

KRZYSZTOF DZIEDZIC, AGNIESZKA DROŻDŻYŃSKA, DANUTA GÓRECKA,
KATARZYNA CZACZYK

ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH ZWIĄZKÓW PRZECIWUTLENIAJĄCYCH W GRYCE I PRODUKTACH POWSTAŁYCH PODCZAS JEJ PRZEROBU

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu zabiegów technologicznych stosowanych podczas produkcji kaszy gryczanej na zawartość wybranych związków przeciwutleniających w ziarniakach gryki przed prażeniem (GS), gryki po prażeniu (GPOP), łusce (GL), kaszy gryczanej łamanej (KŁ) i kaszy gryczanej całej (KC) oraz określenie zdolności wodnych ekstraktów produktów gryczanych do wygaszania wolnych rodników DPPH. Proces technologiczny obejmował następujące etapy: oczyszczanie ziarniaków, prażenie (15 min nasycanie parą wodną, 130 °C, 60 min), leżakowanie (24 h), sortowanie 1., obłuskiwanie, sortowanie kaszy, oddzielanie łuski, sortowanie 2. Analizowano zawartość związków flawonoidowych, takich jak: rutyna, katechyna, kwercetyna, wanilina, kemferol oraz kwasów fenolowych: p-kumarowego, o-kumarowego, galusowego, p-hydroksybenzoesowego, kawowego, sinapowego, ferulowego. Zawartość związków przeciwutleniających określono metodą szybkiej chromatografii cieczowej (RRLC - Rapid Resolution Liquid Chromatography). Oznaczenie prowadzono przy zastosowaniu kolumny SB-C18. Jako eluent stosowano roztwór kwasu octowego z dodatkiem metanolu. Właściwości przeciwutleniające oszacowano na podstawie zdolności ekstraktów do wygaszania rodnika DPPH.

Otrzymane wyniki wskazują, że podczas procesu technologicznego zmieniła się zawartość badanych związków przeciwutleniających. Największą ich zawartość stwierdzono w gryce po prażeniu, najmniejszą zaś w kaszy całej. Związkiem występującym w największej ilości była rutyna. Proces prażenia wpłynął na zwiększenie zawartości rutyny, kemferolu, kwercytyny, katechiny, kwasu galusowego, a zmniejszenie poziomu kwasów: p-kumarowego oraz kawowego. W żadnej z przebadanych prób nie wykryto obecności kwasów: o-kumarowego i ferulowego. Ekstrakty wodne wszystkich badanych produktów charakteryzowały się wyższą zdolnością do wygaszania wolnych rodników DPPH w stosunku do BHT. Najwyższą zdolność stwierdzono w ziarniakach gryki przed prażeniem, najniższą zaś w kaszy łamanej.

Słowa kluczowe: ziarniaki gryki, kasza gryczana, związki przeciwutleniające, RRLC, DPPH

Mgr inż. K. Dziedzic, dr hab. inż. Danuta Górecka, Katedra Technologii Żywności Człowieka, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań, mgr inż. A. Drożdżyńska, dr hab. inż. K. Czaczyk, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, ul. Wojska Polskiego 48, 60-637 Poznań, Wyd. Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Wprowadzenie

