

ELWIRA WOROBIEJ, MAŁGORZATA PIECYK, GRZEGORZ PERZYNA,
JUSTYNA TUROS

WPLYW PRZETWARZANIA ZIARNIAKÓW GRYKI I OBRÓBK TERMICZNEJ NA SKŁADNIKI ODŻYWCZE

Streszczenie

Ze względu na cenny skład ziarniaków gryki na rynku pojawiła się szeroka oferta produktów z ich udziałem. Stosowane procesy podczas przetwarzania ziarniaków oraz obróbka kulinarna produktów gryczanych mogą powodować zmiany istotnych składników, mające wpływ na ich właściwości żywieniowe. Celem pracy było określenie zmian w składnikach odżywczych i strawności skrobi spowodowanych wpływem procesów przetwórczych ziarniaków gryki, tj. otrzymywania płatków oraz kaszy prażonej i nieprażonej oraz w przypadku kasz dodatkowo wpływem obróbki kulinarnej przeprowadzonej dwoma sposobami.

Wykazano, że płatki w porównaniu z ziarniakami gryki zawierały mniej składników mineralnych i białek, natomiast w kaszach zależność ta była odwrotna. Proces prażenia wpłynął na skład kasz gotowanych, które zawierały mniej związków mineralnych w postaci popiołu, tłuszczu i białek niż gotowane kasze nieprażone. Sposób gotowania w wodzie (z odlewaniem lub bez) nie powodował istotnych różnic zawartości białek w obu rodzajach kasz oraz zawartości tłuszczu w kaszach prażonych. Prażenie wpływało na znaczne obniżenie aktywności inhibitora tripsyny oraz wzrost zawartości azotu niebiałkowego w kaszach gryczanych. W odniesieniu do ziarniaków gryki procesy stosowane w produkcji płatków i kaszy gryczanej spowodowały znaczne zmniejszenie ilości skrobi wolno trawionej i skrobi odpornej w wyniku usunięcia składników ograniczających strawność skrobi oraz zabiegów hydrotermicznych powodujących skleikowanie skrobi. Kasze prażone zawierały po gotowaniu ok. czterokrotnie mniej skrobi odpornej niż nieprażone. Wysoka zawartość dostępnych grup tiolowych w białkach ziarniaków gryki i produktach gryczanych, także po zastosowanej obróbce kulinarnej kasz, wskazuje na ich potencjalne właściwości funkcjonalne m.in. przeciwutleniające.

Słowa kluczowe: ziarniak gryki, przetwarzanie, obróbka kulinarna, białka, strawność skrobi

Wprowadzenie

Obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania roślinami zaliczanymi do pseudo-zbóż, do których kwalifikuje się m.in. grykę. Coraz większa popularność ziarniaków gryki i produktów z nich otrzymanych wynika zarówno z ich dużej wartości odżywczej, jak i obecności substancji o właściwościach prozdrowotnych. Główne składniki ziarniaków gryki – sacharydy i białka – charakteryzują się przy tym korzystniejszymi właściwościami w porównaniu ze zbożami. Dominującym składnikiem sacharydowym jest skrobia, która pomimo że ma typową dla zbóż strukturę polimorficzną typu A [39], ulega wolniejszej hydrolizie niż skrobia pszenna, co powoduje obniżenie indeksu glikemicznego produktów z udziałem mąki gryczanej [4, 21]. W znacznej ilości występują również białka o dobrze zbilansowanym składzie aminokwasowym [1]. Na szczególnie uwagę zasługuje stosunkowo duża zawartość lizyny – aminokwasu ograniczającego w białkach zbożowych, ale także innych aminokwasów egzogennych, jak leucyny, fenyloalaniny [26]. Cechą charakterystyczną białek obecnych w ziarnach zbóż jest zdecydowana przewaga prolamin i glutelin nad albuminami i globulinami. W ziarniakach gryki stosunek ten jest odwrotny, a prolamin, które są toksyczne dla chorych na celiakię, jest bardzo niewiele lub w ogóle ich nie ma [1].

Ziarniak gryki są również źródłem innych składników odżywczych – tłuszczu, witamin z grupy B [3] oraz składników mineralnych, spośród których w największych ilościach występują w obłuszczonego ziarniaku: potas, fosfor, magnez i wapń [33]. Ziarniak gryki bogate są również w liczne składniki bioaktywne, w tym w błonnik pokarmowy i zawartą w nim skrobię oporną [13, 27, 34], związki o właściwościach przeciwutleniających – głównie związki fenolowe, a zwłaszcza flawonoidy, takie jak rutyna i katechiny [9].

Stosowane procesy przetwórcze ziarniaków gryki mogą powodować, zarówno we frakcji węglowodanowej, jak i w białkach, przemiany prowadzące np. do zmiany strawności. Badania uwzględniające wpływ procesów przetwórczych ziarniaków gryki najczęściej dotyczyły zmian w związkach fenolowych [34, 37], wpływu na strawność białek [6] lub wpływu zastąpienia mąki zbożowej mąką gryczaną na zmiany indeksu glikemicznego [4, 21]. Mniej badań poświęcono produktom najczęściej spożywanym, tj. płątkom gryczanym i kaszy, zwłaszcza poddanej obróbce hydrotermicznej, otrzymanych z ziarniaków uprawianych w Polsce.

Celem pracy było określenie zmian składników odżywczych oraz strawności skrobi *in vitro*, wywołanych wpływem procesów przetwarzania ziarniaków gryki, tj. otrzymywania płatków oraz kaszy prażonej i nieprażonej oraz – w przypadku kasz – wpływem obróbki kulinarnej przeprowadzonej dwoma sposobami.

