

Jacek Michalski

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

e-mail: jacek.michalski@ue.wroc.pl

ORCID: 0000-0001-5393-2109

Wojciech Syska

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

e-mail: wojciech.syska@ue.wroc.pl

Lucyna Dymińska

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

e-mail: lucyna.dyminska@ue.wroc.pl

ORCID: 0000-0001-8044-6835

Edyta Kucharska

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

e-mail: edyta.kucharska@ue.wroc.pl

ORCID: 0000-0003-0530-6079

Jerzy Hanuza

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego

PAN Oddział Spektroskopii Optycznej

e-mail: jerzy.hanuza@ue.wroc.pl

ORCID: 0000-0002-9493-4140

WPLYW MIKRONIZACJI NA MORFOLOGIĘ I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE NASION OWSA

EFFECTS OF MICRONIZATION ON THE MORPHOLOGY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE OAT SEEDS

DOI: 10.15611/nit.2020.36.08

JEL Classification: D18, I12, Q02

Streszczenie: Owies jest cennym źródłem błonnika pokarmowego, nienasyconych kwasów tłuszczowych, galaktolipidów, składników mineralnych oraz białek. Zbadano wpływ intensywności i czasu mielenia na wielkość, kształt i właściwości fizykochemiczne nasion owsa. W celu scharakteryzowania morfologii i struktury molekularnej badanego materiału zastoso-

wano skaningową przejściową mikroskopię elektronową oraz spektroskopię w zakresie średniej podczerwieni. Omówiono zależności między czasem mielenia, wymiarami cząstek i zmianami profili spektralnych w podczerwieni. Wykazano, że materiał o znacznie zmniejszonych wymiarach cząstek ma kształt quasi-sferyczny i regularny. Mikronizacja wpływa na zrywanie polisacharydowych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych oraz wiązań C-O-C, co powoduje powstawanie mniej uporządkowanych i krótszych łańcuchów polisacharydowych. Mikronizacja może poprawić niektóre właściwości użytkowe nasion owsa jako składnika żywności.

Słowa kluczowe: FTIR, owies, mikronizacja.

Abstract: Oats are a valuable source of dietary fiber, unsaturated fatty acids, galactolipids, minerals and proteins. The influence of the intensity and time of milling on the particle size, shape, and physicochemical properties of oat seeds have been studied. Scanning transition electron microscopy and spectroscopy in the range of mid-infrared were applied to characterize the morphology and molecular structure of the studied material. The relationships between the milling time, particle dimensions and changes of IR spectral profiles have been discussed. It has been demonstrated that the material with highly decreased particle size shows quasi-spherical and regular shape, and the micronization affects polysaccharide inter- and intramolecular hydrogen bonds, and C-O-C vibration bonds resulting in less ordered and shorter polysaccharide chains. The micronization may improve certain functional properties of the oat seeds as a food ingredient.

Keywords: FTIR, oat, micronization.

1. Wstęp

Mikronizacja jest metodą wykorzystywaną do poprawy właściwości reologicznych produktów spożywczych oraz dostępności składników pokarmowych występujących w układach biologicznych. Zastosowanie tej metody zmienia właściwości termofizyczne, teksturowe i niektóre cechy fizyczne materiałów biologicznych.

Mikronizacja ziarna kukurydzy (Herceg i in., 2010) oraz tapioki (Herceg i in., 2013) wpłynęła na znaczny wzrost rozpuszczalności skrobi. Podczas ogrzewania rozrywanie granulek skrobi czyni je bardziej przepuszczalnymi dla wody. Owies (*Avena sativa*), ze względu na swój skład chemiczny, jest cenną rośliną uprawną. Jest doskonałym źródłem rozpuszczalnego błonnika pokarmowego. Owies cechuje wysoki poziom nienasyconych kwasów tłuszczowych, galaktolipidów, niezbędnych w diecie składników mineralnych oraz białek o korzystnym składzie aminokwasowym. W porównaniu z innymi zbożami posiada niski poziom prolamin względem białek globularnych, a także unikatowe antyoksydanty, takie jak aventramidy – pochodne kwasów cynamonowych i kwasu antranilowego (Piątkowska, Witkowicz i Pisulewska, 2010a; Shewry i in., 2008).

Zarówno owies, jak i jego produkty zawierają takie składniki mineralne, jak: żelazo, mangan, cynk, fosfor, miedź, wapń, magnez, są natomiast ubogie w sód, jak większość roślin. Ponadto są bogate w witaminy z grupy B, zwłaszcza tiaminę (B₁)

oraz inne o właściwościach przeciwutleniających. Mają też w swym składzie wiele związków bioaktywnych, w tym witamin rozpuszczalnych w tłuszczach: A, D, E i K. Składniki mineralne ziarna owsa pełnią ważne funkcje w organizmie człowieka i powinny być regularnie dostarczane z pożywieniem. Obecne w ziarnie owsa mikroelementy wchodzi także w skład enzymów antyoksydacyjnych (Kawka i Achremowicz, 2014). Zawartość suchej masy w nasionach owsa wynosi od 90,3 do 91,7% w plewce, 76,3-90,2% w całym ziarnie, 87,5-89,0% w bielmie i 88,6-89,5% w otrębach (Piątkowska i in., 2010b). Średnia zawartość białka w otrębach wynosi 15,1%, w bielmie – 9,3%, w łupinie – 4,8% i 14,2% w ziarnie. Ziarno owsa zawiera co najmniej dwa-trzy razy więcej tłuszczu niż większość innych zbóż. Zawartość tłuszczu w owsie wynosi od 0,6 do 2,4% w łupinie, a w całym ziarnie – od 3,5 do 6,3%. Węglowodany, podobnie jak w innych zbożach, stanowią podstawową część masy suchego ziarna owsa. Owies w porównaniu z innymi zbożami ma wyższą zawartość białka i tłuszczu, dlatego jest uboższy w węglowodany. W grupie składników węglowodanowych dominuje skrobia. Oprócz skrobi w mniejszych ilościach występują dekstryny i cukry rozpuszczalne. Węglowodany ogółem zawierają również błonnik pokarmowy. Najwyższa zawartość węglowodanów występuje w łupinach (średnio 77,6%), w całym ziarnie i otrębach jest na podobnym poziomie (średnio 63,6 i 66,9%), a nieco wyższa w bielmie (72,6%). Składniki mineralne występujące w dowolnym gatunku zboża, w tym w owsie, rozmieszczone są niejednolicie w różnych częściach ziarniaków tych zbóż. Największa zawartość popiołu znajduje się w łupinie, a najmniejsza w bielmie (Piątkowska i in., 2010b).

