

KAROLINA STEMPIŃSKA, MARIA SORAL-ŚMIETANA

## SKŁADNIKI CHEMICZNE I OCENA FIZYKOCHEMICZNA ZIARNIAKÓW GRYKI – PORÓWNANIE TRZECH POLSKICH ODMIAN

### Streszczenie

Ziarniaki gryki zawierają składniki odżywcze, takie jak: białka, sacharydy, lipidy, pierwiastki oraz nieodżywcze: błonnik pokarmowy i frakcję skrobi odpornej na hydrolizę enzymatyczną. Na ich zawartość wpływa gatunek, odmiana i warunki środowiska. Celem badań była porównawcza charakterystyka ziarniaków polskich odmian gryki i wytypowanie materiału do dalszych badań.

Analizowano ziarniaki gryki zwyczajnej (*Fagopyrum esculentum* Moench) z krajowego rejestru odmian: Kora, Luba, Panda. Cechy fizyczne, masa 1000 nasion i udział okrywy nasiennej w masie ziarniaka nieznacznie różniły poszczególne odmiany. Nie różniły się natomiast zawartością skrobi i białek. Pod względem zawartości tłuszczu ziarniaki gryki tworzyły szereg malejący: Kora > Luba > Panda, a chromatograficzna analiza kwasów tłuszczowych wykazała obecność kwasów od C<sub>14</sub> do C<sub>22</sub> z ok. 90% udziałem kwasów: oleinowego (C<sub>18:1</sub>) i linolowego (C<sub>18:2</sub>). W błonniku pokarmowym określono proporcję frakcji IDF:SDF następująco: Kora i Panda 3:1, Luba 4:1, a frakcja skrobi niehydrolizowanej przez amylazę trzustkową szczególnie wyróżniała ziarniaki gryki odmiany Kora. Do dalszych badań wyselekcjonowano ziarniaki gryki odm. Kora, uwzględniając wyniki zawartości tłuszczu i skład kwasów tłuszczowych, ilość skrobi odpornej oraz frakcji rozpuszczalnej błonnika pokarmowego.

**Słowa kluczowe:** ziarniaki gryki, odmiana, składniki odżywcze i nieodżywcze o funkcji prozdrowotnej

### Wprowadzenie

Uprawa gryki przez ostatnie lata była ograniczana ze względu na zawodność plonowania tej rośliny. Jednak zainteresowanie ziarniakami gryki wzrosło, bowiem obok składników jednoznacznie odżywczych dostrzeżono również komponenty nieodżywcze, lecz o właściwościach prozdrowotnych. Ziarniaki gryki wyróżniają właściwości biologiczne, dietetyczne oraz profilaktyczno-lecznicze, jednak związki fenolowe i taniny oraz ich interakcje z białkami mogą wywoływać alergię [11]. Składniki chemiczne ziarniaków gryki są istotnym kryterium zastosowania tego surowca w przetwó-

stwie. Sacharydy osiągają w nich ok. 65% s.m. i decydują o ilości energii [13, 21], jednak ze względu na znaczący udział w skrobi ogółem frakcji odpornej na amyloлизę [6], skrobię gryki zalicza się do niskoenergetycznej [2]. Zawartość białka w ziarniakach gryki, wg wielu autorów, osiąga poziom od 9-15% s.m. [20, 26], a nawet do 21% s.m. [13]. Ważny jest zbilansowany skład aminokwasowy z zawartością lizyny ok. 6 g/16 g N [13, 20, 26], która jest pierwszorzędowym aminokwasem ograniczającym w ziarniakach zbóż właściwych. Jednak szczególną cechą biochemiczną białek gryki jest znikoma frakcja prolamin i brak  $\alpha$ -gliadyny, stąd produkty uzyskane z ziarniaków gryki mogą być polecane w profilaktyce chorób przewodu pokarmowego oraz w żywieniu chorych na celiakię z pewnymi ograniczeniami w początkowej fazie diety [14].

Kryterium oceny jakości produktów spożywczych jest ich wartość odżywcza i właściwości sprzyjające zdrowiu, zatem poznanie rodzaju i ilości cennych dla organizmu człowieka składników w unikatowym krajowym surowcu wydaje się być znaczące. Stąd celem badań było uzyskanie informacji o charakterystyce fizykochemicznej ziarniaków gryki, w celu dokonania selekcji materiału w kierunku badań ich cech funkcjonalnych oraz doświadczeń żywieniowych.

