

Joanna Klepacka

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

WPŁYW PROCESU TECHNOLOGICZNEGO NA BARWĘ NASION GRYKI I ZAWARTOŚĆ POLIFENOLI ORAZ ZALEŻNOŚCI MIĘDZY NIMI

Analizowano próbki nasion gryki i uzyskanej z nich kaszy, pochodzące z trzech polskich kaszarni, w celu stwierdzenia, czy stosowany w warunkach przemysłowych proces przetwarzania nasion wpływa na ich barwę i zawartość polifenoli. Wykazano, że stosowane w kaszarniach operacje technologiczne wpłynęły na wielkość określanych wyróżników w różnym stopniu. Proces prażenia spowodował istotną statystycznie zmianę zawartości kilku oznaczanych składników fenolowych – pod jego wpływem zawartość związków fenolowych ogółem zmniejszyła się prawie trzykrotnie, obniżyła się również ilość kwasu kumarowego, a wzrosła wanilinowego. Prażenie nie wpłynęło na poziom występowania pozostałych fenolokwasów (ferulowego i syringowego) ani rutyny, natomiast zawartość tych związków zmieniła się pod wpływem procesu obłuskiwania nasion. Zmianę barwy najlepiej określał parametr S w systemie HSI. Wykazano zależności korelacyjne istotne statystycznie między barwą a zawartością związków fenolowych ogółem, kwasu syringowego i rutyny.

Słowa kluczowe: gryka, barwa, polifenole, fenolokwasy, rutyna.

WSTĘP

Gryka należy do surowców, które dostarczają wielu składników o działaniu prozdrowotnym, dlatego też rośnie jej zastosowanie w produkcji żywności funkcjonalnej. Jest dobrym źródłem białka o korzystnym składzie aminokwasowym, sacharydów, lipidów, witamin i związków mineralnych [1, 6, 8]. Zawiera też grupę związków o silnym działaniu przeciwutleniającym, do których należą polifenole, a wśród nich kwasy fenolowe i występująca w dużych ilościach rutyna [11, 13, 21]. Jej zawartość w nasionach gryki zależy m.in. od odmiany, warunków agrotechnicznych panujących w czasie uprawy oraz procesów technologicznych stosowanych w czasie obróbki surowca [9, 10, 18]. Nasiona gryki są cennym surowcem do produkcji kaszy i w zależności od parametrów procesu technologicznego można z nich otrzymać kaszę całą (prażoną i nieprażoną), kaszę łamaną prażoną oraz nieprażoną, zwaną krakowską [12]. Obróbka termiczna, stosowana w czasie przetwarzania nasion gryki, powoduje zmianę jej cech fizykochemicznych, m.in. barwy i zawartości składników biologicznie aktywnych, a wielkość zmian zależy od parametrów stosowanych w czasie obróbki nasion [3, 7, 17, 20]. Związki fenolowe odpowiedzialne są za barwę wielu surowców i produktów spożywczych, stąd też istotne wydaje się określenie, czy prosty w wykonaniu pomiar barwy może zastąpić

trudne, pracochłonne i kosztowne oznaczanie składników fenolowych metodami chemicznymi. Dość dobrze rozpoznane są zmiany zawartości związków fenolowych gryki pod wpływem procesu obróbki technologicznej prowadzonej w warunkach laboratoryjnych, natomiast mało jest informacji dotyczących ich zmian pod wpływem procesów stosowanych w zakładach przetwórczych.

Biorąc pod uwagę powyższe informacje, celem pracy stało się określenie, czy operacje jednostkowe stosowane w kaszarniach wpływają na barwę i zawartość związków fenolowych w nasionach gryki oraz czy występują między nimi zależności korelacyjne.

1. MATERIAŁ I METODYKA

Materiał badawczy stanowiły próbki nasion i kaszy pobrane w styczniu 2012 roku z trzech polskich kaszarni. Do badań wykorzystano nasiona gryki z łuską oraz uzyskaną z nich kaszę nieprażoną i prażoną.

Pomiar barwy przeprowadzono przy zastosowaniu cyfrowej analizy obrazu w systemie RGB i HSI [19] dla 150 ziarniaków z każdego typu próbki. Uzyskane wyniki dla każdej składowej barwy wyrażono jako wartość średnią, maksymalną i minimalną.