Rozwój nowych metod frakcjonowania ziaren zbóż, w tym ziarna owsa, przyczynił się do jego wykorzystania jako surowca w wielu branżach przemysłu, m.in. kosmetycznym, farmaceutycznym, chemicznym, spożywcym oraz do celów dietetycznych i leczniczych (Kawka i Achremowicz, 2014).

β -glukan jest polimerem występującym we wszystkich trawach. Jednak na najwyższym poziomie obecny jest w owsie i jęczmieniu (Waszkiewicz-Robak i Kulik, 2019). Znalaziono go również w niektórych glonach i grzybach chorobotwórczych, a także w kilku roślinach naczyniowych innych niż trawy (Burton i Fincher, 2009). Łańcuch β -glukanu owsa składa się z cząsteczek glukozy połączonych wiązaniami β -(1,4)-glikozydowymi tworzącymi oligomery, które z kolei są połączone wiązaniami β -(1,3)-glikozydowymi, tworząc dłuższe cząsteczki. Najczęściej występującymi oligomerami w łańcuchu glukanu są tetramery (Lazaridou i Biliaderis, 2007). Jedną z funkcji glukanu w obrębie rośliny jest stabilizacja ściany komórkowej. W przeciwieństwie do celulozy, glukan jest rozpuszczalny w wodzie, a rozpuszczone łańcuchy tworzą bardzo lepkie roztwory. Jego rozpuszczalność powinna być poprawiona dla produktów o mikrorozmiarach (Johansson, Karesoja, Ekholm, Virkki i Tenhu, 2008; Wood, Beer i Butler, 2000).

Badania wykazały, że glukan wpływa na obniżenie cholesterolu oraz stabilizuje poziom glukozy w surowicy krwi u ludzi (Brown, Rosner, Willett i Sacks, 1999; Da-

vidson, 1991; Wood i in., 2000; Wood, 2007). Działanie obniżające poziom cholesterolu może być wynikiem zwiększonego wydzielania kwasów żółciowych (Ellegård i Andersson, 2007), zmniejszonego wchłaniania cholesterolu z żywności (Theuwissen i Mensink, 2007) oraz zwiększonej produkcji krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych w okrężnicy. Korzyści zdrowotne płynące ze stosowania błonnika pokarmowego z nasion owsa przypisuje się głównie związkom organicznym, takim jak glukany i antyoksydanty (aventramidy, alfa-tokotrienole i alfa-tokofenole, polifenole) (Harasym, Olędzki i Pietkiewicz, 2011; Nawrot i in., 2020).

W latach 2011-2012 Komisja Europejska (KE), po wielu badaniach klinicznych, zaakceptowała oświadczenia zdrowotne dla żywności, która zawiera β -glukany owsa, stymulujące utrzymanie prawidłowego poziomu cholesterolu we krwi (Commission Regulation, 2012).

Nasiona owsa są ważnym źródłem błonnika pokarmowego. Mikronizowane nasiona owsa mogą być wykorzystane jako nośniki związków biologicznie czynnych. Mikronizacja zmniejsza wielkość cząstek i może prowadzić do zmian w strukturze granul skrobi, a tym samym we właściwościach użytkowych produktu (Chau, Wang i Wen, 2007; Hsu, Chien i Chau, 2008; Huang, Chen i Wang, 2010; Ogawa, Decker i McClements, 2003; Wang, Ciou i Chiang, 2009; Wu, Wu i Chau, 2009). Celem niniejszej pracy było wykazanie, że składniki włókniste z mikronizowanych nasion owsa (glukan, celuloza, hemiceluloza, pektyna, lignina) ulegają zmianom strukturalnym, ujawniając więcej wolnych grup funkcyjnych (hydroksylowych, karboksylowych) (Carrillo, Colom, Suñol i Saurina, 2004; Schwanninger, Rodrigues, Pereira i Hinterstoisser, 2004). Do scharakteryzowania zmian w mikrostrukturze nasion owsa wykorzystano skaningowy przejściowy mikroskop elektronowy oraz pomiary widm FTIR. Różne metody mikronizacji skutecznie zmniejszają wielkość cząstek nierozpuszczalnej frakcji bogatej we włókna i powodują zmniejszanie łańcuchów celulozy do różnych rozmiarów (Chau i in., 2006). W wyniku mikronizacji dochodzi do przekształcenia się frakcji nierozpuszczalnej włókna pokarmowego we frakcję rozpuszczalną (Chau i in., 2006). Mikronizowane włókna mogą być wykorzystywane jako potencjalne nośniki składników pokarmowych w produkcji żywności i do produkcji wolno uwalniających się preparatów farmaceutycznych (Hsu i in., 2008). Mikronizacja może znacząco zmienić powierzchnię i właściwości użytkowe badanych próbek, a tym samym umożliwić nowe zastosowania tych materiałów w przemyśle spożywczym (Ogawa i in., 2003).

