

EWA PIĄTKOWSKA, ROBERT WITKOWICZ, ELŻBIETA PISULEWSKA

WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE WYBRANYCH ODMIAN OWSA SIEWNEGO

Streszczenie

Celem przeprowadzonych badań była ocena właściwości antyoksydacyjnych pełnego ziarna owsa, plewki, bielma i otrąb.

Materiałem badawczym było ziarno owsa siewnego następujących odmian: Akt, Arab, Bohun, Celer, Cwał, Deresz, Flamingsprofi, Furman, Jawor, Kasztan, Krezus, Polar oraz Rajtar. W badanych frakcjach młynarskich oznaczono sumę polifenoli metodą Folina-Ciocalteu'a. Wykonano także oznaczenie zdolności eliminowania wolnego rodnika ABTS•.

Największą zawartość polifenoli oznaczono w plewce badanych odmian owsa. Mniejsze ilości stwierdzono odpowiednio w otrębach, pełnym ziarnie i bielmie. Łączy się to w istotny sposób ze zdolnością wygaszania wolnego rodnika ABTS• przez poszczególne frakcje młynarskie badanego materiału.

Słowa kluczowe: owies, polifenole, właściwości antyoksydacyjne

Wprowadzenie

Liczne badania naukowe i epidemiologiczne wykazały, że czynniki żywieniowe odgrywają istotną rolę w zapobieganiu zmianom powodowanym przez działanie reaktywnych form tlenu (RFT) na organizm człowieka [6]. Bogatym źródłem przeciwutleniaczy są przede wszystkim warzywa i owoce. Jednakże znaczące ilości tych składników znajdują się w ciągle mało docenianych zbożach. Najliczniejszą grupę przeciwutleniaczy znajdujących się w produktach zbożowych stanowią polifenole, a wśród nich kwasy fenolowe [7, 9, 10].

Celem niniejszych badań było określenie zawartości polifenoli oraz aktywności antyoksydacyjnej w pełnym ziarnie owsa i plewce oraz we frakcjach młynarskich: bielmie i otrębach wybranych odmian owsa siewnego.

Material i metody badań

Material badawczy stanowiło ziarno owsa siewnego następujących odmian: Akt (nieoplewiona), Arab, Bohun, Celer, Cwał, Deresz, Flamingsprofi, Furman, Jawor, Kasztan, Krezus, Polar (nieoplewiona), Rajtar, Sprinter pochodzące z doświadczeń prowadzonych w Polanowicach, ze zbiorów w 2007 r., należących do Małopolskiej Hodowli Roślin.

Plewkę usuwano w łuszczarce laboratoryjnej, następnie po doprowadzeniu do standardowej wilgotności część ziarna rozdzielano w młynku laboratoryjnym (Typ QG 109) na dwie frakcje: mąkę i otręby. Zebraną plewkę i pozostałe pełne ziarno mielono w zwykłym młynku laboratoryjnym.

Badane próbki (1 g) ekstrahowano 40 ml 0,08 M HCl w 80 % metanolu w temp. 18 - 22 °C przez 2 h. Następnie ekstrakt wirowano przy 1500 x g przez 15 min. Supernatant zachowywano, pozostałość ponownie ekstrahowano 40 ml 70 % acetonu przez kolejne 2 h. Po odwirowaniu (1500 x g, 15 min) płyn nad osadu łączono z poprzednim ekstraktem. Całość przechowywano w temp. -20 °C. W uzyskanych ekstraktach poziom polifenoli oznaczano metodą Poli-Swain i Hillis [14], z odczynnikiem Folin-Ciocalteu'a. Zawartość polifenoli wyrażano w mg kwasu chlorogenowego w 100 g produktu.

