

*Elwira Worobiej, Magdalena Wocial, Małgorzata Pieczyk*

## PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI I AKTYWNOŚCI WYBRANYCH ZWIĄZKÓW PRZECIWUTLENIAJĄCYCH W PRODUKTACH Z ORKISZU

Zakład Oceny Jakości Żywności  
Wydziału Nauk o Żywności Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie  
Kierownik: prof. dr hab. *M. Obiedziński*

*W pracy oznaczono zawartość składników biologicznie aktywnych o właściwościach przeciwutleniających tj. polifenoli, fitynianów, białka rozpuszczalnego, dostępnych grup tiolowych w ziarnach i produktach z orkisz (mące, makaronie, kaszy i otrębach) oraz zbadano aktywność przeciwrodnikową ekstraktów tych produktów wobec kationorodników ABTS. Wykazano, że największą zawartością składników bioaktywnych charakteryzowały się produkty o największym udziale warstw zewnętrznych ziarna tj. otręby i kasza, co znalazło odzwierciedlenie także w uzyskanej przez nie lepszej aktywności przeciwrodnikowej. Właściwości przeciwutleniające badanych produktów w większym stopniu wynikały z działania składników rozpuszczalnych w wodzie niż tych wyekstrahowanych acetonem.*

Hasła kluczowe: orkisz, polifenole, fityniany, grupy tiolowe, właściwości przeciwutleniające.

Keywords: spelt, polyphenols, phytate, thiol groups, antioxidant properties.

Orkisz (*Triticum spelta*) zajmuje szczególną pozycję wśród znanych podgatunków pszenicy. Ze względu na lepszą wartość odżywczą (m.in. większą zawartość białka, składników mineralnych) (1), a także mniejsze wymagania pielęgnacyjno-ochronne w porównaniu z pszenicą zwyczajną, uprawa tego zboża staje się coraz popularniejsza, szczególnie w ramach rolnictwa ekologicznego. Jest to spowodowane głównie wzrostem zainteresowania konsumentów surowcami i produktami o podwyższonej wartości żywieniowej. Warto podkreślić, że w orkiszu występują ponadto cenne związki biologicznie aktywne, w tym także o działaniu przeciwutleniającym (2). W handlu dostępne są różne produkty orkiszowe np. płatki, makaron, kasza, chleb, otręby, ciastka, kawa. Dlatego interesujące wydaje się zbadanie, jak duża ilość związków biologicznie aktywnych, które decydują o prozdrowotnych właściwościach orkiszu i jego stosunkowo wysokiej cenie, pozostaje w tych przetworzonych produktach.

### MATERIAŁ I METODY

Materiałem doświadczalnym były produkty rolnictwa ekologicznego wytworzone z nasion orkiszu ozimego (*Triticum spelta*) odmiany Schwabenkorn: mąka, kasza, otręby i makaron oraz ziarno.

Oznaczenie zawartości białka rozpuszczalnego w badanych produktach wykonano metodą *Lowry'ego* (3). W celu scharakteryzowania białek i peptydów oznaczono zawartość dostępnych grup tiolowych w reakcji z 2,2'-ditiobis (5-nitropirydyną) (4, 5).

Do oznaczenia zawartości fosforu fitynowego zastosowano zmodyfikowaną metodę *Thiese'a* (6). Polifenole ogółem oznaczano spektrofotometrycznie metodą *Folina-Ciocalteu'a* przy długości fali 700 nm. Wynik wyrażano w przeliczeniu na kwas taninowy (7).

Aktywność przeciwrodnikową oznaczono wobec kationorodników ABTS, wykorzystując ekstrakty wodne (bufor PBS) i acetonowe (70% aceton) produktów otrzymane przy stosunku do rozpuszczalnika 1:10 (w/v) (8). Uzyskane wyniki przeliczono na aktywność wyrażoną jako mg Trolox (standard przeciwutleniaacza).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tabeli I przedstawiono zawartość związków decydujących o potencjale przeciwutleniającym badanych produktów z orkiszu.

