Antioksidativna svojstva brašna od heljde – Doprinos funkcionalnosti pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda

Marijana B. Sakač, Ivana J. Sedej, Anamarija I. Mandić, Aleksandra Č. Mišan

Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

Izvod

Heljda se primarno uzgaja zbog zrna, od koga se, nakon ljuštenja, mlevenja i prosejavanja, proizvodi brašno od heljde, koga odlikuje zavidan sadržaj antioksidanata, pre svega polifenola i tokoferola. Visok sadržaj antioksidanata u zrnu heljde, pored drugih funkcionalnih komponenti, predstavlja osnov za korišćenje belog i integralnog heljdinog brašna kao supstituenata pšeničnog brašna ili nekog drugog brašna od cerealija u formulacijama pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda sa ciljem da se dobiju funkcionalni proizvodi sa dodatom vrednošću ili bezglutenski funkcionalni proizvodi. Tehnološki postupci proizvodnje navedenih grupa proizvoda i pojedini načini pripreme hrane utiču na sastav i sadržaj polifenola, pa posledično i na funkcionalnost finalnih proizvoda.

Ključne reči: belo i integralno heljdino brašno, antioksidanti, polifenoli, tokoferoli, proizvodi na bazi cerealija.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: http://www.ache.org.rs/HI/

PREGLEDNI RAD

UDK 664.641.2:615.322:54

Hem. Ind. **69** (5) 469–483 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND140220062S

Heljda je pseudocerealija iz porodice Polygonaceae, koja se često izučava i poredi sa cerealijama zbog sličnosti u uzgajanju i primeni. Njena adaptibilnost uslovila je postojanje mnogih vrsta ove biljke širom sveta, od kojih je obična heljda (*Fagopyrum esculentum* Möench) najzastupljenija, sa 90% u ukupnoj svetskoj proizvodnji heljde, dok je tatarska ili gorka heljda (*Fagopyrum tartaricum*) prisutna uglavnom u planinskim regijama, pretežno na severnoj hemisferi [1–3].

Heljda se primarno uzgaja zbog zrna, od koga se, nakon ljuštenja, mlevenja i prosejavanja, proizvodi brašno od heljde, koje se širom sveta koristi u spravljanju mnogih tradicionalnih jela, od kojih su neka heljdopita, soba rezanci, beskvasni hleb *chapattis*, *pakora* i drugi [4]. Pored mogućnosti korišćenja brašna od heljde u proizvodnji pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda, heljda pruža mogućnost za dobijanje niza proizvoda poput čaja od lista i cveta heljde [5], meda od heljde [6], klijanaca ili proizvoda sa klijancima heljde [7,8], hleba sa dodatkom lista heljde [9] i drugih.

Nutritivni profil oljuštenog zrna heljde varira u zavisnosti od vrste heljde, klimatskih uslova i uslova gajenja, ali ga, u proseku, karakteriše 55% skroba, 12% proteina, 4% lipida, 2% rastvorljivih ugljenih hidrata, 7% ukupnih prehrambenih vlakana, 2% pepela i 18% ostalih komponenti u koje se ubrajaju organske kiseline, polifenolna jedinjenja, tanini, nukleotidi i nukleinske kiseline [3,10]. Heljda ne sadrži gluten, što je čini sirovinom podesnom u kreiranju bezglutenskih proizvoda, namenjenih obolelima od celijakije.

Nutritivni profil proteina heljde u poređenju sa žitaricama ocenjuje se kao visoko kvalitetan, s obzirom da ga odlikuje relativno visok sadržaj lizina [11,12]. Heljda sadrži visok nivo esencijalnih polinezasićenih masnih kiselina, kao što je linolna kiselina (18:2) [13–15]. Skrob i prehrambena vlakna su prisutni u sličnim količinama kao u žitaricama [16,17], dok je nivo rezistentnog skroba, D-*hiro*-inozitola i fagopiritola visok u zrnu heljde [18]. Ovu biljku karakteriše prisustvo nekoliko vitamina (B, C i E) [19], dok su minerali zastupljeni u izobilju [20]. S druge strane, heljda sadrži tanine, fitinsku kiselinu i inhibitore proteaza, koji mogu da prouzrokuju alergijske reakcije [19,21,22].

Interesovanje za uzgajanje heljde narasta, s obzirom na širinu palete proizvoda dobijenih korišćenjem ove biljne kulture, kao i porast broja informacija fokusiranih na njene funkcionalne karakteristike, koje obezbeđuju mnoge zdravstvene dobrobiti pri konzumiranju hrane koja sadrži heljdu, pre svega pri prevenciji i lečenju hroničnih bolesti [21].

Funkcionalna svojstva heljde obezbeđuju proteini i druge komponente ove biljne vrste, od kojih su svakako najdelotvorniji polifenoli, odnosno flavoni i flavonoidi, kao i tokoferoli, fitosteroli, fagopirini, tiamin-vezujući proteini i dijetna vlakna, prisutni kako u semunu tako i u drugim delovima biljke.

Proteine heljde odlikuje jedinstveni aminokiselinski sastav koji uslovljava specijalne biološke efekte, pre svega snižavanje nivoa holesterola, antihipertenzivno dejstvo i poboljšanje pri stanjima konstipacije i gojaznosti [21,23].

Kayashita i sar. [24] navode da se poboljšanje zdravstenog stanja, primarno vezano za snižavanje nivoa

Prepiska: M.B. Sakač, Univerzitet u Novom Sadu, Naučni institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija.

E-pošta: marijana.sakac@fins.uns.ac.rs

Rad primljen: 20. februar, 2014

Rad prihvaćen: 27. avgust, 2014

holesterola i poboljšanja u digestiji, može pripisati delovanju dijetnih vlakana proizvoda od heljde u slučaju pacijenata koji su dugoročno orijentisani na hranu na bazi heljde.

Biološka i farmakološka svojstva heljde uslovljena su delovanjem polifenola, pre svega flavonoida heljde, koji ispoljavaju izrazita antioksidativna svojstva kao osnovu za farmakološke efekate [25]. Rutin, dominantni flavonoid heljde, ispoljava niz pozitivnih efekata na zdravlje, poput normalizacije povećane vaskularne permeabilnosti i fragilnosti, preventivnog delovanja u hipertenziji i kardiovaskularnim oboljenjima [26], kao i pozitivnog učinka u lečenju edema [5], hipotenzije [27] i inflamatornih stanja [28].

ANTIOKSIDANTI HELJDE

Polifenolna jedinjenja heljde

Heljda se može smatrati funkcionalnom sirovinom, ne samo zbog toga što sadrži visokovredne proteine, vitamine i prehrambena vlakna i ne sadrži gluten, već i zbog činjenice da obiluje antioksidantima [22]. Antioksidanti prisutni u zrnu heljde su tokoferoli i polifenolna jedinjenja i to flavan-3-oli, rutin, fenolne kiseline i njihovi derivati [25,29].

Polifenolna jedinjenja su supstance koje u strukturi imaju jedan ili više aromatičnih prstenova sa jednom ili više hidroksilnih grupa i obično se dele na fenolne kiseline, flavonoide, stilbene, kumarine i tanine [30].

Sadržaj polifenolnih jedinjenja u celom zrnu žitarica zavisi od vrste i sorte žitarica i dela zrna [31–34]. Ove supstance se uglavnom nalaze u obliku glikozida sa različitim šećernim ostacima ili u obliku kompleksa sa organskim kiselinama, aminima, lipidima, ugljenim hidratima i drugim polifenolnim jedinjenjima. Polifenole žitarica primarno karakterišu fenolne kiseline [35,36].

Polifenole heljde reprezentuju kako fenolne kiseline [37], tako i flavonoidi [25,29,38]. Sadržaj flavonoida u heljdi zavisi od vrste heljde, lokaliteta i klimatskih uslova [39], čak i visinskih razlika na istom lokalitetu [40]. Na sadržaj ukupnih fenola, ukupnih flavonoida, kao i pojedinačnih polifenolnih jedinjenja heljde dominantno utiču uslovi gajenja i lokalitet, a najmanje sorta [2]. Oomah i Mazza [25] su na bazi rezultata četvorogodišnjeg ogleda u kome su ispitali uticaj četiri sorte heljde, tri lokaliteta i sezone gajenja na sadržaj ukupnih flavonoida i rutina u semenu i ljusci ustanovili da je najveća varijacija u semenu izazvana razlikom u lokalitetu gajenja, a da je na sadržaj rutina u ljusci najviše uticala sezona gajenja. Dokazano je, takođe, da je sadržaj flavonoida direktno zavisan od UV zračenja i koncentracije ugljendioksida [41,42].

Obična heljda (*Fagopyrum esculentum* Möench), koja se najčešće koristi za proizvodnju belog i integralnog heljdinog brašna, znatno je siromašnija flavonoidima od tatarske heljde. Sadržaj ukupnih flavonoida u tatarskoj heljdi može iznositi i do 7%, mada retko, dok je njihov sadržaj u običnoj heljdi daleko niži (< 0,5%) [43].

Ispitujući sadržaj ukupnih flavonoida i rutina u 4 sorte *Fagopyrum esculentum*, 3 sorte *Fagopyrum homotropicum* i 4 sorte *Fagopyrum tataricum*, Jiang i sar. [44] su i ustanovili da se ispitane vrste heljde značajno razlikuju u sadržaju ukupnih flavonoida i rutina, dok su razlike između sorti iste vrste bile značajno izražene (tabela 1).

Sadržaj flavonoida u zrnu obične heljde zavisi od dela zrna. Stoga njihov sadržaj u oljuštenom zrnu

Tabela 1. Sadržaj ukupnih flavonoida i rutina u različitim vrstama heljde (%) [44]; vrednosti obeležene različitim slovima u istoj koloni su signifikantno različite kada se koristi Duncanov test višestrukih intervala (P < 0,05)
Table 1. Total flavonoids and rutin in different buckwheat species (%) [44]; values with different letters in the same column indicate significant difference when Duncan's multiple range test is used (P < 0,05)

Sorta/linija	Ukupni flavonoidi	Prosečna vrednost ± *SD*	Rutin	Prosečna vrednost ± *SD*
F. esculentum	–	0,037 ± 0,008[c]	–	0,020 ± 0,004[c]
Koto	0,042		0,017	
Mancan	0,044		0,025	
Manizoba	0,028		0,018	
Koban	0,033		0,020	
F. homotropicum	–	0,351 ± 0,061[b]	–	0,101 ± 0,036[b]
K980856	0,410		0,143	
K980855	0,354		0,088	
K980854	0,288		0,074	
F. tataricum	–	2,038 ± 0,083[a]	–	1,669 ± 0,093[a]
B930550	2,017		1,649	
B930586	2,153		1,795	
B930554	1,954		1,570	
B880276	2,028		1,664	

obične heljde iznosi oko 400 mg/100 g, odnosno oko 1300 mg/100 g u ljusci [25] ili može biti još niži [29,39]. Gallardo i sar. [45] navode da prerada, odnosno frakcionisanje zrna, značajno utiče na sastav polifenolnih jedinjenja finalnog mlinskog proizvoda. Tako, na primer, ispitujući distribuciju flavonoida u 16 frakcija heljdinog brašna dobijenih tokom mlevenja zrna heljde, Hung i Morita [46] zaključuju da se sadržaj flavonoida značajno smanjuje sa smanjenjem udela ljuske i spoljašnjih omotača zrna u frakciji mlevenja. Rezultati Oomah i Mazza [25], odnosno sadržaji flavonoida i rutina u semenu i ljusci četiri sorte heljde svedoče, takođe, o ustanovljenoj distribuciji (tabela 2).