2. Materiały i metody

2.1. Mikronizacja

Nasiona owsa uzyskano ze źródeł komercyjnych w Polsce. Nasiona były wstępnie mielone przez 1 godzinę za pomocą młyna Retsch CryoMill. Mielenie kontynuowano

w młynie kulowym Retsch PM400 przez 4,5 godz. przy prędkości obrotowej tarczy 500 obr./min (obroty na minutę) i dodatkowo przez 0,5 godziny przy prędkości obrotowej 750 obr./min.

2.2. Mikroskopia elektronowa

W celu określenia stopnia mielenia nasion próbki badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego TESLA BS 340. Próbki przed analizą zostały pokryte grafitem.

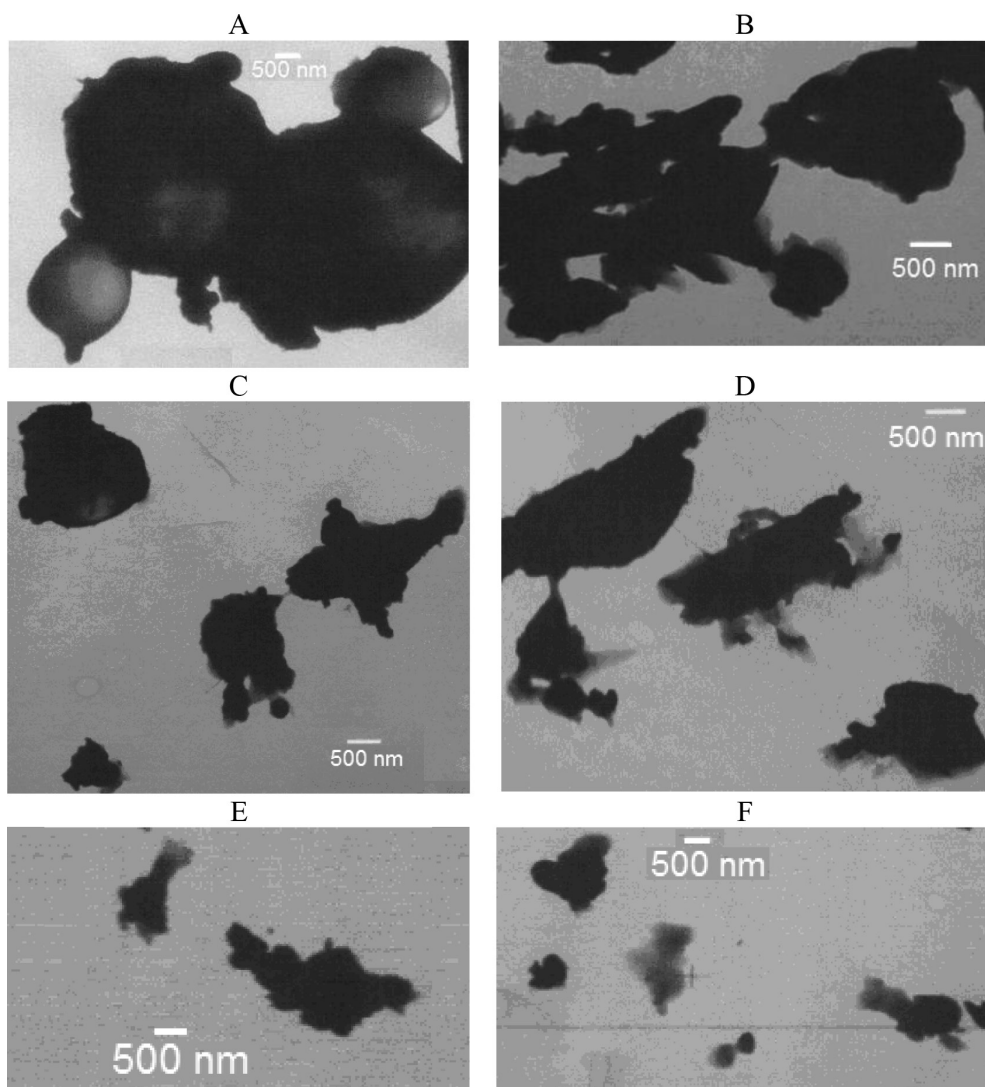
2.3. Spektroskopia w podczerwieni

Pomiary widm w podczerwieni dla nasion owsa wykonano w temperaturze pokojowej w zakresie spektralnym $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ przy użyciu spektrometru Nicolet 6700. Próbki przygotowano w formie pastylki w KBr. Wszystkie pomiary spektroskopowe wykonano dla suchych próbek. Rozdzielczość spektralna wynosiła 2 cm^{-1} . Dla każdej próbki zarejestrowano trzy widma FTIR. Procedury pomiarów spektroskopowych zostały znormalizowane. Obróbka matematyczna zmierzonych widm została przeprowadzona przy użyciu programu komputerowego ORIGIN 7.5. Do dopasowania danych wykorzystano funkcję rozkładu Lorentza. Parametr dopasowania χ^2 był rzędu 10^{-6} . Ze względu na krótki czas pomiaru wilgotność badanych próbek pozostawała niezmienną podczas akwizycji widm. Oznacza to, że w badanych próbkach nie było wody resztkowej.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Mikroskopia elektronowa

Na rys. 1 przedstawiono zmiany morfologiczne próbek nasion owsa po zmieleniu od 1,5 h do 5 h. W obrazie SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa) próbek po półtoragodzinnym mieleniu obserwuje się układ przypadkowo zorientowanych cząstek o poszarpanych krawędziach. Wielkość cząstek wynosi od 5 do $100\text{ }\mu\text{m}$. Po 3 h mielenia cząstki stają się mniejsze ($2,0\text{-}2,5\text{ }\mu\text{m}$). Pięciogodzinne mielenie prowadzi do powstania wyraźnie mniejszych cząstek ($\sim 2,0\text{ }\mu\text{m}$), o regularnym kształcie i mniej poszarpanych krawędziach. Mikronizacja nasion owsa prowadzi do powstania wyraźnie mniejszych, ale mocno zagęszczonych cząstek, które mają regularny kształt. Ostateczne cząstki mają kształt quasi-sferyczny o średnicy do kilku mikrometrów.



