

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie (FAPPZ)



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Enzym lipoxygenáza v zrně obilnin ve vztahu k látkám
s antioxidačním potenciálem**

Bakalářská práce

Lada Hallmanová

**Kvalita potravin a zpracování zemědělských
produktů**

Ing. Luboš Paznocht, Ph.D.

© 2023 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci Enzym lipoxygenáza v zrně obilnin ve vztahu k látkám s antioxidačním potenciálem jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne _____

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala Ing. Lubošovi Paznochtovi, Ph.D. za jeho trpělivost, pečlivost, cenné rady a připomínky. Dále chci poděkovat své rodině a přátelům za podporu, při psaní této práce.

Enzym lipoxygenáza v zrnú obilnin ve vztahu k látkám s antioxidačním potenciálem

Souhrn

Obiloviny mají v lidské stravě nezastupitelnou úlohu. Jedná se o důležitý zdroj energie, vlákniny a bílkovin. Kromě poskytování základních živin (sacharidy, bílkoviny) jsou využívány také jako zdroj mikronutrientů (karotenoidy, fenolové látky, mastné kyseliny a tokoferoly), proti kterým působí enzym lipoxygenáza. Enzym lipoxygenáza je enzymatická proteinová látka, která se vyskytuje v zrnech obilnin (pšenice, ječmen, rýže a kukuřice). Svou přítomností poškozují uskladněné obilky, zhoršuje jakost zrna, která je charakteristická škrablavou, hořkou a žluklou chutí. Lipoxygenáza je spojována s tvorbou látek s antioxidačním potenciálem, jako jsou například ferulová kyselina a další z fenolických sloučenin. Během procesu klíčení dochází k aktivaci lipoxygenázy, což vede k oxidaci mastných kyselin a tvorbě volných radikálů. Tyto volné radikály následně reagují s antioxidanty přirozeně přítomnými v obilovinách, fenolickými sloučeninami, karotenoidy a tokoly. Jedním z derivátů tokoferolů je vitamin E, jehož hlavní funkcí je ochranný účinek před peroxidací membránových lipidů. Reakce volných radikálů s antioxidanty zabraňuje šíření peroxidace, tím že peroxylové radikály rychle oxidují další mastné kyseliny a snižují aktivitu lipoxygenázy. Zabráněním oxidační degradaci lipidů se omezí tvorba nežádoucích látek a prodlouží se trvanlivost potravin. Během technologického zpracování obilných produktů může být enzym lipoxygenáza aktivován a katalyzovat peroxidaci lipidů obsažených v obilovinách. To může vést k tvorbě nepříjemného zápachu, chuťovým vadám a v konečném důsledku mít i negativní dopad na kvalitu potravin. Vliv enzymu na strukturu potravin závisí na různých faktorech, jako jsou koncentrace enzymu, teplota, pH, obsah kyslíku a dalších reaktivních sloučenin. Uvedené faktory mohou ovlivnit rychlost reakce, druh a množství produktů, které jsou vytvářeny během oxidace lipidů. Obecně je lipoxygenáza považována za problematický enzym v obilných zrnech, ale může mít i pozitivní účinky, pokud jde o produkci sloučenin s antioxidačním potenciálem.

Klíčová slova:

biokatalyzátor; karotenoidy; mastné kyseliny; peroxidace; přírodní barviva; tokoly

The enzyme lipoxygenase in cereal grains in relation to substances with antioxidant potential

Summary

Cereals have a vital role in the human diet. It is an important source of energy, fibre and protein. In addition to providing essential nutrients (carbohydrates, protein), they are also used as a source of micronutrients (carotenoids, phenolic substances, fatty acids and tocopherols), which are counteracted by the enzyme lipoxygenase. The enzyme lipoxygenase is an enzymatic protein substance found in cereal grains (wheat, barley, rice and maize). Its presence damages stored grains, deteriorating the quality of the grain, which is characterised by a scratchy, bitter and rancid taste. Lipoxygenase is associated with the formation of substances with antioxidant potential, such as ferulic acid and other phenolic compounds. During the germination process, lipoxygenase is activated, leading to the oxidation of fatty acids and the formation of free radicals. These free radicals then react with antioxidants naturally present in cereals, phenolic compounds, carotenoids and tocols. One derivative of tocopherols is vitamin E, whose main function is a protective effect against membrane lipid peroxidation. The reaction of free radicals with antioxidants prevents the spread of peroxidation by peroxy radicals rapidly oxidizing other fatty acids and reducing the activity of lipoxygenase. By preventing oxidative degradation of lipids, the formation of undesirable substances is reduced and the shelf life of foods is extended. During the technological processing of cereal products, the enzyme lipoxygenase can be activated and catalyse the peroxidation of lipids contained in cereals. This can lead to the formation of unpleasant odours, taste defects and ultimately have a negative impact on food quality. The effect of the enzyme on the structure of food depends on various factors such as enzyme concentration, temperature, pH, oxygen content and other reactive compounds. These factors can affect the rate of reaction, the type and amount of products that are formed during lipid oxidation. In general, lipoxygenase is considered to be a problematic enzyme in cereal grains, but it can also have positive effects in terms of the production of compounds with antioxidant potential.

Keywords: biocatalyst; carotenoids; fatty acids; peroxidation; natural dyes; tocols

Obsah

1 CÍL PRÁCE	7
2 ÚVOD	8
3 OBILOVINY V LIDSKÉ STRAVĚ	9
4 ÚLOHA OBILOVIN A JEJICH OBSAHOVÉ LÁTKY	9
5 VOLNÉ RADIKÁLY	12
6 OXIDAČNÍ STRES	12
7 ANTIOXIDANTY	14
7.1 TOKOFEROLY A TOKOTRIENOLY	17
7.1.1 Metabolismus tokolů	18
7.1.2 Působení vitamínu E na obiloviny	19
7.2 KAROTENOIDY	20
7.2.1 Metabolismus karotenoidů.....	20
7.2.2 Působení karotenoidů v obilovinách	21
7.3 FENOLOVÉ LÁTKY A KYSELINY	22
7.3.1 Metabolismus fenolů	23
7.3.2 Působení fenolů v obilovinách.....	23
8 MASTNÉ KYSELINY	24
9 ENZYM LIPOXYGENÁZA	26
9.1 Vliv LOX na zpracování a produkty z obilovin	28
9.2 Mechanismus oxidace mastných kyselin	29
10 ZÁVĚR	31
11 LITERATURA	33
12 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	41

1 CÍL PRÁCE

Formou literární rešerše

- 1) charakterizovat úlohu obilovin v moderní lidské stravě, resp. vyzdvihnout dietární význam v zrně obsažených látek,
- 2) popsat vliv enzymu lipoxygenázy a dalších faktorů působících během potravinářského zpracování obilovin na obsažené nutričně žádoucí sloučeniny.

2 ÚVOD

Obilniny jsou jedny z nejvýznamnějších zemědělských plodin na světě, zásadně přispívají k saturaci nutričních potřeb světové populace. Nejvýznamnějším evropským zástupcem je pšenice setá (*Triticum aestivum*), je využívána pro výrobu mouky a následně chleba, těstovin, či slaného a sladkého pečiva. Plodem pšenice je obilka, která se vyznačuje výraznou rýhou uprostřed. Morfologické části obilky jsou obalové vrstvy, které obsahují vysoký podíl vlákniny (celulosa a hemicelulosa), endosperm se značným obsahem škrobu a klíček obsahující velké množství lipidů. V dnešní době šlechtitelé usilují o zvýšení obsahu nutričně významných látek tzv. fytochemikálií. Především se jedná o obnovení syntézy karotenoidů (lipofilních rostlinných barviv), které napomáhají při ochraně před oxidativním stresem, kterému může být rostlina vystavena. Obilná zrna jsou při potravinářském zpracování často vystavena vysokým teplotám a dalším faktorům, které mohou vést k oxidaci lipidů a tvorbě škodlivých sloučenin, jako jsou volné radikály.

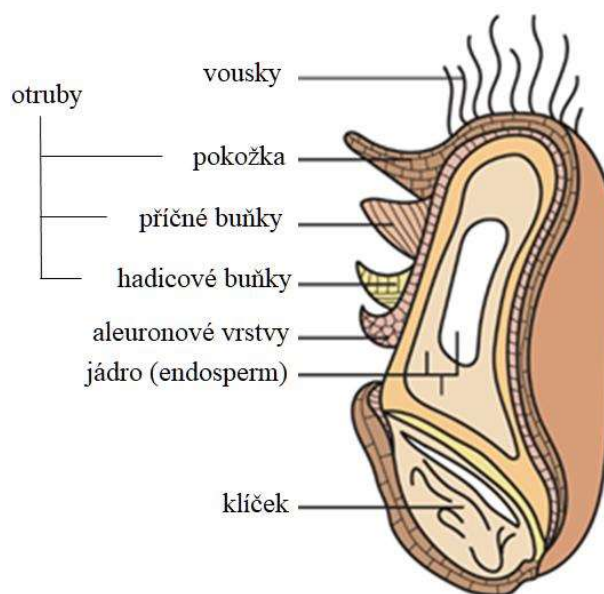
Lipoxygenáza (LOX) je enzym, který se běžně vyskytuje v obilných zrnech, jako je pšenice, ječmen a oves. Objevuje se především v aleuronové vrstvě, což je tenká vnější vrstva zrna, která obklopuje endosperm. Tato vrstva je při mletí odstraňována, což snižuje aktivitu lipoxygenázy v konečném produktu. LOX je zodpovědná za katalýzu oxidací polyneenasycených mastných kyselin, což může vést k produkci sloučenin známých jako hydroperoxydy. Antioxidační potenciál lipoxygenázy je důležitý zejména v souvislosti se zpracováním a skladováním potravin. LOX se nepřímo může podílet na produkci některých sloučenin s antioxidačním potenciálem, jako jsou tokoferoly a fenolové kyseliny. Tím, že v některých rostlinách lipoxygenázy mohou katalyzovat peroxidaci lipidů, což může vést k tvorbě malondialdehydu (MDA) jako vedlejšího produktu. MDA pak může sloužit jako substrát pro další enzymatické reakce, které mohou vést ke vzniku některých fenolových kyselin a flavonoidů s antioxidačním potenciálem. Tyto sloučeniny mají řadu zdravotních účinků, včetně snížení rizika chronických onemocnění, jako jsou kardiovaskulární choroby a nádorová onemocnění.

3 OBILOVINY V LIDSKÉ STRAVĚ

Obilniny jsou jedny z nejstarších domestikovaných plodin na světě. První záznamy se objevily ve Středním východu, před více než 10 000 lety. Existuje více než 9 000 druhů obilovin. Světově nejrozšířenějšími obilovinami jsou rýže, kukuřice a pšenice, představují přibližně 60 % získané energie z potravin pro konzumenty z celého světa, což vytváří základní potravinu pro více než 7 miliard lidí. Další druhy, jako je ječmen, žito a oves nejsou tolik rozšířené v porovnání s pěstováním pšenice je rozdíl v osevní ploše o 85 %. Celková světová produkce obilovin pro rok 2021/2022 činila 2 223 mil. t. (USDA). Osevní plochy ozimých obilnin se v ČR v posledních letech zvyšují, pro rok 2022 plochy zaujímaly 978 000 ha z orné půdy, každoročně však tato hodnota mírně kolísá. Potravinářské výrobky na bázi obilovin byly základem lidské stravy již od starověku. V současné době dietní směrnice na celém světě doporučují zahrnout celozrnné výrobky, z důvodu příznivého vlivu na lidský organismus, poskytování energie, všech makronutrientů (bílkovin, sacharidů, tuků), minerálních látek a vitaminů (ČSÚ 2022; Charmet 2011; Borneo & León 2012; Hervert 2022).

4 ÚLOHA OBILOVIN A JEJICH OBSAHOVÉ LÁTKY

Zrno obilnin (Obrázek 1) se skládá ze tří hlavních částí, a to z klíčku, který obsahuje genetický materiál a vysoký podíl živin (dusíkatých látek, lipidů a vitaminů), endospermu, který tvoří jádro zrna a obalové části neboli otruby, která chrání zrno před vyschnutím. Zrna z obilnin jsou bohatým zdrojem biologicky aktivních látek s antioxidačními vlastnostmi, které závisí na jejich chemické struktuře. Zrno obilnin a výrobky z něj obsahují celou řadu sloučenin, které se výrazně liší molekulovou hmotností. Obsah sacharidů se v obilném zrne pohybuje přibližně okolo 65-80 %, jeho obsah se liší u jednotlivých druhů. Hlavním zástupcem sacharidů jsou



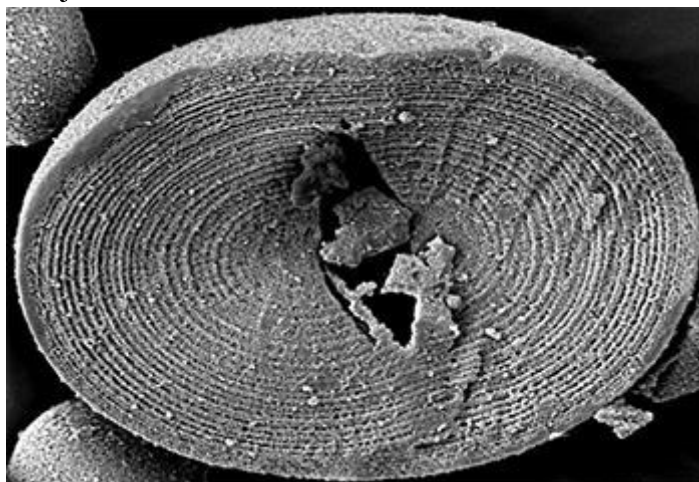
Obrázek 1 Řez obilnou (Akademie kvality 2020) upraveno

polysacharidy, jako škrob, celulóza, hemicelulóza, oligosacharidy, monosacharidy a sacharidy v komplexech s lipidy a bílkovinami (glykolipidy a glykoproteiny). Škrob se skládá ze dvou polysacharidů, a to z amylosy a amylopektinu. Molekula amylopektinu odolává lépe amylolytickým enzymům než molekula amylosy, důvodu rozvětveného řetězce, ve kterém se kromě vazeb mezi uhlíky 1,4 vyskytují i vazby 1,6. Mimo těchto polysacharidů škrobové zrno obsahuje i minerální látky (kyselinu fosforečnou) a vyšší mastné kyseliny. Bílkoviny jsou druhou nejhojněji zastoupenou živinou s průměrným obsahem 6-20 %, liší se v jednotlivých odrůdách. Dle Osbornovy metody frakcionace jsou pšeničné bílkoviny rozděleny do čtyř

skupin, albuminy (rozpuštěné ve vodě), globuliny (rozpuštěné v solných roztocích), prolaminy (rozpuštěné v 70% ethanolu), gluteliny (zčásti rozpuštěné v roztocích kyselin a zásad). Obsah lipidů je nízký (1-7 %). Lipidy jsou důležité při tvorbě těsta, během hnětení se vážou do struktury pšeničného lepku. Při dlouhodobém skladování obilovin mohou lipidy vlivem oxidace způsobit žluknutí mouky. Obiloviny jsou dobrým zdrojem vitaminů skupiny B v průměru obsahují 0,74 mg/100 g (doporučený denní příjem vit. sk. B se pohybuje okolo 0,3-2 mg; Dach 2019). Minerální látky tvoří 1 až 3 % hmotnosti zrna. Nejhojnější jsou fosfor, draslík a hořčík. Většina obilovin je, především na západní polokouli, konzumována po rozemletí. Mletí odstraňuje vnější části zrna (otruby a klíčky), které jsou bohaté na vitaminy, minerální látky, vlákninu a fytochemikálie. Konzumace celozrnných potravin zvyšuje příjem vlákniny. Vnější část zrna obilovin obsahuje více bioaktivních látek, což přispívá k celkové antioxidační kapacitě zrna. Začlenění vnějších částí zrna do obilných produktů, představuje ještě dlouhou cestu, z důvodu ustálených výrobních procesů a zvyků (Ktenioudaki et al. 2015). Obiloviny jsou využívány především v potravinářském průmyslu jako je pekárenství a škrobárenství, dále ke krmným účelům, v lihovarnictví a pivovarnictví. V posledních několika desetiletích je o celozrnné obiloviny projevován stále větší zájem, a to z důvodu jejich jedinečného obsahu biologicky aktivních sloučenin, o nichž se předpokládá, že jsou zodpovědné za některé příznivé zdravotní vlastnosti, včetně ochrany proti chronickým onemocněním a poruchám souvisejícím s výživou (Prugar et al. 2008; Hervert 2022).

