ANNA PRZYBYLSKA-BALCEREK¹, DANUTA KURASIAK-POPOWSKA²,
KINGA STUPER-SZABLEWSKA¹

¹Katedra Chemii

Wydział Technologii Drewna

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Wojska Polskiego 75, 60-625 Poznań

²Katedra Genetyki i Hodowli Roślin

Wydział Rolnictwa i Bioinżynierii

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Dojazd 11, 60-632 Poznań

E-mail: ania_przybylska18@wp.pl

danuta.kurasiak-popowska@up.poznan.pl

kstuper@up.poznan.pl

NIEBIESKA KUKURYDZA – NOWE ŹRÓDŁO ANTYOKSYDANTÓW

Organizm człowieka narażony jest na działanie niekorzystnych czynników stresogennych takich jak: zanieczyszczenia środowiska (np. spaliny samochodowe, zanieczyszczenia przemysłowe, dym tytoniowy), intensywny wysiłek fizyczny, infekcje, nadużywanie leków, alkoholu oraz niewłaściwie

zbilansowana dieta. Wśród tych czynników jednym z najważniejszych jest oddziaływanie na organizm wolnych rodników, które zaburzają jego prawidłowe funkcjonowanie. Czynnikiem przeciwdziałającym tego rodzaju niepożądanym reakcjom w organizmie ludzkim są tzw. antyoksydanty (Ryc. 1).

Ryc. 1. Czynniki stresogenne i proces antyoksydacji.

Słowa kluczowe: antocyjany, antyoksydanty, niebieska kukurydza, polifenole

Ryc. 2. Podział antyoksydantów.

Antyoksydanty, czyli przeciwutleniacze, są to bioaktywne związki chemiczne, które hamują lub opóźniają proces utleniania. Wśród związków bioaktywnych o działaniu przeciwutleniającym wyróżnia się witaminy (w tym witaminę A, C, E), karotenoidy oraz polifenole, które ze względu na zróżnicowaną budowę chemiczną podzielono na dwie podgrupy: flawonoidy i kwasy fenolowe (Ryc. 2) (WOJCIESZYŃSKA i WILCZEK 2006).

Związki bioaktywne są dostarczane do organizmu głównie z pożywieniem, dlatego bogate w nie produkty są bardzo ważnym elementem codziennej diety. Należą do nich przede wszystkim czerwono-fioletowe warzywa (np.: burak, bakłażan, fasola, papryka), owoce (np. borówki, czarne jagody, jabłka, jeżyny, maliny, pomarańcze, rodzynki, śliwki) oraz zboża (Tabela 1) (DE PASCUAL i SANCHEZ-BALLESTA 2008).

Z uwagi na zwyczaje panujące w żywieniu człowieka oraz zainteresowanie produktami bezglutenowymi, coraz bardziej popularnym surowcem spożywczym staje się w ostatnim czasie kukurydza. Łacińska nazwa kukurydzy *Zea mays*, bezpośrednio kojarzy się z kulturą Majów. *Kukurydza* to jedno z najstarszych uprawianych na świecie zbóż.

Tabela 1. Źródła przeciwutleniaczy.

Przeciwutleniacz	Produkt	Zawartość [mg/kg]
Antocyjany	Aronia	2000-5000
	Czarna porzeczka	1300
	Wiśnia	3500
Polifenole ogółem	Płatki owsiane pełnoziarniste	472
	Mąka pszenna	167
	Żółta kukurydza	1500
	Niebieska kukurydza	4200
Karotenoidy	Marchew	100
	Szpinak	42
	Natka pietruszki	42
	Niebieska kukurydza	82

Ryc. 3. Rodzaje kukurydzy (fot. Damian Jastrzębski).

