

*Małgorzata Kulczak, Krzysztof Przygoński, Marian Remiszewski*

## AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNA WYBRANYCH EKSTRUDOWANYCH PRODUKTÓW ZBOŻOWYCH

Oddział Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych w Poznaniu Instytutu  
Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie  
Dyrektor Oddziału: dr inż. *M. Remiszewski*, prof. IBPRS

*Badano zawartość  $\alpha$ - tokoferolu, polifenoli i aktywność antyoksydacyjną kaszek jęczmiennych, owsianych i gryczanych oraz otrzymanych z nich ekstrudatów. Ilości  $\alpha$  - tokoferolu w kaszkach jęczmiennej i owsianej były porównywalne i wyższe niż w kaszce gryczanej. Zawartość  $\alpha$  - tokoferolu we wszystkich badanych ekstrudatach była niższa w stosunku do surowców. Najwyższą zawartość polifenoli i aktywność antyoksydacyjną wykazywały kaszka i ekstrudat gryczany.*

*Proces ekstruzji wpływał na zmniejszenie aktywności antyoksydacyjnej w ekstrudatach gryczanym i jęczmiennym, natomiast w ekstrudacie owsianym aktywność ta była zbliżona do surowca.*

Hasła kluczowe: jęczmień, owies, gryka, ekstruzja, aktywność antyoksydacyjna, polifenole,  $\alpha$  – tokoferol.

Key words: barley, oat, buckwheat,  $\alpha$  – tocopherol, polyphenols, antioxidant activity.

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wykorzystaniem do celów konsumpcyjnych zbóż takich, jak owies, jęczmień czy gryka. Zboża te poza cennymi, podstawowymi składnikami odżywczymi, stanowią źródło wielu substancji bioaktywnych, głównie błonnika pokarmowego i przeciwutleniaczy, ważnych ze względu na ich istotną rolę w profilaktyce chorób cywilizacyjnych, m.in: chorób serca i układu krążenia, otyłości, cukrzycy czy nowotworów (1 - 4).

Wśród przeciwutleniaczy w owsie, jęczmieniu i gryce znajdują się, między innymi: fenolokwasy, flawonoidy, lignany, tokoferole. W grupie tych związków szczególną aktywność przeciwutleniającą wykazują flawonoidy, występujące, przede wszystkim, w gryce: rutyna, kwercetyna, witeksyna i in. oraz w jęczmieniu – katechiny, proantocyjanidyny i flawonole (2, 3). Najważniejszą pod względem występowania grupę przeciwutleniaczy w ziarnach zbóż stanowią

kwasy fenolowe. W rodzimych zbożach występują one w dużych ilościach, zwłaszcza w owsie, życie i pszenicy (przeważnie w zewnętrznych warstwach ziarna), natomiast jęczmień i gryka nie są ich bogatym źródłem. Głównymi kwasami znalezionymi w ziarnach zbóż są kwasy hydroksycynamonowe - kwas ferulowy i *p* - kumarowy, kawowy, synapinowy) i benzoesowe – wanilinowy i syringinowy (2, 4, 5). Ponadto unikatową, występującą tylko w owsie, grupą pochodnych kwasów cynamonowych są awenantramidy - związki o silnych właściwościach antyoksydacyjnych, antyaterogennych i przeciwzapalnych oraz antyalergicznym (2, 3).

Właściwości przeciwutleniające wśród związków występujących w zbożach wykazuje też witamina E. Największą zawartością tokoferoli cechuje się ziarniak gryki, mniejszą ich ilość zawiera ziarno jęczmienia, a najmniej – ziarno owsa (3, 5, 6).

Zawartość związków antyoksydacyjnych w zbożach i produktach z nich otrzymanych zależy od wielu czynników, np. gatunku zbóż, warunków uprawy, czynników środowiskowych, sposobu i warunków przetwarzania zbóż, przy czym wpływ procesów przetwórczych, zwłaszcza obróbki termicznej na poziom tych substancji i ich właściwości antyoksydacyjne, oceniany jest różnie w poszczególnych badaniach (5, 7-11).