Rys. 1. Obraz SEM nasion owsa mielonych przez 1,5 h, 500 obr./min (A, B), 3 h, 500 obr./min (C, D), i 4,5 h, 500 obr./min i 0,5 h, 750 obr./min (E, F)

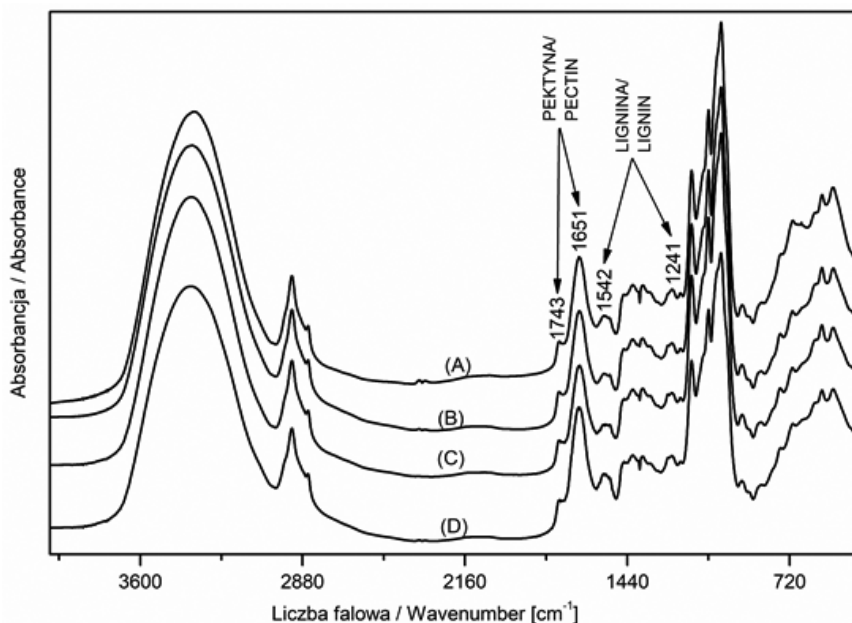
Fig. 1. SEM of oat seeds milled for 1,5 h, 500 rpm (A, B), 3 h, 500 rpm (C, D) and 4,5 h, 500 rpm and 0,5 h, 750 rpm (E, F)

Źródło: opracowanie własne.

Source: own study.

3.2. Spektroskopia w podczerwieni

Widma FTIR badanych próbek przedstawiono na rys. 2. Można zaobserwować cztery charakterystyczne zakresy: 4000-2500, 1800-1200, 1200-900 i 900-400 cm^{-1} . Szeroki kontur przy ok. 3400 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym grup hydroksylowych zaangażowanych w wiązania wodorowe wewnątrz- i międzycząsteczkowe układu glukopiranozowego (Carrillo i in., 2004; Colom i Carrillo, 2002; Dai i Fan, 2011; Schwanninger i in., 2004). Kształt tego pasma jest prawie taki sam dla wszystkich badanych próbek.



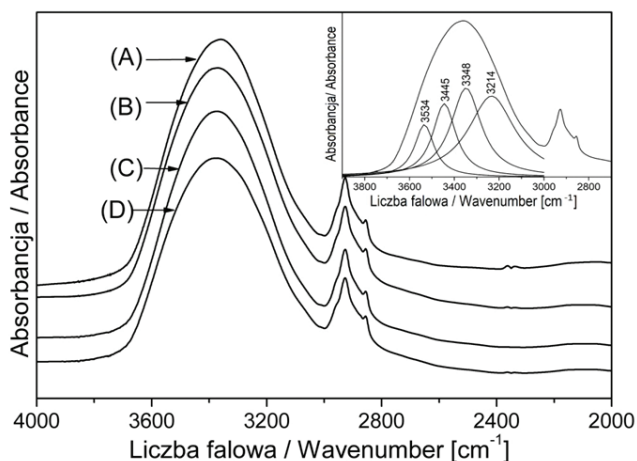
Rys. 2. Widma IR nasion owsa mikronizowanych przez 0,5 h, 500 obr./min (A), 1,5 h, 500 obr./min (B), 3 h, 500 obr./min (C), 4,5 h, 500 obr./min i 0,5 h, 750 obr./min (D)

Fig. 2. IR spectra of oat seeds micronized for 0,5 h, 500 rpm (A), 1,5 h, 500 rpm (B), 3 h, 500 rpm (C), 4,5 h, 500 rpm, and 0,5 h, 750 rpm (D)

Źródło: opracowanie własne.
Source: own study.

Szerokie pasmo obszaru 3800-3000 cm^{-1} zostało rozłożone na cztery składowe Lorentza (rys. 3).

