

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wpływ procesów przetwarzania ziarniaków gryki na właściwości przeciwutleniające

ELWIRA WOROBIJ, GABRIEL KOLEŃSKI

**SZKOŁA GŁÓWNA GOSPODARSTWA WIEJSKIEGO W WARSZAWIE, WYDZIAŁ NAUK
O ŻYWNOŚCI, KATEDRA BIOTECHNOLOGII, MIKROBIOLOGII I OCENY JAKOŚCI ŻYWNOŚCI,
ZAKŁAD OCENY JAKOŚCI ŻYWNOŚCI**

Słowa kluczowe: gryka, prażenie, gotowanie, polifenole, aktywność przeciwutleniająca

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ wybranych procesów tj. prażenia i gotowania na aktywność przeciwutleniającą ziaren gryki. Oznaczono zawartość polifenoli i fitynianów, zdolność do chelatowania jonów żelaza(II), a także aktywność przeciwrodnikową wobec kationorodników ABTS^{•+} i aktywność antyoksydacyjną wobec nadtlenków w emulsji kwasu linolowego ekstraktów ziaren, płatków, kaszy nieprażonej i prażonej (surowej i gotowanej).

Wykazano, że ziarna i produkty z gryki charakteryzują się wysoką zawartością polifenoli. Procesy prażenia i gotowania obniżyły zawartość polifenoli w produktach z gryki oraz pogorszyły ich właściwości antyoksydacyjne, z wyjątkiem zdolności do chelatowania.

Effect of processing on antioxidant activity of buckwheat grains

Keywords: buckwheat, roasting, cooking, polyphenols, antioxidant activity

ABSTRACT

In the thesis the effect of chosen treatment on buckwheat grains' antioxidant activity was investigated. Total phenolic and phytate content, iron chelating ability, as well as antiradical activity against ABTS^{•+} radicals, and antioxidant activity against peroxides in linoleic acid emulsion were tested in extracts of buckwheat grains, flakes, unroasted and roasted groats (raw and cooked).

It was shown that in grains the content of polyphenols is high and surpasses the values available in literature for wheat and amaranthus. Roasting and cooking decreased both the amount of polyphenols and the activity of investigated products, except chelating.

1. WPROWADZENIE

Gryka może być uprawiana w warunkach nietolerowanych przez inne zboża, gdyż jej wymagania pod względem środowiskowym nie są wysokie, a także w sposób ekologiczny z zastosowaniem praktyki rolniczej przyjaznej dla środowiska (jest uznawana za jedną z najważniejszych upraw alternatywnych). Do najpopularniejszych gatunków gryki uprawianych na świecie należą: *Fagopyrum esculentum* Moench nazywana gryką zwyczajną (m.in. w Chinach, Japonii, Ameryce Północnej oraz w Polsce w rejonach Janowa Lubelskiego) oraz *Fagopyrum tartaricum* czyli tzw. tartarka (uprawiana m.in. w południowych rejonach Chin, Bhutanie, Himalajach) [1-3].

Ziarna gryki cechuje wysoka wartość energetyczna (przewyższająca inne zboża) oraz zapewniająca właściwości prozdrowotne skład chemiczny – szczególnie interesujący wydaje się fakt, że gryka pozbawiona jest glutenu, dzięki czemu produkty z niej otrzymywane mogą być spożywane przez ludzi cierpiących na celiakię. Roślina ta jest również cennym źródłem związków bioaktywnych, zwłaszcza substancji o działaniu przeciwutleniającym, takich jak polifenole. Dodatkową zaletą jest coraz bogatszy asortyment produktów gryczanych dostępnych w handlu (kasze, płatków, mąki), czy też występowanie jej jako składników bardziej złożonych produktów. Dlatego też celem pracy było określenie wpływu procesów przetwarzania na właściwości przeciwutleniające ziaren gryki.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Do badań wykorzystano nieobłuszczone ziarno gryki i mąkę gryczaną oraz pochodzące od tego samego producenta produkty gryczane: płatki gryczane, kaszę gryczaną prażoną i nieprażoną. Kasze prażona i nieprażona były dodatkowo gotowane przez ok. 12 minut, po czym odlewano wodę. Kasze suszono w suszarce przez 18 godzin w temperaturze 40°C. Mąkę gryczaną otrzymano poprzez zmielenie (młynek laboratoryjny IKA M20) obłuszczonych ziaren gryki i przesianie przez sito o średnicy oczek 0,125 mm. Pozostałe produkty przed badaniami także mielono i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,250 mm.

