

NAUKI INŻYNIERSKIE I TECHNOLOGIE

1

Redaktor naukowy

Elżbieta Kociołek-Balawejder



Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu
Wrocław 2009

Spis treści

Wstęp	7
Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Recent developments in L(+)-lactic acid biotechnology	11
Franciszek Kapusta , Przemysł mięsny w Polsce – wybrane problemy.....	21
Franciszek Kapusta , Włókiennictwo i produkcja włókien naturalnych w Polsce	34
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Systemy zarządzania jakością i ich integracja w przemyśle żywnościowym – praca przeglądowa	47
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Trudności związane z funkcjonowaniem systemu HACCP i sposoby ich przewyżczenia w wybranym zakładzie piekarniczym	72
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Aspekty technologiczne a funkcjonowanie systemu HACCP w wybranym przedsiębiorstwie przemysłu mięsnego	101
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Przegląd metod otrzymywania aromatów stosowanych do aromatyzowania żywności	124
Katarzyna Górską, Jerzy Jan Pietkiewicz , Funkcje technologiczne i charakterystyka kwasów dodawanych do żywności	141
Joanna Harasym , Gryka jako źródło substancji organicznych i związków mineralnych	159
Andrzej Krakowiak , Rozkład beztlenowy jako proces mineralizacji odpadów organicznych i odzyskania energii w postaci biogazu	170
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 1. Klasyczne metody analizy.....	184
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , Badanie składu chemicznego odpadowej biomasy rzepakowej jako surowca do przetworzenia w warunkach hydrotermalnych na użyteczne bioprodukty chemiczne. Część 2. Analiza z wykorzystaniem wybranych metod instrumentalnych	196
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Nadchlorany – nowe mikrozanieczyszczenie środowiska naturalnego	216
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Środki odstraszające owady (<i>insect repellents</i>) w ochronie ludzi	230
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Brzoza – kierunki wykorzystania biomasy	252

Summaries

Michał Grzebyk, Waldemar Podgórski , Najnowszy rozwój w biotechnologii kwasu L(+)-mlekowego.....	20
Franciszek Kapusta , Meat industry in Poland – selected problems	33
Franciszek Kapusta , Textile industry and production of natural fibres in Poland	46
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Quality management systems and their integration in food industry – the review.....	70
Aleksandra Kmiećkowiak, Tomasz Lesiów , Difficulties of system HACCP functioning and overcoming difficulties in a chosen bakery plant	100
Łukasz Waligóra, Tomasz Lesiów , Technological Aspects and functioning of HACCP system in chosen meat industry company	123
Ludmiła Bogacz-Radomska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Review of the aromas' production methods applied in food aromatization	139
Katarzyna Górńska, Jerzy Jan Pietkiewicz , Technological functions and characteristic of food acids	158
Joanna Harasym , Buckwheat as the source of organic compounds and minerals.....	169
Andrzej Krakowiak , Anaerobic digestion as a process for mineralization of organic wastes and energy recovery in the form of biogas.....	183
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 1. Classical analytical methods	195
Hanna Pińkowska, Paweł Wolak , The investigation of chemical composition of waste rapeseed biomass as a raw material for synthesis of useful chemical bioproducts under hydrothermal conditions. Part 2. Application of instrumental methods of analysis	214
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Łukasz J. Wilk , Perchlorate – the new micropollutant of the environment.....	229
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Adrianna Złocińska , Insect repellents as the most effective protection of human against insect bites	251
Elżbieta Kociolek-Balawejder, Marta K. Żebrowska , Birch tree biomass – the ways of its practical applications	265

Joanna Harasym*

Katedra Biotechnologii Żywności, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu

GRYKA JAKO ŹRÓDŁO SUBSTANCJI ORGANICZNYCH I ZWIĄZKÓW MINERALNYCH

Streszczenie: Rośliny zbożowe zawierają w swym składzie specyficzne substancje o olbrzymim znaczeniu w profilaktyce niektórych chorób. Wśród ogólnie znanych zbóż, jak pszenica, żyto czy ryż, znajduje się również stosunkowo mało powszechna, a niewątpliwie niedoceniana gryka. Opracowanie stanowi próbę podsumowania wiadomości o specyfice składu tego zboża i opisuje stan wiedzy dotyczący zawartości sacharydów, białek, lipidów, witamin, steroi, lignanów, związków przeciwutleniających, mineralnych i aromatycznych w gryce.

Słowa kluczowe: gryka, *Fagopyrum esculentum*.

1. Wstęp

W ostatnich latach znacznie pogłębiła się wiedza na temat odżywczych i funkcjonalnych składników niezbędnych do właściwego działania organizmu człowieka. Zwiększyła się również znajomość profilaktycznego i leczniczego oddziaływania wielu związków chemicznych obecnych w żywności. Jednakże wysokie spożycie żywności przetworzonej przyczynia się do coraz częstszego występowania chorób metabolicznych, a zubożenie różnorodności spożywanych produktów zmniejsza możliwość przyswajania składników odżywczych i funkcjonalnych. Wobec trudności, jaką jest zmiana nawyków żywieniowych, zachodzi konieczność stworzenia preparatów suplementacyjnych niwelujących braki odpowiednich substancji w organizmie.