Pšenice setá (*Triticum aestivum*) je jednou ze základních potravinářských komodit v Evropě. Pšeničné škrobové zrnko (Obrázek 2) dosahuje různé velikosti a tvarů.

Velká škrobová zrna obsahují vyšší podíl amylosy, tím jsou lépe degradovatelná α -amylasou a k mazovatení dochází při nižších teplotách než u zrn malých (Reaker et al. 1998; Peng et al. 1999). Největší zastoupení z minerálních látek v sušině na 100 g má fosfor (450 mg) a draslík (380 mg), dále pak síra, hořčík, vápník, sodík, železo a další minerální prvky (Prugar et al. 2008).



Obrázek 2 Průřez škrobovým zrnem (Pilling & Smith 2003)

Žito seté (*Secale cereale*) bylo nejrozšířenější plodinou do počátku 20. století. Po druhé světové válce nastal výrazný pokles z důvodu nástupu intenzivního pěstování pšenice, ječmene a kukuřice. Na území ČR je pěstována ozimá forma žita. Pentosany, s obsahem 7-9 %, mají nejdůležitější technologickou funkci z neškrobových polysacharidů v žitné mouce. Významnou složkou pentosanů je kyselina ferulová, která se podílí na příčných vazbách mezi pentosany a dalšími složkami jako jsou například bílkoviny. Tím je vytvořena pentoso-bílkovinná struktura, která mimo zbobtnalých škrobových zrn zadržuje i kypřicí plyn, umožňuje vytvoření objemu těsta a pečiva a tím do jisté míry nahrazuje funkci lepku v pšeničném těstě. Významná funkce pentosanů je u pečení, kde se vlivem zahřátí uvolní značné množství vázané vody, která je

použita pro mazovatění škrobu a bobtnání nerozpustných pentosanů. Rozpustné pentosany ovlivněním viskozity a reologických vlastností těsta zlepšují vlastnosti žitné mouky, prodlužují životnost pekárenského výrobku a mají příznivý vliv na sensorické vlastnosti kůrky (Prugar et al. 2008; Andersson et al. 2009; Kaur et al. 2021).

Oves setý (*Avena sativa*) se podobně jako pšenice a ostatní obilniny do Evropy rozšířil z oblasti Palestiny, Íránu, Sýrie a Turecka. Pro jeho dobrou snášenlivost chladného a vlhkého podnebí byl dobře pěstován v severských zemích. Byl využíván především jako krmivo pro koně (NZM s.p.o). Zrno ovsa se vyznačuje vysokým obsahem oleje bohatého na linolovou kyselinu, vysokým obsahem thiaminu a rozpustné vlákniny. Obsah vlákniny (10,5 g), která je ve vodě nerozpustná a tudíž nevstřebatelná, má příznivý vliv na střevní mikrobiotu (Janatuinen et al. 1995; Thompson 1997). Tuk nahého ovsa se z nutričního hlediska vyznačuje příznivým složením vyšších mastných kyselin, nejvíce zastoupené – kyselina palmitová, olejová a linolová. Postupně se oves rozšiřuje do lidského jídelníčku, skrze ovesné vločky přidávané do různých směsí a kaší určených k snídani, přídavek ovesných otrub a mouky do pšeničného pečiva, či přímé využití ovesné mouky pro přípravu sušenek (Prugar et al. 2008; Rafique et al. 2022).

Pohanka setá (*Fagopyrum esculentum*) je řazena do čeledi rdesnovitých a označována jako pseudoobilovina. Patří k nejmladším plodinám v Evropě, do střední Evropy, na území dnešní České republiky se dostala až ve středověku z oblasti Číny. Byla pěstována především v podhorských oblastech Čech a Moravy. Útlum přišel v 18. století, kdy se měnily stravovací návyky a ustupovalo se od kašovitých pokrmů. Pohanka má vysokou nutriční hodnotu a příznivé účinky na organismus. Potlačuje karcinogenezi tlustého střeva, snižuje hladinu cholesterolu, působí proti vysokému krevnímu tlaku a je využíván jako prebiotikum (Tomotake et al. 2002; Prestamo 2003; Aoyagi 2006). Obsažené bílkoviny mají vyvážený obsah esenciálních aminokyselin oproti běžným obilovinám, vyznačují se převážně vysokým obsahem lysinu, threoninu, tryptofanu a sirných aminokyselin. Pohanková mouka je vhodná pro osoby trpící celiakií z důvodu nízkého obsahu prolaminu. Je významným zdrojem minerálních látek, kterých obsahuje 2-2,5 %, větší část se nachází v klíčku a druhá část ve slupce (Prugar et al. 2008; Giménez-Bastida & Zieliński 2015).

Merlík chilský (quinoa) se řadí do čeledi laskavcových, pochází z Jižní Ameriky kde je nazýván jako „matka obilnin“, ovšem po kolonizaci Evropanů v Jižní Americe produkce merlíku výrazně poklesla. Znovuobjevení merlíku v Jižní Americe proběhlo v druhé polovině 20. století, kdy byla zjištěna jeho nutriční hodnota. Začal se opět pěstovat a přidávat do chlebové mouky. V České republice je pěstován přes 100 let spíše jako okrasná rostlina, v posledních letech se pěstuje i jako potravina. Škrob má méně amylosy (11-12 %), což ve spojitosti s velmi drobnými zrny omezuje přímou použitelnost mouky. Proto se přidáván jen v malém množství (do 10 %) do pekárenských výrobků. Častěji je přidáván do těstovinových výrobků. Díky příznivé skladbě bílkovin s převládajícími albuminy (19 %) a globuliny (80 %), prolaminu (0,58 %) a glutenu (0,02 %) je vhodnou potravinou pro dietu při celiakii (Petr et al. 2003; Prugar et al. 2008).

5 VOLNÉ RADIKÁLY

Volné radikály jsou chemické látky (atomy, molekuly nebo ionty), které obsahují jeden nebo více nepárových elektronů ve vnějších orbitalech. Po několik desetiletí se předpokládalo, že volné radikály způsobují výhradně škodlivé účinky. Tuto myšlenku podpořilo především zjištění, že volné radikály kyslíku ochotně reagují se všemi biologickými makromolekulami, což vyvolává jejich oxidační modifikaci a ztrátu funkce. Volné radikály hrají dvojí roli v živých systémech: jsou toxickými vedlejšími produkty aerobního metabolismu, které způsobují oxidační poškození a dysfunkci tkání a slouží jako molekulární signály aktivující žádoucí stresové reakce. Obecně je většina volných radikálů extrémně reaktivní a v důsledku toho se jedná o částice s krátkou životností. Za reaktivní formy kyslíku jsou především považovány O_3 nebo OH^\bullet , které mohou způsobit škodlivé oxidační reakce. Radikálové formy obsahující N byly také rozlišovány a nazývány jako reaktivní formy dusíku, odvozené od radikálu oxidu dusnatého. Kromě toho reaktivní formy kyslíku nebo dusíku jsou nejen druhy schopné způsobit poškození biomolekul, ale také enzymové systémy syntetizující reaktivní druhy nejenom pro chemickou obranu nebo detoxikaci, ale také pro buněčnou signalizaci a biosyntetickou reakci (Pisoschi & Pop 2015). Pro správnou fyziologickou funkci je důležitá rovnováha mezi volnými radikály a antioxidanty. Pokud jsou volné radikály zastoupeny ve větším množství, než je schopnost těla je ovládat, objevuje se stav známý jako oxidační stres, v jehož důsledku může dojít k rozvoji řady lidských onemocnění (Alkadi 2020; Meo & Venditti 2020). Volné radikály mohou vznikat vnitřní cestou v lidském organismu. V případě chronického zánětu se zvyšuje počet reaktivních forem na bázi kyslíku, dusíku nebo uhlíku, které vznikají při aktivaci fagocytů. Volné radikály vznikají snížením koncentrace antioxidantů v důsledku mutovaných antioxidantních enzymů, toxinů nebo sníženým příjmem přírodních antioxidantů (Aseervatham et al. 2013). Volné radikály způsobují poškození buněk, napadají dvojnásobné vazby mastných kyselin v membránových lipidech což vede k peroxidaci lipidů (Omidifar et al. 2021).

6 OXIDAČNÍ STRES

Oxidační stres je definován jako nerovnováha mezi oxidačními látkami a výskytem reaktivních forem kyslíku a dusíku (ROS reactive oxygen species/RNS reactive nitrogen species). Schopností organismu čelit jejich působení antioxidantními látkami a ochrannými systémy, který způsobují ROS a RNS způsobují změnu struktury lipidů, bílkovin a nukleových kyselin, což narušuje jejich funkci. Produkce ROS způsobuje změny v metabolických drahách a vede k poruchám buněčných funkcí, které v konečném důsledku přináší nekrotickou nebo apoptickou buněčnou smrt. ROS mohou ovlivňovat DNA, lipidy a proteiny a mohou snižovat antioxidantní enzymy (Omidifar et al. 2021). Oxidace lipidů má škodlivý potenciál pro buněčné membrány. Polynenasycené mastné kyseliny jsou náchylné k oxidaci například arachidonová kyselina a dokosahexaenová kyselina, jejichž oxidace vedou ke vzniku malondialdehydu a 4-hydroxynonenalu, které jsou uznávány jako markery oxidačního rozkladu lipidů. ROS poškozují nukleové kyseliny v tom smyslu, že mohou způsobit zesíťování DNA a bílkovin, přetržení řetězce a změny v purinových a pyridinových bázích, což má za následek mutace DNA (López-Alarcó & Denicola 2013). Oxidace thiolů v cytoplazmě, spolu s karbonylací má

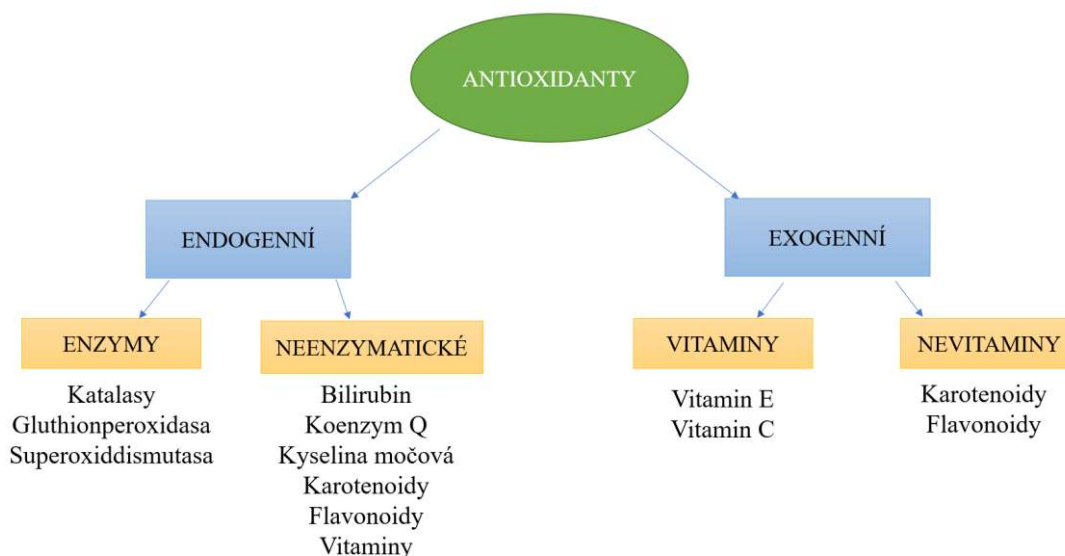
za následek, proteinové oxidační poškození, které vede ke konečným produktům glykace. Všechny aminokyseliny jsou citlivé na oxidaci: cysteinu a methioninu jsou snadno oxidovatelné, avšak mnohé z těchto oxidací jsou reverzibilní díky aktivitě disulfidreduktas, může dojít k řadě *in vivo* nevratných změn, jako je tvorba sulfátů. Aromatické aminokyseliny jsou také náchylné k oxidaci různými formami kyslíku: OH radikály iniciovanou oxidací tyrosinu vzniká dityrosin, reakce s reaktivními dusíkatými oxidačními činidly se mění v reakci s dusíkem a vzniká 3-nitrotyrosin, zatímco reakcí s HClO vzniká 3-chlorotyrosin. Mezi faktory, při nichž v potravinách vznikají oxidanty, patří skladování, tepelné zpracování, množství dostupného kyslíku, přítomnost přechodných kovů nebo oxidačních enzymů. Při zpracování potravin vzniká oxidační stres, který je způsobován faktory jako zaváděním kyslíku (hnětením, mícháním), odstraňováním přírodních antioxidantů (rafinace olejů), zvyšováním prooxidačních faktorů (expozice světlu, tepelné operace). Například tepelná oxidace lipidů, vytváří nestabilní primární oxidační produkty (tj. hydroperoxydy) prostřednictvím počátečních oxidů. Jeho závažnost je spojena s několika patologickými stavy, jako jsou kardiovaskulární onemocnění, rakovina a stárnutí. Poškození způsobené volnými radikály při oxidačním stresu bylo potvrzeno, že se podílí na patogenezi a patofyziologických problémech, jako jsou neurodegenerativní onemocnění (Parkinsonova, Alzheimerova, Huntingtonova choroba a amyotrofická laterální skleróza), emfyzém, kardiovaskulární a zánětlivá onemocnění a katarakta. Pisoschi a Pop (2015) zjistili, že oxidační stres souvisí s více než stem nemocí, buď jako příčina, nebo jako jeho následek. (Sung et al. 2013; Pisoschi & Pop 2015).