### **Material i metody badań**

Badano ziarniaki polskich odmian gryki zwyczajnej (*Fagopyrum esculentum* Moench): Kora, Luba, Panda, ze zbiorów Stacji Hodowli Roślin w Palikijach w 2005 r. Analizowano nieobłuszczone ziarniaki gryki po rozdrobieniu i uzyskaniu frakcji o cząstkach mniejszych niż 0,8 mm.

Określano cechy fizyczne ziarniaków: gęstość ziarna w stanie zsympnym [19], masę 1000 nasion oraz udział okrywy nasiennej. Analizowano: składniki białkowe metodą Kjeldahla [5, 17] z przelicznikiem 6,25; zawartość skrobi metodą polarymetryczną po wcześniejszej ekstrakcji rozpuszczalnych sacharydów [4]; ilość skrobi odpornej metodą Champ i wsp. [9]; zawartość składników mineralnych (popiół) [5, 18]. Tłuszcz surowy oznaczano w ekstrakcie eterowym. Tłuszczowce wolne wyodrębniano mieszaniną chloroform : metanol (2:1 v/v) i metylowano metodą Peiskera wg Żegarskiej i wsp. [27]. Kwasy tłuszczowe rozdzielano na kolumnie kapilarnej (długość 30 m, średnica wewnętrzna 0,32 mm), przy użyciu chromatografu Agilent Technologies 6890 N z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Temp. detektora wynosiła 250°C, dozownika 225°C, kolumny 180°C. Fazę ciekłą stanowił Supelcowax 10, gaz nośny hel, przepływ 1 cm<sup>3</sup>/min. Błonnik pokarmowy analizowano metodą grawimetryczną wg Aspa i wsp. [3].

Pomiary analityczne wykonano trzykrotnie, a z wyników liczone wartości średnie i korzystając z 2 niezależnych prób odmianowych określano odchylenie standardowe, opisanie w tabelach „±” oraz uwzględnionych na rysunkach.

## Wyniki i dyskusja

Analizę cech fizycznych, takich jak: masa 1000 nasion i gęstość ziarna w stanie zsypanym przedstawiono w tab.1., a udział okrywy nasiennej w masie ziarniaków gryki opisano na rys. 1.

Tabela 1

Cechy fizyczne ziarniaków gryki polskich odmian.  
Physical characteristics of buckwheat grains of Polish varieties.

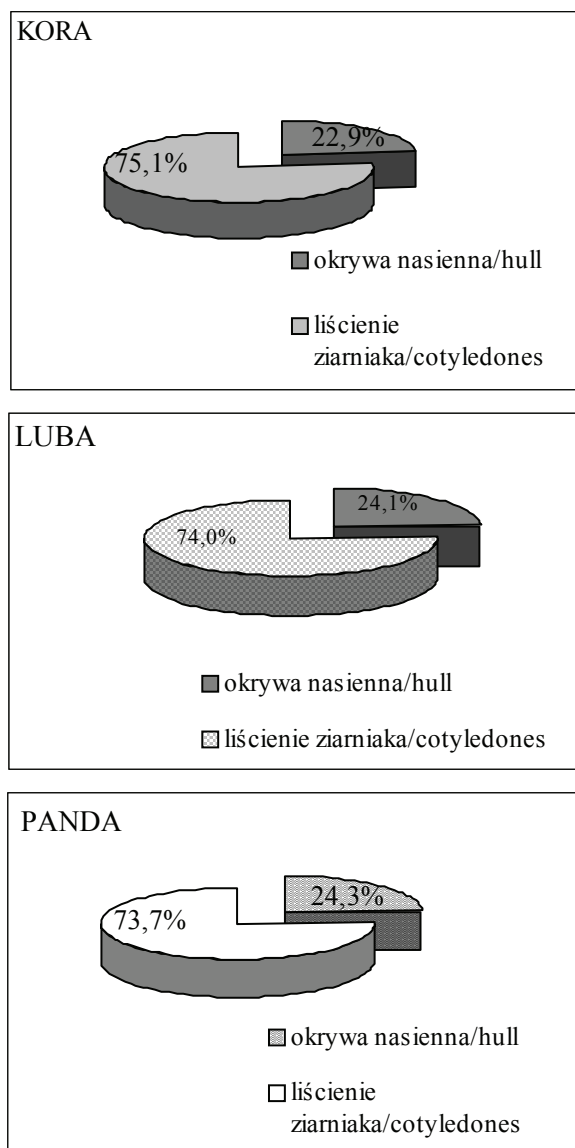
Parametr Parameter	Odmiana / Variety		
	Kora	Luba	Panda
Masa 1000 nasion [g] Weigh of thousand grains [g]	25,28 ± 0,11	26,99 ± 0,12	24,17 ± 0,34
Gęstość ziarna w stanie zsypanym [g/dm <sup>3</sup> ] Density of grain [g/dm <sup>3</sup> ]	705,03 ± 2,03	703,65 ± 2,76	652,25 ± 4,32

