Variabilita obsahu volné a celkové ferulové kyseliny v obilkách ječmene jarního

Variability in Free and Total Ferulic Acid Content in Spring Barley Caryopses

JAROSLAVA EHRENBARGEROVÁ¹, ZDEŇKA PROKOPCOVÁ¹, SYLVA BĚLÁKOVÁ², NATÁLIE BŘEZINOVÁ BELCREDI¹, RADIM CERKAL¹, HELENA PLUHÁČKOVÁ¹, KATEŘINA VACULOVÁ³, PAVLÍNA SMUTNÁ¹

¹ Ústav pěstování, šlechtění rostlin a rostlinolékařství, Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno / Department of Crop Science, Plant Breeding and Plant Medicine, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno, Czech Republic, Zemědělská 1, 613 00 Brno

² Výzkumný ústav pivovarský a sladařský, a.s., Sladařský ústav Brno, Mostecká 7, 614 00 Brno / Research Institute of Brewing and Malting, Plc., Malting Institute Brno, Mostecká 7, 614 00 Brno

³ Agrotest fyto, s.r.o., Havlíčkova 2787/121, 767 41 Kroměříž / Agrotest Fyto, Ltd., Havlíčkova 2787/121, 767 41 Kroměříž
e-mail: ehren@mendelu.cz

Ehrenbergerová, J. – Prokopcová, Z. – Běláková, S. – Březinová Belcredi, N. – Cerkal, R. – Pluháčková, H. – Vaculová, K. – Smutná, P.: Variabilita obsahu volné a celkové ferulové kyseliny v obilkách ječmene jarního.

Kvasny Prum. 58, 2012, č. 7–8, s. 201–208.

Byly stanoveny odrůdové rozdíly v obsahu volné ferulové kyseliny v obilkách ječmene. V průměru roků 2007 a 2008 vykazovala nejvyšší obsah volné ferulové kyseliny odrůda Sebastian (15,68 mg.kg⁻¹) a statisticky významně se tak od všech ostatních odrůd lišila.

Nejvyšší obsah celkové ferulové kyseliny měly v průměru obou roků odrůdy Jersey (984,10 mg.kg⁻¹) a Tolar (973,02 mg.kg⁻¹) a statisticky významně se tak lišily od některých odrůd ze souboru.

I roky pěstování se významně podílely na obsahu volné i celkové ferulové kyseliny. V roce 2007 byl obsah volné ferulové kyseliny v průměru souboru odrůd statisticky významně vyšší (14,06 mg.kg⁻¹) oproti roku 2008 (10,88 mg.kg⁻¹). Naopak celkové ferulové kyseliny bylo v průměru souboru významně vyšší množství stanovené v roce 2008 (972,98 mg.kg⁻¹) oproti roku 2007 (822,21 mg.kg⁻¹). Tyto nálezy mohly být způsobeny rozdílnými teplotními a vlhkostními podmínkami ročníků pěstování i interakcí odrůd s těmito podmínkami.

Lze tedy konstatovat, že obsah volné a celkové ferulové kyseliny byl statisticky významně ovlivňován odrůdami, povětrnostními podmínkami v jednotlivých letech pěstování a také interakcemi těchto faktorů.

Ehrenbergerová, J. – Prokopcová, Z. – Běláková, S. – Březinová Belcredi, N. – Cerkal, R. – Pluháčková, H. – Vaculová, K. – Smutná, P.: Variability in free and total ferulic acid content in spring barley caryopses.

Kvasny Prum. 58, 2012, No. 7–8, p. 201–208.

Varietal differences in free ferulic acid contents were determined in spring barley caryopses. The highest content of free ferulic acid on two years' average (2007 and 2008) was found in the variety Sebastian (15.68 mg.kg⁻¹) differing statistically significantly from all the other varieties under study.

The highest total ferulic acid content on two years' average was recorded in the varieties Jersey (984.10 mg.kg⁻¹) and Tolar (973.02 mg.kg⁻¹) and differing thus statistically significantly from some of the varieties in the set.

Years of growing also affected free and total ferulic acid contents significantly. In 2007 content of free ferulic acid on average of the set of varieties was statistically significantly higher (14.06 mg.kg⁻¹) compared to 2008 (10.88 mg.kg⁻¹). On the contrary, significantly higher level of total ferulic acid on the average of the set was determined in 2008 (972.98 mg.kg⁻¹) versus 2007 (822.21 mg.kg⁻¹). These findings could be due to different temperature and moisture conditions of the growing years and interactions of these conditions AND varieties.

We can conclude that free and total ferulic acid contents were statistically significantly affected by varieties, weather conditions in the individual years of growing and interactions between these factors.

Ehrenbergerová, J. – Prokopcová, Z. – Běláková, S. – Březinová Belcredi, N. – Cerkal, R. – Pluháčková, H. – Vaculová, K. – Smutná, P.: Die Gehaltsvariabilität an freier und gesamter Ferulasäure in der Grasfrucht der Sommergerste.

Kvasny Prum. 58, 2012, Nr. 7–8, S. 201–208.

Die Sortenunterschiede im Gehalt an freier Ferulasäure in der Gerstengrasfrucht wurden ermittelt. Im Durchschnitt der Jahren 2007 und 2008 wies den größten Gehalt an freier Ferulasäure die Gerstensorte Sebastian (15,68 mg.kg⁻¹) auf und damit hat sich diese Sorte von den anderen Sorten statistisch bedeutend unterschieden. In diesen Jahren wiesen den größten Gehalt an gesamter Ferulasäure die Sorten Jersey (984,10 mg.kg⁻¹) und Tolar (973,02 mg.kg⁻¹) und haben sich von der anderen in Datei angeführten Sorten statistisch bedeutend unterschieden.

Auf den Gehalt an freier und gesamter Ferulasäure wiesen einen Einfluss auch die Jahre des Anbaus auf. Im Jahre 2007 wurde der Gehalt an freier Ferulasäure von allen Sorten statistisch bedeutend höher (14,06 mg.kg⁻¹) als im Jahre 2008 (10,88 mg.kg⁻¹). Im Gegenteil im Jahre 2008 wurde der durchschnittliche Gehalt an gesamter Ferulasäure in Datei wurde wesentlich höher (972,98 mg.kg⁻¹) im Vergleich mit dem Jahre 2007 (822,21 mg.kg⁻¹). Diese Ergebnisse konnten durch die unterschiedliche Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen der Anbaujahrgänge und Sorteninteraktion mit diesen Bedingungen verursacht werden. Es kann festgestellt werden, dass der Gehalt an freier Ferulasäure durch die Sorten, die Wetterverhältnisse in den Anbaujahren, und die Interaktion der Faktoren beeinflusst wurden.

Klíčová slova: antioxidant, fenolové kyseliny, odrůdy, ferulová kyselina volná a celková

Keywords: antioxidant, phenolic acids, varieties, free and total ferulic acid

1 ÚVOD

Ferulová kyselina patří do skupiny fenolických látek, které mají výrazné biologické, antioxidantní účinky a v potravinách se uplatňují jako vonné a chuťové látky (Velíšek a Cejpek, 2008).