Gryka pospolita (*Fagopyrum esculentum*) jest miododajną, jednoroczną rośliną uprawną zaliczaną do rodziny rdestowatych. Roślina ta uprawiana jest coraz rzadziej przez rolników, pomimo tego, że nie wymaga stosowania skomplikowanych zabiegów agrotechnicznych. Jest zaliczana do roślin pseudo-zbożowych obok amarantusa oraz komosy ryżowej. Należy do zbóż o małym znaczeniu gospodarczym, o niewielkim obszarze uprawy. Obecnie gryka uprawiana jest przede wszystkim na półkuli północnej, głównie w rejonach podkaukaskich (Rosja) oraz w Chinach i Brazylii, a na mniejszym areale także w: USA, Kanadzie, Niemczech, Włoszech, Słowenii oraz Polsce, głównie na terenach wschodnich [2, 3, 15]. Gryka pod względem wartości energetycznej przewyższa bardziej rozpowszechnione w świecie zboża, takie jak pszenica i żyto [6]. Jest bogatym źródłem sacharydów, białek o dobrze zbilansowanym składzie aminokwasowym, tłuszczów, witamin oraz składników mineralnych [3, 7, 8, 10, 12]. Na uwagę zasługuje znaczna zawartość błonnika pokarmowego o zróżnicowanym składzie frakcyjnym oraz innych związków biologicznie aktywnych [5, 9], których poziom zależy od gatunku, odmiany, części anatomicznej gryki, a także warunków środowiska, w których jest uprawiana. Ze względu na zawartość substancji biologicznie aktywnych, a szczególnie rutyny i innych flawonoidów, gryka uważana jest za roślinę o prozdrowotnym działaniu na organizm człowieka [7, 9, 10, 11, 15, 16]. Do pozyskiwania rutyny wykorzystuje się części nadziemne rośliny w fazie kwitnienia. Oprócz rutyny gryka jest bogatym źródłem wielu związków charakteryzujących się działaniem przeciwutleniającym, takich jak: tokoferole, kwercetyna, kemferol oraz kwasy fenolowe [22]. Związki te wraz ze sterolami roślinnymi zasługują na uwagę ze względu na możliwość zastosowania ich do produkcji biożywności [11].

Rozwój chorób dietozależnych, takich jak: cukrzyca, choroby wieńcowe, choroby nowotworowe, otyłość, miażdżyca coraz częściej skłania producentów żywności do wzbogacania produktów spożywczych w związki o działaniu prozdrowotnym. Sugeruje się, że zwiększone spożywanie produktów gryczanych może ograniczać rozwój choroby wieńcowej [2, 10]. Badania na zwierzętach wykazały możliwość wykorzystania gryki w celu złagodzenia dolegliwości związanych z kamicią żółciową, co związane jest z właściwym stosunkiem aminokwasów [2, 15]. Gryka jest wykorzystywana w profilaktyce chorób nowotworowych oraz leczeniu stanów zapalnych, chorób układu krążenia, takich jak: nadciśnienie tętnicze, kruchość naczyń włosowatych oraz miażdżyca [11, 14, 22]. Zapobiega również powstawaniu nowotworów piersi poprzez zmniejszanie poziomu estradiolu w surowicy krwi [15]. Substancje zawarte w gryce wzmacniają naczynia krwionośne, obniżają ciśnienie krwi oraz utrzymują w niej niski poziom cukru.

Ze względu na obecność substancji prozdrowotnych w gryce, coraz częściej jest ona wykorzystywana w przemyśle spożywczym, głównie do produkcji płatków oraz jako dodatek wraz z ryżem i kukurydzą do produkcji pieczywa. W Stanach Zjednoczo-

nych przeprowadza się próby wzbogacania gryką chrupek i płatków śniadaniowych, a także zastosowania gryczanej posypki do ciastek. Coraz bardziej popularna jest również mąka gryczana, która łatwo komponuje się z innymi składnikami ciast i potraw. Mąka gryczana nie zawiera glutenu, dlatego może być stosowana w diecie osób chorujących na celiakię [7, 8, 23]. W gastronomii znane są rozmaite produkty zawierające grykę. We Włoszech bardzo popularne są naleśniki przygotowywane z mąki gryczanej. Ponadto na rynku produktów spożywczych znajduje się zielona herbata z dodatkiem łuski, piwo, wino, sosy, makarony, kielki gryczane oraz gryczane wyroby cukiernicze.