Masa 1000 nasion z odmian uprawianych w podobnych warunkach środowiska (zbiory 2005 r.) była zbliżona, a maksymalna różnica pomiędzy odmianami Luba i Panda wynosiła ok. 3 g (tab. 1). Potwierdzeniem najniższej masy ziarniaków gryki odmiany Panda były pomiary masy jednostki objętości wykonane w stanie zsypanym. Z kolei okrywa nasienna w tej odmianie stanowiła największy udział w masie ziarniaków (rys. 1), co znalazło odzwierciedlenie w zawartości popiołu w ziarniakach odmiany Panda (tab. 2).

Tabela 2

Podstawowe składniki chemiczne ziarniaków gryki.  
Chemical composition of buckwheat grains.

Odmiana Variety	Wilgotność Moisture [%]	Zawartość popiołu Ash content [%s.m./%d.m.]	Zawartość białek Protein content [%s.m./%d.m.]	Zawartość skrobi Starch content [%s.m./%d.m.]	Zawartość tłuszczów Lipids content [%s.m./%d.m.]
KORA	11,35 ± 0,03	2,32 ± 0,02	11,91 ± 0,19	63,64 ± 1,76	2,71 ± 0,10
LUBA	12,32 ± 0,05	2,21 ± 0,01	11,98 ± 0,05	66,00 ± 0,28	2,68 ± 0,03
PANDA	11,44 ± 0,2	3,42 ± 0,04	12,65 ± 0,05	64,23 ± 0,86	2,46 ± 0,04



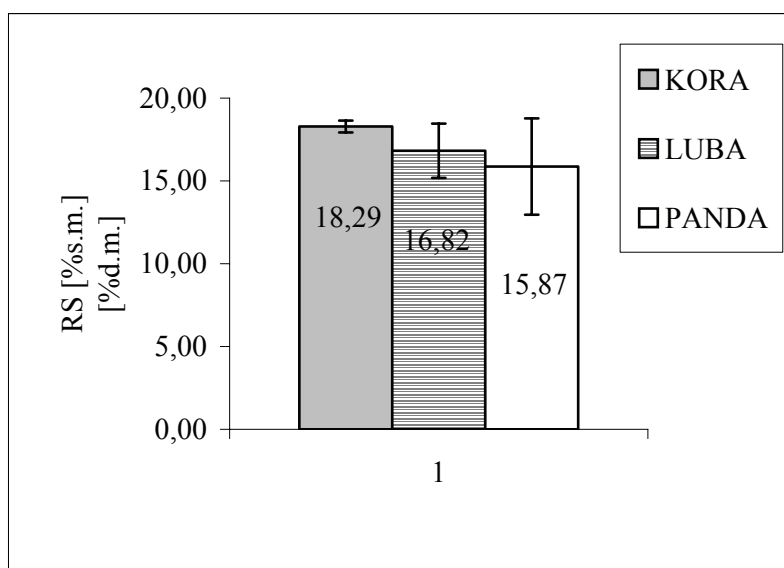
Rys. 1. Udział procentowy okrywy nasiennej w masie gryki ziarniaków.

Fig. 1. Hull Percentage in buckwheat grains mass.

Charakterystykę dalszych składników odżywczych ziarniaków gryki badanych polskich odmian przedstawiono w tab. 2. Na podstawie wyników ustalono, że zawartość białka ogółem wynosiła średnio 12,2% s.m i w analizowanych odmianach mieściła się w bardzo wąskim przedziale. O wysokiej stabilności gatunkowej gryki pod względem zawartości białek w ziarniakach, w handlowych próbach gryki polskiej

i brazylijskiej świadczy porównanie aktualnie uzyskanych wyników ze zbliżonymi otrzymanymi w Akademii Rolniczo-Technicznej w Olsztynie przed ponad 20 laty [20]. Zatem trudno się zgodzić z informacją wskazującą na bardzo duże zróżnicowanie zawartości białka w ziarniakach gryki (7 do 21%), tłumaczoną zależnością od prowadzonej uprawy i warunkami środowiska podczas wzrostu rośliny [25]. Uzyskane w niniejszych badaniach wyniki są bardziej porównywalne z prezentowanymi przez Wei i wsp. [26] w zakresie od 13,30 do 15,55%.

