

## 差热分析法和近红外漫反射光谱法快速鉴别不同栽培品种的苦荞麦

林 兵<sup>1</sup>, 林锦明<sup>1</sup>, 邵美红<sup>2</sup>, 孙加焱<sup>2</sup>, 秦路平<sup>1</sup> (1. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 2. 浙江省建德市种子管理站, 浙江 建德 311600)

**[摘要]** 目的 用差热分析法(DTA)和近红外漫反射光谱(NIRS)法对11种栽培苦荞麦进行快速分析鉴别。方法 应用TG-DTA热重差热联用仪分别对11个栽培品种苦荞麦进行差热图谱扫描与分析。实验条件为差热量程:  $\pm 50 \mu\text{V}$ ; 升温速率:  $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 升温范围:  $35 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 气氛为氮气, 流速:  $50 \text{ ml}/\text{min}$ 。应用Bruker Vector 22/N型傅立叶变换近红外光谱仪对11种栽培苦荞麦进行扫描。实验条件为测定方式: 积分球漫反射; 扫描次数64次; 扫描范围:  $3\ 700 \sim 12\ 000/\text{cm}$ 。结果 结合两种方法能快速鉴别“建德苦荞麦”同其他苦荞麦, 鉴别效果良好。结论 “建德苦荞麦”作为一个新的培育品种, 可以对其营养成分、药理活性进行进一步评价, 为广泛推广提供参考。

**[关键词]** 苦荞麦; 差热分析(DTA); 近红外漫反射光谱(NIRS); 鉴别

**[中图分类号]** O629.13 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1006-0111(2012)03-0194-03

**[DOI]** 10.3969/j.issn.1006-0111.2012.03.010

## Identification of different breeds of *Fagopyrum tataricum* by differential thermal analysis and near infrared reflectance spectroscopy

LIN Bing<sup>1</sup>, LIN Jin-ming<sup>1</sup>, SHAO Mei-hong<sup>2</sup>, SUN Jia-yan<sup>2</sup>, QIN Lu-ping<sup>1</sup> (1. Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433 China; 2. Zhejiang Jiande Seed Control Station, Jiande 311600, China)

**[Abstract]** **Objective** To identify different breeds of *Fagopyrum tataricum* by differential thermal analysis and near infrared reflectance spectroscopy. **Methods** TG/DTA and thermal analysis were both used to scan and analyze the thermal map of 11 breeds of *F. tataricum*. The experiment conditions included DTA range of  $\pm 50 \mu\text{V}$ , a calefactive rate of  $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , an ambience of nitrogen and flow velocity of  $50 \text{ ml}/\text{min}$ . Bruker Vector 22/N-type Fourier transform near infrared spectroscopy was used to scan and analyze of 11 breeds *F. tataricum*. Experiment conditions were: integrating sphere diffuse reflectance as measure methods; scan for 64 times;  $3\ 700 \sim 12\ 000/\text{cm}$  as scan range. **Results** Both methods could identify the Jiande tartary buckwheat from other breeds. **Conclusion** Jiande tartary buckwheat was a new cultivar, nutrient value and pharmacological activity of which should be evaluated for promotion.

**[Key words]** *Fagopyrum tataricum*; differential thermal analysis; near infrared spectroscopy; identification

苦荞麦 *Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn 属蓼科(Polygonaceae)双子叶植物, 俗称苦荞, 又名野荞麦、鞑靼荞。据《本草纲目》记载: 苦荞麦性味苦、平、寒, 有益气力, 续精神, 利耳目, 有降气宽肠健胃的作用。现代临床医学观察表明, 苦荞麦粉及其制品含有丰富的黄酮类物质, 该类物质具有降血糖、降血脂、增强人体免疫力的作用, 对糖尿病、高血压、高血脂、冠心病、中风等病人都有辅助治疗作用<sup>[1~3]</sup>。苦荞麦集七大营养素于一身, 被誉为“五谷之王”、“三降食品(降血压, 降血糖, 降血脂)”, 含有丰富的蛋白质、氨基酸、维生素、微量元素以及膳食纤维等