Tabela I. Zawartość związków o właściwościach przeciwutleniających w produktach z orkiszu

Table I. The antioxidants content in spelt products

Produkt	Zawartość białka rozpuszczalnego (g/100g s.m.)	Zawartość dostępnych grup tiolowych ( $\mu\text{M-SH}/100\text{g s.m.}$ )	Zawartość fosforu fitynowego (g/100g s.m.)	Zawartość polifenoli (g/100g s.m.)
Ziarno	5,09* A	53,70 A	1,17 A	0,17 A
Mąka	3,48 B	29,29 B	0,65 B	0,13 B
Kasza	3,83 C	37,79 C	2,01 C	0,16 A
Makaron	3,51 B	32,69 C	0,83 D	0,09 C
Otręby	5,43 D	71,95 D	4,60 E	0,21 D

\* Jednakowymi literami w kolumnach oznaczono przynależność wyników do tych samych grup jednorodnych ( $p \leq 0,05$ ).

Na właściwości przeciwutleniające surowców pochodzenia roślinnego (np. bobu) wpływa zawartość białka rozpuszczalnego (9). Najniższa zawartość rozpuszczalnych frakcji białek występuje w mące i makaronie z orkiszu (ok. 3,5 g/100 g s.m.). Największa ilość tego składnika w otrębach (5,4 g/100 g s.m.) i ziarnie orkiszu (5,1 g/100 g s.m.) sugeruje więc, że jest on głównie rozmieszczony w okrywie owocowo-nasiennej ziarna.

Wysoka zawartość dostępnych grup tiolowych stanowi o działaniu przeciwutleniaczy aminowych (peptydów, białek). Największą zawartością tych grup spośród badanych produktów (tab. I) wyróżniały się otręby (71,9  $\mu\text{M}/100\text{ g s.m.}$ ), co jest związane z wysoką zawartością białka w tej frakcji ziarna. Produktami najuboższymi w wolne grupy tiolowe były mąka i makaron (odpowiednio – 29,3  $\mu\text{M}$  i 32,7  $\mu\text{M}/100\text{ g s.m.}$ ). W badaniach przeprowadzonych przez *Li* i współpr. (10) wykaza-

no, że mąki pszenne pełnoziarniste o zawartości 9,3–11,8% białka zawierały średnio 35,8  $\mu\text{M}$  wolnych grup tiolowych w 100 g produktu, z czego 11  $\mu\text{M}$  stanowiły grupy tiolowe glutationu zredukowanego GSH. Zawartość wolnych grup tiolowych w pełnym ziarnie orkiszu badanym w niniejszej pracy wyniosła natomiast 46,4  $\mu\text{M}$  (w przeliczeniu na 100 g surowca), co oznacza, że zawiera ono ich nieco więcej niż ziarno pszenicy. W ziarnie pszenicy oprócz białek i glutationu związkami zawierającymi wolne grupy tiolowe są: L-cysteina,  $\gamma$ -L-glutamyl-L-cysteina i L-cysteinyl-L-glicyna (10).

Zawartość fosforu fitynowego w badanych produktach była zróżnicowana i wynosiła w mące – 0,65 g/100 g s.m., w makaronie – 0,83 g/100 g s.m., podczas gdy w kaszy – 2,01 g/100 g s.m. Największa jego zawartość występowała natomiast w otrębach – 4,60 g/100 g s.m. produktu. Uzyskane wyniki potwierdzają, że największa ilość tego związku jest usytuowana w warstwie aleuronowej. Zawartość fosforanów inozytolu w pszenicy kształtuje się na poziomie 1 g/100 g suchej masy (11) i jest porównywalna do zawartości tych związków w badanym ziarnie orkiszu (1,17 g/100 g s.m.). Dla mąki pełnoziarnistej pszennej zawartość kwasu fitynowego wynosi 0,85 g/100 g s.m., zaś dla mąki rafinowanej 0,3–0,38 g/100 g s.m. (12). W badaniach wykonanych przez Zielińskiego i współpr. (2) przy porównywaniu zawartości związków biologicznie aktywnych w chlebie orkiszowym i bułce pszennej wykazano nieco wyższą zawartość fosforanów inozytolu w produkcie z orkiszu.

Zawartość polifenoli w ekstraktach acetonowych z badanego ziarna orkiszu wynosi ok. 0,17 g/100 g s.m. (tab. I) i jest zbliżona do wartości uzyskanych w kaszy. Polifenole to związki termolabilne (13), dlatego najniższą ich zawartością charakteryzował się makaron – 0,09 g/100 g s.m., który był poddawany procesowi suszenia. Największe ilości polifenoli występują w zewnętrznych częściach ziarna, stąd też największą zawartością tych związków spośród badanych produktów charakteryzowały się otręby – 0,21 g/100 g s.m.