Położenia i intensywności integralne tych pasm przedstawiono w tab. 1. Składowa w zakresie 3485-3410 cm^{-1} odpowiada drganiu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego 2-OHO-6 w łańcuchu polisacharydowym, pasmo w zakresie 3395-3340 cm^{-1} – drganiu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego



Rys. 3. Widma FTIR nasion owsa mikronizowanych przez 0,5 h, 500 obr./min (A), 1,5 h, 500 obr./min (B), 3 h, 500 obr./min (C), 4,5 h, 500 obr./min i 0,5 h 750 obr./min (D) w zakresie 4000-2000 cm^{-1} . Rozkład konturu w zakresie 3900-3000 cm^{-1} na składniki Lorentza dla mikronizowanych nasion owsa przez 30 min, 500 obr./min.

Fig. 3. FTIR spectra of oat seeds micronized for 0,5 h, 500 rpm (A), 1,5 h, 500 rpm (B), 3 h, 500 rpm (C), 4,5 h, 500 rpm, and 0,5 h, 750 rpm (D) in the range 4000-2000 cm^{-1} . Deconvolution of the contour in the range 3900-3000 cm^{-1} into the Lorentzian components for oat seeds micronized for 0,5 h, 500 rpm.

Źródło: opracowanie własne.

Source: own study.

3-OHO-5 w łańcuchu polisacharydowym. Kolejne pasmo, które występuje w zakresie 3310-3210 cm^{-1} odpowiada drganiu międzycząsteczkowego wiązania wodorowego 6-OHO-3' w łańcuchu polisacharydowym (Dai i Fan, 2011; Kondo, 1997; Schwanninger i in., 2004). Poszczególne położenia pasm przesuwają się w kierunku wyższych liczb falowych wraz z czasem mielenia. Intensywności integralne pasma odpowiadającego drganiu międzycząsteczkowego wiązania wodorowego rosną w miarę wzrostu czasu mielenia, natomiast intensywności integralne pasm odpowiadających drganiom wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych zmniejszają się w miarę wzrostu czasu mielenia. Sugeruje to zmniejszenie liczby wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych i tworzenie nowych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych łańcuchów polisacharydowych. Dwa pasma w zakresie 4000-2500 cm^{-1} przy ok. 2900 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania C-H grup CH_2 i CH_3 . Należy zauważyć, że w rozważaniach na temat roli wiązań wodorowych w strukturze łańcucha polisacharydowego uwzględniono możliwość obecności pozostałości wody w badanych materiałach. Dlatego przed pomiarami spektroskopowymi materiały suszono. Stwierdzono, że resztkowa woda nie występowała w badanych próbkach.

Tabela 1. Liczby falowe (ν) i intensywność integralna (A) składowych Lorentza dla próbek w zakresie 3900-3000 cm^{-1} **Table 1.** Wavenumbers (ν) and integral intensity (A) of the Lorentzian components derived for the samples in the 3900-3000 cm^{-1} range

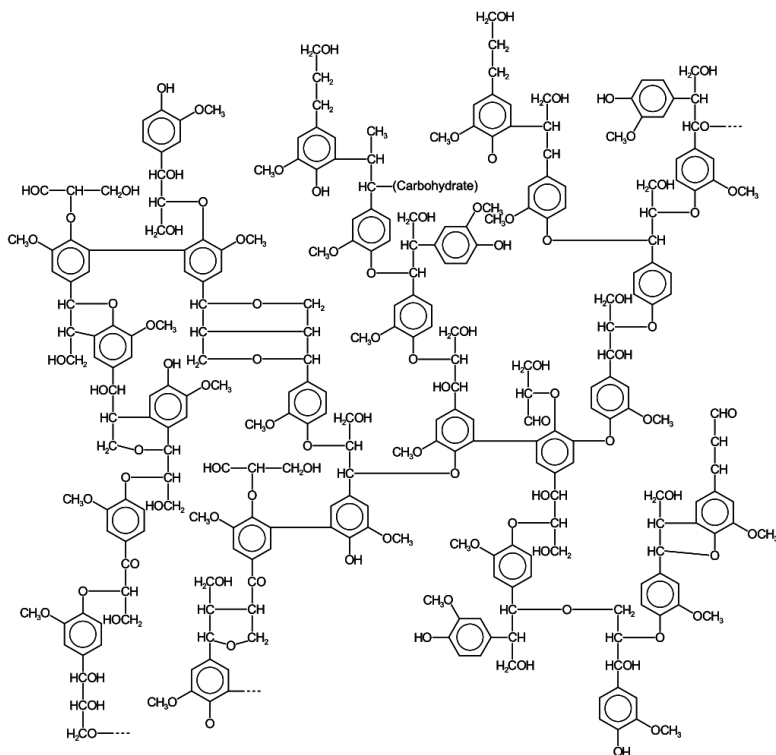
0,5 h, 500 obr./ min/ rpm		1,5 h, 500 obr./ min/ rpm		3 h, 500 obr./ min/ rpm		4,5 h, 500 obr./ min/ rpm 0,5 h, 750 obr./ min/ rpm		Odchylenie standardowe dla liczb falowych/ Standard deviation of wavenumbers
ν	A	ν	A	ν	A	ν	A	SD
3534	47,54	3556	31,08	3556	29,93	3561	26,65	10,45
3445	78,78	3474	72,00	3475	61,08	3483	52,93	16,66
3348	125,53	3379	117,88	3385	114,65	3392	98,85	19,41
3214	175,74	3266	277,77	3272	274,05	3274	291,03	28,54

Źródło: opracowanie własne.

Source: own study.

