

RENATA WOŁOCH**MIROSLAW PYSZ****RENATA BIEŻANOWSKA-KOPEĆ**

Katedra Żywienia Człowieka, Wydział Technologii Żywności, Akademia Rolnicza w Krakowie

Potencjał antyoksydacyjny owsa badany trzema różnymi metodami

Antioxidant potential assessed with three different methods

Celem przeprowadzonych badań była ocena właściwości funkcjonalnych (antyoksydacyjnych) ziarna owsa, form nieoplewionych (Akt) i oplewionych (Kasztan), w całym ziarnie, jego frakcjach młynarskich (bielmie i otrębach) oraz ziarnie skielkowanym, poprzez określenie potencjału redukcyjnego ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$), zdolności eliminowania wolnego rodnika DPPH^{*} oraz całkowitego potencjału antyoksydacyjnego w układzie β -karoten/kwas linolowy. Ponadto oznaczono zawartość polifenoli stosując odczynnik Folina-Ciocalteu. Całe ziarno owsa, form nieoplewionych i oplewionych (nieobłuszczonych), wykazywało silną aktywność antyoksydacyjną w warunkach *in vitro*. Najsilniejszą aktywność przeciwutleniającą wykazywały otręby uzyskane z owsa obu form oraz kielkowane całe ziarno analizowanych odmian, bogate w polifenole. Oznaczony potencjał redukcyjny (Akt $r = 0,915$ i Kasztan $r = 0,980$; $P < 0,05$), zdolność wygaszania wolnego rodnika DPPH^{*} (Akt $r = 0,960$ i Kasztan $r = 0,993$; $P < 0,05$) i całkowity potencjał antyoksydacyjny w układzie β -karoten/kwas linolowy (Akt $r = 0,960$ i Kasztan $r = 0,650$; $P < 0,05$) był ściśle skorelowany z zawartością polifenoli w badanym materiale.

Słowa kluczowe: aktywność antyoksydacyjna, DPPH^{*}, owies, polifenole

The purpose of the study was to evaluate the functional (antioxidant) properties two oat forms: Akt (naked) and Kasztan (covered). The wholemeal oat and the milling fractions as well as germinated grain were analyzed with three methods by determination of: 1) the reduction potential ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$), 2) the ability to eliminate the DPPH^{*} free radical and 3) the overall antioxidant potential for the β -carotene/linoleic acid system. Additionally, the polyphenols content was measured using the Folin-Ciocalteu reagent. The whole grain of oats, both naked and covered forms, exhibited strong antioxidant activity under *in vitro* conditions. The strongest antioxidant activity was observed in the bran from both forms of oats and also in the germinated whole grain. Strong correlations were stated between polyphenols content and the reduction potential (Akt $r = 0.915$ and Kasztan $r = 0.980$; $P < 0.05$), the ability to eliminate the free radical DPPH^{*} (Akt $r = 0.960$ and Kasztan $r = 0.993$; $P < 0.05$) and the overall antioxidant potential for β -carotene/linoleic acid (Akt $r = 0.960$ and Kasztan $r = 0.650$; $P < 0.05$).

Key words: antioxidative activity, DPPH^{*}, oats, polyphenols, reduction potential

WSTĘP

Związki antyoksydacyjne występujące w ziarnach zbóż stanowią dużą grupę antyoksydantów chroniących komórki przed szkodliwym działaniem wolnych rodników. Związki aktywne biologicznie możemy podzielić na hydrofilowe (polifenole) chroniące środowisko wodne komórek, hydrofobowe (tokoferole, karotenoidy), chroniące błony komórkowe i lipoproteiny (Cook i Samman, 1996; Mates i in., 1999). Występujące w ziarnach zbóż niskocząsteczkowe związki polifenoli oraz tokoferole i sterole wykazują silną aktywność antyoksydacyjną (Collins i in., 1991; Emmons i in., 1999; Peterson i in., 2001). Wolne kwasy fenolowe w ziarnach zbóż występują w niewielkich ilościach, najczęściej są one związane i występują w postaci lignin i tanin. Związki fenolowe występują także w połączeniu z cukrami, kwasami tłuszczowymi i białkami. Jednak w środowisku kwaśnym może zachodzić hydroliza wiązań estrowych i glikozydowych powodując zwiększenie ilości wolnych polifenoli (Slavin i in., 1999; Zieliński i Troszyńska, 2000; Zieliński i Kozłowska, 2000). Dodatkowo w owsie stwierdzono obecność polifenoli nazywanych awentramidami, rozpuszczalnych równocześnie w wodzie, jak i w tłuszczach, termostabilnych, hamujących nieenzymatyczne zmiany oksydacyjne oraz utlenianie lipidów. Awentramidy są równomiernie rozmieszczone w ziarnie owsa, dlatego w procesie obłuszczenia nie występują ich straty (Dimberg i in., 1993). Właściwości antyoksydacyjne polifenoli roślinnych są związane z obecnością grup hydroksylowych i metoksyloowych i polegają na eliminowaniu reaktywnych form tlenu oraz chelatowaniu jonów metali (Rice-Evans i in., 1995). Związki te chronią tym samym organizm człowieka przed stresem oksydacyjnym i zapobiegają rozwojowi przewlekłych chorób niezakaźnych (Hollman, 2001).

