

DOI: 10.11931/guihaia.gxzw201904006

孙坤坤, 侯泽豪, 魏淑东, 等. 低海拔地区黑苦荞酚类物质含量、组成及抗氧化活性研究 [J]. 广西植物, 2020, 40(2): 210-217.
SUN KK, HOU ZH, WEI SD, et al. Contents, compositions and antioxidant activities of phenolic compounds in seeds of black tartary buckwheat planted in low-elevation regions [J]. *Guihaia*, 2020, 40(2): 210-217.

低海拔地区黑苦荞酚类物质含量、组成及抗氧化活性研究

孙坤坤¹, 侯泽豪¹, 魏淑东², 方正武^{1*}

(1. 长江大学 农学院/主要粮食作物产业化湖北省协同创新中心, 湖北 荆州 434025; 2. 长江大学 生命科学院, 湖北 荆州 434025)

摘要: 为探究黑苦荞的市场利用价值, 该研究选择种植于湖北江汉平原低海拔地区的川荞 1 号和九江苦荞作为材料, 分析苦荞籽粒中游离酚、结合酚、总酚、游离黄酮、结合黄酮和总黄酮的含量, 利用 DPPH 自由基法、ABTS 自由基法和铁离子还原抗氧化法 (FRAP) 三种抗氧化测试模型综合评价其体外抗氧化活性, 并运用高效液相色谱 (HPLC) 技术对其酚类物质的组成进行鉴定。结果表明: (1) 川荞 1 号籽粒的总酚和总黄酮含量显著高于九江苦荞, 分别为 27.38 mg GAE · g⁻¹ DW、31.46 mg RE · g⁻¹ DW 和 12.71 mg GAE · g⁻¹ DW、14.68 mg RE · g⁻¹ DW; 其中游离酚与游离黄酮含量显著高于结合酚与结合黄酮含量, 均占总酚和总黄酮含量的 79% 以上, 且九江苦荞中结合酚和结合黄酮的含量高于川荞 1 号。(2) 苦荞籽粒中酚类物质主要由芦丁、槲皮素、表儿茶素、山奈酚、山奈酚-3-芸香糖苷和槲皮素-3-O-芸香糖苷-3'-O-吡喃葡萄糖苷等黄酮类化合物组成, 其中游离酚以芦丁和槲皮素为主, 结合酚以表儿茶素和芦丁为主。(3) 苦荞籽粒提取物均具有一定的抗氧化活性, 黑苦荞川荞 1 号游离态 DPPH、ABTS 和 FRAP 抗氧化能力值分别为 30.14、11.03、18.84 mg TE · g⁻¹ DW, 高于九江苦荞, 而结合态三种抗氧化能力值低于九江苦荞, 但黑苦荞川荞 1 号总抗氧化能力显著高于九江苦荞。在低海拔地区江汉平原, 种植的黑苦荞川荞 1 号籽粒具有较高含量的酚类物质, 符合后续的食品加工的生产要求, 市场开发前景广阔。

关键词: 黑苦荞, 游离酚, 结合酚, 高效液相色谱, 抗氧化活性

中图分类号: Q945 文献标识码: A

文章编号: 1000-3142(2020)02-0210-08

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Contents, compositions and antioxidant activities of phenolic compounds in seeds of black tartary buckwheat planted in low-elevation regions

SUN Kunkun¹, HOU Zehao¹, WEI Shudong², FANG Zhengwu^{1*}

(1. College of Agriculture/Hubei Center for Collaborative Innovation of Grain Industry, Yangtze University, Jingzhou 434025, Hubei, China; 2. College of Life Sciences, Yangtze University, Jingzhou 434025, Hubei, China)

收稿日期: 2019-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(31671755, 31571736) [Supported by the National Natural Science Foundation of China (31671755, 31571736)].

作者简介: 孙坤坤(1992-), 女, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 研究方向为作物遗传育种, (E-mail) 201772390@yangtzeu.edu.cn.

*通信作者: 方正武, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为作物种质材料创新与利用, (E-mail) fangzhengwu88@163.com.