Materiał i metody badań

Materiałem do badań były: ziarniaki gryki przed prażeniem (GS), ziarniak gryki po prażeniu (GPOP), łuska (GŁ), kasza gryczana cała (KC) oraz kasza gryczana łamana (KŁ). Próby otrzymano z „Podlaskich Zakładów Zbożowych” w Białymstoku. Technologia produkcji kaszy gryczanej obejmuje następujące etapy: oczyszczanie ziarniaków gryki, prażenie, leżakowanie, sortowanie 1., obłuskiwanie, sortowanie kaszy, oddzielanie łuski, sortowanie 2., a następnie paczkowanie i dystrybucję. Do sortowania ziarniaków gryki stosowano sortownice płaskie. Proces prażenia prowadzono w ciągu 1 h, w temp. 130 °C i przy ciśnieniu 5-5,5 bara. W ciągu pierwszych 15 min proces stosowano nasycanie ziarniaków parą wodną. W trakcie procesu prażenia wilgotność ziarniaków gryki wzrosła z 12 do 15 %. Kolejnym etapem było leżakowanie ziarniaków gryki w temperaturze pokojowej przez 24 h, podczas którego zmniejszyła się wilgotność „ziarna” z 15 do 12 %. Obłuskiwanie przeprowadzano na obłuskiwaczach walcowych. Ponownie zastosowano proces sortowania w celu rozdzielenia ziarniaków na kaszę gryczaną całą oraz kaszę gryczaną łamaną.

Ekstrakcję związków fenolowych prowadzono przy użyciu 80 % acetonu, w temperaturze 50 °C przez 30 min. Ekstrakcję wykonywano w warunkach ograniczonego dostępu światła przy użyciu łaźni wodnej wraz z wytrząsarką. Aceton usuwano w wyparce, pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40 °C. Otrzymane ekstrakty zamrażano, a następnie liofilizowane. Liofilizaty przechowywano w temperaturze -20 °C [1].

Analizę chromatograficzną prowadzono w chromatografii cieczowym Agilent Technologies 1200 series, wyposażonym w automatyczny podajnik próbek (G1329B), pompę (G1312B) oraz detektor diodowy (G1315C) z przeglądem widma (190-400 nm). Oznaczenia poziomu kwasu galusowego, waniliny, p-hydroksybenzoesowego oraz katechiny wykonywano przy długości fali równej 280 nm, a kwasów: kawowego, p-kumarowego, o-kumarowego, synapowego oraz ferulowego przy 320 nm, natomiast zawartość rutyny, kemferolu i kwercetyny przy 360 nm. Związki fenolowe rozdzielano techniką szybkiej chromatografii cieczowej w kolumnie SB-C18 (50 mm x 4,6 mm o średnicy cząstek równej 1,8 μm, Agilent) w temp. 25 °C. Jako eluent stosowano roztwory o następującym składzie: A - woda: kwas octowy (98 : 2 v/v), B - woda: meta-

nol: kwas octowy (48 : 50 : 2 v/v) przy przepływie 1,1 ml/min, w gradiencie: 0 - min 0 % B, 22 min – 80 % B, 26 min – 80 % B. Próby nanoszono na szczyt kolumny w ilości 20 µl. Obliczenia ilościowe wykonano wykorzystując powierzchnie pików (pomiar i integracja komputerowa z zastosowaniem programu ChemStation for LC 3D systems, Agilent).

Właściwości przeciwutleniające ekstraktów szacowano na podstawie zdolności ekstraktów do wygaszania rodnika DPPH (1,1-difenylo-picrylhydrazyl). Uzyskane wyniki porównano z wzorcem BHT.

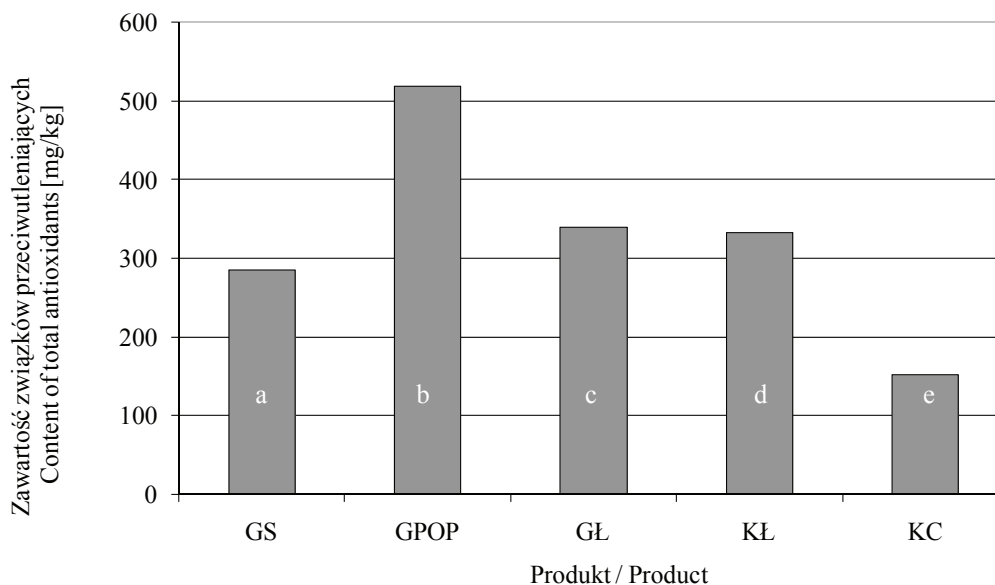
Zdolność wygaszania rodnika DPPH określano na podstawie oznaczonych kolorymetrycznie ($\lambda = 517$ nm) zmian stężenia stabilnego rodnika DPPH wobec próby zerowej [17, 20]. Wyniki przedstawiono jak aktywność przeciwutleniającą (AA) wyrażoną równaniem:

