

加工方式对传统荞麦制品芦丁含量及功能特性的影响

宫凤秋^{1a}, 张莉^{1b}, 李志西^{1a}, 杜双奎^{1a}, 金杰²

(1 西北农林科技大学 a. 食品科学与工程学院, b. 农学院, 陕西 杨凌 712100; 2 徐州医药高等专科学校, 江苏 徐州 221116)

[摘 要] 为了分析不同加工方式对传统荞麦制品营养成分含量及功能特性的影响。利用高效液相色谱法测定了蒸、煮、焙、油炸和发酵等加工方式所得传统荞麦制品中的芦丁、槲皮素含量,对其制品的抗氧化能力进行了比较。结果表明,荞麦面粉加水调制成面团时,芦丁结构发生了变化,生成了槲皮素;传统荞麦制品中,槲皮素含量远高于芦丁含量;不同加工方式对芦丁和槲皮素含量的影响不同,发酵对荞麦中芦丁、槲皮素的影响最大(苦荞面粉中的芦丁含量为 6 869.1 mg/kg,槲皮素未检出;而苦荞醋中的芦丁含量为 19.8 mg/kg,槲皮素含量为 29.2 mg/kg),油炸次之,煮制对芦丁、槲皮素的影响最小;不同加工方式所得苦荞制品的甲醇提取物均具有一定的抗氧化能力,其中发酵制品的抗氧化能力最强,而油炸制品最弱。此结果提示人们在加工荞麦制品时,应尽量避免采用加热温度较高的焙制和油炸,可多采用煮制加工,以减少对荞麦制品品质的影响,同时应重视苦荞醋的研究与开发。

[关键词] 荞麦;加工方式;芦丁含量;槲皮素含量;抗氧化能力

[中图分类号] TS211.4⁺3

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2007)09-0179-05

Effects of processing methods on rutin content and functional characteristics of traditional buckwheat products

GONG Feng-qiu^{1a}, ZHANG Li^{1b}, LI Zhi-xi^{1a}, DU Shuang-kui^{1a}, JIN Jie²

(1 a. College of Food Science and Engineering, b. College of Agronomy, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;
2 College of Xuzhou Medical and Vocation, Xuzhou, Jiangsu 221116, China)

Abstract : The effects of different processing methods on nutrition content and functional characteristics of traditional buckwheat products were analyzed. The rutin content and quercetin content in buckwheat and traditional buckwheat products were determined by high performance liquid chromatography. The oxidation resisting ability of different traditional products was compared. The results showed that when the buckwheat flour was modulated into dough, rutin would be changed into quercetin; the quercetin content was more than rutin content in traditional buckwheat products; the effects of different processing methods on rutin and quercetin content were different, in which the effect of fermented process on rutin content and quercetin content of product was most serious (Rutin content in buckwheat flour was 6 869.1 mg/kg, and quercetin content was not detected, but rutin content in buckwheat vinegar was 19.8 mg/kg and quercetin content was 29.2 mg/kg), fried process was less serious, and boiled process was the least. All the methanol extracts from different traditional tartary buckwheat products showed some antioxidation ability, the fermented tartary buckwheat product had the strongest antioxidation ability, while the fried products showed

†收稿日期] 2006-07-19

[基金项目] 国家自然科学基金项目(30400282)

[作者简介] 宫凤秋(1981-),女,辽宁抚顺人,在读硕士,主要从事谷物科学与食品加工新技术研究

[通讯作者] 李志西(1958-),男,陕西临潼人,教授,博士生导师,主要从事谷物功能食品与发酵技术研究。

the weakest. The results showed that in order to reduce the effects of processing methods on processing quality of buckwheat products, the boiled methods instead of baked and fried methods should be used during the buckwheat products processing, also the research and development of tartary buckwheat vinegar should be paid more attention.