Celem badań była ocena zawartości polifenoli oraz aktywności antyoksydacyjnej *in vitro* w całym ziarnie owsa (form nieoplewionych i oplewionych), jego frakcjach młynarskich (bielmie i otrębach) oraz w całym ziarnie poddanym procesowi kiełkowania, na podstawie potencjału redukcyjnego ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$), zdolności eliminowania wolnego rodnika DPPH* (*α,α*-difenylo-β-pikrylohydrazyl) oraz całkowitego potencjału antyoksydacyjnego w układzie β-karoten/kwas linolowy.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem badawczym było ziarno owsa odmiany Akt (nieoplewiony; ZDHAR w Strzelcach) oraz Kasztan (oplewiony; ZHR w Polanowicach). Plewkę z odmian oplewionych usuwano w łuszczarce laboratoryjnej, a następnie ziarno rozdzielano w młynku laboratoryjnym (TYP QG 109, sito — 0,4 mm) na dwie frakcje: bielmo i otręby. Po przemiale ziarna udział bielma i otręb wynosił odpowiednio: Akt — 30 i 70% oraz Kasztan — 23 i 77%. Badaniom poddano również kiełkowane całe ziarno owsa form nieoplewionych (po 3 dniach) i oplewionych (po 4 dniach). Próbkę przeznaczoną do analizy rozdrobniono w młynku laboratoryjnym i przesiano przez sito o średnicy oczek 0,4 mm.

Sumę polifenoli oznaczono metodą Naczk i wsp. (1998) stosując odczynnik Folin-Ciocalteu (Sigma-Aldrich). W pierwszym etapie polifenole z materiału ekstrahowano

przy użyciu 80% metanolu, a po odwirowaniu 70% acetonem. Absorbancję supernatantu odczytywano przy długości fali 725 nm. Stężenie polifenoli wyrażano w równoważnikach (\pm) katechiny (mg/g s.m.).

Aktywność antyoksydacyjną analizowanych ekstraktów oceniono na podstawie:

- całkowitego potencjału redukcyjnego ($\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$, metoda FRAP), określanego na podstawie zdolności ekstraktów do redukcji jonów żelazowych do jonów żelazawych (Yen i Chen, 1995). Uzyskane ekstrakty mieszano z buforem fosforanowym i żelazocyjankiem potasu, a następnie po inkubacji mieszaniny dodawano kwasu trichlorooctowego i odczytywano absorbancję próbki przy długości fali 700 nm. Wzrastająca absorbancja oznaczała zwiększającą się siłę redukcyjną mieszaniny. Wyniki metody FRAP są wyrażane w wielkości absorbancji próbki.
- zdolności wygaszania wolnych rodników z wykorzystaniem stabilnego sztucznego wolnego rodnika DPPH \cdot (*o,o*-difenylo- β -pikrylohydrazyl) (Pekariinen i in., 1999). Przeciwnodnikowe właściwości związków fenolowych, wyrażone w % RSA (Free Radical Scavenging Activity), oceniano poprzez pomiar spadku absorbancji alkoholowego roztworu DPPH \cdot w czasie, który był wynikiem wygaszania tegoż rodnika przez związki fenolowe obecne w ekstraktach.
- całkowitego potencjału antyoksydacyjnego w sprzężonym układzie β -karotenu z kwasem linolowym (Emmons i Peterson, 1999). β -karoten (95%, Sigma-Aldrich) rozpuszczono w chloroformie i uzyskany roztwór mieszano z kwasem linolowym (95%, Sigma-Aldrich) i Tween 40 (polioksyetylen sorbitomonopalmitynowy) jako emulgatorem. Uzyskaną emulsję β -karoten/kwas linolowy dodawano do ekstraktów metanolowo-acetonowych i inkubowano w temp. 50°C. Stopień utleniania β -karotenu oznaczano na podstawie pomiaru absorbancji przy długości fali 470 nm, wobec emulsji przygotowanej bez dodatku β -karotenu. Aktywność antyoksydacyjną (AA) wyrażano jako procent hamowania utleniania β -karotenu w odniesieniu do próby kontrolnej.