Pochodzi z Meksyku, skąd została przywieziona do Europy w XV w. przez Krzysztofa Kolumba (REBOURG i współaut. 2003). Nazywana była „złotem Majów”. Plony kukurydzy na świecie obecnie szacuje się na kilkaset milionów ton rocznie. Z uwagi na wymagania klimatyczne uprawiana jest głównie w regionach o klimacie podzwrotnikowym i umiarkowanym (Stany Zjednoczone, Brazylia, Meksyk, Chiny, Indie) (LOPEZ-MARTINEZ i współaut. 2009). Uprawiana jest również w Europie środkowej, w tym w Polsce, w której powierzchnia uprawy kukurydzy znacznie wzrosła w ostatnich latach. W obrębie gatunku wyróżnia się formy użytkowe, które można podzielić w zależności od koloru ziarna na: białe, żółte, czerwone i niebieskie (Ryc. 3) (KATO i współaut. 2009). Wszystkie rodzaje kukurydzy, a szczególnie niebieska uprawiane są w celu produkcji żywności prozdrowotnej. Wśród produktów kukurydzianych wyróżnia się mąkę stosowaną do wypieków placków, chleba, pop-corn, chrupki kukurydziane oraz inne przekąski. Produkty te są alternatywą dla osób, które nie

Ryc. 4. Substancje odżywcze i związki przeciwutleniające w ziarnie niebieskiej kukurydzy (wg DICKERSON 2003, zmieniona).

Ryc. 5. Struktura chemiczna wybranych karotenoidów.

tolerują glutenu lub są na niego uczulone. Ponadto z kukurydzy produkuje się dekstrynę, cukier i syrop kukurydziany.

Barwa ziarna kukurydzy związana jest z obecnością związków bioaktywnych, wśród których wyróżnia się barwniki roślinne takie jak karotenoidy (luteina, zeaksantyna), polifenole takie jak kwasy fenolowe i flawonoidy (antocyjany) oraz składniki odżywcze i nieodżywcze (Ryc. 4).

Karotenoidy to substancje dające zabarwienie od żółtego do czerwono-purpurowego. Związki te neutralizują wolne rodniki, powodujące powstawanie przebarwień skóry. Ponadto, karotenoidy stymulują wzrost nabłonka, przeciwdziałają złuszczeniu naskórka, przyspieszają gojenie się ran, przeciwdziałają zmianom nowotworowym oraz chronią przed szkodliwym wpływem promieniowania UV. Karotenoidy pełniące funkcję naturalnego barwnika, muszą mieć w swojej strukturze 7 wiązań nienasyconych; w przypadku, gdy takich połączeń jest mniej, są bezbarwne (Ryc. 5). Związki te, występujące w połączeniu z białkami (karotenoproteiny), mogą przyjmować zabarwienie niebiesko-purpurowe (MELENDEZ-MARTINEZ i współaut. 2010, GRYSZCZYŃSKA i współaut. 2011).

Następną grupą silnych przeciwutleniaczy obecnych w ziarnie kukurydzy są polifenole, wśród których wyróżnia się kwasy fenolowe i flawonoidy. Kwasy fenolowe obejmują dwie

Ryc. 6. Właściwości prozdrowotne związków fenolowych obecnych w kukurydzy niebieskiej (FENG i współaut. 2007, MAJEWSKA i CZECHOT 2009, ROOBHA i współaut. 2011).

grupy. Są to hydroksylowe pochodne kwasu benzoowego i pochodne kwasu cynamonowego (Tabela 2).

Do licznej grupy związków bioaktywnych zalicza się flawonoidy, a wśród nich wyróżnia się antocyjany. Dotychczas poznano kilkadziesiąt naturalnych antocyjanów. Związki odpowiedzialne za barwę są pochodnymi kationu flawylowego – 2-fenylbenzopiryliowego, który może występować w dwóch formach: karbonowej lub oksoniowej. Zróżnicowana barwa antocyjanów, od pomarańczowo-czerwonej do niebiesko-fioletowej, związana jest z ich strukturą (Tabela 3). Antocyjany są związkami nietrwałymi. W środowisku wodnym, w zależności od odczynu, ulegają przemianom powodującym zmiany barwy produktów (PIĄTKOWSKA i współaut. 2011; NANKAR i współaut. 2016; PRZYBYLSKA i współaut. 2017a, b). Antocyjany obecne w niebieskiej kukurydzy nie tylko pełnią funkcję barwników naturalnych, ale również wykazują liczne działania prozdrowotne, m.in.: działanie przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwmiażdżycowe, przeciwnowotworowe (Ryc. 6) (MORENO współaut. 2005, LAO i współaut. 2017).