Do oznaczenia zawartości polifenoli ogółem po ekstrakcji próbek 80% acetonem wykorzystano metodę z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a, w której pomiary spektrofotometryczne prowadzono

przy długości fali 700 nm [4]. Wynik wyrażano w ekwiwalencie kwasu galusowego (mg/g s.m. produktu). Zawartość fosforu fitynowego oznaczano zmodyfikowaną metodą Thiese'a [5] z zastosowaniem odczynnika WADE (0,027% FeCl₂, 0,254% kwas sulfosalicylowy) i pomiarów spektrofotometrycznych przy długości fali 510 nm, a wynik wyrażano w przeliczeniu na kwas fitynowy. Zdolność ekstraktów próbek w 70% acetonie do chelatowania jonów żelaza(II) [$\mu\text{mol Fe(II)}/\text{g s.m.}$] oznaczano metodą z ferrozyną [6]. Do badania aktywności przeciwutleniającej zastosowano spektrofotometryczny pomiar zmian absorbancji kationorodników ABTS^{•+} przy długości fali 734 nm [7] oraz nadtlenuków wytwarzanych w reakcji utleniania emulsji kwasu linolowego (metoda z tiocyjanianem amonu) przy długości fali 480 nm [8] po dodaniu ekstraktów badanych próbek. Uzyskane wyniki aktywności przeciwrodnikowej przeliczono na aktywność wyrażoną jako mg Trolox/g s.m.

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

Zawartość polifenoli w produktach z gryki, zaliczanych do najważniejszych przeciwutleniaczy roślinnych, przedstawiono w Tabeli 1. Największą zawartością polifenoli charakteryzowały się mąka gryczana (14,67 mg/g s.m.) i kasza nieprażona (11,2 mg/g s.m.).

Tabela 1 Zawartość polifenoli oraz kwasu fitynowego w ziarnach i produktach z gryki

Table 1 The content of polyphenols and phytic acid in grains and buckwheat products

Produkt	Zawartość polifenoli ogółem [mg/g s.m.]	Zawartość fosforu fitynowego [mg/g s.m.]
Ziarna	4,58 ± 0,03	14,11 ± 0,03
Mąka	14,67 ± 0,05	8,40 ± 0,35
Płatki	3,32 ± 0,03	6,56 ± 0,07
Kasza nieprażona	11,20 ± 0,04	9,59 ± 0,22
Kasza prażona	4,48 ± 0,03	18,18 ± 0,88
Kasza nieprażona gotowana	5,21 ± 0,03	16,18 ± 0,13
Kasza prażona gotowana	3,26 ± 0,02	10,61 ± 0,20

Wysoki wynik oznaczenia uzyskany w mące otrzymanej z ziaren obłuszczonych może być związany z usunięciem pewnych frakcji zewnętrznych.

Zwiększoną zawartość tych antyoksydantów, z powodu zmniejszenia udziału celulozy, hemicelulozy i ligninu usuwanych wraz z łuskami w czasie procesu obtuszczenia ziaren gryki, wykazali Holasova i wsp. [9]. Wysoka zawartość związków polifenolowych w mące wynika także z zastosowanej obróbki mechanicznej, dzięki której produkt ten jest otrzymywany. Największy stopień rozdrobnienia w przypadku tego produktu sprawia, że związki bioaktywne i składniki odżywcze są bardziej dostępne [10].

Wartość otrzymana w pracy dla mąki (ok. 14,7 mg/g s.m.) zgodna jest z doniesieniami literaturowymi. Inglett i in. [11] badali zawartość polifenoli w mąkach z kilku gatunków gryki metodą z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a i wykazali po ekstrakcji 50% roztworem etanolu obecność związków fenolowych w przedziale 2-15 mg/g s.m. W pracy wykazano również wpływ temperatury na zawartość polifenoli w produktach otrzymywanych z gryki. Ilość polifenoli znajdujących się w kaszy prażonej była 2,5-krotnie niższa niż w przypadku kaszy niepoddanej temu procesowi. Zhang i in. [12] oraz Sensoy i in. [13] również wykazali termolabilność polifenoli w gryce, lecz stwierdzony przez autorów wpływ prażenia na spadek zawartości tych związków był znacznie słabszy niż zaobserwowany w pracy i wynosił jedynie 8-15% w zależności od zastosowanych warunków procesu.