Potpuniji uvid u distribuciju polifenolnih jedinjenja u zrnu heljde može se sagledati iz sadržaja polifenolnih jedinjenja u frakcijama mlevenja heljde prikazanih u tabeli 3 [10,47–51].

Osim flavonoida karakterističnih za heljdu, rutina i kvercetina, u svim frakcijama mlevenja heljde zabeleženo je prisustvo protokatehinske, siringinske, ferulne i sinapinske kiseline, dok je vanilinska kiselina kvantifikovana samo u celom zrnu i ljusci (tabela 3). Najveći sadržaj svih identifikovanih jedinjenja, izuzev siringinske kiseline, utvrđen je u ljusci heljde.

Iako su u zrnu i frakcijama mlevenja heljde identifikovane različite fenolne kiseline, navodi o njihovom sadržaju variraju. Tako su, na primer, Hung i Morita [46] ustanovili da u različitim frakcijama heljdinog brašna dobijenim tokom mlevenja zrna heljde dominira ferulna kiselina, dok su Alvarez-Jubete i sar. [52] utvrdili prisustvo siringinske i kafene kiseline u zrnu heljde. Vanilinska, siringinska, ferulna i kumarinska kiselina su identifikovane u heljdinom grizu [53], a u aleuronskom sloju heljdinog zrna, pored rutina i kvercetina, utvrđeno je prisustvo osam fenolnih kiselina: kafene, *o*-kumarinske, *p*-kumarinske, ferulne, galne, *p*-hidroksibenzoeve, siringinske i vanilinske kiseline [54].

U flavonoidima heljde dominira rutin (slika 1). Dietrych-Szostak i Oleszek [39] su u celom zrnu obične heljde identifikovali šest flavonoida – rutin, orientin, viteksin, kvercetin, izoviteksin i izoorientin, dok su u oljuštenom zrnu utvrdili prisustvo rutina i izoviteksina, a u ljusci svih šest izolovanih flavonoida. Iako je heljda primarno bogata rutinom, u skupini njenih flavonoida značajno mesto pripada i kvercetinu (slika 1), hiperozidu (kvercetin 3-*O*-D-galaktozid) i kvercitrinu (kvercetin 3-*O*-α-L-ramnozid), kao i epikatehinu i već pominjanim orientinu, viteksinu, izoviteksinu i izoorientinu [55,56]. Kvercetin i izokvercitrin su prekursori u biosintezi rutina, koji, najverovatnije, nastaje glikolizacijom kvercetina u položaju 3, praćenom ramnozilacijom izokvercitrina [57].

Danila i sar. [58] su, ispitujući heljdina brašna, ustanovili prisustvo katehina, epikatehina i epikatehin galata, dok su Verardo i sar. [59] identifikovali čak 30 polifenolnih jedinjenja u heljdinom brašnu, uključujući

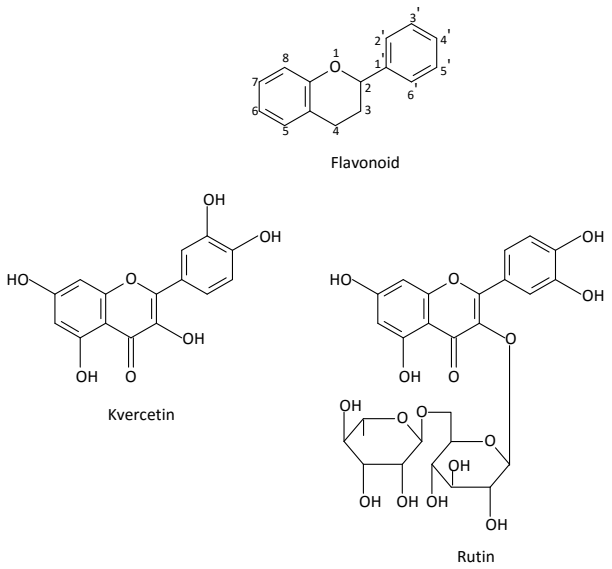
Tabela 2. Sadržaj ukupnih flavonoida i rutina (mg/100 g) u semenu i ljusci heljde [25]; vrednosti obeležene različitim slovima u istoj koloni su signifikantno različite kada se koristi Duncanov test višestrukih intervala (P < 0,05)
Table 2. Total flavonoid and rutin contents (mg/100 g) of buckwheat seed and hulls [25]; values with different letters in the same column indicate significant difference when Duncan's multiple range test is used (P < 0,05)

Sorta	Flavonoidi		Rutin		Udeo ljuske, %
	Seme	Ljuska	Seme	Ljuska	
AC Manisoba	372,8^{b}	1302,8^{b}	44,7^{b}	76,1^{c}	25,6 ± 2,7
BS85601	396,5^{a}	1277,7^{b}	46,4^{b}	85,3^{b}	25,7 ± 3,2
CM-15	371,5^{b}	1212,8^{c}	44,2^{b}	50,5^{d}	34,0 ± 2,1
Manor	407,5^{a}	1463,7^{a}	51,1^{a}	97,4^{a}	26,4 ± 3,0

Tabela 3. Polifenolna jedinjenja u frakcijama mlevenja heljde [10,48–51]; rezultati su prikazani kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3); Vrednosti obeležene različitim slovima u istom redu su signifikantno različite (P < 0,05); n.d. – nije detektovano
Table 3. Polyphenols in buckwheat milling fractions [10,48–51]; values are expressed as means ± standard deviation (n = 3). Values with different letters in the same row are statistically different (P < 0.05). n.d. – not detected

Polifenolna jedinjenja, μg/g	Celo zrno	Ljuska	Oljušteno zrno	Integralno heljdino brašno	Belo heljdino brašno
Protokatehinska kiselina	92,6 ± 0,94^{c}	168 ± 0,48^{e}	103 ± 1,21^{d}	78,0 ± 2,24^{b}	55,1 ± 0,56^{a}
Vanilinska kiselina	15,0 ± 0,46^{a}	37,1 ± 2,38^{b}	n.d.	n.d.	n.d.
Siringinska kiselina	52,3 ± 1,49^{c}	36,3 ± 1,6^{a}	63,5 ± 0,35^{e}	57,6 ± 2,03^{d}	42,4 ± 0,32^{b}
Ferulna kiselina	17,2 ± 0,13^{a}	17,5 ± 0,59^{a}	17,4 ± 0,21^{a}	14,4 ± 0,62^{c}	11,3 ± 0,13^{b}
Sinapinska kiselina	28,4 ± 1,68^{a}	29,8 ± 0,47^{a}	30,4 ± 3,44^{a}	18,8 ± 1,29^{c}	12,3 ± 0,26^{b}
Rutin	146 ± 4,56^{c}	225 ± 7,25^{e}	116 ± 0,26^{b}	179 ± 1,40^{d}	82,4 ± 0,76^{a}
Kvercetin	3,04 ± 0,14^{ab}	33,2 ± 1,74^{d}	2,48 ± 0,06^{a}	3,86 ± 0,40^{b}	1,35 ± 0,20^{c}
Ukupno	354,5	546,9	332,8	351,7	204,9
Ukupni flavonoidi, mg/100 g	0,07 ± 0,01^{b}	0,17 ± 0,02^{c}	0,06 ± 0,01^{ab}	0,06 ± 0,01^{ab}	0,04 ± 0,01^{a}

već navedena, ali i neka prvi put detektovana u ovoj vrsti brašna (2-hidroksi-3-*O*-β-D-glukopiranozilbenzoeve kiseline, 1-O-kafeil-6-*O*-α-ramnopiranozil-β-glikopiranozid i epikatehin-3-(3''-*O*-metil) galat). Sličan profil polifenolnih jedinjenja (28 identifikovanih) u heljdinim brašnima ustanovili su i Inglett i sar. [60], navodeći da neke flavonole i katehin glikozide nisu uspeli da identifikuju.



Slika 1. Strukture kvercetina i rutina.
Figure 1. Structures of quercetin and rutin.

Sadržaj rutina u zrnu heljde znatno varira u zavisnosti od vrste i sorte heljde, kao i od uslova okoline u kojima je biljka gajena [44]. Tatarska heljda može sadržati i do 100 puta veću količinu rutina od obične heljde [61]. Jiang i sar. [44] navode da je sadržaj rutina u tatarskoj heljdi 1,67%, dok je u običnoj heljdi niži – 0,02%, što je u saglasnosti sa sadržajem rutina u običnoj heljdi registrovanog od strane Dietrych-Szostak i Oleszek [39], koji iznosi 12,6–35,9 mg/100 g. Izuzev u heljdi, rutin nije detektovan u žitaricama i pseudocerealijama [62–64].

Ispitivanja zavisnosti hemijske strukture i antioksidativne aktivnosti pokazala su da su hidroksilna grupa u položaju 3 C prstena, 2,3 dvostruka veza u C prstenu i karbonilna grupa u položaju 4 C prstena odgovorni za antioksidativnu aktivnost flavonoida. Hidroksilne grupe u položajima 5 i 7 A prstena, kao i 3' i 4' B prstena doprinose, takođe, povećanju antioksidativne aktivnosti [44]. S obzirom na navedeno, rutin (3-*O*-β-ramnoglukozidni oblik kvercetina) i kvercetin (3',4'-dihidroksiflavonol), polifenoli koji poseduju sve navedene strukturne karakteristike antioksidativno delotvornih flavonoida, spadaju u potentne antioksidante. Iako šećerni ostatak rutina smanjuje antioksidativnu aktivnost okolnih hidroksilnih grupa usled sternih smetnji, on može biti hidrolizovan u svoj odgovarajući aglikon, kvercetin, od strane mikroorganizama probavnog trakta, čime zadržava svoju *in vivo* aktivnost [65]. Potvrda razmatranja relacije hemijska struktura–antioksidativna aktivnost u slučaju antioksidativne aktivnosti rutina može se sresti u radovima Jiang i sar. [44], Yang i sar. [66], kao i Hsu i sar. [67], koji svedoče o izrazitoj antiradikalskoj aktivnosti rutina na DPPH radikale ($DPPH^{\bullet}$). Kvercetin, jače nego rutin, deluje antioksidativno [68].

Rutin, osim antioksidativne aktivnosti, ispoljava i niz farmakoloških dejstava, kao što su antialergijsko [69], antiinflamatorno i antibakterijsko dejstvo [70]. Dokazano je, takođe, da rutin snižava krvni pritisak [71], smanjuje propustljivost krvnih sudova i rizik od ateroskleroze [72] i protektivno deluje u tretmanu gastričnih lezija indukovanih etanolom [73].