Zawartość związków fenolowych ogółem oznaczono metodą spektrofotometryczną według Ribereau-Gayon [16], stosując pięciokrotną ekstrakcję 80% metanolem w temperaturze pokojowej oraz wywoływanie barwy przy użyciu odczynnika Folina-Ciocalteu i węgla sodu. Absorbancję mierzono przy długości fali 720 nm, a wyniki wyrażono jako ekwiwalent katechiny, posługując się wyznaczonym wcześniej równaniem regresji.

Zawartość kwasów fenolowych (wanilinowego, syringowego, kumarowego i ferulowego) określono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej według Pussayanawin i Wetzel [15], stosując hydrolizę za pomocą 0,1 M H₂SO₄ (przez 30 minut w temperaturze wrzenia kwasu) i 2% roztworu α -amylazy z *Aspergillus oryzae* rozpuszczonej w 2,5 M wodnym roztworze octanu sodowego (przez 60 minut w temperaturze 55°C). Rozdziałów analizowanych próbek dokonano z użyciem chromatografu cieczowego Agilent Technologies 1200 Series z detektorem UV-VIS (DAD), wyposażonym w kolumnę Phenomenex Synergi 4u Hydro-RP (250 x 4,6 mm). Próbkę nanoszono w ilości 100 μ l, a jako fazę ruchomą stosowano mieszaninę 12% metanolu w 2,5 M buforze sodowo-cytrynianowym (pH 5,4) przy stałej prędkości przepływu wynoszącej 1 ml/min. Kwasy: wanilinowy, syringowy i kumarowy oznaczano, stosując detekcję przy długości fali 280 nm, kwas ferulowy zaś – przy długości fali 320 nm. Analizę ilościową przeprowadzono metodą wzorca zewnętrznego.

Zawartość rutyny oznaczono metodą chromatografii cieczowej według Briggsa i in. [2], stosując dwukrotną ekstrakcję 80% metanolem (przez 2 godziny w temperaturze 70°C) i rozdział na chromatografii cieczowej Agilent Technologies, wykorzystując ten sam system chromatograficzny, co w przypadku kwasów fenolowych.

Jako fazę ruchomą stosowano mieszaninę 2,5% kwasu octowego, metanolu i acetonitrylu w stosunku ilościowym 35:5:10 przy stałej prędkości przepływu wynoszącej 1 ml/min, detekcji dokonywano przy długości fali 360 nm. Analiza ilościowa została przeprowadzona metodą wzorca zewnętrznego.

Wyznaczanie barwy przeprowadzono dla 150 ziarniaków, a pozostałe analizy wykonywano w trzech powtórzeniach równoległych. Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy użyciu programu Statistica 10, określając istotność różnic z zastosowaniem testu Duncana oraz analizę regresji liniowej przy $p < 0,05$.

2. OMÓWIENIE WYNIKÓW I Dyskusja

Analizując wpływ stosowanego w kaszarniach procesu technologicznego, wykazano, że spowodował on zmianę zawartości większości oznaczanych składników fenolowych. Proces prażenia wpłynął na zmniejszenie się zawartości związków fenolowych ogółem z 2809,9 $\mu\text{g/g}$ w nasionach z łuską i 3101,9 $\mu\text{g/g}$ w kaszy nieprażonej do 890,1 $\mu\text{g/g}$ w kaszy prażonej (tab. 1). Prażenie nasion gryki wpłynęło również na obniżenie zawartości kwasu kumarowego z poziomu 55,5 $\mu\text{g/g}$ w nasionach z łuską i 65,4 $\mu\text{g/g}$ w kaszy nieprażonej do 38,7 $\mu\text{g/g}$ w kaszy prażonej. Proces ten spowodował też wzrost ilości kwasu wanilinowego z poziomu 164,6 $\mu\text{g/g}$ (nasiona z łuską) i 174,3 $\mu\text{g/g}$ (kasza nieprażona) do poziomu 217,2 $\mu\text{g/g}$ wykrytego w kaszy prażonej. Proces prażenia nie wpłynął statystycznie istotnie na zawartość kwasu syringowego i ferulowego oraz rutyny. Na wyróżniki te wpłynął natomiast proces obłuszczenia nasion. Wykazano różnice istotne statystycznie w ilości kwasu syringowego, który w nasionach z łuską określono na poziomie 190 $\mu\text{g/g}$, a w uzyskanych z nich kaszach związek ten występował w ilości około 240 $\mu\text{g/g}$, niezależnie od procesu prażenia. Proces obłuszczenia nasion miał szczególnie wysoki wpływ na zawartość rutyny, której ilość zmniejszyła się ponad dwukrotnie.