Naukowcy przebadali i wciąż poddają badaniom wiele roślin uprawnych w celu określenia ich składu i zawartości biologicznie aktywnych składników. Rośliny te służyć mogą nie tylko jako bezpośrednie pożywienie lub dodatek do niego, ale również jako surowiec do otrzymywania preparatów o działaniu profilaktycznym i leczniczym. Spośród wielu roślin uprawnych jako szczególnie atrakcyjne wyróżniają się zboża. Są one podstawą wyżywienia większości populacji ludzkiej, stąd nie jest konieczne promowanie ich spożycia, natomiast coraz szersza wiedza o ich własnościach, a zwłaszcza o ich specyficznym składzie, może się przyczynić do poprawie-

* Adres e-mail: joanna-harasym@ue.wroc.pl.

nia jakości odżywiania się ludzi. Okazuje się bowiem, że rośliny zbożowe zawierają w swym składzie specyficzne substancje mające olbrzymie znaczenie w zapobieganiu niektórym chorobom. Wśród powszechnie znanych zbóż, jak pszenica, żyto czy ryż, znajduje się również stosunkowo mało powszechna, a niewątpliwie bardzo niedoceniana gryka.

Celem pracy jest przegląd doniesień literaturowych dotyczących składu gryki pod kątem przydatności tego zboża do frakcjonowania i wydzielania szczególnie cennych składników.

2. Klasyfikacja botaniczna

Typowe zboża należą do rodzaju traw (*Gramineae*), natomiast grykę zalicza się do rodziny rdestowatych (*Poligonaceae*). Z punktu towaroznawczego roślinę tę zalicza się do zbóż, choć klasyfikuje się ją do grupy zbóż rzekomych (*Pseudocerealialia*). W tej grupie umieszcza się grykę zwyczajną (*Fagopyrum esculentum*) oraz grykę tatarską (*Fagopyrum tataricum*) [1].

Rośliny rdestowate, do których zaliczana jest gryka, należą do grupy dwuliściennych (*Dicotyledones*), charakteryzuje je zarodek mający dwa liścienie – liście zarodkowe, podczas gdy zboża właściwe sklasyfikowane są w grupie roślin jednoliściennych (*Monocotyledones*) i mają tylko jeden liścień w zarodku. Dlatego też, mimo że grykę uznaje się potocznie za zboże, w rzeczywistości znacznie różni się ona od zbóż właściwych [1].

Do rodzaju *Fagopyrum* należy około 15 gatunków rosnących w różnych częściach świata [2]. Spośród tych gatunków dziewięć ma znaczenie rolnicze i odpowiednią wartość odżywczą, lecz tylko dwa rodzaje używane są jako pożywienie na całym świecie – gryka zwyczajna (*Fagopyrum esculentum*) i gryka tatarska (*Fagopyrum tataricum*) [3; 4].

Już od starożytności gryka zwyczajna była uprawiana nie tylko na potrzeby żywnościowe, ale również jako roślina lecznicza [5].

3. Charakterystyka składu chemicznego

Dokonanie charakterystyki składu chemicznego ziarna wymaga ustalenia ilościowego stosunku poszczególnych części w ziarnie. W przypadku gryki wielkości części anatomicznych tego ziarna odbiegają od stosunku ilościowego części ziarna spotykanych w innych zbożach. Bielmo gryki stanowi ok. 60-65% masy, zarodek – ok. 15%, okrywa owocowa – 20-26%, okrywa nasienna – 1,5-2,0%, czyli okrywa owocowo-nasienna łącznie stanowi 21,5-28,0%, warstwa aleuronowa zaś – tylko 3-5%. Największe różnice między kłosowymi i gryką widać na przykładzie bielma mącznego i okrywy. Masa bielma jęczmienia, pszenicy i żyta waha się w granicach od 72 do 85%, a w gryce wynosi tylko od 60 do 65%, masa zaś okrywy wymienionych zbóż mieści się w przedziale od 8 do 12%, a w gryce wynosi powyżej 20% [6].

Gryka poddawana jest przetwarzaniu do uzyskania różnych frakcji. Po obłuszczeniu ziarno, a właściwie orzeszek, jest prażony, dając w efekcie kaszę. Ziarno również ulega zmieleniu do uzyskania różnych typów mąki, z których najpopularniejsza jest mąka jasna, złożona głównie ze skrobiowej części bielma [7]. Otręby gryczane składają się z okrywy i bielma i są frakcją przemiałową najbogatszą w białka (350 g/kg), lipidy (110 g/kg) i błonnik pokarmowy (150 g/kg) [7]. Otręby gryczane są również skoncentrowanym źródłem fagopirytołu (26 g/kg), galaktozylowych pochodnych *D-chiro*-inozytolu, które mogą być pomocne przy terapii cukrzycy insulinoniezależnej [8].

Sacharydy

Orzeszek gryki zawiera 55% skrobi, 12% białek, 4% lipidów, 2% rozpuszczalnych sacharydów, 7% całkowitego błonnika pokarmowego, 2% popiołu i 18% innych składników (kwasów organicznych, związków fenolowych, tanin, sacharydów fosforylowanych, nukleotydów i kwasów nukleinowych oraz związków nieznanymi). Zawartość każdego z nich zależy od gatunku gryki [1; 9; 10].

Skład frakcji przemiałowych bardzo się różni i zależy od tego, jaka tkanka znajduje się w większości w danej frakcji. Skrobia jest skoncentrowana w środkowej części bielma, a mąka jasna, kasza łamana i całe ziarna złożone są głównie ze skrobi. Polisacharydy nieskrobiowe, takie jak celuloza czy polisacharydy niecelulozowe, są skoncentrowane w tkankach z grubszą ścianą komórkową, tj. warstwach aleuronowych, okrywach ziarna i łusce, natomiast białka, tłuszcze, rozpuszczalne sacharydy i związki mineralne są skoncentrowane w zarodku [7].

