета, сердечно-сосудистых и других серьезных заболеваний (Fardet, 2010). В клинических испытаниях на людях продемонстрировано, что зерно овса, содержащее уникальные химические вещества, авенантрамиды, обладает противовоспалительными и антиоксидантными свойствами, снижающими выраженность ишемической болезни сердца (Gao et al., 2015). Овес характеризуется присутствием целого ряда компонентов с повышенной антиоксидантной активностью и наличием заметного потенциала для физиологической профилактики против действия окислителя. Как известно, овес относится к безглютеновым хлебным продуктам (Hüttner, Arendt, 2010), его зерно имеет высокое содержание витамина Е и других антиоксидантных соединений, включая фенольные кислоты, авенантрамиды, низкомолекулярные бета-глюканы (Лоскутов, 2007; Sontag-Strohm et al., 2008; Loskutov, Rines, 2011; Лоскутов, Полонский, 2017; Leonova et al., 2018). Последние, как показано в экспериментах на здоровых крысах, действуют синергически с растворимыми антиоксидантами и вызывают снижение перекисного окисления липидов в плазме крови животных (Suchecka et al., 2015). Однако физиологическое значение овсяных антиоксидантов изучено еще довольно слабо (Liu, 2010).

Следовательно, антиоксиданты – важная составляющая наиболее распространенных активных ингредиентов в функциональных пищевых продуктах. Согласно ГОСТ Р 52349-2005 (2005), к последним относят специальные пищевые продукты, предназначенные для систематического употребления в составе пищевых рационов всеми возрастными группами здорового населения, обладающие научно обоснованными и подтвержденными свойствами, снижающими риск развития заболеваний, связанных с питанием, предотвращающие или восполняющие имеющийся в организме человека дефицит питательных веществ, сохраняющие и улучшающие здоровье за счет наличия в их составе функциональных пищевых ингредиентов. В настоящее время к прогрессивным направлениям в развитии производства продуктов функционального питания относится создание обогащенных продуктов на основе зерна. В силу невысокой стоимости исходного сырья такие продукты доступны широким слоям населения и способны компенсировать недостаток биологически активных веществ в рационе, повысить со-противляемость организма к неблагоприятным факторам внешней среды и, таким образом, увеличить продолжительность жизни населения (Бережная и др., 2015).

Содержание антиоксидантов в различных растениях

Суммарная концентрация антиоксидантов и их антиоксидантная активность достаточно полно установлены в овощах, фруктах и напитках (Manach et al., 2004; Dias, 2012;

Calado et al., 2015). При этом выполнено относительно малое количество исследований в области определения антиоксидантной активности зерновых культур, несмотря на то, что они считаются важными компонентами питания, включая и средиземноморскую диету (Яшин и др., 2012). Среди культурных злаков найдены межвидовые различия в общем содержании в цельных зернах антиоксидантов, в частности фенольных соединений, а также каротиноидов и токоферола. Этот эффект был продемонстрирован в результате исследования химических экстрактов, полученных из цельного зерна овса, ржи, ячменя, кукурузы, тритикале, твердой и мягкой пшеницы (Adom, Liu, 2002; Menga et al., 2010; Žilić et al., 2011). Сравнительное изучение различных антиоксидантов в цельном зерне голозерного ячменя, голозерного овса, ржи, мягкой и твердой пшеницы позволило обнаружить самое высокое содержание свободных фенолов и флавоноидов в зерне голозерного ячменя, а токоферолов, желтых пигментов и связанных фенольных соединений – в зерне голозерного овса. По снижению антиоксидантной активности указанные виды злаков распределились так: голозерный ячмень, рожь, голозерный овес, твердая и мягкая пшеница (Zielinski, Kozlowska, 2000; Ragaae et al., 2006; Zduńczyk et al., 2006; Žilić et al., 2011).

Как известно, основная часть фенольных соединений в зерне находится в связанном виде (85 % в зерне кукурузы, 76 % – пшеницы, 75 % – овса, 62 % – риса) (Adom, Liu, 2002; Liu, 2007). На примере 20 образцов голозерного и пленчатого ячменя продемонстрировано наличие в зерне нерастворимых связанных фенольных кислот (Yoshida et al., 2010). Среди фенольных соединений в зерне ряда злаков доминировала феруловая кислота, которая присутствовала практически лишь в связанном состоянии (Adom, Liu, 2002; Hosseinian, Mazza, 2009; Das, Singh, 2015). Зерновые культуры в порядке убывания антиоксидантных свойств расположились следующим образом: ячмень, рожь, овес, пшеница (Tufan et al., 2013).

Готовые к употреблению зерновые продукты сравнивали по наличию фенолов с мягкими фруктами и другими часто употребляемыми в пищу овощами и фруктами. Как показано на 18 мексиканских образцах хлеба из различных сортов ржи, антиоксидантная активность зерновых зависит от уникального профиля антицианов, фенольных и других соединений в каждом фенотипе (Zielinski et al., 2007; Lopez-Martinez et al., 2009). Кроме того, антиоксидантный потенциал зерновых обусловлен их биодоступностью и всасыванием в желудочно-кишечном тракте (Masisi, Beta, 2016).

Другие зерновые виды сельскохозяйственных культур также содержат значительные количества антиоксидантов. В цельном зерне проса идентифицировано более 50 фенольных соединений, поэтому просо может служить в качестве источника природных антиоксидантов (Chandrasekara, Shahidi, 2011; Chandrasekara et al., 2012; Shahidi, Chandrasekara, 2013; Pradeep, Sreerama, 2015). В зерне кукурузы отмечено высокое содержание феруловой кислоты, трех важных флавоноидов и найдена значительная антиоксидантная активность. Указанную сельскохозяйственную культуру можно рассматривать как потенциальный источник антиоксидантов в функциональных пищевых

продуктах (Adom, Liu, 2002; Žilić et al., 2011; Guo, Beta, 2013; Das, Singh, 2015).

У местных и селекционных сортов риса из Шри-Ланки установлено, что зерно (особенно отруби) обладает заметными антиоксидантными свойствами (Premakumara et al., 2013). В плане содержания антиоксидантных соединений гречиха – весьма ценная культура, в ее муке содержание полифенолов и токоферола, а также антиоксидантная активность гораздо более высоки, по сравнению с пшеничной мукой (Zduńczyk et al., 2006; Inglett et al., 2011; Sedej et al., 2011). Согласно результатам выполненных измерений суммарного содержания антиоксидантов в зерне разных видов (соя, ячмень, овес, пшеница, кукуруза, просо и рис), этими химическими соединениями богаче всех оказалась соя (Яшин и др., 2012).