Proces gotowania również spowodował zmniejszenie oznaczanej ilości związków polifenolowych. Zawartość polifenoli ogółem po ugotowaniu kaszy gryczanej nieprażonej i prażonej była mniejsza od odpowiadających im wartości zmierzonych w kaszy przed ugotowaniem, odpowiednio o ok. 53% oraz ok. 27%. Jest to spowodowane przede wszystkim przechodzeniem rozpuszczalnych w wodzie polifenoli do roztworu w czasie gotowania, gdy produkt ma styczność z wodą w wysokiej temperaturze [14].

W pracy oznaczono również zawartość w badanych produktach z gryki innych związków charakteryzujących się działaniem przeciwutleniającym – fitynianów. Uzyskane wyniki (w przeliczeniu na kwas fitynowy) przedstawiono w Tabeli 1. Wartości otrzymane w pracy dla ziaren (14,1 mg/g s.m.) i mąki (8,4 mg/g s.m.) sugerują, że duża ilość tych związków znajduje się w warstwie aleuronowej, tak jak w typowych zbożach, w przeciwieństwie do innego pseudozboża – komosy ryżowej [15]. Heksafosforan inozytoli należy do substancji

o wysokiej termostabilności, którą zawdzięcza trwałości występujących w nim wiązań estrowych [16]. Odporność na działanie wysokiej temperatury potwierdzają wyniki przeprowadzonego w pracy oznaczenia zawartości kwasu fitynowego w badanych produktach. Proces prażenia nie spowodował zmniejszenia ilości fitynianów znajdujących się w kaszy gryczanej, przeciwnie – kasza prażona cechowała się wyższą zawartością kwasu fitynowego w stosunku do kaszy nieprażonej i był to najwyższy wynik spośród wszystkich próbek (18,2 mg/g s.m.). Podczas tego procesu mogło nastąpić rozerwanie połączeń kwasu fitynowego z innymi związkami np. białkami, co zwiększyło jego dostępność. Wpływ gotowania na zawartość fitynianów w kaszy gryczanej zależał od rodzaju kaszy poddanej działaniu tego procesu. Zawartość kwasu fitynowego w kaszy nieprażonej po ugotowaniu zwiększyła się o ok. 69%, natomiast w przypadku kaszy prażonej ilość fitynianów zmalała o ok. 42%. Przyczyną tych różnic może być wpływ procesu prażenia na składniki kaszy gryczanej inne niż kwas fitynowy oraz występująca w czasie gotowania ekstrakcja poszczególnych związków do wody. W kaszy gryczanej poddanej prażeniu następują przemiany niektórych związków, m.in. polimeryzacja białka, co może ograniczać ich ekstrakcję. Wówczas w czasie gotowania do wody przechodzi heksafosforan inozytoli, który ponadto prawdopodobnie został częściowo uwolniony z kompleksów z białkami, co powoduje zmniejszenie jego zawartości w ugotowanej kaszy. Ze względu na brak wcześniejszej obróbki termicznej – prażenia i wobec braku przemian w związku z tym innymi składnikami, podczas gotowania kaszy nieprażonej do wody przechodzą także w znacznej ilości m.in. białka rozpuszczalne. Prawdopodobnie dzięki temu nie obserwuje się zmniejszenia ilości soli heksafosforanu inozytoli w kaszy gryczanej nieprażonej po ugotowaniu. Najniższy wynik w omawianym oznaczeniu otrzymano w przypadku płatków gryki (6,6 mg/g s.m.), co najprawdopodobniej związane jest z wpływem procesu wytwarzania tego produktu (obróbki hydrotermicznej). W pracy zbadano aktywność przeciwrodnikową ekstraktów wybranych produktów z gryki wobec kationorodników ABTS^{•+}, którą wyrażono w równoważnikach Troloxu (Tab. 2). Sporządzono dwa rodzaje ekstraktów – w pierwszym przypadku ekstraktem był 70% roztwór acetonu, w drugim bufor fosforanowy PBS – w celu oznaczenia

Tabela 2 Właściwości przeciwutleniające ekstraktów z ziaren gryki i produktów gryczanych
Table 2 The antioxidant properties of extracts grains and buckwheat products