Kvercetin, jedan od najviše proučavanih flavonoida, pre svega zbog izražene antioksidativne aktivnosti, a potom i značajne apsorpcije u digestivnom traktu, drugi je značajan predstavnik antioksidativno delotvornih polifenola heljde. On, kao i ostali polifenoli, izuzetno moćno inhibira slobodnoradikalske procese u ćeliji, i to na tri različita nivoa: tokom faze inicijacije „hvata" superoksid anjon radikale ($O_2^{\bullet -}$) [74,75], tokom oksidacije lipida neutrališe dejstvo peroksil radikala [75,76] i inhibira stvaranje hidroksil radikala ($^{\bullet}OH$), verovatno heliranjem jona gvožđa [77]. Pretpostavlja se da su biološki efekti kvercetina posledica njegovih antioksidativnih svojstava [78,79].

Iako se za većinu polifenola cerealija zna da egzistiraju u vezanom nerastvorljivom obliku (udeo u ukupnim fenolima > 97%) [31,32,80,81], relativno malo je poznato o oblicima polifenolnih jedinjenja u heljdi.

Guo i sar. [2] navode da najveći udeo ukupnih fenola (94–99%) i flavonoida (76–95%) tatarske heljde egzistira u slobodnom obliku, pri čemu su varijacije uslovljene sortom i lokalitetom (tabela 4). Ovakva distribucija značajno se razlikuje od one karakteristične za običnu heljdu, kod koje su, shodno rezultatima Hung i Morita [46], fenolna jedinjenja primarno zastupljena u slobodnoj formi, dok su flavonoidi u zrnu prisutni u nerastvorljivoj vezanoj formi (cca 50%), vezani za konstituente ćelijskog zida. Dominantnu zastupljenost slobodne forme ukupnih polifenola iz ljuske, makinja i brašna obične i tatarske heljde navode i Li i sar. [82], koja, bez obzira na vrstu heljde, iznosi 79,90, 92,89 i 94,07%, redom.

S obzirom na to da se obična heljda daleko najčešće koristi za proizvodnju heljdinog brašna, značajno je poznavati oblike u kojima egzistiraju polifenoli u heljdinom brašnu. Stoga su Inglett i sar. [60] ispitali tri vrste brašna dostupna na američkom tržištu na sadržaje slobodnih i vezanih ukupnih fenola i flavonoida, poredivši njihovu distribuciju sa onom dobijenom za celo zrno heljde. Autori su ustanovili da udeo slobodnih polifenola varira u rasponu 48–64%, što je niže od već pri-

Tabela 4. Sadržaji ukupnih fenola i flavonoida tatarske heljde [2]; rezultati su prikazani kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3); Vrednosti obeležene različitim slovima u istom redu su signifikantno različite (P < 0,05); GAE – ekvivalenti galne kiseline; RE – ekvivalenti rutina; s.m. – suva materija
Table 4. Phenolic and flavonoid content of tartary buckwheat [2]; values are expressed as means ± standard deviation (n = 3). Values with the different letters in the same row are statistically different (P < 0.05). GAE – gallic acid equivalents; RE – rutin equivalents; s.m. – dry matter

Sorta	Lokalitet	Ukupni fenoli (μmol GAE/100 g s.m.)			Ukupni flavonoidi (μmol RE/100 g s.m.)		
		Slobodni	Vezani	Ukupni	Slobodni	Vezani	Ukupni
Xingku 2	Sichuan	9590 ± 428^{a}	71 ± 10^{d}	9660 ± 433^{a}	1980 ± 210^{bc}	97 ± 12^{d}	2077 ± 198^{c}
	Ningxia	8410 ± 621^{b}	353 ± 16^{ab}	8760 ± 614^{abc}	3014 ± 188^{a}	135 ± 23^{d}	3149 ± 187^{a}
	Gansu	4820 ± 260^{d}	333 ± 26^{b}	5150 ± 283^{d}	2161 ± 170^{b}	318 ± 14^{c}	2479 ± 157^{bc}
Diqing	Sichuan	7310 ± 412^{c}	394 ± 3^{a}	7700 ± 414^{c}	1719 ± 77^{c}	541 ± 5^{a}	2260 ± 81^{bc}
	Ningxia	8150 ± 337^{bc}	253 ± 13^{c}	8400 ± 342^{bc}	1871 ± 124^{bc}	593 ± 85^{a}	2464 ± 151^{bc}
	Gansu	8950 ± 138^{ab}	310 ± 20^{b}	9260 ± 118^{ab}	2109 ± 84^{bc}	425 ± 26^{b}	2534 ± 102^{b}

kazanih rezultata, pri čemu nisu ustanovili upečatljivu razliku između brašna i celog zrna heljde. Flavonoidi u brašnima egzistiraju u slobodnoj formi u rasponu 50––63%, dok su slabije zastupljeni u celom zrnu heljde (oko 40%).

Vitamin E

U antioksidante heljde, pored polifenola, spada i vitamin E, koji predstavlja opšti naziv koji se koristi za grupu od osam liposolubilnih antioksidanata koji se po strukturi dele na tokoferole (α-tokoferol, *β*-tokoferol, *γ*-tokoferol i *δ*-tokoferol) i tokotrienole (*α*-tokotrienol, *β*-tokotrienol, *γ*-tokotrienol i *δ*-tokotrienol).

Najvažnije uloge vitamina E su antoksidativna aktivnost, koja je posledica izrazite reaktivnosti tokoferola prema peroksil radikalima, perhidroksil radikalima i singletnom kiseoniku, kao i održavanje integriteta ćelijskih membrana.

Antioksidativna svojstva *α*-tokoferola povezana su sa prevencijom kardiovaskularnih i neuroloških oboljenja, kancera i starenja [83]. Dokazano je, takođe, da vitamin E ima ulogu u funkcionisanju imunog sistema, u regeneraciji DNK i ostalim metaboličkim procesima [84].

Iz literature je poznato da su žitarice relativno dobar izvor vitamina E, *α*-, *β*-, *γ*- i *δ*-tokoferola i tokotrienola [32,85–88]. Tokoferoli su u zrnu primarno locirani u metabolički aktivnim delovima, u klici i aleuronskom sloju [89].

Prilikom obogaćivanja formulacija za pekarske, testeničarske i brašneno-konditorske proizvode, ukoliko je osnova formulacije pšenično brašno, dolazi do porasta sadržaja ukupnih tokoferola. Naime, prema navodima Mandić i sar. [10] i Sedej i sar. [48–50], sadržaj ukupnih tokoferola u frakcijama mlevenja pšenice kreće se u intervalu 1,13–19,1 μg/g, dok se taj sadržaj u frakcijama mlevenja heljde kreće u intervalu 9,95–34,4 μg/g [10,49,51] (tabela 5). Veći sadržaj ukupnih tokoferola ustanovljen je u frakcijama koje su bogatije spoljašnjim omotačima zrna [90]. Slične nivoe α-tokoferola u celom zrnu pšenice (11,1 μg/g) i pšeničnom brašnu (7,8 μg/g) ustanovili su Engelsten i Hansen [89], dok su Moore i sar. [35] za sadržaj istog tokoferola u različitim sortama pšenice dobili vrednosti u opsegu 3,4–10,1 μg/g. Više vrednosti sadržaja tokoferola u zrnu heljde u poređenju sa pšenicom ustanovili su i Alvarez-Jubete, Arendt i Gallagher [7] i Piironen, Syväoja, Varo, Salminen i Koivistoinen [90]. Razlike u navodima za sadržaj *α*-, *γ*- i *δ*-tokoferola u heljdi [14,86,91] posledica su različitog porekla i sorte heljde [92].

Antioksidativna aktivnost heljde

Prisustvo, odnosno delotvornost polifenola i tokoferola heljde obezbeđuje visok antioksidativni kapacitet proizvoda od heljde [2,10,39,48–51,93,94].

Tatarska heljda je značajno bogatija antioksidantima u poređenju sa običnom heljdom, o čemu svedoči raz-

Tabela 5. Sastav tokoferola u frakcijama mlevenja heljde (μg/g) [10]; rezultati su prikazani kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3); vrednosti obeležene različitim slovima u istoj koloni su signifikantno različite (P < 0,05)
Table 5. Tocopherols in buckwheat milling fractions (μg/g) [10]; values are expressed as means ± standard deviation (n = 3). Values with the different letters in the same column are statistically different (P < 0.05)

Uzorak	*α*-Tokoferol	*γ*-Tokoferol	*δ*-Tokoferol	Ukupno
Celo zrno	9,44 ± 0,92^{c}	10,1 ± 0,89^{d}	0,37 ± 0,05^{ab}	19,8
Ljuska	8,13 ± 1,07^{b}	1,36 ± 0,11^{c}	0,46 ± 0,01^{ab}	9,95
Oljušteno zrno	3,32 ± 0,04^{a}	22,1 ± 0,2^{ab}	0,42 ± 0,03^{ab}	25,8
Integralno heljdino brašno	8,62 ± 0,97^{b}	25,3 ± 0,97^{b}	0,52 ± 0,06^{b}	34,4
Belo heljdino brašno	2,73 ± 0,05^{a}	17,2 ± 0,76^{a}	0,08 ± 0,11^{a}	20,0

lika u antioksidativnoj delotvornosti etanolnih ekstrakata zrna obične i tatarske heljde, uslovljena razlikama u sadržaju rutina i kvercetina, koju su registrovali Yao i sar. [95], primenjujući DPPH test. Stoga ekstrakti pojedinih sorti tatarske heljde ispoljavaju izrazitu antioksidativnu aktivnost, pre svega antiradikalsku aktivnost na $DPPH^{\bullet}$ i $ABTS^{\bullet+}$, kao i sposobnost supresije oksidativne degradacije β-karotena u emulziji β-karoten-linolna kiselina [2]. Najizraženiju antioksidativnu aktivnost (antiradikalsku aktivnost na $DPPH^{\bullet}$ i $ABTS^{\bullet+}$ i redukcionu aktivnost na Fe^{2+}) ispoljavaju ljuska i grube mekinje tatarske heljde, dok su slabije antioksidativno delotvorne fine mekinje i belo brašno [96]. Antioksidativni potencijal tatarske heljde potvrđuju i Liu i sar. [8] i Li i sar. [61].

S obzirom da je obična heljda daleko zastupljenija u proizvodnji heljdinog brašna u poređenju sa tatarskom heljdom, poznavanje njenog antioksidativnog potencijala predstavlja osnovu za unapređenje pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda u kategoriju funkcionalne hrane.

Antioksidativna aktivnost frakcija mlevenja heljde, koja potvrđuje delotvornost identifikovanih polifenola i tokoferola u heljdi, određuje se, između ostalog, shodno uobičajenom protokolu za *in vitro* ispitivanje antioksidativne aktivnosti biljnih materijala, primenom indirektnih spektrofotometrijskih testova (antiradikalska aktivnost na $DPPH^{\bullet}$, redukciona aktivnost, antioksidativna aktivnost (AOA) u sistemu β-karoten/linolna kiselina i helataciona aktivnost na Fe^{2+}).

Ispitivanje antioksidativne aktivnosti etanolnih ekstrakata frakcija mlevenja heljde primenom navedene serije testova rezultiralo je registrovanjem upečatljive antioksidativne potentnosti, pre svega ljuske i frakcije koja sadrži delove ljuske (integralno heljdino brašno) (tabela 6) [48–51,97,98], što je u saglasnosti sa distribucijom polifenola u zrnu heljde [46].