Handlowa mąka jasna składa się w większości ze środkowej części bielma i zawiera ok. 75% skrobi, 6% białek, 1% lipidów, 3% całkowitego błonnika pokarmowego, 1% rozpuszczalnych sacharydów, 1% popiołu i 13% innych związków. Otręby z niewielką ilością części bielmowych zawierają ok. 18% skrobi, 36% białek, 11% lipidów, 6% rozpuszczalnych sacharydów, 15% całkowitego błonnika pokarmowego, 7% popiołu i 7% innych związków [7].

Skrobia jest główną substancją zapasową ziarna gryki. W całym ziarnie zawartość skrobi waha się od 59 do 70% suchej masy, wykazując zależność od warunków klimatycznych i sposobu uprawy [11]. Zawartość amylozy w ziarnach skrobi waha się od 15 do 52%, a jej stopień polimeryzacji wynosi od 12 do 45 jednostek glukozy [12]. Ziarna skrobi są kuliste, owalne i wielokątne, z zauważalnymi płaskimi powierzchniami ze względu na zwarte upakowanie w bielmie, a ich wielkość waha się od 2 do 6 μm [13; 14].

Zgodnie z obecną definicją błonnik pokarmowy to jadalne części roślin, w skład których wchodzi polisacharydy odporne na rozkład i przyswojenie w ludzkim jelicie cienkim, lecz ulegające częściowej fermentacji w jelicie grubym [15]. Ze względu na rozpuszczalność w wodzie dzieli się go na błonnik rozpuszczalny i nierozpuszczalny.

Całkowite stężenie błonnika pokarmowego w ziarnach gryki jest porównywalne z innymi zbożami. W otrębach zmielonych bez łuski zawartość całkowitego błonni-

ka jest podobna do zawartości w otrębach owsianych (ok. 17%) [16] i jest on wolny od kwasu fitynowego [7].

Stężenie błonnika rozpuszczalnego (7,7-9,2%) jest w otrębach gryczanych wyższe niż w otrębach pszennych (4,3%) i otrębach owsianych (7,2%). Również pewne skrobie i oligosacharydy, które są odporne na hydrolizę przez ludzkie enzymy, zostały sklasyfikowane jako składnik błonnika pokarmowego. W niegotowanych ziarnach gryki udział skrobi opornej w całkowitej ilości skrobi to 33-38%, ale po gotowaniu ilość ta zmniejsza się do 7-10% [17; 13].

Rozpuszczalne sacharydy, włącznie z sacharozą i fagopirytolami, w większości występują w zarodku i warstwie aleuronowej, w bielmie ich stężenie jest małe, podczas gdy całkowity ich udział w ziarnie wynosi od 1 do 6% [18].

Fagopirytole to mono-, di- i trigalaktozydowe pochodne *D-chiro*-inozytolu, które akumulują się w ziarnach niektórych roślin. Ziarna gryki zwyczajnej zawierają sześć fagopirytoli oznaczonych A1, A2 i A3 oraz B1, B2 i B3 [19]. Głównym fagopirytolem stanowiącym 70% całości fagopirytoli jest fagopirytol B1, a B2 i B3 są obecne w znacznie mniejszej ilości [18]. Fagopirytole A1, A2 i A3 stanowią pozycjonalne izomery fagopirytoli B [18].

W gryce fagopirytole zlokalizowane są w zarodku, bielmie i warstwie aleuronowej, stąd ich zawartość w produktach przemiału zależy od udziału w nich tych tkanek. Frakcja otrębów zawiera 6,4 g/100 g suchej masy wszystkich rozpuszczalnych sacharydów, z czego 55% to sacharoza, a 40% to fagopirytole. Frakcje mąki wykazują znacznie mniejszą zawartość tych związków, dla mąki ciemnej wynosi ona 0,7 g/100 g suchej masy, a dla mąki jasnej – 0,3 g/100 g suchej masy. W gryce zwyczajnej fagopirytole stanowią 40% wszystkich rozpuszczalnych sacharydów w ziarnie, a w gryce tatarce – zaledwie 21% [18].

Fagopirytole A1 i B1 wydają się mieć znaczenie największe ze wszystkich fagopirytoli. Fagopirytol A1 i B1 to czynne substancje, które mogą znaleźć zastosowanie w terapii cukrzycy typu II oraz syndromu policystycznych jajników [19; 20].

Białka

Białka gryki różnią się od białek innych zbóż brakiem glutenu. Białka gryki charakteryzują się wysoką zawartością globulin, mniejszą albumin, a ponadto występuje w nich frakcja glutelin [6]. Stężenie białek w ziarnach gryki jest znacznie wyższe niż w innych zbożach, takich jak np. jęczmień, żyto czy ryż, natomiast podobne do stężenia białek w owsie.

Białka gryki zwyczajnej charakteryzuje zróżnicowany skład. Radovic i Elpidina podają, że w białkach zapasowych gryki 70% to globuliny, 25% – albuminy 2S, 4% to gluteliny, a prolaminy są nieobecne [21-23], podczas gdy inni autorzy są zdania, że białka gryki składają się w 18,2% z albumin, 43,3% to globuliny, 0,8% to prolaminy, 22,7% to gluteliny, a 5,0% to inne pozostałości azotowe [24; 25].