Abstract: In order to explore the market value of black tartary buckwheat, we analyzed the phenolics and antioxidant activities of Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao, two tartary buckwheat varieties planted in the low-elevation regions of the Jiangnan Plain of Hubei, determined the contents of free, bound and total phenolics and flavonoids, and we analyzed the antioxidant activities of their seed extracts *in vitro* using the DPPH free radical, ABTS free radical and iron ion reduction antioxidant (FRAP) assays, and we also determined the phenolic compositions of the seed extracts by the high performance liquid chromatography (HPLC). The results were as follows: (1) The contents of total phenolics and total flavonoids were significantly higher in the seeds of Chuanqiao 1 than those of Jiujiang Kuqiao, with the former standing at 27.38 mg GAE · g⁻¹ DW and 31.46 mg RE · g⁻¹ DW and the latter at 12.71 mg GAE · g⁻¹ DW and 14.68 mg RE · g⁻¹ DW; in the seeds of the two varieties, the contents of the free phenolics and flavonoids, which made up more than 79% of the total phenolics and flavonoids, were significantly higher than those of bound phenolics and flavonoids; the contents of bound phenolics and flavonoids were higher in the seeds of Jiujiang Kuqiao than those of Chuanqiao 1. (2) Rutin, quercetin, epicatechin, kaempferol, kaempferol-3-rutinoside and quercetin-3-O-rutinoside-3'-O-glucopyranoside dominated among the phenolic compounds in the seeds of the black tartary buckwheat varieties, with rutin and quercetin dominant phenolics among the free phenolic compounds and epicatechin and rutin dominant among the bound ones. (3) All the seed extracts of the tartary buckwheat varieties presented antioxidant activities and the antioxidant activities of the free seed extracts of Chuanqiao 1, determining as being 30.14, 11.03 and 18.84 mg TE · g⁻¹ DW using DPPH, ABTS and FRAP, respectively, were higher than those of Jiujiang Kuqiao. The antioxidant activities of the bound extracts of Chuanqiao 1 were lower than those of Jiujiang Kuqiao, but the total antioxidant activity of the former variety was significantly higher than that of the latter one. Therefore, planted in low-elevation regions of the Jiangnan Plain, Chuanqiao 1 had higher contents of seed phenolic compounds, as being required in subsequent food processing and presenting a bright market prospect.

Key words: black tartary buckwheat, free phenolics, bound phenolics, high performance liquid chromatography (HPLC), antioxidant activity

荞麦分甜荞 (*Fagopyrum esculentum*) 和苦荞 (*F. tataricum*) 两个栽培种, 集中分布在我国华北、西北和西南等地区 (侯建霞, 2007)。随着人们生活水平的不断提高和健康饮食观念的增强, 以苦荞为原料的加工产品越来越受到消费者的青睐, 这主要是与其富含多种营养物质, 如蛋白质、维生素和酚类等有关 (Zhu, 2016)。植物多酚是植物代谢过程中产生的一类次生物质, 主要以游离态和结合态的形式存在于植物细胞中 (邵雅芳, 2014; 颜才植等, 2015)。游离酚是可被有机溶剂提取的酚类物质, 而结合酚是以共价键的形式与植物体相结合, 不能被有机溶剂直接提取 (Pe'rez-Jime'nez & Torres, 2011)。尽管已有研究报道苦荞中总酚、总黄酮的含量及其抗氧化活性 (李海萍, 2010; 刘琴等, 2014; 周晓婷, 2017), 但是这些报道多集中于分析可被有机溶剂提取的游离酚部分, 而对于结合态酚类物质的结构特征及其生物活性还很少涉及。Adom & Liu (2002) 研究发现, 玉米、小麦、大米等谷物中的酚类物质主要是以结合酚的形式存在。Liu (2007) 认为, 相对于游

离酚, 结合酚经过肠道微生物发酵作用后可能具有更高的生物活性。因此, 系统分析苦荞多酚的存在形式、结构组成对加强苦荞功能开发具有重要意义。

Klepacka et al. (2011) 和邓浩 (2014) 发现, 多酚类物质的含量和抗氧化活性与其品种和种植环境密切相关。国旭丹等 (2019) 研究表明, 地区环境如海拔、降水量和日照时间等会显著影响苦荞多酚的含量。Guo et al. (2011) 也发现生长环境以及品种与环境之间相互作用可能对苦荞多酚物质的积累和抗氧化活性产生影响。但是随着当前农业结构调整, 发展绿色食品和农民增收的需要, 低海拔平原地区的小宗粮豆作物的生产重新引起了重视。基于此, 本研究在低海拔地区种植川荞 1 号黑苦荞和九江苦荞两个品种, 分析其籽粒中游离酚和结合酚的含量、组成及其抗氧化活性进行分析, 旨在揭示低海拔地区黑苦荞中酚类物质存在的形式和结构特征, 以为低海拔平原地区生产的黑苦荞深加工和品种优化提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料 试验于 2018 年 8 月 15 日在湖北省江汉平原长江大学农业科研基地(112°15' E、30°36' N,海拔 34 m)进行,该试验基地土壤以重壤和粘土为主,养分高,土地平整,水源排灌方便,前茬为大豆。土壤 pH 为 7.60 左右,有机质 2.93%,全氮 0.16%,有效磷和有效钾分别为 16.63 和 104.74 mg · kg⁻¹。供试品种为川荞 1 号和九江苦荞,条播,正常田间管理,11 月份收获,种子晒干后,经人工去壳、冷冻干燥、加工,贮存于 -20 °C 冰箱备用。