Material i metody badań

Material doświadczalny stanowiły: obłuszczone ziarniaki gryki, płatki gryczane, kasza gryczana nieprażona oraz prażona, pochodzące od jednego z krajowych producentów. Produkty te przed analizą poddawano rozdrobnieniu w młynku elektrycznym i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,25 mm. Kasze badano również po ugotowaniu dwoma sposobami stosowanymi w gospodarstwach domowych, tj. w nadmiarze wrzącej wody przez ok. 12 min z usunięciem niewchłoniętej wody przez odlanie (kasza gotowana odlewana – GOD) oraz w dwukrotnie większej objętości wody w stosunku do kaszy, a po osiągnięciu wrzenia kasza pozostawiana była pod przykryciem do momentu całkowitego wchłonięcia wody (kasza gotowana nieodlewana – GND). Po ugotowaniu kasze suszono w suszarce próżniowej w temp. 40 °C przy ciśnieniu 60 mbar. Kasze do dalszych analiz, podobnie jak pozostałe produkty, były rozdrabniane.

Analiza składu chemicznego obejmowała oznaczenie zawartości: suchej masy, związków mineralnych w postaci popiołu, tłuszczu i białka metodami znormalizowanymi [2]. Azot niebiałkowy oznaczano metodą Kjeldahla po ekstrakcji azotu rozpuszczalnego buforem fosforanowym o pH 8,0 i wytrąceniu białek kwasem trichlorooctowym. Zawartość białek rozpuszczalnych (ekstrakcja buforem fosforanowym o pH 8,0) oznaczano metodą spektrofotometryczną z odczynnikiem Folina-Ciocolteu'a [15, 22].

W celu scharakteryzowania białek i peptydów oznaczano zawartość dostępnych grup tiolowych w reakcji z 2,2'-ditiobis(5-nitropirydyną) [24, 31] oraz wykonano rozdziały elektroforetyczne (SDS-PAGE) w żelu akryloamidowym o stężeniu 10 %. Jako wzorzec mas cząsteczkowych posłużył SigmaMarker™ (S8445-1VL) [19].

Aktywność inhibitora trypsyny oznaczano zmodyfikowaną metodą Hamers-trande'a [16].

Do oznaczenia całkowitej zawartości skrobi stosowano test enzymatyczny (K-TSTA, Megazyme, Irlandia). Po trawieniu próbki α -amylazą oraz amyloglukozydazą (przez 30 min w łaźni wodnej o temp. 50 °C) w roztworze oznaczano ilość glukozy testem enzymatycznym (K-GLUC, Megazyme, Irlandia).

Strawność *in vitro* skrobi oznaczano metodą Englysta i wsp. [14] w modyfikacji Chunga i wsp. [8]. Podczas trawienia próbek po 20 i 120 min pobierano 100 μ l zawiesiny do 1 cm³ 80-procentowego etanolu. Po odwirowaniu w zebrany roztworze oznaczano ilość uwolnionej glukozy testem enzymatycznym (K-GLUC, Megazyme, Irlandia). Do opisu strawności skrobi wyznaczano ilość skrobi strawionej w ciągu 20 min (skrobia szybko trawiona, RDS) i strawionej pomiędzy 20 a 120 min hydrolizy (skrobia wolno trawiona, SDS). Ilość skrobi odpornej (RS) określano jako różnicę między skrobią całkowitą (TS) oznaczoną testem enzymatycznym (K-TSTA, Megazyme, Irlandia) a skrobią strawioną po 120 min hydrolizy.

Wyniki badań poddano analizie statystycznej przy użyciu jednoczynnikowej analizy wariancji ($p < 0,05$), a istotność różnic między wartościami średnimi oszacowano testem Tukeya w programie Statistica v. 10.0.

Wyniki i dyskusja

Wykazano, że ziarniaki zawierały ok. 2 % związków mineralnych w postaci popiołu, natomiast płatki zawierały ich znacznie mniej (tab. 1). Wpływ na to może mieć proces technologiczny otrzymywania płatków, podczas którego ziarniaki poddaje się zabiegom hydrotermicznym, przyczyniającym się do usunięcia składników rozpuszczalnych w wodzie oraz oczyszczaniu z warstw zewnętrznych. Jak podają Steadman i wsp. [33], składniki mineralne w ziarniaku gryki są skumulowane w zarodku, w warstwie aleuronowej i okrywie owocowo-nasiennej. Kasze zawierały nieznacznie więcej popiołu niż ziarniaki, ale jego ilość mieściła się w zakresie podawanym w piśmiennictwie, tj. $1,7 \div 2,7$ % [23]. W kaszach gotowanych, zwłaszcza gotowanych z odlaniem wody, zmniejszyła się ilość popiołu w wyniku uwolnienia związków rozpuszczalnych w wodzie. Wyraźne zmniejszenie obserwowano w kaszach prażonych, w których proces prażenia wpływa na zmniejszenie ilości nierozpuszczalnych składników błonnika pokarmowego

Tabela 1. Podstawowy skład chemiczny badanych produktów

Table 1. Basic chemical composition of the products investigated

Produkt Product	Zawartość suchej masy Dry matter content [%]	Zawartość zw. miner. jako popiół Content of mineral compounds in the form of ash [% s.m.] / [% d.m.]	Zawartość tłuszczu Fat content [% s.m.] / [% d.m.]
Ziarniaki / Grains	91,61 ^c ± 0,28	1,99 ^c ± 0,07	2,38 ^a ± 0,09
Płatki / Flakes	90,86 ^b ± 0,09	1,2 ^a ± 0,01	2,45 ^{ab} ± 0,16
Kasza nieprażona Unroasted groats	Surowa Raw	87,81 ^a ± 0,20	2,31 ^{ef} ± 0,01
	GND	90,98 ^b ± 0,25	2,29 ^e ± 0,02
	GOD	90,84 ^b ± 0,16	2,12 ^d ± 0,07
Kasza prażona Roasted groats	Surowa Raw	90,65 ^b ± 0,18	2,36 ^f ± 0,03
	GND	90,63 ^b ± 0,18	2,21 ^{de} ± 0,03
	GOD	90,43 ^b ± 0,19	1,74 ^b ± 0,00

Objaśnienia / Explanatory notes:

GND – kasza gotowana nieodlewana / boiled uncasted groats; GOD – kasza gotowana odlewana / boiled casted groats. W tabeli przedstawiono wartości średnie ± odchylenia standardowe / Table shows mean values ± standard deviations; a, b, c, d, e, f – wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różną się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / mean values in columns and denoted by different letters differ statistically significantly ($p < 0,05$).