Opisane powyżej związki bioaktywne można znaleźć w produktach zbożowych, a szczególnie w dotychczas mało znanych produktach otrzymywanych z ziarna niebieskiej kukurydzy. Kukurydza ta jest przeznaczona

Tabela 2. Struktura kwasów obecnych w niebieskiej kukurydzy (PRZYBYLSKA i współaut. 2017a, b).

Kwas fenolowy	Wzór strukturalny	R ₁	R ₂
Pochodne kwasu hydroksybenzoowego	p-Hydroksybenzoowy	H	H
	Galusowy	OH	OH
	Syryngowy	OCH ₃	OCH ₃
Pochodne kwasu hydroksycynamonowego	Ferulowy	OCH ₃	H
	Chlorogenowy	OH	H
	t-Cynamonowy	H	H

Tabela 3. Struktura antocyjanów i ich barwa (CLIFFORD 2000; BOŁONKOWSKA i współaut. 2011; PRZYBYLSKA i współaut. 2017a, b).

Antocyjany	Wzór strukturalny	Podstawniki			Barwa
		R1	R2	R3	
Delfinidyna		OH	OH	OH	niebiesko-fioletowa
Cyjanidyna		OH	H	OH	pomarańczowo-czerwona
Petunidyna		OCH ₃	OH	OH	fioletowa
Peonidyna		OCH ₃	H	OH	czerwono-różowa
Malwidyna		OCH ₃	OCH ₃	OH	fioletowa
Pelargonidyna		H	H	OH	pomarańczowa

Ryc. 7. Całkowita zawartość w ziarnie kukurydzy [mg/kg]: TPC – związków fenolowych ogółem, TFC – flawonoidów, TAC – antocyjanów, TCC – karotenoidów.

na cele konsumpcyjne, głównie do produkcji mąki. Ziarno kukurydzy niebieskiej może być wykorzystane także do sporządzania popcornu, sałatek i innych przekąsek.

Niebieska kukurydza jest jedną z najstarszych form uprawnych kukurydzy, a mimo tego jest mało znana na Polskim rynku. Przeprowadzone badania (Anna Przybylska-Balcerek, dane niepublikowane) wykazały, iż obecność związków przeciwutleniających w ziarnie kukurydzy niebieskiej jest 3-krotnie wyższa niż w ziarnie kukurydzy żółtej i białej, popularnych w Europie. Wśród analizowanych polifenoli wyróżniono flawonoidy i antocyjany, których było o ponad 80% więcej w ziarnie niebieskiej kukurydzy niż w pozostałych badanych formach. Analizie ilościowej poddano również karotenoidy, których stężenie było nieistotnie wyższe w ziarnie kukurydzy żółtej w porównaniu z niebieską (Ryc. 7).

Ze względu na prozdrowotne właściwości kwasów fenolowych badano zawartość sześciu z nich, najważniejszych dla ziarna kukurydzy (Ryc. 8). Stwierdzono, że dominującym kwasem jest kwas ferulowy. W przypadku niebieskiej kukurydzy stężenie tego

Ryc. 8. Zawartość wybranych kwasów fenolowych oznaczonych w ziarnie kukurydzy [mg/kg].

kwasu było wyższe o 20% w porównaniu z kukurydzą żółtą oraz o 60% w porównaniu z kukurydzą białą. Pozostałe oznaczane kwasy z grupy pochodnych kwasu hydroksycynamonowego były na podobnym, 10-krotnie niższym poziomie. W przypadku pochodnych kwasu hydroksybenzoesowego stężenia wahały się w zakresie 10–45 mg/kg. Spośród analizowanych trzech rodzajów kukurydzy, w ziarnie kukurydzy niebieskiej stężenia kwasów: galusowego, syringowego i 4-hydroksybenzoesowego, były najwyższe.