Produkt	Aktywność przeciwrodnikowa [µg Trolox/g s.m.]		Aktywność przeciwutleniająca [%]	Zdolność do chelatowania [µmol Fe(II)/g s.m]
	ekstrakt acetonowy	ekstrakt w buforze PBS		
Ziarna	21,4 ± 0,1	19,6 ± 0,1	69,3 ± 0,3	0,29 ± 0,01
Mąka	39,0 ± 0,1	15,2 ± 0,1	100 ± 0,1	0,24 ± 0,01
Płatki	12,1 ± 0,1	13,6 ± 0,1	18,8 ± 0,1	0,28 ± 0,01
Kasza nieprażona	39,0 ± 0,1	19,8 ± 0,1	98,5 ± 0,1	0,18 ± 0,01
Kasza prażona	18,2 ± 0,1	19,0 ± 0,1	53,3 ± 0,1	0,30 ± 0,01
Kasza nieprażona gotowana	25,9 ± 0,1	13,3 ± 0,1	95,2 ± 0,1	0,29 ± 0,01
Kasza prażona gotowana	12,3 ± 0,1	8,2 ± 0,1	46,6 ± 0,1	0,27 ± 0,01

zdolności do dezaktywacji kationorodników ABTS^{•+} składników o różnej rozpuszczalności.

Wyższą aktywność przeciwrodnikową najczęściej wykazywały ekstrakty acetonowe (poza płatkami i kaszą prażoną). Oba wymienione produkty (a także ziarna gryki) cechuje również najmniejsza w tym oznaczeniu różnica między aktywnością przeciwrodnikową ekstraktów otrzymanych za pomocą poszczególnych rozpuszczalników, odpowiednio o ok. 12% i 4%. Różnica aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów uzyskanych przy użyciu 70% roztworu acetonu i buforu PBS dla pozostałych badanych produktów mieści się w przedziale 33-61%. Spośród substancji obecnych w analizowanych produktach, w 70% roztworze acetonu doskonale rozpuszczają się przede wszystkim polifenole, które odpowiadają za właściwości przeciwutleniające gryki, co potwierdzają doniesienia literaturowe [2, 11].

W przypadku ekstraktów otrzymanych za pomocą 70% acetonu, najwyższa aktywność przeciwrodnikowa wobec kationorodników ABTS^{•+} charakteryzowała kaszę nieprażoną i mąkę (39 µmol Troloxu/g s.m.), natomiast ekstrakty o najslabszych właściwościach przeciwutleniających uzyskano z kaszy prażonej ugotowanej i płatków (aktywność na poziomie nieco ponad 12 µmol Troloxu/g s.m.). Związane jest to z zawartością polifenoli w tych produktach, co potwierdza wysoka wartość współczynnika korelacji (0,93) między zawartością polifenoli a zdolnością do inaktywacji kationorodników ABTS^{•+}. W pracy wykazano wpływ procesu rozdrabniania i obfuszczania na właściwości antyoksydacyjne badanych produktów. Aktywność przeciwrodnikowa mąki gryczanej

była prawie dwukrotnie wyższa od oznaczonej dla ziaren gryki, mimo że badano mąkę uzyskaną poprzez zmielenie ziaren obfuszczonych, a analizowane ziarna były nieobfuszczone.

Zaobserwowano istotne zmniejszenie aktywności przeciwutleniającej kaszy gryczanej spowodowane przeprowadzonymi procesami termicznymi. W wyniku prażenia kaszy gryczanej właściwości antyoksydacyjne ekstraktów acetonowych obniżyły się ponad dwukrotnie. Aktywność przeciwrodnikowa badanych w pracy kasz, zarówno prażonej, jak i nieprażonej, uległa również znacznemu osłabieniu pod wpływem gotowania. Jest to efekt dwóch jednocześnie zachodzących procesów – termicznej degradacji polifenoli związanej z oddziaływaniem wysokiej temperatury oraz ekstrakcji tych substancji do wody. Stwierdzone zależności zgodne są z wnioskami badaczy zajmujących się wpływem obróbki termicznej na aktywność przeciwrodnikową gryki. Stempińska i in. [17] wykazali obniżenie aktywności przeciwutleniającej ziarniaków gryki spowodowane przez poddanie ich procesowi prażenia. Autorzy zaobserwowali spadek zdolności do dezaktywacji kationorodników ABTS^{•+} z 20,22 µmol Troloxu/g s.m. dla ziaren przed obróbką termiczną (co zgodne jest z wartościami uzyskanymi w pracy) do 18,02 µmol Troloxu/g s.m. po prażeniu.

