

Joanna Harasym*

Katedra Biotechnologii Żywności, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

OTRĘBY PSZENNE JAKO SUROWIEC W BIORAFINERII

Streszczenie: Otręby pszenne stanowią produkt odpadowy z przemiału pszenicy i tradycyjnie stosowane są w przemyśle spożywczym. Suplementacja diety człowieka otrębami pszennymi może wzmacniać prewencję zachorowań na wiele odmian raka w związku z obecnością różnych związków funkcjonalnych, jak błonnik pokarmowy, kwas fitynowy, lignany, oligosacharydy, antyoksydanty, fitoestrogeny. Oprócz zastosowania spożywczego otręby pszenne mogą stanowić tani i łatwy do wykorzystania surowiec, będący źródłem wielu substancji o wysokiej aktywności biologicznej. Na świecie pojawiają się coraz częściej zakłady rafinacji biomasy i charakterystyka otrębów pszennych czyni je niezwykle użytecznym surowcem do biorafinacji.

Słowa kluczowe: otręby pszenne, biorafinacja, suplementacja.

1. Wstęp

Otręby stanowią naturalny roślinny produkt uboczny otrzymywany w procesie przetwarzania ziarna na mąkę i są mieszaniną różnorodnych składników powstających w trakcie przemiału peryferyjnych części ziarna, charakteryzującą się zmienną zawartością cząstek bielma i różnym stopniem rozdrobnienia. W konsekwencji otręby stanowią produkt niestandardyzowany, zarówno ze względu na zróżnicowany skład chemiczny, jak i stopień granulacji. Pod względem morfologicznym w skład otrębów wchodzi okrywa owocowa oraz warstwa aleuronowa z okrywą nasienną, a także z domieszką rozdrobnionego zarodka i bielma. Produkt charakteryzujący się wysoką zawartością bielma i niską zawartością cząstek okrywy nasiennej nazywany jest otrębami pełnymi lub tłustymi, natomiast niska zawartość cząstek bielma i wysoki udział cząstek okrywy owocowo-nasiennej cechuje tzw. otręby chude. W zależności od jakości ziarna i sposobu jego przemiału ze 100 kg ziarna pszenicy uzyskać można od 2 do nawet 30 kg otrębów [1].

Mimo że otręby uznawane są za spożywczy produkt uboczny przemysłu młynarskiego o zastosowaniach głównie spożywczych, zawierają wiele cennych substancji organicznych i związków mineralnych, które po dokładnym zniszczeniu tkanek

* Adres do korespondencji: joanna.harasym@ue.wroc.pl.

można efektywnie wyizolować. W literaturze podaje się, że zasadniczy wpływ na skład chemiczny otrębów ma przede wszystkim skład warstwy aleuronowej oraz warstwy hialitowej ziarna pszenicy [1].

Celem pracy jest przegląd literatury dotyczącej charakterystyki składu otrębów pszennych pod kątem możliwości zastosowania ich jako surowca w zakładach rafinacji biomasy, tzw. biorafineriach. Przegląd ukierunkowany jest na zebranie informacji dotyczących istniejących lub badanych metod ekstrakcji substancji aktywnych zawartych w otrębach pszennych.

Spośród związków chemicznych zawartych w otrębach pszennych należy przede wszystkim wymienić witaminy i minerały zawarte w komórkach warstwy aleuronowej. Nie mniej istotne pod względem komercyjnym są kwasy fenolowe, związane ze ścianami komórkowymi komórek aleuronowych i innymi peryferyjnymi tkankami, oraz włókna pokarmowe, popularnie znane jako błonnik [2].

2. Charakterystyka składu chemicznego

2.1. Substancje mineralne

Substancje mineralne ziarna pszenicy koncentrują się głównie w jego peryferyjnych warstwach (do 80% całkowitej zawartości), które w trakcie przemiału ziarna przechodzą do otrębów. W konsekwencji w otrębach zidentyfikowano około 20 pierwiastków, w tym najwięcej **potasu** (100-1900 mg/100 g) i **fosforu** (600-1500 mg/100 g). **Magnez** (50-700 mg/100 g), **wapń** (60-130 mg/100g) oraz **sód** (6,5-40 mg/100g) występują w nieco mniejszych ilościach, stwierdzono też śladową zawartość **cynku** (12-140 ppm), **żelaza** (11-140 ppm), **manganu** (17-144 ppm), **miedzi** (1,7-17 ppm), **molibdenu** (0,8 ppm) oraz **kobaltu** (0,08-0,11 ppm) [1]. W literaturze można znaleźć informacje na temat metodyki odzyskiwania substancji mineralnych z otrębów pszennych. Morris i Ellis opisują metodę ekstrakcji kompleksów żelaza, w której stosowane są roztwór chlorku sodu oraz octanu amonu. Użycie wymienionych roztworów solnych pozwoliło na wyekstrahowanie około 60% żelaza zawartego w wyjściowej próbie otrębów pszennych [3].

2.2. Witaminy

Jak wspomniano, otręby są bogatym źródłem witamin, przede wszystkim z grupy B, takich jak **ryboflawina** (4,33-5,76 µg/g) **tiamina** (5,06-6,95 µg/g), **niacyna** (249-359 µg/g), **kwas foliowy** (0,88-1,42 µg/g), **kwas pantotenowy** (23,4-40,6 µg/g) i **pirydoksyna** (7,24-10,69 µg/g) [1]. Ponadto zawierają **witaminę A (retinol)** oraz **witaminę E (tokoferol)**, należące do grupy substancji zwanych przeciwutleniaczami pokarmowymi, które stanowią niezwykle istotny element systemu obrony komórek przed szkodliwym działaniem substancji utleniających.