$$AA [\%] = 100 - \{ [Abs_{\text{próby właściwej}} - Abs_{\text{próby zerowej}}] \times 100 / Abs_{\text{próby kontrolnej}} \}$$

Podane w pracy wyniki oznaczeń stanowią średnią z trzech powtórzeń. W celu obiektywizacji wnioskowania uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej. Do wyznaczania istotności różnic pomiędzy średnimi zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji z użyciem testu Tukey'a. Za statystycznie istotne uznano zależności na poziomie istotności $p < 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Przeprowadzone badania wykazały, że proces technologiczny stosowany podczas produkcji kaszy gryczanej wpłynął w istotny sposób na zawartość badanych związków przeciwutleniających w próbach. Ziarniaki gryki użyte jako surowiec do produkcji kaszy gryczanej cechowały się znacznie większą zawartością badanych związków fenolowych w stosunku do produktu finalnego, co może być związane z procesem technologicznym, podczas którego zachodzi usuwanie łuski bogatej w związki przeciwutleniające. Największą zawartością związków przeciwutleniających cechowały się ziarniaki po prażeniu (GPOP) (520,68 mg/kg s.m.), najmniejszą zaś kasza cała (KC) (151,69 mg/kg s.m.). Nie stwierdzono istotnych różnic zawartości tych związków między próbami GŁ i KŁ (rys. 1) Większa zawartość związków fenolowych w łusce (GS) w porównaniu z produktem końcowym (KC) związana jest prawdopodobnie z usunięciem łuski bogatej w związki fenolowe. Na uwagę zasługuje również fakt, że kasza cała (KC) zawierała znacznie mniej tych związków niż kasza łamana (KŁ).



Objaśnienia: / Explanatory notes:

a-c – wartości liczbowe oznaczone różnymi literami różnią się w sposób statystycznie istotny przy poziomie $p < 0,05$ / the numerical values denoted by different letters differ statistically significantly at $p < 0.05$,

GS – ziarniaki gryki przed procesem prażenia / buckwheat caryopses prior to roasting,

GPOP – ziarniaki gryki po procesie prażenia / buckwheat caryopses after roasting,

GŁ – łuska / hull,

KŁ – kasza gryczana łamana / broken buckwheat groats,

KC – kasza gryczana cała / whole buckwheat groats.

Rys. 1. Zawartość związków przeciwutleniających ogółem w ziarniakach gryki, łusce, kaszy łamanej i kaszy całej [mg/kg s.m.].

Fig. 1. Contents of total antioxidants in buckwheat caryopses, hull, broken buckwheat groats, and whole buckwheat groats [mg/kg d.m.].

Ponadto w trakcie oczyszczania kaszy całej dochodzi do oddzielenia kaszy łamanej wraz z innymi mniejszymi zewnętrznymi częściami ziarniaka gryki, stąd też można tłumaczyć wzrost zawartości związków przeciwutleniających w kaszy łamanej.