1.1.2 试剂与仪器 试剂:山奈酚-3-芸香糖苷(Kaempferol-3-rutinoside)购自于 ApexBio 公司;山奈酚(kaempferol)、表儿茶素(epicatechin)、槲皮素(quercetin)、没食子酸(gallic acid, GA)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH ·)、2'-连氮-二(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)铵盐[2,2'-Azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)diammonium salt, ABTS]、三吡啶基三嗪(TPTZ)、奎诺二甲基丙烯酸酯(Trolox)等购自于 Sigma 公司;色谱纯乙腈、乙酸和标准品芦丁(rutin)购自于麦克林公司;其他试剂均为市售分析纯。

仪器:Allegra X-30R 系列离心机(美国贝克曼库尔特公司),N-1200B 旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司),真空冷冻干燥机(德国 Martin Christ 公司),双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司),高效液相色谱仪(美国安捷伦公司)。

1.2 测定指标与方法

1.2.1 游离酚的提取 参考 Perales-Sánchez et al.(2014)的方法并略有修改。1 g 荞麦粉加入 8 mL 正己烷,充分震荡,4 °C、4 000 ×g 下离心 10 min 后去除上清液,重复 3 次。再向沉淀中加入 8 mL 80%乙醇,室温下浸提 30 min,每隔 10 min 震荡一次,4 °C、4 000 ×g 下离心 10 min 后取上清液,同样步骤重复 3 次,合并浸提液,37 °C 下旋转蒸发近干,用 80%乙醇定容至 5 mL,-20 °C 保存备用。

1.2.2 结合酚的提取 参照 Sun et al.(2002)的研究方法,首先向上述游离酚提取残渣中加入 20 mL 2 mol · L⁻¹ NaOH,在氮气条件下室温震荡水解 1~2 h 后,其次用 6 mol · L⁻¹ HCl 将 pH 调至 1.5~2.0 之间,最后在溶液中加入 10 mL 乙酸乙酯进行萃取,4 °C、4 000 ×g 下离心 10 min 收集乙酸乙酯部分,重复 5 次,合并有机溶剂,37 °C 下旋转蒸发干,用 50%甲醇复溶并定容至 5 mL,-20 °C 保存备用。

1.2.3 总酚含量测定 采用 Folin-Ciocalteu 法测定川荞 1 号和九江苦荞籽粒中总酚的含量(Julkunen-Tiitto,1985)。以没食子酸为标准当量表示总酚的含量(mg Gallic acid eq · g⁻¹干重样品),简写为 mg GAE · g⁻¹ DW。

1.2.4 黄酮含量测定 采用 NaNO₂-AlCl₃ · 6H₂O 方法测定川荞 1 号和九江苦荞籽粒中总黄酮的含量(Jia et al.,1999)。以芦丁为标准当量表示总黄酮的含量(mg Rutin eq · g⁻¹干重样品),简写为 mg RE · g⁻¹ DW。

1.2.5 HPLC 法测定酚类物质组成及含量 苦荞提取物酚类物质的组成参照 Jiang et al.(2015)建立的方法,结果以 mg · g⁻¹表示。对于槲皮素-3-O-芸香糖苷-3'-O-β-吡喃葡萄糖苷,其含量以芦丁为标准表示。

1.2.6 抗氧化性测定

1.2.6.1 DPPH DPPH 自由基清除能力的测定参考 Brand-Williams et al.(1995)研究方法。DPPH 值以每 1 g 干重样品中奎诺二甲基丙烯酸酯当量(Trolox)表示,单位为 mg Trolox eq · g⁻¹干重样品,简写为 mg TE · g⁻¹ DW。

1.2.6.2 ABTS ABTS 自由基清除能力的测定参照 Re et al.(1999)的研究方法。ABTS 以每 1 g 干重样品中奎诺二甲基丙烯酸酯当量(Trolox)表示,单位为 mg Trolox eq · g⁻¹干重样品,简写为 mg TE · g⁻¹ DW。

1.2.6.3 FRAP FRAP 还原抗氧化能力的测定参照 Benzie & Strain(1996)研究方法。FRAP 值以每 1 g 干重样品中奎诺二甲基丙烯酸酯当量(Trolox)表示,单位为 mg Trolox eq · g⁻¹干重样品,简写为 mg TE · g⁻¹ DW。

1.3 数据处理与分析

利用 Excel 2013 和 SPSS 19.0 软件进行数据统计和分析,每个处理重复 3 次,数据以平均值 ± 标准差($\bar{x} \pm s$)表示,使用线性回归分析进行多酚和黄酮与抗氧化能力之间的相关分析。

2 结果与分析

2.1 苦荞产量和产量性状

由表 1 可见,川荞 1 号和九江苦荞单株粒数约为 117,无显著差异;但九江苦荞的千粒重(19.13 g)显著高于川荞 1 号(18.24 g),且其产量显著高于川荞 1 号,超出 5%。