Sohn a Oh (2003) uvedli, že poprvé byla izolována v roce 1866 z *Ferula foetida*. Dominantní volnou fenolovou kyselinou v zrnech a otrubách ječmene (Renger a Steinhart, 2000) je ferulová kyselina. Obsah

1 INTRODUCTION

Ferulic acid belongs to a wider group of phenolic substances with pronounced biological, antioxidative effects, they contribute to food flavors and odors (Velíšek and Cejpek, 2008).

For the first time it was isolated in 1866 from *Ferula foetida* (Sohn and Oh, 2003). Ferulic acid is a dominant free phenolic acid in barley grains and brans (Renger and Steinhart, 2000). Ferulic acid content

ferulové kyseliny v obilkách ječmene závisí na odrůdě, klimatických podmínkách a roku pěstování (Mikyška et al., 2010). Ve volné formě je přítomna málo, převážně ji můžeme najít estericky vázanou na organické kyseliny nebo jako složku glykosidů. Váže se na hemicelulózy, pektin, suberin a lignin (Hermann, 1992), ale vytváří také vazby s bílkovinami. Tvorba komplexů zároveň s polysacharidy a bílkovinami vede k tvorbě gelů, kterých lze využít v potravinářství (Figueora et al., 1999). V arabinoxylanech (součást hemicelulóz), které jsou tvořeny lineárními řetězci z xylopyranosových jednotek (β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-xylopyranosa) se ferulová kyselina kovalentně váže na postranní řetězce L-arabinofuranosových zbytků (Pussaynawin and Wetzel, 1978). 25% arabinoxylanů tvoří součást buněčných stěn endospermu a 75–85% se podílí na buněčných stěnách aleuronové vrstvy. V ječmeni byly identifikovány také dehydrodimery (DiFA – diferulová) ferulové kyseliny. Celkový obsah DiFA je v pluchách a vnějších vrstvách obilky v rozmezí 79,2–86,8% (Hernanz et al., 2001). Dehydrodimery ferulové kyseliny, které vytváří příčné vazby mezi polymery buněčných stěn, přispívají k roztažitelnosti buněčných stěn a přilnavosti buněk.

Ferulovou kyselinu lze připravit chemickou syntézou nebo izolovat z přírodních zdrojů (Ou and Kwok, 2004). Tato fenolová kyselina se uvolňuje také při sladování a procesu vaření piva působením esteráz. V lidské stravě se ferulová kyselina vyskytuje hlavně jako součást potravin vlákniny (Běláková, 2008), kterou přijímáme převážně v cereálních výrobcích, ovoci a zelenině (McKee and Latner, 2000). Johnsson et al. (2002) potvrzují přítomnost glykosidů ferulové kyseliny ve lněném semeni. Po alkalické hydrolyze buněčných stěn mrkve byla ve vzorku nalezena převážně kyselina p-hydroxybenzoová (Shahidi and Naczki, 2004). Fenolové kyseliny a anthokyany způsobují antioxidační aktivitu červených a modrých hlíz brambor, ferulová kyselina se u nich vyskytuje v množství 28 mg.kg⁻¹ (Lachman et al., 2005).

Ferulová kyselina zvyšuje hydrofobicitu arabinoxylanové molekuly a snižuje její rozpustnost (Humberstone and Briggs, 2000). Ferulová kyselina pomáhá tvořit trojrozměrnou síťovitou strukturu buněčných stěn tak, že se esterovou vazbou spojuje do dimerů (Saulnier et al., 1999) a vytváří příčné vazby polymerů buněčných stěn. V potravinářství se ferulová kyselina používá ke stabilizaci rostlinných olejů, sádla a potravin s vysokým obsahem olejů a tuků. Autoři (Tod et al., 1991; Beta et al., 2007; Madhujith and Shadidi, 2008; Izidorczyk and Dexter, 2008; Dvorakova et al., 2008) uvádějí významné antioxidační vlastnosti ferulové kyseliny, někteří z nich poukazují na vyšší antioxidační aktivitu jejích derivátů. Oligosacharidy esterifikované kyselinou ferulovou účinněji inhibují oxidaci lipidů a LDL lipoproteinů (Szwajgier et al., 2005).

Záměrem této práce bylo určit obsah volné a celkové ferulové kyseliny v obilkách sedmi pluchatých sladovnických a jedné bezpluché odrůdy ječmene jarního. Současně také stanovit možnost ovlivnění obsahu kyselin podmínkami pěstebních roků a případnými interakcemi zvolených faktorů.

2 MATERIÁL A METODY

2.1 Odrůdy a polní pokusy

Obsah volné a celkové ferulové kyseliny byl zjišťován ve vzorcích obilky sedmi pluchatých sladovnických odrůd ječmene jarního (Bojos, Amulet, Prestige, Jersey, Malz, Tolar, Sebastian) a jedné bezpluché odrůdy (AF Lucius), určené pro nesladovnické využití. Materiály byly vypěstovány na pozemku Školního zemědělského podniku Mendelovy univerzity v Žabčicích v letech 2007 a 2008 v polních pokusech se třemi ortogonálními opakováními. Povětrnostní podmínky za vegetace jsou shrnuty v tab. 1. Po sklizni byly odebrány průměrné vzorky zrn, přečištěny a homogenizovány pro stanovení ferulových kyselin. Odrůdy jsou zapsány ve Státní odrůdové knize ČR.

2.2 Analýza ferulové kyseliny

Celková ferulová kyselina byla ze vzorků rozemletých obilky ječmene extrahována alkalickou hydrolyzou 2M hydroxidem sodným. Extrakt byl po úpravě pH na 3,0 odstředěn a supernatant byl přečištěn přes SPE kolonku RP-102 Resin. Přečištěný vzorek byl přefiltrován pomocí teflonového membránového filtru a převeden do vialky.

Volná ferulová kyselina byla ze vzorků zrna ječmene extrahována vodou. Po odstředění byl extrakt přečištěn přes SPE kolonku RP-102 Resin. Přečištěný vzorek byl přefiltrován pomocí teflonového membránového filtru a převeden do vialky.

Vzorky byly analyzovány na kapalinovém chromatografu WATERS ACQUITY UPLC s detektorem WATERS 2996 PDA. Seperace byla provedena na chromatografické koloně ACQUITY UPLC BEH C18 o rozměrech 2,1 x 100 mm a velikosti částic 1,7 μ m gradientovou

in barley caryopses depends on the variety, weather conditions and year of growing (Mikyška et al., 2010). It prevailingly occurs as esters bound to organic acids or as a glycoside component. Ferulic acid is linked to hemicelluloses, pectin, suberin and lignin (Hermann, 1992). It also forms specific complexes with proteins through chemical bonds with amino acids. Formation of protein-polysaccharide complexes leads to creation of gels that can be used in food industry (Figueora et al., 1999). In arabinoxylans (previously pentosans, components of hemicelluloses) formed by linear chains of xylopyranose units (β -(1 $\rightarrow$ 4)-D-xylopyranose), ferulic acid binds covalently to side chains of L-arabinofuranoside residues (Pussaynawin and Wetzel, 1978). Arabinoxylans account for 25% of endosperm cell walls and 5–85% of the aleuron layer cell walls. In addition, following ferulic dehydrodimer (DiFA – diferulic acid) were identified in barley. Total DiFA content in hulls and outer caryopsis layers varied from 79.2–86.8% (Hernanz et al., 2001). Dehydrodimers of ferulic acid form cross-links between cell wall polymers contributing thus to cell wall expansibility and adhesiveness.