7 ANTIOXIDANTY

Antioxidanty jsou látky inhibující nebo zpomalující nežádoucí oxidační reakce, která reaguje s různými radikály. Vyskytují se v rostlinné i živočišné říši, získávají se také synteticky. Antioxidanty chrání buňky před agresivním oxidačním působením. Mezi přirozené antioxidanty se řadí především sekundární metabolity obsažené ve výších rostlinách. Většina přirozených antioxidantů jsou vitaminy, bioflavonoidy, což jsou polyfenolové antioxidanty, flavonoidy a některé kovy (selen, germanium, měď a zinek). Významným zdrojem antioxidantů v potravě jsou ovoce a zeleniny také obiloviny především ječmen, triticele, žito, oves, pšenice a proso. Odlišné chování různých antioxidačních sloučenin s ohledem na rychlost reakce a fázi zpoždění může ukázat různé antioxidační účinky fytochemikálií (Paulová et al. 2004; Elias et al. 2008; Prugar et al. 2008). Studie Jang a Van Remmen (2009) prokázala, že strava bohatá na ovoce, zeleninu, celozrnné obiloviny, luštěniny a n-3 mastné kyseliny by mohla působit preventivně před výskytem onemocnění. Antioxidanty vykazují příznivé fyziologické funkce. Účastí na metabolických procesech posilují imunitní a antioxidační systém těla, ovlivňují kardiovaskulární, trávicí, nervový a dýchací systém. Množství a aktivita antioxidantů přítomných v potravinách rostlinného původu závisí na mnoha faktorech. Záleží na přizpůsobení rostlin podmínkám životního prostředí během růstu a vývoje, a dále na technologických procesech, kterými prošly během zpracování suroviny až na výsledný produkt (Zielinski et al. 2012). Rostoucí poptávka po potravinách bohatých na antioxidanty a zvyšující se zájem o prevenci degenerativních onemocnění podpořily vývoj metod měření antioxidační kapacity (AC). Nicméně většina těchto testů používá radikály a experimentální podmínky daleko od fyziologických a je schopna odhadnout pouze jeden nebo několik antioxidačních mechanismů. Ke stanovení a měření antioxidačního potenciálu a antioxidační kapacity se běžně využívají metody DPPH (1,1-difeny-2-picrylhydrazyl), ABTS (2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid)), FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) a TBA (Thiobarbiturová kyselina), používají se k měření různých látek, jako jsou potraviny, rostliny, extrakty a léky. Nicméně každá z těchto metod má své vlastní omezení a nedostatky a může měřit jen v určitém rozsahu. K měření antioxidační aktivity u lipoxygenázy se používají metody LOX/RNO a LOX-FL, které jsou založené na sekundárních reakcích mezi izoenzymem sójové lipoxygenázy (LOX)-1 a buď 4-nitroso-N, N-dimethylanilinem nebo fluoresceinem, mohou poskytnout komplexnější hodnocení AC. Ve skutečnosti jsou schopny současně detekovat mnoho antioxidačních funkcí (vychytávání některých fyziologických radikálů, redukční a chelatační aktivitu železných iontů a inhibici prooxidačního apoenzymu) a zvýraznit synergismus mezi fytochemikáliemi. Jsou používány k rozboru antioxidačních vlastností několika přírodních rostlinných produktů: potravinářských antioxidantů, obilných a pseudocereálních zrn, produktů získaných z obilovin. Tyto metody hodnocení AC potravinových antioxidantů patří mezi testy zahrnující inhibici peroxidace mastných kyselin (Soccio et al. 2018; Apak 2019; Esfandi et al. 2019). Na základě studií o redoxních signálních drahách, o antioxidačním mechanismu, oxidačním stresu markerů a definici oxidačního stresu je působení antioxidačních systémů považováno za složitější než pouhé blokování reaktivních volných radikálů. Antioxidační systémy jsou složité sítě enzymů, molekul a metabolických drah, které spolupracují na regulaci redoxního stavu buněk. Tyto

systemy fungují jako obranný mechanismus proti oxidačnímu stresu, který může vést k poškození buněk a tkání a je spojen s řadou onemocnění. Antioxidační systémy působí několika způsoby jako například neutralizací reaktivních forem volných radikálů, regenerací oxidovaných molekul, stimulací genových expresí a reparací poškozených buněk. Antioxidační systémy jsou adaptivní a jejich funkce se může lišit v závislosti na podmínkách a kontextu. Antioxidační systémy mohou být stimulovány cvičením, dietou a léky, ale také mohou být potlačeny při některých nemocích a podmínkách, jako je například diabetes. Systematicky identifikované typy antioxidačních obranných systémů proti oxidačnímu poškození jsou ty, které zabráňují výskytu reaktivních forem kyslíku a ty, které blokují radikály, přitom vznikající. Důležitým antioxidačním uspořádáním buňky (schopnost buněk udržovat rovnováhu mezi oxidanty a antioxidanty a chránit se tak před poškozením způsobeným reaktivními kyslíkovými druhy), je odstranění poškozené biomolekuly, před změnou buněčného metabolitu jako oxidativní poškození lipidů v membránách buněk může vést k narušení permeability membrán a vlivu na metabolické procesy v buňkách. Napravení spočívá v opravě oxidativně poškozených nukleových kyselin pomocí specifických enzymů, odstraňování oxidovaných proteinů pomocí proteolytických systémů a opravě oxidovaných lipidů pomocí fosfolipáz, peroxidáz nebo acyltransferáz. Vyřazení opravných systémů z funkce vede ke stárnutí a nemocem související se změnou antioxidačního potenciálu obrany proti výskytu ROS (Finley et al. 2011). Dröge (2002) zjistil, že za fyziologických podmínek se rovnováha mezi prooxidačními a antioxidačními sloučeninami mírně upřednostňuje pro prooxidy, což způsobuje mírný oxidační stres, vyžadující zásah endogenních antioxidačních systémů organismu. Redoxní homeostázu buňky zajišťuje její komplexní endogenní antioxidační obranný systém (Obrázek 3), který zahrnuje endogenní antioxidační enzymy, jako je superoxid dismutáza, kataláz, glutathion peroxidázu a neenzymatické sloučeniny, jako jsou např. bílkoviny (ferritin, transferin, ceruloplasmin a dokonce i albumin) a nízkomolekulární zachycovače, jako je kyselina močová, koenzym Q a kyselina lipoová. Antioxidanty, jako jsou vitamin C a E, karotenoidy, fenoly (stilbeny, fenolové kyseliny, jako je benzoová a hydroxybenzoová), minerální látky, deriváty kyseliny skořicové a hydroxyskořicové, flavonoidy (flavonoly, flavany, flavanony, flavanoly, flavony), anthokyanidiny jako aglykony anthokyanů, které představují flavylium nebo 2-

fenylchromenyliový iontový skelet, který v současné době je považován za hlavní exogenní antioxidanty (Poljsak et al. 2013; Pisoschi & Pop 2015).

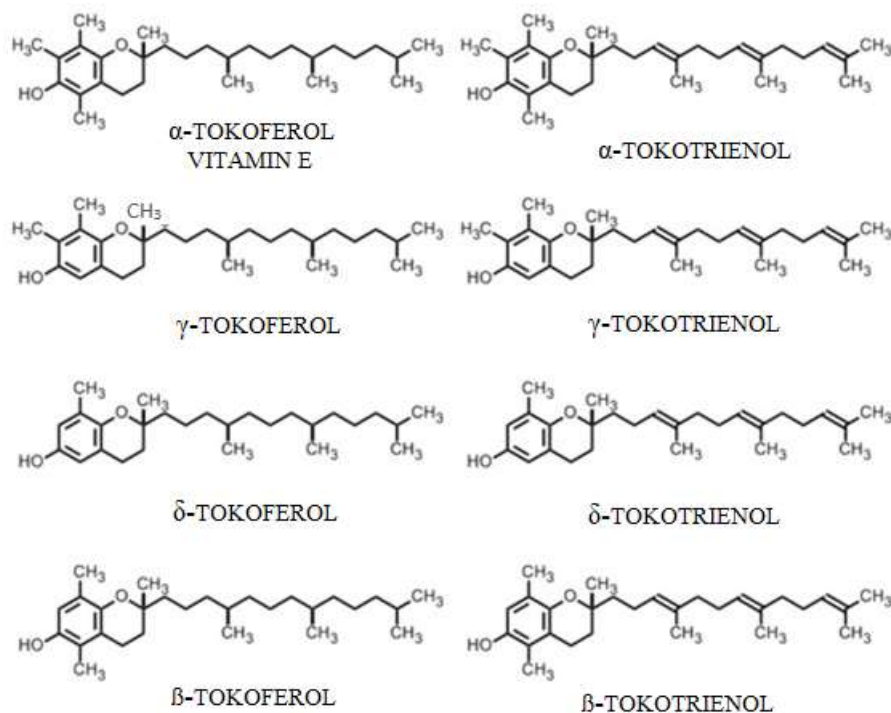


Obrázek 3 Rozdělení antioxidantů (Condello & Meschini 2021) upraveno

Antioxidační doplňky tak mohou zlepšit schopnost organismu zvládat oxidační stres, který nelze změnit zásahem endogenní antioxidační obrany. Nicméně otázka syntetických antioxidantů je předmětem sporů: existují tvrzení (Cutler 2005), že doporučené denní dávky vitamínu C a E nejsou dostatečné k potlačení oxidačního stresu. Cutler (2005) popsal „model kompenzace oxidačního stresu“, který vysvětluje, proč doplňky stravy obsahující antioxidanty mají minimální vliv na dlouhověkost. Většina lidí je schopna udržet si nastavenou hodnotu oxidačního stresu, i bez dodatečných antioxidačních doplňků, proto nedochází k dalšímu snížení oxidačního stresu. Nezdá se tedy, že by antioxidační doplňky významně snižovaly oxidační stres nebo prodlužovaly délku života (Jones 2008; Poljsak & Milisav 2012). Pisoschi a Pop (2015) učinili pokusy o klasifikaci antioxidačních systémů z hlediska reaktivity: jako tzv. „první linie obrany“ byl označen enzymatický antioxidační systém, zahrnující superoxiddismutasu, která odbourává superoxidový radikálový anion kyslíku, katalázu, která rozkládá H_2O_2 , také systém glutathionperoxidasy/glutathionreduktasy. Druhá obranná linie je reprezentována především redukovánými thioley a nízkomolekulárními antioxidanty. Ty zahrnují širokou škálu molekul, které jsou buď složkami obsaženými ve stravě, a to jak rozpustnými v tucích, tak i ve vodě (askorbát, retinoly, polyfenoly atd.), nebo metabolickými sloučeninami (ureát, askorbát a redukovaný glutathion) (Pisoschi & Pop 2015).

7.1 TOKOFEROLY A TOKOTRIENOLY

Tokoferoly a tokotrienoly, jsou běžně nazývané tokoly. Jedná se o chemické sloučeniny známé jako vitamin E. Jsou rozpustné v tucích a patří mezi antioxidanty v potravinách. Tato skupina zahrnuje osm kongenerů: čtyři tokoferoly (α -, β -, γ - a δ -tokoferoly) a čtyři tokotrieoly (α -, β -, γ - a δ -tokotrienol), (Obrázek 4), které se liší počtem bílkovinných aromatických a hydrofobních struktur, jež obsahují různý počet methylových skupin připojených ke kruhu 6-chromanolu.

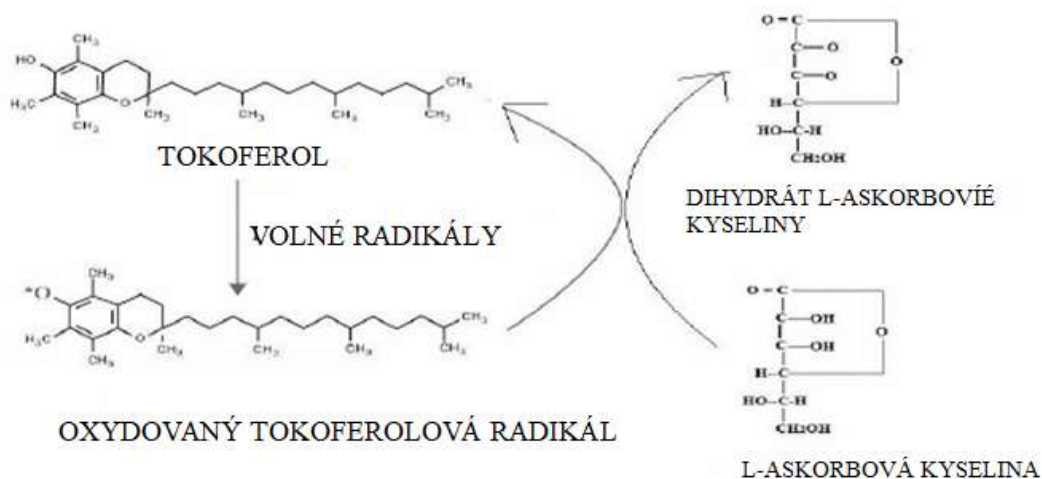


Obrázek 4 Struktury tokoferolů a tokotrieolů (Azzi 2019) upraveno

Boční řetězce tokolů se skládají ze tří isoprenoidních jednotek, a u tokoferolů jsou nasycené, zatímco tokotrienoly obsahují tři dvojně vazby. Tokoly jsou syntetizovány pouze fotosyntetizujícími rostlinami a mikroorganismy, jako jsou bakterie a houby, které jsou schopny vitamin E produkovat, proto musí být obsaženy v lidské stravě. Konkrétní produkované formy závisí na druhu rostliny a podmínkách prostředí. Proto se některé doplňky stravy s vitaminem E získávají z mikrobiálních zdrojů. Nejvýznamnějším zdrojem vitamínu E v lidské stravě jsou obiloviny, která obsahují více tokotrienolů než tokoferolů. Tento vitamin lze nalézt v rostlinných olejích (zejména v pšeničných klíčcích), ořechích (zejména mandlích), semenech (jako jsou slunečnicová semena), zelenině (jako je špenát) (Rizvi et al. 2014; Michalak 2022). Studie Zielinskiho et al. (2001), ukázala, že nejbohatšími zdroji tokolů z obilovin jsou pšenice a žito, které obsahovaly 27,81 a 27,78 $\mu\text{g}/100\text{ g}$. Oproti tomu zrna ovsa a ječmene obsahovaly výrazně méně tokolů 18,73 a 11,59 $\mu\text{g}/100\text{ g}$. Nejen obsah, ale i profily tokolů se lišily. Žito,

pšenice a ječmen byly zdroji α -tokoferolu, β -tokotrienolu a α -tokotrienolů (Bartłomiej et al. 2012).

