

食品与饲料用化学品

产地对苦荞活性成分、抗氧化能力和降糖活性的影响

丁淼¹, 成圆¹, 李爽², 樊梓鸾^{1*}, 王思宇¹

(1. 东北林业大学 生命学院 黑龙江省森林食品资源利用重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 东北农业大学 食品学院 黑龙江省乳品科学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要: 为评价产地对苦荞活性成分、抗氧化能力和降糖活性的影响, 测定了 7 个不同产区苦荞的活性成分(总多酚、总黄酮和 D-手性肌醇)、抗氧化能力〔1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)自由基、2,2'-联氮-双(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐(ABTS)自由基清除率〕和降糖活性(对 α -葡萄糖苷酶和 α -淀粉酶的抑制率)。通过主成分分析法和聚类分析法进行了多因素统计分析。结果表明, 不同产区的苦荞活性成分、抗氧化能力和降糖活性具有显著差异。华北地区的一种苦荞(编号 DT)总多酚和 D-手性肌醇含量最高, 分别为 37.24 和 3.97 mg/g; 总多糖含量最低, 为 14.42 mg/g; 对 DPPH 和 ABTS 自由基清除能力最强, 半数清除质量浓度(IC₅₀)为 0.630 和 0.119 g/L; 对 α -葡萄糖苷酶和 α -淀粉酶的 IC₅₀ 为 1.228 和 1.327 g/L。华中地区的一种苦荞(编号 SQ)总黄酮含量最高, 为 15.47 mg/g。西南地区的一种苦荞(编号 QJ)总多糖含量最高, 为 24.98 mg/g。发挥抗氧化能力和降糖活性的活性成分为总多酚、总黄酮和 D-手性肌醇。

关键词: 苦荞; 抗氧化能力; 降糖活性; 主成分分析; 聚类分析; 食用化学品

中图分类号: TS201.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)11-2513-09



Effect of origin on active ingredients, antioxidant capacity and hypoglycemic activity of tartary buckwheat

DING Miao¹, CHENG Yuan¹, LI Shuang², FAN Ziluan^{1*}, WANG Siyu¹

(1. College of Life, Northeast Forestry University, Key Laboratory of Forest Food Resource Utilization of Heilongjiang Province, Harbin 150040, Heilongjiang, China; 2. School of Food, Northeast Agricultural University, Key Laboratory of Dairy Science, Ministry of Education of Heilongjiang Province, Harbin 150030, Heilongjiang, China)

Abstract: To evaluate the effect of produce origin on tartary buckwheat's active ingredients, antioxidant capacity, and hypoglycemic activity, the active components (total polyphenols, total flavonoids and D-chiral inositol), antioxidant capacity [1,1-diphenyl-2-trinitrophenylhydrazine (DPPH) free radicals, 2,2'-diazo-bis(3-ethyl-benzothiazol-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS) free radical scavenging rates] and hypoglycemic activity (α -glucosidase and α -glucosidase) of tartary buckwheat from 7 different producing areas were measured and analyzed, with multivariate statistical analysis conducted by principal component analysis and cluster analysis. The results showed that significant differences were found in the active ingredients, antioxidant capacity, and hypoglycemic activity of tartary buckwheat from different production areas. Tartary buckwheat (Number DT) in North China exhibited the highest total polyphenols and D-chiral inositol content of 37.24 and 3.97 mg/g, respectively, the lowest total polysaccharides content of 14.42 mg/g, the strongest scavenging ability against DPPH and ABTS free radicals, with corresponding half scavenging mass concentration (IC₅₀) of 0.630 and 0.119 g/L, as well as α -glucosidase and α -amylase IC₅₀ of 1.228 and 1.327 g/L. A kind of tartary buckwheat (Number SQ) in central China showed the highest total flavonoids

收稿日期: 2023-11-28; 定用日期: 2024-01-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231020

基金项目: 国家自然科学基金项目(31170510); 中国博士后科学基金项目(2016M600239); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572019BA09); 黑龙江省高等教育教学改革项目(SJGY20200018); 黑龙江省自然科学基金联合引导项目(LH2020C035)

作者简介: 丁淼(1998—), 女, 硕士生, E-mail: 18724457573@163.com. 联系人: 樊梓鸾(1981—), 副教授, E-mail: fzl_1122@163.com.

content of 15.47 mg/g, while a buckwheat (Number QJ) in Southwest China displayed the highest content of total polysaccharides (24.98 mg/g). The active ingredients with antioxidant capacity and hypoglycemic activity were total polyphenols, total flavonoids and D-chiral inositol.