Ferulic acid can be prepared by chemical synthesis or it can be isolated from natural sources (Ou and Kwok, 2004). In human diet it is consumed in cereal products, fruit and vegetables (Běláková, 2008) mainly as a part of food fiber (McKee and Latner, 2000). Johnsson et al. (2002) confirmed the presence of glycosides of ferulic acid in flax seeds. Alkaline hydrolysis of cell walls of carrots determined prevailingly the content of p-hydroxybenzoic acid (Shahidi and Naczki, 2004). Phenolic acids and anthocyanin contribute greatly to antioxidant activity of purple and blue potatoes, ferulic acid occurs in them in the amount of 28 mg.kg⁻¹ (Lachman et al., 2005). Ferulic acid increases hydrophobicity of arabinoxylan molecule and reduces its solubility (Humberstone and Briggs, 2000). Ferulic acid dimers may form cross links between cell wall polymers and contribute to three-dimensional mesh-like structure of cell walls (Saulnier et al., 1999). Ferulic acid in food industry is used for stabilization of vegetable oils, grease and food with high content of oil and fat. Researchers (Tod et al., 1991; Beta et al., 2007; Madhujith and Shadidi, 2008; Izidorczyk and Dexter, 2008; Dvorakova et al., 2008) reported significant antioxidant properties of ferulic acid, some of them referring to higher antioxidant activity of its derivatives. Oligosaccharides esterified by ferulic acid inhibit lipid and LDL lipoprotein oxidation (Szwajgier et al., 2005).

The aim of this study was to determine free and total ferulic acid contents, assess the effect of a growing year and varieties, evaluate varietal differences in a set of seven hulled malting varieties and one hullless non malting spring barley variety.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Varieties and field trials

Free and total ferulic acid contents were determined in grain (caryopses) samples of seven hulled malting varieties of spring barley (Bojos, Amulet, Prestige, Jersey, Malz, Tolar, Sebastian) and one hullless non-malting variety (AF Lucius). These varieties were grown on the school farm of Mendel University in Žabčice in 2007 and 2008 in field trials with three orthogonal replications. Weather conditions during vegetation are summarized in Table 1. After harvest, average grain samples were taken and homogenized for the determination of ferulic acids. The varieties are registered in the Common Catalogue of Varieties of Agricultural Plant Species in the CR and EU.

2.2 Analysis of ferulic acid

Total ferulic acid was extracted from ground barley grain samples by hydrolysis with 2M sodium hydroxide. PH of extract was adjusted to 3 and centrifuged; supernatant was then purified by SPE on the RP-102 Resin column. Free ferulic acid was extracted from samples of barley grain using water. After centrifugation the extract was purified on the SPE column RP-102 Resin. The purified sample was filtered through a teflon membrane filter and transferred into a vial. The samples were analyzed by liquid chromatography on the WATERS ACQUITY UPLC column with the WATERS 2996 PDA detector. Chromatographic separation was performed employing an ACQUITY UPLC BEH (Dimensions: 2.1 x 100 mm and particle size 1.7 μ m) with gradient elution. Mobile phase consisted of 0.01M phosphate buffer (pH 3.5) and acetonitrile. PDA detection with diode pole was employed. For quantification the wave length of 300 nm was chosen. The calibration curve for the determination of total free ferulic acid was linear in the range of 85.0–1700.0 mg.kg⁻¹ (ferulic acid concentration in a real sample), regression coefficient was 0.9991. The cali-

1A Stabilizing competence Innopro ECOSTAB C

Snížení obsahu polyfenolů	o více než 40%
Příjem O ₂	< 0,01 mg/litr
Ztráty PVPP	< 0,5 %/regeneraci
Dávkování PVPP	5 až 50 g/hl
Výkon zařízení	až 600 hl/hod

Informujte se o
KHS Innopro ECOSTAB C
na stránkách
www.khs.com/ecostab nebo
naskenujte QR kód.

Úspora 24 hodin denně: Innopro ECOSTAB C

- Benchmark ve stabilizaci piva
- Nepřetržitý provoz – 24/7
- Bez obtokové regulace
- Svobodná volba dodavatele PVPP

Filling and Packaging – Worldwide

elucí. Mobilní fáze byla tvořena 0,01M fosfátovým pufrům (pH 3,5) a acetonitrilem.

Byla použita detekce diodovým polem (PDA). Pro kvantifikaci byla použita vlnová délka 300 nm.

Kalibrační křivka pro stanovení celkové ferulové kyseliny byla lineární v rozsahu 85,0–1700,0 mg.kg⁻¹ (koncentrace celkové ferulové kyseliny v reálném vzorku), regresní koeficient byl 0,9991.

Kalibrační křivka pro stanovení volné ferulové kyseliny byla lineární v rozsahu 0,85–42,5 mg.kg⁻¹ (koncentrace volné ferulové kyseliny v reálném vzorku), regresní koeficient byl 0,9979 (Běláková, 2008).

2.3 Statistická analýza výsledků

Data získaná z chemických analýz byla zpracována v programu Statistica 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA) vícefaktorovou analýzou variance. Pro porovnání významnosti rozdílů průměrných hodnot byl použit LSD-test (P=0.05). V grafech a tabulce jsou rovněž vyjádřeny směrodatné odchylky (sd) průměrných hodnot.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

Variabilita obsahu volné i celkové ferulové kyseliny byla v této práci statisticky významně ovlivněna odrůdami i roky pěstování (tab. 2), což bylo potvrzeno analýzou variance (ANOVA). Interakce odrůd s roky pěstování byla rovněž statisticky významná, proto některé odrůdy vykazovaly významně vyšší obsah volné a zejména celkové ferulové kyseliny v jednom roce a významně nižší v roce druhém. Vliv této interakce se promítl i do průměrných hodnot kyselin v jednotlivých letech pěstování odrůd.

V roce 2007 činil průměrný obsah volné ferulové kyseliny 14,06 mg.kg⁻¹ a průměrný obsah celkové ferulové kyseliny 822,21 mg.kg⁻¹, zatímco v roce 2008 průměrný obsah volné ferulové kyseliny klesl na 10,88 mg.kg⁻¹ a obsah celkové ferulové kyseliny naopak vzrostl na hodnotu 972,98 mg.kg⁻¹ (tab. 3). Vyšší obsah celkové ferulové kyseliny v roce 2008 by mohl být přičítán chladnějšímu a suššímu počasí oproti teplejšímu a vlhčímu počasí v roce 2007 (tab. 1). Vliv roč-

bration curve for the determination of free ferulic acid was linear in the range of 0.85–42.5 mg.kg⁻¹ (free ferulic acid concentration in areal sample), regression coefficient was 0.9979 (Běláková, 2008).