В литературе имеются данные, свидетельствующие о том, что зерно сорго и амаранта имеет высокий уровень антиоксидантной активности и может считаться перспективным для пищевого применения (Ragaee et al., 2006; Luthoria, Liu, 2013; Chauhan et al., 2015). Следует выделить, что амарант при этом характеризуется повышенным содержанием общего пищевого волокна и у него отсутствует глютен.

В настоящее время особое внимание сосредоточено на извлечении антиоксидантных соединений (в основном полифенолов) из недорогих источников или отходов сельскохозяйственного производства, а также обобщении имеющихся данных о факторах, влияющих на их антиоксидантную активность и стабильность (Moure et al., 2001). При этом изучаются вопросы переработки зернового сырья с целью получения муки с улучшенной антиоксидантной активностью и более высоким суммарным содержанием фенольных соединений путем смешивания различных типов фракций (Aprodu, Banu, 2012). Анализируются эффекты проращивания, пропаривания и микроволновой обработки цельного зерна на его фенольный состав и антиоксидантную активность. Результаты выявили, что проростки пшеницы обладают значительной антиоксидантной емкостью (Бережная и др., 2015). Исследуется влияние физической структуры (степени измельчения) пшеничных отрубей на их антиоксидантные свойства. Показано, что уменьшение среднего размера частиц отрубей с 172 до 30 мкм сопровождается ростом их антиоксидантной способности в 1.5 раза (Rosa et al., 2013). Зерновые злаки – наиболее широко распространенные компоненты растительной пищи, поэтому понятен интерес к их антиоксидантному потенциалу (в частности, содержанию витамина Е) для обогащения пищевых продуктов.

Распределение антиоксидантов в зерновке

Химические соединения, обладающие антиоксидантной активностью, распределены в зерновке неравномерно. После разделения зерновок четырех сортов голозерного ячменя на пять частей (слоев) в них выполнены измерения общего содержания растворимых фенольных соединений и общей антиоксидантной активности. Установлено, что общее содержание растворимых фенольных соединений снижается от внешнего слоя (2.8–7.7 мкг/г) к внутренним структурам эндосперма (0.87–1.35 мкг/г) (Gong et al., 2012;

Ndolo et al., 2013). Доказано, что большинство антиоксидантов, входящих в состав цельного зерна, находится в отрубях и зародышевой части зерновки. Так, в муке, полученной из цельного зерна, в его зародышевой части и в отрубях обнаружено 83 % от общего содержания в зерне фенольных соединений, 79 % от общего содержания флавоноидов, 78 % от всего зеаксантина, 51 % от суммарного лютеина (Liu, 2007). В зерновках пяти образцов финских ячменей, выращенных в 2006–2008 гг., анализировали общее содержание фолиевой кислоты (Edelmann et al., 2012, 2013). Отмечено, что внешние и содержащие зародыш слои зерновки отличались наибольшим ее содержанием (до 1 710 нг/г).

Сравнительный анализ антиоксидантной активности экстрактов, полученных из различных продуктов переработки зерна пшеницы (мука, отруби, хлебобулочные изделия, изготовленные с добавлением отрубей и без них), показал, что массовая доля антиоксидантов возрастила в ряду: мука, хлеб без добавления отрубей, смесь муки и отрубей (в пропорции для приготовления отрубного хлеба), отрубной хлеб, отруби. Сделан вывод о том, что добавление отрубей к муке и процесс технологической обработки увеличивают антиоксидантную активность продукции. При этом эксперимент параллельно проводился на зерне двух изогенных линий, одна из которых характеризовалась наличием антоцианов в перикарпе, однако вклад антоцианов в повышение антиоксидантной активности не отмечен (Хлесткина и др., 2017).

На примере ячменя, овса, пшеницы и кукурузы было продемонстрировано, что антиоксидантная активность каротиноидов, находящихся в алейроновом слое, составила 50 % от таковой для зародышевой части (Ndolo, Beta, 2013). На различных генотипах проса найдено, что содержание и распределение фенольных соединений в структурах зерновки неодинаково (Chandrasekara, Shahidi, 2011; Chandrasekara et al., 2012). Установлено, что фенольные соединения в зерновках ржи и гречихи также сосредоточены главным образом в наружных слоях зерновок (Bondia-Pons et al., 2009; Fu-hua et al., 2013). Продемонстрировано, что в зерновках риса содержание полифенолов максимально в отрубях, а минимально – в эндосперме, промежуточное значение антиоксидантов характерно для зародыша (Shao, Bao, 2015).

На двух пленчатых сортах ячменя выполнено последовательное шелущение зерна с удалением 5 % его массы в течение каждого из восьми циклов обработки. Оказалось, что общая антиоксидантная активность максимальна в 15–25 % массовой фракции зерна (Blandino et al., 2015). Сходные результаты показаны для трех сортов пшеницы (Sovrani et al., 2012). В других работах в ходе исследования отрубей и муки обнаружено, что фракция отрубей содержит значительно более высокие концентрации указанных антиоксидантов (Liyana-Pathirana, Shahidi, 2007; Žilić et al., 2012). Для изучения локализации фенольных кислот в зерновке сорго проводили его последовательное шелущение. Во всех фракциях выявлены четыре фенольные кислоты: кофейная, кумаровая, феруловая и синаповая. При этом наблюдалась значимая корреляция между общим количеством фенольных кислот и антиоксидантов во всех фракциях (Luthria, Liu, 2013). Аналогичные результаты

получены для зерновок овса при обследовании распределения фенолов и токолов, а также антиоксидантной активности. Общее содержание фенольных соединений в зерновках значимо коррелировало с их антиоксидантной активностью (Emmons et al., 1999).

Отруби, полученные из риса, пшеницы, овса, ячменя, сорго, проса, ржи и кукурузы, включали фенольные кислоты (феруловая кислота), флавоноиды (антоцианы), витамины (каротиноиды, токолы), фолаты и другие соединения (Guo, Beta, 2013; Patel, 2015).