[34], co może ułatwiać rozpuszczalność niektórych związków. Wpływ obróbki termicznej na zmiany zawartości składników mineralnych obserwowali również Deng i wsp. [10].

Na podstawie zawartości tłuszczu w 100 g s.m. produktów przed obróbką utworzono następujący szereg malejący w obszarze mierzonego wyróżnika: kasza nieprażona – kasza prażona – płatki – ziarniaki gryki. Zastosowana obróbka kulinarna wpłynęła na statystycznie istotne zmniejszenie zawartości tłuszczu w kaszy prażonej bez względu na sposób gotowania (tab. 1). Natomiast odnotowano dodatnią zmianę ilościową tłuszczu w gotowanej kaszy nieprażonej po usunięciu wody (GOD), co może wskazywać na wzmożoną ekstrakcję składników rozpuszczalnych i zmianę w proporcjach pozostałych składników suchej masy.

Tabela 2. Zawartość białek ogółem, białek rozpuszczalnych i azotu niebiałkowego w ziarnie i produktach gryczanych

Table 2. Content of total proteins, soluble proteins, and non-protein nitrogen in buckwheat grains and products

Produkt Product		Białka ogółem Total proteins [% s.m.] / [% d.m.]	Azot niebiałkowy Non-protein N [% s.m.] / [% d.m.]	Białka rozpuszczalne Soluble proteins [% białka ogółem] [% total protein]
Ziarniaki / Grains		11,60 ^b ± 0,15	0,29 ^b ± 0,01	68,20 ^e ± 1,23
Płatki / Flakes		7,54 ^a ± 0,10	0,35 ^d ± 0,01	11,21 ^a ± 0,66
Kasza nieprażona Unroasted groats	Surowa Raw	14,25 ^c ± 0,10	0,35 ^d ± 0,01	74,72 ^f ± 0,58
	GND	14,99 ^d ± 0,15	0,27 ^{ab} ± 0,00	39,28 ^d ± 0,90
	GOD	14,72 ^{cd} ± 0,12	0,26 ^a ± 0,02	24,01 ^c ± 0,24
Kasza prażona Roasted groats	Surowa Raw	14,21 ^c ± 0,23	0,55 ^e ± 0,02	20,54 ^b ± 1,43
	GND	13,48 ^e ± 0,27	0,52 ^e ± 0,00	19,50 ^b ± 0,38
	GOD	13,43 ^e ± 0,17	0,32 ^{cd} ± 0,01	13,49 ^a ± 0,2

Objaśnienia jak pod tab. 1 / Explanatory notes as in Tab. 1.

Pod względem zawartości białek stwierdzono, że spośród analizowanych produktów płatki zawierały ich najmniej, a najwięcej – kasze (tab. 2), podobnie jak w przypadku tłuszczu i popiołu. W obu rodzajach kasz przed obróbką kulinarną odnotowano, że w 100 g s.m. znajdowało się ok. 14 g białka ogółem, bez widocznego wpływu procesu prażenia. Większa zawartość tego składnika w kaszach w porównaniu z ziarniakami związana jest z usunięciem zewnętrznych warstw nasion w trakcie procesu produkcyjnego, co powoduje znaczne zmniejszenie ilości błonnika [13]. Bardzo małą

zawartość białka w płatkach można wyjaśnić tym, że są one otrzymywane głównie z bielma ziarniaków, a ponadto zastosowana obróbka hydrotermiczna podczas procesu technologicznego mogła przyczynić się do zmniejszenia frakcji rozpuszczalnych białek. Wskazuje na to najmniejszy udział białka rozpuszczalnego w białku ogółem w tym produkcie.

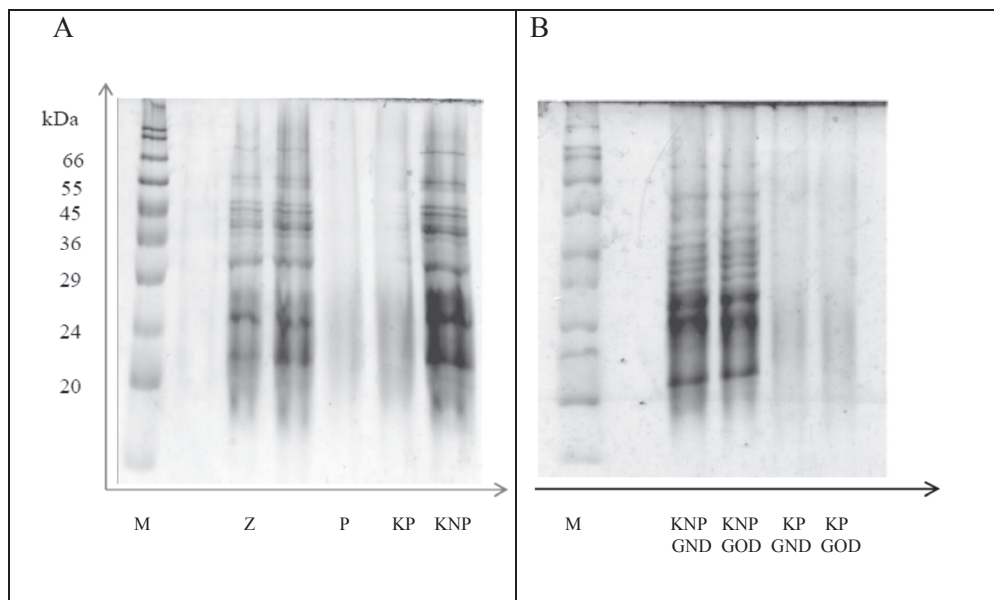
Zdaniem innych autorów frakcja białkowa w ziarniakach gryki występuje w przedziale od ok. 11 % s.m. [3, 12] do prawie 16 % [34]. Prażenie ziarniaków gryki i ich przetwarzanie na kaszę całą może powodować zwiększanie zawartości białek ogółem [12].