2.2 多酚和黄酮含量

由图 1:A 可见,川荞 1 号籽粒中游离酚含量($25.29 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$)显著高于九江苦荞($10.10 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$),占总酚含量的 90%以上,但川荞 1 号中结合酚的含量($2.08 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$)低于九江苦荞($2.61 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$);由图 1:B 可知,川荞 1 号提取物中游离黄酮含量为 $30.66 \text{ mg RE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$,约占总黄酮含量的 97%,且显著高于九江苦荞游离黄酮的含量(13.36 mg

$\text{RE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$),而结合黄酮的含量仅为 $0.81 \text{ mg RE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$,低于九江苦荞结合黄酮的含量($1.32 \text{ mg RE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$),并且川荞 1 号和九江苦荞总酚和总黄酮含量存在显著差异。表明苦荞提取物中酚类物质主要以游离态的形式存在,且黑苦荞川荞 1 号具有更高的酚类物质含量。

2.3 酚类物质组成及含量

如图 2 所示,在川荞 1 号和九江苦荞游离态和结合态提取物中共鉴别到 6 种黄酮物质,依次是槲皮素-3-O-芸香糖苷-3'-O- β -吡喃葡萄糖苷、表儿茶素、芦丁、山奈酚-3-芸香糖苷、槲皮素和山奈酚(峰 1-峰 6)。6 种黄酮单体含量如表 2 所示,川荞 1 号游离态提取物中 6 种单体含量均高于九江苦荞。其中川荞 1 号和九江苦荞游离态提取物中芦丁的含量(分别为 16.78 和 $6.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)显著高于其他物质,分别占游离态黄酮含量的 54.74%和 48.41%;其次为槲皮素(分别为 3.04 和 $0.61 \text{ mg} \cdot$

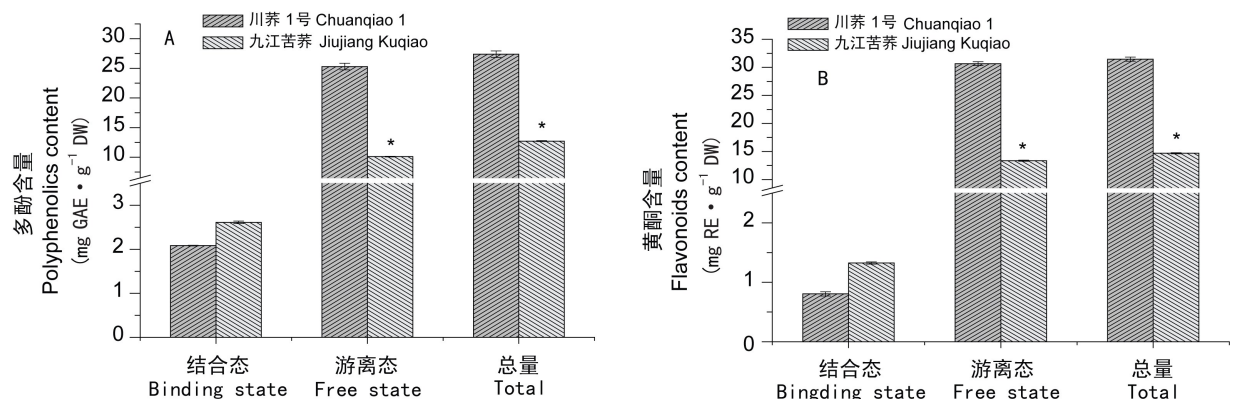
表 1 川荞 1 号和九江苦荞产量和产量性状

Table 1 Yields and yield traits of Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao

品种 Variety	单株粒数 Grain number per plant	千粒重 1 000-grain weight (g)	产量 Yield ($\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)
川荞 1 号 Chuanqiao 1	117.01 ± 1.76	18.24 ± 0.02	$1\ 353.03 \pm 1.29$
九江苦荞 Jiujiang Kuqiao	117.71 ± 2.17	$19.13 \pm 0.08^*$	$1\ 427.03 \pm 0.40^*$

注: * 表示品种间差异显著($P < 0.05$)。

Note: * means significant differences among cultivars ($P < 0.05$).