Das i Guha opisali metodę izolacji jednej z witamin grupy B – niacyny, której w otrębach jest najwięcej [4]. Stwierdzono, że w najbogatszych w niacynę peryferyjnych częściach ziarna, przechodzących do otrębów, występuje ona w formie kompleksu zwanego **niacynogenem**. Kompleks ten składa się z niacyny, reszty lub reszt chromoforowych oraz peptydu i jest formą inną niż pozostałe znane pochodne niacyny. Niacyna przyłączona jest do kompleksu poprzez zasadowo labilne wiązanie estrowe. Ze względu na strukturę i dipolowy charakter kompleks ten jest stabilny w kwasach i labilny w roztworach zasadowych. Niacynogen nie rozpuszcza się w większości standardowych rozpuszczalników organicznych, ale jest rozpuszczalny w wodnych roztworach alkoholowych. Metoda izolacji związanej formy niacyny w krystalicznej postaci obejmuje frakcyjną precypitację przy użyciu rozpuszczalników organicznych oraz rozdział chromatograficzny na kolumnach ze złożem celulozowym [4].

2.3. Przeciwutleniacze

Otręby pszenne są także bogatym źródłem naturalnych substancji antyoksydacyjnych, których spożywanie ma istotnie pozytywny wpływ na organizm ludzki. Prozdrowotne działanie polega przede wszystkim na zmniejszeniu ryzyka wystąpienia chorób związanych z działaniem reaktywnych form tlenu, powodujących utlenianie składników komórek budujących organizmy żywe, głównie lipidów oraz kwasów nukleinowych, i w konsekwencji powstawania schorzeń układu krwionośnego oraz rozwoju procesów nowotworowych [5-7]. Obecność w otrębach substancji antyoksydacyjnych i ich funkcjonalność potwierdzono wynikami badań, w których ekstrakty z nich przygotowane wykazywały zdolność do hamowania procesu utleniania lipidów budujących liposomy fosfatydylocholinowe [8].

Do puli najważniejszych substancji antyoksydacyjnych otrębów pszennych należą metabolity szlaku fenylopropanoidowego, tokoferole oraz włókna pokarmowe [9; 11]. Badania wskazują, że antyoksydacyjne działanie substancji zawartych w otrębach pszennych polega przede wszystkim na wymiataniu wolnych rodników [12; 13], chelatowaniu jonów metali ciężkich, a także redukcji utleniania lipidów.

Podobnie jak ziarna innych zbóż, otręby pszenne zawierają dużą ilość antyoksydantów z rodziny związków fenolowych. Jedną z niewątpliwie najważniejszych grup związków tego typu, ze względu na właściwości oraz udział procentowy w składzie chemicznym otrębów, są **kwasy fenolowe**. Jest to grupa związków naturalnie występujących w ziarnach zbóż. W ziarnie pszenicy ich największe skupienie zaobserwowano w peryferyjnych partiach, które wchodzi w skład otrębów pszennych [14; 15], a ekstrakty przygotowane z otrębów wykazywały lepsze właściwości antyoksydacyjne aniżeli ekstrakty z innych części ziarna [16]. Obecne w otrębach kwasy fenolowe mają zróżnicowaną strukturę i różnią się na przykład ilością i pozycją grup hydroksylowych w pierścieniu aromatycznym [15]. W otrębach zidentyfikowano dwie główne grupy kwasów fenolowych, mianowicie pochodne kwasu cynamono-

wego oraz kwasu benzoowego. Lepszymi właściwościami antyoksydacyjnymi charakteryzują się pochodne kwasu cyjamonowego, takie jak kwas ferulowy i inne kwasy hydroksycyjanonowe, mianowicie kwas *p*-kumarowy, kwas kawowy i syjanpinowy [17; 18]. Pochodne kwasu cyjamonowego mają grupę CH=CH-COOH, która nadaje im lepsze właściwości antyoksydacyjne aniżeli grupa COOH, obecna w kwasach hydroksybenzoowych [19].

Kwasy fenolowe mogą występować w otrębach w formie wolnej i zestyfikowanej, w związku z czym proces ich ekstrakcji może być dużo bardziej efektywny, jeśli poprzedzony zostanie hydrolizą. Proces hydrolizy umożliwia uwolnienie zestyfikowanych form kwasów fenolowych, związanych ze ścianami komórkowymi [20]. Kwasy fenolowe, występujące w formie związanej, można uwolnić, stosując hydrolizę kwaśną lub zasadową [15]. Kim i in. opisują w swojej pracy procedurę izolacji i analizy kwasów fenolowych z czterech różnych typów otrębów pszennych przy wykorzystaniu metody Folin-Ciocalteu i techniki HPLC [15].

Kwas ferulowy można wyizolować z otrębów w wyniku synergistycznego działania różnych enzymów, takich jak esteraza i ksylanaza [21]. Ekstrakcja arabinoksylianów zgromadzonych w plewce, okrywie nasiennej i okrywie owocowej może nastęrczać znacznie więcej trudności niż tych zlokalizowanych w warstwie aleuronowej czy tarczce zarodkowej [22]. Otręby pszenne pozbawione warstwy aleuronowej są odporniejsze na hydrolizę enzymatyczną, ponieważ zawierają większe stężenie lignin, celulozy i glukuronoarabinoksylianów niż warstwa aleuronowa. Zwiększona ilość wiązań poprzecznych pomiędzy składnikami ścian komórkowych tworzy sztywną sieć i obniża efektywność hydrolizy enzymatycznej.