Key words: tartary buckwheat; antioxidant capacity; hypoglycemic activity; principal component analysis; cluster analysis; food chemicals

苦荞是唯一含有碳水化合物(糖)、蛋白质、脂肪、矿物质、膳食纤维、维生素和水 7 种营养素的作物, 属蓼科荞麦属 [*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn.]。苦荞有两种形式, 即普通苦荞 (*F. esculentum* Moench) 和黑苦荞 (*F. tataricum* Geert)。普通苦荞在亚洲和欧洲的低海拔地区生长, 黑苦荞大多在高海拔的贫瘠、非生产性土地上生长^[1]。黑苦荞的产量低于普通苦荞, 但活性成分含量高比普通苦荞 100 倍^[2], 苦荞具有多种功用, 例如: 苦荞可替代面粉生产饼干或制造药物; 在 II 型糖尿病 (T2DM) 小鼠模型中, 苦荞可减少乙醇对大鼠肝脏的伤害, 起到保护肝脏作用^[3-4]。因此, 苦荞引起了研究人员的广泛关注。

自 1980 年以来, 世界糖尿病患者人数相较以前增加了 4 倍, 达到 4.22 亿。据世界卫生组织 (WHO) 预测, 到 2030 年, 糖尿病将成为第七大人体死亡原因。糖尿病是一种复杂的疾病, 因胰岛素分泌不足和胰岛素抵抗引起, 也可能与脂肪疾病、心血管疾病、视网膜病变和其他病理导致的血糖水平升高有关。糖尿病已经影响了中国数百万人, 预防和控制糖尿病及其并发症越来越重要。在不同的研究应用中, 植物源性酚类物质具有降血糖功能^[5]。苦荞是一种功能性谷物, 可有效改变 T2DM 患者的葡萄糖和脂肪代谢。据报道, 苦荞和富含苦荞的产品均具有降低胆固醇、降血糖、抗癌、抗炎等功能^[6]。WU 等^[7]研究表明, 苦荞乙醇提取物在小鼠体内消化后, 血糖有所降低。原材料生产区域不同可能显示不同的结果, 如栽培面积、同一植物不同部位和环境条件都会影响苦荞活性成分含量和功能活性。已有研究证明, 辐射、温度和湿度等不同环境因素会影响小麦、草莓和白杨素的抗氧化能力^[8-9]。同时, 种植区域、环境因素和生长季节对苦荞多酚、黄酮和多糖含量影响较大。仇菊等^[10]分析了不同国家的 50 粒苦荞种子和芽, 发现苦荞含有高水平的芦丁和槲皮素, 且具有良好的抗氧化能力, 但活性成分含量和抗氧化能力因种植区域不同而有差异。牛新奎等^[11]研究发现, 海拔变化对苦荞降糖活性有重要影响。目前, 许多研究人员将苦荞与其他谷物进行了比较, 而很少对不同生产区域、海拔高度的苦荞进行比较。

本文拟选取东北地区、华东地区、华北地区、华中地区和西南地区的 7 个苦荞样品。比较不同产区苦荞的活性成分含量和功能活性差异。在测定苦荞活性成分、抗氧化及降糖活性的基础上, 采用主成分分析 (PCA) 和聚类分析 (CA) 进行多因素统计分析, 以期苦荞资源的开发利用提供理论支持, 促进中国苦荞产业的发展。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

实验所用的 7 个苦荞样品经东北林业大学植物资源重点实验室鉴定均属蓼科荞麦属 [*Fagopyrum tataricum* (L.) Gaertn.], 产区分别为东北地区 (编号 HEB、CY)、华东地区 (编号 JN)、华北地区 (编号 DT、JZ)、华中地区 (编号 SQ)、西南地区 (编号 QJ); 没食子酸标准品 (质量分数 $\geq 99\%$)、福林酚 (体积分数 $\geq 99\%$)、芦丁标准品 (质量分数 $\geq 99\%$)、苯酚、葡萄糖标准品 (质量分数 $\geq 99\%$)、D-手性肌醇标准品 (纯度 $\geq 98\%$, DCI)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH)、2,2'-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐 (ABTS)、 α -葡萄糖苷酶 (2800 U/mL)、 α -淀粉酶 (1 U/mL)、对硝基苯基- α -D-吡喃葡萄糖苷 (PNPG)、可溶性淀粉、水溶性 V_E (Trolox, 质量分数 $\geq 97\%$)、阿卡波糖 (Acarbose)、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、高碘酸钠、过硫酸钾、亚硝酸钠, AR, 上海源叶生物科技有限公司; 无水乙醇、浓硫酸 (质量分数 98%)、碳酸钠、硝酸铝、碘、碘化钾、氢氧化钠、盐酸、无水乙酸钠, AR, 天津市永大化学试剂有限公司; 去离子水、蒸馏水, 自制。