Sagledavajući sve izračunate IC_{50} vrednosti iz tabele 6, koje predstavljaju koncentraciju ekstrakta koja ostvaruje 50% inhibicije u ispitivanom model sistemu pojedinačnog testa, a u obrnutoj su srazmeri sa antioksidativnim potencijalom ekstrakta, može se uspostaviti sledeći redosled potentnosti: ljuska >> celo zrno ≥ integralno heljdino brašno > oljušteno zrno > belo heljdino brašno [48,49,51,94]. IC_{50} vrednosti pojedinačnih testova za frakcije mlevenja heljde znatno su niže od adekvatnih za frakcije mlevenja pšenice, što ukazuje na značajno viši antioksidativni kapacitet brašna od heljde u poređenju sa pšeničnim brašnima [48,49,51,99].

Visoku antiradikalsku aktivnost ekstrakata frakcija mlevenja heljde na $DPPH^{\bullet}$ moguće je objasniti prisustvom rutina, čija je visoka antiradikalska aktivnost na $DPPH^{\bullet}$ ustanovljena od strane Afanas'ev i sar. [100] i Hsu i sar. [67]. Yang i sar. [66] su čak utvrdili veću efikasnost rutina u eliminisanju $DPPH^{\bullet}$ u poređenju sa komercijalno dostupnim antioksidantom butilhidroksitoluolom (BHT). Izrazita antiradikalska potentnost rutina objašnjava najveću ustanovljenu antiradikalsku aktivnost na $DPPH^{\bullet}$ ekstrakta heljde u poređenju sa ekstraktima pšenice, ječma i raži [101].

Značajno niže IC_{50} vrednosti redukcionih aktivnosti ekstrakata frakcija mlevenja heljde (5–12 puta) u poređenju sa istim za frakcije mlevenja pšenice [34,48––51,98], koje ukazuju na znatno viši redukcioni kapacitet heljde, potvrđuju i rezultati Alvarez-Jubete i sar. [52], koji svedoče da je ekstrakt heljde mnogo potentniji redukcioni agens od ekstrakta pšenice.

Test u lipidnom sistemu β-karoten-linolna kiselina rezultira, takođe, značajno većom antioksidativnom aktivnošću registrovanom za ekstrakte frakcija mlevenja heljde u odnosu na ekstrakte frakcija mlevenja pšenice [48–50]. Prisustvo fenolnih kiselina u ekstraktima frakcija mlevenja pšenice, uključujući ferulnu, vanilinsku, *p*-kumarinsku, kafenu i hlorogensku kiselinu, odgovorno je za ostvarenje njihove antioksidativne aktivnosti [31,102,103], dok prisustvo rutina, kvercetina i drugih flavonoida, karakterističnih za zrno heljde, doprinosi antioksidatinoj aktivnosti ekstrakata frakcija mlevenja heljde, odnosno heljdinih brašna [39,67]. Tokoferoli, kvantifikovani u svim ispitanim frakcijama mlevenja heljde (tabela 5) [10,48–51], mogu, takođe, biti odgovorni za ustanovljene antioksidativne aktivnosti.

Helirajuće supstance mogu znatno inhibirati oksidaciju lipida u biološkim sistemima [104], te se, stoga, smatra da je helatacija jedan od vrlo značajnih mehanizama antioksidativne aktivnosti [105]. Ekstrakti frakcija mlevenja heljde ispoljavaju helatacionu aktivnost

Tabela 6. Antioksidativna aktivnost (IC_{50} / mg ml^{-1}) frakcija mlevenja heljde [10,48–51]; rezultati su prikazani kao srednja vrednost ± standardna devijacija (n = 3); vrednosti obeležene različitim slovima u istom redu su signifikantno različite (P < 0,05)
Table 6. Antioxidant activity (IC_{50} / mg ml^{-1}) of buckwheat milling fractions [10,48–51]; values are expressed as means ± standard deviation (n = 3). Values with the different letters in the same row are statistically different (P < 0.05)

Uzorak	$DPPH^{\bullet}$	Redukciona aktivnost	AOA	Helataciona aktivnost na Fe^{2+}	$^{\bullet}OH$	$O_2^{\bullet-}$
Celo zrno	$1,37 \pm 0,02^{b}$	$1,95 \pm 0,05^{e}$	$3,78 \pm 0,78^{a}$	$1,29 \pm 0,00^{a}$	0,64	0,16
Ljuska	$0,39 \pm 0,02^{a}$	$0,69 \pm 0,01^{b}$	$1,95 \pm 0,02^{b}$	$0,92 \pm 0,01^{b}$	0,08	0,01
Oljušteno zrno	$1,66 \pm 0,01^{d}$	$2,52 \pm 0,02^{d}$	$4,75 \pm 0,11^{a}$	$1,37 \pm 0,01^{d}$	0,11	0,05
Integralno heljdino brašno	$1,49 \pm 0,02^{c}$	$2,57 \pm 0,01^{a}$	$6,42 \pm 0,94^{c}$	$1,13 \pm 0,02^{c}$	0,20	0,17
Belo heljdino brašno	$1,87 \pm 0,02^{e}$	$2,58 \pm 0,01^{a}$	$7,56 \pm 0,06^{d}$	$1,28 \pm 0,01^{a}$	0,29	0,06

na Fe^{2+} (tabela 6), ali je ona niža od helatacionog potencijala frakcija mlevenja pšenice [49,50,106–108], što je u saglasnosti sa rezultatima Gawlik-Dziki i sar. [9], koji su ustanovili da je obogaćivanje formulacije za pšenični hleb ekstraktom zelenih delova heljde praćeno porastom redukcionog kapaciteta i ukupne antioksidativne aktivnosti ispitivanih hlebova, dok je helataciona aktivnost na Fe^{2+} tih hlebova smanjena.

Reaktivne kiseonikove vrste, kao, na primer, hidroksil ($^{\bullet}OH$) i superoksid anjon ($O_2^{\bullet-}$) radikali, predstavljaju inicijatore oksidativnog stresa, odnosno stanja organizma u kome je na ćelijskom nivou ravnoteža između oksidanata i antioksidanata narušena, te ono rezultira oštećenjem biomolekula, poput DNK, proteina, lipida i ugljenih hidrata [109]. Oksidativni stres se danas prepoznaje kao važan faktor u nizu ozbiljnih patoloških promena organizma i oboljenja, pre svega aterosklerozi, reumatoidnom artritisu, amiotrofnoj lateralnoj sklerozi, katarakti, neurodegenerativnim bolestima, kao što su Parkinsonova ili Alchajmerova demencija, u moždanom i srčanom infarktu, kardiomiopatijama, kanceru, kao i u samoj osnovi procesa starenja. Stoga je izrazita antiradikalska aktivnost na $^{\bullet}OH$ i $O_2^{\bullet-}$ heljdinih brašna, kao i ostalih frakcija mlevenja heljde (tabela 6), značajno viša od frakcija mlevenja pšenice (10 puta viša u slučaju $^{\bullet}OH$ i 2 puta viša u slučaju $O_2^{\bullet-}$) [49–51], jedan od mogućih razloga za prolongiranje simptoma oksidativnog stresa kod potrošača koji se opredeljuju na ishranu bogatu proizvodima od heljde.

Efikasnost ekstrakata frakcija mlevenja heljde u slučaju stvaranja i transformacije $^{\bullet}OH$ (tabela 6) [49–51] u saglasnosti je sa delotvornošću ekstrakata integralnog heljdinog brašna koju beleže Zhang i sar. [110], dok je u slučaju stvaranja i transformacije $O_2^{\bullet-}$ potentnost ekstrakta heljde, takođe, potvrđena [111].

Viši antioksidativni kapacitet frakcija mlevenja heljde u poređenju sa frakcijama mlevenja pšenice predstavlja osnovu za korišćenje heljdinog brašna kao supstituenta pšeničnog brašna u formulacijama za pekarske, testeničarske i brašneno-konditorske proizvode. Integralno heljdino brašno poseduje viši antioksidativni kapacitet u odnosu na belo heljdino brašno [49,93,108,111], jer su polifenolne komponente, pretežno zastupljene u slobodnoj formi, primarno locirane u omotaču i ljusci heljde [46]. Stoga se za postizanje viših nivoa funkcionalnosti proizvoda preporučuje upotreba integralnog heljdinog brašna pre nego belog ukoliko se takvo opredeljenje značajno ne odražava na narušavanje senzorske slike finalnog proizvoda [112––114].

Proizvodi od heljde sa povećanim antioksidativnim kapacitetom

Danas se sve češće u formulacijama za proizvodnju pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda koriste brašna dobijena mlevenjem pseudocerealija (amarantus, heljda, kvinoa i sirak) ili nekog drugog biljnog materijala sa ciljem da se upotrebom alternativnih sirovina proizvede funkcionalan proizvod.

Jedan od razloga za korišćenje brašna od heljde kao supstituenta u formulacijama navedenih proizvoda je njegov izražen antioksidativni potencijal, značajno viši od antioksidativnog kapaciteta cerealija [22,115–118]. Korišćenjem heljdinog brašna postiže se razvoj grupe funkcionalnih proizvoda sa dodatom vrednošću, ali i razvoj bezglutenskih proizvoda kao specijalne kategorije funkcionalne hrane.

U tabeli 7 dat je prikaz nekih pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda iz kategorije proizvoda sa dodatom vrednošću koji su proizvedeni upotrebom heljdinog brašna i za koje u navedenim literaturnim navodima postoje dokazi o povišenoj funkcionalnosti.

Heljdina brašna korišćena su i za oplemenjivanje, odnosno kreiranje funkcionalnih bezglutenskih pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda (tabela 8).

Uticaj termičkih tretmana na antioksidativni potencijal proizvoda

Visok antioksidativni kapacitet, odnosno visok sadržaj polifenola i drugih antioksidativno delotvornih jedinjenja u heljdinom brašnu, obezbeđuje funkcionalnost proizvoda koji u svojoj formulaciji sadrže heljdino brašno. Međutim, neka dosadašnja istraživanja ukazuju da uslovi tehnološkog postupka proizvodnje pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda mogu da utiču na sastav i sadržaj polifenola na različite načine [143,144]. Najučestaliji su navodi o redukciji sadržaja polifenola tokom termičkih tretmana koji se primenjuju u proizvodnji ili pripremi navedenih grupa prehrambenih proizvoda [39]. Stoga je važno imati saznanje o stepenu redukcije polifenola tokom postupka proizvodnje nekog proizvoda, kako bi se mogla proceniti njegova konačna funkcionalnost.