Dominującym przeciwutleniaczem spośród przebadanych związków, niezależnie od rodzaju produktu była rutyna. Jej zawartość kształtowała się od 70 mg/kg s.m. produktu w próbach KC do 358 mg/kg s.m. w GOPP (tab. 1). Ziarniaki gryki po procesie prażenia (130 °C, 5 - 5,5 bar, 60 min) charakteryzowały się większą zawartością rutyny, kwasu galusowego, kwercytiny i katechin, mniejszą natomiast kwasu p-kumarowego w porównaniu z próbami GS. Ponadto w GOPP wykryto obecność

kemferolu, natomiast nie stwierdzono obecności kwasu kawowego występującego w ziarniakach przed prażeniem (GS). Saeedeh i wsp. [19] wykazali różny wpływ procesu ogrzewania (100 °C, 15 min) na zawartość związków przeciwutleniających w mięcie, marchwi oraz roślinie indyjskiej - *Moringe oleifera*. Wymienieni autorzy wykazali wzrost zawartości związków przeciwutleniających ogółem w mięcie, zmniejszenie w *Moringe oleifera*, natomiast w marchwi proces ogrzewania nie wpłynął na zmianę zawartości tych związków. Sensoy i wsp. [21] stwierdzili znaczny wzrost zawartości związków przeciwutleniających ogółem w mące gryczanej po procesie prażenia (temp. 200 °C, 10 min).

Tabela 1

Zawartość wybranych związków przeciwutleniających w ziarniakach gryki, łusce, kaszy gryczanej łamanej i kaszy gryczanej całej [mg/kg s.m.].

Contents of some selected antioxidants in buckwheat caryopses, hull, broken buckwheat groats, and whole buckwheat groats [mg/kg d.m.]

Produkt Product	GS	GPOP	GŁ	KŁ	KC
Związek [mg/kg s.m.] Compound					
Rutyna	226,24 ^b	358,56 ^a	188,17 ^c	203,08 ^{b,c}	70,18 ^d
Kwas p-kumarowy	28,96 ^a	13,24 ^b	10,78 ^c	11,29 ^c	7,31 ^d
Kwas galusowy	2,24 ^d	9,80 ^b	17,15 ^a	3,74 ^c	3,84 ^c
Kwercytyna	23,79 ^b	43,79 ^a	59,37 ^a	3,19 ^c	1,67 ^c
Katechiny	-	92,99 ^a	17,84 ^c	40,39 ^b	46,56 ^b
Kwas p-hydroksybenzoesowy	-	-	28,50 ^a	30,03 ^a	22,13 ^a
Kwas kawowy	3,8	-	-	-	-
Wanilina	-	-	17,53	-	-
Kwas sinapowy	-	-	-	40,69	-
Kemferol	-	2,30	-	-	-
Kwas o-kumarowy	-	-	-	-	-
Kwas ferulowy	-	-	-	-	-

Objaśnienia / Explanatory notes:

GS – ziarniaki gryki przed procesem prażenia / buckwheat caryopses prior to roasting,

GPOP – ziarniaki gryki po procesie prażenia / buckwheat caryopses after roasting,

GŁ – łuska / hull,

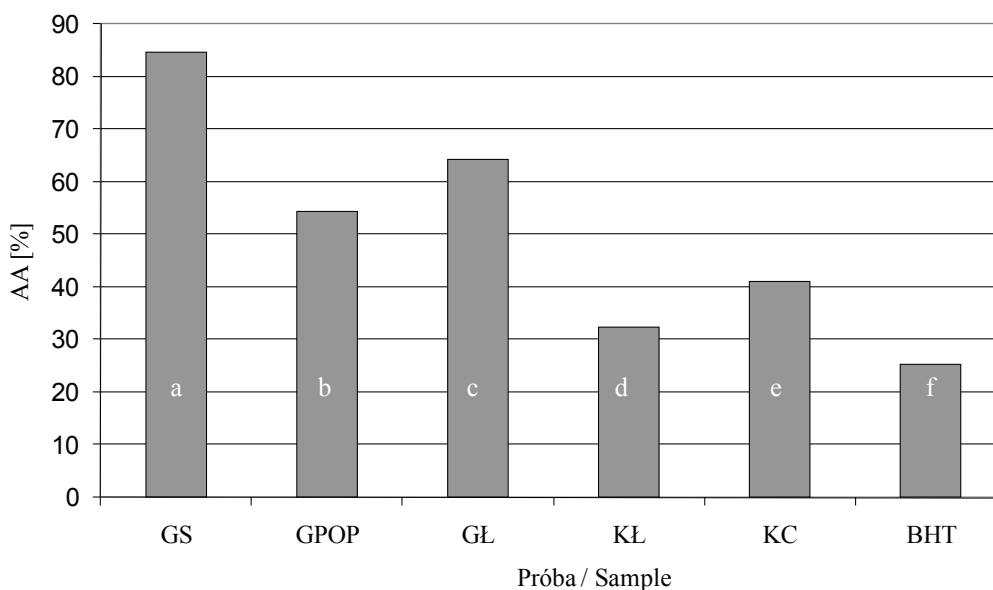
KŁ – kasza gryczana łamana / broken buckwheat groats,