Zdolność uzyskanych ekstraktów do eliminacji wolnych rodników określano metodą Re i wsp. [12] z wykorzystaniem wolnego rodnika ABTS'. ABTS' rozpuszczano w roztworze nadsiarczanu potasu, a następnie rozcieńczano tak, aby jego absorbancja mierzona przy długości fali 734 nm wynosiła 0,740 - 0,750. Objętości 0,35 i 0,55 ml ekstraktów metanolowo-acetonowych uzupełniano do 1 ml mieszaniną aceton-metanol (1:1). Do tak przygotowanych ekstraktów dodawano 2 ml wolnych rodników ABTS' i całość inkubowano w temp. 30 °C przez 6 min. Następnie mierzono absorbancję przy długości fali 734 nm względem mieszaniny metanol - aceton (1:1). Zdolność do eliminacji wolnych rodników RSA [%] (Radical Scavenging Activity) obliczano z równania:

$$RSA = \frac{(E_1 - E_2) \times 100}{E_1},$$

gdzie:

E_1 – absorbancja wolnych rodników ABTS',

E_2 – absorbancja próbki odczytana po 6 min inkubacji

Wszystkie dane dotyczące badanych parametrów zostały poddane analizie statystycznej z wykorzystaniem procedury analizy wariancji. Istotność różnic pomiędzy wartościami średnimi weryfikowano, stosując test Tukey'a, $n = 4$.

Wyniki i dyskusja

Zawartość związków fenolowych w analizowanych ekstraktach przedstawiono w tab. 1. Stwierdzono, że największa zawartość tych związków biologicznie czynnych znajduje się w plewce badanych odmian owsa. Mniejszą ilość polifenoli zawierają otręby i pełne ziarno. Zarówno w pełnym ziarnie, jak i w plewce stwierdzono statystycznie istotne różnice odmianowe pod względem zawartości badanych związków. Natomiast poziom polifenoli w ekstraktach uzyskanych z otrąb i bielma badanych odmian nie różnił się istotnie między sobą. Do odmian zawierających najwięcej polifenoli w plewce należą odpowiednio: Arab, Bohun, Kasztan. Najwięcej polifenoli znajduje się w ziarnie odmian: Jawor, Rajtar, Krezus, w otrębach to odmiany: Arab, Krezus i Cwał, a w mące owsianej: Celer, Bohun oraz Krezus. W przeprowadzonych badaniach wykazano, że proces przemiału powoduje wzrost zawartości polifenoli w otrębach owsianych w porównaniu z ziarnem. Przeprowadzane w ostatnich latach badania

Tabela 1

Zawartość polifenoli w ekstraktach owsianych [mg kwasu chlorogenowego/ 100 g produktu].
Content of polyphenols in oat extracts of chlorogenic acid [mg chlorogenic acid/ 100 g products].

| Odmiana Cultivar | Fracje / Fractions | | | |
|---------------------|----------------------------|----------------|----------------|---------------|
| | Całe ziarno Whole grain | Plewka Husk | Otręby Bran | Mąka Flour |
| Akt | 155,7 | 283,5 | 188,2 | 177,2 |
| Arab | 166,2 | 457,4 | 207,2 | 181,9 |
| Bohun | 174,3 | 443,0 | 189,0 | 187,3 |
| Celer | 153,6 | 356,5 | 186,5 | 190,7 |
| Cwał | 208,9 | 243,9 | 200,8 | 168,3 |
| Deresz | 152,7 | 292,8 | 195,8 | 154,4 |
| Flamingsprofi | 187,3 | 238,0 | 173,0 | 125,7 |
| Furman | 142,2 | 222,8 | 159,1 | 137,5 |
| Jawor | 227,8 | 285,2 | 192,0 | 132,5 |
| Kasztan | 173,4 | 430,0 | 182,7 | 166,7 |
| Krezus | 217,7 | 302,1 | 201,7 | 185,6 |
| Polar | 165,4 | 216,5 | 192,4 | 166,7 |
| Rajtar | 223,2 | 295,8 | 200,4 | 163,7 |
| Sprinter | 196,6 | 314,3 | 190,3 | 160,8 |
| Średnia | 181,8 | 313,0 | 189,9 | 164,2 |
| NRI | 80,6 | 233,8 | r.n. | r.n. |

dowodzą, że wpływ przetwórstwa na aktywność przeciwutleniającą zbóż nie jest jednoznaczny. Zmniejszeniu zawartości naturalnych przeciwutleniaczy w produkcie może towarzyszyć zwiększenie ich aktywności przeciwutleniającej, ze względu na łatwiejszą dostępność pozostałych przeciwutleniaczy [7].