Obróbka kulinarna, której zostały poddane kasze, spowodowała zmiany zawartości białek ogółem w suchej masie. Zabieg gotowania bez odlewania (GND) wpłynął na wzrost ilości tego składnika w kaszy nieprażonej, natomiast w przypadku kaszy prażonej obydwa sposoby obróbki kulinarnej przyczyniły się do zmniejszenia ogólnej ilości białek o ok. 5 %.

Zawartość białka rozpuszczalnego w analizowanych próbkach była bardzo zróżnicowana (tab. 2). Frakcja białek rozpuszczalnych stanowiła ok. 68 % białek ogółem w ziarniakach gryki, co jest zgodne z danymi literaturowymi wskazującymi, że rozpuszczalne w wodzie i roztworach soli albuminy i globuliny są dominującymi białkami w gryce [1]. Procesy technologiczne stosowane przy produkcji kaszy prażonej, podobnie jak przy otrzymywaniu płatków, spowodowały znaczne zmniejszenie udziału frakcji białek rozpuszczalnych (ponad 3,5-krotne w stosunku do kaszy nieprażonej). Na podstawie wyników zawartości białka ogółem i frakcji rozpuszczalnej w kaszy gryczanej można wskazać, że w tym przypadku ograniczony został proces ekstrakcji składników rozpuszczalnych na rzecz tworzenia kompleksów pomiędzy polimerami skrobia – białko, gdyż, jak dowiodły Christa i Soral-Śmietana [6], zmniejszenie rozpuszczalności białek następuje w wyniku działania wysokiej temperatury, która powoduje ich cieplną denaturację lub powstanie nierozpuszczalnych kompleksów.

Na zawartość azotu niebiałkowego największy wpływ miał proces prażenia, który spowodował zwiększenie jego zawartości z 0,35 g/100 g s.m. (kasza nieprażona) do 0,55 g/100 g s.m. Prawdopodobnie wynika to z tego, że w tym procesie oprócz polimeryzacji białek zachodzi również częściowo ich fragmentacja. Podobne zmiany w białkach stwierdzono w procesie prażenia kawy zielonej [25]. Usunięcie wody po zabiegu kulinarnym (GOD) przyczyniło się natomiast do znaczącej redukcji zawartości azotu niebiałkowego w obu rodzajach kasz. Drugi sposób obróbki miał tylko znaczenie w przypadku kaszy nieprażonej.

W celu przeprowadzenia analizy frakcji białek dominujących w badanych próbkach wykonano rozdziały elektroforetyczne w żelu poliakrylamidowym (SDS-PAGE) (rys. 1A i 1B).



Objaśnienia / Explanatory notes:

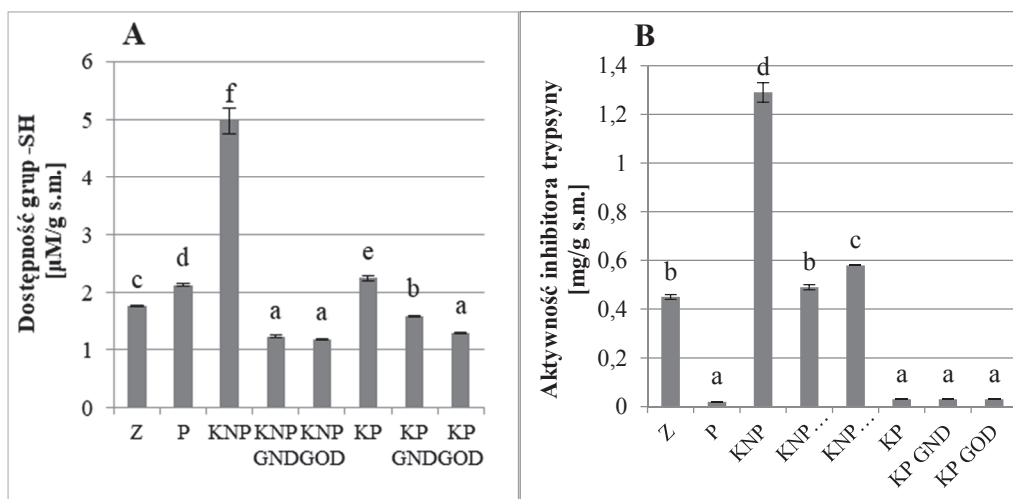
M – marker / molecular weight marker; Z – ziarniaki / grains; P – płatki / flakes; KNP – kasza nieprażona / unroasted groats; KNP GND – kasza nieprażona gotowana nieodlewana / unroasted groats boiled uncasted; KNP GOD – kasza nieprażona gotowana odlewana / unroasted groats boiled casted; KP – kasza prażona / roasted groats; KP GND – kasza prażona gotowana nieodlewana / roasted groats boiled uncasted; KP GOD – kasza prażona gotowana odlewana / roasted groats boiled casted.

Rys. 1. Rozdział elektroforetyczny białek produktów gryczanych: surowych (A) i gotowanych (B)
 Fig. 1. Electrophoretic patterns of proteins from raw (A) and boiled (B) buckwheat products

W ziarniakach gryki i kaszy nieprażonej przeważały białka o masach cząsteczkowych zbliżonych do [$\cdot 10^3$ Da]: 20, 24 i 29 oraz w zakresie $36 \div 45$. Powyższe pasma mogą odpowiadać kwaśnym ($32 \cdot 10^3 \div 57,5 \cdot 10^3$ Da) oraz zasadowym ($23 \cdot 10^3 \div 25,8 \cdot 10^3$ Da) podjednostkom monomerów, które stanowią składowe heksamerów globulin [5]. W próbkach tych występowały także proteiny o wyższych masach [$\cdot 10^3$ Da]: 55 i 66, które mogą odpowiadać monomerom. W obrazach elektroforetycznych nie stwierdzono frakcji o masach poniżej $20 \cdot 10^3$ Da. Można to tłumaczyć niewielką zawartością prolamin w ziarniakach gryki [18]. Na ścieżkach w obrazach elektroforetycznych odpowiadających płatkom, kaszy prażonej przed i po obróbce kulinarnej nie odnotowano wyraźnych pasm. Świadczyć to może o dużym stopniu polimeryzacji protein w wyniku obróbki termicznej – czego potwierdzeniem mogą być wyniki zawartości białka rozpuszczalnego. Powstałe wysokocząsteczkowe polimery były prawdopodobnie zbyt duże, aby zostały rozdzielone w żelu.

