

**DANUTA BOROS**

Samodzielna Pracownia Oceny Jakości Produktów Roślinnych  
Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin — PIB, Radzików

## Alkilorezorcynole ziarna zbóż — ich znaczenie w żywności i paszy \*

### Alkylresorcinols of cereal grains — their importance in food and feed

Alkilorezorcynole (AR), stanowią grupę lipidów fenolowych, których znaczne ilości znajdują się w całym ziarnie zbóż. Największą zawartością tych związków charakteryzuje się ziarno żyta (360–2180 mg/kg), mniejsze ilości są znajdowane w ziarnie pszenżyta (294–1145 mg/kg) i pszenicy (268–943 mg/kg), a znacznie mniejsze w ziarnie jęczmienia (32–152 mg/kg). Na ogół nie stwierdza się ich obecności w ziarnie owsa. W latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego stulecia z uwagi na stwierdzoną wysoką zawartość AR w życie oraz niską wartość paszową tego zboża przypisano AR rolę składnika antyżywnościowego. Intensywne prace wielu zespołów wykazały w późniejszych latach, że czynnikiem odpowiedzialnym za niską strawność i przyswajalność wszystkich składników pokarmowych w przewodzie pokarmowym zwierząt monogastrycznych, w szczególności związków energetycznych w dietach opartych na ziarnie żyta jest wysoka zawartość frakcji arabinoksylianów rozpuszczalnych w wodzie, odznaczająca się dużą wodochłonnością i wysoką lepkością w środowisku wodnym. W dzisiejszych czasach AR budzą ponownie duże zainteresowanie jako ważny składnik bioaktywny żywności i potencjalny biomarker spożycia produktów całościarnych. Z uwagi na różnice w składzie homologicznym AR pomiędzy pszenicą a żytem, rozważana jest możliwość użycia ich do identyfikacji rodzaju spożytego ziarna. Jako grupa związków fenolowych AR wykazują silne właściwości antyoksydacyjne, ale także antibakteryjne i antymutagenne.

**Słowa kluczowe:** alkilorezorcynole, występowanie, ziarno zbóż, znaczenie, właściwości bioaktywne

Alkylresorcinols (AR) are a group of phenolics lipids, found in substantial amounts in whole grain of cereals. Rye grain is characterised with the greatest content of these compounds (360–2180 mg/kg), while lower content has been found in triticale (294–1145 mg/kg) and wheat (268–943 mg/kg), and much lower in barley (32–152 mg/kg). In general, alkylresorcinols are not present in oat. In years of the sixties and seventies of the previous century, AR have been assigned a role of antinutrients in animal feeding, which was related to their high content and poor feeding quality of rye grain. The studies of many scientific groups, conducted later on, have shown that low digestibility and availability of all nutrients and in particular the energetic compounds in the intestinal tract of monogastric animals, in diets based on rye grain is a result of very high content of water-soluble fraction of arabinoxylans, that are characterized by a great water holding capacity and high viscosity in the aquatic environment. Nowadays, AR have been arousing again a great interest, as an important bioactive component of food

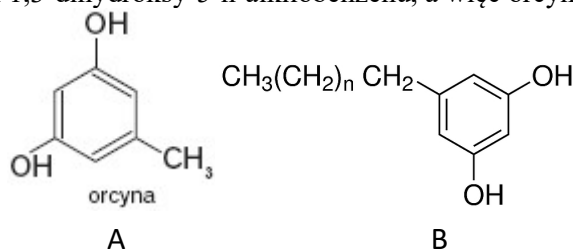
\* Artykuł powstał dzięki dofinansowaniu MRiRW w ramach Programu Wieloletniego IHAR — PIB na lata 2015–2020

Redaktor prowadzący: Barbara Zagdańska

and potential biomarker for consumption of wholegrain products. Due to the differences in the homologue composition between wheat and rye, AR are considered to be used to identify the type of grain consumed. As a group of phenolic compounds the AR are a strong antioxidant, but they have also antibacterial and antimutagenic properties.

**Key words:** alkylresorcinols, occurrence, cereal grains, importance, bioactive properties

Alkilorezorcynole (AR), zwane również lipidami rezorcynolowymi, znana od dawna grupa naturalnych związków fenolowych, stały się ponownie obiektem intensywnych badań biologów, biochemików, chemików i żywieniowców. Uznane w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych ubiegłego stulecia za substancje niepożądane w ziarnie paszowym, wręcz szkodliwe dla zwierząt monogastycznych, drobiu i świń, w dzisiejszych czasach budzą duże zainteresowanie jako składnik bioaktywny żywności i potencjalny biomarker spożycia produktów całościarnowych. Alkilorezorcynole występują zarówno w świecie zwierzęcym jak i roślinnym, jednakże większość z nich jest pochodzenia roślinnego (Kozubek i in., 1996). Ich obecność została wykryta w bakteriach, gąbkach morskich oraz w grzybach, mchach, algach i w wielu innych gatunkach roślin. Do najbardziej przebadanych i najlepiej poznanych należą AR ziarna zbóż, w szczególności pszenicy i żyta (Wieringa, 1967; Verdal i Lorenz, 1977; Ross, 2003; Kulawinek i in., 2008). Związki te są pochodnymi 1,3-dihydroksy-5-n-alkilobenzenu, a więc orcyny (rys. 1 A).



**Rys. 1. Chemiczna struktura orcyny (5-metylorezorcyna) (A) oraz 1,3-dihydroksy-5-n-alkilobenzenu (B)**

**Fig. 1. Chemical structure of orcine (5-methylresorcinol) (A) and 1,3-dihydroxy-5-n-alkylbenzene (B)**

W zbożach alkilorezorcynole po raz pierwszy zostały wyizolowane z otrąb pszennych i na podstawie analizy magnetycznego rezonansu jądrowego i chromatografii gazowej określono ich strukturę. W badaniach tych Wenkert i in. (1964) wykazali, że AR w ziarnie pszenicy składają się głównie z homologów o prostych nasyconych łańcuchach bocznych zawierających 17, 19, 21, 23 i 25 atomów węgla. Stosując podobną metodykę, Wieringa (1967) znalazł takie same homologu AR w życie. Dodatkowo wykazał obecność w łańcuchu alifatycznym niewielkich ilości homologu o 15 atomach węgla (tab. 1). Do dalszego poznania struktury, ilości oraz właściwości żytnich AR przyczyniły się kompleksowe prace rozpoczęte na początku lat siedemdziesiątych XX wieku przez zespół z Uniwersytetu Wrocławskiego pod kierunkiem prof. W. Mejbaum-Katzenellenbogen (Mejbaum-Katzenellenbogen i in., 1975 a,b; 1978; Tłuszcz i in., 1981), kontynuowane

przez prof. A. Kozubka (Kozubek i Tyman, 1995; 1999) i jego zespół (Gajda i in., 2008; Kulawinek i in., 2008). Z początkiem XXI wieku do prac dotyczących AR włączył się zespół ze Szwedzkiego Uniwersytetu Rolniczego (SLU) w Uppsali (Ross i in., 2001; Ross, 2003; Ross i in., 2003a,b; Landberg i in., 2008; 2009).