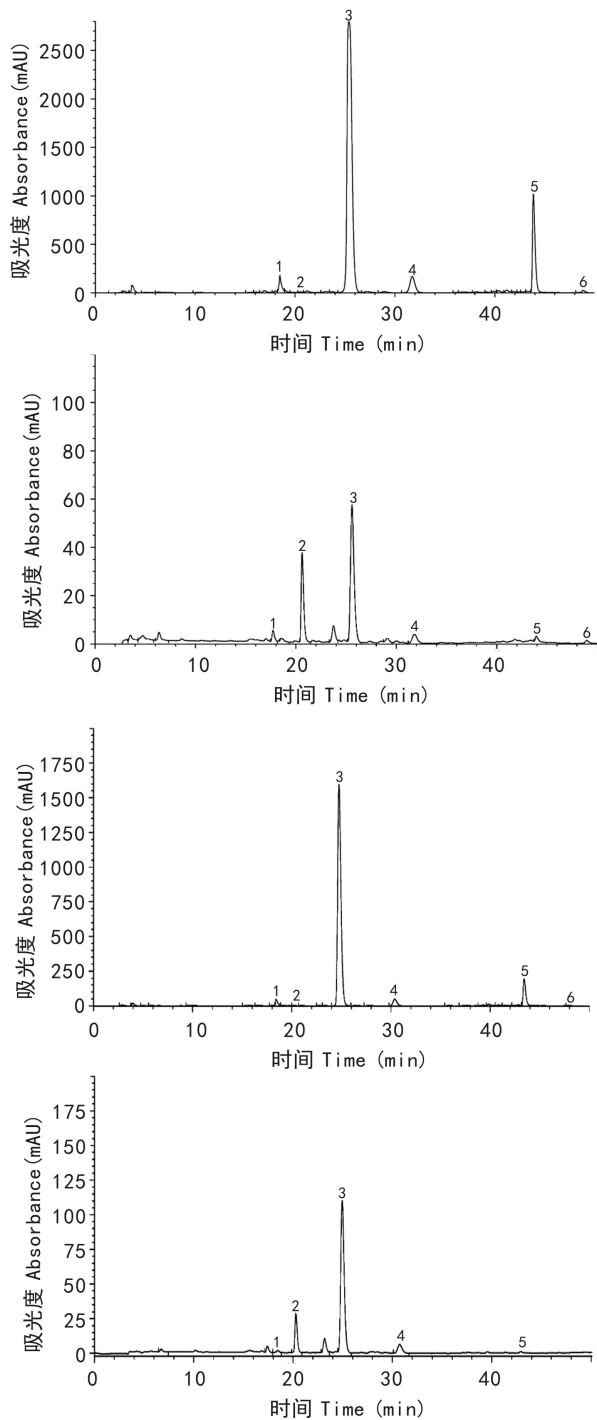


* 表示品种间差异显著($P < 0.05$)。A. 川荞 1 号和九江苦荞籽粒中多酚含量; B. 川荞 1 号和九江苦荞籽粒中黄酮含量。

* means significant differences among cultivars ($P < 0.05$). A. Contents of polyphenolics in Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao grains; B. Contents of flavonoids in Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao grains.

图 1 川荞 1 号和九江苦荞籽粒中多酚和黄酮的含量比较

Fig. 1 Contents comparison of polyphenolics and flavonoids in Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao grains



A. 川荞1号游离态提取物的液相分析结果图; B. 川荞1号结合态提取物的液相分析结果图; C. 九江苦荞游离态提取物的液相分析结果图; D. 九江苦荞结合态提取物的液相分析结果图。

A. Free seed extracts of Chuanqiao 1; B. Bound seed extracts of Chuanqiao 1; C. Free seed extracts of Jiujiang Kuqiao; D. Bound seed extracts of Jiujiang Kuqiao.

图2 川荞1号和九江苦荞籽粒提取物中酚类物质含量变化
Fig. 2 Phenolic contents changes of seed extracts of Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao determined by HPLC

g^{-1}), 分别占游离黄酮含量的 9.92% 和 4.60%。结合态提取物中以表儿茶素和芦丁为主, 其中川荞1号和九江苦荞中芦丁的含量 (0.28 和 $0.48 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别占结合黄酮含量的 34.29% 和 36.62%, 其次是山奈酚-3-芸香糖苷和槲皮素。川荞1号结合酚中山奈酚的含量最低, 但是在九江苦荞结合酚中并未检测到山奈酚。

2.4 抗氧化性分析

如表3所示, 川荞1号游离态提取物的 DPPH、ABTS 和 FRAP 三种抗氧化能力值分别为 30.14 、 11.03 、 $18.84 \text{ mg TE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$, 其抗氧化能力均占总抗氧化活性的 86.00% 以上, 高于九江苦荞的三种抗氧化能力值。结合态提取物虽具有一定的抗氧化活性, 但在总抗氧化活性的占比较小, 且川荞1号结合态提取物抗氧化能力低于九江苦荞。

2.5 相关性分析

川荞1号提取物中酚类、黄酮和抗氧化能力 (DPPH、ABTS、FRAP) 之间的相关性分析结果见表4。多酚和黄酮与 DPPH、ABTS 和 FRAP 均显著相关, R 值大于 0.9 ($P < 0.01$)。并且三种抗氧化能力之间显著相关, R 值在 $0.867 \sim 0.965$ 之间。