Duża zawartość dostępnych grup tiolowych decyduje o właściwościach funkcjonalnych białek m.in. przeciwutleniających [36]. Spośród badanych produktów naj-

większą ich zawartość wykazano w kaszy nieprażonej (4,98 $\mu\text{M/g}$ s.m.) (rys. 2A). Znaczący wpływ na udział tych grup w produktach miała także zastosowana obróbka kulinarna. Większe znaczenie miała ona w przypadku kaszy nieprażonej niż prażonej. Gotowanie kaszy nieprażonej przy obu sposobach kulinarnego traktowania (GND i GOD) wpływało na redukcję zawartości dostępnych grup tiolowych do poziomu ok. 1,2 $\mu\text{M/g}$ s.m. Tak znaczące zmniejszenie wynika najprawdopodobniej z wysokiej reaktywności grup tiolowych i przejścia form zredukowanych w utlenione [20]. Ilość dostępnych grup sulfhydrylowych w ziarniaku gryki i produktach gryczanych (nawet po procesie gotowania kasz) jest zdecydowanie większa w porównaniu ze zbożami, jak orkisz czy pszenica (ok. 0,4 $\mu\text{M/g}$) [20, 38].



Objaśnienia jak pod rys. 1 / Explanatory notes as in Fig. 1;

a, b, c, d, e, f – wartości na słupkach oznaczone różnymi literami różnią się statystycznie istotnie ($p < 0,05$) / values in bars with various letters differ statistically significantly ($p < 0.05$).

Rys 2. Zawartość dostępnych grup tiolowych (A) i aktywność inhibitora trypsyny (B) w ziarniakach i produktach z gryki

Fig. 2. Content of available thiol groups (A) and trypsin inhibitor activity (B) of buckwheat grains and products

Aktywność inhibitora trypsyny w gryce, wpływająca na stopień trawienia białek, jest dość dobrze udokumentowana [17]. W makaronie gryczanym wykazano jego aktywność także po ugotowaniu. Wyniki otrzymane w niniejszych badaniach (rys. 2B) wskazują, że aktywność tego inhibitora w kaszy nieprażonej gotowanej dwoma sposobami utrzymywała się na poziomie co najmniej 38 %. Wyraźnie na ten enzym działały natomiast procesy technologiczne – prażenie oraz płatkowanie (rys. 2B).

Brennan i wsp. [4] oraz Liu i wsp. [21] wykazali, że mąka z gryki zastosowana w produktach bezglutenowych wpływa na zmniejszenie ich indeksu glikemicznego, w związku z czym w niniejszej pracy przeprowadzono badania strawności *in vitro* skrobi (tab. 3). Najmniej skrobi szybko trawionej (RDS) zawierały ziarniaki (4,6 %), natomiast w produktach z ziarniaków obserwowano znaczące zwiększenie jej ilości – największe w płatkach (do 66,1 %). Ziarniaki charakteryzowały się dużą zawartością skrobi wolno trawionej (SDS) – 32,6 %, a jej ilość zmalała do 1 % na skutek prażenia i do 2,2 % na skutek płatkowania. Badane produkty zawierały też znaczące ilości skrobi odpornej (RS): od 16,8 % (ziarniaki) do 9,0 % (kasza nieprażona). Podawana w publikacjach ilość RS w ziarniakach gryki, a zwłaszcza w produktach z gryki, jest różnicowana. Zawartość RS w ziarniakach mieści się w przedziale 13,4 ÷ 23,1 % [29, 34], podczas gdy w kaszy surowej Lu i wsp. [23] podają zakres 0,3 ÷ 0,4 %, a Skrabanja i Kreft [30] – 37,8 %. Takie różnice mogą zależeć od zastosowanej metody oznaczenia RS i stopnia rozdrobnienia próbek do analizy.

Tabela 3. Całkowita zawartość skrobi (TS) oraz skrobi szybko trawionej (RDS), wolno trawionej (SDS) i odpornej (RS) w ziarniakach i produktach gryczanych

Table 3. Content of total starch (TS) and rapidly digestible starch (RDS), slowly digestible starch (SDS), and resistant starch (RS) in buckwheat grains and products

Produkt Product		TS	RDS	SDS	RS
[g/100 g sm.] / [g/100 g d.m.]					
Ziarniaki / Grains		54,0 ^a ± 0,6	4,6 ^a ± 0,1	32,6 ^c ± 0,4	16,8 ^{de} ± 0,3
Płatki / Flakes		83,0 ^f ± 0,9	66,1 ^f ± 0,5	2,2 ^a ± 0,65	14,7 ^d ± 0,56
Kasza nieprażona Unroasted groats	Surowa Raw	68,6 ^b ± 0,8	38,6 ^b ± 1,1	21,0 ^d ± 0,1	9,0 ^{bc} ± 1,0
	GND	67,8 ^b ± 0,4	40,3 ^b ± 0,3	8,5 ^c ± 2,5	19,0 ^{ef} ± 2,2
	GOD	72,7 ^d ± 0,5	46,3 ^c ± 1,10	6,1 ^{bc} ± 2,3	20,3 ^f ± 1,5
Kasza prażona Roasted groats	Surowa Raw	70,6 ^c ± 0,4	58,8 ^d ± 1,2	1,0 ^a ± 0,9	10,9 ^c ± 1,5
	GND	72,6 ^d ± 0,4	61,4 ^e ± 0,2	4,5 ^{ab} ± 1,0	6,7 ^{ab} ± 0,9
	GOD	75,0 ^e ± 0,3	61,0 ^e ± 0,3	9,7 ^c ± 0,2	4,3 ^a ± 0,2