В порядке убывания содержания антиоксидантов пшеничные отруби расположились следующим образом: порошкообразные пшеничные отруби, пшеничные отруби с солодовым вкусом, пшеничные отруби, таблетки из отрубей, таблетки из отрубей с целлюлозой (Martínez-Tomé et al., 2004).

Таким образом, зерновые отруби, побочные продукты переработки зерна, полученные из риса, пшеницы, овса, ячменя, сорго, проса и ржи, приобрели важное значение в качестве источника обогащения продуктов питания и при создании функциональных ингредиентов с высокой питательной ценностью и полезными свойствами для укрепления здоровья (Chinma et al., 2015; Das, Singh, 2015; Patel, 2015).

Зависимость содержания антиоксидантов в зерновках от генотипа и внешней среды

На содержание антиоксидантов в зерновке оказывают влияние генотип и условия выращивания растений. В зерновках пяти сортов овса (четыре пленчатых и один голозерный), выращенных в одинаковых условиях в течение одного года, измеряли уровни антиоксидантов и определяли их состав (стерины, токолы, авенантрамиды, фолаты, фенольные кислоты). Общая концентрация токолов, фенольных кислот и авенантрамидов различалась между сортами более чем в два раза. Это указывает на возможность успешного проведения отбора овса на повышенное содержание антиоксидантов в зерне (Shewry et al., 2008). В другой работе в результате изучения антиоксидантов ячменя были выделены сорта с высокими показателями, что позволило подтвердить реальные перспективы такой селекции и для данной зерновой культуры (Andersson et al., 2008). Анализ зерна разных образцов финских ячменей, выращенных в 2006–2008 гг., показал, что общее содержание фолиевой кислоты по сортам и годам существенно изменялось и колебалось от 563 до 773 нг/г (Edelmann et al., 2013; Do et al., 2015). Ряд исследований посвящен изучению генотипического разнообразия зерновых злаков, выращиваемых в специфических условиях высокогорья. Изучение антиоксидантных свойств зерновок показало заметное межсортовое различие в уровнях фенольных соединений и флавоноидов (Zhu et al., 2015; Shah et al., 2016). В результате исследования было найдено, что содержание фенольных соединений в наружных слоях зерна и их общая антиоксидантная активность у высокогорных сортов более чем в два раза превышали таковые показатели зерна равнинного голозерного ячменя (Gong et al., 2012).

В качестве важного признака зерновки в плане анализа антиоксидантной активности можно исследовать окраску наружных пленок. Определено, что сорт ячменя с зернов-

ками фиолетового цвета содержал 11 антоцианинов, в то время как в зерновках ячменя черной и желтой окраски наблюдался только один антоцианин. Для экстракта, полученного из отрубей ячменя, имеющего зерновки фиолетовой окраски, была характерна самая высокая общая антиоксидантная активность (Lee et al., 2013). В другой работе (Gong et al., 2012) на голозерном ячмене продемонстрировано наличие более высокой антиоксидантной активности у пигментированных форм по сравнению с неокрашенными. Проведенное изучение образцов голозерного и пленчатого овса показало, что у голозерных сортов значение антиоксидантной активности было достоверно больше. При этом среди пленчатых образцов показатели были выше у темнопленчатых форм овса по сравнению с белопленчатыми (Варгач и др., 2017). Найдено, что отруби риса с красной и фиолетовой окраской характеризовались более высоким содержанием фенольных соединений, концентрацией флавоноидов и антиоксидантной активностью, чем отруби, лишенные пигментов. Указанный факт явился следствием большей концентрации проантоцианидинов и антоцианов соответственно (Min et al., 2012). В работе (Cavallero et al., 2004) исследовали влияние генотипа и места выращивания на количество токолов в пленчатом и голозерном зерне ячменя. Установлено, что пленчатый ячмень характеризовался большим накоплением указанных биоактивных гомологов. Следовательно, для повышения качества пищевых продуктов по этому признаку следует останавливать выбор на пленчатом ячмене. Анализ влияния генотипа на биосинтез фенольных кислот в зерновках овса показал значительные различия в содержании феруловой и кумаровой кислот, а также в общем уровне фенольных соединений у разных образцов (Kovačova, Malinova, 2007; Alfieri, Redaelli, 2015).

Ряд авторов пришел к выводу о большем эффекте окружающей среды, а не генотипа на антиоксидантную активность зерна. У большинства сортов овса при выращивании на глинистой почве найдено повышенное содержание альфа-токотриенолов и значение антиоксидантной активности (Broeck et al., 2016). Исследование зависимости содержания авенантрамидов и антиоксидантной активности зерна овса от генотипа и окружающей среды показало наличие влияния всех этих факторов на общее содержание антиоксидантов и антиоксидантную активность. При этом эффект окружающей среды был значительно выше, чем роль генотипа и взаимодействия этих факторов (Li et al., 2017).

Внесение азотных удобрений в почву в течение двух лет при выращивании пшеницы однозернянки сопровождалось увеличением содержания белка и фенольных соединений в зерне. Аналогичный, но менее очевидный эффект проявился в концентрации токолов в зерне (Hidalgo, Brandolini, 2017). Исследование влияния повышенных концентраций углекислого газа на уровня антиоксидантов в зерне риса показало уменьшение содержания фенольных кислот и флавоноидов, а также снижение содержания всех изомеров витамина Е в эндосперме и цельном зерне. Кроме того, при увеличении концентрации углекислого газа в воздухе снижалась антиоксидантная способность зерна риса (Goufo et al., 2014). Для того чтобы оценить влияние генотипа, места произрастания и их взаимодействия на общее содержание фенольных соединений у зерновых культур, были изучены химические экстракты целого зерна твердой и мягкой пшеницы, овса, ячменя и тритикале. Полученные результаты выявили различия среди видов злаков в концентрации указанных веществ, при этом была подтверждена ключевая роль места выращивания (Menga et al., 2010).