Antioxidační vlastnosti vit. E hrají důležitou roli v boji proti různým onemocněním, jako je ateroskleróza, nádorové onemocnění, šedý zákal, Alzheimerova choroba a kardiovaskulární onemocnění. Významná je také role vit. E v ochraně před stárnutím. Díky svým lipofilním vlastnostem a afinitě k lipidům mezibuněčné hmoty se vit. E při lokální aplikaci dobře vstřebává. Důležitou vlastností vit. E, která jej činí zvláště cenným při ochraně kůže, je jeho schopnost zabudovat se do struktur buněčné membrány. Tokoferoly hrají klíčovou roli při ochraně buněčných membrán proti peroxidaci lipidů volnými radikály. Vit. E také podporuje opravu membrán tím, že zabráňuje tvorbě oxidovaných fosfolipidů. Nejaktivnější formou vitamínu E je α -tokoferol. Drotleff a Ternes (2001) předpokládají, že α -tokoferol primárně inhibuje produkci nových volných radikálů, zatímco γ -tokoferol zachycuje a neutralizuje stávající volné radikály. Vit. E se podílí na různých fyziologických a biochemických funkcích těla. Mechanismus antioxidační aktivity tokoferolů (Obrázek 5) je částečně spojen s přítomností hydroxylové skupiny v chromanolovém kruhu, která daruje vodíkový proton k redukci volných radikálů. Výsledkem antioxidační reakce je



Obrázek 5 Mechanismus antioxidační aktivity tokoferolů a askorbové kyseliny (Sarkar & Ghosh 2016) upraveno

oxidovaná forma α -tokoferolu, kterou lze redukovat kyselinou askorbovou (Rizvi et al. 2014; Michalak 2022).

7.1.1 Metabolismus tokolů

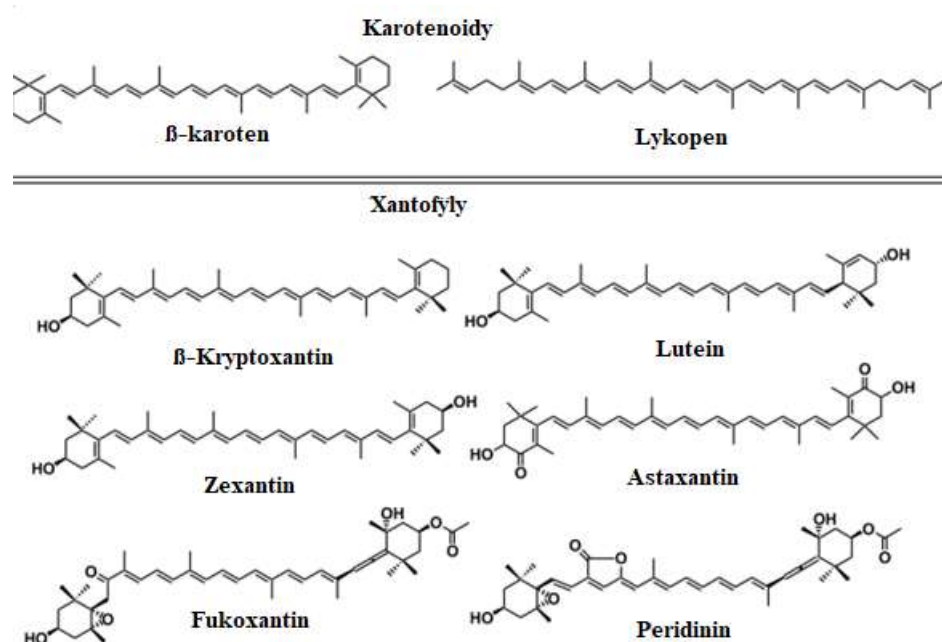
Rostliny mohou vitamin E syntetizovat prostřednictvím řady enzymatických reakcí. Biosyntéza vitamínu E v rostlinách zahrnuje několik kroků, které začínají přeměnou aminokyseliny tyrosinu na kyselinu homogentisovou. Biosyntéza tokoferolu zahrnuje několik enzymatických reakcí, včetně methylace kyseliny homogentisové za vzniku 2-methyl-6-fytylbenzochinolu (MPBQ), který se pak řadou reakcí katalyzovaných různými enzymy přeměňuje na tokoferol, což je biologicky aktivní forma vitamínu E. MPBQ je metylován tokoferolmetyltransferasou za vzniku alfa-tokoferolu (Cahoon et al. 2003; Muñoz & Munné-Bosch 2019).

7.1.2 Působení vitamínu E na obiloviny

Jednou z hlavních funkcí vitamínu E u rostlin, zvířat a sinic je ochranný účinek před peroxidací membránových lipidů, skrze darování protonu z hydroxyly chromanolového cyklu. Tato reakce zabraňuje šíření peroxidace, tím že lipidové peroxylové radikály budou rychle oxidovat další mastné kyseliny. α -tokoferol vychytává lipidové peroxylové radikály, čímž zastavuje šíření peroxidace lipidů, které vede k tvorbě α -tokoferoxylových radikálů. Ty jsou následně recyklovány zpět na α -tokoferol prostřednictvím askorbát-glutathionového cyklu. Pohyb molekul vitamínu E v membránách také přispívá k odstranění peroxidálových radikálů. Molekuly α -tokoferolu zůstávají uvnitř lipidové dvojvrstvy (lipidové matrici tylakoidů nebo ve vnitřním obalu chloroplastu) a jejich hydroxylové skupiny jsou v kontaktu s povrchem. Vitamin E mimo ochrany rostlinné membrány před rozvojem peroxidace lipidů, také moduluje akumulaci ROS. α -tokoferol je účinný při fyzikální (zhášení) a chemické (vychytávání) neutralizaci $^1\text{O}_2$ v biologických membránách. Tato reakce vede k tvorbě chinonových tokoferolů, které se mohou recyklovat zpět následnou aktivitou NAD(P)H-dependentní chinon oxidoreduktasy, neznámé dehydratasy v přítomnosti askorbátu, glutathionu a tokoferolcyklasy. Vitamin E a zejména α -tokoferol, hraje zásadní roli při fotoprotekci, když jsou listy rostlin vystaveny fotooxidačnímu stresu, tento stres může být způsoben intenzivní sluneční radiací nebo řadě dalších stresových faktorů prostředí, které způsobují nadbytek editační energie v chloroplastech, jako jsou nedostatek vody, extrémní teploty, zasolení nebo toxické kovy. Působení vitamínu E při vnímání stresu a signalizaci lze chápat jako celkový mechanismus působící při retrográdní signalizaci mezi chloroplasty a jádrem, kdy klíčovou regulační roli ve spolupráci s vitaminem E hrají další efekторы (např. ROS a karotenoidy) (Muñoz & Munné-Bosch 2019).

7.2 KAROTENOIDY

Karotenoidy jsou skupinou přírodních tetraterpenoidních pigmentů rozpustných v tucích, rozšířených v rostlinách, řasách, houbách a bakteriích. Většina květů, plodů a kořenů za svou zářivě oranžovou, žlutou a červenou barvu vděčí právě karotenoidům. Karotenoidy zahrnují dvě hlavní třídy, jmenovitě karoteny (skládající se z uhlíku a vodíku), včetně α -, β - a γ -karotenu a lykopenu, a jejich kyslíkaté deriváty, xantofyly (skládající se z uhlíku, vodíku a kyslíku), včetně luteinu, zeaxanthinu, astaxanthinu a β -kryptoxanthinu (Obrázek 6) (Michalak 2022).



Obrázek 6 Struktura karotenů a xantofilů (Maoka 2020) upraveno

Karotenoidy jsou spolu s chlorofyly základními sloučeninami fotosyntetizujících bakterií, řas a rostlin, podílejí se na fotosyntéze a fotoochraně. Karotenoidy sbírají světelnou energii a předávají ji chlorofylům prostřednictvím přenosu singletové excitace. Karotenoidy absorbují nadměrné množství energie z chlorofylů prostřednictvím triplet-tripletového přenosu a uvolňují nadměrnou energii polyenovou vibrací. Triplet-triplet je vyšší energetický stav nezbytný pro fotoprotekci. Reaktivní formy kyslíku, jako je singletový kyslík, hydroxy radikály a superoxidové aniontové radikály vznikají z kyslíku a kyslíku a světla během fotosyntézy. (Maoka 2020).

7.2.1 Metabolismus karotenoidů

Rostlinné karotenoidy jsou hlavně tetraterpenoidy syntetizované *de novo* téměř ve všech druzích plastidů. Biosyntéza karotenoidů začíná syntézou základních C5 stavebních bloků isopentenylpyrofosfátu (IPP) a jeho allylového izomeru dimethylallylpyrofosfátu (DMAPP) přes plastidově lokalizovanou methylerythritol-4-fosfátovou (MEP) dráhu. 1-deoxy-D-xylulóza 5-fosfát syntáza je považována za hlavní enzym omezující rychlost v MEP cest.

Sekvenční kondenzace troj jednotky IPP na DMAPP generují prekursor C20 geranylgeranyl pyrofosfát (GGPP) prostřednictvím GGPP syntézy (GGPPS). Rostlinné genomy obvykle obsahují více kopií GGPPS s jednou nebo dvěma isoformami. Jsou důležité pro výrobu většiny GGPP potřebného pro buněčné funkce. Přímé interakce mezi GGPPS a různými enzymy spotřebovávajícími GGPP umožňují směřování GGPP pro produkci karotenoidů, gibberelinů, chlorofylů, tokoferolů, fylochinonů, plastochinonů nebo jiných diterpenů. Základní dráha biosyntézy karotenoidů zahrnuje kroky kondenzace, desaturace/izomerizace, hydroxylace, oxidace a epoxidace za vzniku různých karotenů a xantofylů. Fytoensyntáza (PSY) je prvním aktivním enzymem ve specifické dráze biosyntézy karotenoidů a katalyzuje kondenzaci dvou molekul GGPP za vzniku prvního karotenoidního 15-*cis*-fytoenu. Isoformy PSY vykazují tkáňově specifické vzorce exprese v rostlinách a vyvinuly se s různými biochemickými vlastnostmi a enzymatickými aktivitami. 15-*cis*-fytoen je pak postupně desaturován a izomerizován za vzniku červeně zbarvených *all-trans*-lykopen katalyzovaný fytoen desaturázou, ζ -karoten izomerázou, ζ -karoten desaturázou a karotenoidní izomerázou místo jediné fytoen desaturázy v bakteriích. Následná cyklizace *all-trans*-lykopen působením lykopen ϵ -cyklázy nebo lykopen β -cyklázy vede k tvorbě symetrického oranžového β - a α -karotenu v β - β a β - ϵ větvi (Sun et al. 2022).

7.2.2 Působení karotenoidů v obilovinách

O obsah karotenoidů v obilovinách se jeví značný zájem z důvodu jejich zdraví prospěšných účinků, ochraně před stárnutím a makulární degradací (Siebenhandl et al. 2007; Leenhardt et al. 2006). Rozporuplné výsledky byly v literatuře ohledně distribuce karotenoidů v zrně. Adom et al. (2005) a Abdel-Aal et al. (2002) prokázali, že diploidní a tetraploidní pšenice obsahuje vyšší obsah luteinu než pšenice chlebová. Na rozdíl od toho Leenhardt et al. (2006) a dříve Pinzino et al. (1999) prokázali, že obsah karotenoidů byl rovnoměrně rozdělen mezi jednotlivé frakce pšenice. Leenhardt et al. (2006) uvedli, že vysoká koncentrace karotenoidů, v pšeničné mouce ukazuje spíše na vyšší koncentraci v endospermu než v jiných částech zrna. Podle Panfiliho et al. (2004) je hlavním karotenoidem v zrně lutein, který je rovnoměrně rozložen v celé obilce, zatímco zeaxantin je lokalizován hlavně v klíčku (Leenhardt et al. 2006). Siebenhandl et al. (2007) zkoumali obsah karotenoidů a jejich distribuci v mletých frakcích odrůd pšenice a ječmene. Popsali, jak karotenoidy jsou rovnoměrně rozděleny mezi frakce zrna pšenice. Uváděli také rozdíly v distribuci karotenoidů mezi odrůdami pšenice a ječmene. Adom et al. (2005) uvedli, že při hodnocení pšeničné celozrnné mouky, byla koncentrace luteinu stejná jako v endospermu, i když byl obsah luteinu vyšší ve frakci otruby/klíčky. Siebenhandl et al. (2007) naznačili, že tyto rozdíly v literatuře vznikly na základě mnoho faktorů, jako je genetické pozadí, podmínky pěstování, postup mletí a rozpouštědla použité pro extrakci, které mohlo ovlivnit analýzu karotenoidní sloučeniny (Ktenioudaki et al. 2015).

V pšeničném zrně může být přítomno široké spektrum karotenoidů včetně luteinu, β -karotenu, β -kryptoxantinu, zeaxantinu, antheraxantinu, taraxantinu (lutein 5,6-epoxid), triticoxanthinu a flavoxanthinu (Barnes 2012). Hilango et al. (2017) uvedli nejvyšší obsah karotenů v pšenici jednozrnce a v sestupném pořadí následovala pšenice polská, khoralská pšenice, pšenice

naduřelá, špalda, chlebová pšenice a pšenice dvouzrnka. Paznocht et al. (2019) porovnávali různé typy genotypů pšenice v závislosti na obsahu karotenoidů. Porovnávali odrůdy Bohemia, Annie, Citrus, Bona Vita, AF Jumiko, V1 131-15, UC 66049, Konini a ANK-28A. Průměrný celkový obsah karotenoidů (TCC) v celozrnné mouce u všech analyzovaných genotypů byl 1,05 $\mu\text{g/g}$ sušiny a pohyboval se od 0,37 $\mu\text{g/g}$ sušiny (var. Bohemia) do 2,24 $\mu\text{g/g}$ sušiny (var. Citrus). Nejvyšší TCC bylo pozorováno u zimních žlutozrnných mouček Citrus a Bona Vita. Zvýšené obsahy byly zjištěny také v mouce z fialové jarní pšenice Konini a fialové ozimé pšenice AF Jumiko. TCC v mouce z odrůd a šlechtitelských materiálů s modrým aleuronem (V1 131-15 a UC 66049) a červenozrnných kontrolních odrůd (Annie a Bohemia) byl relativně nízký. Nejvíce zastoupeným karoteinem ve byl lutein, hodnota obsahu byla 68,1 % (TCC) v červené pšenici v 71,5 %, ve žluté pšenici a 79,5 % ve fialové pšenici. (Paznocht et al. 2018). V další studii od Burešová et al. (2021), která porovnávala změny tokolů a karotenoidů barevné pšenice při přípravě nekvašeného chleba, zjistili, že nejvýraznější úbytek byl zaznamenán při zpracovávání těsta, kde se snížil obsah karotenoidů během hnětení těsta o 51,5 %. Následné pečení chleba snížil obsah pozorovaných látek o 22,5 % (karotenoidy). Burešová et al. (2021) poukázali na to, že ve fázi přípravy těsta, ve které byly sloučeniny degradovány především přímou oxidací a působením oxidačních enzymů, byla prokázána významná ochranná role tokolů ve vztahu ke karotenoidům. Dále studie uvádí, že čím větší byl počáteční obsah tokolů v mouce, tím vyšší procento karotenoidů bylo zachováno na konci fáze hnětení těsta. Odbourávání karotenoidů lze výrazně snížit zkrácením doby hnětení, zkrácením nebo úplnou nepřítomností fáze kynutí při výrobě pekařských výrobků (Burešová et al. 2021).