Key words: buckwheat; processing way; rutin content; quercetin content; oxidation resisting ability

荞麦是一种重要的小宗杂粮作物,栽培历史悠久,分布地域辽阔^[1]。荞麦具有很高的营养价值^[2],素有“五谷之王”的美称^[3-5]。荞麦富含类黄酮物质,具有抗肿瘤、抗突变、预防龋齿等多种药效,其中芦丁、槲皮素是荞麦中最重要的黄酮类物质^[6-9]。在我国,荞麦大多加工制成传统制品,如荞麦饅烙、荞麦馒头、荞麦面条、荞麦碗坨、荞麦保健醋、荞麦锅巴、荞麦酒等。目前,人们对荞麦的营养品质、保健功能研究较多^[1,4-5],但对中国传统荞麦制品中的芦丁、槲皮素含量变化的研究少有报道。

为了正确选用加工方式,以最大限度发挥荞麦制品的功能特性,本研究采用高效液相色谱法测定了传统荞麦制品中的芦丁、槲皮素含量,比较了不同加工方式对传统荞麦制品中芦丁、槲皮素含量的影响,并对传统荞麦制品的抗氧化能力进行了研究,以为荞麦功能食品的开发和荞麦资源的合理利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 苦荞粉 川荞一号苦荞,产于四川凉山昭觉,按当地传统方式加工成苦荞粉。

1.1.2 甜荞粉 市售。

1.1.3 面团 采用手工方法将苦荞面粉与自来水以 5:3 的比例(质量比)揉和,调制成面团。

1.1.4 苦荞液化液 将苦荞面粉与自来水以 1:5.5 比例(质量比)混合,按两段加酶法加入淀粉酶(活力单位为 2 kU/g,每 g 原料用酶 8 U)液化^[10]。

1.1.5 苦荞糖化液 将液化液温度调至 62℃,加入糖化酶(活力单位为 50 kU/g,每 g 原料用酶 200 U),60~62℃ 保温糖化 6 h^[10]。

1.1.6 苦荞酒醪 将糖化液温度降低至 35℃,加入 3 g/kg 耐高温酒精酵母,35℃ 恒温发酵 72 h。

1.1.7 苦荞醋 将苦荞酒醪于 4 000 r/min 离心 10 min,上清液装入自制发酵罐内,采用液态回流发酵工艺使其醋酸化,发酵温度为 36~38℃,产物酸度 35 g/L。

1.2 主要仪器设备

KQ-600DB 型数控超声波仪,昆山市超声仪器有限公司;BUCHI Rotavapor R-200 型旋转蒸发仪,上海申玻仪器有限公司;FD5508 型冷冻干燥机,SIM International Co.;LC-2010A 型高效液相色谱仪,日本岛津;UV-1700 型紫外分光光度计,日本岛津。

1.3 方法

1.3.1 加工方式及工艺流程 以苦荞粉和甜荞粉为原料,采用蒸、煮、烙和油炸加工方式加工成相应制品,加工工艺流程如下:(1)蒸。原辅料处理 按比例混合 面团调制 发酵 分块、搓圆 静置整形 蒸 冷却 荞麦馒头;(2)煮。原料处理 按比例混合 面团调制 压面 水煮 荞麦饅烙;(3)烙。原料处理 按比例混合 面团调制 分块、搓圆 并坯制备 烙 荞麦饼;(4)油炸。原料处理 按比例混合 面团调制 轧面 切片 油炸 沥油 调味 冷却 成品。

1.3.2 样品处理 (1)固态样品。分别以苦荞粉和甜荞粉为原料,采用蒸、煮、烙、油炸等加工方式,制做馒头、饅烙、烙饼、锅巴。然后将荞麦馒头、饅烙、烙饼、锅巴样品进行冷冻干燥处理,再将干燥后的样品粉碎,过孔径 180 μm 筛。然后称取 5 g 样品放入三角瓶中,加入 45 mL 甲醇(分析纯),用数控超声仪在温度 60℃、功率 420 W 的条件下,超声波提取 25 min,提取完毕后于 4 000 r/min 离心 15 min,上清液转移到 100 mL 容量瓶中,重复 2 次,合并上清液并定容至 100 mL,备用。

(2)液态样品。分别量取苦荞液化液、糖化液、酒醪和苦荞醋 100 mL,在旋转蒸发仪中进行旋转蒸发至干,用甲醇将剩余物转移到 100 mL 容量瓶,定容至刻度,将容量瓶置于数控超声波仪器的水浴中,在温度 60℃、功率 420 W 的条件下处理 50 min,之后补充甲醇至刻度,于 4 000 r/min 离心 15 min,取上清液备用。