Zawartość polifenoli i aktywność antyoksydacyjną w ziarnie owsa wykonano w trzech powtórzeniach. Uzyskane wyniki poddano jednoczynnikowej analizie wariancji (ANOVA). Ocena istotności różnic pomiędzy średnimi została przeprowadzona przy użyciu wielokrotnego testu rozstępu Duncana dla poziomów istotności $P < 0,05$. Zależność pomiędzy zawartością polifenoli a aktywnością antyoksydacyjną wyrażono w postaci współczynnika korelacji. Dla wszystkich wyników podano także wartość odchylenia standardowego.

WYNIKI

Całkowitą zawartość polifenoli określono jako łączny poziom wolnych i zestryfikowanych kwasów fenolowych oraz nierozpuszczalnych, związanych polifenoli (Naczka i in., 1998). Zawartość związków fenolowych w analizowanych ekstraktach frakcji ziarna owsa, form nieoplewionych i oplewionych, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Wpływ przemiału i kiełkowania ziarna owsa na całkowitą zawartość polifenoli i aktywność antyoksydacyjną

Polyphenol content and antioxidant activity in grinded and germinated oats grain

Odmiany Cultivars	Forma Forms	Fracje Fractions	Zawartość polifenoli (mg katechiny/g s.m.) Polyphenol content (mg catechin/g d.m.)	Absorbancja* Absorbance	% RSA**	AA*** (%)
Akt	Nieoplewiony Naked	Całe ziarno Whole grain	2,32 ± 0,02 ^{de}	0,216 ± 0,005 ^{bc}	32,14 ± 0,77 ^c	33,54 ± 1,63 ^b
		Mąka Flour	1,91 ± 0,05 ^{ab}	0,195 ± 0,004 ^a	22,47 ± 0,10 ^a	13,05 ± 0,59 ^a
		Otręby Bran	2,46 ± 0,07 ^f	0,226 ± 0,002 ^{cd}	34,76 ± 0,52 ^{de}	36,72 ± 2,43 ^b
		Kiełkowane ziarno Germinated grain	2,44 ± 0,08 ^f	0,245 ± 0,004 ^{efg}	39,01 ± 1,10 ^{fg}	45,17 ± 1,97 ^c
Kasztan	Oplewiony Covered	Całe ziarno Whole grain	2,00 ± 0,02 ^{bc}	0,234 ± 0,003 ^{def}	34,00 ± 0,05 ^{cd}	39,12 ± 2,46 ^b
		Obłuszczone ziarno Dehulled grain	1,83 ± 0,05 ^a	0,225 ± 0,006 ^{de}	23,17 ± 0,73 ^a	37,57 ± 0,45 ^b
		Mąka Flour	1,91 ± 0,01 ^{ab}	0,223 ± 0,006 ^{de}	26,48 ± 0,36 ^b	12,49 ± 1,28 ^a
		Otręby Bran	2,40 ± 0,01 ^c	0,257 ± 0,010 ^g	36,62 ± 0,40 ^{ef}	41,50 ± 0,96 ^b
		Kiełkowane ziarno Germinated grain	2,38 ± 0,01 ^c	0,263 ± 0,003 ^{fg}	37,85 ± 0,42 ^f	56,88 ± 0,81 ^d

±SEM Błąd odchylenia standardowego; The standard error

a, b, c... - Wartości średnie w kolumnach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie przy P<0,05; Values in columns with different letters are significantly different, P<0,05

* Absorbancja - metoda FRAP; Absorbance, FRAP method

** % RSA - Zdolność wygaszania wolnych rodników DPPH•; Free radical DPPH• scavenging activity

% RSA = (Ab_{516 nm [start]} - Ab_{516 nm [6 min]}) / Ab_{516 nm [start]} * 100

*** AA - Aktywność antyoksydacyjna w układzie β-karoten/kwas linolowy; Antioxidant activity for the β-carotene/linoleic acid system

Poziom polifenoli w ekstraktach całego ziarna owsa form nieoplewionych i oplewionych wynosił odpowiednio 2,32 i 2,0 mg katechiny/g s.m. Obłuszczenie ziarna owsa odmiany Kasztan obniżyło zawartość tych związków do poziomu 1,83 mg katechiny/g sm. Ekstrakty uzyskane z bielma ziarna owsa, formy nieoplewionej i oplewionej, charakteryzowały się taką samą zawartością polifenoli (1,91 mg katechiny/g s.m.). Najbogatszym źródłem polifenoli, w obrębie analizowanych frakcji były otręby (Akt — 2,46 i Kasztan — 2,40 mg katechiny/g s.m). W odniesieniu do całego ziarna owsa obu form, kiełkowanie istotnie (P<0,05) wpłynęło na wzrost poziomu polifenoli (Akt 5,2%, Kasztan 19%).