Sakač i sar. [99] navode da u procesu proizvodnje bezglutenskog hleba na bazi pirinčanog i heljdinog brašna pečenje značajno utiče na profil polifenola, s obzirom da se sadržaj određenog rutina snižava u odnosu na njegovu kalkulativnu vrednost u slučajevima hleba sa 20 i 30% belog ili integralnog heljdinog brašna (do 40%), dok se sadržaj kvercetina višestruko uvećava. Ovakvo zapažanje može se smatrati primerom redukcije sadržaja polifenola izazvane termičkim tretmanom, koja je praćena registrovanim padom antioksidativne aktivnosti proizvedenih hlebova, određene primenom serije testova (antiradikalska aktivnost na $DPPH^{\bullet}$, redukciona aktivnost, AOA u sistemu β-karoten/linolna kiselina i helataciona aktivnost na Fe^{2+}) [99]. Ustanovljeno sniženje sadržaja rutina u bezglutenskim hlebovima praćeno je porastom sadržaja kvercetina, koji se,

Tabela 7. Pregled nekih pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda iz kategorije proizvoda sa dodatom vrednošću koji su proizvedeni upotrebom heljdinog brašna
Table 7. Bakery, pasta and confectionary products from the category of buckwheat-containing added value products

Formulacija	Proizvod	Literaturni podatak
50% pšeničnog brašna supstituisano belim/integralnim heljdinim brašnom	Hleb	[115]
10–50% pšeničnog brašna supstituisano integralnim heljdinim brašnom	Hleb	[119]
15% pšeničnog brašna supstituisano belim/integralnim heljdinim brašnom	Hleb	[116]
15–50% pšeničnog brašna supstituisano heljdinim brašnom	Hleb	[120]
30–100% pšeničnog brašna supstituisano brašnom od tatarske heljde	Hleb	[121]
20–100% pšeničnog brašna supstituisano integralnim heljdinim brašnom	Tarana	[122]
70% pšeničnog brašna supstituisano integralnim heljdinim brašnom	Rezanci	[123]
40% pšeničnog brašna supstituisano heljdinim brašnom (8 različitih frakcija)	Rezanci	[124]
10–40% pšeničnog brašna supstituisano integralnim heljdinim brašnom	Rezanci	[125]
30–50% pšeničnog brašna supstituisano belim heljdinim brašnom	Testenina	[126]
50% pšeničnog brašna supstituisano heljdinim brašnom	Testenina	[120]
5–40% pšeničnog brašna supstituisano integralnim heljdinim brašnom	Eriste (turska testenina)	[127]
5–30% pšeničnog brašna supstituisano belim/integralnim heljdinim brašnom	Špageti	[128]
10–30% pšeničnog brašna supstituisano integralnim heljdinom brašnom	Špageti	[129]
20% integralnog pšeničnog brašna supstituisano integralnim heljdinom brašnom	Taljatele	[113]
100% pirinčanog brašna supstituisano ekspandiranim heljdinim grizom	Kolači	[130]
10–50% pšeničnog brašna supstituisano belim/integralnim heljdinim brašnom	Keks	[126]
30–50% pšeničnog brašna supstituisano belim/integralnim heljdinim brašnom	Medenjaci	[112]

Tabela 8. Pregled nekih bezglutenskih pekarskih, testeničarskih i brašneno-konditorskih proizvoda koji su proizvedeni upotrebom heljdinog brašna
Table 8. Gluten-free bakery, pasta and confectionary buckwheat-containing products

Formulacija	Proizvod	Literaturni podatak
Kukuruzni skrob 100 g, krompirov skrob 200 g, heljdino brašno 200 g	Bezglutenska smeša	[131]
Kukuruzni skrob 54%, tamno pirinčano brašno 25%, sojino brašno 12,5%, heljdino brašno 8,5%	Bezglutenska smeša za proizvodnju hleba	[117]
Pirinčano brašno 50%, heljdino brašno 50%	Bezglutenska smeša za proizvodnju hleba	[7,52,132]
Pirinčano brašno 70-90%, integralno/belo heljdino brašno 10–30%	Bezglutenska smeša za proizvodnju hleba	[99,133]
Komercijalna bezglutenska smeša za hleb 90-60%, heljdino brašno 10–40%	Bezglutenska smeša za proizvodnju hleba	[134]
Heljdino brašno 40%, pirinčano brašno 26,8%	Bezglutenka smeša za proizvodnju testenine	[135]
Komercijalna bezglutenska smeša za hleb 60%, heljdino brašno 40%	Bezglutenska smeša za proizvodnju hleba	[136]
Heljdino brašno 20-60%, brašno od amarantusa 15–25%, brašno od kinoe 15-50%	Bezglutenska smeša za proizvodnju testenine	[137]
Integralno heljdino brašno 100%	Špagete	[138]
Integralno heljdino brašno 40%, kukuruzni skrob 30% i pirinčano brašno 30% ili Integralno heljdino brašno 60%, kukuruzni skrob 20% i pirinčano brašno 20%	Tarana	[139]
Tamno pirinčano brašno 50%, kukuruzni skrob 30%, heljdino brašno 10%, pahuljice od prosa 10%	Bezglutenska smeša za proizvodnju biskvita	[140]
Heljdino brašno 25–75%, brašno od pasulja 25–75%	Bezglutenska smeša za proizvodnju biskvita	[141]
Heljdino brašno 130 g, krompirov skrob 70 g, kukuruzno brašno 60 g	Bezglutenska smeša za proizvodnju biskvita	[142]
Heljdino brašno 70%, kukuruzno brašno 30%	Bezglutenska smeša za krekere	[114]

najverovatnije, može pripisati hidrolizi rutina u kvercetin. Im i sar. [130] navode da vreme termičkog tretiranja najviše utiče na promenu sadržaja rutina u proizvodima koji sadrže heljdino brašno, dok temperatura tretmana i sadržaj vlage ispoljavaju nešto slabiji uticaj.

Redukciju sadržaja polifenola tokom različitih termičkih tretmana registrovali su i drugi autori. Tako su, na primer, Zhang i sar. [110], ispitujući uticaj pečenja na brašno od tatarske heljde, registrovali pad u sadržaju polifenola, ali tek pri višoj temperaturi i dužem tretmanu (120 °C, 120 min), dok je tretman značajnije uticao na sadržaj flavonoida, i posledično, na ustanovljene antiradikalske aktivnosti na $^{\bullet}OH$ i $O_2^{\bullet-}$, snižavajući ih. Slabije izražen pad sadržaja ukupnih fenola u poređenju sa padom sadržaja flavonoidima autori pripisuju mogućem nastajanju proizvoda Maillard-ove reakcije, koji daju pozitivnu reakciju sa reagensom za određivanje ukupnih fenola i poseduju dokazano antioksidativno dejstvo [145]. Isti autori su zabeležili i pad u sadržaju polifenola i flavonoida, praćen padom antiradikalske aktivnosti na $^{\bullet}OH$ i $O_2^{\bullet-}$, u slučaju primene hidrotermičkog i mikrotalasnog tretmana na brašno od tatarske heljde. Poredeći ispitivane tretmane, autori navode da je najupečetljiviji pad u sadržaju polifenola ostvaren hidrotermičkim tretmanom.

Iako u literaturi dominiraju navodi o redukciji polifenola tokom termičkih tretmana, postoje i kontradiktorni rezultati. Tako su, na primer, Sensoy i sar. [146] došli do zaključka da pečenje belog i integralnog heljdinog brašna na 200 °C tokom 10 min blago snižava sadržaj ukupnih fenola i antiradikalsku aktivnost na $DPPH^{\bullet}$, dok ekstrudiranje na 200 °C ne izaziva promene u sadržaju polifenola ovih brašna.

Interesantno je, takođe, da je zabeležen i gubitak rutina tokom mešenja testa, odnosno dodavanja vode heljdinom brašnu [147], kada se pod dejstvom rutin-degradirajućih enzima rutin konvertuje u kvercetin [148], koji je odgovoran za gorak ukus finalnog proizvoda. Usled ovakve konverzije zabeležen je dramatičan pad u sadržaju rutina (oko 69%) tokom proizvodnje heljdinih rezanaca [123]. Minimiziranje konverzije rutina u kvercetin u prisustvu vode postiže se prethodom hidrotermičkom obradom heljdinog brašna tokom koje dolazi do denaturacije rutin-degradirajućih enzima [149].

Proizvodnju špageta od integralnog heljdinog brašna karakteriše gubitak od 45,9% ukupnih slobodnih fenola, prouzrokovan njihovom degradacijom tokom mešenja testa, ekstruzije i sušenja špageta, pri čemu su stepeni redukcije za pojedinačne polifenole različiti (17,1–49,8%) [138]. Sadržaj vezanih formi polifenola špageta se, takođe, snižava za 59,4% tokom proizvodnje špageta. Priprema, odnosno kuvanje špageta, vodi dodatnim gubicima slobodnih (52,9%) i vezanih (53%) formi polifenola koji dospevaju u vodu od kuvanja.

Zahvalnica

Istraživanja su finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (TR 31029).

LITERATURA

[1] T.J.I. Aeceeba, Buckwheat Growing, People's Education Press House, Beijing, 1987.

[2] X-D. Guo, Y-J. Ma, J. Parry, J-M. Gao, L-L. Yu, M. Wang, Phenolics content and antioxidant activity of taratary buckwheat from different locations, Molecules **16** (2011) 9850–9867.

[3] B. Krkoškova, Z. Mrazova, Prophylactic components of buckwheat, Food Res. Int. **38** (2005) 561–568.

[4] K. Ikeda, Buckwheat: composition, chemistry and processing, Adv. Food Nutr. Res. **44** (2002) 395–434.

[5] N. Ihme, H. Kiesewetter, F. Jung, K.H. Hoffmann, A. Birk, A. Müller, K.I. Grützner, Leg oedema protection from a buckwheat herb tea in patients with chronic venous insufficiency: a single-centre, randomized, double-blind, placebo-controlled clinical trial, Eur. J. Clin. Pharmacol. **50** (1996) 443–447.

[6] E. Saeger, E. Dyck, Buckwheat, Minnesota Grown Opportunities, 2001.

[7] L. Alvarez-Jubete, E.K. Arendt, E. Gallagher, Nutritive value and chemical composition of pseudocereals as gluten-free ingredients, Int. J. Food Sci. Nutr. **60** (2009) 240–257.

[8] C.L. Liu, Y.S. Chen, J.H. Yang, B.H. Chiang, Antioxidant activity of tartary (*Fagopyrum tartaricum* (L.) Gaertn.) and common (*Fagopyrum esculentum* Moench) buckwheat sprouts, J. Agr. Food Chem. **56** (2008) 173–178.

[9] U. Gawlik-Dziki, D. Dziki, B. Baraniak, R. Lin, The effect of simulated digestion *in vitro* on bioactivity of wheat bread with Tartary buckwheat flavones addition, LWT-Food Sci. Technol. **42** (2009) 137–143.

[10] A. Mandić, I. Sedej, M. Sakač, A. Mišan, Nutritivni i funkcionalni potencijal heljde, Hrana i ishrana **54** (2013) 24–30.

[11] C.G. Campbell, Buckwheat. *Fagopyrum esculentum* Moench. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops, 19. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute, Rome, 1997.

[12] Y. Pomeranz, G.S. Robbins, Amino acids composition of buckwheat, J. Agr. Food Chem. **20** (1972) 270–274.

[13] M. Horbowicz, R.L. Obendorf, Changes in sterols and fatty acids of buckwheat endosperm and embryo during seed development, J. Agr. Food Chem. **40** (1992) 745––750.