Badania drugiego biopolimeru w ziarniakach gryki – zawartości skrobi, wykazały także niewielkie zróżnicowanie (tab. 2), co sugeruje, że warunki klimatyczne ważne przy syntezie i gromadzeniu skrobi w przypadku tej rośliny nie mają tak dużego znaczenia. Uwagę zwraca jednak komponent, który jest frakcją skrobi, lecz nie jest hydrolizowany przez  $\alpha$ -amylazę trzustkową w górnym odcinku przewodu pokarmowego człowieka [6]. Analizując badane ziarniaki stwierdzono różnice zawartości frakcji skrobi odpornej pomiędzy poszczególnymi odmianami (rys. 2). Wyróżniały się pod tym względem ziarniaki gryki odmiany Kora.

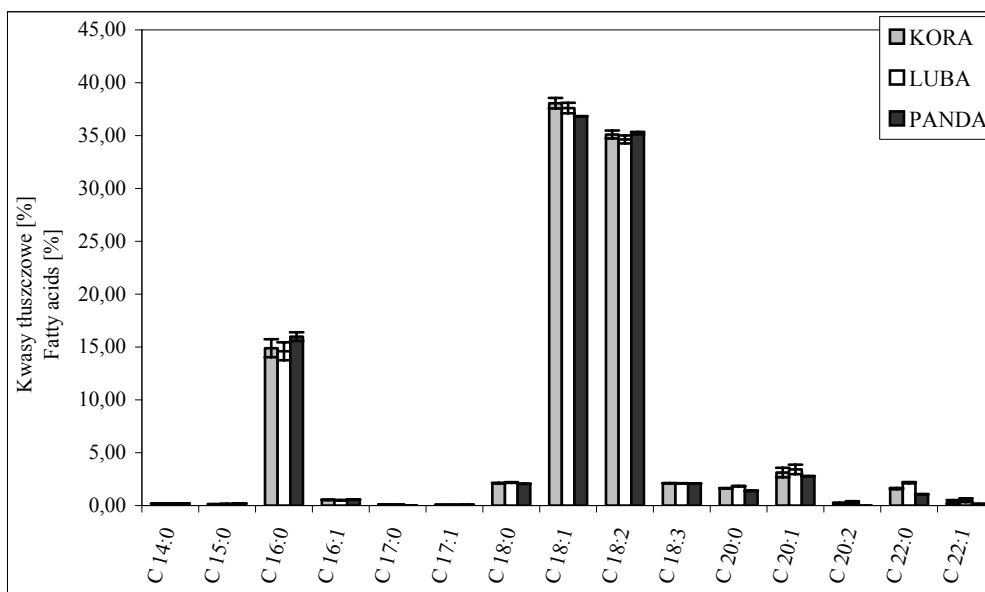


Rys. 2. Zawartość skrobi odpornej (RS) w ziarniakach gryki.

Fig. 2. Content of resistant starch in buckwheat grains.

Spośród dalszych składników odżywczych w ziarniakach gryki analizowanych odmian ustalono, że łączna zawartość tłuszczu w ekstrakcie eterowym kształtowała się w przedziale 2,4 - 2,7% s.m. (tab. 2). Jednak należy podkreślić, że także ten składnik wyróżniał odmianę Kora. Porównanie uzyskanych wyników w niniejszej pracy z opisanymi przez Krkošková i Mrázová [13] wskazało, że analizowane ziarniaki nieznacz-