W zakresie 1800-1200 cm^{-1} obserwuje się złożony multiplet odpowiadający między innymi drganiom grup: metylowej CH_3 , metylenowej CH_2 i karboksylowej COOH pochodzących z pektyn (Pińkowska i Złocińska, 2014). Pasma obserwowane w zakresie 1800-1600 cm^{-1} , charakterystyczne dla drgań rozciągających (COO) grup karboksylowych, zostały rozłożone na trzy składowe Lorentza. Intensywność integralna tych składowych w zakresie 1740 cm^{-1} wzrasta (9%) wraz z czasem mielenia. Odzwierciedla to wzrost liczby wolnych grup karboksylowych w próbkach, któremu towarzyszy zmniejszenie liczby grup karboksylowych uczestniczących w wiązaniach. Pasma z zakresu 1500-1300 cm^{-1} można przypisać do drgań zginających w płaszczyźnie: $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$ przy 1450 cm^{-1} i $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$ przy 1370 cm^{-1} . Poza tymi pasmami można zaobserwować inne, mniejsze pasma. Są one związane z obecnością grup: $-\text{OCH}$, $-\text{COH}$ i $-\text{CCH}$. Zakresy 1550-1450 cm^{-1} i 1300-1200 cm^{-1} są typowe dla drgań lignin. Ich zawartość w nasionach owsa jest nieistotna, a więc pasma odpowiadające drganiom lignin są niewielkie.

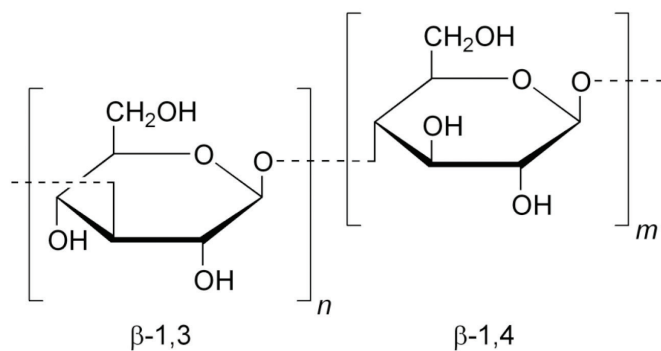
W zakresie 1200-900 cm^{-1} obserwuje się silne pasma przy liczbach falowych: 1156, 1100, 1080 i 1024 cm^{-1} . Charakterystyczne są one dla drgań rozciągających $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ oraz drgań zginających w płaszczyźnie $\delta(\text{C}-\text{OH})$, $\delta(\text{CCH})$. Pasma występujące przy liczbie falowej 1020 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym $\nu(\text{COC})$ wiązania 1,4-glikozydowego łańcuchów polisacharydowych: glukanu, skrobi i celulozy. Wraz ze wzrostem czasu mielenia obserwuje się spadek intensywności integralnej tego pasma (rys. 4). Wskazuje to na fakt, że proces mielenia wpływa na niektóre z wiązań, powodując ich zerwanie, a struktura staje się mniej uporządkowana.



Rys. 4. Wzór strukturalny ligniny

Fig. 4. Structural formula of lignin

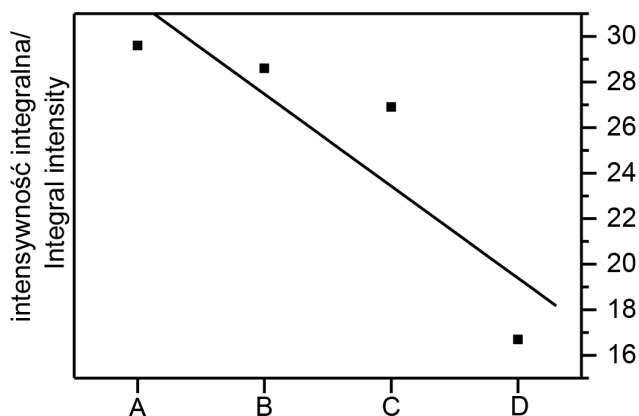
Źródło/Source: pl.wikipedia.org/wiki/Lignina



Rys. 5. Wzór strukturalny beta-glukanu

Fig. 5. Structural formula of beta-glucan

Źródło/Source: pl.wikipedia.org/wiki/B-Glukany



Rys. 6. Zależność integralnej intensywności pasma przy 1020 cm^{-1} dla nasion owsa mikronizowanych przez 0,5 h, 500 obr./min (A), 1,5 h, 500 obr./min (B), 3 h, 500 obr./min (C), 4,5 h, 500 obr./min i 0,5 h, 750 obr./min (D)

Fig. 6. Dependence of the integral intensity of the band at 1020 cm^{-1} for oat seeds micronized for 0,5 h, 500 rpm (A), 1,5 h, 500 rpm (B), 3 h, 500 rpm (C), 4,5 h, 500 rpm, and 0,5 h, 750 rpm (D)

Źródło: opracowanie własne.

Source: own study.

Pasma występujące w obszarze $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają drganiom łańcucha polisacharydowego: glukanu, skrobi i celulozy oraz pierścienia glukozy: $\delta(\text{CCO})$, $\delta(\text{CCC})$, $\delta(\text{COC})$ i $\delta(\text{OCO})$.

Większość analizowanych pasm widm FTIR nasion owsa nie zmienia pozycji w miarę wzrostu czasu mielenia. Jednak niektóre pasma przesuwają się w kierunku wyższych liczb falowych wraz ze wzrostem czasu mielenia. Przedstawiono je w tab. 2. Pasma te odpowiadają głównie drganiom wiązań wodorowych lub drganiom wiązań występujących w łańcuchach polisacharydowych.

Tabela 2. Przesunięcie liczb falowych wraz ze wzrostem czasu mielenia

Table 2. Wavenumbers shifts on increasing milling time

0,5 h, 500 obr./min/ rpm	1,5 h, 500 obr./min/ rpm	3 h, 500 obr./min/ rpm	4,5 h, 500 obr./min/ rpm, 0,5 h, 750 obr./min/ rpm	SD*	Przypisanie/ Assignment
1	2	3	4	5	6
3358	3368	3376	3380	9,38	$\nu(\text{O}-\text{H}\times\times\text{O})$
1544	1544	1546	1548	1,92	ligniny + pektyny/ lignins + pectins

Tabela 2, cd./Table 2, cont.