Cechą charakterystyczną cząsteczki AR jest występowanie w aromatycznym pierścieniu, w pozycji 5, bocznego łańcucha alkilowego o nieparzystej liczbie atomów węgla (rys. 1 B), którego długość jest zróżnicowana w zależności od gatunku (Kozubek i Tyman, 1995; 1999). Zazwyczaj łańcuch ten jest nasycony, jednakże znajdowane są również homologi nienasycone (zawierające od 1 do 3 wiązań podwójnych) lub z dodatkową grupą tlenową (Kozubek i Tyman, 1999). Zawartość poszczególnych homologów w ziarniakach różnych rodzajów zbóż jest różna, ale charakterystyczna dla danego gatunku (tab. 1)

Tabela 1

**Skład homologiczny alkylresorcynoli żyta i pszenicy wg różnych autorów (opracowanie własne)**  
**Composition of alkylresorcinols from rye and wheat according to different authors**

Homologi AR AR homologues	Żyto — Rye						Pszenica — Wheat				
	Wieringa (1967)	Kubus i Tłuścik (1983)	Rakow- ska i in. (1990)	Ross i in. (2003b)	Landberg i in. (2008)	Kula- winek i in. (2008)*	Wieringa (1967)	Rakow- ska i in. (1990)	Ross i in. (2003b)	Landberg i in. (2008)	Kula- winek i in. (2008)**
15	2	1,6	5,0	2		6	-	-	-		1
17	27	19,4	21,5	24	22	28	4	7,3	5	4	9
19	37	23,5	30,6	32	30	30	34	24,1	33	34	33
21	24	15,8	21,8	24	26	18	48	43,5	48	50	45
23	7	7,9	13,7	10	13	10	9	18,1	10	9	9
25	3	7,4	7,4	9	9	9	5	7,0	4	3	3
27	-	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Homologi nienasycone (%) Unsaturated homologues (%)			22,0					15,2			
Stosunek homologu C17 do C21 Ratio of homologue C17 to C21	1:0,9	1:0,8	1:1,0	1:1,0	1:1,2	1:0,7	1:12,0	1:6,0	1:9,6	1:12,5	1:5,0

\*Wartości średnie z 6 odmian — Mean values of 6 varieties

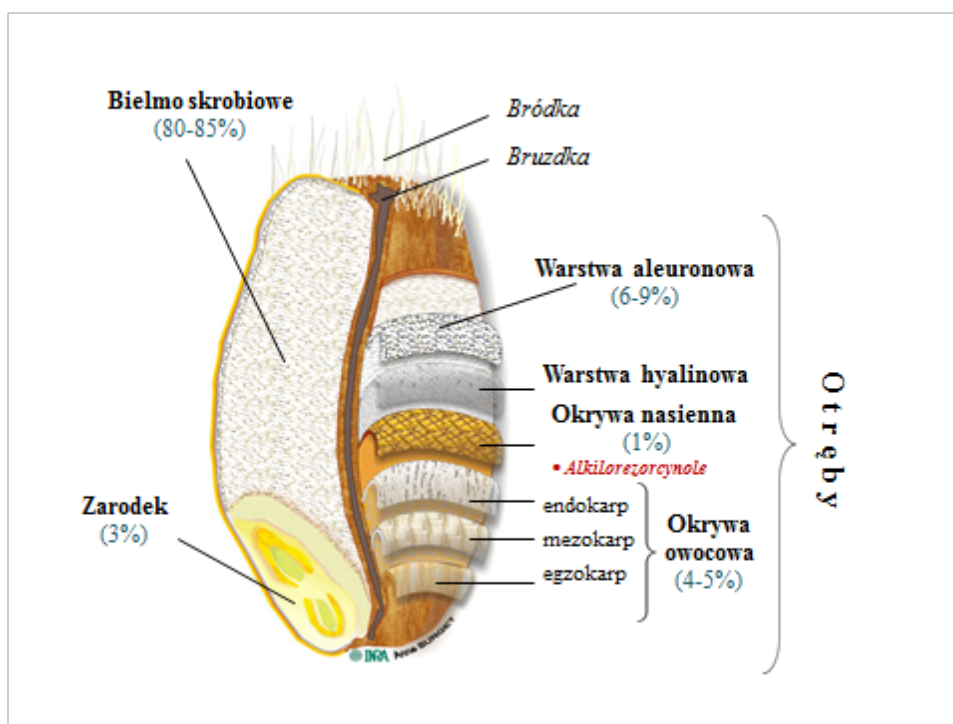
\*\*Wartości średnie z 10 odmian — Mean values of 10 varieties

W ziarnie pszenicy tylko 5% badanych AR miało zmodyfikowany łańcuch alkilowy, podczas gdy w ziarnie żyta około 20% AR wykazywała obecność łańcuchów nienasyconych oraz keto pochodnych. W ziarnie żyta wiązania podwójne występowały najczęściej w konfirmacji cis przy C8, C11 i C14 (Kozubek i Tyman, 1995; 1999). Ziarna zbóż odznaczają się największą liczbą homologów AR zawierających w łańcuchu bocznym od 13 do 27 atomów węgla. Długość łańcucha i liczbę wiązań nienasyconych w AR i innych alkilofenolach najczęściej opisuje się schematycznie, podobnie jak w przypadku

kwasów tłuszczowych, np. homolog o 17 atomach węgla i dwóch wiązaniach nienasyconych to C17:2 (Kozubek i Tyman, 1999).

#### LOKALIZACJA I ZAWARTOŚĆ ALKILOREZORCYNOLI W ZIARNACH ZBÓŻ

Alkilorezorcynole znajdują się wyłącznie w zewnętrznych warstwach ziarniaka. Według Tłuścika (1978) obecne są w zewnętrznej warstwie okrywy nasiennej, tzw. kutykuli. Z kolei Landberg i in. (2008) wykazali, iż ponad 99% AR w ziarnie żyta i pszenicy zlokalizowana jest w środkowych częściach okrywy, na którą składają się warstwa hialinowa, okrywa nasienna (testa) oraz wewnętrzne warstwy okrywy owocowej, a więc perykarpu (endo i mezokarp), co ilustruje rysunek 2.