Prolaminy, białka o właściwościach uczulających, występujące w zbożach i określane wspólnym mianem glutenu, w gryce mają odmienną charakterystykę w porównaniu z prolaminami pszenicy, jęczmienia czy ryżu, co czyni ją dobrym

pożywieniem dla osób dotkniętych chorobami układu pokarmowego, a zwłaszcza celiakią [26]. Globuliny gryki są skomponowane głównie z białek 13S podobnych do białek roślin strączkowych i w 6% z białek 8S wicylinopodobnych zlokalizowanych przede wszystkim w ciałach białkowych zarodka [22].

Zawartością białek w mące gryki ustępuje jedynie owsu i jest ona znacznie wyższa niż w przypadku mąki ryżowej, pszenicznej, prosa, sorga i kukurydzianej [3; 9; 10]. Frakcje otrębowe po przemiale wykazywały najwyższą zawartość białek odpowiednio do wysokiej zawartości tkanek zarodka. Otręby zawierające łuski wykazywały ok. 20% zawartości białka, co w porównaniu z otrębami pszennymi (ok. 15%) jest wartością znaczącą [7]. Zawartość białka w łusce jest niska i wynosi ok. 4%, przy czym w zarodku osiąga ono 55,9% [27].

W porównaniu z innymi zbożami skład aminokwasowy gryki jest dobrze zbilansowany i bogaty w lizynę, której niedobór jest widoczny w pszenicy i jęczmieniu. Wysokiej jakości proteiny gryczane są dobrym uzupełnieniem zbożowych i warzywnych białek ze względu na wysoką zawartość nie tylko lizyny, ale także innego cennego aminokwasu, jakim jest arginina.

Orzeszki gryki mogą stanowić wartościowe źródło białka o składzie aminokwasowym odpowiednim dla osób z niedoborem białka, ale także dla osób nietolerujących glutenoprotein [28], a izolaty białkowe z gryki wykazały w testach *in vivo* wyższą efektywność w obniżaniu poziomu cholesterolu niż izolaty z białek soi [29].

Lipidy

Sacharydy są większościowym składnikiem gryki, lecz jest ona również bogata w lipidy. Lipidy ziarna gryki mają typowy skład chemiczny podobny do składu ziarna innych zbóż. W ziarnie gryki całkowita zawartość lipidów waha się od 1,5 do 4%. [7]. Najwięcej lipidów jest w zarodku (9,6-19,7%), bielmo zawiera ich od 2 do 3%, łuska – od 0,4 do 0,7%. Olej gryczany zawiera 16-20% nasyconych kwasów tłuszczowych, 30-45% kwasu oleinowego i 31-41% kwasu linolowego. W gryce lipidy są zlokalizowane przede wszystkim w zarodku, stąd również otręby są najbogatszą w lipidy frakcją przemiałową. Trójacyloglicerole są głównym składnikiem neutralnej frakcji lipidowej, a ok. 88% całkowitych kwasów tłuszczowych stanowią trzy kwasy: linolowy, oleinowy, palmitynowy [30; 31].

Obłuszczone ziarno gryki zawiera od 2,6 do 3,2% całkowitych lipidów, z czego 81-85% to lipidy neutralne, 8-11% to fosfolipidy, a 3-5% to glikolipidy, wolne lipidy w ziarnie znajdują się w ilości 2,1-2,6% [31].

Kwasy tłuszczowe, zwłaszcza nienasycone, odgrywają rolę w stymulowaniu pracy układu immunologicznego, jak również w zmniejszaniu ryzyka zachorowalności na raka piersi, prostaty czy jelita grubego [12].

Sterole

Tanaka z zespołem dokonał identyfikacji steroli w trzech odmianach gryki tatarskiej i jedenastu odmianach gryki zwyczajnej. W każdym przypadku znaleziono takie same sterole, a różnicowanie między odmianami było bardzo małe. Średnia zawartość steroli wynosiła 82,5 mg/100g ziarna dla gryki tatarskiej i 100,2 mg/100g

ziarna dla gryki zwyczajnej [32]. β -sitosterol, który stanowi około 70-80% wszystkich steroli, występuje głównie w bielmie i zarodku, pozostałe sterole to kampesterol, sigmasterol i izofukosterol. [32]. W obłuszczonej ziarni zawartość steroli wynosi ok. 700 mg/kg β -sitosterolu, 95 mg/kg kampesterolu oraz odnotowano śladowe ilości sigmasterolu [30]. Poza tymi podstawowymi sterolami w ziarnie gryki tatarskiej znaleziono 13 steroli zesteryfikowanych i 9 wolnych, natomiast grykę zwyczajną charakteryzowało 9 steroli zesteryfikowanych i 11 wolnych. Zawartość steroli w liściach jest dwukrotnie większa niż w łodydze, ale porównywalna z zawartością w ziarnie [32].

β -sitosterol nie jest absorbowany przez organizm człowieka i *in vivo* wykazuje efekty kompetycyjnej inhibicji absorpcji cholesterolu [4; 12].

Witaminy

W ziarnie gryki znajdują się witaminy z grupy B, tj. B₁, B₂ i B₆, obecne głównie w nasionach [33]. Zawartość całkowita witamin B jest wyższa w gryce tatarskiej niż w gryce pospolitej. Najwyższą zawartością witamin z grupy B charakteryzują się otręby. Otręby z gryki tatarskiej zawierają ok. 6% dziennej terapeutycznej dawki pirydoksyny, która (wraz z kwasem foliowym i witaminą B₁₂) działa efektywnie na redukcję poziomu homocysteiny w plazmie krwi i zmniejsza prędkość ponownego zwężenia tętnic po angioplastyce wieńcowej [3; 34].