Potencjał redukcyjny ekstraktów ziarna owsa, określony na podstawie zdolności ekstraktów do redukowania jonów żelazowych do żelazawych, przedstawiono w tabeli 1. W całym ziarnie owsa potencjał redukcyjny form nieoplewionych i oplewionych w mieszaninie reakcyjnej wynosił: Akt — 0,216, Kasztan — 0,234. Obłuszczenie ziarna owsa odmiany Kasztan nie wpłynęło istotnie (P>0,05) na obniżenie zdolności otrzymanego ekstraktu do redukowania jonów żelaza. Zdolność redukowania żelaza od Fe⁺³ do Fe⁺², stwierdzona w ekstrakcie uzyskanym z bielma obłuszczonego ziarna owsa Kasztan była

istotnie ($P < 0,05$) wyższa w stosunku do efektu uzyskanego z bielma nagoziarnistego owsa, odmiany Akt. Ekstrakty otrąb charakteryzowały się wyższym potencjałem redukcyjnym (Akt — 0,226, Kasztan — 0,257), w porównaniu z analizowanymi ekstraktami bielma. Ekstrakty kielkowanego ziarna owsa, odmiany Akt i Kasztan, wykazywały wyższy potencjał redukcyjny, odpowiednio o 13,4 i 12,4%, w odniesieniu do ziarna niekielkowanego.

Zdolność ekstraktów uzyskanych z ziarna owsa do wygaszania wolnych rodników DPPH^{*} przedstawiono w tabeli 1. Metanolowo-acetonowe ekstrakty całego ziarna owsa charakteryzowały się zdolnością eliminowania wolnego rodnika odpowiednio: Akt — 32,14, Kasztan — 34,00% RSA. Najniższą zdolność eliminowania rodnika DPPH^{*} wykazywały ekstrakty otrzymane z bielma owsa odmiany Akt (22,47% RSA) oraz obłuszczonego ziarna odmiany Kasztan (23,17% RSA). Ekstrakty otrąb owsianych silnie eliminowały reaktywne formy DPPH^{*} z roztworu, w porównaniu z ekstraktami otrzymanymi z bielma: Akt o 54,7%, Kasztan o 38,3%. Ziarno owsa poddane procesowi kielkowania, wykazywało wysoką zdolność wygaszania wolnego rodnika (Akt — 39,01, Kasztan — 37,85% RSA).

Całkowity potencjał antyoksydacyjny ekstraktów uzyskanych z całego ziarna owsa, form nieoplewionych i oplewionych (tab. 1) wynosił odpowiednio: Akt — 33,54%, Kasztan — 39,12%. Proces obłuszczenia ziarna owsa odmiany Kasztan, obniżył aktywność antyoksydacyjną uzyskanej frakcji o 4,0%. Metanolowo-acetonowe ekstrakty otrzymane z bielma owsa wykazywały istotnie ($P < 0,05$) niższą zdolność hamowania zmian oksydacyjnych zachodzących w emulsji β -karoten/kwas linolowy (Akt — 13,05% i Kasztan — 12,49%) w porównaniu z całym ziarnem. Wysoki potencjał antyoksydacyjny wykazywały ekstrakty otrzymane z otrąb owsianych: Akt — 36,72%, Kasztan — 41,50%. Najsilniejszy całkowity potencjał antyoksydacyjny w układzie β -karoten/kwas linolowy wykazywały ekstrakty kielkowanego ziarna owsa ($P < 0,05$). W obrębie analizowanych odmian, ekstrakty uzyskane z kielkowanego nieoplewionego ziarna, charakteryzowały się istotnie ($P < 0,05$) niższym potencjałem antyoksydacyjnym (Akt — 45,17%) w porównaniu do kielkowanego ziarna formy oplewionej (Kasztan — 56,88%).