1	2	3	4	5	6
1416	1418	1418	1420	1,63	$\delta(\text{OH}\times\times\times\text{O})$
1336	1338	1338	1340	1,63	$\delta(\text{CH}) + \delta(\text{OH})$
1240	1242	1242	1244	1,63	$\delta(\text{CH}) + \omega(\text{CH}_2)$
1202	1204	1206	1206	1,92	$\delta(\text{OH}\times\times\times\text{O})$
848	850	852	854	2,58	$\nu(\text{CCC})$
760	762	762	764	1,63	$\delta(\text{CCC})$

* SD: odchylenie standardowe dla liczb falowych.

Źródło: opracowanie własne.

Source: own study.

Indeks krystaliczności I_{cr} jest ważnym wskaźnikiem charakteryzującym uporządkowanie strukturalne makrocząsteczek celulozy (Langan, Nishiyama i Chanzy, 1999; Nishiyama, Sugiyama, Chanzy i Langan, 2003). Określono go jako stosunek intensywności pasm FTIR przy 1370 i 2900 cm^{-1} . Obliczony parametr dla próbek zmikronizowanych dla 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 h wynosił odpowiednio 5,5, 5,4, 4,2 i 3,7. Dowodzi to, że proces mielenia sprawia, że łańcuchy glukanów i celulozy w nasionach owsa są mniej uporządkowane.

4. Zakończenie

Mikronizacja powoduje zrywanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych w łańcuchach polisacharydowych oraz wiązań glikozydowych C-O-C, co prowadzi do powstawania mniej uporządkowanych i krótszych łańcuchów polisacharydowych.

Mikronizacja nasion owsa prowadzi do powstania materiału o znacznie zmniejszonej wielkości cząstek o quasi-sferycznym kształcie. Zaobserwowano również zmiany strukturalne poszczególnych frakcji wchodzących w skład nasion, co prowadziło do zwiększenia poziomu wolnych grup funkcyjnych (hydroksylowe, karboksylowe) z poszczególnych frakcji. Ponadto stwierdzono obecność krótszych łańcuchów polisacharydowych oraz mniejszą liczbę wiązań wodorowych. Dlatego zmikronizowane nasiona owsa mogą służyć jako nośnik dla związków biologicznie czynnych (witaminy, antybiotyki itp.). Sugeruje się zatem, że mikronizacja może nie tylko służyć modyfikowaniu właściwości użytkowych produktów z ziarna owsa, ale również kształtować niektóre właściwości funkcjonalne nasion owsa jako składnika żywności.

Literatura

Brown, L., Rosner, B., Willett, W. W. i Sacks, F. M. (1999). Cholesterol-lowering effects of dietary fiber: A meta-analysis. *The American Journal of Clinical Nutrition*, (69), 30-42. doi: 10.1093/ajcn/69.1.30

- Burton, R. A. i Fincher, G. B. (2009). (1,3;1,4)- β -D-glucans in cell walls of the poaceae, lower plants, and fungi: A tale of two linkages. *Molecular Plant*, (2), 873-882. doi: 10.1093/mp/ssp063
- Carrillo, F., Colom, X., Suñol, J. i Saurina, J. (2004). Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. *European Polymer Journal*, (40), 2229-2234. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.003
- Chau, C.-F., Wang, Y.-T. i Wen, Y.-L. (2007). Different micronization methods significantly improve the functionality of carrot insoluble fibre. *Food Chemistry*, (100), 1402-1408. doi: 10.1016/j.foodchem.2005.11.034
- Chau, C.-F., Wen, Y.-L. i Wang, Y.-T. (2006). Effects of micronisation on the characteristics and physicochemical properties of insoluble fibres. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, (86), 2380-2386. doi: 10.1002/jsfa.2628
- Ciecierska, A., Drywień, M. E., Hamulka, J. i Sadkowski, T. (2019). Nutraceutical functions of beta-glucans. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 70(4), 315-324. doi: 10.32394/rpzh.2019.0082
- COMMISSION REGULATION (EU) No 432/2012 of 16 May 2012 establishing a list of permitted health claims made on foods, other than those referring to the reduction of disease risk and to children's development and health. (Text with EEA relevance). (2012). Off. J. Eur. Union L 136: 1-40.
- Colom, X. i Carrillo, F. (2002). Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *European Polymer Journal*, 38(11), 2225-2230.
- Dai, D. i Fan, M. (2011). Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, (55), 300-306. doi: 10.1016/j.vib-spec.2010.12.009
- Davidson, M. H. (1991). The hypocholesterolemic effects of β -Glucan in oatmeal and oat bran. *Journal of the American Medical Association*, (265), 1833. doi: 10.1001/jama.1991.03460140061027
- Dymińska, L., Szatkowski, M., Wróbel-Kwiatkowska, M., Żuk, M., Kurzawa, A., Syska, W., Gagor, A., Zawadzki, M., Ptak, M., Mączka, M., Hanuza, J. i Szopa, J. (2013). Improved properties of micronized genetically modified flax fibers. *Journal of Biotechnology*, (164), 292-299. doi: 10.1016/j.jbiotec.2013.01.002
- Ellegård, L. i Andersson, H. (2007). Oat bran rapidly increases bile acid excretion and bile acid synthesis: An ileostomy study. *European Journal of Clinical Nutrition*, (61), 938-945. doi: 10.1038/sj.ejcn.1602607
- Harasym, J., Olędzki, R. i Pietkiewicz, J. J. (2011). Substancje o działaniu przeciwutleniającym obecne w ziarnach owsa (*avena sativa* L.). *Nauki Inżynierskie i Technologie*, (3), 71-89.
- Herceg, Z., Batur, V., Jambrak, A. R., Badanjak, M., Brnčić, S. R. i Lalas, V. (2010). Modification of rheological, thermophysical, textural and some physical properties of corn starch by tribomechanical treatment. *Carbohydrate Polymers*, (80), 1072-1077. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.01.026
- Herceg, Z., Batur, V., Jambrak, A. R., Vukušić, T., Gmajnički, I. i Špoljarić, I. (2013). The effect of tribomechanical micronization and activation on rheological, thermophysical, and some physical properties of tapioca starch. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*, 1-7. doi: 10.1155/2013/657951.
- Hsu, P.-K., Chien, P.-J. i Chau, C.-F. (2008). Micronization increases vitamin E carrying and releasing abilities of insoluble fiber. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (56), 2170-2174. doi: 10.1021/jf0733721
- Huang, C.-C., Chen, Y.-F. i Wang, C.-C. R. (2010). Effects of micronization on the physico-chemical properties of peels of three root and tuber crops. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, (90), 759-763. doi: 10.1002/jsfa.3879
- Johansson, L., Karesoja, M., Ekholm, P., Virkki, L. i Tenhu, H. (2008). Comparison of the solution properties of (1 \rightarrow 3),(1 \rightarrow 4)- β -d-glucans extracted from oats and barley. *LWT – Food Science and Technology*, (41), 180-184. doi: 10.1016/j.lwt.2007.01.012
- Kawka, A. i Achremowicz, B. (2014). Owies – roślina XXI wieku. Wykorzystanie żywieniowe i przemysłowe. *Nauka Przyroda Technologie*, 8(3), #41.