Kwasy fenolowe występują przede wszystkim w zewnętrznych warstwach ziarniaka, które przechodzą do otrąb podczas produkcji mąki. Całkowita zawartość kwasów fenolowych w ziarnach zbóż może dochodzić nawet do 500 mg/kg. Wołoch [15] stwierdziła, że otręby owsiane zawierają więcej polifenoli niż mąka. Emmons i Peterson [3] stwierdzili wyższą zawartość związków fenolowych w nieobłuszczonej ziarnie owsa w porównaniu z ziarnem obłuszczonej.

Tabela 2

Zdolność wygaszania wolnych rodników ABTS[•] przez ekstrakty owsiane z całego ziarna i z plewki [% RSA].

Scavenging ability of ABTS[•] free radicals by oat extracts of whole grain and husk [% RSA].

| Odmiana Cultivar | Fracje / Fractions | | | |
|---------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Całe ziarno / Whole grain | | Plewka / Husk | |
| | Obj. / Vol. 0,35 ml | Obj. / Vol. 0,55 ml | Obj. / Vol. 0,35 ml | Obj. / Vol. 0,55 ml |
| Akt | - | - | 53,92 | 62,30 |
| Arab | 46,26 | 50,60 | 60,56 | 70,33 |
| Bohun | 52,20 | 57,01 | 56,46 | 66,44 |
| Celer | 45,08 | 48,53 | - | - |
| Cwał | - | - | - | - |
| Deresz | - | - | - | - |
| Flamingsprofi | - | - | - | - |
| Furman | 47,04 | 50,77 | 51,11 | 57,74 |
| Jawor | 47,24 | 51,26 | - | - |
| Kasztan | 45,36 | 49,69 | 57,12 | 63,88 |
| Krezus | 48,04 | 52,70 | - | - |
| Polar | 46,01 | 49,43 | - | - |
| Rajtar | - | - | 48,73 | 58,36 |
| Sprinter | - | - | 53,05 | 62,82 |
| Średnia | 47,2 | 51,2 | 54,4 | 63,1 |
| NRI | r.n. | r.n. | r.n. | r.n. |

- nie oznaczono / not determined

Wyniki licznych badań wskazują, że związki fenolowe mogą opóźnić fazę inicjacji lub przerywać łańcuch reakcji wolnorodnikowych. Mechanizm działania może być różny: (1) poprzez bezpośrednią reakcję z wolnymi rodnikami, (2) zmiatanie wolnych rodników, (3) nasilenie dysmutacji wolnych rodników do związków o mniejszej reaktywności, (4) chelatowanie metali prooksydacyjnych, bądź też poprzez (5) hamowanie lub wzmacnianie działania licznych enzymów [2, 8].

Polifenole dzięki zdolności przenoszenia protonów i elektronów nie tylko same ulegają utlenieniu, ale również poprzez powstające w wyniku utlenienia chinony pośredniczą w utlenianiu związków niereagujących bezpośrednio z tlenem.

Zdolność ekstraktów do eliminacji wolnych rodników ABTS[•] jako [% RSA] poszczególnych frakcji owsa przedstawiono w tab. 2 i 3.

Tabela 3

Zdolność wygaszania wolnych rodników ABTS[•] przez ekstrakty owsiane z otrąb i z mąki [% RSA].
Scavenging ability of ABTS[•] free radicals by oat extracts of bran and flour [% RSA].