Żadna ze stosowanych w kaszarniach operacji technologicznych nie wpłynęła na zawartość kwasu ferulowego.

Zieliński i in. [23] wykazali podobne zależności dotyczące zmian zawartości kwasów fenolowych w nasionach gryki pod wpływem zwiększającej się temperatury ich przetwarzania. Stwierdzili oni, że obniżenie lub zmniejszenie ich ilości zależy od wielkości stosowanych w obróbce parametrów temperatury i czasu oraz od rodzaju połączeń, w jakich związki te występują w nasionach gryki. Z kolei Dietrych-Szósta i Oleszek [5] podają, że im wyższe parametry usuwania łuski i palenia, tym większy ubytek związków fenolowych, natomiast Zieliński i in. [22] wykazali, że w zależności od temperatury obróbki nasion gryki zawartość tych związków maleje lub rośnie. Zmniejszenie ich zawartości autorzy tłumaczą termolabilnością składników polifenolowych, a wzrost – dodatkowym uwalnianiem (np. kwasów fenolowych) ze ścian komórkowych surowca oraz zmian ilościowych poszczególnych form ich występowania (np. frakcji wolnej i połączonej w kompleksy z innymi

składnikami surowców). Stempińska i in. [18] analizowali obróbkę termiczną ziarniaków gryki prowadzoną w modelowych badaniach laboratoryjnych, wykazując, że w niewielkim stopniu wpłynęła ona na zmianę zawartości związków fenolowych.

Tabela 1. Zawartość związków fenolowych w badanych produktach

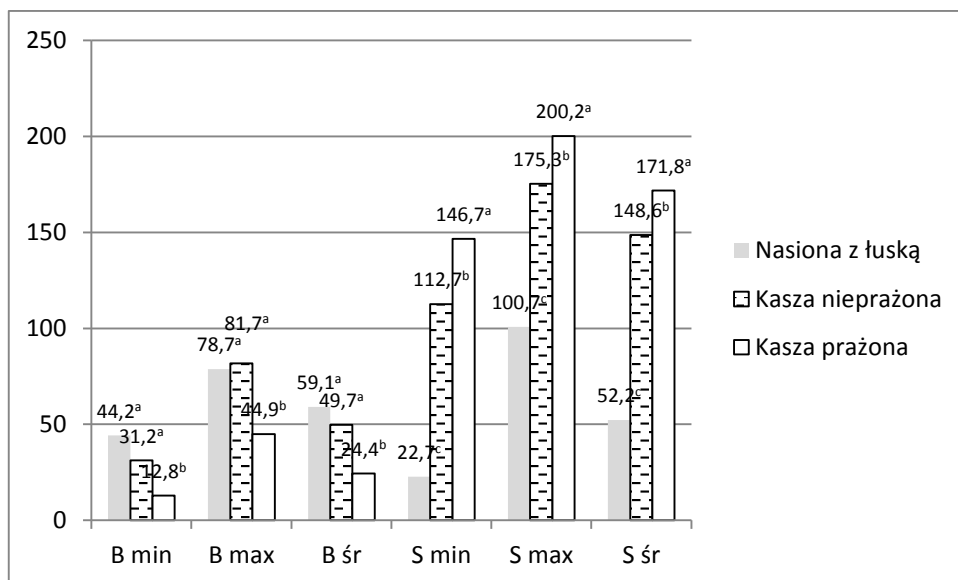
Table 1. The content of phenolic compounds in analyzed products

Produkt	Związki fenolowe [µg/g]					
	Fenole ogółem	Fenolokwasy				Rutyna
		wanilinowy	syringowy	kumarowy	ferulowy	
Nasiona z łuską	2809,9 ±306,3 ^a	164,6±15,9 ^b	190,0±12,9 ^b	55,5±7,8 ^a	2,3±0,5 ^a	371,7 ±104,2 ^a
Kasza nieprażona	3101,9 ±83,9 ^a	174,3±0,9 ^b	239,7±1,2 ^a	65,4±1,1 ^a	1,5±0,0 ^a	173,9 ±2,9 ^b
Kasza prażona	890,1 ±163,3 ^b	217,2±41,8 ^a	242,5±36,7 ^a	38,7±12,4 ^b	2,6±1,6 ^a	174,7 ±9,8 ^b

^{a, b, c} – wartości w kolumnach oznaczone tymi samymi literami nie różnią się między sobą statystycznie istotnie przy $p < 0,05$.