Известно, что неблагоприятные для роста внешние условия могут увеличивать содержание антиоксидантов в растениях. Так, окислительный стресс, обусловленный накоплением активных форм кислорода, вызывает многочисленные реакции в растительных организмах, в том числе ответы антиоксидантных систем, которые, как правило, приводят к увеличению концентрации антиоксидантов в растениях (Wang, Frei, 2011). Другие авторы проследили влияние на содержание антиоксидантов как генотипа, так и условий внешней среды. В результате было найдено, что содержание фенольных кислот и общего количества фенольных соединений в зерновке в основном зависело от условий окружающей среды, тогда как содержание желтых пигментов и уровень общей антиоксидантной способности находились под влиянием главным образом генетических факторов (Martínia et al., 2015; Mosawy, 2015). Общая антиоксидантная способность зерна ячменя и овса обусловлена также внешними факторами (погодные условия, применение удобрений) и генотипом (Полонский и др., 2016а; Mareček et al., 2017).

Селекция зерновых культур на повышенное содержание антиоксидантов в зерновке

С целью сравнения потенциала примитивных видов пшеницы и мягкой яровой пшеницы в качестве донора полезных антиоксидантных свойств оценивали содержание основных липофильных антиоксидантов – каротиноидов и токолов в зерновке (Hejtmánková et al., 2010; Lachman et al., 2013). У однозернянки были обнаружены значительные эффекты генотипа на содержание каротиноидов и токолов, отличающиеся от таковых у полбы и мягкой пшеницы. Исследованием, выполненным в работе (Shewry, Hey, 2015), установлено, что самую высокую долю токотриенолов (74 %) среди разных видов пшеницы содержали примитивные виды пшеницы. По мнению авторов, заметный разброс в содержании токоферола и токотриенолов у исследованных генотипов пшеницы предполагает в будущих селекционных программах наличие большого потенциала для развития конкретных генотипов пшеницы с существующими укреплению здоровья свойствами (Hussain et al., 2012). Однако, хотя примитивные пшеницы имеют более высокое содержание каротиноида лютеина, чем мягкая пшеница, анализ не подтверждает предположение о том, что древние пшеницы являются обычно более «здоровыми», чем современные пшеницы (Tucakovic et al., 2015).

В настоящее время в мире существует интерес к таким зерновым культурам, как сорго и просо, фенольные соединения которых имеют важные свойства, содействующие укреплению здоровья. Исследования показали, что зерно этих видов может использоваться в снижении окислительного стресса, профилактике сердечно-сосудистых болезней, обладает антидиабетическим, противовоспалитель-

тельным и антигипертензивным действием. Указанные задачи решаются с помощью традиционной селекции и технологии рекомбинантной ДНК (Taylor et al., 2014).

Генетический анализ содержания полифенолов и антиоксидантов позволил идентифицировать гены или локусы количественных признаков, которые отвечают за изменение концентрации полифенолов. Эта информация может быть полезной в работе по улучшению качества риса путем селекции. Идентификация полифенольных соединений и исследование их генетических основ у различных сортов риса обеспечивают фундамент нутрицевтических свойств целого зерна (Shao, Bao, 2015).

Сравнение почти изогенных линий ячменя, отличающихся по гену черной окраски цветковой чешуи и перикарпа (*B1p*), показало превышение антиоксидантной активности экстрактов зерна линии с черной окраской (Glagoleva et al., 2017). На основе анализа транскриптомов цветковой чешуи и перикарпа данных изогенных линий выявлены дифференциально экспрессирующиеся гены, среди которых наряду с генами, участвующими в формировании черной окраски, выделен и ген, предположительно влияющий на различия по антиоксидантной активности (Glagoleva et al., 2017). Этот ген кодирует О-метилтрансферазу кофейной кислоты, которая катализирует превращение кофейной кислоты в феруловую кислоту – мощный природный антиоксидант.

Повышение качества зерна ячменя и овса – важная задача селекции. Известные методы скрининга этих качеств зерна злаков требуют слишком много времени, относятся к сложным, разрушительным и малопригодным для процесса размножения. Поэтому весьма актуальны исследования, заключающиеся в разработке косвенных методов оценки показателей качества зерна, которые являются неразрушающими, простыми и оперативными. С этой целью изучали физические и технологические параметры зерна различных сортов и линий ярового ячменя и овса. В результате были найдены коррелятивные связи и предложены простые подходы к косвенной оценке этих культур по качеству на содержание белка (Полонский, Герасимов, 2010), концентрацию бета-глюканов (Polonskiy et al., 2016), уровень пленчатости зерна (Полонский, Сумина, 2013), пивоваренные качества зерна (Полонский, Сумина, 2012). На основании проведенного анализа образцы ячменя и овса были разделены на две контрастные группы с минимальным и максимальным значениями указанных показателей. Эти группы могут рассматриваться в качестве перспективных форм для селекции в разных направлениях (Polonskiy, Sumina, 2015).

Для прогресса в селекции зерновых культур, обладающих повышенной антиоксидантной активностью, необходим скрининг перспективных сортов и гибридов зерновых культур по содержанию антиоксидантов в зерне. Целесообразно использовать также оперативные, простые, неповреждающие и, как правило, косвенные методы оценки генотипов на уровень антиоксидантов в зерне. В этом направлении сделан ряд успешных попыток, которые описаны в литературе. Так, на ячмене продемонстрирована положительная корреляция между массой 1000 зерен и концентрацией в них токолов; содержанием пищевых волокон и уровнем фенольных соединений (Andersson

et al., 2008); показателем пленчатости зерна и суммарным уровнем в нем антиоксидантов (Полонский и др., 2016б).