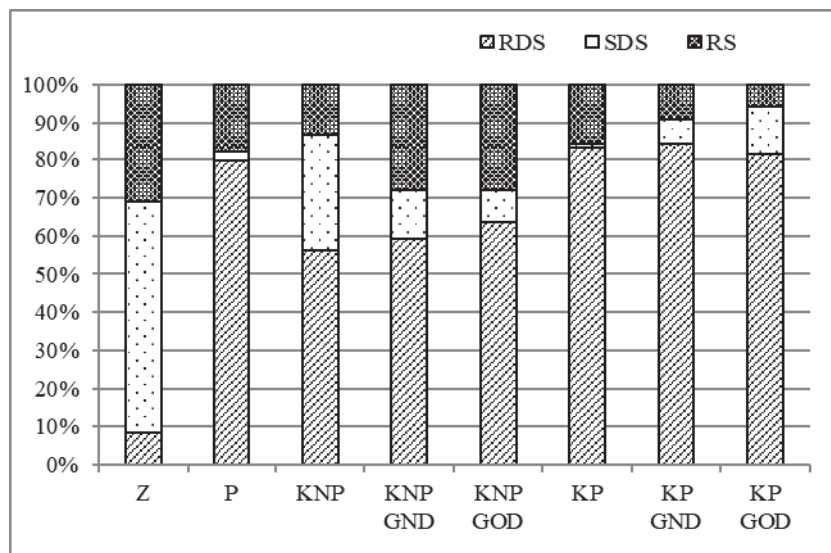
Objaśnienia jak pod tab. 1 / Explanatory notes as in Tab. 1.

Skrobia gryczana charakteryzuje się tym samym typem polimorficznej struktury krystalicznej co skrobia pszenna [27, 28]. Skrobia o takiej strukturze jest bardziej podatna na hydrolizę niż skrobia o typie polimorficznym B, charakterystycznym dla skrobi ziemniaczanej [32]. Strawność skrobi determinowana jest nie tylko strukturą krystaliczną ziarenka, ale również jego wielkością. Przeprowadzone badania kinetyki hydrolizy skrobi o różnym pochodzeniu botanicznym wykazały, że stosunek powierzchni ziarenka skrobi do jego objętości jest jednym z najważniejszych wskaźni-

ków określających wielkość obszarów wiązania enzymów oraz ilość dostępnych wiązań glikozydowych [11]. Piecyk i wsp. [27] oraz Qian i wsp. [28] podają, że skrobia gryczana ma bardzo małe ziarenka ($2 \div 6 \mu\text{m}$), co w połączeniu z typem polimorficznym A powinno sprzyjać bardzo dobrej strawności. Obserwowana duża zawartość RS w ziarnie może wynikać z uwięzienia małych ziarenek skrobi we fragmentach liścieni, co powoduje, że dostęp enzymów jest utrudniony i w konsekwencji ilość RS typu 1., tj. skrobi fizycznie niedostępnej jest duża. Potwierdzeniem wpływu innych składników obecnych w ziarniakach gryki na strawność skrobi są badania Piecyk i wsp. [27], w których wykazano, że w mące udział RS w skrobi całkowitej był bardzo wysoki (45 %), a po wyizolowaniu skrobi zmniejszył się do 0,7 %. Proces otrzymywania kaszy, w którym usuwana jest znaczna ilość błonnika, zwłaszcza lignin i celulozy [13], utrudniającego trawienie powoduje, że ilość RS w tym produkcie jest mniejsza o połowę w stosunku do ziarna.

Największe zmiany strawności skrobi następowały w wyniku zastosowania obróbki hydrotermicznej w trakcie procesu technologicznego otrzymywania produktów z ziarniaków gryki i obróbki kulinarnej kasz. Obróbka, zwłaszcza w środowisku wodnym, powoduje zanik struktury krystalicznej skrobi na skutek kleikowania, co ułatwia dostęp enzymom trawiennym. Stosowane w procesie technologicznym produkcji płatków zabiegi hydrotermiczne spowodowały, że w tym produkcie zawartość RDS była największa przy małej zawartości SDS. Podobne zmiany obserwowano po prażeniu kaszy, która w porównaniu z kaszą nieprażoną zawierała więcej RDS, bardzo mało SDS (1 %), ale zbliżoną ilość RS. Podobne wyniki uzyskały Christa i wsp. [7] w badaniach skrobi wyizolowanych z kaszy nieprażonej i prażonej, w których nie stwierdzono istotnych różnic pod względem zawartości RS. Duże różnice zawartości SDS w badanych kaszach wskazują, że prażenie kaszy wpływa na jej indeks glikemiczny. Można przypuszczać, że prażenie powoduje zmiany ilościowe i jakościowe składników obecnych w kaszy, wpływające na trawienie skrobi. Worobiej i Koleński [37] stwierdzili, że po prażeniu kasza zawiera ponad dwa razy mniej polifenoli, które działają inhibującą na enzymy amylolityczne [35]. Wpływ procesu prażenia na strawność skrobi obserwowano również po gotowaniu. Stwierdzono ok. czterokrotnie mniejszą zawartość RS w kaszach prażonych niż w nieprażonych.

Po procesach zmieniała się zawartość skrobi w badanych produktach, dlatego dla sprawdzenia, czy stwierdzone duże różnice między produktami nie wynikają z tego powodu, na rys. 3. Przedstawiono, jak kształtują się proporcje RDS, SDS i RS w skrobi ogółem.



Objaśnienia jak pod rys. 1. / Explanatory notes as in Fig. 1.