2.3 Statistical analysis of results

Chemical data from ferulic acids analysis was evaluated by a two factor-analysis of variance ANOVA using the program Statistica 7.0 (StatSoft, Inc. Tulsa, OK, USA). The multiple – range test of mean values (LSD-test, P=0.05) was used as the post hoc procedure when the F-test from ANOVA indicated significant differences among cultivars, samplings and years.

Interactions of varieties with the individual years of growing were assessed. The standard deviation (SD) of the mean values is given in figures and tables.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Analysis of variance (ANOVA) confirmed that variability of free and total ferulic acid was statistically significantly affected by the varieties and years of growing (Tab. 2). Interaction between varieties and years was also statistically significant. In 2007 mean contents of free and total ferulic acid were 14.06 mg.kg⁻¹ and 822.21 mg.kg⁻¹, while in 2008 mean content of free ferulic acid dropped to 10.88 mg.kg⁻¹ and on the contrary mean content of total ferulic acid rose to 972.98 mg.kg⁻¹ (Tab. 3). Higher content of total ferulic acid in 2008 could be explained by colder and drier weather versus warmer and wetter weather in 2007 (Tab. 1). The effect of years on total ferulic acid was also reported by Mikyška et al. (2010). The effect of weather conditions of years on β -glucan content in the set of the barley grain was studied in detail by Ehrenbergerová et al. (2008). The average values of free ferulic acid in grains of eight varieties grown in the experimental locality Žabčice in 2007 and 2008 varied from 10.93–15.68 mg.kg⁻¹ (Fig. 1). The highest free ferulic acid content on two years' average was exhibited by the variety Sebastian (15.68 mg.kg⁻¹) differing statistically significantly from the other varieties (Fig. 1, Table 4). The

Tab. 1 Průměrné teploty a úhrny srážek za vegetační období na lokalitě Žabčice / Average temperatures and precipitation sums for the vegetation period in the Žabčice locality

Rok / Year	2007		2008	
Měsíc / Month	Průměrná teplota / Average temperature (°C) / Srážkový úhrn / Precipitation sum (mm)		Průměrná teplota / Average temperature (°C) / Srážkový úhrn / Precipitation sum (mm)	
Březen / March	7.1	80.8	4.8	32.91
Duben / April	12.2	4.4	10.1	29.31
Květen / May	16.7	24.8	15.4	53.50
Červen / June	20.3	71.7	19.8	19.62
Červenec / July	20.9	31.6	20.4	49.91
Průměr / Average	15.4		14.1	
Celkem / Total		213.3		185.3

Tab. 2 Analýza variance pro obsah celkové a volné kyseliny ferulové (mg.kg⁻¹) v obilkách odrůd a linie ječmene (za roky 2007–2008) / Analysis of variance for total and free ferulic acid (mg.kg⁻¹) in varieties of caryopses of barley varieties and lines (2007–2008)

Zdroj variability / Source of variability	Celková ferulová kyselina / Total ferulic acid		Vlná ferulová kyselina / Free ferulic acid	
	Stupně volnosti / Degree of freedom	PČ / MS	Stupně volnosti / Degree of freedom	PČ / MS
Odrůdy / Varieties	7	16664**	7	9.764***
Roky / Years	1	181851***	1	80.827***
Interakce: Odrůdy*Roky / Interaction varieties*years	7	44705***	7	4.929*
Chyba / Error	16	4065	16	1.486

Vysvětlivky / Notes: PČ – průměrný čtverec/MS – Mean square; P = 0.001***. P = 0.01**. P = 0.05*

níků na obsah celkové ferulové kyseliny uvádí též Mikyška et al. (2010). Podobné zjištění, týkající se vlivu povětrnostních podmínek ročníků na obsah β -glukanů v zrně souboru odrůd ječmene jarního uvádějí Ehrenbergerová et al. (2008). Z naší práce vyplývá, že některé odrůdy, které vykazovaly vyšší obsah volné ferulové kyseliny (např. Sebastian a Malz), byly v obsahu celkové ferulové kyseliny (v průměru obou let) pouze průměrné, jiné odrůdy s nižším obsahem volné ferulové kyseliny, vykazovaly vyšší obsah celkové ferulové kyseliny (např. Bojos a Prestige (obr. 1 a 2).

Průměrné hodnoty volné ferulové kyseliny v zrnech osmi odrůd vypěstovaných na pokusné lokalitě Žabčice v letech 2007 a 2008 se pohybovaly mezi 10,93–15,68 mg.kg⁻¹ (obr. 1). Nejvyšší obsah volné ferulové kyseliny ze zkoumaného souboru odrůd vykazovala v průměru obou roků odrůda Sebastian (15,68 mg.kg⁻¹) a statisticky významně se tak lišila od ostatních odrůd (obr. 1, tab. 4). Odrůdy Tolar (13,44 mg.kg⁻¹), Malz (12,87 mg.kg⁻¹), Jersey (12,24 mg.kg⁻¹) a Prestige (12,15 mg.kg⁻¹) se od sebe obsahem volné ferulové kyseliny statisticky významně nelišily. Odrůda Tolar však měla statisticky významně vyšší obsah volné ferulové kyseliny oproti odrůdě AF Lucius (10,99 mg.kg⁻¹) a odrůdám Amulet (11,49 mg.kg⁻¹) a Bojos (10,93 mg.kg⁻¹). Můžeme tedy konstatovat, že mezi některými odrůdami byly stanoveny významné rozdíly v obsahu volné ferulové kyseliny. Statisticky významný vliv odrůd na obsah ferulové kyseliny potvrzuje také práce Hernanz et al. (2001), Běláková et al. (2008), Du et al. (2009) a Mikyška et al. (2010).

Významný vliv interakce odrůd s roky pěstování odrůd je u některých odrůd patrný i z obr. 3 (případně z tab. 4), zejména u odrůd

varieties Tolar (13.44 mg.kg⁻¹), Malz (12.87 mg.kg⁻¹), Jersey (12.24 mg.kg⁻¹), and Prestige (12.15 mg.kg⁻¹) did not differ in free ferulic acid contents statistically significantly. A statistically significant effect of the varieties on ferulic acid content was also confirmed by Hernanz et al. (2001), Běláková et al. (2008), Du et al. (2009) and Mikyška et al. (2010).

A significant interaction between the years and varieties, namely in the varieties Sebastian, Malz, Prestige, and Amulet, is shown in Fig. 3 (or Tab. 4). In 2007 following varieties contained statistically significantly higher content of free ferulic acid (versus 2008). Based on the content of free ferulic acid, it is assumed that these varieties suited better to the weather conditions of 2007 (Tab. 1), i.e. higher temperature and higher precipitations during the vegetation period. A similar effect of the environment on the content of ferulic acid and other phytonutrients was also found by other authors (Ehrenbergerová et al. 2008; Du et al., 2009 and Mikyška et al., 2010). On the contrary, in 2008 the variety Malz exhibited statistically significantly lower content of free ferulic acid (9.55 mg.kg⁻¹) compared to the varieties Tolar and Sebastian in samples from both years (Fig. 3). However, in 2007 the sample of the variety Malz had the second highest content of free ferulic acid (16.18 mg.kg⁻¹), the variety Sebastian had the highest value, this can be explained by the significant interaction between the varieties and years of their growing.