| Odmiana Cultivar | Fracje / Fractions | | | |
|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Otręby / Bran | | Mąka / Flour | |
| | Obj. / Vol. 0,35ml | Obj. / Vol. 0,55 ml | Obj. / Vol. 0,35 ml | Obj. / Vol. 0,55 ml |
| Akt | - | - | 41,13 | 45,42 |
| Arab | - | - | 48,52 | 46,54 |
| Bohun | 46,95 | 51,35 | 47,72 | 52,10 |
| Celer | 46,18 | 50,67 | 48,43 | 47,76 |
| Cwał | - | - | - | - |
| Deresz | - | - | - | - |
| Flamingsprofi | - | - | - | - |
| Furman | 46,69 | 52,64 | 42,79 | 44,70 |
| Jawor | 45,29 | 48,97 | 46,11 | 46,68 |
| Kasztan | - | - | - | - |
| Krezus | - | - | 43,13 | 45,31 |
| Polar | - | - | 46,52 | 49,16 |
| Rajtar | 45,66 | 48,95 | 41,32 | 43,43 |
| Sprinter | 48,43 | 53,01 | 48,66 | 49,66 |
| Średnia | 46,5 | 50,9 | 45,4 | 47,1 |
| NRI | r.n | r.n. | r.n. | r.n. |

- nie oznaczono / not determined

Zdolność eliminowania wolnego rodnika ABTS[•] badanych odmian i frakcji owsa nie była statystycznie istotnie zróżnicowana (tab. 2, 3). Można natomiast zaobserwować związek pomiędzy zdolnością eliminacji rodnika ABTS[•] przez badane ekstrakty a zawartością polifenoli. Podobne wyniki uzyskali Wołoch i wsp. [16]. Wykazali oni, że najsilniejsze właściwości antyoksydacyjne mają otręby owsiane, a potencjał redukcyjny, zdolność wygaszania wolnego rodnika DPPH[•] i całkowity potencjał redukcyjny w układzie β -karoten/kwas linolowy jest ściśle skorelowany z zawartością polifenoli w badanym materiale. Emmons i wsp. [4] także wykazali dodatnią korelację pomiędzy poziomem polifenoli a aktywnością antyoksydacyjną. Stwierdzili oni także, że zdolność kwasów fenolowych do eliminowania wolnego rodnika DPPH[•] jest uzależniona od miejsca i ilości grup hydroksylowych i metoksyloowych. Odmiany różniły się również zawartością kwasów fenolowych występujących w plewce i obłuszczonej ziarnie owsa. Efektywność związków fenolowych w dużej mierze zależy od masy cząsteczkowej, struktury i stężenia. Do związków o wysokiej aktywności przeciwutleniającej należy np. kwas kawowy. Jest to związane z jego budową cząsteczkową, a mianowicie kwas ten zawiera dwie grupy –OH w konfiguracji –*orto*. Natomiast kwas galusowy zawiera trzy grupy hydroksylowe, co powoduje, że wykazuje on jeszcze wyższą aktywność przeciwutleniającą [13]. Aktywność przeciwutleniająca polifenoli jest zależna od: (1) budowy i polarności związku, (2) jego stabilności w środowisku reakcyjnym oraz (3) sposobu wyodrębnienia związków fenolowych z materiału roślinnego [11]. Ziarno owsa jest niezwykle bogate w kwasy fenolowe. Zawiera ono m.in.: kwas ferulowy, kawowy, kwas awenalumowy (i jego pochodne 3'-hydroksy- i 3'-metoksy). Kwasy fenolowe w owsie występują głównie w postaci estrów z glicerolem, długołańcuchowymi mono- i dialkoholami oraz ω -hydroksykwasami [10]. Wykazano także, że w owsie (i tylko w nim) występują awentramidy. Są to pochodne kwasów cynamonowych (*p*-kumarowego, ferulowego i kawowego) i kwasu antranilowego, 5-hydroksyantranilowego i 5-hydroksy-4-metoksyantranilowego. Grupa ta obejmuje około 20 - 25 różnych związków. Awentramidy Bp, Bf i Bc dominują w ziarnie owsa, osiągając sumaryczną zawartość do 300 mg/kg [5]. Aktywność przeciwutleniająca awentramidu Bf 3-krotnie przewyższa aktywność kwasu kawowego. Różnorodność budowy chemicznej tych związków wskazuje, że mogą one spełniać funkcje przeciwutleniaczy zarówno w układach polarnych, jak i niepolarnych [1].

Wnioski

1. Największą zawartością polifenoli charakteryzowała się plewka badanych odmian owsa.
2. W pełnym ziarnie najwięcej związków fenolowych zawierały odmiany Jawor, Krezus oraz Rajtar.