KC – kasza gryczana cała / whole buckwheat groats.

a-c – wartości liczbowe oznaczone różnymi literami w wierszu różnią się w sposób statystycznie istotny przy poziomie $p < 0,05$ / the numerical values denoted by different letters in line differ statistically significantly at $p < 0.05$,

- nie wykryto/ not found.

Według Nicoli i wsp. [18] obróbka termiczna wpłynęła na zwiększenie zdolności przeciwutleniającej związków zawartych w badanych produktach. Stwierdzili oni, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu obróbki badanych warzyw i owoców wzrastała aktywność przeciwutleniająca badanych związków, co przypisywano reakcji Maillarda. Łuska, często traktowana przez zakłady przetwarzające grykę jako odpad, ze względu na wysoką zawartość związków przeciwutleniających (339,34 mg/kg s.m.) zasługuje na szczególną uwagę. Badane próby zawierały znaczne ilości rutyny (188,17 mg/kg s.m.), kwercetyny (59,37 mg/kg s.m.) oraz kwasu: p-kumarowego (10,78 mg/kg s.m.), galusowego (17,15 mg/kg s.m.) i p-hydroksybenzoesowego (28,50 mg/kg s.m.), a także waniliny (17,53 mg/kg s.m.). Kasza cała (KC) oprócz rutyny zawierała znaczne ilości katechin (46,56 mg/kg s.m.) i kwasu p-hydroksybenzoesowego (22,13 mg/kg s.m.). W badanych produktach nie stwierdzono obecności kwasu: o-kumarowego i ferulowego. Kwas sinapowy występował głównie w kaszy łamanej (40,69 mg/kg s.m.), wanilina w łusce (17,53 mg/kg s.m.), kwas kawowy w ziarniakach gryki przed prażeniem (3,8 mg/kg s.m.), zaś kemferol w ziarniakach po prażeniu (2,30 mg/kg s.m.).



Rys. 2. Zdolność wygaszania rodnika DPPH przez wodne ekstrakty: ziarniaków gryki, łuski, kaszy gryczanej łamanej i kaszy gryczanej całej [%].

Fig. 2. The ability of water extracts of buckwheat caryopses, hull, broken buckwheat groats, and whole buckwheat to scavenge DPPH radicals [%].

a-f- wartości liczbowe oznaczone różnymi literami różnią się w sposób statystycznie istotny przy poziomie $p < 0.05$ / the numerical values denoted by different letters differ statistically significantly at $p < 0.05$.

Objaśnienia jak w Tab. 1./ Explanatory notes as in Tab.1.

Ekstrakty wodne produktów powstałych podczas procesu technologicznego kaszy gryczanej charakteryzowały się większą zdolnością wygaszania rodników DPPH w stosunku do BHT. Zdolność ta kształtowała się od 32 do 84 %, odpowiednio w przypadku kaszy łamanej (KŁ) i ziarniaków przed prażeniem (GS), podczas gdy dla 0,02 % BHT wynosiła 25 %. Przedstawione wyniki wskazują na dużą zdolność do wygaszania rodników DPPH przez substancje zawarte w próbach GS oraz w GŁ. Według wielu autorów zdolność ta zależy od zawartości flawonoidów, w tym głównie rutyny, katechin i kwercetyny [4, 14, 24]. Sensoy i wsp. [21] zaobserwowali najwyższą zdolność do wygaszania rodnika DPPH w mące gryczanej, podczas gdy w mące po procesie prażenia odnotowano spadek zdolności wygaszania rodnika DPPH. Kolniak [13] wykazała, że pojemność przeciwutleniająca w truskawkach zależy od zawartości polifenoli. Związki fenolowe, wyekstrahowane różnymi rozpuszczalnikami z nasion gryki przez Sun i Ho [22], w dawce 0,1 mg/ml wykazywały efekt wygaszania w granicach od 40 do 80 %.