7.3 FENOLOVÉ LÁTKY A KYSELINY

Termín „fenolové kyseliny“ obecně popisuje fenolové sloučeniny, které mají jednu karboxylovou skupinu. Fenolové nebo fenolkarboxylové kyseliny jsou jednou z hlavních skupin rostlinných fenolových sloučenin. Rostlinné fenolové látky jsou lignany, taniny, fenolické kyseliny, stilbeny a flavonoidy. Typicky jsou přítomny ve vazbě, jako jsou amidy, estery nebo glykosidy, a zřídka ve volné formě. Rostlinné fenoly jsou v mnoha ohledech podobné alkoholům s alifatickou strukturou, ale přítomnost aromatického kruhu, atom vodíku fenolové hydroxylové skupiny z nich dělá slabé kyseliny. Fyziologická aktivita polyfenolů úzce souvisí s jejich působením na volné radikály a antioxidační vlastnosti. Fenolové kyseliny vyskytující se v potravinách, hrají významnou ochrannou roli před rozvojem oxidačního stresu. Vykazují různé funkce včetně vývoje a obrany rostlin a mají také příznivé účinky na lidské zdraví. Jsou uznávány jako silné přírodní antioxidanty, které se vyznačují širokou škálou biologických a farmakologických účinků, jako jsou protizánětlivé, protinádorové, antimikrobiální, antialergické, antivirové, antitrombotické, hepatoprotektivní, signální molekuly a mnoho dalších. Fenoly nejenže poskytují protony zhašející volné radikaly prostřednictvím hydroxylových skupin, ale také interagují s enzymy, které generují volné radikály, chelatující přebytečné ionty kovů, které vyvolávají oxidaci, čímž nepřímo odstraňují volné radikály (Chandrasekara & Shahidi 2011; Shi et al. 2015). Následné trávení fenolových sloučenin, které jsou lidskými enzymy nerozpustné a neuvolnitelné, se dostávají do tlustého

střeva, kde bakteriální fermentací dochází k jejich uvolnění. Tyto uvolněné fenoly působí antioxidačně a zabraňují rozvoji nádorového onemocnění (Zielinski et al. 2012; Guo et al. 2021). Nacházejí se v různých potravinách rostlinného původu, např. v semenech, ve slupkách ovoce a listech zeleniny, které je obsahují v nejvyšší koncentraci, jsou zodpovědné za organoleptické vlastnosti rostlinné potravy. Podobně jsou fenolové sloučeniny odpovědné za hořkost ovoce díky interakci se slinným glykoproteinem. Fenolické látky jsou obsaženy v barvivech mnoha druhů ovoce a zeleniny. Fenolové látky odpovídají za rozdíly v chuti a barvě různých značek vín. Fenolové kyseliny jsou rozděleny do dvou podskupin: hydroxybenzoová a hydroxyskořicová. Hydroxyskořicové kyseliny, odvozené od kyseliny skořicové jsou často přítomné v potravinách jako jednoduché estery s kyselinou chinovou nebo glukózou. Nejhojněji přítomná vázaná forma kyseliny hydroxyskořicové je kyselina chlorogenová (kombinovaná forma kyseliny kávové a kyseliny chinové). Čtyři nejběžnější hydroxyskořicové kyseliny jsou kyselina ferulová, kávová, *p*-kumarová a sinapová. Nacházejí se v rozpustné formě (konjugované se sacharidy nebo organickými kyselinami) a vázané se složkami buněčné stěny jako např.: lignin, celulóza, hemicelulóza. Ve srovnání s hydroxyskořicovými kyselinami se hydroxybenzoové kyseliny obecně vyskytují v nízké koncentraci v červeném ovoci, cibuli, černé ředkvi atd. (Kumar & Goel 2019; Alara et al. 2021). Fenolové kyseliny jako sekundární metabolity jsou syntetizovány v rostlinných buňkách. Tato syntéza je ovlivněna stresovými faktory, přičemž alifatické sloučeniny jsou primárními metabolity, které v těchto procesech slouží jako substráty (Stuper-Szablewska & Perkowski 2017).

7.3.1 Metabolismus fenolů

Fenolové kyseliny vznikají prostřednictvím šikimové kyseliny fenylpropanoidní cestou, během monolignolové dráhy jako vedlejší produkty, rozkladem polymerů buněčných stěn, jako je lignin a některé jsou také produkovány mikroby. Kyseliny kávová a ferulová jsou u člověka po absorpci z gastrointestinálního traktu extenzivně metabolizovány cestou metylace, glukuronidace a sulfatace. K sulfataci a glukuronidaci dochází při redukci hydroxylové skupiny fenolových kyselin, čímž se snižuje jejich antioxidační aktivita (Kumar & Goel 2019).

7.3.2 Působení fenolů v obilovinách

Fenolové kyseliny se v obilných zrnech vyskytují ve volné, rozpustné konjugované a nerozpustné, vázané formě. Vlivem zpracování dochází ke snížení obsahu fenolových látek, a zároveň dochází k dalšímu efektu a to, k uvolňování vázaných fenolových látek z vazeb, čímž se stávají pro organismus v dostupnější, protože jsou rozpustné ve vodě. Mezi faktory snižující antioxidační potenciál při zpracování rostlinných materiálů patří oxidace antioxidantů, enzymatické modifikace, zvýšený oxidační potenciál média a přechod antioxidační formy na prooxidační. Mletí obilného zrna způsobuje snížení antioxidační aktivity v konečném produktu, vlivem mechanického opracování. Vliv hydrotermálního procesu na množství polyfenolů a na aktivitu rostlinného materiálu závisí na rostlinné surovině. Zielinski et al. (2001), pozorovali pětinasobné zvýšení obsahu dominantní kyseliny ferulové v obilném materiálu po procesu extruze. Van der Sluis et al. (2001) zjistili, že enzymatická oxidace způsobuje mnohem větší

snížení antioxidační aktivity než chemická oxidace. Při chemické oxidaci má na jejich aktivitu značný vliv teplota. Částečná oxidace polyfenolů může vést k jejich zvýšené schopnosti vázat volné radikály v organismu, ve srovnání s neoxidovanými polyfenoly. Při zpracování a mletí obilných zrn způsobuje značné ztráty polyfenolů obsažených ve vnějších vrstvách zrn. Výsledkem je, že produkty mletí jsou chudší o tyto sloučeniny (Stuper-Szablewska & Perkowski 2019). Hung et al. (2009) uvádějí, že tříděné frakce mouky mleté z vnějších částí pšeničného zrna obsahují významně vyšší množství vázaných fenolických látek než množství volných fenolických látek v každé frakci a poměr volných a vázaných fenolických látek se snížil od endospermu k otrubám pšeničného zrna. Vázané fenolické látky byly tedy přítomny především v otrubách spíše než v endospermu pšeničného zrna. Vzhledem k tomu, že fenolické sloučeniny jsou soustředěny ve vnější vrstvě, mohou být frakce otrub vzniklé obrušováním použity jako přírodní zdroj antioxidantů a jako produkty s přidanou hodnotou při přípravě funkčních potravin nebo k obohacení některých výrobků (Van Hung 2016). Koncentrace kyseliny ferulové v obilných zrnech, která je nejvíce zastoupenou kyselinou se pohybovala v rozmezí 900 až 1170 $\mu\text{g/g}$ sušiny, následovaná kyselinou sinapovou, která byla nejhojněji zastoupenou fenolovou kyselinou. Antioxidační kapacita pozitivně souvisí s celkovým obsahem fenolových látek (TPC; total phenolic content) obilných extraktů. Podle Zielinski et al. (2007) má vysoce pozitivní hodnotu korelačního koeficientu ($r=0,96$) mezi TPC a antioxidační kapacitou celých zrn. Antioxidační aktivita žitných extraktů klesala od nejbližší frakce k nejbližší frakce (Van Hung 2016).

8 MASTNÉ KYSELINY

Mastné kyseliny (MK) se skládají z řetězce se sudým počtem atomů uhlíku, s atomy vodíku podél řetězce a na jednom konci a na druhém s karboxylovou skupinou (-COOH). Jsou důležitou složkou lipidů, které tvoří velkou skupinu chemicky heterogenních sloučenin (de Carvalho & Caramujo 2018). Mastné kyseliny se člení podle přítomnosti dvojně vazby na nasycené a nenasycené MK. Nasycené MK neobsahují žádnou dvojnou vazbu a jsou k nim řazeny např.: máselná, kapronová, palmitová, stearová kyselina atd. Nenasycené MK obsahují jednu nebo více dvojných vazeb, dále se rozdělují na mononenasycené (mají jen jednu dvojnou vazbu) a polynenasycené MK (mají více než jednu dvojnou vazbu). Mezi nenasycené MK patří kyselina olejová, linolová, arachidonová, nervonová atd. Dále se MK rozdělují na esenciální, pro lidský organismus nepostradatelné a musí je přijímat z potravy (linolová, linolenová a arachidonová kyselina) a na neesenciální, které si lidský organismus dokáže syntetizovat, proto nejsou nezbytnou součástí potravy (kyselina palmitová, stearová, olejová, ...). Mastné kyseliny pocházejí z exogenní zdrojů nebo ze syntézy *de novo*. Některé organismy vyžadují fyziologicky nezbytné MK, které buď nemohou být syntetizovány *de novo* nebo nemohou být syntetizovány v dostatečném množství, aby splňovaly požadavky organismu na celkové metabolické fungování, somatický růst a reprodukci (Matouš et al. 2010; Moghadasian & Shahidi 2017). Mezi úlohy MK patří jejich strukturální funkce složek fosfolipidů, které jsou „stavebními složkami“ buněčných membrán; jedná se o součást neutrálních lipidů sloužících v buňkách jako zásobní látky a deriváty (arachidonové, eikosapentaenové a dihomo- γ -linolenové kyseliny) MK, které se podílejí na buněčné signalizaci. Lipidy jsou rozdělené do tříd

podle reprezentativní molekuly (fosfatidylethanolamin, fosfatidylcholin, triacylglycerol a ester vosku) (de Carvalho & Caramujo 2018).

Cesta biosyntézy MK začíná tvorbou malonyl-CoA karboxylací acetyl-CoA a další kondenzací malonyl-CoA s acetyl-CoA za uvolnění CO₂. Rostliny mají omezenou elongační schopnost produkovat polynenasycené mastné kyseliny (PUFA – polyunsaturated fatty acid) s dlouhým řetězcem, přičemž mají schopnost *de novo* syntetizovat PUFA až do 18 uhlíků. Všechny PUFA v potravních řetězcích pocházejí od primárních producentů a živočichové mají pouze schopnost je modifikovat biokonverzí a elongací při průchodu potravním řetězcem (tj. trofický upgrade) (de Carvalho & Caramujo 2018). V rostlinných tkáních jsou mastné kyseliny syntetizovány v plastidech a následně použity pro produkci chloroplastových lipidů plastidem nebo jsou exportovány do cytosolu jako CoA estery začleněné do lipidů endoplazmatického retikula (Zhukov & Shumskaya 2020).

Lipidy jsou minoritní složkou obilných zrn. Pšenice, ječmen, hnědá rýže, žito a čirok mají nižší obsah lipidů (1-2 g / 100 g) než ostatní obiloviny, jako je oves, proso a kukuřice (4-5 g / 100 g). Všechny jsou bohatší na nepolární lipidy. Triacylglyceroly (TAG) jsou hlavními nepolárními lipidy v zrnech obilovin (Day 2016). Obilná zrna jsou bohatá na nenasycené mastné kyseliny a často polynenasycené mastné kyseliny. Některé PUFA – linolová (18:2, n-6) a linolenová kyselina (18:3, n-3) jsou esenciální mastné kyseliny. To platí zejména pro kyseliny linolovou a linolenovou, které tvoří 55–60 % a 3–5 % celkových MK. Ve všech obilných zrnech je pouze 20–25 % pšeničných lipidů tvořených nasycenými mastnými kyselinami, palmitovou (17–24 %) a stearovou (1–2 %) (Tabulka 1) (Okkyung et al. 2000).