- Kondo, T. (1997). The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose. *Cellulose*, (4), 281-292.
- Langan, P., Nishiyama, Y. i Chanzy, H. (1999). A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis. *Journal of the American Chemical Society*, (121), 9940-9946. doi: 10.1021/ja9916254
- Lazaridou, A. i Biliaderis, C. G. (2007). Molecular aspects of cereal β -glucan functionality: Physical properties, technological applications and physiological effects. *Journal of Cereal Science*, (46), 101-118. doi: 10.1016/j.jcs.2007.05.003
- Nawrot, R., Warowicka, A., Musidlak, O., Węglewska, M., Bałdysz, S. i Goździcka-Józefiak, A., (2020). Przeciwwirusowe związki izolowane z roślin. *Postępy Biochemii*, 66(4) 356-372. doi: 10.18388/pb.2020_361
- Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H. i Langan, P. (2003). Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I α from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, (125), 14300-14306. doi: 10.1021/ja037055w
- Ogawa, S., Decker, E. A. i McClements, D. J. (2003). Production and characterization of O/W emulsions containing cationic droplets stabilized by lecithin-chitosan membranes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (51), 2806-2812. doi: 10.1021/jf020590f
- Piątkowska, E., Witkowicz, R. i Pisulewska, E. (2010a). Właściwości antyoksydacyjne wybranych odmian owsa siewnego. *Żywność: Nauka – Technologia – Jakość*, 3(70), 100-107.
- Piątkowska, E., Witkowicz, R. i Pisulewska, E. (2010b). Podstawowy skład chemiczny wybranych odmian owsa siewnego. *Żywność: Nauka – Technologia – Jakość*, (3), 88-99.
- Pińkowska, H., Złocińska, A. (2014). Pektyny – występowanie, budowa chemiczna i właściwości, *Wiadomości Chemiczne*, (68), 7-8.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H. i Hinterstoisser, B. (2004). Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, (36), 23-40. doi: 10.1016/j.vibspec.2004.02.003
- Shewry, P. R., Piironen, V., Lampi, A.-M., Nyström, L., Li, L., Rakszegi, M., Fraš, A., Boros, D., Gebruers, K., Courtin, C. M., Delcour, J.A., Andersson, A. A. M., Dimberg, L., Bedő, Z. i Ward, J. L. (2008). Phytochemical and fiber components in oat varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (56), 9777-9784. doi: 10.1021/jf801880d
- Theuvsissen, E. i Mensink, R. P. (2007). Simultaneous intake of beta-glucan and plant stanol esters affects lipid metabolism in slightly hypercholesterolemic subjects. *Journal of Nutrition*, (137), 583-588. doi: 10.1093/jn/137.3.583
- Wang, C.-C. R., Ciou, J.-Y. i Chiang, P.-Y. (2009). Effect of micronization on functional properties of the water caltrop (*Trapa taiwanensis* Nakai) pericarp. *Food Chemistry*, (113), 970-974. doi: 10.1016/j.foodchem.2008.08.048
- Waszkiewicz-Robak, B. i Kulik, K. (2019). Pochodzenie i właściwości prozdrowotne beta-glukanów. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, (2), 115-125.
- Wood, P. J. (2007). Cereal β -glucans in diet and health. *Journal of Cereal Science*, (46), 230-238. doi: 10.1016/j.jcs.2007.06.012
- Wood, P. J., Beer, M. U. i Butler, G. (2000). Evaluation of role of concentration and molecular weight of oat beta-glucan in determining effect of viscosity on plasma glucose and insulin following an oral glucose load. *British Journal of Nutrition*, (84), 19-23. doi: 10.1017/S0007114500001185
- Wu, S.-C., Wu, S.-H. i Chau, C.-F. (2009). Improvement of the hypocholesterolemic activities of two common fruit fibers by micronization processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, (57), 5610-5614. doi: 10.1021/jf9010388