营养物质, 是国际粮农组织公认的优秀粮药兼用粮种<sup>[4,5]</sup>。

目前苦荞麦栽培品种非常多, 新的栽培品种不断被培育出来, 但不同苦荞麦间有不同的适应性, 需因地制宜。为实现苦荞麦的高产, 笔者经提纯复壮培育了“建德苦荞麦”, 其不但抗逆性强, 抗伏能力强, 而且丰产性能好。为了证明“建德苦荞麦”是笔者培育的新品种, 保护知识产权, 本研究收集了市面上广泛用于种植的共11个苦荞麦栽培品种, 并对它们进行分析鉴定。11个苦荞麦栽培品种分别为: “建德苦荞麦”、红花荞、黑苦荞麦、川荞1号、川荞2号、西荞2号、西荞3号、定边苦荞麦、西农9909、西农9920、西农9940, 其中“建德苦荞麦”, 红花荞为浙江省建德地区培育品种, 其他苦荞麦种源来自陕西和四川(详见表1)。

**[基金项目]** 浙江省种子基金项目(浙农计2009168号)。

**[作者简介]** 林 兵(1986-), 男, 硕士研究生。Tel: (021)81871305, E-mail: CB\_smmu@99.com。

**[通讯作者]** 秦路平。Tel: (021)81871300, E-mail: lpqin@smmu.edu.cn。

表 1 11 个栽培品种苦荞麦燃烧热焓

序号	品种名称	种源地	燃烧热焓(J/g)
1	西农 9909	陕西	316
2	西农 9920	陕西	635
3	西农 9940	陕西	910
4	定边苦荞麦	陕西	762
5	黑苦荞麦	四川	334
6	川荞 1 号	四川	777
7	川荞 2 号	四川	498
8	西荞 2 号	四川	550
9	西荞 3 号	四川	457
10	建德苦荞麦	浙江	943
11	红花荞	浙江	162

差热分析法(differential thermal analysis, DTA)和近红外漫反射光谱技术(NIRS)两种方法具有无需破坏样品、制样,可直接测定固体样品,操作简便、快速的优点<sup>[6,7]</sup>。在中药学领域,已被用于生药鉴别、指纹图谱、含量测定、品质分析等方面,展示出广阔的应用前景<sup>[8,9]</sup>。为实现不同栽培品种苦荞麦的快速鉴别,笔者结合差热分析(DTA)和近红外漫反射光谱(NIRS)两种方法对“建德苦荞麦”等 11 个栽培品种的苦荞麦进行了分析鉴定。

## 1 仪器与材料

**1.1 仪器** TG/DTA 热重差热联用仪(Diamond 日本精工)。Bruker Vector 22/N 型傅立叶变换近红外光谱仪(德国 Bruker 公司),内置镀金的漫反射积分球, JM1200 天平(余姚纪铭称重校验设备有限公司)。

**1.2 材料** 11 个栽培品种的苦荞麦种子均由浙江省建德市种子管理站提供,分别为:“建德苦荞麦”、黑苦荞麦、川荞 1 号、川荞 2 号、西荞 2 号、西荞 3 号、定边苦荞麦、西农 9909、西农 9920、西农 9940、红花荞。上述样品均由第二军医大学药学院生药学教研室秦路平教授鉴定,将样品分别粉碎后置于烘箱中,经 50 ℃ 烘干后过 150 目筛,供测试用。

## 2 方法

**2.1 差热分析** 差热量程: ± 50 μV; 升温速率: 15 ℃/min; 升温范围: 35 ~ 500 ℃; 气氛为氮气, 流速: 50 ml/min; 参比物为三氧化二铝。取样品约 7 mg, 精密称定, 置三氧化二铝坩埚中, 按实验条件程序升温, 分别对上述 11 个样品进行热图谱扫描, 每个样品重复 2 次。

**2.2 近红外漫反射** 测定方式: 积分球漫反射; 扫描次数 64 次; 扫描范围: 3 700 ~ 12 000 /cm; 取样品约 2 g, 精密称定, 置测量杯中, 以金箔为参比, 按实验条件进行扫描, 每个样品重复 3 次, 求平均光谱。

## 3 结果

**3.1 近红外漫反射分析结果** 图 1 中曲线为 11 个不同栽培品种苦荞麦的热图谱, 从图中可以看出, 它们均有 1 个吸热峰(80 ℃)及 1 个放热峰(370 ℃), 具有相同的峰形及图谱特征, 此特征可作为不同栽培品种苦荞麦共同的热谱指纹。其中不同峰的大小、位置有差异, 这是由于不同栽培品种苦荞麦中所含某种成分的含量高低不同所致。