Kwas ferulowy może znaleźć zastosowanie jako naturalny konserwant żywności w związku z właściwością hamowania utleniania kwasów tłuszczowych. Komercyjnie dostępny produkt γ -oryzanol, charakteryzujący się właściwością obniżania poziomu cholesterolu, zawierający ferulan stearylu, został wyekstrahowany z otrębów ryżowych [23]. Frakcja otrębów pszennych może zawierać do 0,34 mg/g ferulanu stearylu, co jest znacząco wyższą zawartością w porównaniu z 0,063 mg/g w całym ziarnie [23]. Obecnie kwasu ferulowego używa się jako składnika toników do skóry, blokerów UV, kosmetyków przeciwutleniających i plastrów [21]. Przeciwutleniający potencjał kwasu ferulowego można wzmocnić poprzez enzymatyczną konwersję do kwasu kawowego, np. przez zastosowanie ekstraktu komórek bakterii beztlenowej *Clostridium methoxybenzovorans* SR3 [24]. Inną technologią do zastosowania komercyjnego jest biokonwersja kwasu ferulowego do waniliny przy zastosowaniu *Streptomyces setonii*. Muheim i Lerch [25] donoszą, że hodowla wstrząsarkowa *Streptomyces setonii* daje efekt w postaci produkcji 6 g/l waniliny przy wydajności konwersji z kwasu ferulowego na poziomie 68%. Hwang i in. [26] opatentował proces izolacji kwasu ferulowego i arabinoksylianów z otrębów zbożowych w wyniku ekstruzji i następnie obróbki enzymami hydrolizującymi ścianę komórkową.

Kolejną istotną grupą związków zawartych w otrębach pszennych, należąca do związków fenolowych, podobnie jak kwasy fenolowe, stanowią **flawonoidy**. Są to

roślinne barwniki dość szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. W ciągu ostatnich lat wyizolowano i scharakteryzowano flawonoidy wielu gatunków roślin jadalnych. Uznaje się, że flawonoidy ziarna pszenicy po raz pierwszy zidentyfikowane zostały przez Simpsona w 1928 roku, jednakże wyników jego badań nie opublikowano [27]. W późniejszych latach wyizolowano m.in. niewielkie ilości trihydroksydimetoksyflawonu z liści pszenicy [28] oraz glikozydy apigeniny z ziarna pszenicy [29]. Feng i in. opublikowali wyniki prac dotyczących izolacji i identyfikacji flawonoidów zawartych w otrębach pszennych. Z pszenicy „Hard Red Spring”, odmiany Len wyizolowali dwa C-glikozyloflawony, pochodne apigeniny [25; 30].

Spośród związków fenolowych zawartych w otrębach wymienić należy jeszcze katechiny oraz bezbarwne związki fenolowe, mianowicie di-, tri- i oligomeryczne proantocyjanidyny. W otrębach pszennych występują one w znacznie mniejszych ilościach aniżeli flawonoidy i kwasy fenolowe [32].

Do ekstrakcji antyoksydantów z otrębów pszennych zazwyczaj stosuje się konwencjonalne metody, uwzględniające temperatury nie wyższe aniżeli punkt wrzenia rozpuszczalników, którymi prowadzi się daną ekstrakcję [15; 33]. Antyoksydanty zawarte w otrębach mogą wykazywać różną polarność i w związku z tym można oczekiwać różnej efektywności ekstrakcji, w zależności od polarności użytego rozpuszczalnika. Związki fenolowe i hydrofilowe antyoksydanty wydajnie ekstrahowane są przy użyciu 50% acetonu [34], 80% metanolu [15] i 100% metanolu [33]. W przypadku antyoksydantów liopofilowych, takich jak tokoferol, wyżej wymienione rozpuszczalniki nie są aż tak efektywne. Niskocząsteczkowe związki fenolowe zbóż są efektywnie ekstrahowane przy użyciu metanolu [35]. Ze względu na polarność tych związków w mniejszym stopniu ekstrahują się one rozpuszczalnikiem niepolarnym – heksanem. Poza tradycyjnymi metodami do ekstrakcji antyoksydantów z otrębów pszennych może być stosowana stosunkowo nowa technika, microwave-assisted extraction, która w widoczny sposób poprawia efektywność ekstrakcji związków o właściwościach antyoksydacyjnych, nawet tych, które śladowo występują w warzywach, owocach, kawie oraz herbacie [36-41].