Lignany

Lignany są związkami ze szkieletem dibenzyllobutanowym i zostały znalezione u wielu wyższych roślin. Te składniki działają u ssaków jak hormonopodobne fitoestrogeny. mimo że ziarno lnu jest najbogatszym źródłem lignanów zawierającym ich od 75 do 800 razy więcej od innych nasion oleistych, zbóż, roślin strączkowych, owoców i warzyw, również gryka zawiera znaczącą ilość tych związków [35]. Głównymi lignanami gryki są sekoizolaricirezinol i matairezcinol. Wykazano, że redukują one rozmiar tkanki guzowej piersi o 50% i liczbę komórek guza o 37% u szczurów poddawanych działaniu czynnika kancerogennego, poza tym wykazują działanie hamujące podziały komórek, przeciwestrogenowe, przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwutleniające [36; 37].

Związki o działaniu przeciwutleniającym

Wiele roślin zostało przebadanych w poszukiwaniu przeciwutleniaczy i wyizolowano znaczną liczbę związków, z których większość stanowiły związki fenolowe [38; 39].

Ziarna gryki zawierają wiele związków o działaniu przeciwutleniającym, takich jak rutyna, tokoferole i kwasy fenolowe, dlatego mogą być przechowywane przez długi czas bez widocznych zmian składu chemicznego [40].

Zawartość flawonoidów i ich skład w ziarnach gryki jest różny dla różnych odmian gryki i zmienia się w zależności od fazy i warunków wzrostu. Ogólnie zawartość flawonoidów w ziarnie *Fagopyrum tataricum* (ok. 40 mg/g) jest wyższa niż w *Fagopyrum esculentum* (ok. 10 mg/g). Również w gryce tatarskiej zawartość flawonoidów w kwiatach liściach i łodygach może przekraczać nawet 100 mg/g [10].

Z niedojrzałych nasion gryki wyizolowano takie flawonole, jak: rutyna, hiperyna, kwercetryna i kwercetyna [41], natomiast w sadzonkach znajdowały się flawony, takie jak witeksyna, izowiteksyna, orientyna i izoorientyna [42]. Witeksyna, izowiteksyna, orientyna i izoorientyna to c-glikozyloflawony obecne w większości w liścieniach sadzonek gryki, natomiast skondensowane katechiny (taniny), kwasy fenolowe, w tym syringowy, p-hydroksybenzoesowy, wanilinowy, p-kumarowy i protoantycyanidyny, są obecne w warstwie otrębowo-aleuronowej ziarna gryki [43; 44]. Watanabe z zespołem izolował związki przeciwutleniające z łusek gryki. Za pomocą preparatywnego HPLC zidentyfikowali pięć związków, takich jak kwercetyna, rutyna, hiperyna, kwas protokatechowy i 3,4-dihydroksybenzoaldehyd. Zawartość tych związków na 100 g suchej łuski kształtowała się na poziomie 13,4 mg dla kwasu protokatechowego, 6,1 mg dla 3,4-dihydroksybenzoaldehydu, 5,0 mg dla hiperyny, 4,3 mg dla rutyny i 2,5 mg dla kwercetyny. Oprócz wyizolowania wymienionych związków zauważono obecność witeksyny i izowiteksyny, które w warunkach badania (ekstrakcji etanolem) nie wykazywały właściwości przeciwutleniających [39].

Rutyna stanowi większość flawonoidów zawartych w ziarnie gryki, choć jej ilość waha się od 12 do 36 g/100 g suchej masy w zależności od odmiany i warunków uprawy [45]. We wszystkich badanych odmianach więcej rutyny znaleziono w łodydze niż w liściach, a najwięcej było jej w kwiatach [46].

Ten roślinny metabolit stosowany jest profilaktycznie przy terapii wrażliwości naczyń włosowatych połączonej z chorobą krwotoczną i nadciśnieniem u ludzi, gdyż dowiedziono, że rutyna wpływa na aktywność enzymu angiotensyny I związanego z kontrolą ciśnienia krwi [47]. Flawonoidy mogą być zatem stosowane w terapii takich chorób naczyń krwionośnych, jak arterioskleroza. Związki te działają również jako silne przeciwutleniacze i mogą zapobiegać utlenieniu DNA i lipoprotein, takich jak LDL i VLDL.

Innymi flawonoidami obecnymi w gryce są katechiny. Zawartość katechin badana była w mące gryczanej, w której stwierdzono obecność katechiny w ilości 3,30 mg/100 g, epikatechiny w ilości 20,5 mg/100 g i galusanu epikatechiny w ilości 1,27 mg/100 g [48].

W gryce obecne są również fagopiryny; występują one w niskim stężeniu i trudno je wyizolować. Na temat tych związków istnieją różne opinie. Fagopiryny mogą znaleźć zastosowanie w terapii cukrzycy typu II, ale działają również fotouczulająco [4].