W ramach niniejszej pracy określono zawartość polifenoli i  $\alpha$ -tokoferolu oraz właściwości antyoksydacyjne surowców gryczanych, jęczmiennych i owsianych oraz otrzymanych z nich ekstraktów.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał badany stanowiły kaszki gryczane, jęczmienne i owsiane oraz otrzymane z nich ekstraktów. Odpowiednio rozdrobnione surowce ( $< 800\mu\text{m}$ ) nawilżano 3-6% roztworem wodnym soli kuchennej (zależnie od wilgotności wyjściowej surowca) do ok. 30% i po 2-godzinnym kondycjonowaniu poddawano procesowi ekstruzji w krajowej, prototypowej wyciśnarce dwuślimakowej (typ 2T9/4,5M) w zakresie temperatur od 70 do 175°C, przy prędkości obrotowej ślimaków ok. 20 obr·min<sup>-1</sup>. Obróbkę technologiczną prowadzono w Zakładzie Doświadczalnym Oddziału Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych IBPRS.

W kaszkach i otrzymanych z nich ekstraktach oznaczano: zawartość witaminy E (frakcji  $\alpha$ -tokoferolu) – metodą HPLC wg PN-EN 12822:2002, zawartość sumy polifenoli (w przeliczeniu na kwas galusowy) z wykorzystaniem reakcji z odczynnikami fenolowym *Folina* i *Ciocalteu* według *Singletona* i *Rossiego* (12), aktywność antyoksydacyjną (w przeliczeniu na Trolox) wobec odczynnika DPPH według *Nuutila* i współpr. (13) oraz *Chu* i współpr. (14) i wobec odczynnika ABTS według *Re* i współpr. (15).

Związki fenolowe ekstrahowano, wytrząsając 1g zmielonej na mąkę próby z 10 ml 70% (v/v) wodnego roztworu acetonu w temperaturze 20°C (ekstrakcja jednokrotna). Oznaczenia wykonywano w 2 powtórzeniach.

Analizę statystyczną wyników przeprowadzono testem t-*Studenta* na poziomie istotności  $p < 0,05$  (program Statistica 5.0).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań zawartości  $\alpha$ -tokoferolu oraz sumy polifenoli w kaszkach i otrzymanych z nich ekstrudatach przedstawiono w tabeli I.

Tabela I. Zawartość  $\alpha$ -tokoferolu i sumy polifenoli w kaszkach i ekstrudatach jęczmiennych, owsianych i gryczanych  
Table I. Total polyphenols and  $\alpha$ -tocopherol content in barley, oat and buckwheat grits and extrudates

Lp.	Surowiec Produkt	Zawartość substancji przeciwutleniających	
		$\alpha$ -tokoferol $\mu\text{g/g s.m.}$	suma polifenoli $\text{mg GAE/g s.m.}$
		$\bar{x} \pm \text{SD}$	
1.	Kaszka jęczmienna	5,36 <sup>a</sup> $\pm$ 0,19	1,29 <sup>a</sup> $\pm$ 0,05
2.	Ekstrudat jęczmienny	4,32 <sup>b</sup> $\pm$ 0,29	0,80 <sup>b</sup> $\pm$ 0,02
3.	Kaszka owsiana	5,80 <sup>a</sup> $\pm$ 0,36	0,64 <sup>a</sup> $\pm$ 0,02
4.	Ekstrudat owsiany	1,60 <sup>b</sup> $\pm$ 0,24	0,49 <sup>b</sup> $\pm$ 0,01
5.	Kaszka gryczana	2,05 <sup>a</sup> $\pm$ 0,47	2,21 <sup>a</sup> $\pm$ 0,06
6.	Ekstrudat gryczany	0,99 <sup>b</sup> $\pm$ 0,19	1,56 <sup>b</sup> $\pm$ 0,09

Objaśnienia / Explanatory notes

Odmiernymi literami a,b zaznaczono różnice istotne statystycznie na poziomie  $\alpha = 0,05$  między kaszkami i ekstrudatami dla poszczególnych rodzajów zbóż (w kolumnach) / Different letters a,b marked statistically significant differences at  $\alpha = 0,05$  between grits and extrudates for every sort of cereals (in columns).