Результаты изучения полученных сортов зерновых культур и успехи селекции в создании новых продуктивных и высококачественных сортов, богатых антиоксидантами, позволяют использовать их для получения целого спектра функциональных продуктов, оказывающих благоприятное влияние на организм человека и способствующих укреплению его здоровья.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования Республики Хакасия (грант № 16-44-190763), а также в рамках государственного задания ВИР № 0662-2018-0017 АААА-А16-116040710360-1.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- Бережная О.В., Дубцов Г.Г., Войно Л.И. Проростки пшеницы – ингредиент для продуктов питания. Пищевая пром-сть. 2015;5: 26-29.
Варгач Ю.И., Лоскутов И.Г., Мертвичева М.Е. Антиоксидантная активность зерновок овса в условиях ЦНЗ РФ. Материалы докладов Годичного собрания ОФР, научной конференции и школы для молодых ученых: «Экспериментальная биология растений: фундаментальные и прикладные аспекты». 18-24 сент. 2017; Крым, Судак; 124.
Гинс М.С., Гинс В.К. К вопросу об антиоксидантном метаболоме овощных культур селекции ВНИИССОК. Овощи России. 2015; 2(27):75-79.
ГОСТ Р 52349-2005. Продукты пищевые. Продукты пищевые функциональные. Термины и определения. М., 2005.
Лоскутов И.Г. Овес (*Avena L.*). Распространение, систематика, эволюция и селекционная ценность. СПб: ГНЦ РФ ВИР, 2007.
Лоскутов И.Г., Полонский В.И. Селекция на содержание β-глюканов в зерне овса как перспективное направление для получения продуктов здорового питания, сырья и фураж. С.-х. биология. 2017;52(4):646-657. DOI 10.15389/agrobiology.2017.4.646rus.
Лоскутов И.Г., Шеленга Т.В., Конарев А.В., Шаварда А.Л., Блинова Е.В., Дзюбенко Н.И. Метаболомный подход к сравнительному анализу диких и культурных видов овса (*Avena L.*). Вавиловский журнал генетики и селекции. 2016;20(5):636-642. DOI 10.18699/VJ16.185.
Полонский В.И., Герасимов С.А. Способ оценки ячменя на содержание белка в зерне. Патент на изобретение. № 2394223. Опубл. 10.07.2010.
Полонский В.И., Сумина А.В. Способ оценки качества зерна генотипов ячменя пивоваренного направления. Патент на изобретение. № 2468568. Опубл. 10.12.2012.
Полонский В.И., Сумина А.В. Способ оценки пленчатости зерна генотипов ячменя. Патент на изобретение. № 2495563. Опубл. 24.10.2013.
Полонский В.И., Сумина А.В., Павлова Е.В., Шалдаева Т.М. Варьирование суммарного содержания антиоксидантов в зерне овса и ячменя, выращенного в условиях межгорных котловин. Усп. соврем. естествознания. 2016а;8:114-119.
Полонский В.И., Сумина А.В., Шалдаева Т.М., Струпан Е.А. Оценка содержания антиоксидантов в зерне ячменя и овса на основе его физических показателей. Вестн. КрасГАУ. 2016б;8:59-64.
Федина П.А., Яшин А.Я., Черноусова Н.И. Определение антиоксидантов в продуктах растительного происхождения амперометрическим методом. Химия растит. сырья. 2010;2:91-97.
Хлесткина Е.К., Усенко Н.И., Гордеева Е.И., Стабровская О.И., Шарфунова И.Б., Отмахова Ю.С. Маркер-контролируемое по-