Tabulka 1 Zastoupení mastných kyselin v lipidech vybraných obilovin (Okkyung et al. 2009) upraveno

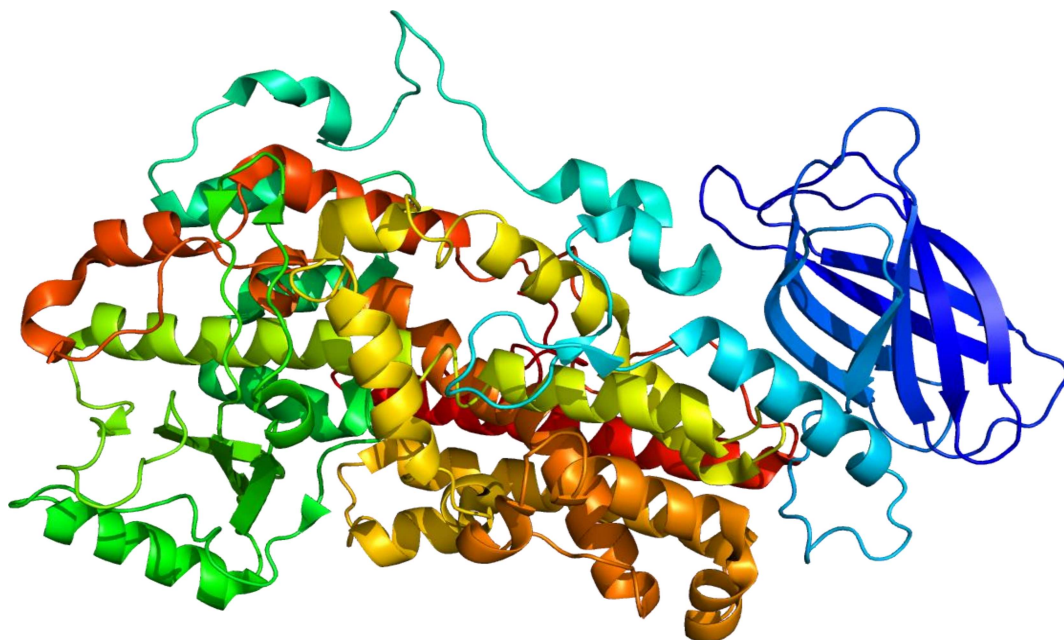
Obilovina	Zastoupení mastných kyselin (hmotnostní %)					
	Myristová kyselina	Palmitová kyselina	Stearová kyselina	Olejová kyselina	Linolová kyselina	Linolenová kyselina
Pšenice	–	17–24	1–2	8–21	55–60	3–5
Ječmen	–	19–22	1,0–1,7	14–21	51–60	4–6
Rýže (hnědá)	0,4–1,0	18–26	1,6–2,7	36–44	25–35	1,0–3,7
Kukuřice	–	11	1,8	25,3	60,1	1,1
Oves	–	17,2–21,4 (18,4)	1,2–1,7 (1,5)	34,4–40,4 (38,1)	39,6–42,5 (40,5)	1,3–2,1 (1,5)
Žito	–	12–19 (16)	<1–2 (1)	12–16 (14)	57–65 (59)	3–12 (9)
Čirok	–	15–17 (16)	0,9–1,2 (1,1)	21–27 (24)	55–58 (56)	2,1–3,0 (2,6)
Triticale	0,4	20	0,9	11	59	5,3

Lee et al. (2020), ve své studii porovnávají obsah esenciálních mastných kyselin v zelené zelenině (špenátový prášek a kimchi) a obilovinách (rýžová mouka, pšeničná mouka). Zjistili, že vzorky cereálií obsahují převážně kyselinu palmitovou, což je nasycená mastná kyselina a linolovou kyselinu, která byla přítomna jako dominantní složka esenciálních mastných kyselin v obilných lipidech. Pšeničná mouka obsahuje vyšší obsah kyseliny linolové než v rýžová mouka. Vzorky obilovin obsahovaly nízký obsah α -linolenové kyseliny. Rostlinné oleje mají vyšší obsah nenasycených mastných kyselin než ty obsažené v obilných olejích. Zejména kyselina α -linolenová je nejvíce zastoupenou mastnou kyselinou v obou vzorcích zeleniny. Nejvíce zastoupenou esenciální MK v obilovinách byla linolová kyselina, kde průměrný obsah ze tří časových období byl 8401 mg/kg pšeničné mouky, u rýžové mouky byl celkový průměr nižší a obsah linolové kyseliny byl 3614 mg/kg mouky (Lee et al. 2020).

9 ENZYM LIPOXYGENÁZA

Lipoxigenáza (LOX) (Obrázek 7) je hojně rozšířený enzym v rostlinné i v živočišné říši. Katalyzuje oxidaci polynenasycených mastných kyselin, jako je linolová, linolenová a arachidonová kyselina za vzniku hydroperoxidů. LOX se podílí na mnoha funkcích, jak pozitivních, tak negativních. Reakce LOX s nenasycenými mastnými kyselinami, může tvořit nepříjemné zápachy, chutě a způsobovat kažení potravin. LOX je zásobním proteinem a během vegetativního růstu, napomáhá k produkci ochranných složek (jasmonáty, divinylethery

a aldehydy), které chrání rostlinu před patogeny, hmyzem a abiotickým a biotickým stresem. Lipoxygenáza je jedním z klíčových prvků při obraně rostlin. Dle Rancé et al. (1998) odstraněním specifické lipoxygenázy z listů tabáku pomocí genetického inženýrství mění kmen tabáku odolný vůči *Phytophthora parasitica* var. *nicotiana* na kmen náchylný, lipoxygenáza je



Obrázek 7 Struktura lipoxygenázy (Colin et al. 1997)

podstatnou součástí rezistence. Mnoho rostlin reaguje na poškození hmyzem nebo poranění produkcí jasmonátu a aktivací genů inhibitorů proteináz v poraněných i neporaněných listech. Odstranění aktivity lipoxygenázy z listů brambor, vyvolané poraněním se eliminuje produkce jasmonátu a inhibitoru proteinas. Což může vést ke zvýšené náchylnosti rostlin na napadení hmyzem (Famer et al. 1992; Royo et al. 1999). Lipoxygenáza ve vegetativních tkáních poskytuje hydroperoxidové substráty, které mohou být metabolizovány na sloučeniny, které hrají důležitou roli v obraně rostlin. Jako součást snahy o lepší pochopení role různých lipoxygenáz, byla řada z nich klonována a produkována jako rekombinované enzymy (Baysal & Demirdöven 2007).

Molekuly lipoxygenázy obsahují jeden atom železa. Atom železa je ve stavu Fe^{II+} v přirozené klidové formě lipoxygenázy a musí být oxidován na Fe^{III+} reakčním produktem hydroperoxydů mastných kyselin nebo peroxidem vodíku, než se aktivuje jako oxidační katalyzátor (Baysal & Demirdöven 2007). Lipoxygenázy ze semen sóji jsou doposud nejlépe popsanou rostlinnou lipoxygenázou. V rámci dané rostliny je úroveň lipoxygenázové aktivity v každé tkáni výrazně odlišná, nejen mezi jednotlivými rostlinami, ale i mezi různými vývojovými stádii rostliny. Sója vlastní tři izozomy (lipoxygenázy-1, -2, -3). Všechny tři izozymy jsou globulární, ve vodě rozpustné bílkoviny, které se skládají z jediného polypeptidu. Tyto tři izozymy se liší hodnotou izoelektrického bodu, vykazují hodnoty 5,68, 6,25 a 6,15 pro lipoxygenázy-1, -2 a -3. Rozdíl v náboji mezi lipoxygenázou-1 a lipoxygenázou -2 a -3 umožňuje relativně snadné oddělení lipoxygenázy-1 od lipoxygenázy-2 pomocí izozomů aniontové výměnné chromatografie. Hlavní rozdíly mezi třemi lipoxygenázami z listových buněk sóji lze pozorovat na úrovni jejich reaktivity. Lipoxygenasa-1 má pH optimum pro aktivitu kolem 9,0, zatímco lipoxygenáza-2 má pH optimum kolem 6,5 a lipoxygenáza-3 vykazuje pH optimum se středem kolem 7.

Lipoxygenáza-1 vykazuje výraznou preferenci pro nabité mastné kyseliny a jako taková vykazuje malou reaktivitu s mastnými kyselinami, které jsou esterifikované (tj. v jaké podobě se nacházejí v membráně). Lipoxygenázy-2 a -3 jsou reaktivnější vůči neutrálním mastným kyselinám, ale reagují s volnými mastnými kyselinami, zejména při pH nižším než 7,0. S tím souvisí i následující, lipoxygenáza-1 může účinně využívat sulfátový ester kyseliny linolové jako reakční látku a to s větší reaktivitou při pH 6,8 než 9,0 (Siedow 1991; Noguchi et al. 2002; Baysal & Demirdöven 2007; Hidalgo & Brandolini 2014; Lončarić et al. 2021; Kong et al. 2022).

9.1 Vliv LOX na zpracování a produkty z obilovin

Pšeničná mouka se sama o sobě vyznačuje jen nízkou aktivitou LOX. Pigmenty a enzym LOX nejsou v pšeničném zrně rozmístěny rovnoměrně. Dle klesající aktivity LOX, klesá obsah hladiny β -karotenu v embryu, otrubách a endospermu (Borrelli et al. 1999). Pšeničná mouka je obohacována cca o 0,5 % enzymaticky aktivní sójové mouky, ovšem vysoká aktivita LOX v mouce škodí, jelikož tento enzym je zodpovědný za degradaci většiny antioxidantů. Kritickým krokem v mnoha výrobních procesech je míchání surovin při přípravě těsta, kdy dochází k průběžnému včleňování kyslíku do mouky a po smíchání s vodou je aktivován oxidační proces, který může ovlivnit fenoly, karotenoidy, tokoly. Velká pozornost byla věnována enzymům lipoxygenázám přítomným v pšeničné mouce. Jak již dříve uvedl Maraschin et al. (2008), pšeničná lipoxygenáza využívá kyslík dodaný během míchání k oxidaci kyselin linolové a linolenové, a to buď ve volné nebo monoglyceridové formě. Enzymy lipoxygenázy oxidací mastných kyselin, mohou vést k oxidaci karotenoidních pigmentů (Leenhardt et al. 2006; Hidalgo & Brandolini, 2010). McDonald (1979) prokázal, že přidání lipoxygenázy do mouky zvýšilo rychlost bělení karotenoidů během míchání, zatímco Drapron et al. (1974) prokázali, že α - tokoferoly byly v přítomnosti lipoxygenázy zničeny. Leenhardt et al. (2006) zjistili, že ztráty karotenoidů při pečení jsou spojeny s aktivitou lipoxygenázy a tím, že frakce otrub/klíčků vykazují nejvyšší lipoxygenázovou aktivitu. Sójová mouka je přidávána do pšeničné mouky, za účelem jí vybělit pro výrobu bílého pečiva. Tento děj způsobuje lipoxygenáza typu 2, která vede k degradaci karotenoidů. LOX se vyskytuje i v pekařských kvasinkách *Saccharomyces cerevisiae*. Karotenoidy přítomné v pšeničné mouce jsou zničeny kooxidací. LOX je také využívána k bělení nudlí, výrobků ze syrovátky, rýže a pšeničných otrub. Hladina LOX reaktivní formy kyslíku produkované v procesu podpory oxidace lipidů mohou nejen degradovat pigmenty, ovlivnit barvu různých moučných výrobků, ale také ovlivnit kvalitu zpracování semen pšenice (Kong et al. 2022). Lipoxygenáza svou přítomností poškozuje uskladněné obilky ječmene, zhoršuje jakost zrna, která je projevována škrablavou, hořkou a žluklou chutí na rozdíl od lipáz, jejichž působení se projevuje mýdlovitou chutí. Již existuje několik odrůd s nulovou nebo minimální aktivitou LOX (Prugar et al. 2008). Kromě karotenoidů byly zkoumány také změny hladin tokoferolů a tokotrienolů během procesů jako jsou přípravy chleba, sušenek a těstovin. Bylo zjištěno, že obsah tokolů se během míchání snižoval u všech výrobků (o 21,4 %, o 28,2 % a o 44,2 % u chleba, sušenek a těstovin). Menší ztráty tokolů byly pozorovány po smíchání uvedeno ve studii, kterou publikoval Leenhardt et al. (2006). Autoři předpokládali, že tokoly jsou chráněny před aktivitou lipoxygenázy oxidací

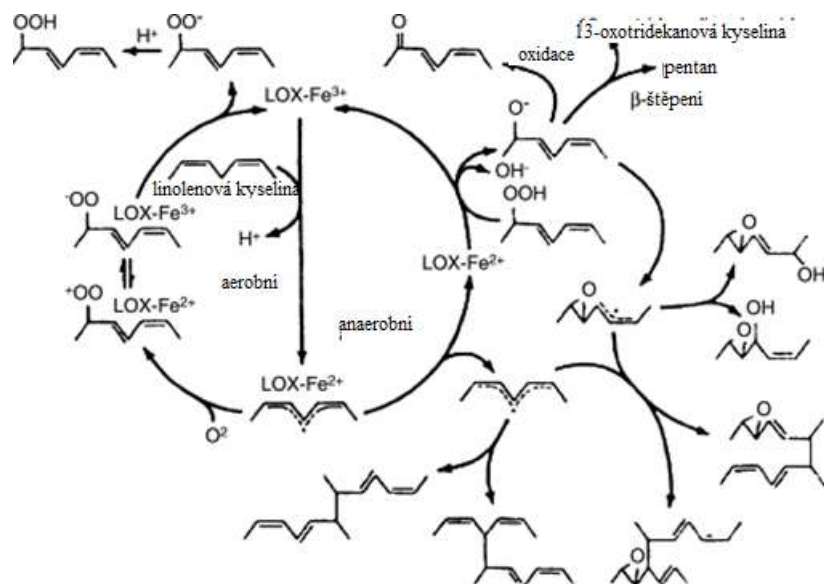
karotenoidů, karotenoidy, které jsou lepšími donory elektronů, což bylo také potvrzeno. Žlutá barva je důležitým parametrem při stanovení kvality těstovin. Vzniká díky karotenoidním pigmentům v krupici, které tvoří především volný a esterifikovaný lutein. Lutein hraje důležitou roli jako estetický parametr těstovin, má vysokou výživovou hodnotu. Při zpracování těstovin však často dochází ke ztrátám barvy v důsledku oxidace pigmentu. Ačkoli k bělení karotenoidů mohou přispívat i další enzymy přítomné v krupici z tvrdé pšenice, jako jsou peroxidasy a polyfenoloxidas, zdá se, že hlavní roli hraje lipoxygenázový-linoleátový systém. V krupici z tvrdé pšenice se radikály vznikající z mezistupně linoleátové hydroperoxidace, mohou způsobit oxidaci karotenoidních pigmentů a následně ztrátu žluté barvy těstovin. Kromě toho dochází při zpracování těstovin k velkému poklesu obsahu β -karotenu a aktivity LOX, což může být způsobeno faktory jako je tepelná denaturace enzymu, oxidací, při které mohou ztratit svou biologickou aktivitu nebo použití rafinované mouky při výrobě (Verlotta et al. 2010; Ktenioudaki et al. 2015).

Polyfenoloxidázy spojené s pšeničnými otrubami se podílejí na ztmavnutí pšeničných produktů v důsledku jejich oxidačního účinku na endogenní fenoly. Skutečné hladiny polyfenoloxidas nalezené v pšeničných otrubách mohou způsobit ztrátu organoleptické kvality i nutriční hodnoty celozrnných výrobků. Různé a složité biochemické procesy se vyskytují při výrobě chleba v přítomnosti enzymů spojených s otrubami. Zatímco specificky vybrané amylasy, xylanasy, peptidasy a lipasy mohou mít pozitivní účinky při nízkých koncentracích. Škodlivé účinky vykazují ve vysokých koncentracích. Oxidoreduktázy, jako lipoxygenázy a peroxidázy mají naopak za následek pozitivní účinky na lepkovou síť a tím i na objem chleba. Negativní účinky mají na chuť a barvu chleba (Hemdane et al. 2016). Angioloni a Collar (2011) a Hansen et al. (2002) pozorovali snížení obsahu fenolů v důsledku oxidace v těstu po smíchání obilovin a pseudocereálií. Angioloni et al. (2011) hodnotili složení polyfenolů ve vícezrnných chlebech, které byly připraveny minoritními obilovinami a pseudocereáliemi. Zjistili, že obsah fenolů byl vyšší v mouce než v příslušných chlebech a poukázali na to, že enzymy, jako je oxygenáza a peroxidáza, které jsou přítomny v mouce a pravděpodobně podporují snížení obsahu fenolů. Hansen et al. (2002) však pozoroval pokles pouze u obsahu kyseliny ferulové v žitné celozrnné mouce po smíchání (z 1079 na 1022 $\mu\text{g/g}$), přičemž ostatní fenolové kyseliny zůstaly nezměněny.