DYSKUSJA

Określenie potencjału redukcyjnego ($Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$) analizowanych ekstraktów, pozwala ocenić potencjalną zdolność polifenoli obecnych w ekstraktach do przekazywania protonów. W obu gatunkach całe ziarno owsa form oplewionych, o niższej zawartości polifenoli, charakteryzowało się wyższym potencjałem redukcyjnym. Straty polifenoli (-8,5%) stwierdzone w czasie obłuszczenia ziarna odmiany Kasztan, nie wpłynęły istotnie ($P > 0,05$) na ograniczenie potencjału redukcyjnego ekstraktów otrzymanych z tych frakcji. Bielmo uzyskane z owsa odmiany Akt i Kasztan (o zawartości polifenoli 1,91 mg katechiny/g s.m.) wykazywało różny potencjał redukcyjny, co wynika prawdopodobnie z różnego składu polifenoli w obu odmianach. W owsie stwierdzono obecność awenantramidów A, B i C, wykazujących właściwości antyoksydacyjne. Awenantramidy są równomiernie rozmieszczone w ziarnie owsa, dlatego w procesie obłuszczenia nie występują ich straty

(Dimberg i in., 1993; Emmons i in., 1999; Okazaki i in., 2004; Peterson i in., 2001). Otręby owsiane otrzymane z oczyszczonego ziarna odmiany Kasztan, przy niższym poziomie polifenoli, w porównaniu z odmianą Akt, wykazywały silniejszy potencjał redukcyjny. Podobna zależność występuje w przypadku ekstraktów otrzymanych z kiełkowanego ziarna owsa formy oplewionej i nieoplewionej. Zmiany zachodzące podczas kiełkowania mogły mieć istotny wpływ na zmianę ilości i składu związków fenolowych wykazujących potencjalne właściwości antyoksydacyjne (Maillard i Berset, 1995; Samotyja i in., 2002). Stwierdzone różnice w zawartości polifenoli i ich potencjalnych właściwościach redukcyjnych, mogły wynikać z indywidualnego składu polifenoli, wykazujących zróżnicowaną aktywność (Burki i in., 1989; Dimberg i in., 1993, Goupy i in., 1999; Pekarinen i in., 1999). Poszczególne kwasy fenolowe charakteryzują się różną aktywnością antyoksydacyjną (Emmons i in., 1999). Potencjalne właściwości antyoksydacyjne wykazują również inne związki występujące w ziarnach zbóż, których poziom nie został oznaczony w tych frakcjach (Gąsiorowski, 1995; Hecker i in., 1998; Slavin i in., 1999; Zieliński i Troszyńska, 2000; Zieliński i Kozłowska, 2000). Pomiedzy zawartością polifenoli a potencjałem redukcyjnym określonym metodą FRAP stwierdzono bardzo wysoką zależność (tab. 1) zarówno dla owsa odmiany Akt ($r = 0,915$), jak również odmiany Kasztan ($r = 0,980$).

Silny potencjał redukcyjny ekstraktów owsa, został zweryfikowany w metodzie określającej zdolność wygaszania wolnych rodników DPPH'. Niższy poziom polifenoli obłuszczonego ziarna, w porównaniu z całym ziarnem owsa, wpłynął na ograniczenie zdolności wygaszania wolnego rodnika DPPH' o 32%. Peterson i wsp. (2001) wykazali, że w miarę obłuszczenia ziarna owsa następuje spadek zawartości polifenoli oraz spadek zdolności eliminowania wolnego rodnika DPPH'. Istotny wpływ na określenie aktywności antyoksydacyjnej badanego materiału ma również sposób ekstrakcji badanego materiału (Zieliński i Troszyńska, 2000). Niższą zdolność wygaszania rodnika DPPH', odpowiednio o 30 i 22%, wykazywało bielmo ziarna owsa odmiany Akt i Kasztan. Spośród analizowanych frakcji ziarna owsa, najsilniejszą aktywność przeciwrodnikową wykazywały otręby, natomiast w porównaniu z materiałem wyjściowym, nasiona kiełkujące. Może to wynikać ze zmiany w składzie puli związków kwasów fenolowych podczas kiełkowania oraz z obecności innych biologicznie czynnych składników wykazujących właściwości antyoksydacyjne (Emmons i in., 1999; Samotyja i in., 2002; Zieliński i Kozłowska, 2000). Emmons i wsp. (1999) podaje, że zdolność kwasów fenolowych, do eliminowania wolnego rodnika DPPH', jest uzależniona od miejsca i ilości grup hydroksylowych (-OH) i metoksyloowych (-OCH₃). Stwierdzono istotną ($P < 0,05$) korelację pomiędzy zawartością polifenoli i zdolnością eliminowania wolnego rodnika DPPH' (tab. 1) dla obydwu odmian (Akt $r = 0,960$, Kasztan $r = 0,993$). Podobnie Emmons i wsp. (1999) wykazali, że zdolność eliminowania wolnych rodników była ściśle skorelowana z zawartością polifenoli ($p < 0,0001$, $r^2 = 0,677$). W badaniach Emmons i wsp. (1999) podobnie wykazano ścisłą zależność pomiędzy poziomem polifenoli a aktywnością antyoksydacyjną. Peterson i wsp. (2001) wykazali, że w miarę obłuszczenia ziarna owsa, następuje spadek zawartości polifenoli ($r = 0,670$) oraz spadek zdolności eliminowania wolnego rodnika — DPPH' ($r = 0,720$, $P < 0,0001$).