BioTek Epoch2 型酶标仪, 美国 BioTek 公司; FW-100 型高速万能粉碎机, 北京市永光明医疗仪器有限公司; UV-5500PC 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 上海元析仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 苦荞粉的制备

称取一定量的苦荞, 清洗并将其晾干, 随后置于烘箱 (37 °C) 中烘干至恒重, 磨粉并过筛 (40 目), 即得实验用苦荞粉。真空密封后置于冰箱 (4 °C)

中备用。

1.2.2 基本营养素的测定

蛋白质、脂肪、灰分和水分的百分含量参照 GB/T 5009.5—2016、GB/T 5009.6—2016、GB/T 5009.4—2016 和 GB/T 5009.3—2016 进行测定, 最后, 总百分含量 (100%) 减去蛋白质、脂肪、灰分和水分的百分含量即为碳水化合物的百分含量。

1.2.3 苦荞提取液的制备

将 50 g 苦荞粉与 500 mL 体积分数为 60% 的乙醇水溶液混合, 40 °C 下超声 (300 W) 处理 30 min, 以 3000 r/min 离心 15 min。分离留取上清液, 抽滤, 重复提取 2 次, 即得苦荞提取液, -20 °C 储存直至分析^[12]。

1.3 活性成分的测定

1.3.1 总多酚含量的测定

根据 Folin-Ciocalteu 法^[13]测定总多酚含量。取 1 mL 不同质量浓度 (0.010、0.002、0.003、0.004、0.005 g/L) 没食子酸工作液分别与 5 mL 体积分数 10% 福林酚水溶液混匀, 然后分别加入 4 mL 质量分数 7.5% Na₂CO₃ 水溶液, 反应 60 min, 加蒸馏水补至 10 mL, 用 UV-Vis 于 765 nm 波长下测定溶液吸光度, 横坐标为质量浓度 (g/L), 纵坐标为吸光度, 根据吸光度 (y)-质量浓度 (x, g/L) 标准曲线拟合方程 $y=0.0097x+0.0732$ ($R^2=0.9990$), 计算测定溶液中总多酚含量 (mg/g)。

1.3.2 总黄酮含量的测定

根据硝酸铝比色法^[14]测定总黄酮含量。分别移取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 芦丁储备液 (质量浓度为 0.2 g/L), 各加入 2 mL 体积分数 70% 乙醇水溶液、0.7 mL 质量分数 5% NaNO₂ 水溶液混匀, 充分反应后, 再分别加入 0.7 mL 质量分数 10% Al(NO₃)₃ 水溶液、5 mL 质量分数 4% NaOH 水溶液, 最后用体积分数 60% 乙醇水溶液补至 10 mL, 用 UV-Vis 在 503 nm 波长下测定溶液吸光度, 根据吸光度 (y)-质量浓度 (x, g/L) 标准曲线拟合方程 $y=7.3786x+0.0577$ ($R^2=0.9983$), 计算测定溶液中总黄酮含量 (mg/g)。

1.3.3 总多糖含量的测定

采用苯酚-硫酸法^[15]测定总多糖含量。取 0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 mL 葡萄糖标准工作液 (质量浓度为 0.1 g/L), 分别置于试管中, 各加去离子水补至 2 mL, 再加入 1.0 mL 体积分数 5% 苯酚水溶液摇匀。分别迅速滴加 5.0 mL 质量分数 98% H₂SO₄ 摇匀。静置 5 min, 沸水浴 25 min 取出, 冷却至室温, 用 UV-Vis 于 490 nm 波长下测定溶液吸光度, 根据吸光度 (y)-质量浓度 (x, g/L) 标准曲线拟合方程 $y=15.3110x+0.0764$ ($R^2=0.9984$), 计算测定

溶液中总多糖含量 (mg/g)。

1.3.4 DCI 含量的测定

DCI 含量采用高碘酸钠氧化法^[16]测定。取 2 mL 不同质量浓度 DCI 水溶液 (0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 g/L), 分别加入 4 mL pH=4.5 的醋酸钠缓冲液和 1.2 mL 浓度为 0.1 mmol/L 高碘酸钠水溶液, 用 UV-Vis 于 260 nm 波长下测定溶液吸光度。根据吸光度 (y)-质量浓度 (x, g/L) 标准曲线拟合方程 $y=7.4557x+0.0159$ ($R^2=0.9979$), 计算测定溶液中 DCI 含量 (mg/g)。