Rys. 2. Lokalizacja alkilorezorcynoli w ziarniaku pszenicy (w nawiasach podano procentowy udział poszczególnych części anatomicznych ziarniaka). Zaadoptowano z Surget i Barron (2005)  
 Fig. 2. Alkylresorcinols location in wheat grain (in brackets the percentages of anatomical parts of the kernel are given). Adapted from Surget and Barron (2005)

Mikroskopowe badania tych autorów umożliwiły lokalizację AR w zewnętrznej kutykuli okrywy nasiennej, co wcześniej sugerował Tłuścik (1978) oraz wewnętrznej kutykuli perykarpu. Część zarodkowa oraz bielmo są całkowicie pozbawione AR, co oznacza, że są one wykrywane tylko w całym ziarnie, a w procesie przemiału ziarna na mąkę zostają usuwane razem z frakcją otrąb (Tłuścik i in., 1981). Lokalizacja AR

w najbardziej zewnętrznych częściach okrywy owocowo-nasiennej umożliwia całkowitą ich ekstrakcję z ziarna niezmielonego rozpuszczalnikami organicznymi, co zostało wykorzystane w najczęściej stosowanej i obecnie polecanej metodzie oznaczania tych związków w zbożach (Tłuścik i in., 1981; Ross i in., 2001; Andersson i in., 2008 a; Gajda i in., 2008). Największą zawartość AR (tab. 2) stwierdzono w ziarnie żyta, w następnej kolejności pszenżyta, pszenicy oraz jęczmienia, natomiast w ziarnie owsa związki te w ogóle nie są wykrywane (Lorenz i Hengtrakul, 1990; Ross, 2003; Kulawinek i Kozubek, 2007). W całym ziarnie żyta zawartość AR waha się w granicach od około 360 mg/kg (Evans i in., 1973) do nawet 2180 mg/kg (Szałek, 1978). W ziarnie pozostałych zbóż zakresy zmienności są znacznie mniejsze i wahają się w ziarnie pszenicy od 268 mg/kg (Andersson i in., 2008 a) do 943 (Kulawinek i in., 2008), w ziarnie pszenżycie od 294 mg/kg (Hengtrakul i in., 1990) do 950 mg/kg (Vardeal i Lorenz, 1977) oraz w ziarnie jęczmienia od 32 mg/kg (Andersson i in., 2008 b) do 119 mg/kg (Boros i in., 2015).

Tabela 2

**Zawartość alkilorezorcynoli (AR) w ziarnie podstawowych gatunków zbóż wg różnych autorów  
(opracowanie własne)**

**Content of alkylresorcinols in the grain of basic cereal species according to different authors**

Gatunek zboża Cereal species	Liczba próbek Number of samples	Zawartość AR (mg/kg) Content of AR (mg/kg)	Autor/ rzy Author/ s	
Pszenica — Wheat	6	530–890	Evans i in. (1973)	
	6	620–670	Vardeal i Lorenz (1977)	
	1	600	Bock i in. (1981)	
	63	406–712	Jakubowski i Stuczyńska, 1981	
	45	317–655	Hengtrakul i in. (1990)	
	3	489–642	Ross i in. (2003b)	
	5	672–943	Kulawinek i in. (2008)	
	151	268–674	Andersson i in. (2008a)	
	24	426–697	Fraś (2011)	
	57	386–668	Boros i in. (2015)	
	Pszenżyto — Triticale	12	660–950	Vardeal i Lorenz (1977)
		1	720	Bock i in. (1981)
3617		394–1145	Jakubowski i Stuczyńska, 1981	
4		294–357	Hengtrakul i in. (1990)	
3		439–647	Ross i in. (2003b)	
Żyto — Rye	29	381–706	Boros i in. (2015)	
	1	991	Wieringa (1967)	
	186	360–1790	Evans i in. (1973)	
	4	1010–1240	Vardeal i Lorenz (1977)	
	37	1140–2180	Szałek (1978)	
	2	1188–1238	Bock i in. (1981)	
	167	867–1424	Jakubowski i Stuczyńska, 1981	
	3	720–761	Ross i in. (2003b)	
	3	1058–1152	Kulawinek i in. (2008)	
	18	752–934	Boros i in. (2015)	
Jęczmień — Barley	1	100	Evans i in. (1973)	
	10	121–152	Jakubowski i Stuczyńska, 1981	
	3	42–51	Ross i in. (2003b)	
	6	41–74	Żarnowski i in. (2002)	
	10	32–103	Andersson i in. (2008b)	
	25	47–119	Boros i in. (2015)	

Tak duże zróżnicowanie zawartości AR w ziarnie poszczególnych rodzajów zbóż jest efektem nie tylko zróżnicowania genetycznego, ale także stosowania bardzo różnych procedur ich oznaczania. Analizy zawartości AR były wykonywane w ziarnie zmielonym (Wenkert i in., 1964; Wieringa, 1967; Evans i in., 1973; Verdeal i Lorenz, 1977; Sałek, 1978; Bock i in., 1981; Jakubowski i Stuczyńska, 1981) lub pełnym (Hengtrakul i in., 1990; Ross i in., 2003; Andersson i in., 2008 a,b; Fraś, 2011; Boros i in., 2015). Stosowano różne solwenty organiczne do ekstrakcji AR — najczęściej był to aceton, także octan etylu i metanol, a ilościowo ich zawartość oznaczano metodą kolorymetryczną, fluorometryczną, przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej lub gazowej (GLC) czy cieczowej (HPLC) (Gajda i in., 2008; Kulawinek i Kozubek, 2008).

W metodzie kolorymetrycznej, która pozwala na szybkie oznaczenie AR stosowano różne standardy, takie jak orcyna, 5-pentadecylresorcynol, poszczególne homologi AR czy wyizolowane i oczyszczone żytnie AR, jak również różne substancje wywołujące reakcję barwną z AR, tj. chloroform z KOH, diazowany kwas siarkowy, diazowana p-nitroanilina, sól diazoniowa Fast Blue BF<sub>4</sub>, Fast Blue B Zn oraz Fast Blue RR (Wieringa, 1967; Musehold, 1974; Mejbaum-Katzenellenbogen i in., 1975 a; Tłuścik i in. 1981; Gajda i in., 2008; Kulawinek i Kozubek, 2008; Landberg i in., 2009; Sampiero i in., 2009). Z lokalizacją AR w zewnętrznej kutykuli wiąże się bezpośrednio zależność zawartości tych związków z wielkością samego ziarniaka i jego masą właściwą (Wieringa, 1967; Musehold, 1974; Mejbaum-Katzenellenbogen i in., 1975b; Jakubowski i Stuczyńska, 1981). Tę zależność proponowano nawet do przeliczania zawartości AR w życie na stałą (30) ilość ziaren (Jakubowski i Stuczyńska, 1981).

Obecność alkilorezorcynoli w ziarnie zbóż wiąże się prawdopodobnie z ich aktywnością fitoncydową, chroniącą ziarniaki przed zagrożeniami z zewnątrz w okresie kiełkowania, zbioru i magazynowania. Zagrożeniami tymi są najczęściej grzyby i bakterie, ale także roztocza, owady, ptaki i gryzonie (Kulawinek i Kozubek, 2007). Z dużą zawartością AR w ziarnie wiąże się dużą odporność żyta na choroby i patogeny w porównaniu z innymi gatunkami zbóż.