W surowcach pochodzenia roślinnego działanie przeciwutleniające w znacznym stopniu zależy także od zawartości przeciwutleniaczy aminowych (w tym peptydów i białek rozpuszczalnych) oraz wpływających na ich aktywność grup tiolowych [14], które występują w ekstraktach z produktów gryczanych otrzymywanych za pomocą

buforu PBS. Ziarniaki gryki są cennym źródłem białka o wysokiej wartości odżywczej [17]. Najwyższe wartości (19,6-19,8 μmol Troloxu/g s.m.) aktywności przeciwrodnikowej wobec ABTS^{•+} ekstraktów w buforze PBS uzyskano w przypadku ziaren i kaszy nieprażonej. W pracy wykazano wpływ gotowania na aktywność przeciwrodnikową ekstraktów uzyskanych za pomocą buforu PBS. Zastosowana obróbka termiczna przyczyniła się do obniżenia zdolności kaszy gryczanej do dezaktywacji kationorodników ABTS^{•+}, bez względu na to czy była ona wcześniej prażona czy nie, odpowiednio o 57% i 33%. Osłabienie tych zdolności może być związane z wpływem procesów termicznych na zawartość białka rozpuszczalnego i grup tiolowych w poszczególnych produktach, na co wskazują doniesienia literaturowe. Worobiej i in. [14] w swoich badaniach wykazali, że niższą zawartością białek ogółem, białek rozpuszczalnych i grup -SH charakteryzują się produkty gotowane. Badacze uzasadnili to prawdopodobieństwem ekstrakcji związków azotowych do wody w czasie gotowania, a także utlenianiem grup tiolowych lub ich reakcjami z innymi składnikami żywności w trakcie obróbki termicznej.

Aktywność przeciwutleniającą acetonowych ekstraktów wybranych produktów z gryki wobec nadtlenczków w emulsji kwasu linolowego, wyrażoną w %, przedstawiono w Tabeli 2. Najwyższą zdolność do hamowania reakcji powstawania nadtlenczków w emulsji kwasu linolowego wykazała mąka gryczana – ok. 100%. Wynik ten świadczy o znaczącym wpływie procesów rozdrabniania i obłuszczenia na właściwości antyoksydacyjne wykazywane w tym oznaczeniu. Zdolność do inhibicji powstawania nadtlenczków po zmieleniu ziaren gryki wzrosła o ponad 30%, mimo że były to ziarna pozbawione łusek. Bardzo wysoką aktywność wykazano również w przypadku kaszy gryczanej nieprażonej i kaszy gryczanej nieprażonej ugotowanej (odpowiednio ok. 98,5% i 95,2%). Podobne zależności uzyskano w przypadku oznaczenia aktywności antyrodnikowej wobec kationorodników ABTS^{•+}.

Otrzymane wyniki są adekwatne do zawartości polifenoli w poszczególnych produktach – najwyższe wartości dla obu tych oznaczeń uzyskano dla mąki i kaszy nieprażonej badanej przed gotowaniem, a najniższe dla płatków i kaszy gryczanej prażonej ugotowanej. Wskazuje to na duży udział związków polifenolowych w inhibicji reakcji powstawania nadtlenczków, co udowadnia bardzo wy-

soki współczynnik korelacji pomiędzy wartościami wyników przeprowadzonych oznaczeń, wynoszący 0,99.

W pracy wykazany został również wpływ obróbki termicznej na aktywność przeciwutleniającą ekstraktów badanych produktów gryczanych wobec nadtlenczków w emulsji kwasu linolowego. Przeprowadzony proces prażenia kaszy gryczanej przyczynił się do obniżenia jej zdolności do inhibicji reakcji tworzenia nadtlenczków prawie o połowę, co najprawdopodobniej związane jest z termiczną degradacją związków odpowiedzialnych za te właściwości (w tym polifenoli). Jednak w przypadku gotowania, w którym oba rodzaje kaszy gryczanej również poddane zostały działaniu wysokiej temperatury, a dodatkowo możliwa była ekstrakcja składników do wody, nie zaobserwowano istotnego wpływu na właściwości przeciwutleniające. Ich pogorszenie, zarówno w przypadku kaszy nieprażonej, jak i prażonej, było nieznaczne (średnio o ok. 5%).