Analiza barwy wykazała, że parametrami najlepiej różnicującymi jej zmiany pod wpływem procesu technologicznego są: składowa B – odcień niebieski (ang. *blue*) w systemie RGB oraz S – nasycenie (ang. *saturation*) w systemie HSI (rys. 1). Wartość minimalna, maksymalna i średnia składowej B nie zmieniła się statystycznie znacząco pod wpływem procesu obłuszczenia nasion, ale zmniejszyła się istotnie pod wpływem procesu prażenia, co spowodowane zostało ciemnieniem nasion. Wielkość parametrów określających nasycenie barwy (składowa S) wzrosła zarówno pod wpływem procesu obłuszczenia, jak i prażenia nasion.

Analiza zależności między oznaczanymi wyróżnikami wskazała na istnienie korelacji istotnych statystycznie między zawartością polifenoli ogółem a wartością maksymalną składowej B ($r = 0,9988$), co oznacza, że im większa jest zawartość związków fenolowych w analizowanych produktach gryczanych, tym wyższa wartość składowej B_{max} opisuje jej barwę. Odwrotną zależność ($r = -0,999$) wykazano między zawartością kwasu syringowego a wartością maksymalną składowej H (ang. *hue* – odcień), co oznacza, że im większa jest zawartość tego kwasu, tym niższy parametr wartości maksymalnej charakteryzuje odcień barwy analizowanych produktów. Stwierdzono również wysoką zależność korelacyjną między parametrem H_{max} a zawartością rutyny ($r = 0,9983$), co świadczy o tym, że wraz ze wzrostem zawartości rutyny zwiększa się wartość parametrów, opisujących odcień barwy badanych produktów. Zależności korelacyjne między zawartością związków fenolowych a barwą nasion gryki wykazali również Oomah i in. [14], którzy stwierdzili, że zależą one od rodzajów połączeń, w jakie wchodzi polifenole z innymi składnikami chemicznymi gryki.



a, b, c – wartości w obrębie poszczególnych parametrów oznaczone tymi samymi literami nie różnią się między sobą statystycznie istotnie przy $p < 0,05$.

Rys. 1. Wyróżniki pomiaru barwy analizowanych produktów

Fig. 1. Distribution of some colour attributes of analyzed products

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych analiz wykazano, że proces technologiczny stosowany w kaszarniach wpływa na barwę i zawartość większości oznaczanych składników fenolowych. Proces prażenia w największym stopniu wpłynął na obniżenie ogólnej liczby związków fenolowych, natomiast proces obłuskiwania nasion decydował o zawartości rutyny, powodując prawie dwukrotne zmniejszenie jej ilości.

Stwierdzono zależności korelacyjne istotne statystycznie między barwą a zawartością związków fenolowych ogółem, kwasu syringowego i rutyny. Aby stwierdzić, czy możliwe jest zastąpienie oznaczania związków fenolowych poprzez pomiar barwy, należy potwierdzić wykazane zależności korelacyjne, prowadząc dalsze badania w tym kierunku na próbkach o większej liczebności.