The highest average content of total ferulic acid (for both years) was determined in the variety Jersey (984.10 mg.kg⁻¹) (Fig. 2). The varieties Prestige, Tolar, Jersey, and Sebastian achieved the high-

Tab. 3 Průměrný obsah volné a celkové ferulové kyseliny (mg.kg⁻¹) / Average content of free and total ferulic acid (mg.kg⁻¹)

Roky / Years	n	Průměrný obsah volná FA / Average content Free FA	Významnost rozdílu / Significance of difference	Průměrný obsah celková FA / Average content Total FA	Významnost rozdílu / Significance of difference
2007	16	14.06	b	822.21	a
2008	16	10.88	a	972.98	b

Vysvětlivky / Notes: Průměrné obsahy označené odlišnými písmeny se od sebe statisticky významně liší při P = 0.05. FA – kyselina ferulová / Average contents denoted with different letters differ statistically significantly at P = 0.05. FA – ferulic acid

Tab. 4 Průměrné roční hodnoty ferulové kyseliny / Average year values of ferulic acid

Odrůdy / Variety	Rok / Year	n	Celková ferulová kyselina / Total ferulic acid $\bar{x} \pm SD$	Volná ferulová kyselina / Free ferulic acid $\bar{x} \pm SD$
AMULET	2007	2	685.14 $\pm$ 18.65	13.26 $\pm$ 1.40
AF LUCIUS	2007	2	696.50 $\pm$ 50.40	12.20 $\pm$ 2.32
PRESTIGE	2007	2	720.65 $\pm$ 14.45	13.51 $\pm$ 0.52
SEBASTIAN	2007	2	795.78 $\pm$ 17.00	18.78 $\pm$ 0.52
MALZ	2008	2	796.99 $\pm$ 16.70	9.55 $\pm$ 0.52
BOJOS	2008	2	813.16 $\pm$ 20.05	9.70 $\pm$ 0.03
JERSEY	2007	2	831.85 $\pm$ 11.65	12.47 $\pm$ 1.28
AF LUCIUS	2008	2	899.53 $\pm$ 31.90	9.78 $\pm$ 0.53
MALZ	2007	2	902.02 $\pm$ 85.60	16.18 $\pm$ 0.19
TOLAR	2007	2	932.13 $\pm$ 25.70	13.93 $\pm$ 0.48
SEBASTIAN	2008	2	1000.83 $\pm$ 87.25	12.59 $\pm$ 0.05
AMULET	2008	2	1001.36 $\pm$ 30.35	9.72 $\pm$ 0.52
BOJOS	2007	2	1013.66 $\pm$ 64.70	12.17 $\pm$ 1.06
TOLAR	2008	2	1013.91 $\pm$ 90.20	12.95 $\pm$ 0.16
PRESTIGE	2008	2	1121.75 $\pm$ 74.95	10.79 $\pm$ 0.04
JERSEY	2008	2	1136.34 $\pm$ 31.35	12.00 $\pm$ 0.32

Vysvětlivky / Notes: SD – Směrodatná odchylka / Standard deviation

Obr. 1 Průměrný obsah volné kyseliny ferulové (mg.kg^{-1}) v obilkách odrůd (za roky 2007 a 2008) / Fig. 1 Average content of free ferulic acid (mg.kg^{-1}) in caryopses of varieties (2007 and 2008)

Pozn.: Průměrné obsahy označené odlišnými písmeny jsou statisticky rozdílné při $P=0.05$. Úsečky = průměr $\pm$ směrodatná odchylka (SD) / Notes: Average contents denoted with different letters differ statistically significantly at $P = 0.05$. Abscissas = means $\pm$ standard deviations (SD).

Obr. 2 Průměrný obsah celkové kyseliny ferulové (za roky 2007 a 2008) v obilkách odrůd (mg.kg^{-1}) / Fig. 2 Average content of total ferulic acid (mg.kg^{-1}) in caryopses of varieties (2007 and 2008 years)

Pozn.: Průměrné obsahy označené odlišnými písmeny jsou statisticky rozdílné při $P=0.05$. Úsečky = průměr $\pm$ směrodatná odchylka (SD) / Notes: Average contents denoted with different letters differ statistically significantly at $P = 0.05$. Abscissas = means $\pm$ standard deviations (SD).

Sebastian, Malz, Prestige a Amulet. V roce 2007 obsahovaly tyto vyjmenované odrůdy statisticky významně vyšší obsah volné ferulové kyseliny (oproti roku 2008): Sebastian $18,78 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($12,59 \text{ mg.kg}^{-1}$), Malz $16,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($9,55 \text{ mg.kg}^{-1}$), Prestige $13,51 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($10,79 \text{ mg.kg}^{-1}$) a odrůda Amulet $13,26 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($9,72 \text{ mg.kg}^{-1}$). Lze předpokládat, dle výše obsahu volné ferulové kyseliny, že těmto vyjmenovaným odrůdám lépe vyhovovaly podmínky roku 2007 (tab. 1), s vyšší teplotou i vyššími srážkami ve vegetačním období. Obdobný vliv podmínek prostředí na obsah ferulové kyseliny a dalších fytonutrientů uvádí také Ehrenbergerová et al., 2008; Du et al., 2009 a Mikyška et al., 2010. Odrůda Sebastian pak vzhledem k vysoké hodnotě v roce 2007 měla v průměru obou let oproti všem ostatním odrůdám obsah volné ferulové kyseliny statisticky významně vyšší (obr. 1). Odrůda Malz naopak v roce 2008 vykázala statisticky významně nižší obsah volné ferulové kyseliny ($9,55 \text{ mg.kg}^{-1}$) oproti odrůdám Tolar a Sebastian ve vzorcích v obou letech (obr. 3). Od odrůd Jersey ($12,00 \text{ mg.kg}^{-1}$), Prestige ($10,79 \text{ mg.kg}^{-1}$), AF Lucius ($9,78 \text{ mg.kg}^{-1}$), Amulet ($9,72 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Bojos ($9,70 \text{ mg.kg}^{-1}$) se však v roce 2008 obsahem volné ferulové kyseliny významně nelišila a tvořila s nimi z hlediska statistického homogenní skupinu. V roce 2007 však měl vzorek odrůdy Malz druhý nejvyšší obsah volné ferulové kyseliny ($16,18 \text{ mg.kg}^{-1}$), nejvyšší hodnotu měla odrůda Sebastian, což lze přikládat vlivu významné interakce odrůd s roky jejich pěstování.