3. Tłuszcze

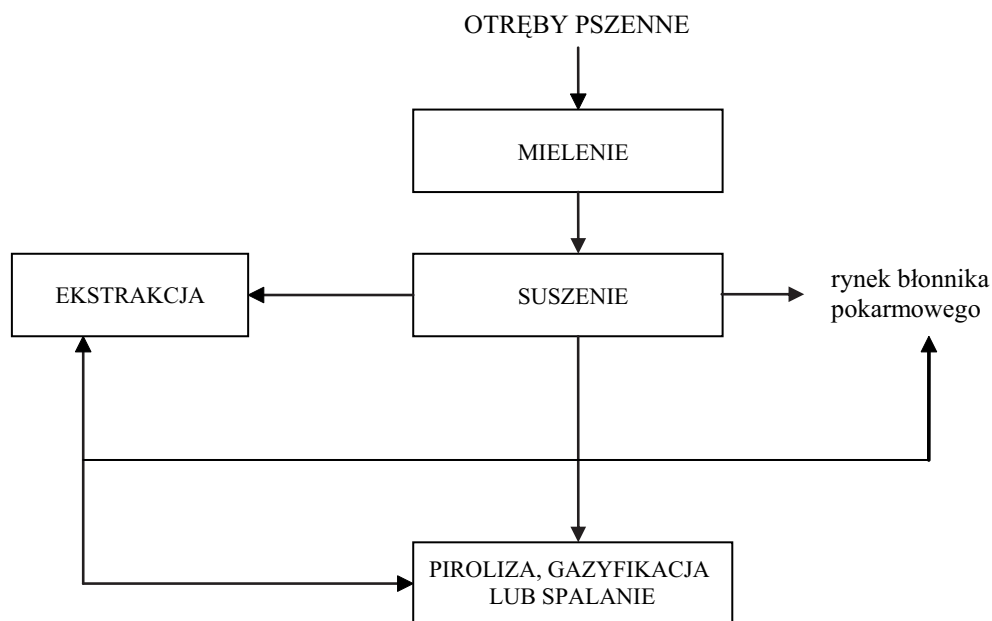
Zarodki pszenne produkowane przez młyny są w większości przeznaczone na paszę dla zwierząt i ich sprzedaż przynosi niewielki zwrot nakładów. Zarodki pszenne mogą stać się użytecznym półproduktem, jeśli zostaną poddane ekstrakcji w celu otrzymania wartościowych substancji, takich jak białka, oleje, witaminy i enzymy [42]. Ekstrakcję olejów można przeprowadzić w prosty sposób przez tłoczenie lub ekstrakcję rozpuszczalnikową. Olej z zarodków pszennych może znaleźć zastosowanie – jako specjalistyczny olej – w produkcji żywności lub w gastronomii. Ten pomysł został już wykorzystany w przemyśle przez francuską firmę Bertin, która produkuje takie ekstrakty olejowe, stosując tłoczenie na zimno przy ciśnieniu 4000 barów z użyciem oleju słonecznikowego jako rozpuszczalnika [43]. Oczyszczony

olej z zarodków pszennych (10^4 kg/rok), nazywany heliogerme, sprzedawany jest do zastosowań w kosmetyce w cenie wahającej się od 5 do 7 funtów za kilogram. W przypadku oleju z zarodków pszennych otrzymywanego w procesie ekstrakcji rozpuszczalnikowej właściwości funkcjonalne białek z zarodków pozostają nienaruszone, co umożliwi ich zastosowanie jako białek o jakości spożywczej. Ekstrakcja mikroskładników (enzymów, witamin, flawonoidów) z zarodków pszennych może stworzyć nowe możliwości zbytu, lecz wymaga dodatkowych badań oceny rynku i procesu [42].

Frakcja otrębowa produkowana na etapie polerowania zawiera większość lub nawet całość, zarodków pszennych. Zastosowanie techniki polerowania w biorafinerii pszenicy może obniżyć koszt oddzielenia frakcji zarodków pszennych według technologii stosowanych w tradycyjnych młynach. Otrębiaste części ziarna bogate są w tłuszcze, zawierają bowiem od 4 do 8% tych składników. Analiza chromatograficzna otrębów pod kątem zawartości lipidów pozwoliła na identyfikację około 25 różnych związków lipidopodobnych. Nie wszystkie jednak zostały dokładnie zidentyfikowane. Wiadomo natomiast, że w otrębach najwięcej jest wolnych lipidów. Występujące w mniejszych ilościach lipidy związane to przede wszystkim karotenoidy, wymieniane wcześniej wśród związków fenolowych flawony oraz produkty rozkładu chlorofilu.

Niewątpliwie do puli pochodnych lipidowych, występujących w otrębach pszennych w największych ilościach, należą alkilorezorcynole, klasa amfifilowych lipidów fenolowych, które w zbożach najczęściej zawierają nieparzyste łańcuchy alkiłowe [43].

Druga, warta uwzględnienia, grupa pochodnych lipidowych występujących w otrębach pszennych to fitosterole, czyli związki będące składnikami błon komórek roślinnych i swoją budową przypominające cholesterol. Właśnie to strukturalne podobieństwo czyni z nich substancje o dużym znaczeniu prozdrowotnym, które znane jest już od lat 50 poprzedniego stulecia [44; 45]. Fitosterole, łącząc się z receptorami komórek jelitowych, zmniejszają wchłanianie cholesterolu, obniżając dzięki temu jego poziom we krwi [46]. Głównym źródłem fitosteroli o znaczeniu spożywczym jest olej sojowy. Wong i in. w swojej pracy pokusili się o uzupełnienie dotychczasowej wiedzy na temat źródeł fitosteroli mogących mieć znaczenie komercyjne i opublikowali dane dotyczące zawartości fitosteroli w ziarnach zbóż i omówili możliwości ich wykorzystania [46]. W pracy dokonano analizy czterech rodzajów otrębów pszennych pod kątem zawartości fitosteroli. W badanych próbach stwierdzono od 1,55 do 2,61 g całkowitych steroli na kg materiału wyjściowego – w zależności od rodzaju otrębów. Natomiast po ekstrakcji oznaczono od 15 do 21 mg całkowitych steroli na 1 g ekstraktu. W badanych rodzajach otrębów stwierdzono obecność stigmasterolu, fitosterolu i sitostanolu [46]. Fitosterole ekstrahowano mieszaniną alkoholowo-toluenową w stosunku 1:2. Frakcję alkoholową stanowiła mieszanina etanol : metanol w stosunku 85% do 15%. Analizę ekstraktów przeprowadzono metodą chromatografii gazowej [46].



Rys. 1. Wykorzystanie otrębów pszennych

Źródło: [46].