3 讨论

3.1 低海拔地区黑苦荞籽粒的多酚组成和分布

多酚类物质作为一类重要的抗氧化成分, 普遍分布在蔬菜、水果和谷物中。本研究表明, 低海拔地区种植的川荞1号黑苦荞籽粒中总酚 ($27.38 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$) 和总黄酮 ($31.46 \text{ mg RE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$) 的含量显著高于九江苦荞 ($12.71 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$ 和 $14.68 \text{ mg RE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$), 推测可能与苦荞籽粒的形状和大小等有关 (刘琴等, 2014), 并且本试验提取物中总黄酮含量显著高于陕西苦荞 ($7.23 \text{ mg RE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$) (Liu et al., 2018)。游离酚和游离黄酮占总酚和总黄酮含量的 79% 以上, 说明苦荞籽粒中酚类物质主要以游离态的形式存在, 这与 Adom & Liu (2002) 报道的玉米、小麦、大米等其他谷物酚类物质主要以结合态形式存在的结果相反, 而与 Guo et al. (2012) 报道的苦荞酚类物质存在形式的结果基本一致。另外, 川荞1号提取物中结合酚的含量 ($2.08 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$) 低于九江苦荞 ($2.61 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{ DW}$)。相比于前人

表 2 川荞 1 号和九江苦荞籽粒游离酚和结合酚组成及含量 (单位: $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)Table 2 Compositions and contents of free and bound phenolic compounds in Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao grains (Unit: $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

种类 Variety	槲皮素-3-O-芸香糖苷-3'- O- β -吡喃葡萄糖苷 Quercetin-3-O-rutinoside-3'- O- β -glucopyranoside			表儿茶素 Epicatechin			芦丁 Rutin		
	游离态 Free state	结合态 Bound state	总含量 Total	游离态 Free state	结合态 Bound state	总含量 Total	游离态 Free state	结合态 Bound state	总含量 Total
	川荞 1 号 Chuanqiao 1	0.55 \pm 0.00	0.04 \pm 0.00	0.59 \pm 0.00	0.70 \pm 0.01	1.30 \pm 0.05	2.00 \pm 0.05	16.78 \pm 0.19	0.28 \pm 0.01
九江苦荞 Jiujiang Kuqiao	0.15 \pm 0.01	0.03 \pm 0.00	0.18 \pm 0.01	0.11 \pm 0.01	1.00 \pm 0.10	1.11 \pm 0.09	6.47 \pm 0.19	0.48 \pm 0.00	6.95 \pm 0.20

种类 Variety	山奈酚-3-芸香糖苷 Kaempferol-3-rutinoside			槲皮素 Quercetin			山奈酚 Kaempferol		
	游离态 Free state	结合态 Bound state	总含量 Total	游离态 Free state	结合态 Bound state	总含量 Total	游离态 Free state	结合态 Bound state	总含量 Total
	川荞 1 号 Chuanqiao 1	1.17 \pm 0.02	0.02 \pm 0.00	1.19 \pm 0.01	3.04 \pm 0.21	0.02 \pm 0.00	3.06 \pm 0.21	0.06 \pm 0.01	0.003 \pm 0.00
九江苦荞 Jiujiang Kuqiao	0.27 \pm 0.01	0.04 \pm 0.00	0.30 \pm 0.00	0.61 \pm 0.01	0.02 \pm 0.00	0.63 \pm 0.01	0.01 \pm 0.00	Nd	0.01 \pm 0.00

注: Nd 表示未检测到。

Note: Nd means not detected.

表 3 川荞 1 号和九江苦荞籽粒游离态和结合态提取物的抗氧化性 (单位: $\text{mg TE} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$)Table 3 Antioxidant activities of free and bound extracts from Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao grains (Unit: $\text{mg TE} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$)

	川荞 1 号 Chuanqiao 1			九江苦荞 Jiujiang Kuqiao		
	游离态 Free state	结合态 Bound state	总量 Total	游离态 Free state	结合态 Bound state	总量 Total
DPPH	30.14 \pm 1.03	1.26 \pm 0.04	31.40 \pm 1.00	14.47 \pm 0.20	1.54 \pm 0.03	16.00 \pm 0.18
ABTS	11.03 \pm 0.98	1.75 \pm 0.07	12.79 \pm 0.94	4.95 \pm 0.11	1.91 \pm 0.01	6.86 \pm 0.10
FRAP	18.84 \pm 1.26	1.08 \pm 0.02	19.92 \pm 1.26	8.21 \pm 0.06	1.38 \pm 0.01	9.59 \pm 0.08

研究的四川凉山苦荞 ($0.096 \sim 0.308 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$) (李海萍, 2010)、大豆 ($0.14 \sim 0.78 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$) (Wang et al., 2016) 和大米 ($0.38 \sim 1.08 \text{ mg GAE} \cdot \text{g}^{-1} \text{DW}$) (Pang et al., 2018) 中结合酚的含量, 川荞 1 号和九江苦荞具有更高的应用价值, 推测可能是多酚合成相关基因、地区生长环境、所选品种和提取溶剂等因素的差异导致 (Xu & Chang, 2007; Guo et al., 2011; 张敏等, 2018), 这需要进一步深入研究。

通过 HPLC 初步确定苦荞籽粒中的酚类物质主要由黄酮类化合物构成, 其中川荞 1 号中芦丁的含量高达 $17.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 占总黄酮含量的 50%