[14] S.L. Kim, S.K. Kim, C.H. Park, Comparison of lipid, fatty acids and tocopherols of different buckwheat species, Food Sci. Biotechnol. **11** (2002) 332–336.

[15] G. Mazza, Lipid content and fatty acid composition of buckwheat seed, Cereal Chem. **65** (1988) 122–126.

[16] G. Bonafaccia, M. Marocchini, I. Kreft, Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat, Food Chem. **80** (2003) 9–15.

[17] K.J. Steadman, M.S. Burgoon, B.A. Lewis, S.E. Edwardson, R.L. Obendorf, Buckwheat seed milling fractions: description, macronutrient composition and dietary fibre, J. Cereal Sci. **33** (2001) 271–278.

[18] S.L. Kim, Y.K. Son, J.J. Hwang, S.K. Kim, H.S. Hur, C.H. Park, Development and utilization of buckwheat sprouts as functional vegetables, Fagopyrum **18** (2001) 49–54.

[19] H.H. Wijngaard, E.K. Arendt, Buckwheat, Cereal Chem. **83** (2006) 391–401.

[20] K.J. Steadman, M.S. Burgoon, B.A. Lewis, S.E. Edwardson, R.L. Obendorf, Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions, J. Sci. Food Agr. **81** (2001) 1094–1100.

[21] S.Q. Li, Q.H. Zhang, Advances in the development of functional foods from buckwheat, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. **41** (2001) 451–464.

[22] M. Sakač, I. Sedej, A. Mandić, A. Mišan, Heljda – sirovina za proizvodnju funkcionalne hrane, Univerzitet u Novom Sadu, Institut za prehrambene tehnologije u Novom Sadu, Novi Sad, 2012.

[23] M.W. Huff, K.K. Carroll, Effects of dietary protein on turnover, oxidation, and absorption of cholesterol, and on steroid excretion in rabbits, J. Lipid Res. **21** (1980) 546–558.

[24] J. Kayashita, I. Shimaoka, M. Nakajoh, Production of buckwheat protein extract and its hypocholesterolemic effect, in: T. Matano, A. Ujihara (Eds.), Current Advances in Buckwheat Research, Shinshu University Press, Matsumoto, 1995, pp. 919–926.

[25] B.D. Oomah, G. Mazza, Flavonoids and antioxidative activities in buckwheat, J. Agr. Food Chem. **44** (1996) 1746–1750.

[26] J. He, M.J. Klag, P.K. Whelton, J.P. Mo, J.Y. Chen, M.C. Qian, P.S. Mo, G.Q. He, Oats and buckwheat intakes and cardiovascular disease risk factors in an ethnic minority of China, Am. J. Clin. Nutr. **61** (1995) 366–372.

[27] W.C. Evans, Trease and Evans' Pharmacology, WB Saunders, London, 1996.

[28] C.D. Kim, W-K. Lee, K-O. No, S-K. Park, M-H. Lee, S. R. Lim, S-S. Roh, Anti-allergic action of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain extract, Int. Immunopharmacol. **3** (2003) 129–136.

[29] M. Watanabe, Y. Ohshita, T. Tsushida, Antioxidant compounds from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls, J. Agr. Food Chem. **45** (1997) 1039–1044.

[30] J.K. Liu, L. Hu, Z.J. Dong, Q. Hu, DPPH radical scavenging activity of ten natural p-terphenyl derivatives obtained from three edible mushrooms indigenous to China, Chem. Biodivers. **1** (2004) 601–605.

[31] K.K. Adom, R.H. Liu, Antioxidant activity of grains, J. Agr. Food Chem. **50** (2002) 6182–6187.

[32] K.K. Adom, M.E. Sorrells, R.H. Liu, Phytochemicals profiles and antioxidant activity of wheat varieties, J. Agr. Food Chem. **51** (2003) 7825–7834.

[33] K.K. Adom, M.E. Sorrells, R.H. Liu, Phytochemicals and antioxidant activity of milled fractions of different wheat varieties, J. Agr. Food Chem. **53** (2005) 2297–2306.

[34] M. Sakač, A. Mišan, A. Mandić, I. Sedej, Ž. Kevrešan, The antioxidant potential of wheat milling fractions, 10th Congress of the European Society for Agronomy "Multifunctional Agriculture – Agriculture as a Resource for Energy and Environmental Preservation", Bologna, Italy, Ital. J. Agr. **3** (2008) 425–426.

[35] J. Moore, Z.G. Hao, K.Q. Zhou, M. Luther, J. Costa, L.L. Yu, Carotenoid, tocopherol, phenolic acid, and antioxidant properties of Maryland-grown soft wheat, J. Agr. Food Chem. **53** (2005) 6649–6657.

[36] K.Q. Zhou, J.J. Laux, L.L. Yu, Comparison of Swiss red wheat grain and fractions for their antioxidant properties, J. Agr. Food Chem. **52** (2004) 1118–1123.

[37] A.B. Durkee, Polyphenols of the bran-aleurone fraction of buckwheat seed (*Fagopyrum sagitatum*, Gilib), J. Agr. Food Chem. **25** (1977) 286–287.

[38] T. Morishita, H. Yamaguchi, K. Degi, The contribution of polyphenols to antioxidative activity in common buckwheat and tartary buckwheat grain, Plant Prod. Sci. **10** (2007) 99–104.

[39] D. Dietrych-Szostak, W. Oleszek, Effect of processing on the flavonoid content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Möench) grain, J. Agr. Food Chem. **47** (1999) 4383–4387.

[40] G. Kishore, S. Ranjan, A. Pandey, S. Gupta, Influence of altitudinal variation on the antioxidant potential of tartar buckwheat of western Himalaya, Food Sci. Biotechnol. **19** (2010) 1355–1363.

[41] C.R. Caldwell, S.J. Britz, R.M. Mirecki, Effect of temperature, elevated carbon dioxide, and drought during seed development on the isoflavone content of dwarf soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) grown in controlled environments, J. Agr. Food Chem. **53** (2005) 1125–1129.

[42] O. Daniel, M.S. Meier, J. Schlatter, P. Frischknecht, Selected phenolic compounds in cultivated plants: ecological functions, health implications, and modulation by pesticides, Environ. Health Persp. **107** (1999) 109–114.

[43] B. Liu, Y. Zhu, Extraction of flavonoids from flavonoid-rich parts in tartary buckwheat and identification of the main flavonoids, J. Food Eng. **78** (2007) 584–587.

[44] P. Jiang, F. Burczynski, C. Campbell, G. Pierce, J.A. Austria, C.J. Briggs, Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species *Fagopyrum esculentum*, *F. tataricum*, and *F. homotropicum* and their protective effects against lipid peroxidation, Food Res. Int. **40** (2007) 356–364.

[45] C. Gallardo, L. Jimenez, M.T. Garcia-Conesa, Hydroxycinnamic acid composition and *in vitro* antioxidant activity of selected grain fractions, Food Chem. **99** (2006) 455–463.

[46] P. Hung, N. Morita, Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities, Food Chem. **109** (2008) 325–331.

[47] M. Sakač, I. Sedej, A. Mandić, A. Mišan, N. Milić, Functional properties of wheat and buckwheat milling fractions, 6th International Congress FLOUR-BREAD '11/8th Croatian Congress of Cereal Technologists, Opatija, Croatia, Proceedings, 2011, pp. 101–109.

[48] I. Sedej, Funkcionalna i antioksidativna svojstva novih proizvoda od heljde, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, NoviSad, 2011.

[49] I. Sedej, A. Mandić, M. Sakač, A. Mišan, V. Tumbas, Comparison of antioxidant components and activity of

buckwheat and wheat flours, Cereal Chem. **87** (2010) 387–392.

[50] I. Sedej, M. Sakač, A. Mandić, A. Mišan, M. Hadnađev, Assessment of antioxidant activity and rheological properties of wheat and buckwheat milling fractions, J. Cereal Sci. **54** (2011) 347–353.

[51] I. Sedej, M. Sakač, A. Mandić, A. Mišan, V. Tumbas, J. Čanadanović-Brunet, Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain and fractions: antioxidant compounds and activity, J. Food Sci. 7**7** (2012) C954–C959.

[52] L. Alvarez-Jubete, H. Wijngaard, E.K. Arendt, E. Gallagher, Polyphenol composition and *in vitro* antioxidant activity of amaranth, quinoa buckwheat and wheat as affected by sprouting and baking, Food Chem. **119** (2010) 770–778.

[53] H. Zielinski, A. Michalska, M.K. Piskula, H. Kozlowska, Antioxidants in thermally treated buckwheat groats, Mol. Nutr. Food Res. **50** (2006) 824–832.

[54] R. Przybylski, Y.C. Lee, N.A.M. Eskin, Antioxidant and radical-scavenging activities of buckwheat seed components, J. Am. Oil Chem. Soc. **75** (1998) 1595–1601.

[55] N. Fabjan, J. Rode, I.J. Kosir, Z.H. Wang, Z. Zhang, A.I. Kreft, Tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) as a source of dietary rutin and quercitrin, J. Agr. Food Chem. **51** (2003) 6452–6455.

[56] J. Kalinová, J. Triska, N. Vrchotová, Distribution of vitamin E, squalene, epicatechin, and rutin in common buckwheat plants (*Fagopyrum esculentum* Moench), J. Agr. Food Chem. **54** (2006) 5330–5335.

[57] J. Kalinová, N. Vrchotova, Level of catechin, myricetin, quercetin and isoquercitrin in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench), changes of their levels during vegetation and their effect on the growth of selected weeds, J. Agr. Food Chem. **57** (2009) 2719–2725.

[58] A-M. Danila, A. Kotani, H. Hakamata, F. Kusu, Determination of rutin, catechin, epicatechin, and epicatechin gallate in buckwheat *Fagopyrum esculentum* Moench by micro-high-performance liquid chromatography with electrochemical detection, J. Agr. Food Chem. **55** (2007) 1139–1143.

[59] V. Verardo, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero, E. Marconi, A. Fernnádez-Gutiérrez, F.M. Caboni, Identification of buckwheat phenolic compounds by reverse phase high performance liquid chromatography-electrospray ionization-time of flight-mass spectrometry (RP-HPLC-ESI-TOF-MS), J. Cereal Sci. **52** (2010) 170–176.

[60] G.E. Inglett, D. Chen, M. Berhow, S. Lee, Antioxidant activity of commercial buckwheat flours and their free and bound phenolic compositions, Food Chem. **125** (2011) 923–929.

[61] D. Li, X. Li, X. Ding, Composition and antioxidative properties of the flavonoid-rich fractions from tartary buckwheat grains, Food Sci. Biotechnol. **19** (2010) 711––716.

[62] S. Kreft, M. Knapp, I. Kreft, Extraction of rutin from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds and determination by capillary electrophoresis, J. Agr. Food Chem. **46** (1999) 2020–2023.

[63] C.H. Park, Y.B. Kim, Y.S. Choi, K. Heo, S.L. Kim, K.C. Lee, K.J. Chang, H.B. Lee, Rutin content in food products processed from groats, leaves and flowers of buckwheat, Fagopyrum **17** (2000) 63–66.