W pracy zaproponowana została także alternatywna metoda wykorzystania bogatych w fitosterole otrębów pszennych, uwzględniająca ich bezpośrednie spalanie, prowadzące do uzyskania biopaliw (rys.1).

4. Białka

Kolejną grupą substancji organicznych występujących w otrębach pszennych to białka. Niektóre źródła podają, że białka stanowią około 15% składu chemicznego otrębów. Najlepiej poznane białko ziarna pszenicy to gluten, którego w pszenicy jest najwięcej, natomiast białka wchodzące w skład otrębów to głównie pochodzące z warstwy aleuronowej ziarna albuminy, globuliny oraz rozpuszczalny w alkoholach składnik glutenu – gliadyna [1], a ponadto prolaminy [47]. W celu możliwie najdokładniejszej izolacji wyżej wymienionych grup białek z otrębów pszennych Breese Jones i Gersdorff zastosowali stopniową ekstrakcję wodą destylowaną, 4% roztworem wodnym chlorku sodu, 70% alkoholem oraz 0,5% wodorotlenkiem sodu. Wodą ekstrahowano albuminy, chlorkiem sodu – globuliny, alkoholem zaś rozpuszczalne w roztworach alkoholowych prolaminy [47].

5. Sacharydy

Otręby pszenne zawierają wiele cennych substancji organicznych, o których już wspomniano, jednakże najczęściej wykorzystywane są jako źródło błonnika pokarmowego, który stanowi mieszaninę polisacharydów, takich jak celuloza, hemicelulozy, pektyny, gumy, śluzu i ligniny. Literatura podaje, że ziarno pszenicy w 80% stanowią polisacharydy występujące w różnych formach, w tym pod postacią skrobi, której jest tu najwięcej 65-70% [1]. Polisacharydy nieskrobiowe, wchodzące w skład błonnika pokarmowego, mają swój udział w puli polisacharydów, wynoszący około 10%, i stanowią zespół substancji budulcowych ściany komórkowej roślin, które nie ulegają trawieniu i wchłanianiu w przewodzie pokarmowym człowieka. Są to przede wszystkim arabinoksylany (5-7%), β -glukany i celuloza (3%). Nie stwierdzono udziału pektyn oraz substancji pektynowych [1]. Pomeranz donosi, iż arabinoksylany stanowią około 88% składników ścian komórkowych bielma pszenicy, a β -glukany w mniejszym stopniu wchodzą w skład ścian komórkowych bielma, obficie zaś występują w ścianach komórkowych warstwy aleuronowej [48]. Dane dotyczące zawartości błonnika w otrębach są dość rozbieżne. Za najbardziej prawdopodobne uznaje się dane Schwieзера i Wurscha, którzy podają, że zawartość błonnika pokarmowego ogółem waha się od 46,6 do 60,9%, frakcji rozpuszczalnej od 7,4 do 9,7% i nierozpuszczalnej od 39,2 do 51,2% [1].

Otręby pszenne, a zwłaszcza warstwa aleuronowa, zawierają wysokie stężenie arabinoksylanów i znacznie mniejsze β -glukanów. Arabinoksylan to polisacharyd zbudowany ze szkieletu reszt ksylozy połączonych ze sobą wiązaniami β -(1-4). Reszty ksylozy są mocno podstawione L-arabinozą związaną głównie wiązaniem α -(1-3) i/lub α -(1-2), a także krótkimi arabinooligosacharydami, D-galaktozą, kwasem D-4-O-metyloglukuronowym i resztami kwasu ferulowego.

Kwasy fenolowe, takie jak kwas ferulowy, mają znaczącą rolę w wiązaniach hemiceluloz z innymi składnikami ścian komórkowych, a zwłaszcza ligninami, poprzez wiązania estrowe i eterowe [49]. W dodatku kwas ferulowy uczestniczy w tworzeniu kowalencyjnie usieciowanych arabinoksylanów z rozwiniętą siecią, która wykazuje interesującą możliwość zatrzymywania wody [50]. Zróżnicowane stężenie kwasu ferulowego odpowiada zmieniającemu się potencjałowi żelowania arabinoksylanów. Właściwości arabinoksylanów w roztworze również zależą od stopnia polimeryzacji szkieletu ksylanowego.

Zastosowanie enzymatycznych systemów utleniających, takich jak lakkaza, peroksydaza chrzanowa czy peroksydaza managanowa może dimeryzować zestryfikowany kwas ferulowy, powodując żelowanie ekstrahowanych wodą arabinoksylanów z pszennej mąki [52]. Wysoka lepkość wodnych roztworów zawierających ekstrahowane wodą arabinoksylany poddane wcześniej utleniającemu żelowaniu przez działanie lakkazy i/lub peroksydazy chrzanowej wykazało pozytywne efekty przy wytwarzaniu chleba [53]. W szczególności rozpuszczalne w wodzie arabinoksylany mogą wchłaniać wodę, wpływając w ten sposób na reologię ciasta i oddziałując

na takie cechy charakterystyczne chleba, jak objętość bochenka, zwartość miększu i charakterystyka czerstwienia [54]. Arabinoksyłany mogą również wykazywać możliwość zastosowania do ochrony ran [55]. Sterigel to oparty na arabinoksyłanach produkt używany jako środek pomocniczy przy ochronie ran.