1.4 抗氧化能力的测定

1.4.1 DPPH 自由基清除率的测定

DPPH 工作液的配制: 称取 6.00 mg DPPH 干粉, 用体积分数 95% 乙醇水溶液定容至 100 mL, 充分混合, 得到 1×10^4 mol/L DPPH 工作液, 在 96 孔板中依次加入样品组: 80 μL 梯度质量浓度 (0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 g/L) 样液分别与 120 μL 浓度 1×10^4 mol/L DPPH 工作液混匀; 对照组: 80 μL 梯度质量浓度 (0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 g/L) 样液分别与 120 μL 体积分数 95% 乙醇水溶液混匀; 空白组: 80 μL 体积分数 95% 乙醇水溶液与 120 μL 浓度 1×10^4 mol/L DPPH 工作液混匀。各组避光 30 min, 以水溶性 V_E (Torlox) 为阳性对照^[17], 用 UV-Vis 在 517 nm 波长下测定溶液吸光度, 按式 (1) 计算 DPPH 自由基的清除率:

$$\text{DPPH 自由基清除率} / \% = \left(1 - \frac{A_i - A_j}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中: A_i 为样品组的吸光度; A_j 为对照组的吸光度, A_0 为空白组的吸光度。

1.4.2 ABTS 自由基清除率的测定

ABTS 工作液的配制: 将 0.384 g ABTS 干粉溶解于去离子水中并用去离子水, 定容至 100 mL, 得到 ABTS 水溶液; 称取 0.134 g 过硫酸钾溶解于去离子水中, 定容至 100 mL, 得到过硫酸钾水溶液。以 $V(\text{ABTS 水溶液}) : V(\text{过硫酸钾水溶液}) = 1 : 1$ 混合, 避光 12 h, 即得 ABTS 工作液。使用前用浓度 0.1 mol/L pH=7.4 的 PBS 缓冲溶液稀释 20 倍。在 96 孔板中依次加入样品组: 40 μL 梯度质量浓度 (0.05、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40 g/L) 样液分别与 160 μL ABTS 工作液混匀; 对照组: 40 μL 梯度质量浓度 (0.05、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40 g/L) 样液分别与 160 μL 浓度 0.1 mol/L pH=7.4 PBS 缓冲液混匀; 空白组: 40 μL 去离子水与 160 μL ABTS 工作液混匀。各组避光 6 min, 以水溶性 V_E (Torlox) 为阳性对照^[17], 用 UV-Vis 在 734 nm 波

长下测定吸光度,按式(2)计算 ABTS 自由基的清除率:

$$\text{ABTS}^+\text{自由基清除率}/\% = \left(1 - \frac{B_i - B_j}{B_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

式中: B_i 为样品组的吸光度; B_j 为对照组的吸光度; B_0 为空白组的吸光度。

1.5 降糖活性的测定

1.5.1 α -葡萄糖苷酶抑制率的测定

将 40 μL 质量浓度 2 g/L PNPG 溶液、40 μL 梯度质量浓度 (0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、2.8、3.2、3.6、4.0 g/L) 样液、50 μL 浓度 0.1 mol/L pH=6.8 PBS 缓冲液在 96 孔板中混合并于 37 $^\circ\text{C}$ 下孵育 10 min, 加入 10 μL 2800 U/mL α -葡萄糖苷酶水溶液于 37 $^\circ\text{C}$ 孵育 20 min, 随后加入 100 μL 浓度 0.2 mol/L Na_2CO_3 水溶液终止反应, 用 UV-Vis 在 405 nm 波长下测定溶液吸光度, 以 Acarbose 为阳性对照^[18]。按式(3)计算 α -葡萄糖苷酶的抑制率:

$$\alpha\text{-葡萄糖苷酶的抑制率}/\% = \left(1 - \frac{A_c - A_t}{A_b}\right) \times 100 \quad (3)$$