#### WŁAŚCIWOŚCI ALKILOREZORCYNOLI

Alkilorezorcynole charakteryzują się różnymi właściwościami, chociaż ich rola w aktywności biologicznej i w regulacji procesów fizjologicznych oraz przemian metabolicznych jest poznana dotychczas tylko w niewielkim stopniu. Większość badań dotyczących aktywności biologicznej AR była wykonywana *in vitro* w różnych układach modelowych z wykorzystaniem różnych AR, bądź wybranych homologów. Dzięki obecności w cząsteczce dwóch przeciwstawnych regionów — hydrofilnego (pierścień dwuhydroksybenzenowy) i hydrofobowego (łańcuch alifatyczny), AR wykazują właściwości amfifilowe, a więc prawdopodobnie reagują ze strukturami błon biologicznych, jak i regionami hydrofobowymi białek (Kozubek i Tyman, 1999). Amfifilność AR skutkuje zmianą właściwości funkcyjnych błon i aktywności enzymów z nimi powiązanych. Poprzez regulowanie procesów wzrostu komórkowego, hamowanie syntezy DNA i RNA, zaburzanie aktywności enzymatycznej białek, jak również oddziaływanie z błonami

biologicznymi i regulację procesów utleniania lipidów, AR wykazują właściwości antymutagenne, antibakteryjne, grzybobójcze i cytotoksyczne. Na skutek tej właściwości zaliczane są do jednych z najskuteczniejszych substancji zapobiegających chorobom nowotworowym oraz chorobie niedokrwiennej serca. Ponadto opóźniają procesy starzenia, więc w rezultacie wpływają korzystnie na jakość życia. Duża koncentracja AR była śmiertelna dla niektórych mięczaków oraz hamowała rozwój pleśni w chlebie, jak też spowalniała rozwój bakterii gram dodatnich (Kozubek i Tyman, 1999). Jako związki fenolowe, AR wykazują w organizmie zdolność do ochrony lipidowych składników komórki przed utlenianiem (Nienartowicz i Kozubek, 1993; Korycińska i in., 2009). To działanie AR jest jednakże słabsze, w porównaniu do znanych antyoksydantów jak np.  $\alpha$ -tokoferol (Kamal-Eldin i in., 2001). Właściwości antyoksydacyjne związków fenolowych polegają ogólnie na eliminowaniu reaktywnych form tlenu, blokowaniu i zmiataniu wolnych rodników, nasileniu dysmutacji wolnych rodników do związków o znacznie mniejszej reaktywności, chelatowaniu metali prooksydacyjnych, hamowaniu lub wzmacnianiu działania wielu enzymów. Związki fenolowe mogą ponadto wzmacniać działanie innych antyoksydantów, np. witamin rozpuszczalnych w tłuszczach i niskocząsteczkowych substancji rozpuszczalnych w wodzie (Kozubek i Tyman, 1999). Działanie przeciwnowotworowe AR zostało niedawno potwierdzone w odniesieniu do ich frakcji wyizolowanych z otrąb pszennych (Zhu i in., 2011). Oczyszczone 14 frakcji AR z otrąb pszennych wykazały bardzo silne działanie hamujące wzrost komórek HCT-116 i HT-29 ludzkiego raka okrężnicy. Z wydłużeniem się łańcucha alifatycznego obserwowano ponadto w tych badaniach zmniejszenie aktywności antyproliferacyjnej oraz jej wzrost, gdy frakcje AR wykazywały obecność wiązania podwójnego bądź ugrupowania ketonowego w łańcuchu bocznym. Podobnie Liu i in. (2012) udowodnili dużą cytotoksyczność AR wyizolowanych z otrąb pszennych, przy czym najbardziej aktywne w tym względzie okazały się AR występujące w mniejszych ilościach jak C17:0, C19:1, C21:1 i C23:Oxo. W badaniach *in vivo*, AR z otrąb pszennych powstrzymywały proces nowotworzenia u myszy z mutacją genu APC, u których istnieje bardzo wysokie ryzyko wystąpienia polipowatości gruczolakowatej, a tym samym inicjacji nowotworu jelita grubego (Sang i in., 2006). Właściwości AR oraz perspektywy ich wykorzystania w leczeniu zostały ostatnio obszernie opisane w pracy przeglądowej Biskup i in. (2015).

AR są wchłaniane z przewodu pokarmowego w zakresie 60–79%, a po dostaniu się do wątroby są metabolizowane najpierw do estrów acetylo-CoA, następnie do niskocząsteczkowych kwasów fenolowych i po sprzężeniu z kwasem glukuronowym lub siarkowym do glukuronidów lub siarczanów, lub do koniugatów obu tych związków, co udowodniono w badaniach z udziałem zwierząt doświadczalnych oraz ludzi (Tłuścik i in., 1990; Ross, 2003). Lepiej wchłaniane są krótkołańcuchowe homologi, a ich absorpcja ma miejsce w górnym odcinku jelita cienkiego, poprzez układ limfatyczny. Zmetabolizowane AR w 34% były wydalane w moczu szczurów, podczas gdy w 66% w kale (Ross, 2003; Ross i in., 2003 a). Niewielkie ilości AR mogą być kumulowane w tkance tłuszczowej (Ross, 2003; Ross i in., 2003 a).

WPLYW ALKILOREZORCYNOLI NA WSKAŹNIKI PRODUKCYJNE ZWIERZĄT  
MONOGASTRYCZNYCH

Wyniki badań dotyczące alkilorezorcynoli w żywieniu zwierząt prowadzone z udziałem myszy, szczurów, kurcząt i świń nie są jednoznaczne. Od końca lat 60. minionego stulecia przez okres ponad 20 lat AR przypisywano działanie antyżywniowe, pogarszające wskaźniki produkcyjne zwierząt gospodarskich. Odnosiło się ono wyłącznie do AR w ziarnie żyta, w którym zawartość jest największa spośród ziarna wszystkich zbóż. Badania dotyczące szkodliwego wpływu AR na parametry produkcyjne zwierząt rozpoczęły się od bardzo kompleksowych badań żywieniowo-chemicznych Wieringa (1967). Na początku swych badań potwierdził on znaną już z literatury gorszą przydatność ziarna żyta w żywieniu zwierząt monogastrycznych. W układzie modelowym ze szczurami laboratoryjnymi Wieringa (1967) wykazał istotne różnice w spożyciu, przyroście masy ciała i współczynnikach wykorzystania diety między grupami otrzymującymi ziarno żyta oraz jęczmienia stanowiących główny składnik mieszanki paszowej. Szczury karmione dietą żytnią miały wartości tych wskaźników istotnie gorsze, jeśli obie diety doświadczalne miały wyrównany poziom wszystkich składników, w tym również włókna surowego. Wieringa (1967) wykazał także, że frakcja olejowa otrzymana z żyta po 8 godzinnej ekstrakcji benzyną ekstrakcyjną, czyli eterem naftowym lub acetonem, w temperaturze poniżej 40°C, dodana do diety żytniej lub diety podstawowej opartej na mące i białku ziemniaczanym, istotnie pogarszała przyrost masy ciała i współczynnik wykorzystania diety. Odnotował on przy tym bardzo wysoką śmiertelność szczurów. Podobny niekorzystny efekt obserwował, kiedy szczury były karmione dietą podstawową, z dodatkiem oczyszczonej frakcji olejowej AR żyta. Badania *post mortem* wykazały nieprawidłowości w wyglądzie organów wewnętrznych u wszystkich szczurów karmionych dietą z dodatkiem oleju żytniego, przede wszystkim zmieniony kolor nerek, które były bardzo jasne z ciemnymi plamami. Podobne ciemne nacieki były widoczne w tej grupie zwierząt także na wątrobie, płucach i w jednym przypadku na mięśniu sercowym. Olej żytni dodany w ilości odpowiadającej ekwiwalentowi żyta do kontrolnej diety jęczmienno-kukurydzianej, powodował istotne zmniejszenie także wzrostu prosiąt, porównywalne do tego jakie miało miejsce podczas stosowania diety żytniej. Wyniki tych doświadczeń upoważniły Wieringa (1967) do wnioskowania, że czynnik odpowiedzialny za niższą smakowitość oraz gorsze przyrosty zwierząt karmionych żytem był rozpuszczalny w eterze naftowym i acetonie i został zidentyfikowany jako 5-n-alkilorezorcynole.