Zawartość  $\alpha$ -tokoferolu, najbardziej aktywnej biologicznie frakcji witaminy E w badanych surowcach - jęczmiennym i owsianym była porównywalna, wynosząc odpowiednio 5,36  $\mu\text{g/g s.m.}$  i 5,80  $\mu\text{g/g s.m.}$ , podczas gdy w kaszce gryczanej zawartość ta była ponad 2-krotnie niższa. Zdaniem także innych autorów ilość  $\alpha$ -tokoferolu w ziarnie jęczmienia i owsa jest porównywalna, lecz np. *Tiwari* i *Cummins* (10) notowali ją na poziomie wyższym - od około 6,4 do 9,3  $\mu\text{g/g}$ , natomiast *Zieliński* i współpr. (5) - tylko na poziomie około 2,2-2,8  $\mu\text{g/g s.m.}$

Otrzymane w procesie ekstruzji produkty wykazywały znacznie obniżoną zawartość  $\alpha$ -tokoferolu w odniesieniu do odpowiadających im surowców. Zawartość ta wynosiła: 4,32  $\mu\text{g/g s.m.}$  w ekstrudacie jęczmiennym ( $p < 0,05$ ), 1,6  $\mu\text{g/g s.m.}$  - w owsianym ( $p < 0,05$ ) i 0,99  $\mu\text{g/g s.m.}$  ( $p < 0,05$ ) - w gryczanym., a tym samym oznaczała ubytek tej frakcji witaminy E odpowiednio o około 20%, 73% i 52% w stosunku do poszczególnych surowców. W pracach wspomnianych wyżej autorów notowany ubytek  $\alpha$ -tokoferolu podczas ekstruzji wzrastał wraz z temperaturą procesu w zakresie od 60% do 90% (5, 10). Spotykane są jednak opinie o stabilności witaminy E, właśnie ze względu na wysoką temperaturę i krótki czas jej działania w tym procesie (10, 11).

Najwyższą zawartość polifenoli w niniejszej pracy stwierdzono w kaszce gryczanej - 2,21 mg GAE/g s.m. Ilość ta była prawie 2 - krotnie wyższa niż w kaszce jęczmiennej i 3,5 - krotnie wyższa niż w owsianej. Podobną zależność

obserwowano w ekstrudatach otrzymanych z tych surowców; suma polifenoli w ekstrudatach: gryczanym, jęczmiennym i owsianym wynosiła bowiem kolejno: 1,56, 0,8 i 0,49 mg GAE/g s.m. ( $p < 0,05$ ). Ubytek polifenoli w poszczególnych ekstrudatach w stosunku do surowców sięgał odpowiednio 30%, 38% i 23%.

Jak wynika z danych w tabeli II, najwyższą aktywność antyoksydacyjną wykazywały, zarówno surowiec jak i ekstrudat gryczany.

Tabela II. Aktywność antyoksydacyjna kaszek i ekstrudatów jęczmiennych, owsianych i gryczanych

Table II. Antioxidant activity of barley, oat and buckwheat grits and extrudates

Lp.	Surowiec Produkt	Aktywność antyoksydacyjna	
		ABTS mg Troloksu/g s.m.	DPPH mg Troloksu/g s.m
		$\bar{x} \pm SD$	
1.	Kaszka jęczmienna	2,46 <sup>a</sup> ± 0,01	1,77 <sup>a</sup> ± 0,01
2.	Ekstrudat jęczmienny	1,78 <sup>b</sup> ± 0,03	1,24 <sup>b</sup> ± 0,01
3.	Kaszka owsiana	1,11 <sup>a</sup> ± 0,09	0,61 <sup>a</sup> ± 0,06
4.	Ekstrudat owsiany	1,18 <sup>a</sup> ± 0,03	0,73 <sup>a</sup> ± 0,08
5.	Kaszka gryczana	8,45 <sup>a</sup> ± 0,04	2,30 <sup>a</sup> ± 0,05
6.	Ekstrudat gryczany	5,54 <sup>b</sup> ± 0,07	1,88 <sup>b</sup> ± 0,02

Objaśnienia – jak w tabeli I /Explanatory notes – as in table I.