式中: A_c 为仅含酶的溶剂吸光度; A_t 为含酶的测试样品吸光度; A_b 为不含酶的测试样品吸光度。

1.5.2 α -淀粉酶抑制率的测定

将 20 μL 质量分数为 1% 的可溶性淀粉水溶液、20 μL 梯度质量浓度 (0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4、2.8、3.2、3.6、4.0 g/L) 样液、20 μL 1 U/mL α -淀粉酶溶液在 96 孔板中混合并于 37 $^\circ\text{C}$ 下孵育 10 min, 加入 80 μL 浓度 0.4 mol/L 盐酸终止反应, 加入 100 μL I_2 溶液 (5 mmol/L I_2 溶于 5 mmol/L KI 溶液中配制), 用 UV-Vis 在 600 nm 波长下测定溶液吸光度, 以 Acarbose 为阳性对照^[18]。按式(4)计算 α -淀粉酶的抑制率:

$$\alpha\text{-淀粉酶抑制率}/\% = \left(1 - \frac{B_c - B_t}{B_b}\right) \times 100 \quad (4)$$

式中: B_c 为仅含酶的溶剂吸光度; B_t 为含酶的测试

样品吸光度; B_b 为不含酶的测试样品吸光度。

1.6 统计分析

每个实验重复 3 次, 结果以平均值 \pm 标准差表示, 使用 SPSS 22.0 对数据进行主成分分析、聚类分析、ANOVA 及 Duncan's 多重比较分析, 采用 Qrigin 2023 作图。

2 结果与讨论

2.1 基本营养素分析

表 1 为不同产区苦荞基本营养素数据。

从表 1 可知, SQ 水分质量分数最高, 为 11.34% \pm 0.36%, 是 HEB 的 1.33 倍, 灰分质量分数最高, 为 2.94% \pm 0.24%; JZ 灰分质量分数最低, 为 2.43% \pm 0.20%, 而蛋白质质量分数最高, 为 12.74% \pm 0.06%; JN 蛋白质质量分数最低 (7.76% \pm 0.18%)。JZ 脂肪质量分数最高 (3.60% \pm 0.15%); JN 脂肪质量分数最低 (1.27% \pm 0.21%), 说明生产区域对苦荞营养素质量分数具有一定影响。

苦荞是蛋白质、脂肪和活性物质的可靠来源。在碾磨过程中, 脂肪、蛋白质、灰分和水分的分数可能会发生变化^[19]。在以前的研究中, 发现苦荞的蛋白质质量分数为 8.5%~18.9%。本文中, 蛋白质、脂肪和灰分的实验结果与 LIU 等^[20]的结果一致。然而, 水分质量分数低于 SAHID 等^[21]的研究结果。以前的研究认为, 苦荞的营养素质量分数取决于苦荞在生长过程中各种生态因素, 如物种、杀虫剂和施肥等; 此外, 还因生产地区而异^[22]。苦荞蛋白质可用作评估营养价值的指标, 并具有可降血糖、降血脂和降胆固醇的功效。从基本营养素的角度来看, JZ 蛋白质和脂肪质量分数高, 可作为蛋白质和不饱和脂肪酸的健康食品补充剂。

2.2 活性成分含量分析

图 1 为不同产区苦荞的活性成分含量测定结果。

表 1 不同产区苦荞基本营养素的质量分数

Table 1 Basic nutrient mass fraction of tartary buckwheat in different producing areas

营养素	质量分数/%						
	HEB	ZY	JN	DT	JZ	SQ	QJ
蛋白质	11.57 \pm 0.25 ^b	9.56 \pm 0.13 ^d	7.76 \pm 0.18 ^f	9.10 \pm 0.20 ^c	12.74 \pm 0.06 ^a	9.57 \pm 0.13 ^d	10.21 \pm 0.45 ^c
脂肪	1.53 \pm 0.15 ^e	2.68 \pm 0.20 ^{ab}	1.27 \pm 0.21 ^e	2.33 \pm 0.21 ^d	3.60 \pm 0.15 ^a	2.55 \pm 0.15 ^{cd}	2.93 \pm 0.15 ^b
水分	8.50 \pm 0.05 ^e	11.17 \pm 0.21 ^a	8.95 \pm 0.08 ^d	9.34 \pm 0.17 ^{cd}	9.44 \pm 0.32 ^c	11.34 \pm 0.36 ^a	10.52 \pm 0.32 ^b
灰分	2.58 \pm 0.13 ^{bc}	2.84 \pm 0.19 ^{ab}	2.92 \pm 0.21 ^a	2.65 \pm 0.08 ^{abc}	2.43 \pm 0.20 ^c	2.94 \pm 0.24 ^a	2.90 \pm 0.14 ^{ab}
碳水化合物	75.82 \pm 0.37 ^b	73.75 \pm 0.25 ^c	79.10 \pm 0.15 ^c	76.58 \pm 0.25 ^d	71.79 \pm 0.34 ^b	73.60 \pm 0.35 ^c	73.44 \pm 0.45 ^a