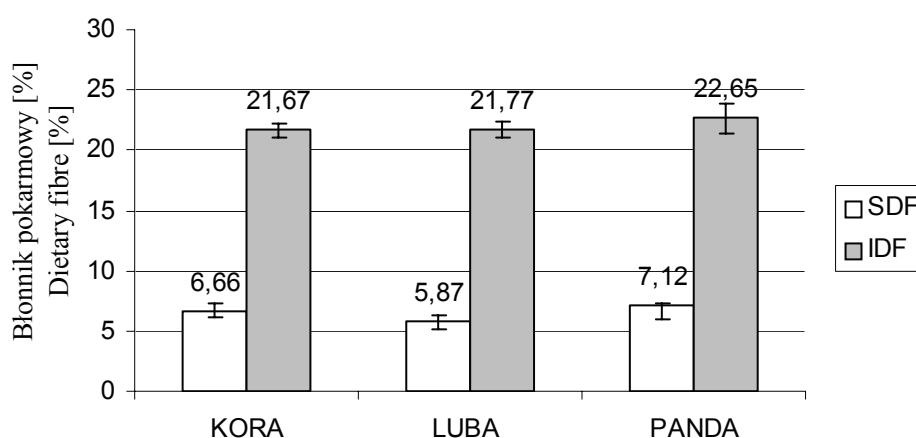
nie przewyższają tę uśrednioną wartość. Choć ilość składnika nie jest duża, ważne są kwasy tłuszczowe tworzące pulę tłuszczowców neutralnych. Triacyloglicerole są głównym komponentem neutralnej frakcji lipidowej ziarniaków gryki, zawierającej kwasy tłuszczowe od  $C_{12:0}$  do  $C_{22:0}$ , z przeważającym udziałem kwasów: oktadekanowego n-9 (oleinowego  $C_{18:1}$ ), oktadekatrienowego n-6 (linolowego  $C_{18:2}$ ) oraz heksadekanowego (palmitynowego  $C_{16:0}$ ) [22]. Skład kwasów tłuszczowych neutralnej frakcji lipidowej badanych ziarniaków gryki przedstawiono na rys. 3. Zaobserwowano dominujący udział nienasyconych kwasów tłuszczowych: oktadekanowego n-9 (oleinowego  $C_{18:1}$ ), oktadekatrienowego n-6 (linolowego  $C_{18:2}$ ) oraz nasyconego kwasu heksadekanowego (palmitynowego  $C_{16:0}$ ) w przypadku każdej odmiany. Różnice zawartości kwasów tłuszczowych pomiędzy odmianami nie były znaczące, jednak odmiana Kora dominowała nad pozostałymi badanymi. Otrzymane wyniki są zbliżone do przedstawionych przez Soral-Śmietanę i wsp.[22] oraz Bonafaccia i wsp.[7]. Ponieważ wielonienasycone kwasy tłuszczowe (WNKT) są niezbędne do prawidłowego rozwoju i funkcjonowania organizmu człowieka szczególnie dlatego, że stanowią budulec błon komórkowych oddziałujący na ich barierowość, aktywność hormonalną i immunologiczną [15], ale również są źródłem prostaglandyn o działaniu przeciwmiażdżycowym i zmniejszają ryzyko chorób układu krążenia oraz zaburzeń na tle zapalnym i immunologicznym[12], stąd ich znaczenie w żywności i żywieniu.



Rys. 3. Skład kwasów tłuszczowych ziarniaków gryki.

Fig. 3. Fatty acids composition of buckwheat grains.

Wśród składników pełniących funkcje fizjologiczne na uwagę zasługuje błonnik pokarmowy. Włókno powinno być znaczącym składnikiem diety stosowanym w profilaktyce chorób cywilizacyjnych i dietozależnych, jak m.in. miażdżyca, cukrzyca i otyłość [16]. nierozpuszczalna frakcja błonnika pokarmowego pobudza ruchy perystaltyczne jelit, wpływając na ich lepszą motorykę i ukrwienie [8, 28]. Analiza błonnika pokarmowego wykazała przewagę frakcji nierozpuszczalnej w stosunku do rozpuszczalnej, a proporcja kształtowała się, jak 3:1 w przypadku ziarniaków gryki odmian Kora i Panda oraz 4:1 Luba (rys. 4).



Rys. 4. Zawartość błonnika pokarmowego w ziarniakach gryki.

Fig. 4. Content of dietary fibre in buckwheat grains.