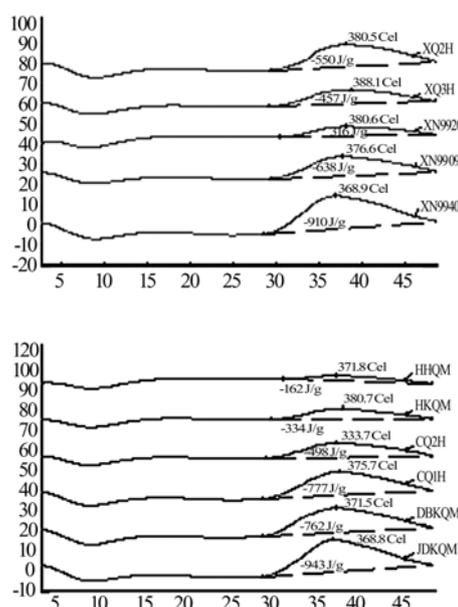


图 1 11 个栽培品种苦荞麦的 DTA 图谱

XQ2H-西荞 2 号; XQ3H-西荞 3 号; XN9909-西农 9909;  
XN9920-西农 9920; XN9940-西农 9940; HHQM-红花荞;  
HKQM-黑苦荞麦; CQ2H-川荞 2 号; CQ1H-川荞 1 号;  
DBKQM-定边苦荞麦; JDKQM-建德苦荞麦

11 个样品 DTA 曲线中放热峰的燃烧热焓的测定数据见表 1。从表 1 中得知: ①“建德苦荞麦”因其放热峰明显、燃烧热焓值与其它样品大很多, 据此, 可很容易与其余不同品种苦荞麦进行鉴别。②不同栽培品种苦荞麦的燃烧热焓不同, 其中燃烧热焓最大的是“建德苦荞麦”为 943 J/g, 燃烧热焓最小的是红花荞为 162 J/g。根据该燃烧热焓的大小可予以区别。

**3.2 差热分析结果** 图 2 是 11 个栽培品种苦荞麦种子的近红外漫反射图谱。苦荞麦种子的主要化学成分为黄酮类、氨基酸类、水分、脂肪和糖类等物质<sup>[10]</sup>。苦荞麦种子中化学成分较多, 成分复杂。但不同品种苦荞麦间的化学成分相近, 其近红外原谱特征不能直接区分。因此笔者对样品原谱的数据进行相应的预处理。

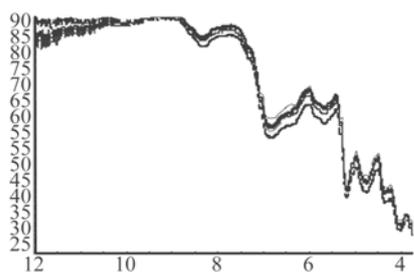


图2 11个栽培品种苦荞麦的近红外漫反射光谱图

笔者选取光谱信息丰富,强度相对较大的4 000~9 000 /cm 谱段,用一阶导数+矢量归一化对数据进行预处理,然后进行聚类,得树形聚类图,见图3。从图可以看出聚类结果比较理想。

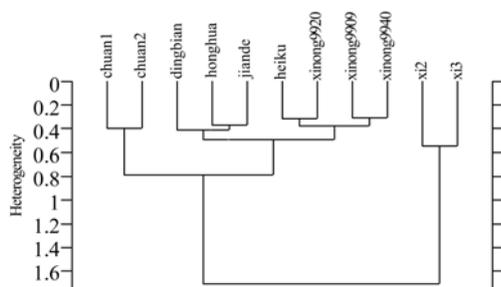


图3 11个栽培品种苦荞麦样品的NIRDRS图谱聚类图

XQ2H-西荞2号;XQ3H-西荞3号;XN9909-西农9909;  
XN9920-西农9920;XN9940-西农9940;HHQM-红花荞;  
HKQM-黑苦荞麦;CQ2H-川荞2号;CQ1H-川荞1号;  
DBKQM-定边苦荞麦;JDKQM-建德苦荞麦