W wielu źródłach literaturowych opisane są metody ekstrakcji błonnika pokarmowego lub też poszczególnych jego składowych [56-58]. Przy zastosowaniu do frakcjonowania otrębów pszennych roztworów alkalicznych o wzrastającym stężeniu, polisacharydem zwalnianym w największej ilości były arabinoksyłany, główny składnik włókien pokarmowych [59]. Hollman i Lindhauer opisują w swojej pracy inną metodę izolacji arabinoksyłanów. Metoda ta w porównaniu z poprzednio proponowanymi w literaturze procedurami jest korzystniejsza z ekonomicznego punktu widzenia, ponadto stosowane substancje charakteryzują się niską toksycznością i – co jest niezmiernie ważne – może ona być łatwo zaadaptowana do izolacji czystych arabinoksyłanów na skalę przemysłową. Stosując powyższą metodę, z 3 kg otrębów pszennych można wyizolować aż do 400 g glukuronoarabinoksyłanów o czystości od 70 do 75%. Usunięcie β -glukanów z uzyskanego produktu daje około 350 g materiału o czystości 80% [60].

Inną strategię w odniesieniu do polisacharydów zawartych w otrębach pszennych proponują Choteborska i in. W pracy opisują metodę optymalizacji procesu hydrolizy otrębów pszennych w celu uzyskania mieszaniny monosacharydów, które mogą posłużyć jako surowiec do produkcji bioetanolu, alternatywnego źródła energii (taniego, ekologicznego, naturalnego i odnawialnego) [61]. Optymalizacja procesu hydrolizy polisacharydów, prowadząca do uzyskania cukrów prostych (pentoz i heksoz), umożliwi wykorzystanie jako źródła monosacharydów, nie tylko skrobi, ale również obecnych w otrębach hemiceluloz i celuloz. Hydroliza przeprowadzona przy użyciu 1% kwasu siarkowego, w temp. 130°C przez 40 min, pozwoliła na uzyskanie 31,3 g całkowitych monosacharydów na 100 g otrębów.

Monosacharydy stanowiąc mogą kolejny produkt otrzymywany w efekcie frakcjonowania otrębów i po poddaniu enzymatycznej konwersji mogą być źródłem ważnych monomerów, takich jak glukoza, ksyloza, arabinoza czy kwas ferulowy. Monosacharydy mogą być również utylizowane jako źródło węgla w procesach mikrobiologicznych czy katalitycznie przekształcane do różnych związków chemicznych, obecnie otrzymywanych z rafinacji ropy naftowej. Na przykład glukozę można uwodornić do sorbitolu, który następnie może być enzymatycznie konwertowany do glikolu propylenowego. Ksyloza i arabinoza mogą również zostać katalitycznie przekształcone do glikolu etylenowego, glikolu propylenowego i ksylitolu.

6. Podsumowanie

Suplementacja diety człowieka otrębami pszennymi może wzmacniać prewencję zachorowań na szereg odmian raka dzięki obecności różnych związków funkcjonalnych, takich jak błonnik pokarmowy, kwas fitynowy, lignany, oligosacharydy,

antyoksydanty, fitoestrogeny. Wiadomo, że lipidowa frakcja otrębów pszennych wykazuje silną właściwość hamowania postępu raka jelita grubego, ale wymagane są dalsze studia w celu zidentyfikowania biologicznie aktywnych czynników lipidowej frakcji otrębów pszennych i ich względnej roli w hamowaniu rozwoju raka jelita grubego. Frakcja nierozpuszczalnego błonnika pokarmowego z otrębów pszennych może być odpowiedzialna za własność znaczącego wiązania kwasów żółciowych, co powoduje obniżenie poziomu cholesterolu we krwi u ludzi. Oprócz zastosowania spożywczego otręby pszenne mogą stanowić tani i łatwy do wykorzystania surowiec będący źródłem wielu substancji o wysokiej aktywności biologicznej. Na świecie pojawiają się coraz częściej zakłady rafinacji biomasy i charakterystyczny skład otrębów pszennych czyni je niezwykle użytecznym surowcem do biorafinacji.

Literatura

- [1] Gąsiorowski H. (red.), *Pszenica. Chemia i technologia*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań 2004.
- [2] Antoine C., Peyron S., Lullien-Pellerin V., Abecassis J., Rouau X., *Wheat bran tissue fractionation using biochemical markers*, J. Cereal Sci. 2004, 39, 387.
- [3] Morris E.R., Ellis R., *Isolation of monoferric phytate from wheat bran and its biological value as an iron source to the rat*, J. Nutr. 1976, 106 (6), 753.
- [4] Das M.L., Guha B.C., *Isolation and chemical characterization of bound niacin (niacinogen) in cereal grains*, J. Biol. Chem. 1960, 235 (10), 2971.
- [5] Halliwell B., *Antioxidants in human health and diseases*, Annu. Rev. Nutr. 1992, 16, 33.
- [6] Truswell A.S., *Cereal grains and coronary heart disease*, Eur. J. Clin. Nutr. 2003, 56, 1.
- [7] Yu L., Perret J., Harris M., Wilson J., Haley S., *Antioxidant properties of bran extracts from „Akron” wheat grown at different locations*, J. Agr. Food Chem. 2003, 51, 1566.
- [8] Baublis A.J., Decker E.A., Clydesdale F.M., *Antioxidant effect of aqueous extracts from wheat based ready-to-eat breakfast cereals*, Food Chem. 2000, 68, 1.
- [9] Alabaster O., Tang Z., Shivapurkar N., *Inhibition by wheat bran cereals of the development of aberrant crypt foci and colon tumors*, Food Chem. Tox. 1997, 35, 517.
- [10] Andreasen M.F., Kroon P.A., Williamson G., Garcia-Conesa M.T., *Intestinal release and uptake of phenolic antioxidant diferulic acids*, Free Radical Biological Medicine 2001, 31, 304.
- [11] Moller M.E., Dahl R., Bockman O.C., *A possible role of the dietary fiber product, wheat bran, as a nitrite scavenger*, Food Chem. Tox. 1988, 26, 841.
- [12] Adom K.K., Liu R.H., *Rapid peroxy radical scavenging capacity (PSC) assay for assessing both hydrophilic and lipophilic antioxidants*, J. Agr. Food Chem. 2005, 53, 6572.
- [13] Yu L., Haley S., Perret J., Harris M., Wilson J., Quin M., *Free radical scavenging properties of wheat extracts*, J. Agr. Food Chem. 2002, 50, 1619.
- [14] Baublis A.J., Lu C., Clydesdale F.M., Decker E.A., *Potential of wheat-based breakfast cereals as a source of dietary antioxidants*, J. Am. Coll. Nutr. 2002, 19, 308.
- [15] Kim K.H., Tsao R., Yang R., Cui S.W., *Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions*, Food Chem. 2006, 95, 466.
- [16] Onyeneho S.N., Hettiarachchy N.S., *Antioxidant activity of durum wheat bran*, J. Agric. Food Chem. 1992, 40, 1496.