1.3.3 芦丁和槲皮素含量的色谱分析 (1)标准溶液配制。分别精密称取芦丁和槲皮素标准样品各 20 mg 于 100 mL 容量瓶中,用甲醇(色谱纯)溶解后定容至刻度,得芦丁-槲皮素标准样品溶液。分别精密量取 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5 mL 芦丁-槲皮素标准

样品溶液于 50 mL 容量瓶中,甲醇(色谱纯)定容至刻度。在色谱条件下分别进样测定。

(2) 色谱条件。色谱柱为 Shinnr-Pack VP-ODS C18(150 nm ×4.6 mm,5 μm);流动相为 V(甲醇) V(水) (5 mL/L 乙酸) = 65 35,流速 1.0 mL/ min,检测器波长为 361 nm;柱温 25 ;进样量 10 μL。

(3) 样品测定。色谱分析时,取 1 mL 样品液,用甲醇稀释 10 倍,12 000 r/min 离心 10 min,进样前将离心上清液用孔径为 0.45 μm 的针头式微孔过滤器过滤,进样量为 10 μL。

1.3.4 对 DPPH · 自由基清除活性的测定 (1) DPPH · 自由基溶液的配制。准确称取 8 mg DP-PH · 用无水乙醇溶解并定容于 100 mL 容量瓶中, DPPH · 浓度为 2 ×10⁻⁴ mol/L,避光保存。

(2) 苦荞制品提取物清除 DPPH · 自由基活性的测定。将 2 mL 高纯水与 2 mL DPPH · 溶液加入同一试管中,再分别加入样品的甲醇提取物 20, 40,60,80,100 μL 摇匀,放置 30 min 后以乙醇水溶液(V(乙醇) V(水) = 1 1) 参比测定其吸光度 A_i,同时测定 2 mL DPPH · 溶液与 2 mL 水混合后

的吸光度 A_c 以及定量样品甲醇提取物(20,40,60, 80 和 100 μL) 与 4 mL 乙醇水溶液(V(乙醇) V(水) = 1 1) 混合后的吸光度 A_j。按照下列公式计算清除率,清除率越大抗氧化能力越强。

清除率/ % = [1 - (A_i - A_j) / A_c] ×100 %。

1.3.5 总抗氧化能力测定 按照南京建成生物工程研究所提供的总抗氧化能力检测试剂盒的要求测定。在 37 条件下,每毫升样品液在每分钟时间内使反应体系的吸光值增加 0.01 时,定义为 1 个抗氧化能力单位。总抗氧化能力按下式计算:

总抗氧化能力 = (测定管 OD 值 - 对照管 OD 值) ×反应液用量(mL) ×样品测试前稀释倍数 ÷ 0.01 ÷30 ÷取样量(mL)