Wysoki potencjał redukcyjny w układzie β -karoten/kwas linolowy i zdolność wygaszania wolnego rodnika DPPH* stwierdzona dla ekstraktów uzyskanych z ziarna owsa obu form, wskazują na silną aktywność antyoksydacyjną analizowanych frakcji. Proces obłuszczenia ziarna owsa odmiany Kasztan istotnie ($P < 0,05$) obniżył zawartość polifenoli (o 8,5%), natomiast nie wpłynął istotnie ($P > 0,05$) na całkowity potencjał antyoksydacyjny. Podobnie Emmons i Peterson (1999) stwierdzili, że pomimo niższego poziomu związków fenolowych w obłuszczonego ziarna owsa, metanolowe ekstrakty otrzymane z całego i obłuszczonego ziarna owsa, określone przy użyciu emulsji β -karoten/kwas linolowy wykazywały zbliżony potencjał antyoksydacyjny. Przeciwnie Peterson i wsp. (2001) wykazali, że długotrwały proces obłuszczenia ziarna owsa, prowadził do zwiększenia udziału bielma ($r^2 = 0,90$; $P < 0,0001$) w uzyskanej frakcji, zmniejszenia zawartości polifenoli ($r^2 = 0,67$; $P < 0,0001$) znajdujących się przede wszystkim w zewnętrznej warstwie ziarna owsa. W obłuszczonego ziarna owsa obniża się poziom kwasu ferulowego i p-kumarowego, natomiast poziom awenantramidów A, B i C wzrasta proporcjonalnie do wzrostu udziału skrobi. Emmons i wsp. (1999) wykazali natomiast wysoką aktywność antyoksydacyjną ekstraktów uzyskanych z obłuszczonego ziarna owsa (73,4; 77,6; 75,3; i 74,6%), która była ściśle skorelowana z zawartością polifenoli ($r = 0,93$). Kwas kawowy, sinapinowy, protokatechinowy, ferulowy i wanilinowy oraz flawon-3-ole wykazują silną, zbliżoną do katechiny aktywność antyoksydacyjną (Burki i in., 1989), natomiast całkowity potencjał antyoksydacyjny awentramidyny A jest wyższy, w porównaniu z kwasem ferulowym, kawowym i wanilinowym (Bratt i in., 2003; Dimberg i in., 1993). Pomędzy bielmem owsa odmiany Akt i Kasztan, zawierającym porównywalne ilości polifenoli (1,91 mg katechiny/g s.m.) nie stwierdzono istotnych różnic w aktywności antyoksydacyjnej (odpowiednio 13,05 i 12,49%). Emmons i wsp. (1999) wykazali wyższą aktywność antyoksydacyjną (56,6 i 60,8%) metanolowych ekstraktów uzyskanych z mąki owsianej, zawierającej 0,089 i 0,156 mg kwasu galusowego/g s.m. Występujące różnice mogą wynikać z różnic odmianowych oraz z zastosowania innej metody ekstrakcji polifenoli. Otręby uzyskane z przemiału oplewionego ziarna owsa odmiany Kasztan, charakteryzowały się wyższym całkowitym potencjałem antyoksydacyjnym (41,50%), przy niższym poziomie polifenoli, w porównaniu z otrębami otrzymanymi z nieoplewionego ziarna owsa odmiany Akt (36,72%). Najwyższy całkowity potencjał antyoksydacyjny wykazywały ekstrakty uzyskane z kiełkowanego ziarna owsa. Kiełkowane ziarna formy nagoziarnistej, o wysokiej zawartości polifenoli, w mniejszym stopniu hamowały utlenianie (45,17%) zachodzące w emulsji β -karoten/kwas linolowy, w porównaniu z aktywnością kiełkowanego ziarna formy oplewionej (56,88%). Powyższa zależność wynikać może z krótszego czasu kiełkowania ziarna Akt (3 dni), w porównaniu z owsem odmiany Kasztan (4 dni). Długość procesu kiełkowania, według Goupy i wsp. (1999) oraz Hollman (2001), ma istotny wpływ na skład kwasów fenolowych, a tym samym obserwuje się różną aktywność antyoksydacyjną kiełkowanych ziaren. Uzyskane wyniki różnią się od zależności obserwowanych przez Goupy i wsp. (1999), którzy wykazali, że ekstrakty słodu jęczmiennego, w porównaniu z ziarnem niekiełkowanym, uzyskane przy użyciu octanu etylu charakteryzowały się obniżoną zawartością polifenoli i niskim potencjałem antyoksydacyjnym w układzie β -karoten/kwas linolowy.