- [17] Andreasen A.F., Kroon P.A., Williamson G., Garcia-Conesa M.T., *Esterase activity able to hydrolyze dietary antioxidant hydroxycinnamates is distributed along the intestine of mammals*, J Agr Food Chem. 2001, 49, 5679.
- [18] Emmons C.L., Peterson D.M., Paul G.L., *Antioxidant capacity of oat (Avena sativa L.) extracts. 2. In vitro antioxidant activity and contents of phenolic and tocol antioxidants*, J. Agric. Food Chem. 1999, 47, 4894.
- [19] White P.J., Y. Xing, *Antioxidants from cereals and legumes*. In F. Shahidi (Ed.), *Natural antioxidants, chemistry, health effects, and application*. Champaign IL: AOCC Press, 1997, 25.
- [20] Saadi A., Lempereur I., Sharonov S., Autran J.C., Manfait M., *Spatial distribution of phenolic materials in durum wheat grain as probed by confocal fluorescence spectral imaging*, J. Cereal Sci. 1998, 28, 107.
- [21] Sancho A.I., Bartolome B., Gomez-Cordoves C., Wiliamson G., Faulds C.B., *Release of ferulic acid from cereal residues by barley enzymatic extracts*, J. Cereal Sci. 2001, 34, 173.
- [22] Benamrouche S., Cronier D., Debeire P, Chabbert B., *A chemical and histological study on the effect of (1-4)- β -endo-xylanase treatment on wheat bran*, J. Ceareal Sci. 2002, 36, 253.
- [23] Hakala P., Lampi A-M., Ollilainen V., Werner U., Murkovic M., Wahala K., Karkola S., Piironen V., *Steryl phenolic esters in cereals and their milling fractions*, J. Agr. Food Chem. 2002, 50, 5300.
- [24] Micard V., Landazuri T., Surget A., Moukha S., Labat M., Rouau X., *Demethylation of ferulic acid and feruloyl-arabinoxylan by microbial cell extracts*, Lebensmit-Wiss Technol. 2002, 35, 272.
- [25] Muheim A., Lerch K., *Towards a high-yield bioconversion of ferulic acid to vanillin*, Appl. Microbiol. Technol. 1999, 51, 456.
- [26] Hwang J., Park B., Yun J., *Biologically active materials obtain from cereal bran such as ferulic acid and arabinoxylan obtained from cereal bran by extrusio and enzyme treatment*, 2001 PCT International Application, WO 01/67891 A1.
- [27] Markley M.C., Bailey C.H., *The pigment of the dilute alcohol or acetone extract of whole wheat meal*, Cereal Chem. 1935, 12.
- [28] Anderson J.A., *The yellow coloring matter of Khaple wheat, Triticum dicoccum*, Can. J. Res. 1932, 7.
- [29] King H.G.C., *Phenolic compounds of commercial wheat germ*, J. Food Sci. 1962, 27.
- [30] Feng Y., McDonald C.E., Vick B.A., *C-glucosyloflawones from hard red spring wheat bran.*, Cereal Chem. 1988, 65 (6), 452.
- [31] Feng Y., McDonald C.E., *Comparision of flavonoids in bran of four classes of wheat*, Cereal Chem. 1989, 66 (6), 516.
- [32] McCallum J.A., Walker J.R.L., *Proantocyanidins in wheat bran*, Cereal Chem. 1990, 67 (3), 282.
- [33] Li W., Shan F., Sun S., Corke H., Beta T., *Free radical scavenging properties and phenolic content of Chinese black – grained wheat*, J. Agr. Food Chem. 2005, 53, 8533.
- [34] Zhou K., Yu L., *Antioxidant properties of bran extracts from trego wheat grown at different locations*, J, Agr, Food Chem. 2004, 52, 1112.
- [35] Sun T., Xu Z., Godber J.S., Prinyawiwatkul W., *Capabilities of oat extracts in inhibiting cholesterol and long chain fatty acid oxidation during heating*, Cereal Chem. 2006, 83 (4), 451.
- [36] Diagne R.G., Foster G.D., Khan S.U., *Comparison of Soxhlet and microwave-assisted extraction for the determination of fenitrothion residues in beans*, J. Agr. Food. Chem. 2002, 50, 3204.
- [37] Falqui-Cao C., Wang Z., Urruty L., Pommier J.J., Montury M., *Focused microwave assistance for extracting some pesticide residues from strawberries into water before their determination by SPME/HPLC/DAD*, J. Agr. Food Chem. 2001, 49, 5092.
- [38] Ganzler K., Salgo A., Valko K., *A novel sample preparation method for chromatography*, J. Chromatogr. 1986, 371, 299.