2 结果与分析

2.1 苦荞面粉与苦荞面团芦丁、槲皮素含量的色谱分析

苦荞面粉与苦荞面团芦丁、槲皮素含量的色谱分析结果见图 1。

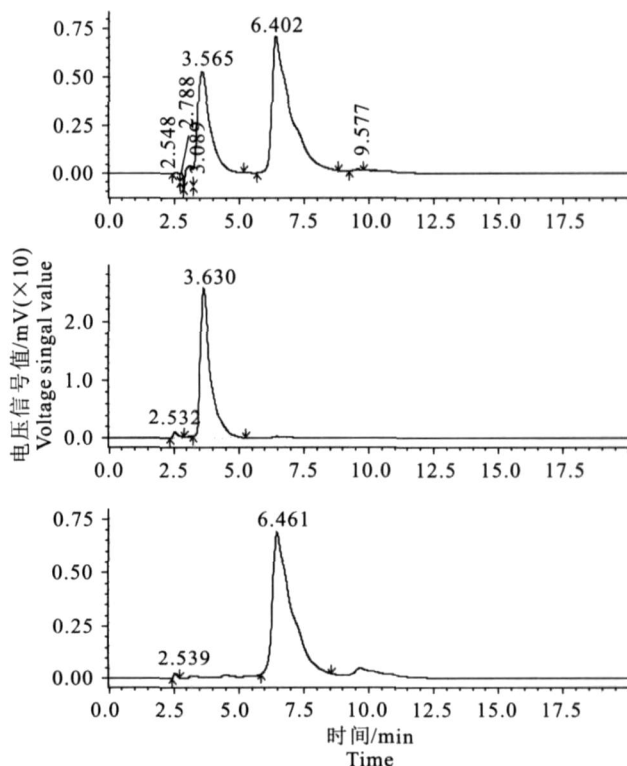


图 1 苦荞面粉、苦荞面团芦丁 - 槲皮素的 HPLC 分析

A. 芦丁 - 槲皮素标准品(峰从左至右依次为芦丁、槲皮素);B. 苦荞面粉;C. 苦荞面团

Fig. 1 HPLC analysis of rutin-quercetin standards , buckwheat flour and dough

A. Rutin-quercetin standards (from left to right are rutin and quercetin) ;B. Buckwheat flour;C. Buckwheat dough

由图 1-A 可知,在给定的色谱条件下,芦丁和槲皮素色谱峰达到了良好的分离。从图 1-B 可以看

出,苦荞面粉中芦丁含量很高,为 6 869.1 mg/kg,而槲皮素含量未检出,说明苦荞面粉中的黄酮主要以芦丁形式存在。从图 1-C 可以看出,苦荞面团中芦丁含量很低,为 236.9 mg/kg,槲皮素含量很高,为 4 436.0 mg/kg,这是因为面团在调制时,苦荞粉中的糖苷酶遇水激活,使大部分芦丁的糖苷键水解而发生了结构变化,由芦丁转化为槲皮素,从而导致芦丁含量迅速下降,槲皮素含量相应上升。

2.2 荞麦加工制品中的芦丁、槲皮素含量分析

从表 1 可以看出,在苦荞和甜荞中,通过蒸、煮、

烙和油炸加工所得的馒头、饅饅、烙饼和锅巴中的芦丁和槲皮素含量均较面团减少,说明蒸、煮、烙和油炸等加工过程均对芦丁、槲皮素含量有一定影响;4 种荞麦制品中,饅饅的芦丁含量最高,说明煮制加工方式对芦丁的影响最小;烙饼和锅巴中槲皮素含量降低最多,说明烙制和油炸加工对槲皮素的影响较大;4 种荞麦制品中的槲皮素含量均远高于芦丁含量,说明荞麦制品中的黄酮类物质主要以槲皮素形式存在。

表 1 荞麦加工制品中的芦丁、槲皮素含量分析

Table 1 Rutin and quercetin content in buckwheat products mg/kg

样 品 Sample	苦 荞 Acrid buckwheat		甜荞 Sweet buckwheat	
	芦丁 Rutin	槲皮素 Quercetin	芦丁 Rutin	槲皮素 Quercetin
面粉 Flour	6 869.1	未检出 Not found	2 495.2	未检出 Not found
面团 Dough	236.9	4 436.0	240.2	1 392.9
馒头 Steamed bread	47.5	3 288.7	75.3	806.4
饅饅 Extruded noodle	111.8	2 353.7	128.3	846.4
烙饼 Cake	78.2	520.7	86.6	297.0
锅巴 Crispy fried food	85.7	369.4	27.6	187.9

注:表中的数据以干基含量计。下表同。

Note: The number is in dry basis. The following table is the same.