Negatywny wpływ żyta i zawartych w nim AR był również wykazany przez Pawlika i in. (1976) w doświadczeniach wzrostowych z kurczętami brojlerami. Autorzy ci wykazali, iż wraz ze wzrostem udziału żyta w mieszance istotnie malała masa kurcząt oraz zwiększało się zużycie paszy na 1 kg przyrostu w okresie 0–4 tygodni ich odchowu. Dodatek do mieszanki kontrolnej preparatu AR, w ilości odpowiadającej pełnej porcji ziarna żyta surowego, powodował zwiększenie zużycia paszy, jednakże nie obserwowano zmniejszenia masy kurcząt. Z kolei kurczęta karmione żytem poekstrakcyjnym, traktowanym acetonem, osiągnęły najlepsze wyniki produkcyjne, chociaż różnice między



grupami doświadczalnymi były nieistotne. Stwierdzony przez Pawlika i in. (1976) spadek poziomu albumin w surowicy krwi i niski poziom seromukoidu oraz powiększenie wątroby u kurcząt, którym podawano mieszankę zawierającą śrutę żytnią lub surowy preparat AR, sugerowały wg tych autorów uszkodzenie wątroby, jednakże nie notowali oni dużej śmiertelności ptaków, tak jak w przypadku doświadczeń Wieringa (1967) ze szczurami. Sedlet i in. (1984) chcąc wyjaśnić przyczynę gorszych wskaźników wzrostu szczurów, którym podawano AR przeprowadzili doświadczenie z żywieniem wymuszonym. Autorzy ci wykazali, że spadek przyrostów masy ciała rosnących szczurów był prawie całkowicie wynikiem zmniejszonego spożycia diety, przy czym stwierdzono także niewielki efekt toksyczny AR użytych w tym doświadczeniu, które były syntetycznym 5-pentadecyrezorcynolem. Pogorszenie wskaźników wzrostu szczurów w badaniach Sedlet i in. (1984) było wykazane jednakże tylko w odniesieniu do diet zawierających więcej niż dwukrotną zawartość AR oznaczoną w ziarnie żyta, a mianowicie 0,26% i 0,65%.

Wyniki doświadczeń Wieringa (1967), Pawlika i in. (1976) oraz Sedlet i in. (1984) nie zostały potwierdzone w badaniach innych autorów. Bock i in. (1981) nie stwierdzili różnic w wysokości spożycia i przyrostach masy ciała szczurów albinotycznych, które karmiono dietami zawierającymi albo ziarno żyta, z którego całkowicie wyekstrahowano AR, albo dietą standardową, do której dodano wyekstrahowany olej żytni. Podobnie Fernandez i in. (1973) nie uzyskali poprawy przyrostu wagi kurcząt karmionych dietą żytnią pozbawioną AR. Szereg badań dotyczących wpływu AR na wartość paszową żyta została przeprowadzona w latach 80. minionego stulecia w IHAR pod kierunkiem prof. M. Rakowskiej (Rakowska i in., 1990). Przedmiotem badań było osiem linii żyta, otrzymanych od prof. H. Geigera, o zmniejszonej zawartości AR (do około 600 mg/g) oraz zmiennej zawartości nienasyconych homologów (w zakresie od 15 do 34%), pięć linii żyta o bardzo zróżnicowanej zawartości AR (od 270 do 1300 mg/g) ze Svalöv oraz trzy oczyszczone preparaty AR, wyizolowane przez dr F. Tłuścika odpowiednio z ziarna żyta Dankowskie Złote, pszenicy Grana oraz pszenżyta Lasko. Wyniki doświadczeń żywieniowych przeprowadzonych testem wzrostowym (10-dniowym) z kurczętami przepiórki japońskiej oraz ze szczurami (14-dniowym) nie wykazały szkodliwego wpływu AR na wskaźniki produkcyjne tych zwierząt (tab. 3). W badaniach Rakowskiej i in. (1990), podobnie jak w badaniach Sedlet i in. (1984) szkodliwy wpływ AR na spożycie, przyrost masy oraz wskaźnik zużycia diety przez szczury zaznaczył się istotnie dopiero przy podwojonej ilości AR w diecie, w stosunku do średniej ich zawartości w ziarnie żyta. Należy podkreślić, że podobny niekorzystny efekt dużej zawartości AR w diecie na wskaźniki wzrostu młodych szczurów, był odnotowany w tych badaniach także w odniesieniu do preparatów AR wyizolowanych z ziarna pszenicy i pszenżyta.

Intensywne prace wielu zespołów wykazały, iż głównym składnikiem ziarna żyta odpowiedzialnym za jego niską wartość paszową dla zwierząt monogastrycznych, w szczególności młodego drobiu jest frakcja arabinoksylianów rozpuszczalna w wodzie (Antoniou i Marquardt, 1981; Boros i in., 1985; Fengler i Marquardt, 1988; Annison i Choct, 1991; Rakowska, 1994; Boros i in., 1997). W porównaniu do innych zbóż ziarno żyto zawiera największą ilość tych związków, które charakteryzując się dużą wodochłonnością i wysoką lepkością w środowisku wodnym powodują zmniejszenie spożycia

paszy, gorsze wykorzystanie zawartych w niej składników pokarmowych i energetycznych oraz wydalenie mokrego i lepkiego kału, a w efekcie obniżenie wagi ciała (Raczyńska-Bojanowska i in., 1988; Boros, 2002). Biorąc pod uwagę zróżnicowanie zawartości w ziarnie, arabinoksyłany rozpuszczalne w wodzie są również odpowiedzialne za wykorzystanie energii z mieszanek paszowych opartych na ziarnie pszenicy przez kurczęta brojlery (Choct i Anison, 1992).