- [39] Negeri B.O., Foster G.D., Khan S.U., *Determination of chlorothalonil residues in coffee*, *Tox. Env. Chem.* 2000, 77, 41.
- [40] Pan X.J., Niu G.G., Liu H.Z., *Microwave-assisted extraction of tea polyphenols and tea caffeine from green tea leaves*, *Chem. Eng. Process.* 2003, 42, 129.
- [41] Singh S.B., Foster G.D., Khan S.U., *Microwave-assisted extraction for the simultaneous determination of thiamethoxam, imidacloprid, and carbendazim residues in fresh and cooked vegetable samples*, *J. Agr. Food Chem.* 2004, 52, 105.
- [42] Anonymus, *Fractionation process: Descriptions, merits and deficiencies*, Agriculture and Agri-food Canada, CANUC Database 1995.
- [43] Anonymus, *Report from the state of France forming part of the IENICA project*, ADEME 1999.
- [44] Ross A.B., Chen Y., Frank J., Swanson J.E., Parker R.S., Kozubek A., Lundh T., Vessby B., Åman P., Kamal-Eldin A., *Cereal alkylresorcinols elevate γ -tocopherol levels in rats and inhibit γ -tocopherol metabolism in vitro*, *J. Nutr.* 2004, 134, 506.
- [45] Best M.M., Duncan C.H., Van Loon E.J., Wathen J.D., *The effect of sitosterol on serum lipids*, *Am. J. Med.* 1955, 19, 61.
- [46] Hope J., *Spreading good health*, Daily Mail (London, UK), 1998, September 30.
- [47] Wong A., *Phytosterols in selected grain processing residues*, *EJEAFChe.* 2008, 7 (9), 3181.
- [48] Breese Jones D., Gersdorff C.E.F., *Proteins of wheat bran. Isolation and elementary analyses of a globulin, albumin and prolamin*, *J. Biol. Chem.* 1923, 58(1), 117.
- [49] Pomeranz Y., *Wheat Chemistry and Technology*, AACC, St. Paul 1988.
- [50] Saulnier L., Vigouroux J., Thibault J.-F., *Isolation and partial characterization of feruloylated oligosaccharides from maize bran*, *Carbohydr. Res.* 1995, 272, 241.
- [51] Saulnier L., Thibault J.-F., *Ferulic acid and diferulic acids as components of sugar-beet pectins and maize bran heteroxylans*, *J. Sci. Food Agr.* 1999, 79, 396.
- [52] Peyron S., Abecassis J., Autran J.-C., Rouau X., *Enzymatic oxidative treatment of wheat bran layers: Effect on ferulic acid composition and mechanical properties*, *J. Agr. Food Chem.* 2001, 49, 4694.
- [53] Labat E., Morel H.M., Rouau X., *Effect of laccase and manganese peroxidase on wheat gluten and pentosans during mixing*, *Food Hydrocoll.* 2001, 15, 47.
- [54] Rattan O., Izydorczyk M.S., Biliaderis C.G., *Structure and rheological behavior of arabinoxylans from Canadian bread wheat flours*, *Food Sci. Tech.* 1994, 27, 550.
- [55] Lloyd L.L., Kennedy J.F., Methacanon P., Paterson M., Knill C.J., *Carbohydrate polymers as wound management aids*, *Carbohydr. Polym.* 1998, 37, 315.
- [56] Maes C., Delcour J.A., *Structural characterization of water-extractable and water-unextractable arabinoxylans in wheat bran*, *J. Cereal Sci.* 2002, 35, 315.
- [57] Claye S.S., Idouraine A., Webera C. W., *Extraction and fractionation of insoluble fiber from five fiber sources*, *Food Chem.* 1996, 57(2), 305.
- [58] Schooneveld-Bergmans M.E.F., Hopman A.M.C.P., Beldman G., Voragen A.G.J., *Extraction and partial characterization of feruloylated glucuronoarabinoxylans from wheat bran*, *Carbohydr. Polym.* 1998, 35, 39.
- [59] Mandalaria G., Faulds C.B., Sanchoa A.I., Saijab A., Bisignanob G., LoCurtoc R., Waldrona K.W., *Fractionation and characterization of arabinoxylans from brewers' spent grain and wheat bran*, *J. Cereal Sci.* 2005, 42, 205.
- [60] Hollmann J., Lindhauer M.G., *Pilot-scale isolation of glucuronoarabinoxylans from wheat bran*, *Carbohydr. Polym.* 2005, 5 225-230.
- [61] Choteborska P., Palmarola-Adrados B., Galbe M., Zacchi G., Melzoch K., Rychtera M., *Processing of wheat bran to sugar solution*, *J. Food Eng.* 2004, 61, 561.

WHEAT BRAN AS A BIORAFINERY RAW MATERIAL

Summary: Wheat bran is side product from the milling industry which usually is used as food. Supplementation of human diet with wheat bran may enhance prevention of wide range of cancer due to presence of various functional ingredients as dietary fiber, phytic acid, lignans, oligosaccharides, antioxidants, and phytoestrogens. Except food usage wheat bran can be applied as a cheap and easy to exploit raw material with high content of different substances with biological activity. There is a trend on the world to construct biomass refination plants and what bran characteristic makes the very useful raw material for biorefining.

Keywords: wheat bran, biorefining, supplementation.