2.3 苦荞醋发酵过程中的芦丁、槲皮素含量分析

苦荞醋发酵过程中,各阶段中间产物的芦丁、槲皮素含量测定结果见表 2(为了便于比较,表 2 各中间产物的芦丁、槲皮素含量均已换算成干基(或干基当量)含量)。由表 2 可见,苦荞液化液中的芦丁含量为 105.1 mg/kg,槲皮素含量为 150.4 mg/kg,而苦荞面粉中的芦丁含量为 6 869.1 mg/kg,槲皮素未检出,说明在苦荞醋制备的糖化初始阶段(液化阶段),芦丁大量损失,但也有少部分转化成槲皮素。从表 2 还可以看出,苦荞醋在制备的每一个工段中,芦丁和槲皮素均有损失,可能是因为长时间的发酵过程不适合芦丁、槲皮素的存在,而使其发生分解变化,导致了其含量的减少。

表 2 苦荞醋发酵过程中芦丁、槲皮素含量的变化

Table 2 Rutin and quercetin content in buckwheat vinegar during fermentation process mg/kg

样 品 Sample	芦丁 Rutin	槲皮素 Quercetin
苦荞面粉 Buckwheat flour	6 869.1	未检出 Not found
苦荞液化液 Liquefacient liquid	105.1	150.4
苦荞糖化液 Diastatic liquid	39.9	64.7
苦荞酒醪 Wine with dregs	27.6	40.7
苦荞醋 Vinegar	19.8	29.2

2.4 传统苦荞制品的功能特性

2.4.1 传统苦荞制品对 DPPH·自由基的清除活性 不同加工方式所得苦荞制品的甲醇提取物对

DPPH·自由基的清除活性如图 2 所示。由图 2 可知,所有苦荞制品的甲醇提取物对 DPPH·自由基的清除活性均随着样品加入量的增加而增大,表明其对自由基的清除能力与其加入量有明显的量效关系。在本试验条件下,5 种传统荞麦制品对 DPPH·自由基的清除能力依次为:苦荞醋>苦荞饅饅>苦荞馒头>苦荞烙饼>苦荞锅巴,说明经发酵和煮制加工方式所得苦荞制品对 DPPH·自由基的清除作用较强,而蒸、烙加工方式较弱,油炸加工方式最弱。可能是因为煮制加工所得的苦荞制品中的芦丁等抗氧化成分含量很高而导致其对自由基的清除能力很高;发酵制品中芦丁含量虽然很低,但是在长期的发酵过程中,发酵制品中形成了大量的具有抗氧化性的风味物质,使其对自由基的清除能力也很高。

2.4.2 传统苦荞制品的总抗氧化能力 从图 3 可以看出,不同加工方式所得苦荞制品(馒头、饅饅、烙饼、锅巴和醋)的甲醇提取物均具有一定的抗氧化能力,但不同提取物的总抗氧化能力不同,依次表现为:苦荞醋>苦荞饅饅>苦荞馒头>苦荞烙饼>苦荞锅巴。说明加工方式中,发酵加工的苦荞制品总抗氧化能力最高,而油炸制品的总抗氧化能力最低。这可能是因为发酵制品中含有大量具有抗氧化性的风味物质,从而使其具有较强的总抗氧化能力;油炸过程中温度较高,破坏了制品中的抗氧化成分,从而

使其总抗氧化能力很低。

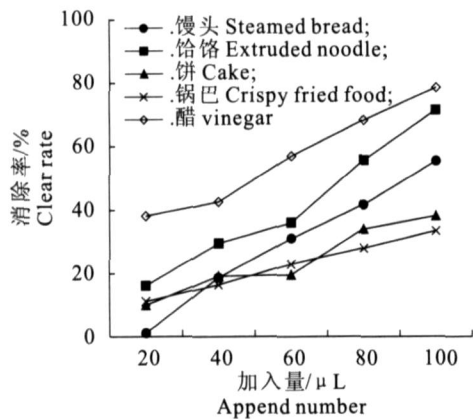


图 2 传统苦荞制品清除 DPPH · 自由基的活性比较
Fig. 2 Scavenging DPPH · of traditional tartary buckwheat products

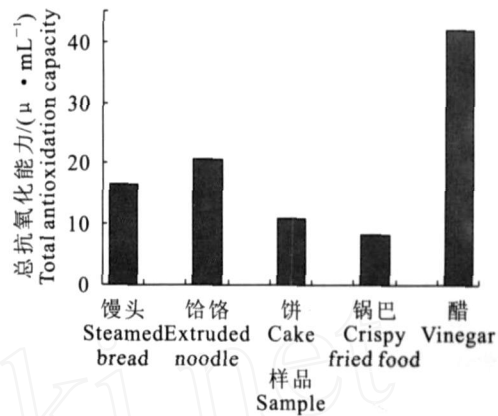


图 3 传统苦荞制品的总抗氧化能力比较
Fig. 3 Total anti-oxidation ability of traditional tartary buckwheat products