Nejvyšší průměrný obsah celkové ferulové kyseliny (za oba roky) byl stanoven u odrůdy Jersey ($984,10 \text{ mg.kg}^{-1}$) (obr. 2). Tato odrůda se spolu s odrůdou Tolar ($973,02 \text{ mg.kg}^{-1}$), Prestige ($921,20 \text{ mg.kg}^{-1}$), Bojos ($913,41 \text{ mg.kg}^{-1}$) a Sebastian ($898,30 \text{ mg.kg}^{-1}$) od sebe vzájemně v obsahu celkové ferulové kyseliny statisticky významně nelišily. Odrůdy Prestige, Tolar, Jersey a Sebastian dosáhly nejvyšších hodnot obsahu celkové ferulové kyseliny v letech 2007 a 2008 také ve vzorcích z lokalit Krásné Údolí a Věrovany (ČR), (Mikyška et al., 2010). Zupfer et al. (1998) zjistili hodnoty celkové ferulové kyseliny v 18 odrůdách ječmene v rozmezí $365\text{--}605 \text{ mg.kg}^{-1}$, což jsou poněkud nižší hodnoty oproti hodnotám nalezeným v našem souboru odrůd. Avšak tento soubor odrůd nebyl shodný s odrůdami v souboru citovaných autorů, zřejmě se jednalo o geneticky odlišné materiály. Podobně také Hernanz et al. (2001) našli nižší hodnoty celkové ferulové kyseliny v souboru 11 odrůd mezi $359\text{--}624 \text{ mg.kg}^{-1}$, což dokládá odrůdovou rozdílnost. Autoři stanovili rovněž podíl vlivu odrůd na obsah ferulové kyseliny, což můžeme našimi výsledky potvrdit. Hernanz et al. (2001) uvádějí ve zbytcích zrna po technologickém procesu vaření piva zvýšený obsah ferulové kyseliny až 5x ($1860\text{--}1948 \text{ mg.kg}^{-1}$) a 2–5x více dehydridimerů ferulové kyseliny než v nezpracovaných zrnech. Běláková (2008) stanovila v osmi odrůdách ječmene jarního (provenience Krásné Údolí a Věrovany, ČR) obsah celkové ferulové kyseliny v rozmezí $650\text{--}950 \text{ mg.kg}^{-1}$. Tyto hodnoty odpovídají hodnotám stanoveným v naší práci, přestože soubor odrůd nebyl identický, ale odrůdy byly pěstovány v klimaticky

est values of ferulic acid content in 2007 and 2008 in the samples from the localities Krásné Údolí and Věrovany (CR), (Mikyška et al., 2010). Zupfer et al. (1989) determined the values of total ferulic acid in 18 barley varieties in the range of $365\text{--}605 \text{ mg.kg}^{-1}$, these values are slightly lower compared to those found in our set of varieties. Similarly also Hernanz et al. (2001) found lower values of total ferulic acid in the set of 11 varieties, in the range of $359\text{--}624 \text{ mg.kg}^{-1}$, it confirms a varietal difference. Běláková (2008) determined ferulic acid content in the range of $650\text{--}950 \text{ mg.kg}^{-1}$ in eight spring barley varieties (provenance of Krásné Údolí and Věrovany, CR). These values correspond to the values determined in this study. Van-beneden et al. (2008) found content of total ferulic acid in nine spring barley malting varieties in the range of $481\text{--}653 \mu\text{g}^{-1}$, while Andersson et al. (2008) found in ten spring barley varieties from different provenance only $149\text{--}413 \mu\text{g.g}^{-1}$ of total ferulic acid and the highest content of total ferulic acid was recorded in the varieties of the US provenance.

In this set, the hullless variety AF Lucius contained statistically significantly lower amount of total ferulic acid ($798,01 \text{ mg.kg}^{-1}$) versus the other varieties with the exception of the varieties Amulet ($843,25 \text{ mg.kg}^{-1}$) and Malz ($849,51 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Fig. 2). Lower ferulic acid content detected in the hullless variety AF Lucius could be due to its hulllessness. Reichert et al. (1980) when studying millet found that ferulic acid decreased by the removal of covering hulls. Holtekjølén et al. (2006) found that hulled varieties contained statistically significantly higher content of total ferulic acid compared to the hullless ones, in the range of $403\text{--}723 \text{ mg.kg}^{-1}$. The lower total ferulic acid content in AF Lucius also corresponds to lower values detected by Siebenhandl et al. (2007) in fractions of flour versus fractions of brans and awns.

The amount of total ferulic acid determined in this set is in compliance with the results of Weidner et al. (1999) who reported content of total ferulic acid ca 1000 mg.kg^{-1} in rye grains. Similar values of ferulic acid content in ripe wheat grains in the range of $535\text{--}783 \text{ mg.kg}^{-1}$ were reported by Abdel-Ael et al. (2001). While maize brans had ferulic acid values between $70\text{--}540 \text{ mg.kg}^{-1}$, barley brans contained 6401 mg.kg^{-1} of the total ferulic acid, based on Renger and Steinhart (2000). These findings also correlate with the lower values of total ferulic acid determined in the hullless variety AF Lucius in this set of varieties as well as with findings of other authors (Reichert et al., 1980). Zhou (2004) found ferulic acid content in brown rice after removal of hulls in the range of $255\text{--}362 \text{ mg.kg}^{-1}$, i.e. lower values compared to those determined by other authors (Holtekjølén et al., 2006) and by us in the hulled barley grains. Fig. 4 shows an apparent effect of the variety/year interaction on the content of total ferulic acid. However, in 2008 only the variety Bojos had ($813,16 \text{ mg.kg}^{-1}$) statistically significantly lower content of total ferulic acid than in 2007 ($1013,66 \text{ mg.kg}^{-1}$) and non-significantly lower content was also found in the variety Malz. The other varieties in the set exhibited higher content of

Obr. 3 Průměrný obsah volné kyseliny ferulové (mg.kg^{-1}) v obilkách odrůd v jednotlivých letech / Fig. 3 Average content of free ferulic acid (mg.kg^{-1}) in barley varieties grown in 2007 and 2008

Pozn.: Průměrné obsahy označené odlišnými písmeny jsou statisticky rozdílné při $P=0,05$. Úsečky = průměr $\pm$ směrodatná odchylka (SD) / Notes: Average contents denoted with different letters differ statistically significantly at $P = 0.05$. Abscissas = means $\pm$ standard deviations (SD).

Obr. 4 Průměrný obsah celkové kyseliny ferulové v obilkách odrůd v jednotlivých letech / Fig. 4 Average content of total ferulic acid (mg.kg^{-1}) in barley varieties in the individual years of growing

Pozn.: Průměrné obsahy označené odlišnými písmeny jsou statisticky rozdílné při $P=0,05$. Úsečky = průměr $\pm$ směrodatná odchylka (SD) / Notes: Average contents denoted with different letters differ statistically significantly at $P = 0.05$. Abscissas = means $\pm$ standard deviations (SD).