以上, 显著高于九江苦荞 ($6.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和四川苦荞 ($7.62 \sim 13.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) (Peng et al., 2017)。Li et al. (2010) 和周晓婷 (2017) 报道苦荞中游离酚主要是芦丁和槲皮素, 与本研究结果基本一致。而 Guo et al. (2011) 报道的关于苦荞结合酚主要是芦丁和儿茶素, 与本研究结合态酚类物质主要是芦丁和表儿茶素的结果不一致, 这可能是荞麦生长环境和所选择的荞麦品种等差异导致, 这需要进一步深入研究。

3.2 黑苦荞籽粒的抗氧化活性

前人研究结果表明苦荞籽粒的抗氧化能力与多酚和黄酮含量成正相关 (刘琴等, 2014)。本研

表 4 川荞 1 号和九江苦荞籽粒提取物中酚类、黄酮和抗氧化能力之间的相关性分析
Table 4 Pearson's correlation coefficients (R) among phenolic contents, flavonoid contents and antioxidant activities of extracts of Chuanqiao 1 and Jiujiang Kuqiao grains

	酚类含量 Phenolic content	黄酮含量 Flavonoid content	DPPH	FRAP	ABTS
酚类含量 Phenolic content	1	0.996 **	0.991 **	0.926 **	0.988 **
黄酮含量 Flavonoid content		1	0.998 **	0.940 **	0.974 **
DPPH			1	0.951 **	0.965 **
FRAP				1	0.867 **
ABTS					1

注: ** 表示 $P < 0.01$ 。

Note: ** means $P < 0.01$.

究发现川荞 1 号黑苦荞籽粒提取物的总抗氧化性显著高于九江苦荞的抗氧化性,其中 DPPH 和 ABTS 值高于 Zhou et al.(2015)报道的陕西苦荞的抗氧化性,主要是因为川荞 1 号具有更高的多酚和黄酮含量,且多酚和黄酮含量与抗氧化性之间的相关系数均在 0.92 以上。提取物中游离态物质在 DPPH、ABTS 和 FRAP 的抗氧化能力占总抗氧化能力的 72% 以上,而结合态物质的抗氧化能力较低,说明苦荞籽粒提取物的抗氧化活性主要来源于游离态活性物质。因此,低海拔地区的黑苦荞籽粒富含多酚类化合物和较强的抗氧化活性,是优质苦荞生产和加工的优质原料基地。

参考文献:

ADOM KK, LIU RH, 2002. Antioxidant activity of grains [J]. *J Agric Food Chem*, 50(21): 6182–6187.
 BENZIE IFF, STRAIN JJ, 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “Antioxidant Power”: The FRAP assay [J]. *Anal Biochem*, 239(1): 70–76.
 BRAND-WILLIAMS W, CUVELIER ME, BERSET C, 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 28(1): 25–30.
 DENG H, 2014. Effect of exogenous factors on chalcone synthase gene expression and polyphenol content in Korean pine [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology: 26–31. [邓浩, 2014. 外源因素对红松查尔酮合成酶基因表达和多酚含量的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学: 26–31.]
 GUO XD, MA YJ, PARRY J, et al., 2011. Phenolics content and antioxidant activity of tartary buckwheat from different locations [J]. *Molecules*, 16(12): 9850–9867.
 GUO XD, WU CS, MA YJ, et al., 2012. Comparison of milling

fractions of tartary buckwheat for their phenolics and antioxidant properties [J]. *Food Res Int*, 49(1): 53–59.
 GUO XD, WANG CN, ZHANG J, et al., 2019. Correlation between antioxidant properties and growing condition of tartary buckwheat [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 31(10): 41–46. [国旭丹, 王超楠, 张婧, 等, 2019. 苦荞抗氧化性与生长条件的相关性 [J]. *中国粮油学报*, 31(10): 41–46.]
 HOU JX, 2007. Study on active components of buckwheat and theirs changes during seeding progress [D]. Wuxi: Jiangnan University: 1–2. [侯建霞, 2007. 苦荞麦中活性成分及其在萌发过程中变化的研究 [D]. 无锡: 江南大学: 1–2.]
 JIANG SJ, LIU Q, XIE YX, et al., 2015. Separation of five flavonoids from tartary buckwheat [*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn] grains via off-line two dimensional high-speed counter-current chromatography [J]. *Food Chem*, 186: 153–159.
 JIA ZS, TANG MC, WU JM, 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals [J]. *Food Chem*, 64(4): 555–559.
 JULKUNEN-TIITTO R, 1985. Phenolic constituents in the leaves of northern willows: Methods for the analysis of certain phenolics [J]. *J Agric Food Chem*, 33(2): 213–217.
 KLEPACKA J, GUJSKA E, MICHALAK J, 2011. Phenolic compounds as cultivar-and variety-distinguishing factors in some plant products [J]. *Plant Food Hum Nutr*, 66(1): 64–69.
 LI D, LI XL, DING XL, 2010. Composition and antioxidative properties of the flavonoid-rich fractions from tartary buckwheat grains [J]. *Food Sci Biotechnol*, 19(3): 711–716.
 LI HP, 2010. Antioxidant capacities and exploitation of whole tartary buckwheat grains and leaves [D]. Yangling: Northwest A & F University: 12–25. [李海萍, 2010. 苦荞粉与叶粉的抗氧化功能及其利用研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学: 12–25.]