- лучение и производство форм пшеницы с повышенным уровнем биофлавоноидов: оценка продукции для обоснования значимости направления. Вавиловский журнал генетики и селекции. 2017;21(5):545-553. DOI 10.18699/VJ17.25-o.
- Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках. Рос. хим. журн. 2008; 52(2):130-135.
- Яшин А.Я., Яшин Я.Н., Федина П.А., Черноусова Н.И. Определение природных антиоксидантов в пищевых злаках и бобовых культурах. Аналитика. 2012;2(1):32-36.
- Adom K.K., Liu R.H. Antioxidant activity of grains. J. Agric. Food Chem. 2002;50(21):6182-6187.
- Alfieri M., Redaelli R. Oat phenolic content and total antioxidant capacity during grain development. J. Cereal Sci. 2015;65(9):39-42.
- Andersson A.A.M., Lampi A.M., Nyström L., Piironen V., Li L., Ward J.L., Gebruers K., Courtin C.M., Delcour J.A., Boros D., Fraš A., Dynkowska W., Rakszegi M., Bedő Z., Shewry P.R., Aman P. Phytochemical and dietary fiber components in barley varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. J. Agric. Food Chem. 2008;56(21):9767-9776.
- Aprodú I., Banu I. Antioxidant properties of wheat mill streams. J. Cereal Sci. 2012;56(2):189-195.
- Blandino M., Locatelli M., Sovrani V., Coissón J.D., Rolle L., Travaglia F., Giacosa S., Bordiga M., Scarpino V., Reyneri A., Arlorio M. Progressive pearlizing of barley kernel: Chemical characterization of pearlizing fractions and effect of their inclusion on the nutritional and technological properties of wheat bread. J. Agric. Food Chem. 2015; 63(25):5875-5884.
- Bondia-Pons I., Aura A.M., Vuorela S., Kolehmainen M., Mykkänen H., Poutanen K. Rye phenolics in nutrition and health. J. Cereal Sci. 2009;49(3):323-336.
- Branković G., Dragičević V., Dodig D., Zorić M., Knežević D., Žilić S., Denčić S., Šurlan G. Genotype × environment interaction for antioxidants and phytic acid contents in bread and durum wheat as influenced by climate. Chilean J. Agric. Res. 2015;75(2):139-146.
- Broeck H.C., Londono D.M., Timmer R., Smulders M.J.M., Gilissen L.J.W., Meer I.M. Profiling of nutritional and health-related compounds in oat varieties. Foods. 2016;5(2):2-11.
- Calado J.C.P., Albertão P.A., de Oliveira E.A., Letra M.H.S., Sawayá A.C.H., Marcucci M.C. Flavonoid contents and antioxidant activity in fruit, vegetables and other types of food. Agric. Sci. 2015; 6(2):426-435.
- Cavallero A., Gianinetti A., Finocchiaro F., Delogu G., Stanca A.M. Tocols in hull-less and hulled barley genotypes grown in contrasting environments. J. Cereal Sci. 2004;39(2):175-180.
- Chandrasekara A., Naczk M., Shahidi F. Effect of processing on the antioxidant activity of millet grains. Food Chem. 2012;133(1):1-9.
- Chandrasekara A., Shahidi F. Determination of antioxidant activity in free and hydrolyzed fractions of millet grains and characterization of their phenolic profiles by HPLC-DAD-ESI-MSn. J. Funct. Foods. 2011;3(3):144-158.
- Chauhan A., Saxena D.C., Singh S. Total dietary fibre and antioxidant activity of gluten free cookies made from raw and germinated amaranth (*Amaranthus* spp.) flour. LWT Food Sci. Technol. 2015; 63(2):939-945.
- Chinma C.E., Ramakrishnan Y., Ilowefah M., Hanis-Syazwani M., Muhammad K. Properties of cereal brans: A review. Cereal Chem. 2015;92(1):1-7.
- Das A.K., Singh V. Antioxidative free and bound phenolic constituents in pericarp, germ and endosperm of Indian dent (*Zea mays* var. *indentata*) and flint (*Zea mays* var. *indurata*) maize. J. Funct. Foods. 2015;13(2):363-374.
- Dias J.S. Nutritional quality and health benefits of vegetables: A review. Food Nutr. Sci. 2012;3(10):1354-1374.
- Do T.D.T., Cozzolino D., Muhlhausler B., Box A., Able A.J. Antioxidant capacity and vitamin E in barley: Effect of genotype and storage. Food Chem. 2015;187(15):65-74.
- Du B., Xu B. Oxygen radical absorbance capacity (ORAC) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) of β-glucans from different sources with various molecular weight. Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre. 2014;3(1):11-16.
- Dykes L., Rooney L.W. Phenolic compounds in cereal grains and their health benefits. Cereal Foods World. 2007;32:105-111.
- Edelmann M., Kariluoto S., Nyström L., Piironen V. Folate in oats and its milling fractions. Food Chem. 2012;135(3):1938-1947.
- Edelmann M., Kariluoto S., Nyström L., Piironen V. Folate in barley grain and fractions. J. Cereal Sci. 2013;58(1):37-44.
- Emmons C.L., Peterson D.M., Paul G.L. Antioxidant capacity of oat (*Avena sativa* L.) extracts. 2. In vitro antioxidant activity and contents of phenolic and tocol antioxidants. J. Agric. Food Chem. 1999; 47(12):4894-4898.
- Fardet A. New hypotheses for the health-protective mechanisms of whole-grain cereals: what is beyond fibre? Nutr. Res. Rev. 2010;23: 65-134.
- Fardet A., Rock E., Rémesy C. Is the in vitro antioxidant potential of whole-grain cereals and cereal products well reflected in vivo? J. Cereal Sci. 2008;48(2):258-276.
- Finley J.W. Proposed criteria for assessing the efficacy of cancer reduction by plant foods enriched in carotenoids, glucosinolates, polyphenols and selenocompounds. Ann. Bot. 2005;95:1075-1096.
- Fu-hua L., Ya Y., Xiao-lan Y., Shu-ying T., Jian M. Phenolic profiles and antioxidant activity of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Möench and *Fagopyrum tartarium* L. Gaertn) hulls, brans and flours. J. Integr. Agric. 2013;12(9):1684-1693.
- Gao C., Gao Z., Greenway F.L., Burton J.H., Johnson W.D., Keenan M.J., Enright F.M., Martin R.J., Chu Y.F., Zheng J. Oat consumption reduced intestinal fat deposition and improved health span in Caenorhabditis elegans model. Nutr. Res. 2015;35(6):834-843.
- Glagoleva A.Y., Shmakov N.V., Shoeva O.Y., Vasiliev G.V., Shatskaya N.V., Börner A., Afonnikov D.A., Khlestkina E.K. Metabolic pathways and genes identified by RNA-seq analysis of barley near-isogenic lines differing by allelic state of the *Black lemma and pericarp* (*Blp*) gene. BMC Plant Biol. 2017;7(Suppl. 1):182. DOI 10.1186/s12870-017-1124-1.
- Gong L.X., Jin C., Wu L.J., Wu X.Q., Zhang Y. Tibetan hull-less Barley (*Hordeum vulgare* L.) as a potential source of antioxidants. Cereal Chem. 2012;89(6):290-295.
- Goufo P., Pereira J., Figueiredo N., Oliveira M.B., Carranca C., Rosa E.A.S., Trindade H. Effect of elevated carbon dioxide (CO₂) on phenolic acids, flavonoids, tocopherols, tocotrienols, γ-oryzanol and antioxidant capacities of rice (*Oryza sativa* L.). J. Cereal Sci. 2014;59(1):15-24.
- Guo W., Beta T. Phenolic acid composition and antioxidant potential of insoluble and soluble dietary fibre extracts derived from select whole-grain cereals. Food Res. Int. 2013;51(2):518-525.
- Gupta C., Prakash D. Nutraceuticals for geriatrics. J. Tradit. Complement. Med. 2015;5:5-14.
- Halliwell B. Biochemistry of oxidative stress. Biochem. Soc. Trans. 2007;35(5):1147-1150.
- Hejtmánková K., Lachman J., Hejtmánková A., Pivec V., Janovská D. Tocols of selected spring wheat (*Triticum aestivum* L.), einkorn wheat (*Triticum monococcum* L.) and wild emmer (*Triticum dicoccum* Schuebl. [Schrank]) varieties. Food Chem. 2010;123(4):1267-1274.
- Hidalgo A., Brandolini A. Nitrogen fertilisation effects on technological parameters and carotenoid, tocol and phenolic acid content of einkorn (*Triticum monococcum* L. subsp. *monococcum*): A two-year evaluation. J. Cereal Sci. 2017;73:18-24.
- Hosseinian F.S., Mazza G. Triticale bran and straw: Potential new sources of phenolic acids, proanthocyanidins, and lignans. J. Funct. Foods. 2009;1(1):57-64.
- Hurtado-Fernández E., Gómez-Romero M., Carrasco-Pancorbo A., Fernández-Gutiérrez A. Application and potential of capillary electroseparation methods to determine antioxidant phenolic compounds from plant food material. J. Pharm. Biomed. Anal. 2010;53(5): 1130-1160.