3. Zaobserwowano związek pomiędzy zawartością polifenoli w łusce a zdolnością zmiatania rodnika ABTS' (im wyższa zawartość polifenoli tym wyższa zdolność zmiatania rodnika ABTS').

Literatura

- [1] Bratt K., Sunnerheim K., Bryngelsson S., Fagerlund A., Engman L., Andersson R.E., Dimberg L.H.: Avenanthramides in oats (*Avena sativa* L.) and structure-antioxidant activity relationships. J. Agric. Food. Chem. 2003, 29, **51** (3), 594-600.
- [2] Duthie G.G., Brown K.M.: Reducing the risk of cardiovascular disease. In: Functional Food, ed. Israel Goldberg, Chapman And Hall, London 1994, pp 19-38.
- [3] Emmons Ch. L., Peterson D.M.: Antioxidant activity and phenolic contents of oat groats and hulls. Cer. Chem., 1999, **70**, 637-641.
- [4] Emmons C.L., Peterson D.M., Paul G.L.: Antioxidant capacity of oats (*Avena sativa* L.) extracts.2. *In vitro* antioxidant activity and content of phenolic and tocol antioxidant. J. Agric. Food Chem. 1999, **47** (12), 4894-4898.
- [5] Emmons C.L., Peterson D.M.: Antioxidant activity and phenolic content of oat as affected by cultivar and location. Crop Sci., 2001, **41**, 1676-1681.
- [6] Gibiński M., Gumul D., Korus J.: Prozdrowotne właściwości owsa i produktów owsianych. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość. 2005, **4** (45), 49-60.
- [7] Grajek W., (pod red.): Przeciwtleniacze w żywności. Aspekty zdrowotne technologiczne molekularne analityczne. WNT, Warszawa 2007.
- [8] Halliwell B.: Oxidative stress, nutrition and health. Free Radic. Res. 1996, **25**, 57-74.
- [9] Marciniak A., Obuchowski W.: Prozdrowotne właściwości produktów zbożowych. Przegl. Piek. Cuk., 2007, **2**, 12-15.
- [10] Peterson D.M.: Oats antioxidants. J. Cer. Sci. 2001, **2**, 115-129.
- [11] Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G.: Structure-antioxidant activity relationship of flavonoids and phenolic acid. Free Radic. Biol. Med., 1996, **20**, 933-956.
- [12] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C.: Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. Free Radic. Biol. Med., 1999, **26** (9-10), 1231-7.
- [13] Rosicka-Kaczmarek J.: Polifenole jako naturalne antyoksydanty w żywności. Przegl. Piek. Cuk., 2004, **6**, 12-16.
- [14] Swain T., Hillis W.E.: The phenolic constituents of *Prunus domestica*. The quantitative analysis of phenolic constituents. J. Sci. Food Agric., 1959, **10**, 63-68.
- [15] Wołoch R.: Zdolność eliminowania wolnych rodników przez ekstrakty uzyskane z frakcji młynarskich ziarna nieoplewionych i oplewionych form jęczmienia i owsa. Biul. IHAR, 2003, **229**, 263-270.
- [16] Wołoch R., Pysz M., Biezanowska-Kopeć R.: Potencjał antyoksydacyjny owsa badany trzema różnymi metodami. Biul. IHAR, 2007, **243**, 109-117.

ANTIOXIDANT PROPERTIES OF SELECTED CULTIVARS OF OATS**S u m m a r y**

The objective of the investigation study was to assess the antioxidant properties of the whole oat grains, husk, endosperm, and bran.

The investigation material was oat grain of the following cultivars: Arab, Bohun, Celer, Cwał, Deresz, Furman, Kasztan, Krezus, Polar, and Rajtar. The content of polyphenol in the milling fractions investigated was measured using a Folin-Ciocalteu method. Additionally, the ability to eliminate an ABTS• free radical was analyzed.

The highest polyphenol levels were found in the husk of the oat cultivars investigated. Smaller amounts were found in bran, whole grain, and endosperm, respectively. This is significantly correlated with the radical scavenging activity of individual milling fractions of the material investigated.

Key words: oats, polyphenols, antioxidant properties 