Aktywność przeciwrodnikowa wobec kationorodników ABTS, wyrażona w ekwiwalentach Troloxu (mg/g s.m. produktu), ekstraktów wodnych badanych produktów jest wyższa (z wyjątkiem ziarna) niż ich ekstraktów acetonowych (tab. II). O właściwościach przeciwutleniających produktów z orkiszu w przeprowadzonym badaniu

Tabela II. Aktywność przeciwrodnikowa ekstraktów produktów z orkiszu wobec kationorodników ABTS

Table II. Antiradical activities of the extract spelt products towards ABTS

Produkty	Ekstrakty wodne (mg Trolox/g s.m.)	Ekstrakty acetonowe (mg Trolox/g s.m.)
Ziarno	2,86 A*	3,23 A
Mąka	2,06 B	1,91 B
Kasza	2,89 A	2,75 A
Makaron	1,93 B	0,68 C
Otręby	4,31 C	3,82 D

\* Jednakowymi literami w kolumnach oznaczono przynależność wyników do tych samych grup jednorodnych ( $p \leq 0,05$ ).

decydują więc przede wszystkim składniki rozpuszczalne w wodzie (bufor PBS), tj. białka, peptydy, aminokwasy, fityniany.

Najwyższą aktywnością przeciwrodnikową charakteryzowały się ekstrakty wodne z produktów o najmniej stopniu oczyszczenia, tj. otręby (4,3 mg Trolox/g s.m. produktu), następnie kasza i ziarno (ok. 2,9 mg Trolox/g s.m.). Zdolność do dezaktywacji rodników przez

ekstrakty mąki (2,1 mg Trolox/g s.m.) jest natomiast zbliżona do aktywności makaronu (1,9 mg Trolox/g s.m.). Znaczny wpływ na aktywność przeciwrodnikową ekstraktów wodnych ma zawartość kwasu fitynowego oraz dostępnych grup tiolowych, czego dowodzą wysokie współczynniki korelacji między tymi parametrami – odpowiednio 0,95 i 0,94 (przy poziomie istotności  $\alpha = 0,05$ ). Wyniki potwierdzają, że aktywność przeciwrodnikowa zależy także w dużym stopniu od zawartości białka rozpuszczalnego (współczynnik korelacji wyniósł 0,86). Okada i Okada (9) stwierdzili, że białko rozpuszczalne wyizolowane z bobu charakteryzowało się bardzo dobrymi właściwościami przeciwutleniającymi – zdolnością oddawania atomu wodoru i zmiatania wolnych rodników.

Związkami o działaniu przeciwrodnikowym, wyekstrahowanymi za pomocą ekstrahenta acetonowego są przede wszystkim polifenole. Otręby, które cechowały się najwyższą zawartością polifenoli odznaczały się również najwyższą aktywnością przeciwrodnikową wobec kationorodników ABTS (ok. 3,8 mg Trolox/g s.m.). Ekstrakty acetonowe produktów z niższą zawartością polifenoli cechowała natomiast odpowiednio niższa aktywność. Makaron charakteryzował się bardzo słabą aktywnością przeciwrodnikową (ok. 0,7 mg Trolox/g s.m.), co wynikało zapewne również z częściowej degradacji polifenoli pod wpływem zastosowanej przy jego produkcji temperatury. Uzyskane wyniki aktywności przeciwrodnikowej ekstraktów acetonowych są więc proporcjonalne do zawartości polifenoli, a współczynnik korelacji wynosi w tym przypadku 0,98 ( $\alpha = 0,05$ ). W badaniach właściwości przeciwutleniających jęczmienia wykazano bardzo podobną aktywność przeciwrodnikową w porównaniu z orkiszem (14). Dla ekstraktów acetonowych z 14 badanych próbek jęczmienia aktywność przeciwrodnikowa wobec kationorodników ABTS wynosiła od 2,85 do 3,39 mg trolox/g s.m. Ekstrakty acetonowe z ziarna orkiszu charakteryzowały się natomiast aktywnością przeciwrodnikową na poziomie 3,23 mg trolox/g s.m. Autorzy ci zbadali również korelację pomiędzy zawartością polifenoli w jęczmieniu a zdolnością zmiatania rodników ABTS i okazało się, że polifenole są głównymi związkami odpowiedzialnymi za aktywność przeciwrodnikową (współczynnik korelacji wyniósł 0,89). Dla porównania zawartość polifenoli w ziarnie jęczmienia wynosiła 0,22–0,26 mg/100 g s.m., natomiast zawartość polifenoli w orkiszu – 0,17 mg/100 g s.m.