- Hussain A., Larsson H., Olsson M.E., Kuktaite R., Grausgruber H., Johansson E. Is organically produced wheat a source of tocopherols and tocotrienols for health food? *Food Chem.* 2012;132(4):1789-1795.
- Hüttner E.K., Arendt E.K. Recent advances in gluten-free baking and the current status of oats. *Trends Food Sci. Technol.* 2010;21(6):303-312.
- Inglett G.E., Chen D., Berhow M., Lee S. Antioxidant activity of commercial buckwheat flours and their free and bound phenolic compositions. *Food Chem.* 2011;125(3):923-929.
- Kovačová M., Malinova E. Ferulic and coumaric acids, total phenolic compounds and their correlation in selected oat genotypes. *Czech J. Food Sci.* 2007;25(6):325-332.
- Lachman J., Hejtmánková K., Kotíková Z. Tocols and carotenoids of einkorn, emmer and spring wheat varieties: Selection for breeding and production. *J. Cereal Sci.* 2013;57(2):207-214.
- Lee C., Han D., Kim B., Baek N., Baik B.K. Antioxidant and anti-hypertensive activity of anthocyanin-rich extracts from hullless pigmented barley cultivars. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2013;48(5):984-991.
- Leonova S., Gnutikov A., Loskutov I., Blinova E., Gustafsson K.-E., Olsson O. Avenanthramide content exhibits large variability in wild and cultivated oats. *J. Agric. Food Chem.* 2018. (In press).
- Li W., Friel J., Beta T. An evaluation of the antioxidant properties and aroma quality of infant cereals. *Food Chem.* 2010;121(4):1095-1102.
- Li X.P., Li M.Y., Ling A.J., Hu X.Z., Ma Z., Liu L., Li Y.X. Effects of genotype and environment on avenanthramides and antioxidant activity of oats grown in northwestern China. *J. Cereal Sci.* 2017;73:130-137.
- Liu R.H. Whole grain phytochemicals and health. *J. Cereal Sci.* 2007;46(3):207-219.
- Liu Y. Beta-glucan effects on pasting properties and potential health benefits of flours from different oat lines. Graduate Theses and Dissertations. Paper 11303. Ames, Iowa: Iowa State University, 2010.
- Liyana-Pathirana C.M., Shahidi F. The antioxidant potential of milling fractions from breadwheat and durum. *J. Cereal Sci.* 2007;45(3):238-247.
- Lopez-Martinez L.X., Oliart-Ros R.M., Valerio-Alfaro G., Lee C.H., Parkin K.L., Garcia H.S. Antioxidant activity, phenolic compounds and anthocyanins content of eighteen strains of Mexican maize. *LWT Food Sci. Technol.* 2009;42(6):1187-1192.
- Loskutov I.G., Rines H.W. *Avena* L. Ed. C. Kole. Wild Crop Relatives: Genomic and Breeding Resources. Cereals. Heidelberg, Berlin, New York: Springer-Verlag, 2011;1:109-184. DOI 10.1007/978-3-642-14228-4_1.
- Luthria D.L., Liu K. Localization of phenolic acids and antioxidant activity in sorghum kernels. *J. Funct. Foods.* 2013;5(4):1751-1760.
- Manach C., Scalbert A., Morand C., Jimenez L. Polyphenols: Food sources and bioavailability. *Am. J. Clin. Nutr.* 2004;79(4):727-747.
- Mareček V., Mikyška A., Hampel D., Čejka P., Neuwirthová J., Malachová A., Cerkal R. ABTS and DPPH methods as a tool for studying antioxidant capacity of spring barley and malt. *J. Cereal Sci.* 2017;73(1):40-45.
- Martinez-Tomé M., Murcia M.A., Fregia N., Ruggieri S., Jiménez A.M., Roses F., Parras P. Evaluation of antioxidant capacity of cereal brans. *J. Agric. Food Chem.* 2004;52(15):4690-4699.
- Martinia D., Taddei F., Ciccoritti R., Pasquini M., Nicoletti I., Corradini D., D'Egidio M.G. Variation of total antioxidant activity and of phenolic acid, total phenolics and yellow coloured pigments in durum wheat (*Triticum turgidum* L. var. *durum*) as a function of genotype, crop year and growing area. *J. Cereal Sci.* 2015;65:175-185.
- Masisi K., Beta T., Moghadasian M.H. Antioxidant properties of diverse cereal grains: A review on in vitro and in vivo studies. *Food Chem.* 2016;196:90-97.
- Menga V., Fares C., Troccoli A., Cattivelli L., Baiano A. Effects of genotype, location and baking on the phenolic content and some antioxidant properties of cereal species. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2010;45(1):7-16.
- Min B., Gu L., McClung A.M., Bergman C.J., Chen M.H. Free and bound total phenolic concentrations, antioxidant capacities, and profiles of proanthocyanidins and anthocyanins in whole grain rice (*Oryza sativa* L.) of different bran colours. *Food Chem.* 2012;133(3):715-722.
- Mosawy S. Effect of the flavonol quercetin on human platelet function: A review. *Food Public Health.* 2015;5(1):1-9.
- Moure A., Cruz J.M., Franco D., Dominguez J.M., Sineiro J., Domínguez H., Núñez M.J., Parajó J.C. Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem.* 2001;72(2):145-171.
- Ndolo V.U., Beta T. Distribution of carotenoids in endosperm, germ, and aleurone fractions of cereal grain kernels. *Food Chem.* 2013;139(1-4):663-671.
- Ndolo V.U., Beta T., Fulcher R.G. Ferulic acid fluorescence intensity profiles and concentration measured by HPLC in pigmented and non-pigmented cereals. *Food Res. Int.* 2013;52(1):109-118.
- Patel S. Cereal bran fortified-functional foods for obesity and diabetes management: Triumphs, hurdles and possibilities. *J. Funct. Foods.* 2015;14:255-269.
- Peh H.Y., Tan W.S.D., Liao W., Wong W.S.F. Vitamin E therapy beyond cancer: Tocopherol versus tocotrienol. *Pharmacol. Ther.* 2016;162(1):152-169.
- Polonski V.I., Loskutov I.G., Sumina A.V. The Express method of oats genotypes evaluation on beta-glucan content. The 10th International Oat Conference: Innovation for Food and Health. (Abstracts of oral and poster presentation. "OATS 2016" N.I. Vavilov All-Russian Institute of Plant Genetic Resources (VIR). St-Petersburg, 2016;78.
- Polonski V.I., Sumina A.V. Nondestructive methods for evaluating quality of grain in barley and oat genotypes. Proc. 32nd Nordic Cereal Congress. Espoo, Finland. 2015;54.
- Pradeep P.M., Sreerama Y.N. Impact of processing on the phenolic profiles of small millets: Evaluation of their antioxidant and enzyme inhibitory properties associated with hyperglycemia. *Food Chem.* 2015;169(2):455-463.
- Premakumara G.A.S., Abeysekera W.K.S.M., Ratnasooriya W.D., Chandrasekaran N.V., Bentota A.P. Antioxidant, anti-amylase and anti-glycation potential of brans of some Sri Lankan traditional and improved rice (*Oryza sativa* L.) varieties. *J. Cereal Sci.* 2013;58(3):451-456.
- Ragaa S., Abdel-Aal E.S.M., Noaman M. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. *Food Chem.* 2006;98(1):32-38.
- Rosa N.N., Barron C., Gaiani C., Dufour C., Micard V. Ultra-fine grinding increases the antioxidant capacity of wheat bran. *J. Cereal Sci.* 2013;5784-5790.
- Sedej I., Sakač M., Mandić A., Mišan A., Tumbas V., Hadnadev M. Assessment of antioxidant activity and rheological properties of wheat and buckwheat milling fractions. *J. Cereal Sci.* 2011;54(3):347-353.
- Sen C.K., Khanna S., Roy S. Tocotrienols in health and disease: The other half of the natural vitamin E family. *Mol. Aspects Med.* 2007;28(5-6):692-728.
- Shah A., Masoodi F.A., Gani A., Ashwar B.A. Newly released oat varieties of himalayan region – Techno-functional, rheological, and nutraceutical properties of flour. *LWT – Food Sci. Technol.* 2016;70(7):111-118. DOI 10.1016/j.lwt.2016.02.033.
- Shahidi F., Ambigaipalan P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. *J. Funct. Foods.* 2015;18:820-897.
- Shahidi F., Chandrasekara A. Millet grain phenolics and their role in disease risk reduction and health promotion: A review. *J. Funct. Foods.* 2013;5(2):570-581. DOI 10.1016/j.jff.2013.02.004.
- Shao Y., Bao J. Polyphenols in whole rice grain: Genetic diversity and health benefits. *Food Chem.* 2015;180(8):86-97.
- Shebis Y., Iluz D., Kinol-Tahan Y., Dubinsky Z., Yehoshua Y. Natural antioxidants: function and sources. *Food Nutr. Sci.* 2013;4:643-649.
- Shewry P.R., Hey S. Do "ancient" wheat species differ from modern bread wheat in their contents of bioactive components? *J. Cereal Sci.* 2015;65:236-243. DOI 10.1016/j.jcs.2015.07.014.