Wnioski

1. Proces technologiczny stosowany podczas produkcji kaszy gryczanej w istotny sposób wpłynął na zawartość badanych związków przeciwutleniających. Największą zawartością związków fenolowych charakteryzowały się ziarniak gryki po prażeniu, najmniejszą zaś kasza gryczana cała. Łuska oraz kasza gryczana łamana cechowały się mniejszą zawartością tych związków w porównaniu z ziarniakami gryki przed procesem prażenia.
2. Dominującym związkiem przeciwutleniającym we wszystkich badanych produktach była rutyna. Największą jej zawartość odnotowano w ziarniakach gryki po prażeniu, natomiast najmniejszą w kaszy gryczanej całej. Proces prażenia wpłynął na wzrost zawartości rutyny w gryce.
3. Ekstrakty wodne wszystkich badanych prób wykazywały wyższą zdolność do wygaszania rodnika DPPH w stosunku do BHT. Najwyższą zdolność do wygaszania rodnika DPPH wykazywały ziarniak gryki przed procesem prażenia, najniższą zaś kasza gryczana łamana.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2009-2011 jako projekt badawczy

Literatura

- [1] Amarowicz R., Estrella I., Hernández T., Troszyńska A.: Antioxidant activity of extracts of adzuki bean and its fractions. *J. Food Lip.*, 2008, **15**, 119-136.
- [2] Bonafaccia G., Gambelli L., Fabjan N., Kreft I.: Trace elements in flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chem.*, 2003, **83**, 1-5.