## WNIOSKI

1. Największą zawartością badanych związków biologicznie aktywnych charakteryzowały się produkty orkiszowe o największym udziale warstw zewnętrznych ziarna tj. otręby i kasza.

2. Największą różnicę w zawartości związków o właściwościach przeciwutleniających w produktach z orkiszu stwierdzono w przypadku kwasu fitynowego, którego ilość w otrębach i kaszy była kilkakrotnie wyższa niż w mące czy makaronie.

3. Umiarkowana obróbka termiczna zastosowana w przypadku produkcji makaronu spowodowała częściową degradację związków termolabilnych, takich jak polifenole.

4. Ekstrakty wodne produktów wykazywały większą aktywność przeciwrodnikową wobec kationorodników ABTS niż ekstrakty acetonowe.

E. Worobiej, M. Wocial, M. Piecyk

COMPARISON OF CHOSEN ANTIOXIDANTS CONTENT AND ACTIVITY OF SPELT PRODUCTS

Summary

In the study biologically active compounds content of antioxidant properties (polyphenols, phytate, soluble proteins, free thiol groups) was determined in spelt grains and products (flour, pasta, grits, bran) as well as antiradical activity of extracts obtained against ABTS radical cations.

It was proved that the highest content of bioactive compounds was in products of highest participation of external grain layers, i.e. bran and grits, which was reflected in their better antiradical activity. Antioxidant properties of products investigated were a result rather of water-soluble than acetone-soluble components.

PIŚMIENNICTWO

1. *Ranhotra G.S., Gelroth J.A., Glaser B.K., Stallknecht G.F.*: Nutritional Profile of Three Spelt Wheat Cultivars Grown at Five Different Locations. *Cereal Chem.*, 1996; 73: 533-535.
2. *Zieliński H., Ceglińska A., Michalska A.*: Bioactive compounds in spelt bread. *Eur Food Res. Technol.*, 2008; 226: 537-544.
3. *Lowry O.H., Rosenbrough W.J., Farr A.L., Randall R.J.*: Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 1951; 193: 265-275.
4. *Martinaud A., Mercier Y., Marinova P., Tassy C., Gatellier P., Renerre M.*: Comparison of oxidative processes on myofibrillar proteins from beef during maturation and by different model oxidation systems. *J. Agric. Food Chem.*, 1997; 45: 2481-2487.
5. *Soyer A., Hultin H. O.*: Kinetics of oxidation of lipids and proteins of cod sarcoplasmic reticulum. *J. Agric. Food Chem.*, 2000; 48: 2127-2134.
6. *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.*, 1991; 93: 49-52.
7. *Singleton V.L., Rossi J.A.*: Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1965; 16: 144-158.
8. *Re R., Pellergrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.*: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Rad. Biol. Med.*, 1999; 26: 1231-1237.
9. *Okada Y., Okada M.*: Scavenging Effect of Water Soluble Proteins in Broad Beans on Free Radicals and Active Oxygen Species. *J. Agric. Food Chem.*, 1998; 46: 401-406.
10. *Li W., Bollecker S., Schofield J.*: Glutathione and related thiol compounds in flour. *J. Cereal Sci.*, 2004; 39: 205-212.
11. *Febles C. I., Arias A., Hardisson A., Rodry'guez-Alvarez C., Sierra A.*: Phytic Acid Levels in Infant Flours. *Food Chem.*, 2001; 74: 437-441.
12. *Febles C. I., Arias A., Hardisson A., Rodriguez-Alvarez C., Sierra A.*: Phytic Acid Level in Wheat Flours. *J. Cereal Sci.*, 2002; 36: 19-23.
13. *Alonso R., Grant G., Dewey P., Marzo F.*: Nutritional assessment *in vitro* and *in vivo* of raw and extruded peas (*Pisum sativum L.*). *J. Agric. Food Chem.*, 2000; 48: 2286-2290.
14. *Zhao H., Fan W., Dong J., Lu J., Chen J., Shan L., Lin Y., Kong W.*: Evaluation of antioxidant activities and total phenolic contents of typical malting barley varieties. *Food Chem.*, 2008; 107: 296-304.

Adres: 02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159 C.