[64] M. Sakač, I. Sedej, A. Mandić, A. Mišan, Wheat and buckwheat milling fractions – insight in their functional characteristics, J. Process Energ. Agr. **15** (2011) 173–178.

[65] N.C. Cook, S. Samman, Flavonoids – chemistry, metabolism, cardioprotective effects and dietary sources, J. Nutr. Biochem. **7** (1996) 66–76.

[66] J. Yang, J. Guo, J. Yuan, *In vitro* antioxidant properties of rutin, LWT-Food Sci. Technol. **41** (2008) 1060–1066.

[67] C-K. Hsu, B-H. Chiang, Y-S. Chen, J-H. Yang, C-L. Liu, Improving the antioxidant activity of buckwheat (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.) sprout with trace element water, Food Chem. **108** (2008) 633–641.

[68] M. Laguerre, J. Lecomte, P. Villeneuve, Evaluation of the ability of antioxidants to counteract lipid oxidation: Existing methods, new trends and challenges, Prog. Lipid Res. **46** (2007) 244–282.

[69] W.I. Rosane, Z.D. Oliveira, S.C. Fernandes, I.C. Vieira, Development of a biosensor based on gilo peroxidase immobilized on chitosan chemically crosslinked with epichlorohydrin for determination of rutin, J. Pharmaceut. Biomed. **41** (2006) 366–372.

[70] M.L. Calabro, S. Tommasini, P. Donato, R. Stancanelli, D. Raneri, S. Catania, C. Costa, V. Villari, P. Ficarra, R. Ficarra, The rutin/β-cyclodextrin interactions in fully aqueous solution: spectroscopic studies and biological assays, J. Pharmaceut. Biomed. **36** (2005) 1019–1027.

[71] M.Y. Abeywardena, R.J. Head, Dietary polyunsaturated fatty acid and antioxidant modulation of vascular disfunction in the spontaneously hypertensive rat, Prostag. Leukotr. Ess. **65** (2001) 91–97.

[72] J. Wojcicki, B. Barcew-Wiszniewska, L. Samochowiec, L. Rozewicka, Extractum Fagopyri reduces artheriosclerosis in high-fat diet fed rabbits, Pharmazie **50** (1995) 560–562.

[73] C. La Casa, I. Villegas, C. Alarcón de la Lastra, V. Motilva, M.J. Martín Calero, Evidence for protective and antioxidant properties of rutin, a natural flavone, against ethanol induced gastric lesions, J. Ethnopharmacol. **71** (2000) 45–53.

[74] J.P. Hu, M. Calomme, A. Jasure, T. De Bruyne, L. Pieters, A. Vlietinck, D.A. Vanden Berghe, Structure-activity relationships of flavonoids with superoxide scavenging ability, Biol. Trace Elem. Res. **47** (1995) 327–331.

[75] S.V. Jovanović, S. Steenken, M. Tosić, B. Marjanović, M.G. Simić, Flavonoids as antioxidants, J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 4846–4851.

[76] J. Terao, M. Piskula, Q. Yao, Protective effect of epicatechin, epicatechin gallate and quercetin on lipid peroxidation in phosholipid bilayers, Arch. Biochem. Biophys. **308** (1994) 278–284.

[77] J. Morel, G. Lescoat, P. Cogrel, O. Sergent, N. Pasdeloup, P. Brissot, J. Cillard, Antioxidant and iron-chelating activities of the flavonoids catechin, quercetin and diosmetin on iron-loads rat hepatocyte cultures, Biochem. Pharmacol. **45** (1993) 13–19.

[78] V. Cody, E. Middleton, J.B. Harborne, Plant Flavonoids in Biology and Medicine: Biochemical Pharmacological and Structure–Activity Relationships, Alan R. Liss, New York, 1986.

[79] C. Rice-Evans, N. Miller, G. Paganga, Structure-antioxidant activity relationships of flavonoid and phenolic acids, Free Radical Bio. Med. **20** (1996) 933–956.

[80] C. Liyana-Pathirana, F. Shahidi, Antioxidant and free radical scavenging activities of whole wheat and milling fractions, Food Chem. **101** (2007) 1151–1157.

[81] J. Lv, L. Yu, Y. Lu, Y. Niu, L. Liu, J. Costa, L. Yu, Phytochemical compositions, and antioxidant properties, and antiproliferative activities of wheat flour, Food Chem. **135** (2012) 325–331.

[82] F-H. Li, Y. Ya, X-L. Yang, S-Y. Tao, J. Ming, Phenolic profiles and antioxidative activity of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Möench and *Fagopyrum tartaricum* L. Gaerth) hulls, brans and flours, J. Integr. Agr. **12** (2013) 1684–1693.

[83] K.F. Gey, Vitamins E plus C and interacting conutrients required for optimal health. A critical and constructive review of epidemiology and supplementation data regarding cardiovascular disease and cancer, Biofactors **7** (1998) 113–174.

[84] M.G. Traber, Vitamin E, in: M.E. Shils, J.A. Olson, M. Shike, A.C. Ross (Eds.), Modern Nutrition in Health and Disease, 10th ed., Williams & Wilkins, Baltimore, MD, 1999, pp. 347–362.

[85] S-N. Ko, C-J. Kim, H. Kim, C-T. Kim, S-H. Chung, B-S. Tae, I-H. Kim, Tocol levels in milling fractions of some cereal grains and soybean, J. Am. Oil Chem. Soc. **80** (2003) 585–589.

[86] E. Ryan, K. Galvin, T.P. O'Connor, A.R. Maguire, N.M. O'Brien, Phytosterol, squalene, tocopherol content and fatty acid profile of selected seeds, grains, and legumes, Plant Food Hum. Nutr. **62** (2007) 85–91.

[87] J. Slavin, L. Marquart, D. Jacobs, Consumption of wholegrain foods and decreased risk of cancer: proposed mechanisms, Cereal Food World **45** (2000) 54–58.

[88] H. Zieliński, H. Kozłowska, B. Lewczuk, Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing, Innov. Food Sci. Emerg. **2** (2001) 159–169.

[89] M.M. Engelsten, Å. Hansen, Tocopherol and tocotrienol content in commercial wheat mill streams, Cereal Chem. **86** (2009) 499–502.

[90] V. Piironen, E.L. Syväoja, P. Varo, K. Salminen, P. Koivistoinen, Tocopherols and tocotrienols in cereal products from Finland, Cereal Chem. **63** (1986) 78–81.

[91] Y. Honda, Varietal difference of the content of vitamin E homologues in buckwheat, in: T. Matano, A. Ujihara (Eds.), Current Advances in Buckwheat Research, Shinshu University Press, Matsumoto, 1995, pp. 777–781.

[92] H. Zielinski, E. Ciska, H. Kozlowska, The cereal grains: focus on vitamin E, Czech J. Food Sci. **19** (2001) 182––188.

[93] M. Holasova, V. Fiedlerova, H. Smrcinova, M. Orsak, L. Lachman, S. Vavreinova, Buckwheat – the source of antioxidant activity in functional foods, Food Res. Int. **35** (2002) 207–211.

[94] I. Sedej, M. Sakač, A. Mandić, A. Mišan, V. Tumbas, J. Čanadanović-Brunet, Antioxidant components and properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain fractions, 6th Central European Congress on Food, Novi Sad, Serbia, Proceedings, 2012, pp. 284–289.

[95] Y.P. Yao, C.R. Tian, W. Cao, Anti-oxidative constituents of ethanol extract from buckwheat seeds by HPLC-electro-spray MS, Agr. Sci. China **7** (2008) 356–362.

[96] X-D. Guo, C-S. Wu, Y-J. Ma, J. Parry, Y-Y. Xu, H. Liu, M. Wang, Comparison of milling fractions of tartary buckwheat for their phenolics and antioxidant properties, Food Res. Int. **49** (2012) 53–59.

[97] I. Sedej, M. Sakač, A. Mišan, A. Mandić, Evaluation of antioxidant activity of buckwheat flour extracts, 5th International Congress FLOUR-BREAD '09/7th Croatian Congress of Cereal Technologists, Opatija, Croatia, Proceedings, 2009, pp. 326–333.

[98] I. Sedej, M. Sakač, A. Mišan, A. Mandić, Antioxidant activity of wheat and buckwheat flours, Matica Srpska J. Nat. Sci. **118** (2010) 59–68.

[99] M. Sakač, A. Torbica, I. Sedej, M. Hadnađev, Influence of breadmaking on antioxidant capacity of gluten free breads based on rice and buckwheat flours, Food Res. Int. **44** (2011) 2806–2813.

[100] I.B. Afanas'ev, A.I. Dcrozhko, A.V. Brodskii, V.A. Kostyuk, A.I. Potapovitch, Chelating and free radical scavenging mechanisms of inhibitory action of rutin and quercetin in lipid peroxidation, Biochem. Pharmacol. **38** (1989) 1763–1769.

[101] T.M. Đorđević, S.S. Šiler-Marinković, S.I. Dimitrijević-Branković, Effect of fermentation on antioxidant properties of some cereals and pseudo cereals, Food Chem. **119** (2010) 957–963.

[102] L. Yu, K. Zhou, J.W. Parry, Inhibitory effects of wheat bran extracts on human LDL oxidation and free radicals, LWT-Food Sci. Technol. **38** (2005) 463–470.

[103] K. Zhou, J-J. Yin, L. Yu, Phenolic acid, tocopherol and carotenoid compositions, and antioxidant functions of hard red winter wheat bran, J. Agr. Food Chem. **53** (2005) 3916–3922.

[104] L. Yu, K. Zhou, Antioxidant properties of bran extracts from 'Platte' wheat grown at different locations, Food Chem. **90** (2004) 311–316.

[105] P.D. Duh, Y.Y. Tu, G.C. Yen, Antioxidant activity of water extract of Harng Jyur (*Chrysenthemum morifolium* Ramat), LWT-Food Sci. Technol. **32** (1999) 269–277.

[106] M. Sakač, J. Gyura, S. Filipović, M. Ristić, Đ. Medić, M. Pestorić, Antioksidativni potencijal proizvoda dobijenih od pšenice, Zbornik radova Instituta za ratarstvo i povrtarstvo **44** (2007) 495–500.

[107] M. Sakač, A. Mišan, Đ. Medić, I. Sedej, M. Pestorić, Chelating activities on Fe^{2+} of ethanolic extracts of various wheat products, 4th International Congress FLOUR-BREAD '07/6th Croatian Congress of Cereal Technologists, Opatija, Croatia, Proceedings, 2007, pp. 201–208.

[108] M. Sakač, A. Mišan, I. Sedej, Đ. Medić, M. Pestorić, Antioxidant activity of buckwheat flour, 5th International Congress on Food Technology "Consumer Protection through Food Process Improvement & Innovation in the Real World", Thessaloniki, Greece, Proceedings, Addendum, 2007, pp. 792–798.

[109] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, Free Radicals in Biology and Medicine, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1989.

[110] M. Zhang, H. Chen, J. Li, Y. Pei, Y. Liang, Antioxidant properties of tartary buckwheat extracts as affected by different thermal processing methods, LWT-Food Sci. Technol. **43** (2010) 181–185.