Związki mineralne

Orzeszki gryki są cennym źródłem wielu istotnych związków mineralnych. Steadman z zespołem badali skład mineralny zmielonych frakcji z orzeszków i z orzeszków obłuszczonych gryki zwyczajnej [8]. Po zmieleniu nieobłuszczonego ziarniaka frakcja delikatnej mąki wykazywała w suchej masie najwyższą zawartość potasu (ok. 2850 mg/kg), następnie fosforu (ok. 2366 mg/kg) i magnezu (ok. 1570 mg/kg), znacznie mniej wapnia (ok. 197 mg/kg), nieznaczne ilości żelaza (ok. 25,6 mg/kg),

cynku (ok. 13,9 mg/kg), manganu (ok. 11,2 mg/kg), aluminium (7,8 mg/kg), boru (5,7 mg/kg) i miedzi (5,0 mg/kg) oraz śladowe ilości niklu (1,3 mg/kg), molibdenu (0,6 mg/kg) i ołowiu (0,2 mg/kg), podczas gdy w obłuszczonej ziarenku zawartości te wynosiły odpowiednio K – 5650 mg/kg, P – 4900 mg/kg, Mg – 2676 mg/kg, Ca – 197 mg/kg, Fe – 30,3 mg/kg, Zn – 29,2 mg/kg, Mn – 16,4 mg/kg, Al – 3,6 mg/kg, B – 6,7 mg/kg, Cu – 7,1 mg/kg, Ni – 2,4 mg/kg, Mo – 0,9 mg/kg, natomiast ołowiu nie znaleziono. W tym zestawieniu wyraźnie widać różnicę w rozmieszczeniu poszczególnych związków mineralnych w orzeszku.

Z kolei Bonafaccia z zespołem porównali zawartość niektórych pierwiastków śladowych w gryce zwyczajnej i gryce tatarce. I tak dla mąki z gryki zwyczajnej zawartość selenu w suchej masie wynosiła ok. 0,032 mg/kg, cynku – ok. 20,0 mg/kg, żelaza – 82,7 mg/kg, kobaltu – 0,167 mg/kg i niklu – 1,0 mg/kg. Z kolei mąka z gryki tatarskiej zawierała ilości wyżej wymienionych pierwiastków odpowiednio: 0,018 mg/kg, 26,3 mg/kg, 149 mg/kg, 0,101 mg/kg i 1,87 mg/kg [49].

Kwas fitynowy

Główną formą zapasową dla związków fosforu w gryce jest kwas fitynowy (mioinozyto heksakis-diwodoro fosforan). Przechowuje on wiele pierwiastków w tkankach roślinnych, a jako składnik diety uznawany jest jednak za antyodżywczy, gdyż obniża przyswajalność związków mineralnych [50]. Zawartość kwasu fitynowego w otrębach gryczanych bez łuski wynosi 35-38 g/kg [8].

Związki aromatyczne

Oprócz wysokich wartości odżywczych charakterystyczną cechą gryki jest jej specyficzny zapach. Ten pobudzający apetyt, zbożowo-orzechowy aromat jest typowy dla świeżo zebranej i zmielonej gryki, natomiast wraz z upływem czasu słabnie i robi się zjełczały. Do niespecyficznych związków lotnych obecnych w gryce zwyczajnej należą ksyleny, etylobenzen, aldehyd octowy, metanol i etanol [51] oraz niezidentyfikowane aldehydy i pentan [44]. Janes z zespołem [52] przeprowadzili identyfikację związków aromatycznych obecnych w gryce zwyczajnej za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej z spektrometrią masową. Ekstrakcja odbywała się kilkoma związkami (pentan, eter naftowy i metanol). W ekstrakcie metanolem zidentyfikowano 25 związków aromatycznych, a w ekstraktach węglowodorowych – 35, z czego tylko dwa (aldehyd salicylowy i aldehyd fenylooctowy) występowały w obydwóch ekstraktach. Związki aromatyczne charakteryzowane były przez wartości aktywności zapachowej (WAZ) liczonej jako stosunek stężenia tych związków do zapachowej wartości progowej uzyskanej z literatury. Związki z WAZ wyższą od 1 przyczyniają się do zapachu próbki, w obydwu ekstraktach znajdowały się łącznie 23 takie związki. 14 z nich charakteryzowała WAZ wyższa od 10, należały do nich: aldehyd salicylowy, 2-metoksy-4-winylofenol, aldehyd fenylooctowy, 2,5-dimetylo-4-hydroksy-3(2H)-furanon, heptanal, 2-heptanon, 2-pentylofuran, octanal, nonanal, heksanal, dekanal, (E)-2-nonenal i (E,E)-2,4-dekadienal. Według Janesa związki z najwyższą WAZ to aldehyd salicylowy, aldehyd fenylooctowy, (E)-2-nonenal, 2-metoksy-4-winylofenol, 2,5-dimetylo-4-hydroksy-3(2H)-furanon

i (E,E)-2,4-dekadienal. Te dwa ostatnie charakteryzuje najwyższa wartość WAZ, pierwszy z nich ma zapach określany jako słodkawy, owocowy, truskawkowy, karmelowy czy mający aromat palonego ananasa, natomiast drugi to zapach smażenia, który w małych stężeniach pachnie intensywnie trawiaście, a w wysokich stężeniach jest słodki, podobny do pomarańczowego [52].

4. Podsumowanie

Z zaprezentowanego zestawienia wynika, że gryka stanowi bardzo interesujące pod względem badawczym, ale również niezwykle obfite źródło wielu cennych substancji i związków mineralnych. Bogactwo i różnorodność składu czyni ją bardzo obiecującym surowcem, którego przeznaczeniem jest nie tylko spożycie w różnych formach, ale również perspektywa biorafinacji i rozfrakcjonowania na produkty zawierające związki biologicznie aktywne w podwyższonych stężeniach. Tak oczyszczone substancje mogłyby być stosowane do produkcji suplementów diety przydatnych nie tylko w profilaktyce, lecz również w terapii wielu chorób dietozależnych.