Z uwagi na wielokrotnie wyższą zawartość substancji odżywczych i przeciwutleniających ziarno kukurydzy niebieskiej, w porównaniu z innymi rodzajami kukurydzy, jest coraz częściej wykorzystywane do produkcji żywności i zastępuje inne mniej wartościowe produkty. Produkty kukurydziane są zalecane osobom ze stwierdzoną celiakią i nietolerancją glutenu, ponadto coraz częściej można je spotkać w dietach obniżających poziom cholesterolu (DICKERSON 2003). Wielokierunkowe działanie związków bioaktywnych obecnych w produktach z kukurydzy niebieskiej jest wykorzystywane w prewencyjnych działaniach przeciwnowotworowych.

wych, przeciwmiażdżycowych oraz przeciwzapalnych na układ pokarmowy. Dodatkowymi walorami produktów z ziarna kukurydzy niebieskiej jest naturalny lekko słodki smak i naturalna niebiesko-fioletowa barwa zwracająca uwagę konsumentów.

Streszczenie

Organizm człowieka jest narażony na działanie niekorzystnych czynników stresogennych przyczyniających się do zaburzenia jego homeostazy. Skutkuje to podwyższoną podatnością na choroby bakteryjne, wirusowe oraz nasilenie objawów chorób cywilizacyjnych. Czynnikiem przeciwdziałającym tego rodzaju niepożądanym efektem są tzw. antyoksydanty. Wśród nich wyróżnia się polifenole takie jak: flawonoidy (antocyjany) oraz kwasy fenolowe (kwasy hydroksycynamonowe i hydroksybenzoesowe). Związki te dostarczane są do organizmu człowieka głównie z pożywieniem. Podstawowym źródłem antyoksydantów są czerwone owoce i warzywa oraz produkty przerobu zbóż w tym produkty kukurydziane. Użytkowe formy owoców, warzyw i zbóż cechujące się fioletowym zabarwieniem są w ostatnim czasie popularne wśród konsumentów prowadzących zdrowy styl życia. Nowym surowcem na rynku Polskim jest ziarno kukurydzy niebieskiej, stosowane w celach konsumpcyjnych jako mąka, kaszka, popcorn oraz inne przekąski.

Niniejsze badania wykazały, iż ziarno kukurydzy niebieskiej cechuje się wielokrotnie wyższą zawartością związków przeciwutleniających w porównaniu z innymi badanymi rodzajami kukurydzy.