Z kolei skrobia oporna, niehydrolizowana endoenzymami amylolitycznymi, jako składnik żywności pełni funkcje zbliżone do rozpuszczalnej frakcji błonnika pokarmowego [23, 24]. Podobnie, jak błonnik pokarmowy charakteryzuje się wieloma korzystnymi dla zdrowia człowieka właściwościami: wpływa na obniżenie ilości glukozy we krwi (profilaktyka cukrzycy), zwiększa masę treści pokarmowej, jest substratem stymulującym wzrost mikroflory jelitowej przyczyniającym się do tworzenia krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych w procesie fermentacji w jelicie grubym [9, 10]. Stąd wg ostatnio sformułowanej definicji [1] zaliczana jest do błonnika pokarmowego w grupie określanej jako „analogi węglowodanów”. Stężenie skrobi odpornej badanych ziarniaków gryki w ogólnej zawartości skrobi stanowiło 26-28% (tab. 2, rys. 2). Jednak jako składnik diety o specyficznych funkcjach biologicznych, ważny w prawidłowym funkcjonowaniu przewodu pokarmowego [24], będzie analizowana w dalszych badaniach oddzielnie.

Podsumowując niniejsze badania w aspekcie postawionego celu należy stwierdzić, że odmiana Kora winna stanowić materiał do dalszych badań, szczególnie ze

względu na zawartość i skład tłuszczowców neutralnych, zawartości skrobi opornej oraz wielkość frakcji rozpuszczalnej błonnika pokarmowego.

### Wnioski

1. Ziarniaki gryki badanych krajowych odmian są bogatym źródłem białek, skrobi ogółem, skrobi opornej i błonnika pokarmowego, składników niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu.
2. Dominująca zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych oktadekanowego n-9 (C<sub>18:1</sub> kwas oleinowy), oktadekatrienowego n-6 (C<sub>18:2</sub> kwas linolowy) w neutralnej frakcji lipidowej wskazuje na możliwości wykorzystania tego surowca w profilaktyce chorób dietozależnych.
3. Badane ziarniaki gryki wykazują podobną charakterystykę, jednak odmiana Kora wyróżnia się ilością tłuszczowców neutralnych z kwasami nienasyconymi n-6 i n-9, udziałem skrobi opornej oraz rozpuszczalnej frakcji błonnika pokarmowego, dlatego też została wytypowana do dalszych badań.

### Podziękowanie

*Autorki dziękują Panu mgr Szymonowi Suheckiemu ze Stacji Hodowli Roślin w Palikijach za udostępnienie materiału do badań.*

### Literatura

- [1] AACC Report, The definition of dietary fibre. Cereal Foods World, 2001, **46**, 112-126.
- [2] Amarowicz R., Fornal Ł.: Wartość odżywcza gryki., Przegł. Gastr., 1986, **4**, 16-18.
- [3] Asp N., Johansson C., Hallmer H., Siljeström M.: Rapid enzymatic assay of insoluble and soluble dietary fiber., J. Agric. Food Chem., 1983, **31**, 476-482.
- [4] AOAC, Official Methods of Analysis. 12<sup>th</sup> ed., Washington, 1975. USA.
- [5] AOAC, Official Methods of Analysis. 15<sup>th</sup> ed., Arlington, 1990. USA.
- [6] Bird A.R., Brown I.L., Topping D.L.: Starches, Resistant Starches, the gut microflora and human health. Curr. Issues Intest. Microbiol., 2000, **1**, 25-37.
- [7] Bonafaccia, G., Marocchini, M., Kreft, I.: Composition and technological properties of the flour and bran common and tartary buckwheat. Food Chem., 2003, **80**, 9-15.
- [8] Brennan Ch.S.: Dietary fibre, glycaemic response and diabetes. Mol. Nutr. Food Res., 2005, **49**, 560-570.
- [9] Champ M., Martin L., Naoh., Gratas M.: Analytical methods for resistant starch. In: Complex Carbohydrates in Food, Eds . S.Sungsoo Cho, L. Prosky, M. Dreher. Marcel Dekker, Inc. New York 1999.
- [10] Fernandez M.L., Roy S., Vergara-Jimenez M.: Resistant starch and cholestyramwspe have distinct effects on hepatic cholesterol metabolism in guinea pigs fed a hypercholesterolemic diet. Nutr. Res., 2000, **20** (6), 817-849.
- [11] Fornal Ł.: Chemizm nasion gryki i kierunki spożywczego wykorzystania. Biul. Nauk., 1999, **4**, 7-19.