Literatura

- [1] Gąsiorowski H., *Gryka (cz. 1). Charakterystyka ogólna*, Przegł. Zboż.-Młyn. 2008, **7**, 10.
- [2] Tahir I., Farooq S., *Grain composition in some buckwheat cultivars (Fagopyrum Spp.) with particular reference to protein fractions*, Plant Food Hum. Nutr. 1985, **35**, 153.
- [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.
- [4] Krkošková B., Mrázová Z., *Prophylactic component of buckwheat*, Food Res. Int. 2005, **38**, 561.
- [5] Hromadkova Z., Ebringerova A., *Ultrasonic extraction of plant materials – investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls*, Ultrason. Sonochem. 2003, **10**, 127.
- [6] Gąsiorowski H., *Gryka (cz. 2). Charakterystyka chemiczno-żywniowa*, Przegł. Zboż.-Młyn. 2008, **8**, 15.
- [7] Steadman K.J., Burgoon M.S., Lewis B.A., Edwardson S.E., Obendorf R.L., *Buckwheat milling fractions: description, macronutrient composition and dietary fibre*, J. Cereal Sci., 2001, **33**, 271.
- [8] Steadman K.J., Burgoon M.S., Lewis B.A., Edwardson S.E., Obendorf R.L., *Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions*, J. Sci. Food Agr. 2001, **81**, 1094.
- [9] Im J., Huff H.E., Hsieh F., *Effect of processing conditions on the physical and chemical properties of buckwheat grit cakes*, J. Agr. Food Chem. 2003, **51**, 659.
- [10] Li S., Zhang Q.H., *Advances in development of functional foods from buckwheat*, Food Sci. Nutr. 2001, **41**(6), 451.
- [11] Qian J., Kuhn M., *Physical properties of buckwheat starches from various origins*, Starch/Starke 1999, **51**, 81.
- [12] Christa K., Soral-Śmietana M., *Buckwheat grains and buckwheat products – Nutritional and prophylactic value of their components – a review*, Czech J. Food Sci. 2008, **26**(3), 153.

- [13] Soral-Śmietana M., Fornal Ł., Fornal J., *Characteristics of buckwheat grain starch and the effect of hydrothermal processing upon its chemical composition, properties and structure*, Starch/Starke 1984, **36**, 153.
- [14] Acquistucci R., Fornal J., *Italian buckwheat (Fagopyrum esculentum) starch: Physico-chemical and functional characterization and in vitro digestibility*, "Nahrung" 1997, **41**, 281.
- [15] AACC Report: *Definition of dietary fibre*, Cereal Food World 2001, **46**, 112.
- [16] Lee S.C., Prosky L., DeVries J.W., *Determination of total soluble and insoluble dietary fibre in foods – enzymatic – gravimetric method, MES-TRIS buffer: Collaborative study*, J. AOAC Int. 1992, **75**, 395.
- [17] Skrabanja V., Laerke H.N, Kreft I., *Effect of hydrothermal processing of buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) groats on starch enzymatic availability in vitro and in vivo in rats*, J. Cereal Sci. 1998, **28**, 209.
- [18] Steadman K.J., Burgoon M.S., Lewis B.A., Edwardson S.E., Obendorf R.L., *Fagopyritols, D-chiro-inositol, and other soluble carbohydrates in buckwheat seed milling fractions*, J. Agr. Food Chem. 2000, **48**, 2843.
- [19] Horbowicz M., Brenac P., Obendorf R.L., *Fagopyrytol B1, O- α -D-Galactopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-D-chiro-inositol, a galactosyl cyclitol in maturing buckwheat seeds associated with desiccation tolerance*, "Planta" 1998, **205**, 1.
- [20] Janet M., Horbowicz M., Obendorf R.L., *Cyclitol galactosides in embryos of buckwheat steam-leaf-seed explants fed D-chiro- inositol, myo-inositol or D-pinitol*, Seed Sci. Res. 2005, **25**, 329.
- [21] Elpidina E.N., Dunaevsky Y.E., Belozersky M.A., *Protein bodies from buckwheat seed cotyledons: Isolation and characteristics*, J. Exp. Bot. 1990, **41**, 969.
- [22] Radovic S.R., Maksimovic V.R., Varkonji-Gasic E.I., *Characterization of buckwheat seed storage proteins*, J. Agr. Food Chem. 1996, **44**, 972.
- [23] Radovic S.R., Maksimovic V.R., Brkljacic M.J., Varkonji-Gasic E.I., Savic A.P., *2S Albumin from buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) seeds*, J. Agr. Food Chem. 1999, **47**, 1467.
- [24] Javornik B., Kreft I., *Characterization of buckwheat protein*, "Fagopyrum" 1984, **10**, 51.
- [25] Ikeda S., Asami Y., *Mechanical characteristic of buckwheat noodles*, "Fagopyrum" 2000, **17**, 67.
- [26] Kreft I., Skrabanja V., Ikeda S., Ikeda K., Bonafaccia G., *Dietary value of buckwheat*, Research Reports Biotechnical Faculty of University of Ljubljana, 1996, **67**, 73.
- [27] Pomeranz Y., Robbins G.S., *Amino acid composition of buckwheat*, J. Agr. Food Chem. 1972, **20**, 270.
- [28] Aubrecht E., Biacs P.A., *Characterization of buckwheat grain proteins and its products*, Acta Aliment. 2001, **30**, 71.
- [29] Kayashita J., Shimaoka I., Nakajoh M., Yamazaki M., Kato N., *Consumption of buckwheat protein lowers plasma cholesterol and raises faecal neutral sterols in cholesterol-fed rats because of its low digestibility*, J. Nutr. 1997, **21**, 1395.
- [30] Horbowicz M., Obendorf R.L., *Changes in sterols and fatty acids of buckwheat endosperm and embryo during seed development*, J. of Agr. Food Chem. 1992, **40**, 745.
- [31] Mazza G., *Lipid content and fatty acid composition of buckwheat seed*, Cereal Chem. 1988, **65**, 122.
- [32] Tanaka T., Hayashi Y., Takatsuto S., *Sterol content determination in buckwheat*, J. Oleo Sci. 2001, **50**(3), 185.
- [33] Fabjan N., Rhode J., Košir I.J., Zhang Z., Kreft I., *Tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum) as source of dietary rutin and quercetin*, J. Agr. Food Chem. 2003, **51**, 6452.
- [34] Schnyder G., Roffy M., Pin R., Flammer Y., Lange H., Eberly F.R., *Decreased rate of coronary restenosis after lowering of plasma homocysteine levels*, New Engl. J. Med. 2001, **345**, 1593.