[111] C. Quettier-Deleu, B. Gressier, J. Vasseur, T. Dine, C. Brunet, M. Luyckx, M. Cazin, J.C. Cazin, F. Bailleul, F. Trotin, Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour, J. Ethnopharmacol. **72** (2000) 35–42.

[112] B. Filipčev, O. Šimurina, M. Sakač, I. Sedej, P. Jovanov, M. Pestorić, M. Bodroža-Solarov, Feasibility of use of buckwheat flour as an ingredient in ginger nut biscuit formulation, Food Chem. **125** (2011) 164–170.

[113] N. Nedeljković, M. Sakač, A. Mandić, Đ. Psodorov, D. Jambrec, M. Pestorić, I. Sedej, T. Dapčević-Hadnađev, Rheological properties and mineral content of buckwheat enriched wholegrain wheat pasta, Chem. Ind. Chem. Eng. Q., 2015, doi: 10.2298/CICEQ120801125N.

[114] I. Sedej, M. Sakač, A. Mandić, A. Mišan, M. Pestorić, O. Šimurina, J. Čanadanović-Brunet, Quality assessment of gluten-free crackers based on buckwheat flour, LWT-Food Sci. Technol. **44** (2011) 694–699.

[115] D. Fessas, M. Signorelli, A. Pagani, M. Mariotti, S. Iametti, A. Schiraldi, Guidelines for buckwheat enriched bread. Thermal analysis approarch, J. Therm. Anal. Calorim. **91** (2008) 9–16.

[116] L-Y. Lin, H-M. Liu, Y-W. Yu, S-D. Lin, J-L. Mau, Quality and antioxidant property of buckwheat enhanced wheat bread, Food Chem. **112** (2009) 987–991.

[117] M.M. Moore, T.J. Schober, P. Dockery, E.K. Arendt, Textural comparisons of gluten-free and wheat-based doughs, batters, and breads, Cereal Chem. **81** (2004) 567–575.

[118] S. Renzetti, F. Dal Bello, E.K. Arendt, Microstructure, fundamental rheology and baking characteristics of batters and breads from different gluten-free flours treated with a microbial transglutaminase, J. Cereal Sci. **48** (2008) 33–45.

[119] T. Bojňanská, H. Frančáková, P. Chlebo, A. Vollmannova, Rutin content in buckwheat enriched bread and influence of its consumption on plasma total antioxidant status, Czech J. Food Sci. **27** (2009) S236–S240.

[120] G. Bonafaccia, I. Kreft, Technological and qualitative characteristics of food products made with buckwheat, Fagopyrum **14** (1994) 35–42.

[121] M. Vogrinčić, M. Timoracka, S. Melichacova, A. Vollmannova, I. Kreft, Degradation of rutin and polyphenols during the preparation of tartary buckwheat bread, J. Agr. Food Chem. **58** (2010) 4883–4887.

[122] N. Bilgiçli, Effect of buckwheat flour on chemical and functional properties of tarhana, LWT-Food Sci. Technol. **42** (2009) 514–518.

[123] I. Kreft, N. Fabjan, K. Yasumoto, Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products, Food Chem. **98** (2006) 508–512.

[124] P.V. Hung, T. Maeda, R. Tsumori, N. Morita, Characteristics of fractionated flours from whole buckwheat grain using a gradual milling system and their application for noodle making, J. Sci. Food Agr. **87** (2007) 2823–2829.

[125] A-L. Choy, P.D. Morrison, J.F. Hughes, P.J. Marriott, D.M. Small, Quality and antioxidant properties of instant noodles enhanced with common buckwheat flour, J. Cereal Sci. **57** (2013) 281–287.

[126] T. Maeda, K. Miyake, M. Tahara, N. Morita, Substitution of buckwheat flours on processing pasta and cookie, Fagopyrum **21** (2004) 99–103.

[127] N. Bilgiçli, Effect of buckwheat flour on cooking quality and some chemical, antinutritional and sensory properties of erişte, Turkish noodle, Int. J. Food Sci. Nutr. **60** (2009) 70–80.

[128] P. Rayas-Duarte, C.M. Mock, L.D. Satterlee, Quality of spaghetti containing buckwheat, amaranth, and lupin flours, Cereal Chem. **73** (1996) 381–387.

[129] S. Chillo, J. Laverse, P. Falcone, A. Protopapa, M. Del Nobile, Influence of the addition of buckwheat flour and durum wheat bran on spaghetti quality, J. Cereal Sci. **47** (2008) 144-152.

[130] J-S. Im, H.E. Huff, F-H. Hsieh, Effects of processing conditions on the physical and chemical properties of bucwheat grit cakes, J. Agr. Food Chem. **51** (2003) 659––666.

[131] A. Pruska-Kędzior, Z. Kędzior, M. Gorący, K. Pietrowska, A. Przybylska, K. Spychalska, Comparison of rheological, fermentative and backing properties of gluten-free dough formulation, Eur. Food Res. Technol. **227** (2008) 1523–1536.

[132] L. Alvarez-Jubete, M. Auty, E.K. Arendt, E. Gallagher, Baking properties and microstructure of pseudocereal fours in gluten-free bread formulations, Eur. Food Res. Technol. **230** (2010) 437–445.

[133] A. Torbica, M. Hadnađev, T. Dapčević, Rheological, textural and sensory properties of gluten-free bread formulations based on rice and buckwheat flour, Food Hydrocolloid **24** (2010) 626–632.

[134] M. Wronkowska, D. Zielińska, D. Szawara-Nowak, A. Troszyńska, M. Soral-Śmietana, Antioxidative and reducing capacity, macroelements content and sensorial properties of buckwheat-enhanced gluten-free bread, Int. J. Food Sci. Technol. **45** (2010) 1993–2000.

[135] [135] C. Alamprese, E. Casiraghi, M.A. Pagani, Development of gluten-free fresh egg pasta analogues containing buckwheat, Eur. Food Res. Technol. 225 (2007) 205-213.

[136] M. Mariotti, M. Ambrogina Pagani, M. Lucisano, The role of buckwheat and HPMC on the breadmaking properties of some commercial gluten-free bread mixtures, Food Hydrocolloid **30** (2013) 393–400.

[137] R. Schoenlechner, J. Drausinger, V. Ottenschlaeger, K. Jurackova, E. Berghofer, Functional properties of gluten-free pasta produced from amaranth, quinoa and buckwheat, Plant Food Hum. Nutr. **65** (2010) 339–349.

[138] V. Verardo, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero, E. Marconi, A. Fernández-Gutiérrez, M.F. Caboni, Determination of free and bound phenolic compounds in buckwheat spaghetti by RP-HPLC-ESI-TOF-MS: Effect of thermal processing from farm to fork, J. Agr. Food Chem. **59** (2011) 7700–7707.

[139] N. Bilgiçli, Enrichment of gluten-free tarhana with buckwheat flour, Int. J. Food Sci. Nutr. **60** (2009) 1–8.

[140] T.J. Schober, C.M. O'Brien, D. McCarthy, A. Darnedde, E.K. Arendt, Influence of gluten-free flour mixes and fat powders on the quality of gluten-free biscuits, Eur. Food Res. Technol. **216** (2003) 369–376.

[141] R. Schonlechner, G. Linsberger, L. Kaczyk, E. Berghofer, Production of gluten-free short dough biscuits from the pseudocereals amaranth, quinoa and buckwheat with common bean, Ernährung/Nutrition **30** (2006) 101–107.

[142] H. Gambuś, F. Gambuś, D. Pastuszka, P. Wrona, R. Ziobro, R. Sabat, B. Mickowska, A. Nowotna, M. Sikora, Quality of gluten-free supplemented cakes and biscuits, Int. J. Food Sci. Nutr. **64** (2009) 31–50.

[143] C. Manach, A. Scalbert, C. Morand, C. Remesy, L. Jimenez, Polyphenols: food sources and bioavailability, Am. J. Clin. Nutr. **79** (2004) 727–747.

[144] H. Zieliński, A. Michalska, M. Amigo-Benavent, D. del Castillo, M.K. Piskuła, Changes in protein quality and antioxidant properties of buckwheat seeds and groats induced by roasting, J. Agr. Food Chem. **57** (2009) 4771––4776.

[145] H. Jing, D.D. Kitts, Comparison of the antioxidative and cytotoxic properties of glucose-lysine and fructose-lysine Maillard reaction products, Food Res. Int. **33** (2000) 509–516.

[146] I. Sensoy, R.T. Rosen, C-T. Ho, M.W. Karwe, Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity, Food Chem. **99** (2006) 388–393.

[147] D. Li, X.L. Li, X.L. Ding, K.H. Park, A process for preventing enzymatic degradation of rutin in tartary buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) flour, Food Sci. Biotechnol. **17** (2008) 118-–122.

[148] T. Yasuda, H. Nakagawa, Purification and characterization of the rutin degrading enzymes in tartary buckwheat seeds, Phytochemistry **37** (1994) 133–136.

[149] J. Yoo, Y. Kim, S-H. Yoo, G.E. Inglett, S. Lee, Reduction of rutin loss in buckwheat noodles and their physicochemical characterization, Food Chem. **132** (2012) 2107––2111.

SUMMARY

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF BUCKWHEAT FLOURS AND THEIR CONTRIBUTION TO FUNCTIONALITY OF BAKERY, PASTA AND CONFECTIONARY PRODUCTS

Marijana B. Sakač, Ivana J. Sedej, Anamarija I. Mandić, Aleksandra Č. Mišan

University of Novi Sad, Institute of Food Technology, Novi Sad, Serbia

(Review paper)

Buckwheat is grown primarily due to its grain which, after undergoing the processes of dehulling, grinding and sieving, is used to produce buckwheat flour that is characterized by a considerable content of antioxidants, especially polyphenols and tocopherols. Buckwheat polyphenols are represented by phenolic acids and flavonoids, mainly rutin, a proven potent antioxidant. The content of polyphenols and tocopherols in buckwheat grain primarily depends on the buckwheat species, growing area, climate and growing conditions. Common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Möench), which is often used for the production of light and wholegrain buckwheat flour, contains less polyphenols than tartary buckwheat. The content of polyphenols in common buckwheat grain varies depending on the grain part. As their the largest amount is contained in the hull and the outer layers of the grain, the wholegrain buckwheat flour is superior in polyphenols than the light buckwheat flour. Therefore, the wholegrain buckwheat flour is characterized by a higher antioxidant capacity. Polyphenols in buckwheat flour exist in free and bound forms, where the contribution of free polyphenols ranges between 48–64%. Due to a relatively high content of antioxidants in light and wholegrain buckwheat flour, they are used for substitution of wheat or other cereal flours in bakery, pasta and confectionary formulations in order to create either added value or gluten-free products. The aim of a long-term consumption of buckwheat flours is to achieve health benefits and protect from many chronic diseases. Technological procedures and some treatments used during the food preparation influence polyphenol composition and content and consequently the functionality of food. Therefore, in order to minimize polyphenol losses and preserve the antioxidant capacity of the final products it is necessary to understand the thermal treatments and their mechanisms.

Keywords: Light and wholegrain buckwheat flour • Antioxidants • Polyphenols • Tocopherols • Cereal-based products