9.2 Mechanismus oxidace mastných kyselin

Dvojná vazba nenasycených mastných kyselin jsou více náchylné k oxidaci volnými radikály než nasycené mastné kyseliny (Kruk & Szymańska 2021). K procesu peroxidace lipidů dochází, když oxidanty, jako jsou volné radikály, interagují s mastnými kyselinami, které obsahují dvojnou vazbu. Tato interakce zahrnuje odtržení vodíku od uhlíku a vložení kyslíku, což vede ke vzniku lipidových peroxylových radikálů a hydroperoxidů. Peroxidace může být také zprostředkována enzymy, jako jsou lipoxygenázy, cyklooxygenázy a cytochrom P450. Produkty peroxidace mastných kyselin mají jak cytotoxické nebo zánětlivé účinky, tak i cytoprotektivní nebo protizánětlivé účinky. Konečný výsledek závisí na substrátu mastných kyselin (např. n3 versus n6 PUFA) a na zapojené dráze (např. enzymatická nebo neenzymatická). Konečné produkty neenzymatické peroxidace jsou stabilnější a toxičtější než

hydroperoxydy (Bogie et al. 2020). Pro mechanismus lipoxygenázy katalyzované dioxygenace polynenasycených mastných kyselin bylo vytvořeno nové schéma (Obrázek 8), kde jsou navrženy dvě různé cesty pro anaerobní a aerobní oxidaci. Aerobní oxidace je vodíková reakce, která v aktivní formě substrátu redukuje ionty železa, vodík vyžaduje železitou formu enzymu. Následně reaguje molekulární kyslík s molekulou s pentadienového radikálu a vytváří peroxyradikál. Ten je redukován železitou formou aktivního místa. Lipoxygenázová aktivita vyžaduje přítomnost volných polynenasycených mastných kyselin. Kyselina linolová je



Obrázek 8 Schéma oxidace katalyzované lipoxygenázy (Baysal & Demirdöven 2007) upraveno

nejběžnějším substrátem v potravinách rostlinného původu. Anaerobní oxidace vodíková reakce, která v aktivní formě substrátu redukuje ionty železa, peroxyly vytvořené v koncových polohách aktivovaného pentadienu (C-9 nebo C-13 v kyselině linolové) s konjugovaným dienem jsou stabilní. Anaerobní oxidace je nevratná a pro cyklizaci je vyžadována β,γ -dvojná vazba v molekule (Schneider et al. 2007). Lipoxygenáza katalyzuje biooxygenaci polynenasycených mastných kyselin obsahujících *cis,cis*-1,4-pentadienovou jednotku za vzniku konjugovaných hydroperoxydienových kyselin. Weber et al. (1974) zjistili, že lipoxygenázy typu 2 (LOX-2 a -3) v sóji, v hrachu a v pšenici bělí pigmenty za přítomnosti kyseliny linolové. Za anaerobních podmínek enzym vykazuje silnější kooxidační aktivitu v přítomnosti PUFA nebo odpovídajícího acylhydroperoxidu, než za aerobních podmínek, kde není účinným katalyzátorem bělicí reakce (Baysal & Demirdöven 2007).

10 ZÁVĚR

Úloha obilovin v lidské stravě je téměř nepostradatelná. Jsou důležitým zdrojem energie a vlákniny. Jejich obsahové látky mohou být ovlivněny různými vnějšími faktory (teplou, kyselostí půdy, lidskou činností, skleníkovými plyny, hnojivy), které se projevují na kvalitě zrna a konečných produktech. V moderní stravě jsou obiloviny konzumovány v různých formách, jako jsou chléb, těstoviny, rýže a cereálie, během poslední doby se v některých diétách obiloviny vylučují, což může vést k nedostatku důležitých živin a může také vést k nadměrnému příjmu tuků a bílkovin. Obiloviny jsou významným zdrojem antioxidantů, které pomáhají chránit tělo před poškozením způsobeným volnými radikály.

Volné radikály jsou nestabilní molekuly, které mají nevyplněný elektronový orbital a jsou tak schopny reagovat s jinými molekulami a poškozovat je. Tyto molekuly mohou vznikat přirozeně jako součást metabolismu organismů nebo jako důsledek vystavení různým vnějším faktorům, jako jsou například znečištění ovzduší, působení ultrafialového záření a další. Naproti tomu antioxidanty jsou látky, které chrání tělo před volnými radikály a oxidativním stresem, které mohou poškozovat buňky a způsobovat různá onemocnění. Tyto látky pomáhají udržovat oxidoredukční rovnováhu v těle, což znamená, že pomáhají udržet stabilitu molekul v buňkách a tkáních. V opačném případě dochází k rozvoji tzv. oxidačního stresu, tedy stavu, kdy jsou buňky a tkáně v těle vystaveny příliš velkému množství volných radikálů a nedostatku antioxidantů, což vede k nerovnováze v oxidoredukčním stavu v těle.

Pro lidský organismus je důležité zajistit rovnováhu mezi oxidanty a antioxidanty, a to produkcí endogenních antioxidantů (enzymy, glutathion, melatonin, koenzym Q10 apod.) nebo dostatečným příjmem exogenních (alimentárních) antioxidantů jakými jsou např.: vitamin C, vitamin E, karotenoidy, flavonoidy a další, tím je zajištěna ochrana buněk před oxidativním poškozením, které může vést ke vzniku onemocnění spojených s oxidativním stresem.

Obiloviny jsou zejména zdrojem sacharidů, vlákniny, minerálních látek a mastných kyselin (v podobě lipidů), které se však v obilovinách vyskytují v malém množství. Obiloviny jako například oves, quinoa a pohanka jsou bohaté na zdravé n3 a n6 mastné kyseliny, které jsou důležité pro správnou funkci organismu. Ovesné vločky jsou bohaté na kyselinu linolovou, což je n6 mastná kyselina, která je důležitá pro správnou funkci mozku a srdce. Quinoa je bohatá na kyselinu linolenovou, což je n3 mastná kyselina, která je důležitá pro snížení zánětů a zdraví srdce. Pohanka obsahuje kyselinu olejovou, která je důležitá pro zdraví kardiovaskulárního systému a správnou funkci buněk.

Enzym lipoxygenáza může mít negativní vliv na obsah antioxidantů v pekařských výrobcích skrze oxidaci mastných kyselin. Během technologického zpracování obilných produktů může být enzym lipoxygenáza aktivován a katalyzovat peroxidaci lipidů obsažených v obilovinách. Tento proces může vést ke snížení obsahu antioxidantů, jako jsou karotenoidy a tokoferoly, které jsou náchylné k oxidaci. Pokud se proces oxidace lipidů nezastaví, může vést ke snížení celkového obsahu antioxidantů v pekařských výrobcích a k negativním změnám sensorických vlastností produktů. Z tohoto důvodu se v pekařském průmyslu používají různé technologické postupy a přísady, které mají za cíl minimalizovat oxidaci lipidů a udržet co nejvyšší obsah antioxidantů v konečných výrobcích. To může zahrnovat použití antioxidantů jako přísad nebo kontrolu teploty a vlhkosti během zpracování. Vliv LOX na antioxidační aktivitu se může lišit v závislosti na faktorech, jako je druh zrna, použitý způsob zpracování a podmínky, za kterých

bylo zrno vypěstováno. Celkově lze říct, že ačkoli je LOX obecně považována za problematický enzym v obilných zrnech, může mít také pozitivní účinky, pokud jde o produkci sloučenin s antioxidačním potenciálem. K úplnému pochopení vztahu mezi LOX a antioxidační aktivitou v obilných zrnech a ke zjištění, jak lze tyto poznatky využít ke zlepšení nutriční kvality potravin na bázi obilovin, je zapotřebí dalšího výzkumu.

11 LITERATURA

- Akademie kvality. 2020. Státní zemědělský intervenční fond. Available from <https://www.akademickvality.cz/clanek/jake-je-slozeni-psenicneho-zrna-a-jak-se-zpracovava> (accessed January 2023).
- Alara OR, Abdurahman NH, Ukaegbu CI. 2021. Extraction of phenolic compounds: A review. *Current research in food science* **4**:200-214.
- Alkadi H. 2020. A Review on Free Radicals and Antioxidants. *Infect Disord Drug Targets* **20**:16-26.
- Andersson R, Fransson G, Tietjen M, Aman P. 2009. Content and molecular-weight distribution of dietary fiber components in whole-grain rye flour and bread. *Journal of agricultural and food chemistry* **57**:2004-2008.
- Angioloni A, Collar C. 2011. Nutritional and functional added value of oat, Kamut, spelt, rye and buckwheat versus common wheat in breadmaking. *Journal of the science of food and agriculture* **91**:1283-1292.
- Apak R. 2019. Current Issues in Antioxidant Measurement. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **7**:9187-9202.
- Aseervatham GSB, Sivasudha T, Jeyadevi R, Ananth DA. 2013. Environmental factors and unhealthy lifestyle influence oxidative stress in humans-an overview. *Environmental Science and Pollution Research* **20**:4356-4369.
- Azzi A. 2019. Tocopherols, tocotrienols and tocomonoenols: Many similar molecules but only one vitamin E. *Redox Biology* **26**:101259.
- Barnes TJ. 2012. A Rejoinder: Remembrance of Things Past **88**:33-36.
- Bartłomiej S, Justyna RK, Ewa N. 2012. Bioactive compounds in cereal grains - occurrence, structure, technological significance and nutritional benefits - a review. *Food Science and Technology International* **18**:559-68.
- Baysal T, Demirdöven A. 2007. Lipoxygenase in fruits and vegetables: A review. *Enzyme and Microbial Technology* **40**:491-496.
- Bogie JFJ, Haidar M, Kooij G, Hendriks JJA. 2020. Fatty acid metabolism in the progression and resolution of CNS disorders. *Advanced Drug Delivery Reviews* **159**:198-213.
- Borneo R, León AE. 2012. Whole grain cereals: functional components and health benefits. *Food &Function* **3**:110-119.

- Borrelli GM, Troccoli A, Di Fonzo N, Fares, C. 1999. Durum wheat lipoxygenase activity and other quality parameters that affect pasta color **76**:335-340.
- Burešová, B., Paznocht, L., Kotíková, Z., Giampaglia, B., Martinek, P., Lachman, J. 2021. Changes in carotenoids and tocopherols of colored-grain wheat during unleavened bread preparation. *Journal of Food Composition and Analysis* **103**:104108.
- Cahoon EB, Hall SE, Ripp KG, Ganzke TS, Hitz WD, Coughlan SJ. 2003. Metabolic redesign of vitamin E biosynthesis in plants for tocotrienol production and increased antioxidant content. *Nature biotechnology* **21**:1082-1087.
- Cao X, Dong Z, Tian D, Dong L, Qian W, Liu J, Liu X, Qin H, Zhai W, Gao C, Zhang K, Wang D. 2020. Development and characterization of marker-free and transgene insertion site-defined transgenic wheat with improved grain storability and fatty acid content. *Plant biotechnology journal* **18**:129-140.
- Caverzan A, Casassola A, Brammer SP. 2016. Antioxidant responses of wheat plants under stress. *Genetics and molecular biology* **39**:1-6.
- Colin D, Funk Ph.D., Alan R, Brash Ph.D., Kirk M, Maxey MD. 1997. Lipoxygenases. Cayman chemical.
- Condello M, Meschini S. 2021. Role of Natural Antioxidant Products in Colorectal Cancer Disease: A Focus on a Natural Compound Derived from *Prunus spinosa*, *Trigno Ecotypic Cells* **10**:3326.
- Cutler R. G. 2005. Oxidative stress and aging: catalase is a longevity determinant enzyme. *Rejuvenation research* **8**:138-140.
- Day L. 2016. Lipid Chemistry. Reference Module in Food Science.
- de Carvalho CCCR, Caramujo MJ. 2018. The Various Roles of Fatty Acids. *Molecules* **23**:2583.
- Di Meo S, Venditti P. Evolution of the Knowledge of Free Radicals and Other Oxidants. *Oxidative medicine and cellular longevity* **2020**:9829176.
- Drapron R, Beaux Y, Cormier M, Geffroy J, Adrian J. 1974. Répercussions de l'action de la lipoxygenase en panification. Destruction des acides gras essentiels à l'état libre, des caroténoïdes et des tocophérols, altération du goût du pain. *Annales de technologie agricole* **23**:353-365.
- Dröge W. 2002. Free radicals in the physiological control of cell function. *Physiological reviews* **82**:47-95.
- Drotleff AM, Ternes W. 2001. Determination of RS,E/Z-tocotrienols by HPLC. *Journal of chromatography A* **909**(2): 215-223.

- Elias RJ, Kellerby SS, Decker EA. 2008. Antioxidant activity of proteins and peptides. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **48**:430-441.
- Esfandi R, Walters ME, Tsopmo A. 2019. Antioxidant properties and potential mechanisms of hydrolyzed proteins and peptides from cereals. *Heliyon*. (e01538).
- Farmer EE, Ryan CA. 1992. Octadecanoid Precursors of Jasmonic Acid Activate the Synthesis of Wound-Inducible Proteinase Inhibitors. *The Plant cell* **4**:129-34.
- Finley JW, Kong AN, Hintze KJ, Jeffery EH, Ji LL, Lei XG. 2011. Antioxidants in foods: state of the science important to the food industry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59**:6837e6846.
- Giménez-Bastida JA, Zieliński H. 2015. Buckwheat as a Functional Food and Its Effects on Health. *Journal of agricultural and food chemistry* **63**:7896-7913.
- Guo H, Wu H, Sajid A, Li Z. 2021. Whole grain cereals: the potential roles of functional components in human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **20**:1-16.
- Hemdane S, Jacobs PJ, Dornez E, Verspreet J, Delcour JA, Courtin CM. 2016. Wheat (*Triticum aestivum* L.) Bran in Bread Making: A Critical Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **15**:28-42.
- Hervert-Hernández D. 2022. El papel de los cereales en la nutrición y en la salud en el marco de una alimentación sostenible [The role of cereals in nutrition and health for a sustainable diet]. *Nutrición Hospitalaria* **39**:52-55.
- Hidalgo A, Brandolini A. 2014. Nutritional properties of einkorn wheat (*Triticum monococcum* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture* **94**:601-612.
- Hidalgo A, Fongaro L, Brandolini A. 2017. Colour screening of whole meal flours and discrimination of seven *Triticum* subspecies. *Journal of Cereal Science* **77**:9-16.
- Hung PV, Maeda T, Kiyatake K, Morita N. 2009. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of wheat graded flours by polishing method. *Food Research International* **42**:185-190.
- Chandrasekara A, Shahidi F. 2011. Bioactivities and antiradical properties of millet grains and hulls. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59**:9563-9571.
- Charmet G. 2011. Wheat domestication: Lessons for the future. *Comptes Rendus Biologies* **334**:212-220.
- Jang, YC, Van Remmen H. 2009. The mitochondrial theory of aging: insight from transgenic and knockout mouse models. *Experimental gerontology* **44**:256-260.