Holasova i in. [9] również badali aktywność przeciwutleniającą wybranych produktów z gryki (w tym ziaren) w stosunku do nadtlenczków, stosując dwa rodzaje rozpuszczalników – lipofilowy i alkoholowy. Wykazali oni w swojej pracy, że składniki lipofilowe, takie jak tokoferole czy karotenoidy nie wpływają znacząco na aktywność przeciwutleniającą ekstraktów uzyskanych z produktów z gryki. Badacze wskazali na istotną rolę związków polifenolowych, co potwierdzają wyniki uzyskane w pracy.

W pracy zbadano również zdolność wybranych produktów z gryki do chelatowania jonów żelaza(II), katalizatorów reakcji utlenienia. Ekstrakty wykorzystane do przeprowadzenia tego oznaczenia przygotowano za pomocą 70% roztworu acetonu, a wyniki wyrażono w μmol schelatowanego Fe(II)/g s.m. produktu (Tab. 2). Aktywność przeciwutleniająca większości badanych produktów jest podobna i mieści się w przedziale 0,27-0,30 μmol Fe(II)/g s.m. Wyjątek stanowią kasza gryczana nieprażona i mąka, które wykazały najniższą zdolność do chelatowania kationów metali, choć cechowały się najsilniejszymi właściwościami przeciwutleniającymi w badaniach aktywności przeciwrodnikowej wobec kationorodników ABTS^{•+} oraz w badaniach inhibicji reakcji powstawania nadtlenczków w emulsji kwasu linolowego. Zdolność kaszy gryczanej do chelatowania jonów żelaza(II) zwiększyła się w wyniku poddania tego produktu procesowi prażenia (o ok. 40%). W cza-

się prażenia, w żywności mogą powstawać nowe związki na skutek zachodzących przemian. Należą do nich reakcje Maillarda, których produkty mogą wykazywać właściwości przeciwutleniające, w tym zdolność do chelatowania jonów metali prooksydacyjnych [18]. W pracy nie wykazano jednoznacznego wpływu gotowania na chelatowanie jonów Fe(II) przez ekstrakty produktów gryczanych. Analiza statystyczna nie wykazała istnienia korelacji między zawartością polifenoli w wybranych produktach z gryki a ich zdolnością do chelatowania kationów żelaza(II). Taka korelacja została zaobserwowana w licznych badaniach, ale w matrycach innych niż produkty gryczane, m.in. przez Drużyńską i in. [19] w ekstraktach z suszonych moreli.

Karamać [20] oznaczała aktywność przeciwutleniającą znajdujących się w ziarnach gryki oraz kaszy gryczanej tanin i ich zdolność do chelatowania kationów metali, w tym jonów żelaza(II). Zawartość tanin pochodzących z ziaren gryki na poziomie 2,5 mg spowodowała związanie aż połowy (50,3%) dodanych do mieszaniny reakcyjnej jonów żelaza, ale taka sama ilość tanin wyekstrahowanych z kaszy gryczanej schelatowała jedynie 24% wprowadzonych do próbki jonów Fe(II). Zależności wykazane przez autorkę odpowiadają tendencjom występującym w pracy – ekstrakt zawierający związki fenolowe z ziaren gryki związał większą ilość jonów żelaza(II) niż substancje wyekstrahowane z nieprażonej kaszy gryczanej. Różnica między tymi dwoma produktami stwierdzona przez Karamać [20] wyniosła ok. 26%, w pracy – prawie 38%. Wyniki uzyskane przez autor-

kę wykazały zdolność tanin do chelatowania jonów żelaza(II) i wskazują na istotny wpływ zawartości tych związków na aktywność antyoksydacyjną produktów pochodzących z gryki.

4. Wnioski

1. Mąka otrzymana przez zmielenie obłuszczonego ziarna gryki oraz kasza nieprażona charakteryzowały się wyższą zawartością polifenoli niż ziarno nieobłuszczone, a w przypadku fosforu fitynowego zależność była odwrotna. Procesy termiczne zmniejszyły zawartość związków fenolowych w kaszy gryczanej, natomiast nie wpłynęły jednoznacznie na zawartość związków fitynowych w tym produkcie.

2. Produkty gryczane niepoddane intensywnej obróbce termicznej (mąka, kasza nieprażona) i ziarna gryki miały najwyższą aktywność przeciwoxidacyjną wobec kationorodników ABTS^{•+} oraz najsilniejszą zdolność do hamowania reakcji powstawania nadtlenków w emulsji kwasu linolowego. Wymienione produkty (z wyjątkiem ziaren) wykazały jednak słabszą zdolność chelatowania jonów żelaza(II).