- Shewry P.R., Piironen V., Lampi A.M., Nyström L., Li L., Rakszegi M., Fraš A., Boros D., Gebruers K., Courtin C.M., Delcour J.A., Andersson A.A.M., Dimberg L., Bedő Z., Ward J.L. Phytochemical and fiber components in oat varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. *J. Agric. Food Chem.* 2008;56(21):9777-9784.
- Sontag-Strohm T., Lehtinen P., Kaukovirta-Norja A. Oat products and their current status in the celiac diet. Eds. E.K. Arendt, F. Dal Bello. *Gluten-Free Cereal Products and Beverages*. Burlington, MA.: Academic Press, 2008;191-202.
- Sovrani V., Blandino M., Scarpino V., Reyneri A., Consson J.D., Travagli F., Locatelli M., Bordiga M., Montella R., Arlorio M. Bioactive compound content, antioxidant activity, deoxynivalenol and heavy metal contamination of pearled wheat fractions. *Food Chem.* 2012; 135:39-46.
- Sucheczka D., Harasym J.P., Wilczak J., Gajewska M., Oczkowski M., Gudej S., Błaszczyk K., Kamola D., Filip R., Gromadzka-Ostrowska J. Antioxidative and anti-inflammatory effects of high beta-glucan concentration purified aqueous extract from oat in experimental model of LPS-induced chronic enteritis. *J. Funct. Foods.* 2015; 14(4):244-254.
- Taylor J.R.N., Belton P.S., Beta T., Duodu K.G. Increasing the utilisation of sorghum, millets and pseudocereals: Developments in the science of their phenolic phytochemicals, biofortification and protein functionality. *J. Cereal Sci.* 2014;59(3):257-275.
- Tucakovic L., Colson N., Singh I. Relationship between common dietary polyphenols and obesity-induced inflammation. *Food Public Health.* 2015;5(3):84-91. DOI 10.5923/j.fph.20150503.04.
- Tufan A.N., Çelik S.E., Özyürek M., Güçlü K., Apak R. Direct measurement of total antioxidant capacity of cereals: QUENCHER-CUPRAC method. *Talanta.* 2013;108(4):136-142. DOI 10.1016/j.talanta.2013.02.061.
- Wang Y., Frei M. Stressed food – The impact of abiotic environmental stresses on crop quality. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2011;141:271-286. DOI 10.1016/j.agee.2011.03.017.
- Yoshida A., Sonoda K., Nogata Y., Nagamine T., Sato M., Oki T., Hashimoto S., Ohta H. Determination of free and bound phenolic acids, and evaluation of antioxidant activities and total polyphenolic contents in selected pearled barley. *Food Sci. Technol. Res.* 2010; 16(3):215-224.
- Zduńczyk Z., Flis M., Zieliński H., Wróblewska M., Antoszkiewicz Z., Juśkiewicz J. *In vitro* antioxidant activities of barley, husked oat, naked oat, triticale, and buckwheat wastes and their influence on the growth and biomarkers of antioxidant status in rats. *J. Agric. Food Chem.* 2006;54(12):4168-4175.
- Zhao Z., Moghadasian M.H. Chemistry, natural sources, dietary intake and pharmacokinetic properties of ferulic acid: A review. *Food Chem.* 2008;109(4):691-702.
- Zhu Y., Li T., Fu X., Abbasi A.M., Zheng B., Liu R.H. Phenolics content, antioxidant and antiproliferative activities of dehulled highland barley (*Hordeum vulgare* L.). *J. Funct. Foods.* 2015;19:439-450.
- Zieliński H., Ceglińska A., Michalska A. Antioxidant contents and properties as quality indices of rye cultivars. *Food Chem.* 2007; 104(3):980-988.
- Zieliński H., Kozłowska H. Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions. *J. Agric. Food Chem.* 2000;48(6):2008-2016.
- Žilić S., Šukalović V.H.T., Dodig D., Maksimović V., Maksimović M., Basić Z. Antioxidant activity of small grain cereals caused by phenolics and lipid soluble antioxidants. *J. Cereal Sci.* 2011;54(3):417-424.
- Žilić S., Serpen A., Akıllioğlu G., Janković M., Gökmən V. Distributions of phenolic compounds, yellow pigments and oxidative enzymes in wheat grains and their relation to antioxidant capacity of bran and debranned flour. *J. Cereal Sci.* 2012;56(3):652-658.