LITERATURA

1. Ahmed A., Khalid N., Ahmad A., Abbasi N.A., Latif M.S.Z. et al., *Phytochemicals and biofunctional properties of buckwheat: a review*, J. Agric. Sci., 2014, 152(3), s. 349–369.
2. Briggs C.J., Campbell C., Pierce G., Jiang P., *Bioflavonoid analysis and antioxidant properties of tartary buckwheat accessions*, Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat, Prague 2004, s. 593–597.
3. Christa K., Soral-Śmietana M., *Wpływ procesu prażenia na dostępność enzymatyczną białek ziarniaków gryki zwyczajnej (Fagopyrum Esculentum Moench)*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 2008, nr 5(60), s. 52–62.
4. Dietrych-Szóstak D., *Zawartość wybranych związków polifenolowych w nasionach trzech odmian gryki*, Zeszyty Naukowe AR w Krakowie, 2001, nr 392, s. 15–20.
5. Dietrych-Szóstak D., Oleszek W., *Obróbka technologiczna a zawartość antyoksydantów w przetworach gryczanych*, „Przemysł Spożywczy”, 2001, nr 1, s. 42–44.
6. Dziedzic K., Drożdżyńska A., Górecka D., Czaczyk K., *Zawartość wybranych związków przeciwutleniających w gryce i produktach powstałych podczas jej przerobu*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 2009, nr 6(67), s. 81–90.
7. Dziedzic K., Górecka D., Drożdżyńska A., Czaczyk K., *Wpływ procesu otrzymywania kaszy gryczanej prażonej na zawartość wybranych składników odżywczych*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 2008, nr 5(60), s. 63–70.
8. Dziedzic K., Górecka D., Kobus-Cisowska J., Jeszka M., *Możliwości wykorzystania gryki w produkcji żywności funkcjonalnej*, „Nauka. Przyroda. Technologie”, 2010, nr 4(2), s. 1–7.
9. Guo X., Ma Y., Parry J., Gao J., Yu L. et al., *Phenolic content and antioxidant activity of tartary buckwheat from different locations*, Molecules, 2011, nr 16, s. 9850–9867.
10. Hung P.V., Morita N., *Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities*, Food Chem., 2008, 109, s. 325–331.
11. Klepacka J., Gujska E., Michalak J., *Phenolic compounds as cultivar- and variety- distinguishing factors in some plant products*, Plant. Foods Hum. Nutr., 2011, 66, s. 64–69.
12. Kram B.B., Woliński J., Wolińska J., *Porównanie cech geometrycznych orzeszków z okrywą i bez u gryki formy Red Corolla*, Acta Agrophys., 2007, 9(3), s. 657–664.
13. Li F., Yuan Y., Yang X., Tao S., Ming J., *Phenolic profiles and antioxidant activity of buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench and Fagopyrum tartaricum L. Gaerth) hulls, brans and flours*, J. Integ. Agric., 2013, 12(9), s. 1684–1693.
14. Oomah B.D., Campbell C.G., Mazza G., *Effects of cultivar and environment on phenolic acids in buckwheat*, Euphytica, 1996, 90, s. 73–77.
15. Pussayanawin V., Wetzel D., *High-performance liquid chromatographic determination of ferulic acid in wheat milling fractions as a measure of bran contamination*, J. Chromatogr., 1987, 391, s. 243–255.
16. Ribereau-Gayon P., *Plant phenolics*, Hafner Publishing Company, New York 1972.
17. Sensoy I., Rosen R.T., Ho Ch., Karwe M.V., *Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity*, Food Chem., 2006, 99, s. 388–393.
18. Stempińska K., Soral-Śmietana M., Zieliński H., Michalska A., *Wpływ obróbki termicznej na skład chemiczny i właściwości przeciwutleniające ziarniaków gryki*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 2007, nr 5(54), s. 66–76.
19. Tańska M., Rotkiewicz D., Kozirok W., Konopka I., *Measurement of the geometrical features and surface color of rapeseeds using digital image analysis*, Food Res. Inter., 2005, 38, s. 741–750.

20. Trzcińska A., Klepacka J., Smoczyński S.S., *Analiza ogólnej zawartości związków fenolowych w przetworach gryczanych*, „Towaroznawcze Problemy Jakości”, 2011, nr 4(29), s. 92–101.
21. Zieliński H., Achremowicz B., Przygodzka M., *Przeciwutleniające ziarniaków zbóż*, „Żywność. Nauka. Technologia. Jakość”, 2012, nr 80, s. 5–26.
22. Zieliński H., Kozłowska H., Lewczuk B., *Bioactive compounds in the cereal grains before and after hydrothermal processing*, *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2001, 2, s. 159–169.
23. Zieliński H., Michalska A., Piskuła M.K., Kozłowska H., *Antioxidants in thermally treated buckwheat groats*, *Mol. Nutr. Food Res.*, 2006, 50, 824–832.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PROCESS ON THE COLOUR AND PHENOLIC CONTENT IN BUCKWHEAT SEEDS AND THEIR RELATIONSHIPS

Summary

The samples of the buckwheat seeds from three Polish mills were analyzed to find changes of colour and phenolics in industrial conditions process. It was showed that technological operations influenced on detected features in different degree. The process of roasting caused statistically significant differences of some phenolic compounds – a threefold decrease of total phenolics, some reduction of coumaric acid and increase of vanillic acid. Roasting didn't influence on other phenolic acids (ferulic and syringic) and rutin, but their content changed under dehulling process. Colour changes were best defined by (S) attributes in the HSI system. Statistically significant relationships ($p \leq 0.05$) have been found between colour and total phenolics content, syringic acid and rutin.

Keywords : buckwheat, colour, polyphenols, phenolic acids, experience.

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w latach 2011–2014 jako projekt „Ocena cech prozdrowotnych kaszy gryczanej w zależności od surowca, procesu produkcji i przechowywania” (nr N N312 469140).