- [35] Thompson L.U., Robb P., Serraino M., Cheung F., *Mammalian lignan production from various foods*, Nutr. Cancer 1991, **16**, 43.
- [36] Rickard S.E., Thompson L.U., *Urinary composition and postprandial blood changes in H-secoisolariciresinol diglycoside metabolites in rats do not differ between acute and chronic SDG treatments*, J. Nutr. 2000, **130**, 2299.
- [37] Thompson L.U., Seidl M.M., Rickard S.E., Orcheson L.J., Fong, H.H., *Antitumorigenic effect of mammalian lignan precursor from flaxseed*, Nutr. Cancer 1996, **26**, 159.
- [38] Nakatani N., *Recent advances in study on natural antioxidants*, J. of Jap. Soc. Food Sci. Technol. 1990, **37**, 569.
- [39] Watanabe M., Ohshita Y., Tsushida T., *Antioxidant compounds from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls*, J. Agr. Food Chem. 1997, **45**, 1039.
- [40] Dietrych-Szostak D., Oleszek W., *Effect of processing on flavonoid content in buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) grain*, J. Agr. Food Chem. 1999, **47**(10), 4383.
- [41] Sato H., Sakamura S., *Isolation and identification of flavonoids from immature buckwheat seed (*Fagopyrum esculentum* Moench)*, Agr. Chem. Soc. Jap. 1975, **49**, 53.
- [42] Margna U.V., Margna E.R., *Differential nature of quantitative shifts in flavonoid accumulation in buckwheat seedlings of different ages*, Sov. Plant Physiol. 1982, **29**, 223.
- [43] Durkee A.B., *Polyphenols of bran-aleurone fraction of buckwheat seed (*Fagopyrum sagittatum* Gilib)*, J. Agr. Food Chem. 1977, **25**, 286.
- [44] Przybylski R., Woodward L., Eskin N.A.M., Lamcolmsen L.J., Mazza G., *Effect of buckwheat storage and milling on aroma compounds*, Curr. Adv. Buckwheat Res. 1995, 783.
- [45] Kitabayashi H., Ujikara A., Hirose T., Minami M., *On the genotypic differences for rutin content in tartary buckwheat *Fagopyrum tataricum* Gaertn.*, Breeding Sci. 1995, **45**, 189.
- [46] Kreft S., Knapp M., Kreft I., *Extraction of rutin from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) seeds and determination of capillary electrophoresis*, J. Agr. Food Chem. 1999, **41**, 4649.
- [47] Kawakami A., Inbe T., Kayahara H., Horii A., *Preparation of enzymatic hydrolysates of buckwheat globulin and their angiotensin I converting enzyme inhibitory activities*, w: Advances in Buckwheat Research, red. T. Matano, A. Ujihara, Shinshu University Press, Ina, 1995, 927.
- [48] Danila A.-M., Kotani A., Hakamata H., Kusu F., *Determination of rutin, catechin, epicatechin and epicatechin gallate in buckwheat *Fagopyrum esculentum* Moench by micro-high-performance liquid chromatography with electrochemical detection*, J. Agr. Food Chem. 2007, **55**, 1139.
- [49] Bonafaccia G., Gambelli L., Fabjan N., Kreft I., *Trace elements in flour and bran from common and tartary buckwheat*, Food Chem. 2003, **83**, 1.
- [50] Thompson L.U., *Potential health benefits and problems associated with antinutrients in foods*, Food Res. Int. 1993, **26**, 131.
- [51] Ohinata H., Karasawa H., Kukurokouchi H.K., *Influence of milling methods on buckwheat aroma*, w: Proceeding of the 8th International Symposium of Buckwheat, 694.
- [52] Janes D., Kantar D., Kreft S., Prosen H., *Identification of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) aroma compounds with GC-MS*, Food Chem. 2009, **112**, 120.

BUCKWHEAT AS THE SOURCE OF ORGANIC COMPOUNDS AND MINERALS

Summary: Cereals contain specific substances which have huge effects in prevention of some diseases. Among well-known cereals such as wheat, rye or rice there is also unpopular and undoubtedly underestimated buckwheat. This review is an attempt to sum up the knowledge about specific content of carbohydrates, proteins, lipids, vitamins, sterols, lignans and antioxidant, mineral and aromatic compounds in buckwheat.