LITERATURA

- BOŁONKOWSKA O., PIETROSIUK A., SYKŁOWSKA-BARANIEK K., 2011. *Roślinne związki barwne ich właściwości biologiczne oraz możliwości wytwarzania w kulturach in vitro*. Biul. Wyd. Farm. WUM 1, 1-27.
- CLIFFORD M. N., 2000. *Anthocyanins –nature, occurrence and dietary burden*. J. Sci. Food Agric, 80, 1063-1072.
- DE PASCUAL T. S., SANCHEZ-BALLESTA M. T., 2008. *Anthocyanins: from plant to health*. Springer Science Business Media B.V. Phytochem Rev. 7, 281-299.
- DICKERSON G. W., 2003. *Nutritional analysis of New Mexico blue corn and dent corn kernels*. Guide H-233, Las Cruces.
- FENG R., NI H. M., WANG S. Y., TOURKOVA I. L., SHURIN M. R., HARADA H., YIN X. M., 2007. *Cyanidin-3-rutinoside, a Natural Polyphenol Antioxidant, Selectively Kills Leukemic Cells by Induction of Oxidative Stress*. J. Biol. Chem. 282, 13468-13476.
- GRYSZCZYŃSKA A., GRYSZCZYŃSKA B., OPALA B., 2011. *Karotenoidy. Naturalne źródła, biosynteza, wpływ na organizm ludzki*. Post. Fitoter. 2, 127-143.
- KATO T., MAPES C., MERA, SERRATOS J., BYE R., 2009. *Origin and diversification of maize: an analytical review*. National Autonomous University of Mexico, First ed. Mexico, D.F., 116.
- LAO F., SIGURDSON G. T., GIUSTI M. M., 2017. *Health benefits of purple corn (Zea mays L.) phenolic compounds*. Comp. Rev. Food Sci. Food Safety 16, 234-246.
- LOPEZ-MARTINEZ L. X., OLIART-ROS R. M., VALERIO-ALFARO G., LEE C.-H., PARKIN K. L., GARCIA H. S., 2009. *Antioxidant activity, phenolic compounds and anthocyanins content of eighteen strains of Mexican maize*. LWT Food Sci. Technol. 42,1187-1192.
- MAJEWSKA M., CZECHOT H., 2009. *Flawonoidy w profilaktyce i terapii*. Farm. Pol. 65, 369-377.
- MELLENDEZ-MARTINEZ A. J., ESCUDERO-GILETE M. L., FRANCISCO I. M. O., HEREDIA J., 2010. *Study of the influence of carotenoid structure and individual carotenoids in the qualitative and quantitative attributes of orange juice colour*. Food Res. Int. 43, 1289-1296.
- MORENO Y. S., SANCHEZ G. S., HERNANDEZ D. R., LOBATO N. R., 2005. *Characterization of anthocyanin extracts from maize kernels*. J. Chromatogr. Sci. 43, 483-487.
- NANKAR A., GRANT L., SCOTT P., PRATT R. C., 2016. *Agronomic and kernel compositional traits of blue maize landraces from the south-western United States*. Crop Sci. 56, 2663-2674.
- PIĄTKOWSKA E., KOPEĆ A., LESZCZYŃSKA T., 2011. *Antocyjany- charakterystyka, występowanie i oddziaływanie na organizm człowieka*. Żywność Nauka Technol. Jakość 4, 24-35.
- PRZYBYLSKA A., STUPER-SZABLEWSKA K., KURASIAK-POPOWSKA D., PERKOWSKI J., 2017a. *Zawartość związków fenolowych w niebieskiej kukurydzy*. Książka Artykułów Konferencji Naukowej Nauka, Badania, Rozwój., 143-152.
- PRZYBYLSKA A., STUPER-SZABLEWSKA K., PERKOWSKI J., 2017b. *Zawartość kwasów fenolowych i aktywność przeciwutleniająca pełnoziarnistych produktów przerobu zbóż pochodzących z systemów konwencjonalnego i ekologicznego*. Badania naukowe w świetle uwarunkowań turbulentnego otoczenia, wyd. Sophia, 87-97.
- REBOURG C., CHASTANET M., GOUESNARD B., WELCKER C., DUBREUIL P., CHARCOSSET A., 2003. *Maize introduction into Europe: The history reviewed in the light of molecular data*. Theor. Appl. Genet. 6, 895-903.
- ROOBHA J. J., SARAVANAKUMAR M., ARAVINDHAN K. M., SUGANYA DEVI J., 2011. *In vitro evaluation of anticancer property of anthocyanin extract from Musa acuminata bract*. Res. Pharmacy 1, 17-21.
- WOJCISZYŃSKA D., WILCZEK A., 2006. *Związki fenolowe pochodzenia naturalnego, Nauka i technika*, 6, 6-12.

KOSMOS Vol. 68, 1, 161–166, 2019

ANNA PRZYBYLSKA-BALCEREK¹, DANUTA KURASIAK-POPOWSKA², KINGA STUPER-SZABLEWSKA¹

¹*Department of Chemistry, Faculty of Wood Technology, University of Life Sciences in Poznań, 75 Wojska Polskiego Str., 60-625 Poznań, ²Department of Genetics and Plant Breeding, Faculty of Agriculture and Bioengineering, University of Life Sciences in Poznań, 11 Dojazd Str., 60-632 Poznań, E-mail: ania_przybylska18@up.pl, danuta.kurasiak-popowska@up.poznan.pl, kstuper@up.poznan.pl*

BLUE MAIZE – A NEW SOURCE OF ANTIOXIDANTS IN POLAND

Summary

The human body is exposed to adverse stressors contributing to the disturbance of homeostasis (increased susceptibility to bacterial and viral diseases and severity of the symptoms of chronic diseases). The factors counter-acting this kind of adverse reactions in the human body are the so-called bioactive antioxidants, among them polyphenols such as flavonoids (anthocyanins) and phenolic acids (hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acids). These compounds are delivered to the human body mainly with food. The main sources of antioxidants are red fruits and vegetables as well as cereal whole grain products, for example maize products. Blue fruits, vegetables and cereal grain are recently very popular among consumers following a healthy lifestyle. New product in Poland is grain of blue maize, intended for human consumption as flour, groats, popcorn and other snacks. Data presented in this review show that blue maize grain is characterized by several times higher content of antioxidant compounds in comparison with other types of maize.

Key words: anthocyanins, antioxidants, blue maize, polyphenols