Tabela 3

**Wyniki doświadczeń żywieniowych dotyczące wpływu alkilorezorcynoli (AR) na wskaźniki wzrostu młodych zwierząt (modyfikacja z Rakowska i in., 1990)**  
**Results of feeding trials on the effect of alkylresorcinols (AR) on growth performance parameters of young animals (modification from Rakowska et al., 1990)**

Dieta Diet	Zawartość AR w ziarnie AR content in grain (mg/kg)	Udział homologów nienasyconych Per cent of unsaturated homologs	Spożycie diety (g/dzień) Diet intake (g/day)	Przyrost wagi (g/dzień) Weight gain (g/day)	Wykorzystanie diety F/G ratio
Doświadczenie wzrostowe (10-dniowe) na kurczętach przepiórki japońskiej (dieta z 80% udziałem żyta lub pszenicy) Growth trial (10-days) on chickens of Japanese quail (diet formulated with 80% of rye or wheat)					
1	659	33,6	6,5	1,75	3,71
2	645	27,4	6,1	1,96	3,11
3	635	20,2	6,2	1,39	4,46
4	602	15,2	5,5	1,16	4,74
Pszenica Wheat	890	15,2	6,2	2,03	3,05
<b>LSD = P&lt;0,05</b>			<b>NS</b>	<b>0,47</b>	<b>0,14</b>
Doświadczenie wzrostowe (14-to dniowe) na szczurach Wistar (dieta z 85% udziałem żyta) II. Growth trial (14-days) on Wistar rats (diet formulated with 85% of rye)					
SV 17/79	272	-	7,86	1,76	4,45
SV 37/79	306	-	7,64	1,41	5,43
SV 37/79	961	-	7,21	1,44	5,02
SV 37/79	1292	-	7,36	1,76	4,17
<b>LSD = P&lt;0,05</b>			<b>NS</b>	<b>NS</b>	<b>0,32</b>
Doświadczenie wzrostowe (14-to dniowe) na szczurach Wistar z dodatkiem izolatów AR (dieta z 10% poziomem białka) III. Growth trial (14-days) on Wistar rats with supplement of AR isolates (diet with 10% of protein level)					
Dieta Diet	Dodatek AR (g/kg diety) AR supplement (g/kg diet)	Spożycie diety (g/dzień) Diet intake (g/day)	Przyrost wagi (g/dzień) Weight gain (g/day)	Wykorzystanie diety F/G ratio	
Kontrolna kazeinowa — Casein control	0	8,61	3,81	2,26	
Kontrolna + AR żyta Control + rye AR	1 2	8,11 7,76*	3,49 3,08*	2,32 2,52*	
Kontrolna + AR pszenżyta Control + triticales AR	1 2	8,17 7,40*	3,40 2,99*	2,40 2,47*	
Kontrolna + AR pszenicy Control + wheat AR	1 2	8,44 7,72*	3,72 3,09*	2,27 2,50*	

Wartości oznaczone \* różnią się istotnie od wartości uzyskanych na diecie kontrolnej  
 Values with \* differ significantly from values of control diet

### ALKILOREZORCYNOLE JAKO BIOMARKERY

Korzyści spożywania przez człowieka produktów zbożowych otrzymanych z całego ziarna zbóż zostały wykazane w wielu badaniach epidemiologicznych i klinicznych

w przeciągu ostatnich lat. Spożywanie całościarnowych produktów zbożowych wpływa na zmniejszenie ryzyka powstawania cukrzycy, otyłości, chorób serca, czy niektórych chorób nowotworowych. Dieta bogata w ziarno zbóż i produkty całościarnowe dostarcza organizmowi szereg związków bioaktywnych, w tym kompleks błonnika pokarmowego, witaminy, składniki mineralne, fityniany oraz szereg różnych związków fenolowych o silnym działaniu antyoksydacyjnym (Poutanen, 2012). W celu dokładniejszego poznania roli produktów całościarnowych w naszym organizmie, konieczna jest wiedza o ilości spożywanych produktów zbożowych w codziennym pożywieniu. Biomarker spożycia produktów całościarnowych mógłby być narzędziem w dalszym dostarczaniu dowodów na istnienie zależności między wielkością spożycia produktów całościarnowych a korzyściami zdrowotnymi ich spożywania.

Alkilorezorcynole, z uwagi na dużą ich zawartość w otrębach i całym ziarnie pszenicy, żyta i innych zbóż wykorzystywanych najczęściej do produkcji żywności oraz ze względu na ich brak w innych produktach roślinnych, zostały wskazane jako biomarker ilości spożycia produktów zbożowych (Ross, 2003). Zaproponowano wykorzystanie tych związków również do badania źródła pochodzenia spożytych produktów zbożowych. Przy takim podejściu wykorzystano relatywnie stały skład homologów alkilorezorcynoli w obrębie danego gatunku zboża, a bardzo zróżnicowany między różnymi gatunkami zbóż (tab. 2). Wskaźnikiem źródła pochodzenia alkilorezorcynoli miałyby być stosunek homologów nasyconych C17 do C21 przy całkowitym stężeniu tych związków fenolowych w surowym ziarnie i po spożyciu w osoczu krwi, wynoszący około 1,0 w ziarnie żyta, 0,1 w ziarnie pszenicy zwyczajnej i 0,01 w pszenicy twardej (Ross, 2003). W obu przypadkach możliwość wykorzystania AR jako biomarkerów wiąże się z metabolizmem AR w organizmie człowieka (Tłuścik i in., 1990). W miarę zwiększania spożycia produktów całościarnowych lub zawierających znaczne ilości otrąb, wykazano wzrost stężenia alkilorezorcynoli w osoczu (Ross, 2003). Są one absorbowane z przewodu pokarmowego szczurów, prosiąt i ludzi w zakresie 33–79%, prawdopodobnie *via* układ limfatyczny. Ważny jest również fakt, iż zawartość AR w chlebie żytnim na zakwasie nie ulega zmianie, co dowodzi braku wpływu zarówno kwaśnej fermentacji ciasta jak i samego wypieku na ich zawartość w chlebie (Liukokonen i in., 2003). Mniejsze ilości AR oznaczane w chlebie w porównaniu do surowca mogą wynikać z tworzenia się kompleksów ze skrobią i przez to niepełnej ekstrakcji AR powszechnie stosowanymi metodami (Ross, 2003). Całkowity odzysk AR z pieczywa może być uzyskany po zastosowaniu ekstrakcji z użyciem mieszaniny gorącego propanolu i wody w stosunku 3:1 v/v (Ross, 2003).

#### PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono ewoluowanie na przestrzeni ostatniego półwiecza wiedzy dotyczącej alkilorezorcynoli zawartych w ziarnie zbóż, w szczególności ich roli w żywieniu ludzi i zwierząt. Alkilorezorcynole początkowo uznane za składnik niepożądany w ziarnie paszowym, o szkodliwym wpływie na wzrost i parametry produkcyjne zwierząt, budziły również obawy o negatywne oddziaływanie na zdrowie ludności w krajach, w których tradycyjnie spożywano duże ilości pieczywa żytniego

wyprodukowanego z całego ziarna. Opinia taka była oparta na niskiej wartości paszowej ziarna żyta i wysokiej zawartości w nim AR. W hodowli żyta zapoczątkowano nawet prace nad zmniejszeniem ich ilości w ziarnie. W miarę przybywania wyników badań o czynnikach faktycznie determinujących przydatność żyta w żywieniu zwierząt jak również o korzyściach zdrowotnych spożywania chleba całościarnowego i o prozdrowotnych właściwościach AR oraz innych związków fenolowych, znaczenie alkiloresorcynoli w żywieniu ludzi uległo drastycznej zmianie. Związki te są obecnie rozważane nawet jako potencjalny biomarker spożycia produktów całościarnowych.