3 结论与讨论

由本研究结果可知:(1) 苦荞面粉和甜荞面粉中黄酮的主要存在形式为芦丁,而其传统制品中槲皮素为黄酮的主要存在形式。苦荞面粉中芦丁含量远高于甜荞面粉,当把荞麦面粉调制成面团时,芦丁含量迅速下降,槲皮素含量大大升高。这可能是因为芦丁降解酶的存在,在有水的条件下芦丁中的糖苷键断裂,使芦丁转化为槲皮素,从而导致芦丁含量下降,槲皮素含量升高。

(2) 不同加工方式对芦丁和槲皮素含量的影响不同,发酵方式对荞麦中芦丁、槲皮素的影响最大,油炸次之,而煮制方式对芦丁、槲皮素的影响最小。荞麦饅饅的芦丁含量相对于其他制品较高,可能是因为饅饅采用煮制熟化时的加热时间短,且温度相对较低,对芦丁的影响较小;苦荞醋中芦丁、槲皮素含量均最低,可能是因为长时间的发酵过程不适合芦丁、槲皮素的存在,而使其发生分解变化,导致了其含量的减少。

(3) 不同加工方式所得制品的功能特性差别较大。发酵和煮制加工方式所得荞麦制品对 DPPH · 自由基的清除作用均较强,而蒸、焙加工方式较弱,油炸加工方式最弱;不同加工方式所得苦荞制品甲醇提取物均具有一定的总抗氧化能力,发酵方式加工的苦荞醋总抗氧化能力最高,而油炸制品的总抗氧化能力最低。饅饅中的芦丁含量较高,从而使得其对 DPPH · 自由基的清除活性和总抗氧化能力均很高,而苦荞醋中芦丁和槲皮素含量都较低,但对 DPPH · 的清除活性和总抗氧化能力却最高,原因

可能是苦荞醋中的其他发酵产物具有抗氧化作用。焙制和油炸加工方式所得制品的抗氧化性较低,可能是由于这些加工方式加热熟化的时间长或加热温度过高,破坏了制品中的抗氧化成分,从而导致其具有较低抗氧化性。因此,建议人们在荞麦制品加工时,应尽量避免利用焙制和油炸,而宜多采用煮制加工,以使荞麦制品中功能成分含量处在较高水平。本研究还表明,苦荞醋具有很强的抗氧化性,因此可以将苦荞醋作为一种保健醋进行开发研究。

[参考文献]

[1] 蔡金兰. 略述荞麦生产的现状和开发利用[J]. 云南大学学报, 1991, 6(2): 105-108.
[2] 李志西,杜双奎,于修烛,等. 荞麦粉营养品质与加工特性研究[J]. 西北植物学报, 2003, 23(5): 771-776.
[3] 顾尧臣. 小宗粮食加工: 四[J]. 粮食与饲料工业, 1999(7): 21-24.
[4] 顾尧臣. 小宗粮食加工: 五[J]. 粮食与饲料工业, 1999(8): 19-22, 26.
[5] 鞠洪荣,王君高. 荞麦食品功能性与新产品的开发[J]. 食品科技, 1999(3): 16-17.
[6] 唐宇. 荞麦中总黄酮和芦丁含量的变化[J]. 植物生理学通报, 1989(1): 33-35.
[7] 徐宝才,丁霄霖. 苦荞黄酮的测定方法[J]. 无锡轻工大学学报, 2003, 22(2): 98.
[8] 陈运中. 苦荞麦黄酮含量的测定[J]. 食品科学, 1998, 19(3): 54.
[9] 唐宇,赵钢. 荞麦中黄酮含量的研究[J]. 四川农业大学学报, 2001, 19(4): 352.
[10] 成剑峰. 苦荞麦醋酸发酵保健饮料[J]. 山西食品工业, 2001(3): 17-18.