podobných podmínkách. Vanbeneden et al. (2008) našli v devíti sladovnických odrůdách ječmene jarního obsah celkové ferulové kyseliny v rozpětí 481–653 $\mu\text{g.g}^{-1}$, zatímco Andersson et al. (2008) zjistili v desíti odrůdách ječmene jarního, odlišné provenience, pouze 149–413 $\mu\text{g.g}^{-1}$ celkové ferulové kyseliny a nejvyšší obsah celkové ferulové kyseliny vykazovaly odrůdy z provenience USA. Bezpluchá odrůda AF Lucius obsahovala v našem souboru statisticky významně méně celkové ferulové kyseliny (798,01 mg.kg^{-1}) oproti ostatním odrůdám s výjimkou odrůdy Amulet (843,25 mg.kg^{-1}) a Malz (849,51 mg.kg^{-1}) (obr. 2). Nižší obsah celkové ferulové kyseliny, zjištěný u bezpluché odrůdy AF Lucius, by mohl být přičítán právě její bezpluchosti, neboť Reichert et al. (1980) zjistil při studiu prosa, že obsah ferulové kyseliny klesal právě po odstranění jeho obalových vrstev. Holtekjølén et al. (2006) zjišťovali obsah celkové ferulové kyseliny u pluchatých, bezpluchých odrůd a u odrůd s voskovým typem endospermu (waxy) a uvádí, že právě pluchaté odrůdy obsahovaly statisticky významně více celkové ferulové kyseliny než bezpluché (v rozmezí 403–723 mg.kg^{-1}). Toto zjištění rovněž koresponduje s nižším nálezem celkové ferulové kyseliny u bezpluché odrůdy AF Lucius v této práci. Nižší množství celkové ferulové kyseliny u posledně jmenované odrůdy odpovídá i nižším hodnotám stanoveným Siebenhandlem et al. (2007) ve frakcích mouky oproti frakcím otrub a osin.

Množství celkové ferulové kyseliny stanovené v našem souboru odpovídá výsledkům Weidnera et al. (1999), kteří uvádějí obsah v zrnech žita kolem 1000 mg.kg^{-1} . Podobné hodnoty obsahu ferulové kyseliny ve zralých zrnech pšenice 535–783 mg.kg^{-1} uvádějí Abdel-Ael et al. (2001) a 808 mg.kg^{-1} . Zatímco otruby kukuřice měly obsah celkové ferulové kyseliny mezi 70–540 mg.kg^{-1} [34], otruby ječmene obsahují podle Rengera a Steinharta (2000) 6401 mg.kg^{-1} celkové ferulové kyseliny. Nižší stanovená množství předchozích autorů korelují s nižšími hodnotami celkové ferulové kyseliny, které jsme stanovili u bezpluché odrůdy AF Lucius v našem souboru i s dalšími nálezy (Reichert et al., 1980 aj.). Na obsah ferulové kyseliny v hnědé rži po odstranění pluch poukazuje Zhou (2004) v rozmezí 255–362 mg.kg^{-1} , což jsou hodnoty nižší, než uvádějí jiní autoři (Holtekjølén et al., 2006) i než my v zrnech pluchatého ječmene.

Z obr. 4 je patrný vliv významné interakce odrůd s roky pěstování na obsah celkové ferulové kyseliny. Avšak pouze odrůda Bojos měla v roce 2008 (813,16 mg.kg^{-1}) statisticky významně nižší obsah celkové ferulové kyseliny než v roce 2007 (1013,66 mg.kg^{-1}) a nevýznamně nižší obsah i odrůda Malz. Ostatní odrůdy, což byla většina ze souboru, vykazovaly v roce 2008 obsah celkové ferulové kyseliny vyšší než v roce 2007. Významný vliv odrůd a povětrnostních podmínek za vegetace na obsah celkové ferulové kyseliny a jiných fytochemikálií uvádí i jiné práce (Mikyška et al., 2010; Ehrenbergerová et al., 2008).

total ferulic acid in 2008 than in 2007. A significant effect of varieties and weather conditions during vegetation on the total ferulic acid and other phytochemicals is also confirmed by results of other studies (Mikyška et al., 2010; Ehrenbergerová et al., 2008).

4 CONCLUSIONS

The varietal differences in free ferulic content were determined. On the average of 2007 and 2008 the variety Sebastian exhibited statistically significantly higher content of free ferulic acid compared to the other varieties (15.68 mg.kg^{-1}) and the varieties Jersey (984.10 mg.kg^{-1}) and Tolar (973.02 mg.kg^{-1}) had higher total ferulic acid than most of the varieties.

Years of growing also significantly affected free and total ferulic acid contents. In 2008 total ferulic acid content on average of varieties was statistically significantly higher (972.98 mg.kg^{-1}) compared to 2007 (822.21 mg.kg^{-1}). Differences in the ferulic acid contents could be due to different weather conditions during the vegetation period of the individual years and interactions between the varieties and years of growing.

Due to higher levels of total ferulic acid in grains determined in the varieties Tolar and Jersey, these varieties can be recommended for obtaining ferulic acid.

Acknowledgements

The study was supported by the National Agency for Agricultural Research, project Q191B095 and Q111B044.

■ 4 ZÁVĚR

Obsah volné a celkové ferulové kyseliny byl statisticky významně ovlivňován odrůdami, povětrnostními podmínkami a také interakcemi faktorů.

Byly stanoveny odrůdové rozdíly v obsahu volné ferulové kyseliny. V průměru roků 2007 a 2008 vykazovala statisticky významně vyšší obsah volné ferulové kyseliny oproti ostatním odrůdám odrůda Sebastian (15,68 mg.kg⁻¹). Obsah celkové kyseliny ferulové oproti většině ostatních odrůd měly odrůdy Jersey (984,10 mg.kg⁻¹) a Tolar (973,02 mg.kg⁻¹).

Roky pěstování se rovněž významně podílely na obsahu volné i celkové ferulové kyseliny, přičemž v roce 2008 byl obsah celkové ferulové kyseliny v průměru odrůd statisticky významně vyšší (972,98 mg.kg⁻¹) oproti roku 2007 (822,21 mg.kg⁻¹). Obsah volné ferulové kyseliny však byl významně vyšší v průměru odrůd v roce 2007 (14,06 mg.kg⁻¹) oproti roku 2008. Rozdíly v obsahu sledovaných ferulových kyselin mohly být způsobeny rozdílnými povětrnostními podmínkami během vegetačních období jednotlivých roků a interakcí odrůd a roků pěstování.

Vzhledem k vyšším nálezům celkové ferulové kyseliny v zrnech odrůd Tolar a Jersey bychom mohli tyto odrůdy doporučit k získávání ferulové kyseliny, například enzymatickou cestou.

Poděkování

Tento výzkum byl podporován projektem NAZV č. QI91B095 a QI111B044.