## LITERATURA

- Andersson A. A. M., Kamal-Eldin A., Fraś A., Boros D., Aman P. 2008 a. Alkylresorcinsols in wheat varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. *J. Agric. Food Chem.* 56: 9722 — 9725.
- Andersson A. A. M., Lampi A.-M., Nyström L., Piironen V., Li L., Ward J., Gebruers K., Courtin C. M., Delcour J. A., Boros D., Fraś A., Dynkowska W., Rakszegi M., Bedo Z., Shewry P. R., Aman P. 2008 b. Phytochemical and Fibre Components in Barley Varieties in the HEALTHGRAIN DIVERSITY SCREEN. *J. Agric. Food Chem.* 56: 9767 — 9776.
- Annisson G., Choct M. 1991. Anti-nutritive activities of cereal non-starch polysaccharides in broiler diets and strategies minimizing their effects. *World's Poultry Sci. J.* 47: 232 — 242.
- Antoniou T. C., Marquardt R. R. 1981. Influence of rye pentosans on the growth of chicks. *Poultry Sci.* 60: 1898 — 1904.
- Biskup I., Mizerska A., Fecka I. 2015. Alkilofenole pochodzenia naturalnego — właściwości i perspektywy wykorzystania ich w lecznictwie. *Postępy Fitoterapii.* 1: 37 — 44.
- Bock H. D., Flamme W., Kesting S. 1981. Preliminary experiments with rats on alkylresorcinsols in rye. *Die Nahrung.* 25 (9): 805 — 810.
- Boros D. 2002. Lepkość rozpuszczalnych arabinoksylianów wskaźnikiem wartości pokarmowej żyta. *Monografie i Rozprawy Naukowe IHAR* Nr 16,: 1 — 44.
- Boros D., Fraś A., Gołębiewska K., Gołębiewski D., Paczkowska O., Wiśniewska M. 2015. Wartość odżywcza i właściwości prozdrowotne ziarna odmian zbóż i nasion rzepaku zalecanych do uprawy w Polsce. *Monografia pod. red. Boros D. i Fraś A. Monografie i Rozprawy Naukowe IHAR — PIB* 49: 1 — 119.
- Boros D., Madej L., Jagodzinski J. 1997. Perspectives of selection for better nutritive quality of rye I. Viscosity of grain water extract as an index of nutritive value of rye for broiler chicks. *Plant Breed. Seed Sci.* 41: 81 — 89.
- Boros D., Rakowska M., Raczyńska-Bojanowska K., Kozaczyński K. 1985. The response of Japanese quails and chicks to the water-soluble antinutritive compounds from rye grain. *Nutr. Rep. Inter.* 32: 827 — 836.
- Choct M., Annison G. 1992. Anti-nutritive effect of wheat pentosans in broiler chickens: Role of viscosity and gut microflora. *Brit. Poultry Sci.* 33: 821 — 834.
- Evans L. E., Dedio W., Hill R.D. 1973. Variability in the alkylresorcinsol content of rye grain. *Can. J. Plant Sci.* 53: 485 — 488.
- Fengler A. I., Marquardt R. R., 1988. Water-soluble pentosans from rye: II. Effects on rate of dialysis and on the retention of nutrients by the chick. *Cereal Chem.* 65: 298 — 302.
- Fernandez R., Lucas E., McGinnis J. 1973. Fractionation of a chick growth depressing factor from rye. *Poultry Sci.* 52: 2252 — 2259.
- Fraś A. 2011. Analiza zmienności zawartości błonnika pokarmowego i alkiloresorcynoli w ziarnie pszenicy zwyczajnej (*Triticum aestivum* L.). *Rozprawa doktorska IHAR-PIB.*: 11 — 144.
- Gajda A., Kulawinek M., Kozubek A. 2008. An improved colorimetric method for the determination of alkylresorcinsols in cereals and whole-grain cereal products. *J. Food Compos. Anal.* 21 (5): 428 — 434.
- Hengtrakul P., Lorenz K., Mathias M. 1990. Alkylresorcinsols in U.S. and Canadian wheats and flours. *Cereal Chem.* 67: 413 — 417.

- Jakubowski S., Stuczyńska J. 1981. Zmienność zawartości 5-alkilorezorcyn (AR) w materiale hodowlanym żyta, pszenicy i pszenżyta oraz metodyka badań. *Biul. IHAR* 145: 17 — 25.
- Kamal-Eldin A., Pours A., Eliasson C., Åman P. 2001. Alkylresorcinols as antioxidants: hydrogen donation and peroxy radical-scavenging effects. *J. Sci. Food Agric.* 81: 353 — 356.
- Korycińska M., Czelná K., Jaromin A., Kozubek A. 2009. Antioxidant activity of rye bran alkylresorcinols and extracts from whole-grain cereal products. *Food Chem.* 116: 1013 — 1018.
- Kozubek A., Pietr S., Czerwonka A. 1996. Alkylresorcinols are abundant lipid component in different strains of *Azotobacter chroococcum* and *Pseudomonas* spp. *J. Bacteriol.* 178: 4027 — 4030.
- Kozubek A., Tyman J. H. P. 1995. Cereal grain resorcinolic lipids: mono and dienolic homologues are present in rye grains. *Chem. Phys. Lipids.* 78: 29 — 35.
- Kozubek A., Tyman J. H. P. 1999. Resorcinolic lipids, the natural non-isoprenic amphiphiles and their biological activity. *Chem. Rev.* 99: 1 — 26.
- Kubus G., Tłuścik F. 1983. Alkyl resorcinols in grains from plants from the family *Gramineae*. *Acta Soc. Bot. Polon.* 52: 223 — 230.
- Kulawinek M., Kozubek A. 2007. 5-n-alkilorezorcynole ziaren zbóż i pełnoziarnistych produktów spożywczych jako biomarkery zdrowej żywności. *Postępy Biochemii.* 53: 287 — 296.
- Kulawinek M., Jaromin M., Kozubek A., Żarnowski R. 2008. Alkylresorcinols in selected Polish rye and wheat cereals and whole-grain cereal products. *J. Food Agric. Chem.* 56: 7236 — 7242.
- Kulawinek M., Kozubek A. 2008. Quantitative determination of alkylresorcinols in cereal grains: independence of the length of the aliphatic side chain. *J. Food Lipids.* 15: 251 — 262.
- Landberg R., Kamal-Eldin A., Salmenkallio-Marttila M., Rouau X., Åman P. 2008. Localization of alkylresorcinols in wheat, rye and barley kernels. *J. Cereal Sci.* 48: 401 — 406.
- Landberg R., Andersson A. A. M., Åman P., Kamal-Eldin A. 2009. Comparison of GC and colorimetry for the determination of alkylresorcinols homologues in cereal grains and products. *Food Chem.* 113: 1363 — 1369.
- Liu L., Winter K. M., Stevenson L., Morris C., Leach D. N. 2012. Wheat bran lipophilic compounds with *in vitro* anticancer effects. *Food Chem.* 130 (1): 156 — 164.
- Liukkonen K.-H., Katina K., Wilhelmsson A., Myllymäki O., Lampi A. M., Kariluoto S., Piironen V., Heinonen S.M., Nurmi T., Adlercreutz H., Peltoketo A., Pihlava J. M., Hietaniemi V., Poutanen K. 2003. Process-induced changes on bioactive compounds in whole grain rye. *Proc. Nutr. Soc.* 62: 117 — 122.
- Lorenz K., Hengtrakul K. 1990. Alkylresorcinols in cereal grains – nutritional importance and methods of analysis *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 23: 208 — 215.
- Mejbaum-Katzenellenbogen W., Tłuścik F., Kozubek A., Sikorski A., Maresz Z. 1975 a. Alkylresorcinols in rye (*Secale cereale* L.) grains. I. Micromethod for determination of alkyl derivatives of resorcinol in rye grains. *Acta Soc. Bot. Polon.* 44: 479 — 489.
- Mejbaum-Katzenellenbogen W., Sikorski A., Tłuścik F. 1975b. Alkylresorcinols in rye (*Secale cereale* L.) grains. II. Dependence of alkylresorcinols level on weight and specific weight of grains. *Acta Soc. Bot. Polon.* 44: 597 — 606.
- Mejbaum-Katzenellenbogen W., Tłuścik F., Kozubek A. 1978. Alkylresorcinols in rye (*Secale cereale* L.) grains. IV. Three step preparation of 5-n-alkylresorcinols. *Acta Soc. Bot. Polon.* 47: 379 — 389.
- Musehold J. 1974. Zur Methodik der Selektion auf 5-alkyl-resorcin-arme pflanzen beim Roggen. *Zeitschrift Pflanzenzuchtg.* 71: 124 — 129.
- Nienartowicz B., Kozubek A. 1993. Antioxidant activity of cereal bran resorcinolic lipids. *Polish J. Food Nutr.* 2: 51 — 60.
- Pawlik J., Kudrewicz-Hubicka Z., Wilusz T. 1976. Wpływ ziarna żyta i zawartości w nim alkilorezorcynoli na wzrost i wydajność rzeźną oraz zachowanie się białek surowicy krwi kurcząt brojlerów. *Rocz. Nauk. Zootech.* 5: 109 — 125.
- Poutanen K. 2012. Past and future of cereal grains as food for health. *Trends Food Sci. Technol.* 25: 58-62.
- Raczyńska-Bojanowska K., Rakowska M., Wrzesińska K., Zębalska M., Boros D. 1988. Chemical indicators of nutritive value of rye grain. *Hod. Rośl. Aklim. Nas.* 32: 261 — 263.
- Rakowska M. 1994. Antinutritive compounds in rye grain. *Hod. Rośl. Aklim.* 38: 21 — 42.