Zaobserwowane różnice mogą być wynikiem zastosowania różnych metod ekstrakcji polifenoli. Efekt synergistycznego oddziaływania poszczególnych kwasów fenolowych, może również zwiększyć aktywność antyoksydacyjną. Najwyższą wartość współczynnika korelacji pomiędzy zawartością polifenoli a całkowitym potencjałem antyoksydacyjnym stwierdzono dla nieoplewionej formy owsa Akt ($r = 0,960$). W analogicznych badaniach przeprowadzonych na ekstraktach uzyskiwanych z całego, obłuszczonego ziarna oraz łuski ziarna owsa, wartość współczynnika korelacji pomiędzy zmianami poziomu polifenoli a aktywnością antyoksydacyjną wynosiła $r = 0,930$ (Emmons i Peterson, 1999). Różnice odmianowe miały istotny ($P < 0,05$) wpływ na skład kwasów fenolowych występujących w łusce owsianej (protokatechina, parahydroksybenzaldehyd, kwas wanilinowy, parakumarowy i ferulowy) i obłuszczonego ziarna owsa (kwas kawowy, ferulowy, awenantramidy A, B, C). Poszczególne fenole roślinne wykazują różną aktywność antyoksydacyjną wynikającą z obecności grup hydroksylowych i metoksyłowych oraz miejsca i podstawienia. Pekarinen i wsp. (1999) wykazali, że aktywność antyoksydacyjna kwasu kawowego z dwoma grupami $-OH$, była wyższa w porównaniu z kwasem ferulowym z jedną grupą $-OH$ i $-OCH_3$. Natomiast kwas sinapinowy z dwoma grupami $-OCH_3$ i jedną grupą $-OH$ charakteryzuje się wyższą zdolnością zmiatania wolnego rodnika DPPH', niż kwas kawowy. Najsilniejszą zdolność eliminowania wolnego rodnika wykazywał kwas 2,3-dihydroksybenzoesowy z dwoma grupami $-OH$. Badania wskazują, że sprzężony efekt poszczególnych kwasów fenolowych wykazuje silniejszą aktywność antyoksydacyjną (Burki i in., 1989; Dimberg i in., 1993; Goupy i in., 1999; Maillard i Berest, 1995; Samotyja i in., 2002).

W celu dokładnego określenia potencjału antyoksydacyjnego analizowanych frakcji owsa należałoby określić skład puli profilu kwasów fenolowych, wykazujących zróżnicowaną aktywność w stosunku do wolnego rodnika.

WNIOSKI

1. Całe ziarno owsa, formy nieoplewionej i oplewionej (nieobłuszczonych), wykazuje silną aktywność antyoksydacyjną w warunkach *in vitro*, wynikającą z zawartości polifenoli. Proces obłuszczenia oplewionego ziarna owsa Kasztan, ogranicza potencjalne właściwości antyoksydacyjne uzyskanego produktu, wynikające ze strat polifenoli.
2. Najsilniejsze właściwości antyoksydacyjne wykazują otręby uzyskane z obu form ziarna owsa (obłuszczonych) oraz kielkowane całe ziarna analizowanych odmian, bogate w polifenole.
3. Oznaczony potencjał redukcyjny (Akt $r = 0,915$ i Kasztan $r = 0,980$; $P < 0,05$), zdolność wygaszania wolnego rodnika DPPH' (Akt $r = 0,960$ i Kasztan $r = 0,993$; $P < 0,05$) i całkowity potencjał antyoksydacyjny w układzie β -karoten/kwas linolowy (Akt $r = 0,960$ i Kasztan $r = 0,650$; $P < 0,05$) jest ściśle skorelowany z zawartością polifenoli w badanym materiale.