Literatura / References

- Abdel-Aal, E.S.M., Hucl, P., Sosulski, F.W., Graf, R., Gillott, C., Pietrak, L., 2001: Screening spring wheat for midge resistance in relation to ferulic acid content. *J Agric Food Chem* **49**:3559–3556.
- Andersson, A.M., Lampi, A.M., Nyström, L., Piironen, V., Li, L., Ward, J.L., Gebruers, K., Courtin, C.M., Delcour, J.A., Boros, D., Fraš, A., Dynkowska, W., Rakszegi, M., Bedő, Z., Shewry, P.R., Aman, P., 2008: Phytochemical and Dietary fiber Components in barley varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. *J Agric Food Chem* **56**:9767–9776.
- Běláková, S., 2008: Monitoring of ferulic acid content during malt production. *Chem Listy* **102**:595–596.
- Beta, T., Naing, S., K., Nam, S., Mpofu, A., Therrien, M., 2007: Antioxidant activity in relationship to phenolic content of diverse food barley genotypes. Symposium on Antioxidant Measurement and Applications held at the 229th ACS National Meeting **956**:242–254.
- Du, L., Yu, P., Rosnagel, B.G., Christensen, D.A., McKinnon, J.J., 2009: Physicochemical characteristics, hydroxycinnamic acids (ferulic acid, p-coumaric acid) and their ratio, and in situ biodegradability: Comparison of genotypic differences among six barley varieties. *J Agric Food Chem* **57**:4777–4783.
- Dvorakova, M., Guido, L.F., Dostalek, P., Skulilova, Z., Moreira, M.M., Barros, A., 2008: Antioxidant properties of free, soluble ester and insoluble-bound phenolic compounds in different barley varieties and corresponding malts. *J Inst Brew* **114**:27–33.
- Ehrenbergerová, J., Březinová Belcredi, N., Psota, V., Hrstková, P., Cerkal, R., Newman, W., 2008: Changes Caused by Genotype and Environmental Conditions in Beta-Glucan Content of Spring Barley for Dietetically Beneficial Human Nutrition. *Plant foods Hum Nutr* **63**:111–117.
- Figuroa-Espinoza, M.C., Morel, M.H., Surget, A., Asther, M., Moukha, S., Sigoillot, J.C., Rouau, X., 1999: Attempt to Cross-link feruloylated arabinoxylans and proteins with a fungal laccase. *Food Hydrocolloids* **13**:65–71.
- Friedman, M., Jurgens, H.S., 2000: Effect of pH on the stability of plant phenolic compounds. *J Agric Food Chem* **48**:2101–2110.
- Hermann, H., 1992: Contents of principle plant phenols in fruits. *Flu-ess Obst* **59**:66–70.
- Hernanz, D., Nunez, V., Sancho, A.I., Faulds, C.B., Williamson, G., Bartolome, B., Gomez-Cordoves, C., 2001: Hydrocinnamic acids and ferulic acid dehydromers in barley and processed barley. *J Agric Food Chem* **49**:4884–4888.
- Holtekjølén, A.K., Kinitz, C., Knutsen, S.H., 2006: Flavanol and bound phenolic acid contents in different barley varieties. *J Agric Food Chem* **54**:2253–2260.
- Humberstone, F.J., Briggs, D.E., 2000: Extraction and assay of ferulic acid esterase from malted barley. *J Inst Brew* **106**:21–29.
- Izydorczyk, M.S., Dexter, J.E., 2008: Barley beta-glucans and arabinoxylans: Molecular structure, physicochemical properties and uses in food products: a review. *Food Res Int* **41**:850–868.
- Johnsson, P., Peerlkamp, N., Kamal-Eldin, A., Andersson, R.E., Andersson, R., Lundgren, L.N., Åman, P., 2002: Polymeric fractions containing phenol glucosides in flaxseed. *Food Chem* **76**:207–212.
- Lachman, J., Hamouz, K., Orsák, M., 2005: Červeně a modře zbarvené brambory – významný zdroj antioxidantů v lidské výživě. *Chem Listy* **99**:474–482.
- Madhujith, T., Shahidi, F., 2008: Antioxidant and antiproliferative potential of pearled barley (*Hordeum vulgare*). *Pharm Biol* **46**:88–95.
- McKee, L.H., Latner, T.A., 2000: Underutilized sources of dietary fibre: a review. *Plant Foods Hum Nutr* **55**:285–304.
- Mikyška, A., Prokeš, J., Běláková, S., Škach, J., Hašková, D., 2010: The influence of barley origin and malting technology on ferulic acid content in barley and malt. *Kvasny prum* **56**:145–151.
- Norton, R.A., 1995: Quantification of steryl ferulate and p-coumarate esters from corn and rice. *Lipids* **30**:269–274.
- Ou, S., Kwok, K.C., 2004: Review ferulic acid: pharmaceutical functions preparation and applications in foods. *J Sci Food Agric* **84**:1261–1269.
- Pussaynawin, V., Wetzel, D., 1987: High-performance liquid chromatographic determination of ferulic acid in wheat milling fractions as a measure of bran contamination. *J Chromatogr.* **391**:243–255.
- Reichert, R.D., Youngs, C.G., Christensen, D.A., 1980: Polyphenols in *Penisetum millet*, in Polyphenols in cereals and legumes. Hul- se, JH, Ed, International Development Research Centre, Ottawa, Canada 50–60.
- Renger, A., Steinhart, H., 2000: Ferulic acid dehydromers as structural elements in cereal dietary fibre. *Eur Food Res Technol* **211**:422–428.
- Shahidi, F., Naczki, M., 2004: Phenolics in food and Nutraceuticals. CRC Press, London 560 p.
- Saulnier, L., Crépeau, M.J., Lahaye, M., Thibault, J.F., Garcia-Cone- sa, M.T., Kroon, A.P., Williamson, G., 1999: Isolation and structural determination of two 5,5'-diferuloyl oligosaccharides indicate that maize heteroxylans are covalently cross-linked by oxidatively coupled ferulates. *Carbohydr Res* **5**:82–92.
- Siebenhandl, S., Grausgruber, H., Pellegrini, N., Del Rio, D., Foglia- no, V., Pernice, R., Berghofer, E., 2007: Phytochemical profile of main antioxidants in different fractions of purple and blue wheat, and black barley. *J Agric Food Chem* **55**:8541–8547.
- Sohn, Y.T., Oh, J.H., 2003: Characterization of physicochemical properties of ferulic acid. *Arch Pharm Res* **26**:1002–1008.
- Szwajgier, D., Pielecki, J., Targoński, Z., 2005: The Release of ferulic acid and feruloylated oligosaccharides during wort and beer production. *J Inst Brew* **111**:372–379.
- Velíšek, J., Cejpek, K., 2008: Biosynthesis of food components. 1. vyd. Osis Tábor, 512 p.
- Tod, S., Kumura, M., Ohnishi, M., 1991: Effects of phenolcarboxylic acids on superoxide anion and lipid peroxidation induced by super- oxide anion. *Planta Medica* **57**:8–9.
- Vanbeneden, N., Gils, F., Delvaux, F., Delvaux, F.R., 2008: Formation of 4-vinyl and 4-ethyl derivatives from Hydroxycinnamic Acids: Occur- ence of Volatile Phenolic Flavour compounds in Beer and Distribu- tion of Pad-activity Among Brewing Yeasts. *Food chemistry* **107**:221–230.
- Weidner, S., Amarowicz, R., Karamac, M., Dabrowski, G., 1999: Phenolic acids of caryopses of two cultivars of wheat, rye and triti- cale that display different resistance to preharvest sprouting. *Eur Food Res Technol* **210**:109–113.
- Zhou, Z., 2004: The distribution of phenolic acid in rice. *Food Che- mistry* **87**:401–406.
- Zupfer, J.M., Churchill, K.E., Rasmusson, D.C., Fulcher, R., 1998: Variation in ferulic acid concentration among diverse barley culti- vars measured by HPLC and microspectrophotometry. *J Agric Food Chem* **46**:1350–1354.