- LIU RH, 2007. Whole grain phytochemicals and health [J]. *J Cereal Sci*, 46(3): 207-219.
- LIU F, HE CA, WANG LJ, et al., 2018. Effect of milling method on the chemical composition and antioxidant capacity of tartary buckwheat flour [J]. *Int J Food Sci Technol*, 53: 2457-2464.
- LIU Q, ZHANG WN, ZHU YY, et al., 2014. Comparison of the constitutions, distribution, and antioxidant activities of polyphenols from different varieties of tartary buckwheat seed produced from different regions of China [J]. *Sci Agric Sin*, 47(14): 2840-2852. [刘琴, 张薇娜, 朱媛媛, 等, 2014. 不同产地苦荞籽粒中多酚的组成、分布及抗氧化性比较 [J]. *中国农业科学*, 47(14): 2840-2852.]
- PANG YH, AHAMED S, XU YJ, et al., 2018. Bound phenolic compounds and antioxidant properties of whole grain and bran of white, red and black rice [J]. *Food Chem*, 240: 212-221.
- PENG LX, ZOU L, TAN ML, et al., 2017. Free amino acids, fatty acids, and phenolic compounds in tartary buckwheat of different hull colours [J]. *Czech J Food Sci*, 35(3): 208-216.
- PERALES-SÁNCHEZ JXK, REYES-MORENO C, GÓMEZ-FAVELA MA, et al., 2014. Increasing the antioxidant activity, total phenolic and flavonoid contents by optimizing the germination conditions of amaranth seeds [J]. *Plant Foods Hum Nutr*, 69(3): 196-202.
- PE'REZ-JIME'NEZ J, TORRES JL, 2011. Analysis of nonextractable phenolic compounds in foods: The current state of the art [J]. *J Agric Food Chem*, 59(24): 12713-12724.
- RE R, PELLEGRINI N, PROTEGGENTE N, et al., 1999. Antioxidant activity applying an improvement ABTS radical cation decolorization assay [J]. *Free Radical Biol Med*, 26(9): 1231-1237.
- SHAO YF, 2014. Polyphenols in rice (*Oryza sativa* L.): Identification, distribution, genetics and gene expression [D]. Hangzhou: Zhejiang University: 15-29. [邵雅芳, 2014. 稻米酚类化合物的鉴定、分布、遗传与相关基因的表达研究 [D]. 杭州: 浙江大学: 15-29.]
- SUN J, CHU YF, WU X, et al., 2002. Antioxidant and anti-proliferative activities of common fruits [J]. *J Agric Food Chem*, 50(25): 7449-7454.
- WANG YK, ZHANG X, CHEN GL, et al., 2016. Antioxidant property and their free, soluble conjugate and insoluble-bound phenolic contents in selected beans [J]. *J Funct Foods*, 24: 359-372.
- XU BJ, CHANG SKC, 2007. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents [J]. *J Food Sci*, 72(2): S159-S166.
- YAN CZ, YE FY, ZHAO GH, 2015. A review of studies on free and bound polyphenols in foods [J]. *Food Chem*, 36(15): 249-254. [颜才植, 叶发银, 赵国华, 2015. 食品中多酚形态的研究进展 [J]. *食品科学*, 36(15): 249-254.]
- ZHANG M, GU Y, ZHANG YH, et al., 2018. Analysis of relationship between polyphenol content and expression of related genes in tobacco leaves [J]. *Jiangsu Agric Sci*, 46(17): 65-68. [张敏, 顾勇, 张永辉, 等, 2018. 烟叶多酚含量与相关基因表达间的关系分析 [J]. *江苏农业科学*, 46(17): 65-68.]
- ZHOU X, HAO T, ZHOU Y, et al., 2015. Relationships between antioxidant compounds and antioxidant activities of tartary buckwheat during germination [J]. *J Food Sci Technol*, 52(4): 2458-2463.
- ZHOU XT, 2017. Effect of tartary buckwheat extract on amylase and antioxidant property *in vivo* [D]. Wuxi: Jiangnan University: 7-15. [周晓婷, 2017. 苦荞醇溶粗提物对淀粉酶的影响及体内抗氧化性研究 [D]. 无锡: 江南大学: 7-15.]
- ZHU F, 2016. Chemical composition and health effects of tartary buckwheat [J]. *Food Chem*, 203: 231-245.

(责任编辑 何永艳)