Aktywność kaszki gryczanej, mierzona metodą z odczynnikiem DPPH, wynosząca 2,30 mg Troloksu/g s.m., była prawie 1,5-krotnie wyższa niż kaszki jęczmiennej i ponad 3,5-krotnie wyższa niż kaszki owsianej, natomiast aktywność antyoksydacyjna oznaczona metodą z odczynnikiem ABTS w surowcu gryczanym na poziomie 8,45 mg Troloksu/g s.m. była odpowiednio 3,5-krotnie i 7,5-krotnie wyższa niż w surowcu jęczmiennym i owsianym. Według danych literaturowych, zarówno zawartość jak i właściwości antyoksydacyjne zbóż oceniane są często na innym poziomie, jakkolwiek potwierdzają tendencje obserwowane w niniejszej pracy (6, 8, 9).

Aktywność antyoksydacyjna badanego ekstrudatu gryczanego mierzona metodą z odczynnikiem DPPH była najwyższa, wynosząc 1,88 mg Troloksu/g s.m., podczas gdy w ekstrudatach jęczmiennym i owsianym stanowiła odpowiednio: 1,24 i 0,73 mg Troloksu/g s.m. Podobną zależność obserwowano w przypadku aktywności mierzonej z odczynnikiem ABTS, gdzie dla ekstrudatu gryczanego osiągnęła ona wartość 5,54 mg Troloksu/g s.m. a dla jęczmiennego i owsianego odpowiednio - 1,78 i 1,18 mg Troloksu/g s.m.

Proces ekstruzji spowodował istotne obniżenie aktywności antyoksydacyjnej mierzonej obiema metodami, zarówno w ekstrudacie gryczanym - odpowiednio o około 18% (DPPH) i o około 35% (ABTS), jak i jęczmiennym – analogicznie o 30% i 28%, podczas gdy w ekstrudacie owsianym wartości obu parametrów były na poziomie zbliżonym do surowca.

Wyniki badań naukowych w piśmiennictwie, dotyczące wpływu ekstruzji lub innych procesów termicznych na zawartość polifenoli i aktywność antyoksydacyjną są natomiast dość zróżnicowane. Na przykład *Sensoy* i współpr. (9) nie

obserwowali zmian omawianych parametrów w procesie ekstruzji mąki gryczanej, uznając że prawdopodobną przyczyną ich stabilności mogła być wysoka temperatura i bardzo krótki czas procesu (kilkanaście sekund), podczas gdy *Dietrych-Szostak* i *Oleszek* (7) wykazywali wzrastające straty flawonoidów i znaczny spadek aktywności antyoksydacyjnej gryki wraz ze wzrastającą temperaturą i czasem trwania procesów termicznych. W innych badaniach *Zieliński* i współpr. (5) notowali znaczny wzrost zawartości kwasów fenolowych i aktywności antyoksydacyjnej w produktach jęczmiennych i owsianych po procesie ekstruzji, co zdaniem autorów mogło być spowodowane np. uwalnianiem się wolnych kwasów z połączeń estrowych w tym procesie i ich większą dostępnością w wykonywanych oznaczeniach.

## WNIOSKI

1. Zawartość oznaczanego  $\alpha$ - tokoferolu we wszystkich badanych ekstrudatach była niższa w stosunku do surowców; największe straty  $\alpha$ - tokoferolu pod wpływem ekstruzji nastąpiły w surowcu owsianym a najmniejsze w jęczmiennym.
2. Najwyższą zawartość polifenoli i aktywność antyoksydacyjną wykazywały surowiec i ekstrudat gryczany.
3. Proces ekstruzji wpływał na zmniejszenie aktywności antyoksydacyjnej w ekstrudatach gryczanym i jęczmiennym, natomiast w ekstrudacie owsianym aktywność ta była zbliżona do surowca.