LITERATURA

- Bratt K., Sunnerheim K., Bryngelsson S., Fagerlund A., Engman L., Andersson R. E., Dimberg L. H. 2003. Avenanthramides in oats (*Avena sativa* L.) and structure-antioxidant activity relationships. *J. Agric Food Chem.* 29, 51 (3): 594 — 600.
- Burki J., Graf M., Lambelet P., Löliger J. 1989. Vanillin: More than a flavoring agent- a potential antioxidant. *J. Sci. Food Agric.* 48: 49 — 56.
- Collins F. W., Mc Lanchlan D. C., Blackwell B. A. 1991. Oat phenolics: Avenaluminic acids, a new group of bound phenolic acids from oat groats and hulls. *Cereal Chem.* 2: 184 — 189.
- Cook N. C., Samman S. 1996. Flavonoids – chemistry, metabolism, cardioprotective effect and dietary sources. *Nutr. Biochem.* 7: 66 — 76.
- Dimberg L. H., Theander O., Lingnert H. 1993. Avenanthramides-a group of phenolic antioxidants in oats. *Cereal Chem.* 70, 6: 637 — 641.
- Emmons Ch. L., Peterson D. M. 1999. Antioxidant activity and phenolic contents of oat groats and hulls. *Cereal Chem.* 76, 6: 902 — 906.
- Emmons Ch. L., Peterson D. M., Paul G. L. 1999. Antioxidants capacity of oats (*Avena sativa* L.) extracts. 2. *In vitro* antioxidant activity and content of phenolic and tocol antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* 47, 12: 4894 — 4898.
- Gąsiorowski H. 1995. Owies-chemia I technologia, PWRiL, Poznań.
- Goupy P., Hugues M., Boivin P., Amiot M. J. 1999. Antioxidant composition and activity of barley (*Hordeum vulgare*) and malt extracts and of isolated phenolic compounds. *J. Sci. Food Agric.* 79: 1625 — 1634.
- Hecker K. D., Meier M. L., Newman R. K., Newman C. W. 1998. Barley β -glucan is effective as a hypocholesterolaemic ingredient in foods. *J. Sci. Food Agric.* 77: 179 — 183.
- Hollman P. C. H. 2001. Evidence for health benefits of plant phenols: local or systemic effects? *J. Sci. Food Agric.*: 842 — 852.
- Maillard M. N., Berset C. 1995. Evaluation of antioxidant activity during killing: role of insoluble bound phenolic acids of barley and malt. *J. Agric. Food Chem.* 43: 1789 — 1793.
- Mates J. M., Perez-Gomez C., Nunez de Castro I. 1999. Antioxidant enzymes and human diseases. *Clin. Bioch.* 8: 595 — 603.
- Naczek M., Amarowicz R., Sullivan A., Shahidi F. 1998. Current research developments on polyphenolics of rapeseed/ Canova: a review. *Food Chem.* 62: 489 — 502.
- Okazaki Y., Isobe T., Iwata Y., Matsukawa T., Matsuda F., Miyagawa H., Ishihara A., Nishioka T., Iwamura H. 2004. Metabolism of avenanthramide phytoalexins in oats. *Plant J.* 39 (4): 560 — 572.
- Pekarinen S. S., Stöckmann H., Schwarz K., Heinonen M., Hopia I. 1999. Antioxidant activity and partitioning of phenolic acids in bulk and emulsified methyl linoleate. *J. Agric. Food Chem.* 47: 3036 — 3043.
- Peterson D. M., Emmons Ch. L., Hibbs A. H. 2001. Phenolic antioxidants and antioxidants activity in pearling fractions of oat groats. *J. Cereal Sci.* 3: 97 — 103.
- Rice-Evans C. A., Miller N. J., Bolwell P. G., Bramley P. M., Pridham J. B. 1995. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoides. *Free radical Res.* 22: 375.
- Samotyja U., Małecka M., Klimczak I. 2002. Skład i właściwości przeciwrodnikowe fenolokwasów słodu. *Żywność*, 3, 32: 67 — 76.
- Slavin J. L., Martini M. C., Jacobs D. R., Marquardt L. 1999. Plausible mechanisms of protectiveness of whole grains. *Am. J. Clin. Nutr.* 70: 459S — 463S.
- Yen Gow-Chin, Chen Hui-Yin. 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their antimutagenicity. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1: 27 — 32.
- Zieliński H., Kozłowska H. 2000. Superoxide scavenging activity of cereal grains before and after hydrothermal processing. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 9/50: 85 — 90.
- Zieliński H., Troszyńska A. 2000. Antioxidant capacity of raw and hydrothermal processed cereal grains. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 9, 50, 3S: 79 — 83.