Rys. 3. Udział skrobi szybko trawionej (RDS), wolno trawionej (SDS) i opornej (RS) w skrobi ziarniaków i produktów z gryki [%]

Fig. 3. Content of starches: rapidly digestible starch (RDS), slowly digestible starch (SDS), and resistant starch (RS) [% of total starch]

Na podstawie tych wyników można zauważyć, że różnice strawności między produktami są jeszcze większe. Biorąc pod uwagę sumę dwóch frakcji SDS i RS w skrobi ogółem, badane produkty można uszeregować malejąco: ziarniaki > kasza nieprażona > płatki > kasza prażona. Również po zabiegach kulinarnych na skutek procesu prażenia nastąpiła poprawa dostępności enzymatycznej, choć zróznicowała się proporcja pomiędzy frakcją amylozoporną (RS) i wolno trawioną (SDS), ponieważ w skrobi kaszy nieprażonej udział RS był prawie 3-krotnie większy niż w skrobi kaszy prażonej. Jak wskazują badania [27], skrobia gryczana wykazuje dużą podatność na retrogradację, większą niż skrobia pszenna, w związku z czym wysoki udział RS w skrobi kaszy nieprażonej gotowanej może być wynikiem tego procesu. Z kolei mały udział RS w skrobi gotowanej kaszy prażonej wskazuje, że proces prażenia powoduje ograniczenie podatności skrobi na retrogradację.

Wnioski

1. Procesy technologiczne miały istotny wpływ na zawartość składników odżywczych w badanych produktach z gryki. Płatki zawierały mniej składników mineralnych i białek niż ziarniaki gryki, natomiast w kaszach zależność ta była odwrotna.

- Proces prażenia wpłynął na skład kasz gotowanych, ponieważ zawierały one mniej związków mineralnych w postaci popiołu, tłuszczu i białek niż gotowane kasze nieprażone. Prażenie kaszy spowodowało także znaczne obniżenie aktywności inhibitora trypsyny oraz zwiększenie zawartości azotu niebiałkowego w stosunku do ich poziomu w kaszy przed tym procesem.
2. W porównaniu z ziarniakami gryki procesy stosowane w produkcji płatków i kaszy gryczanej spowodowały znaczne zmniejszenie ilości skrobi wolno trawionej i skrobi odpornej w wyniku usunięcia składników ograniczających strawność skrobi oraz zabiegów hydrotermicznych powodujących skleikowanie skrobi. Kasze prażone zawierały po gotowaniu ok. czterokrotnie mniej skrobi odpornej niż nieprażone, co wskazuje, że proces prażenia powoduje ograniczenie podatności skrobi na retrogradację.
 3. Duża zawartość dostępnych grup tiolowych w ziarniakach gryki i produktach gryczanych, także tych poddanych gotowaniu, wskazuje na ich dobre właściwości funkcjonalne m.in. przeciwutleniające.

Literatura

- [1] Alvarez-Jubete L., Arendt E.K., Gallagher E.: Nutritive value of pseudo-cereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. *Trends Food Sci. Technol.*, 2010, 21, 106-113.
- [2] AOAC: Official Methods of Analysis. 15th ed. AOAC, Arlington, Virginia, USA, 1990.
- [3] Bonafaccia G., Marocchini M., Kref I.: Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chem.*, 2003, 80, 9-15.
- [4] Brennan M.A., Menard C., Roudaut G., Brennan C.S.: Amaranth, millet and buckwheat flours affect the physical properties of extruded breakfast cereals and modulates their potential glycaemic impact. *Starch/Stärke*, 2012, 64 (5), 392-398.
- [5] Choi S., Ma C.: Extraction, purification and characterization of globulin from common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds. *Food Res. Int.*, 2006, 39, 974-981.
- [6] Christa K., Soral-Šmietana M.: Wpływ procesu prażenia na dostępność enzymatyczną białek ziarniaków gryki zwyczajnej (*Fagopyrum esculentum* Moench). *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, 5 (60), 52-62.
- [7] Christa K., Soral-Šmietana M., Lewandowicz G.: Buckwheat starch: Structure, functionality and enzyme in vitro susceptibility upon the roasting process. *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 2009, 60 (Supl. 4), 140-154.
- [8] Chung H.J., Liu Q., Hoover R.: Impact of annealing and heat-moisture treatment on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydr. Polym.*, 2009, 75, 436-447.
- [9] Danila A.M., Kotani A., Hakamata H., Kusu F.: Determination of rutin, catechin, epicatechin, and epicatechin gallate in buckwheat *Fagopyrum esculentum* Moench by micro-high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. *J. Agric. Food Chem.*, 2007, 55 (4), 1139-1143.
- [10] Deng Y., Padilla-Zakour O., Zhao Y., Tao S.: Influences of high hydrostatic pressure, microwave heating, and boiling on chemical compositions, antinutritional factors, fatty acids, in vitro protein digestibility, and microstructure of buckwheat. *Food Bioprocess Technol.*, 2015, 8 (11), 2235-2245.