由聚类结果可知,11种栽培苦荞麦可聚为两个大类,其中西荞2号和西荞3号聚为一大类,其次川荞1号和川荞2号同其他苦荞麦聚为一大类。聚类分析中差异最小的几组为:“建德苦荞麦”和红花荞、黑苦荞麦和西农9920、西农9909和西农9940。仅根据近红外漫反射图谱聚类分析并不能完全区分聚在一起的两种苦荞麦,但结合差热分析数据则可以将二者区分开来,其中“建德苦荞麦”和红花荞聚为一类差异很小,但它们的燃烧热焓分别为943和162 J/g,二者可以区别。西农9909和西农9940的燃烧热焓分别为316和910 J/g,黑苦荞麦和西农9920的燃烧热焓分别为334和635J/g,川荞1号和川荞2号的燃烧热焓分别为777和498 J/g,西荞2号和西荞3号的燃烧热焓分别为550和457 J/g。结合差热分析数据和近红外漫反射图谱聚类可以将11种栽培苦荞快速进行鉴别。

#### 4 讨论

苦荞麦在我国大部分地区都有种植,由于其药

食同源的特性,苦荞麦保健食品不断被人们所重视,目前市场上开发的苦荞麦产品包括:食品、饮料、保健品、化妆品多个领域<sup>[11~15]</sup>。苦荞麦是浙江省建德地区重要的经济作物之一,其中“建德苦荞麦”是由当地选育出的一个新品种,其植株高大,叶片宽大,叶色淡绿色,结籽率较高,花期早,抗倒伏,产量高。由差热分析结果数据可知,“建德苦荞麦”具有最高的热燃烧焓(943 J/g),比最低的红花荞(162 J/g)高出781 J/g,意味着在同等质量的情况下,“建德苦荞麦”能提供最多的能量,具有更大的开发潜力。同时“建德苦荞麦”作为一个新品种,笔者还应该对其各种营养成分、药理活性成分等进行综合评价,为进一步推广提供参考,以创造更大的经济价值。

#### 【参考文献】

- [1] 胡一冰,杨敬东,邹亮,等.苦荞麦药理研究及临床应用概况[J].成都大学学报(自然科学版),2006,25(4):271.
- [2] 田秀红,任涛.苦荞麦的营养保健作用与开发利用[J].中国食物与营养,2007,(10):44.
- [3] 田秀红,刘鑫峰,闫峰,等.苦荞麦的药理作用与食疗[J].农产品加工·学刊,2008,(8):31.
- [4] 朱瑞,高南南,陈建民.苦荞麦的化学成分和药理作用[J].中国野生植物资源,2003,(4):7.
- [5] 刘三才,李为善,刘方,等.苦荞麦种质资源总黄酮和蛋白质含量的测定与评价[J].植物遗传资源学报,2007,8(3):317.
- [6] 程存归,刘幸海.差热分析法鉴定贝母类中药材的研究[J].中草药,2004,35(2):210.
- [7] Ghosh S, Rodgers J. Handbook of near-infrared analysis, practical spectroscopy Series [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1992: 495.
- [8] 龚海燕,白雁,宋瑞丽,等.近红外光谱结合聚类分析鉴别铁棍山药和白玉山药[J].中国医院药学杂志,2010,30(9):735.
- [9] 张延莹,张金巍,刘岩.近红外光谱技术鉴别三七及其伪品[J].中药材,2010,3:364.
- [10] 林兵,胡长玲,黄芳,等.苦荞麦的化学成分和药理活性研究进展[J].现代药物与临床,2011,26(1):29.
- [11] 韩丹,王晓丹,陈霞,等.苦荞麦制麦芽及其啤酒发酵工艺研究[J].食品与机械,2010(1):125.
- [12] 花旭斌,李正涛,张忠,等.苦荞麦叶片制茶工艺的探讨[J].西昌学院学报:社会科学版,2004(4):126.
- [13] 张怀珠,王立军,彭涛.无糖苦荞苏打饼干的工艺研究[J].食品工业,2010,(1):77.
- [14] Kim SL, Kim SK, Park CH. Introduction and nutritional evaluation of buckwheat sprouts as a new vegetable [J]. Food Res Int, 2004,37(4):319.
- [15] 龚丽,胡光华,毛新,等.膨化苦荞麦茶泡茶特性研究[J].食品科技,2011,36(5):117.

[收稿日期]2011-02-28

[修回日期]2011-12-28