- [12] Jelińska M.: Kwasy tłuszczowe - czynniki modyfikujące procesy nowotworowe. *Biol. Wydz. Farm.*, 2005, **1**, 1-14.
- [13] Krkošková B., Mrázová Z.: Prophylactic components of buckwheat. *Food Res. Int.*, 2005, **38**, 561-568.
- [14] Kunachowicz H., Wartość odżywcza produktów i potraw. W: *Dieta bezglutenowa co wybrać?* Wyd. Lek. PZWL, Warszawa 2001, pp. 9-25.
- [15] Larque E., Zamora S., Gil A., Dietary fatty acids in early life: a review. *Early Human Development*, 2001, **65**, 31-41.
- [16] Marlett J.A., McBurney M.I., Slavin J.L.: American Dietetic Association Reports. *J. Americ. Diet. Associat.*, 2002, **102/7**, 993-1000.
- [17] PN-EN ISO 3188:1994. Oznaczanie zawartości azotu metodą Kjeldahla. Metoda spektrofotometryczna.
- [18] PN-EN ISO 3593:1994. Oznaczanie popiołu.
- [19] PN-R-74007:1996. Ziarna zbóż. Gryka.
- [20] Soral-Śmietana M.: Białka ziarna gryki. *Post. Nauk Rol.*, 1984, **3**, 35-46.
- [21] Soral-Śmietana M., Fornal L., Fornal J.: Characteristics of buckwheat grain starch and the effect of hydrothermal processing upon its chemical composition, properties and structure. *Starch/Stärke*, 1984, **5**, 153-158.
- [22] Soral-Śmietana M., Fornal L., Fornal J.: Characteristics of lipids in buckwheat grain and isolated starch and their changes after hydrothermal processing. *Nahrung*, 1984, **28**, (5), 483-492.
- [23] Soral-Śmietana M.: Resistant starch-nutritional or non-nutritional component of food. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2000, **9/50**, 3S, 15-21.
- [24] Soral-Śmietana M., Wronkowska M.: Resistant starch – nutritional and biological activity. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2004, **13/54**, 51-64.
- [25] Steadman K.J., Burgoon M.S., Lewis B.A., Edwardson S.E., Obendorf R.L.: Buckwheat seed milling fraction: description, macronutrient composition and dietary fibre. *J. Cereal Sci.*, 2001, **33**, 271-278.
- [26] Wei Y., Hu X., Zhang G., Ouyang S.: Studies on the amino acid and mineral content of buckwheat protein fractions. *Nahrung/Food*, 2003, **47**, 114-116.
- [27] Żegarska Z., Jaworski J., Borejszo Z.: Ocena zmodyfikowanej metody Peiskera otrzymywania estrów metylowych kwasów tłuszczowych. *Acta Acad. Agricult. Tech. Olst.*, 1991, **24**, 25-33.
- [28] Young G.P., Dietary fibre and colorectal cancer: A model for environment- gene interactions, *Review Mol. Nutr. Food Res.*, 2005, **49**, 571-584.

#### CHEMICAL COMPOUNDS AND PHYSICOCHEMICAL ESTIMATION OF BUCKWHEAT GRAINS – COMPARISON OF THREE POLISH VARIETIES

##### S u m m a r y

Grains of buckwheat contain valuable nutrients such as: proteins, saccharides, lipids, micro-, macroelements and non - nutritional: dietary fibre and resistant starch. Species, variety and environmental conditions influence on the contents of particular components. The aim of this study was comparative characteristics of buckwheat grains of Polish varieties to perform selection of material in profile of further researches.

The analysing material were buckwheat grains (*Fagopyrum esculentum* Moench) included in national register of varieties: Kora, Luba, Panda. Analysis of physical properties such as the mass of thousand grains, and percentage content of hull in mass of grain, did not show marking differences between varie-

ties. Content of starch and proteins was similar also. Content of lipids made decreasing order: Kora > Luba > Panda, but chromatographic analysis of fatty acids showed presence of acids from C14 to C12 with about 90% part of oleic acid (C18:1) and linoleic acid (C18:2). Analysis of dietary fibre showed the ratio of dietary fibre fractions IDF:SDF, expressed properly 3:1 (v. Kora), 3:1 (v. Panda), 4:1 (v. Luba), but fraction of not hydrolyzed starch by pancreas amylase especially distinguished the buckwheat grains of Kora variety. For further stage of buckwheat grains researches of Kora variety were selected because of results of fatty acids content and composition, resistant starch and soluble dietary fibre content.

**Key words:** buckwheat grains, variety, nutrients and non- nutritional with healthy value ☒