- [3] Bonafaccia G., Marocchini M., Kreft I.: Composition and technological properties of the flour and bran from common and tartary buckwheat. *Food Chem.*, 2003, **80**, 9-15.
- [4] Dietrych-Szóstak D., Oleszek W.: Obróbka technologiczna a zawartość antyoksydantów w przetworach gryczanych. *Przem. Spoż.*, 2001, **1**, 42-43.
- [5] Esposito F., Arlotti G., Bonifati A. M., Napolitano A., Vitale D., Fogliano V.: Antioxidant activity and dietary fiber in durum wheat bran by-products. *Food Res. Int.*, 2005, **38**, 1167-1173.
- [6] Gąsiorowski H.: Gryka. *Przegl. Zboż.-Młynarski*, 2008, **8**, 14-17.
- [7] Górecka D., Heś M., Szymandera-Buszka K., Dziedzic K.: Contents of selected bioactive components in buckwheat groats. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2009, **8**, 2.
- [8] Guo X., Yao H.: Fractionation and characterization of tartary buckwheat flour proteins. *Food Chem.*, 2006, **98**, 90-94.
- [9] Heś M., Górecka D., Szymandera-Buszka K., Gramza-Michałowska A., Jędrusek-Golińska A.: Zdolność ekstraktów z kaszy jęczmiennej i gryczanej do chelatowania jonów żelaza (II). *Żyw. Człow. Met.*, 2007, **34**, 1387-1391.
- [10] 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**, 207-211.
- [11] Jiang P., Burczynski F., Campbell C., Pierce G., Austria J. A., Briggs C. J.: Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species *Fagopyrum esculentum*, *F. tataricum* and *F. homotropicum* and their protective effects against lipid peroxidation. *Food Res. Int.*, 2007, **40**, 356-364.
- [12] Kim S.-L., Kim S.-K., Park Ch-H.: Introduction and nutritional evaluation of buckwheat sprouts as a new vegetable. *Food Res. Int.*, 2004, **37**, 319-327.
- [13] Kolniak J.: Wpływ sposobu zamrażania, rozmrażania oraz dodatków kriochronnych na zawartość polifenoli ogółem, antocyjanów i pojemność przeciwutleniającą mrożonek truskawkowych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, **5**, 135-148.
- [14] Kreft I., Fabjan N., Yasumoto K.: Rutin content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) food materials and products. *Food Chem.*, 2006, **98**, 508-512.
- [15] Krkošková B., Mrázová Z.: Prophylactic components of buckwheat. *Food Res. Int.*, 2005, **38**, 561-568.
- [16] Liu B., Zhu Y.: Extraction of flavonoids from flavonoid- rich parts in tartary buckwheat and identification of the main flavonoids. *J. Food Ing.*, 2007, **78**, 584-587.
- [17] Mensor L.L., Menezes F.S., Leitao G.G., Reis A.S., Dos Santos T.C., Coube C.S., Leitao S.G.: Screening of brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. *Phytother. Res.*, 2001, **15**, 127-130.
- [18] Nicoli M.C., Anese M., Parpinel M.: Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. *Trends Food Sci. Technol.*, 1999, **10**, 94-100.
- [19] Saeedeh A.-D., Devi D.V., Urooj A.: Evaluation of antioxidant activity of some plant extracts and their heat, pH and storage stability. *Food Chem.*, 2007, **100**, 1100-1105.
- [20] Sanchez-Moreno C., Larrauri J. A., Saura-Calixto F.: A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *J. Sci. Food Agric.*, 1998, **76**, 270-276.
- [21] Sensoy Í., Rosen R. T., Ho Ch-T., Karwe M. V.: Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity. *Food Chem.*, 2006, **99**, 388-393.
- [22] Sun T., Ho Ch-T.: Antioxidant activities of buckwheat extracts. *Food Chem.*, 2005, **90**, 743-749.
- [23] Wronkowska M., Soral-Śmietana M.: Buckwheat flour- a valuable component of gluten-free formulations. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2008, **58**, 59-63.
- [24] Zielińska D., Szawara-Nowak D., Michalska A.: Antioxidant capacity of thermally-treated buckwheat. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2007, **57**, **4**, 465-470.

CONTENTS OF SOME SELECTED ANTIOXIDANTS IN BUCKWHEAT AND PRODUCTS PRODUCED DURING ITS PROCESSING**S u m m a r y**

The first objective of the study was to determine the impact of technological treatment procedures applied during the process of manufacturing buckwheat groats on the content of antioxidants in buckwheat caryopses prior to roasting (GS) and after roasting (GPOP) buckwheat, in the buckwheat hull (GŁ), in the broken groats (KŁ), and in the whole buckwheat groats (KC). The second objective was to determine the ability of water extracts of buckwheat products to scavenge DPPH free radicals. The technological process comprised the following phases: cleaning the caryopses; roasting (at 130 °C during 60 min., after 15 min saturation using water vapour); maturing (24 h); sorting out I; dehulling; sorting the groats out, separating & removing hulls, and sorting out II. The contents of the following flavonoids were determined: rutin, catechin, quercetin, vanillin, kempferol, and acids: p-coumaric, o-coumaric, gallic, p-hydrobenzoic, caffeic, sinapyl, and ferulic. Their contents were determined using a high-speed method 'RRLC' (Rapid Resolution Liquid Chromatography) and an SB-C18 column. The acetic acid solution with methanol was an eluent. The antioxidant properties were assessed based on the ability of extracts to scavenge the DPPH radical.

The results obtained proved that the contents of antioxidants studied changed during the technological process. The highest content thereof was reported in buckwheat after roasting and the lowest in the whole groats. Rutin was a compound to appear in the highest amount. The process of roasting caused the contents of rutin, kempferol, quercetin, catechine, and gallic acid to increase, and the contents of p-coumaric and caffeic acids to decrease. O-coumaric and ferulic acids were found in no samples under analysis. The water extracts of the products investigated were characterized by a higher ability to scavenge the DPPH radical compared to BHT radical. It was found the the buckwheat prior to roasting had the highest scavenging ability, whereas the broken buckwheat groats – the lowest.

Key words: buckwheat caryopses, buckwheat groats, antioxidants, RRLC, DPPH 