- Jiang Q. 2022. Metabolism of natural forms of vitamin E and biological actions of vitamin E metabolites. *Free Radical Biology and Medicinal* **179**:375-387.
- Jones DP. 2006. Redefining oxidative stress. *Antioxidants&Redox Signaling* **8**:1865e1879.
- Jones DP. 2008. Radical-free biology of oxidative stress. *American Journal of Physiology Cell Physiology* **295**:C849-8.
- Kaur P, Singh Sandhu K, Singh Purewal S, Kaur M, Kumar Singh S. 2021. Rye: A wonder crop with industrially important macromolecules and health benefits. *Food research international* **150**:110769.
- Kong X, Li Y, Liu X. 2022. A review of thermosensitive antinutritional factors in plant-based foods. *Journal of Food Biochemistry*. (e14199).
- Kruk J, Szymańska R. 2021. Singlet oxygen oxidation products of carotenoids, fatty acids and phenolic prenllipids. *Journal of Photochemical and Photobiology Biology* **216**:112148.
- Ktenioudaki A, Alvarez-Jubete L, Gallagher E. 2015. A review of the process-induced changes in the phytochemical content of cereal grains: the breadmaking process. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **55**:611-619.
- Kumar N, Goel N. Phenolic acids:2019. Natural versatile molecules with promising therapeutic applications. *Biotechnology Reports* **24**:e00370.
- Lee S, Lim DK, Baek SY, Seo D, Park, JS, Kwak BM, Won J, Lee J, Kim B. 2020. Quantitative analyses of essential fatty acids in cereals and green vegetables by isotope dilution-gas chromatography/mass spektrometry. *Journal of Anlytical Science and Technology* **11**:2020.
- Leenhardt F, Lyan B, Rock E, Boussard A, Potus J, Chanliaud E, Remesy C.2006. Wheat lipoxygenase activity induces greater loss of carotenoids than vitamin E during breadmaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**:1710-1715.
- Lončarić M, Strelec I, Moslavac T, Šubarić D, Pavić V, Molnar M. 2021. Lipoxygenase Inhibition by Plant Extracts. *Biomolecules* **2**:152.
- López-Alarcón C, Denicola A. 2013. Evaluating the antioxidant capacity of natural products: a review on chemical and cellular-based assays. *Analytica Chimica Acta* **763**:1-10.
- López-Cervantes J, Sánchez-Machado D, de la Mora-López DS, Sanches-Silva A. 2021. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): Exploring a Superfood from Andean Indigenous Cultures with Potential to Reduce Cardiovascular Disease (CVD) Risk Markers. *Current molecular pharmacology* **14**:925-934.

- Lu Y, Shan S, Li H, Shi J, Zhang X, Li Z. 2018. Reversal Effects of Bound Polyphenol from Foxtail Millet Bran on Multidrug Resistance in Human HCT-8/Fu Colorectal Cancer Cell. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **66**:5190-5199.
- Maoka T. 2020. Carotenoids as natural functional pigments. *Journal of Natural Medicines* **74**:1-16.
- Maraschin C, Robert H, Boussard A, Potus J, Baret JL, Nicolas J. 2008. Effect of storage temperature and flour water content on lipids, lipoxygenase activity, and oxygen uptake during dough mixing. *Cereal Chemistry* **85**:372-378.
- Matouš B, Bubnová E, Buděšínská A, Černý R, Kazda A, Kleibl Z, Kotyza J, Křemen J, Kvasnička J, Pelouch V, Stípek S, Zima T. 2010. *Základy lékařské chemie a biochemie*. Praha: Galen, 2010.
- McDonald CE. 1979. Lipoxygenase and lutein bleaching activity in durum wheat semolina. *Cereal Chemistry* **56**:84-89.
- Michalak M. 2022. Plant-Derived Antioxidants: Significance in Skin Health and the Ageing Process. *International Journal of Molecular Sciences* **23**:585.
- Moghadasian MH, Shahidi F. 2017. Fatty Acids. *International Encyclopedia of Public Health*. 114-122.
- Muñoz P, Munné-Bosch S. 2019. Vitamin E in Plants: Biosynthesis, Transport, and Function. *Trends in plant science* **24**:1040-1051.
- Niu Y, Zhang Q, Wang J, Li Y, Wang X, Bao Y. 2022. Vitamin E synthesis and response in plants. *Frontiers in plant science* **13**:994058.
- Noguchi, N, Yamashita H, Kuhn H, Niki E. 2002. Specificity and inhibition by antioxidant of lipid peroxidation by lipoxygenase: effects of substrate, lipoxygenase and milieu. *International Congress Series* **1233**:355-356.
- Okkyung KCH, Jae-Bom O, Ram MS, Seok-Ho P, Crispin AH. 2009. Wheat Lipids Pages 363-399 in Khan K, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, U.S.A., Shewry RP, Rothamsted Research, Harpenden, Hertfordshire, U.K. editors. *Wheat: Chemistry and Technology*, Fourth Edition American Associate of Cereal Chemisys International 2009.
- Omidifar N, Nili-Ahmadabadi A, Nakhostin-Ansari A, Lankarani KB, Moghadami M, Mousavi SM, Hashemi SA, Gholami A, Shokripour M, Ebrahimi Z. 2021. The modulatory potential of herbal antioxidants against oxidative stress and heavy metal pollution: plants against environmental oxidative stress. *Environmental Science and Pollution Research* **28**:61908-61918
- Panfili G, Fratianni A, Irano M. 2004. Improved normal-phase highperformance liquid chromatography procedure for the determination of carotenoids in cereals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**:6373-6377.

- Park NY, Im S, Jiang Q. 2022. Different forms of vitamin E and metabolite 13'-carboxychromanols inhibit cyclooxygenase-1 and its catalyzed thromboxane in platelets, and tocotrienols and 13'-carboxychromanols are competitive inhibitors of 5-lipoxygenase. *Journal of Nutritional Biochemistry* **100**:108884.
- Paulová H, Bochořáková H, Táborská E. 2004. Metody stanovení antioxidační aktivity přírodních látek *in vitro*. *Chemické Listy* **98**:174-179.
- Paznocht L, Kotíková Z, Orsák M, Lachman J, Martinek P. 2019. Carotenoid changes of colored-grain wheat flours during bun-making. *Food Chemistry*, **277**:725-734.
- Paznocht L, Kotíková Z, Šulc M, Lachman J, Orsák M, Eliášová M, Martinek P. 2018. Free and esterified carotenoids in pigmented wheat, tritordeum and barley grains. *Food Chemistry* **240**:670-678.
- Pein H, Ville A, Pace S, Temml V, Garscha U, Raasch M, Alsabil K, Viault G, Dinh CP, Guilet D, Troisi F, Neukirch K, König S, Bilancia R, Waltenberger B, Stuppner H, Wallert M, Lorkowski S, Weinigel C, Rummler S, Birringer M, Roviezzo F, Sautebin L, Helesbeux JJ, Séraphin D, Mosig AS, Schuster D, Rossi A, Richomme P, Werz O, Koeberle A. 2018. Endogenous metabolites of vitamin E limit inflammation by targeting 5-lipoxygenase. *Nature Communications* **9**:3834.
- Piazzon A, Vrhovsek U, Masuero D, Mattivi F, Mandoj F, Nardini M. 2012. Antioxidant activity of phenolic acids and their metabolites: synthesis and antioxidant properties of the sulfate derivatives of ferulic and caffeic acids and of the acyl glucuronide of ferulic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **60**:1231-12323.
- Pilling E, Smith AM. 2003. Growth ring formation in the starch granules of potato tubers. *Plant physiology* **132**:365-371.
- Pisoschi AM, Pop A. 2015. The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress. *European Journal of Medicinal Chemistry* **97**:55-74.
- Poljsak B, Milisav I. 2012. The neglected significance of "antioxidative stress". *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2012**:480895.
- Poljsak B, Šuput D, Milisav I. 2013. Achieving the balance between ROS and antioxidants: when to use the synthetic antioxidants. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* **2013**:956792.
- Prugar J. 2008. Kvalita rostlinných produktů na prahu 3. tisíciletí. Výzkumný ústav pivovarský a sladařský ve spolupráci s komisí jakosti rostlinných produktů ČAZV, Praha.

- Rafique H, Dong R, Wang X, Alim A, Aadil RM, Li L, Zou L, Hu X. 2022. Dietary-Nutraceutical Properties of Oat Protein and Peptides. *Frontiers in nutrition* **9**:950400.
- Rancé I, Fournier J, Esquerré-Tugayé MT. 1998. The incompatible interaction between *Phytophthora parasitica* var. *nicotianae* race 0 and tobacco is suppressed in transgenic plants expressing antisense lipoxygenase sequences. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **95**:6554-9.
- Renata Vodičková. 2022. Český statistický úřad. Available from <https://www.czso.cz/csu/czso/osevni-plochy-ozimych-plodin-pro-sklizen-v-roce-2022> (accessed January 2023).
- Rizvi S, Raza ST, Ahmed F, Ahmad A, Abbas S, Mahdi F. 2014. The role of vitamin e in human health and some diseases. *Sultan Qaboos Universe Medical Journal* **14**:e157-65.
- Royo J, León J, Vancanneyt G, Albar JP, Rosahl S, Ortego F, Castañera P, Sánchez-Serrano JJ. 1999. Antisense-mediated depletion of a potato lipoxygenase reduces wound induction of proteinase inhibitors and increases weight gain of insect pests. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **96**:1146-51.
- Sarkar A, Ghosh U. 2016. Natural Antioxidants -The Key to Safe and Sustainable Life. *International Journal of Latest Trends in Engineering and Technology* **6**:460-466.
- Sarwar Gilani G, Wu Xiao C, Cockell KA. 2012. Impact of antinutritional factors in food proteins on the digestibility of protein and the bioavailability of amino acids and on protein quality. *British Journal of Nutrition* **2**:S315-32.
- Schneider C, Pratt DA, Porter NA, Brash AR. 2007. Control of oxygenation in lipoxygenase and cyclooxygenase catalysis. *Chemistry & biology* **14**:473-488.
- Schulz H. 1991. Beta-oxidace Mastných kyselin **1081**:109-120.
- Siedow JN. 1991. Plant Lipoxygenase: Structure and Function. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* **42**:145-188.
- Slesak I, Libik M, Karpinska B, Karpinski S, Miszalski Z. 2007. The role of hydrogen peroxide in regulation of plant metabolism and cellular signalling in response to environmental stresses. *Acta biochimica Polonica* **54**:39-50.
- Soccio M, Laus MN, Flagella Z, Pastore D. 2018. Assessment of Antioxidant Capacity and Putative Healthy Effects of Natural Plant Products Using Soybean Lipoxygenase-Based Methods. An Overview. *Molecules* **23**:3244.
- Společnost pro výživu z.s. 2019. Referenční hodnoty pro příjem živin DACH. Společnost pro výživu, z.s., Praha.
- Stuper-Szablewska K, Perkowski J. 2019. Phenolic acids in cereal grain: Occurrence, biosynthesis, metabolism and role in living organisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **59**:664-675.

- Sun T, Yuan H, Cao H, Yazdani M, Tadmor Y, Li L. 2017. Carotenoid Metabolism in Plants: The Role of Plastids. *Molecular Plant* **11**:58-74.
- Sun, T., Rao, S., Zhou, X., Li L. 2022. Plant carotenoids: recent advances and future perspectives. *Molecular Horticulture* **2**:3.
- Sung CC, Hsu YC, Chen CC, Lin YF, Wu CC. 2013. Oxidative stress and nucleic acid oxidation in patients with chronic kidney disease. *Nucleic Acid Oxidation in Human Health and Disease* **2013**:301982.
- Trego R. 2023. U.S. Department of Agriculture. Grain: World Markets and Trade. Available from <https://www.fas.usda.gov/data/grain-world-markets-and-trade> (accessed March 2023).
- Van Hung P. 2016. Phenolic Compounds of Cereals and Their Antioxidant Capacity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **56**:25-35.
- Verlotta A, De Simone V, Mastrangelo AM, Cattivelli L, Papa R, Trono D. 2010. Insight into durum wheat Lpx-B1: a small gene family coding for the lipoxygenase responsible for carotenoid bleaching in mature grains. *BMC Plant Biology* **10**:263.
- Wada T, Hanyu T, Nozaki K, Kataoka K, Kawatani T, Asahi T, Sawamura N. 2018. Antioxidant Activity of Ge-132, a Synthetic Organic Germanium, on Cultured Mammalian Cells. *Biological & pharmaceutical bulletin* **41**:749-753.
- Weber F, Laskawy G, Grosch W. 1974. Co-oxidation of carotene and crocin by soyabean lipoxygenase isoenzymes. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung* **155**:142-150.
- Zhukov AV, Shumskaya M. 2020. Very-long-chain fatty acids (VLCFAs) in plant response to stress. *Functional Plant Biology* **47**:695-703.
- Zielinski H, Kozłowska H and Lewczuk B. 2001. Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2**:159-169.
- Zielinski H, Achremowicz B, Przygodzka M. 2012. Antioxidants in cereal grains. *Zywnosc-nauka Technologia Jakosc* **19**:5-26.

12 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ROS reactive oxygen species/ reaktivní formy kyslíku
RNS Reactive Nitrogen Specie/ reaktivní formy dusíku
DNA Deoxyribonucleic acid / deoxyribonukleová kyselina
AC Antioxidant capacity/ Antioxidační kapacita
LOX Lipoxygenasa / Lipoxygenáza
MPBQ 2-methyl-6-phytyl-1, 4-benzoquino/ 2-methyl-6-fytylbenzochinol
IPP isopentenylpyrofosfát
DMAPP dimethylallylpyrofosfátu
MEP methylerythritol-4-fosfát
GGPP geranylgeranyl pyrofosfát
PSY Fytoensyntasa
TCC total carotenoid content / celkový obsah karotenoidů
TPC total phenolic content / celkový obsah fenolů
MK mastné kyseliny
PUFA polyunsaturated fatty acid / polynenasycené mastné kyseliny
TAG Triacylglycerols/ Triacylglycerol
ID-GC/MS Isotope dilution-gas chromatography/mass spektrometry/ Izotopové ředění plynová chromatografie/hmotnostní spektrometr