- Rakowska M., Boros D., Tuściak F., Szkiłłądz W. 1990. Studies on antinutritive components of the rye grain. Part I. Effect of isolated and in situ alkylresorcinols of rye grain on growth of laboratory animals and diet utilization. *Acta Alimentaria Polonica*, 16/1–2: 53 — 61.
- Ross A. B., Kamal-Eldin A., Jung C., Shepherd M. J., Aman P. 2001. Gas chromatographic analysis of alkylresorcinols in rye (*Secale cereale* L.) grains. *J. Sci. Food Agric.* 81: 1405 — 1411.
- Ross A. B. 2003. Alkylresorcinols in cereal grains. Occurrence, absorption, and possible use as biomarkers of whole grain wheat and rye intake. Doctoral Thesis. Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala.
- Ross A. B., Shepherd M. J., Bach Knudsen K. E., Glitsø L. V., Bowey E., Phillips J., Rowland I., Guo Z. X., Massy D. J., Aman P., Kamal-Eldin A. 2003 a. Absorption of dietary alkylresorcinols in ileal-cannulated pigs and rats. *Br. J. Nutr.* 90: 787 — 794.
- Ross A. B., Shepherd M. J., Schüpphaus M., Sinclair V., Alfaro B., Kamal-Eldin A., Aman P. 2003b. Alkylresorcinols in cereals and cereal products. *J. Agric. Food Chem.* 51: 4111 — 4118.
- Sałek M. 1978. Oznaczanie zawartości 5-alkilorezorcyn w ziarnie i produktach przemiału żyta. *Roczniki PZH.* 29: 205 — 211.
- Sampiero D. A., Vattuone M.A., Catalán C.A.N. 2009. A new colorimetric method for determination of alkylresorcinols in ground and whole-cereal grains using the diazonium salt Fast Blue RR. *Food Chem.* 115: 1170 — 1174.
- Sang S., Ju J., Lambert J. D., Lin Y., Hong J., Bose M., Wang S., Bai N., He K., Reddy B. S., Ho C-T., Li F., Yang C. S. 2006. Wheat bran oil and its fractions inhibit human colon cancer cell growth and intestinal tumorigenesis in Apc<sup>min/+</sup> mice. *J. Agric. Food Chem.* 54: 9792 — 9797.
- Sedlet K., Mathias M., Lorenz K. 1984. Growth-depressing effect of 5-n-pentadecylresorcinol: Model for cereal alkylresorcinols. *Cereal Chem.* 61: 239 — 241.
- Surget A., Barron C. 2005. Histologie du grain blé. *Industries des Céréales.* 145: 3 — 7.
- Tuściak F. 1978. Localization of the alkylresorcinols in rye and wheat caryopses. *Acta Soc. Bot. Polon.* 44 (4): 211 — 218.
- Tuściak F., Kozubek A., Mejbaum-Katzenellebogen W. 1981. Alkylresorcinols in rye (*Secale cereale* L.) grains. VI. Colorimetric micromethod for the determination of alkylresorcinols with the use of diazonium salt, Fast Blue B. *Acta Soc. Bot. Polon.* 50: 645 — 651.
- Tuściak F., Kupiec R., Rakowska M. 1990. Studies on antinutritive components of the rye grain. Part II. Balance and metabolism of 5-n-alkylresorcinols isolated from rye grain in rats. *Acta Alimentaria Polonica.* 16/3: 119 — 127.
- Verdeal K., Lorenz K. 1977. Alkylresorcinols in wheat, rye and triticale. *Cereal Chem.* 54: 475 — 483.
- Wenkert E., Loeser E. M., Mahapatra N., Schenker F., Wilson E. M. 1964. Wheat grain phenoles. *J. Org. Chem.* 29: 435 — 439.
- Wieringa G. W. 1967. On occurrence of growth inhibiting substances in rye. Pub. 156. Ins. Storage Proc. Agric. Prod., Wageningen, Netherlands.
- Zhu Y., Conklin D. R., Chen H., Wang L., Sang S. 2011. 5-Alk(en)ylresorcinols as the major active components in wheat bran inhibit human colon cancer cell growth. *Bioorg. Med. Chem.* 19: 3973 — 3982.
- Żarnowski R., Suzuki Y., Yamaguchi I., Pietr S. 2002. Alkylresorcinols in barley (*Hordeum vulgare* L. *distichon*) grain. *Z. Naturforsch.* 57: 57 — 62.