3. Procesy mechaniczne (mielenia i obłuszczenia ziarna) przyczyniły się do zwiększenia aktywności przeciwutleniającej mąki, podobnie jak to obserwowano w przypadku zawartości związków polifenolowych.

4. Wykazano silną korelację pomiędzy zawartością polifenoli w poszczególnych produktach z gryki a ich aktywnością wobec kationorodników ABTS^{•+} oraz zdolnością do inhibicji reakcji oksydacji lipidów w emulsji kwasu linolowego.

LITERATURA

- [1] Bonafaccia G., Gambelli L., Fabjan N., Kreft I., Trace elements in flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chemistry*, 83, 2003, 1-5.
- [2] Chłopicka J., Gryka jako żywność funkcjonalna. *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna – XLI*, 3, 2008, 249-252.
- [3] Krkošková B., Mrázová Z., Prophylactic components of buckwheat. *Food Research International*, 38, 2005, 561-568.
- [4] Singleton V. L., Rossi J. A., Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 1965, 144-158.

- [5] Thies W., Determination of the phytic acid and sinapic acid esters in seeds of rapeseed and selection of genotypes with reduced concentrations of these compounds. *Fat. Sci. Technol.*, 93, 1991, 49-52.
- [6] Lai L. S., Chou S. T., Chao W. W., Studies on the antioxidative activities of Hsian – tsao (*Mesona procumbens* Hemsl) Leaf Gum. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2001, 963-986.
- [7] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C., Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26, 1999, 1231-1237.
- [8] Kuo J. M., Yeh D. B., Sunpan B., Rapid photometric assay evaluating activity in edible plant material. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1999, 3206-3209.
- [9] Holasova M., Fiedlerova V., Smrcinova H., Orsak M., Lachman J., Vavreinova S., Buckwheat – the source of antioxidant activity in functional food. *Food Research International*, 35, 2002, 207-211.
- [10] Grajek W. (red.), *Przeciwutleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007.
- [11] Inglett G. E., Chen D., Berhow M., Lee S., Antioxidant activity of commercial buckwheat flours and their free and bound phenolic compositions. *Food Chemistry*, 125, 2011, 923-929.
- [12] Zhang M., Chen H., Li J., Pei Y., Liang Y., Antioxidant properties of tartary buckwheat extracts as affected by different thermal processing methods. *LWT – Food Science and Technology*, 43, 2010, 181-185.
- [13] Sensoy I., Rosen T., Ho C. T., Karwe M. V., Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 99, 2006, 388-393.
- [14] Worobiej E., Pałyga J., Piecyk M., Charakterystyka wybranych związków odżywczych i nieodżywczych w produktach z nasion komosy ryżowej (*Chenopodium quinoa* Willd.). *Towaroznawstwo w kształtowaniu jakości i cech prozdrowotnych żywności. Zeszyty Naukowe*, 205, 2011, 176-183.
- [15] Vega-Galvez A., Miranda M., Vergara J., Uribe E., Puente L., Martinez E. A., Nutrition facts and functional potential of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.), an ancient Andean grain: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 90, 2010, 2541-2547.
- [16] Alonso R., Grant G., Dewey P., Marzo F., Nutritional assessment in vitro and in vivo of raw and extruded peas (*Pisum sativum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2000, 2286-2290.
- [17] Stempińska K., Soral-Śmietana M., Zieliński H., Michalska A., Wpływ obróbki termicznej na skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające ziarniaków gryki. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 5, 2007, 66-76.
- [18] Açar Ö. Ç., Gökmen V., Pellegrini N., Fogliano V., Direct evaluation of the total antioxidant capacity of raw and roasted pulses, nuts and seeds. *European Food Research and Technology*, 229, 2009, 961-969.
- [19] Drużyńska B., Strzecha I., Wołosiak R., Worobiej E., Zawartość wybranych związków biologicznie aktywnych w ekstraktach z suszonych moreli oraz ich właściwości przeciwutleniające. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 6, 2008, 77-87.
- [20] Karamać M., Fe(II), Cu(II) and Zn(II) chelating activity of buckwheat and buckwheat groats tannin fractions. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 3, 2007, 357-362.