- [11] Dhital S., Shrestha A.K., Gidley M.J.: Relationship between granule size and *in vitro* digestibility of maize and potato starches. *Carbohydr. Polym.*, 2010, 82, 480-488.
- [12] Dziedzic K., Górecka K., Drożdżyńska A., Czaczyk K.: Wpływ procesu otrzymywania kaszy gryczanej prażonej na zawartość wybranych składników odżywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, 5 (60), 63-70.
- [13] Dziedzic K., Górecka D., Kucharska M., Przybylska B.: Influence of technological process during buckwheat groats production on dietary fibre content and sorption of bile acids. *Food Res. Int.*, 2012, 47 (2), 279-283.
- [14] Englyst H.N., Kingman S.M., Cummings J.H.: Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *Eur. J. Clin. Nutr.*, 1992, 46, 3-50.
- [15] Fan T.Y., Sosulski F.W.: Dispersibility and isolation of protein from legume flours. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, 1974, 7, 256-261.
- [16] Hamerstrand G.E., Black L.T., Glover J.D.: Trypsin inhibitors in soy products: Modification of the standard analytical procedure. *Cereal Chem.*, 1981, 58, 42-45.
- [17] Ikeda K.: Nutritional properties of the protein in buckwheat. *Proc. of the 5th Int. Symp. on Buckwheat*, Taiyuan, 1992, pp. 455-457.
- [18] Javornik B., Kreft I.: Characterization of buckwheat protein. *Fagopyrum*, 1984, 4, 30-38.
- [19] Laemmli U.K.: Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, 1970, 227, 680-685.
- [20] Li W., Bollecker S.S., Schofield J.D.: Glutathione and related thiol compounds. I. Glutathione and related thiol compounds in flour. *J. Cereal Sci.*, 2004, 39, 205-212.
- [21] Liu W., Brennan M., Serventi L., Brennan C.: Buckwheat flour inclusion in Chinese steamed bread: Potential reduction in glycemic response and effects on dough quality. *Eur. Food Res. Technol.*, 2017, 5 (43), 727-734.
- [22] Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J.: Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.*, 1951, 193, 265-275.
- [23] Lu L., Murphy K., Baik B.K.: Genotypic variation in nutritional composition of buckwheat groats and husks. *Cereal Chemistry*, 2013, 90 (2), 132-137.
- [24] Martinaud A., Mercier Y., Marinova P., Tassy C., Gatellier P., Renner 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.
- [25] Montavon P., Mauron A.-F., Duruz E.: Changes in green coffee protein profiles during roasting. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51 (8), 2335-2343.
- [26] Mota C., Santos M., Mauro R., Samman N., Matos A.S., Torres D., Castanheira I.: Protein content and amino acids profile of pseudocereals. *Food Chem.*, 2016, 193, 55-61.
- [27] Piecyk M., Worobiej E., Turos J., Ostrowska-Ligęza E.: Właściwości i strawność *in vitro* skrobi gryczanej w porównaniu ze skrobią pszenną. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2017, 1 (110), 89-100.
- [28] Qian J.Y., Kuhn M.: Evaluation on gelatinization of buckwheat starch: a comparative study of Brabender viscoamylography, rapid visco-analysis, and differential scanning calorimetry. *Eur. Food Res. Technol.*, 1999, 209 (3-4), 277-280.
- [29] Qin P., Wang Q., Shan F., Hou Z., Ren G.: Nutritional composition and flavonoids content of flour from different buckwheat cultivars. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2010, 45 (5), 951-958.
- [30] Skrabanja V., Kreft I.: Resistant starch formation following autoclaving of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats. An *in vitro* study. *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46 (5), 2020-2023.
- [31] Soyer A., Hultin H.O.: Kinetics of oxidation of lipids and proteins of cod sarcoplasmic reticulum. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48, 2127-2134.

- [32] Srichuwong S., Sunarti T.C., Mishima T., Isono N., Hisamatsu M.: Starches from different botanical sources II: Contribution of amylopectin fine structure to thermal properties and enzyme digestibility. *Carbohydr. Polym.*, 2005, 60, 529-538.
- [33] Steadman K.J., Burgoon M.S., Lewis B.A., Edwardson S.E., Obendorf R.L.: Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions. *J. Sci. Food Agric.*, 2001, 81, 1094-1100.
- [34] 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, 5 (54), 66-76.
- [35] Takahama U., Hirota S.: Fatty acids, epicatechin-dimethylgallate, and rutin interact with buckwheat starch inhibiting its digestion by amylase: Implications for the decrease in glycemic index by buckwheat flour. *J. Agric. Food Chem.*, 2010, 58 (23), 12431-12439.
- [36] Tong L.M., Sasaki S., McClements J., Decker E.A.: Mechanisms of the antioxidative activity of a high molecular weight fraction of whey. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48, 1473-1478.
- [37] Worobiej E., Koleński, G.: Wpływ procesów przetwarzania ziarniaków gryki na właściwości przeciwutleniające. *Apar. Bad. Dydak.*, 2013, 18, 333-339.
- [38] Worobiej E., Wocial M., Piecyk M.: Porównanie zawartości i aktywności wybranych związków przeciwutleniających w produktach z orkisz. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2009, 42 (3), 890-894.
- [39] Zheng G.H., Sosulski F.W., Tyler R.T.: Wet-milling, composition and functional properties of starch and protein isolated from buckwheat groats. *Food Res. Int.*, 1997, 30 (7), 493-502.

EFFECT OF PROCESSING AND THERMALLY TREATING BUCKWHEAT GRAINS ON NUTRIENTS

S u m m a r y

Because of the valuable composition of buckwheat grains, a wide range of products containing those grains appeared on the market. The processes applied during the processing of those grains and the thermal treatment of buckwheat products can cause changes in significant components, which affect their nutritional properties. The objective of the study was to investigate changes in the nutrients and the digestibility of starch caused by buckwheat grain processing, i.e. by the preparation of flakes and roasted and unroasted groats, and in the case of groats, additionally, the effects of culinary processing carried out in two ways.

It was showed that, compared to grains, buckwheat flakes contained less minerals and less proteins, whereas in the groats, this dependence was reversed. The roasting process impacted the composition of boiled groats; they contained less mineral compounds in the form of ash, less fat and less protein than the boiled unroasted groats. The method of boiling in water (with or without pouring out) did not cause significant differences in the protein content in the two types of groats and in the fat content in roasted groats. Roasting caused the trypsin inhibitor activity to considerably decrease and the content of non-protein nitrogen in buckwheat groats to increase. As regards the buckwheat grains, the processes applied in the production of buckwheat flakes and buckwheat groats resulted in a significant reduction in the amount of slow-digested starch and resistant starch because constituents were removed that limited the starch digestion and because of the hydrothermal treatment that caused the starch to gelatinize. After boiling, roasted groats contained about four times less resistant starch than unroasted groats. A high content of available thiol groups in buckwheat grains and buckwheat products, also after culinary treatment of groats, indicates their potential functional properties, e.g. antioxidant properties.

Key words: buckwheat grains, processing, culinary processing, proteins, starch digestibility 