M. Kulczak, K. Przygoński, M. Remiszewski

## ANIOXIDANT ACTIVITY OF SELECTED EXTRUDATED CEREAL PRODUCTS

### Summary

The aim of the study was evaluation of antioxidant properties of barley, oat and buckwheat extrudates. Total polyphenols,  $\alpha$ -tocopherol content and antioxidant activity by DPPH and ABTS methods were determined in barley, oat and buckwheat grits and the products obtained from them during extrusion cooking. The contents of  $\alpha$ -tocopherol in barley and oat grits were comparable and twice higher than in buckwheat grit. In the extrudates obtained from them the contents of  $\alpha$ -tocopherol decreased by about 20%, 73% and 52%, respectively. The highest contents of total polyphenols, and antioxidant activity in buckwheat grit and extrudate were stated. A low level of these parameters was noted in the barley while the lowest - in the oat grits and corresponding extrudates. The antioxidant activity of barley and buckwheat extrudates decreased relatively in the grits and it was unchanged in oat products.

## PIŚMIENNICTWO

1. *Kahlon T.S., Chow F.I.*: Hypocholesterolemic effects of oat, rice and barley dietary fibres and fractions, *Cereal Foods World*, 1997; 42: 86-92.- 2. *Dykes L., Rooney L.W.*: Phenolic Compounds in Cereal Grains and Their Health Benefits, *Cereal Foods World*, 2007; 3 (52): 105-111.- 3. *Grajek W.*

(red.): Przeciwnutleniające w żywności. Aspekty zdrowotne, technologiczne, molekularne i analityczne, WNT, Warszawa, 2007. - 4. Mościcki L., Wójtowicz A.: Produkty pełnoziarniste. Cz. V. Wpływ włókna pokarmowego na metabolizm lipidów i profilaktykę zdrowotną oraz antyoksydanty w produktach zbożowych, Przegl. Zboż.-Młyn., 2009; 7: 8-11. - 5. Zieliński H., Kozłowska H, Lewczuk B.: Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing, Inn. Food Sci. Emerg. Technol., 2001; 2, 3: 159-169.- 6. Holasova M., Fiedlerova V., Smrcinova H., Orsak M., Lachman J., Vavreinova S.: Buckwheat – the source of antioxidant activity in functional foods, Food Res. Int., 2002; 35, 2-3: 207-211.- 7. Dietrych-Szóstak D., Oleszek W.: Effect of processing on the flavonoid content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum Moench*) grain, J. Agric. Food Chem., 1999; 47: 4384–4387.- 8. Zielinski H., Kozłowska H.: Antioxidant activity and total phenolics in selected cereal grains and their different morphological fractions, J. Agric. Food Chem., 2000; 48: 2008-2016.- 9. Sensoy I., Rosen R.T., Chi-Tang Ho, Karwe M.V.: Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity, Food Chem., 2006; 99, 2: 388-393. - 10. Tiwari U., Cummins E: Nutritional importance and effect of processing on tocopherols in cereals, Trends Food Sci. Tech., 2009; 20: 511-520.-

11. Mościcki L., Mitrus M., Wójtowicz A.: Technika ekstruzji w przemyśle rolno-spożywczym, PWRiL, Warszawa, 2007. - 12. Singleton V. L., Rossi J. A. jr.: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, Am. J. Enol. Vitic., 1965; 16: 144-158. - 13. Nuutila A. M., Puupponen-Pimia R., Aarni M., Oksman-Caldentey K. M.: Comparison of antioxidant activities of onion and garlic extracts by inhibition of lipid peroxidation and radical scavenging activity, Food Chem., 2003; 81: 485-493. - 14. Chu Y.H., Chang C.L., Hsu H.F.: Flavonoid content of several vegetables and their antioxidant activity, J. Sci. Food Agric., 2000; 80: 561 – 566.- 15. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, Free Radic. Biol. Med., 1999; 26: 1231-1237.

Adres: 61-361 Poznań, ul. Starołęcka 40.