注: 不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

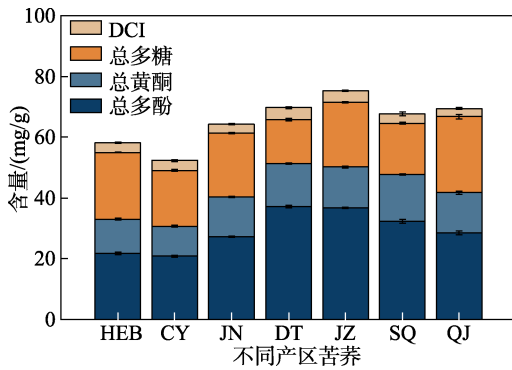


图 1 苦荞的活性成分含量

Fig. 1 Content of active ingredients in tartary buckwheat

从图1可知,总多酚含量最高的是DT,为37.24 mg/g,其次是JZ(36.79 mg/g),含量最低的是CY(20.88 mg/g)。不同产区苦荞的总多酚含量均高于赵洪等^[23]和RASHID等^[24]的研究结果,与陈伟等^[25]的研究结果一致。先前的研究表明,苦荞总多酚含量在7.70~40.60 mg/g之间变化^[12],证实了图1结果的准确性。

不同产区苦荞总黄酮含量的结果显示,总黄酮含量最高的是SQ,为15.47 mg/g,其次是DT(14.10 mg/g),总黄酮含量最低的是CY(9.88 mg/g)。不同产区苦荞总黄酮含量均高于PODOLSKA等^[26]的研究结果,与苦荞茶中黄酮含量相比^[27],本文中苦荞总黄酮含量结果较低。

多糖是由10多个单糖组成的碳水化合物,通过糖苷键的脱水聚合连接。多糖在抗氧化、抗菌、抗肿瘤和抗病毒方面具有积极作用,对高血糖症和心脏病等疾病具有预防作用。QJ总多糖含量(24.98 mg/g)高于其他样品,其次是HEB(21.97 mg/g),而DT多糖含量最低(14.42 mg/g)。

DCI是胰岛素介质的来源,为苦荞降糖活性做出重要贡献。DCI含量最高的是DT(3.97 mg/g),其次是JZ(3.85 mg/g),QJ的DCI含量最低(2.65 mg/g)。

本文中苦荞总多糖含量低于苦荞麸皮中^[19],DCI含量略低于田晓艳等^[6]的研究结果,原因可能是活性成分在处理过程中发生了变化。已经发现,苦荞总多酚含量不同的原因可能与提取的溶剂类型有关,原因可能是提取溶剂与总多酚相互作用。苦荞种子不同部位活性成分含量不同,种子壳和麸皮中的含量高于胚芽。从总多糖含量分析可以发现,苦荞的不同部分(麸皮、种子、胚芽)含有不同含量的活性成分,因此,原料的差异导致其营养成分的多样性。此外,单体活性成分含量高低与种植地区密切相关,姜国富等^[28]采用高效液相色谱法对不同地区苦荞黄酮化合物单体进行鉴定,结果发现,苦荞黄酮化合物中主要为槲皮素和芦丁,其中,以芦丁单体为主,不同地区芦丁含量范围为8.57~14.59 mg/g,

槲皮素含量范围为0.09~0.13 mg/g。章洁琼等^[29]对48种不同产地苦荞品种粗多糖和黄酮成分进行了定量分析,结果发现,所有苦荞品种单体活性成分均以芦丁为主,芦丁单体可作为苦荞黄酮中标志性成分。同时,不同产区苦荞活性成分的含量也取决于其他因素,如发育阶段的环境,物种和加工方法等。不同产区苦荞活性成分含量分析表明,DT比其他样品具有更高的活性成分含量,应用在功能性食品中有一定优势。

2.3 抗氧化能力分析

DPPH自由基和ABTS自由基清除率测定是最常用的基于电子转移的抗氧化能力测定的方法。DPPH溶液和ABTS溶液在紫外-可见光区域具有很强的吸收能力,自由基在遇到抗氧化剂时被清除,吸光度降低,因此,吸光度的变化可用于计算DPPH自由基清除率和ABTS自由基清除率^[30]。

图2为不同产区苦荞提取液的DPPH自由基和ABTS自由基清除率测定结果。

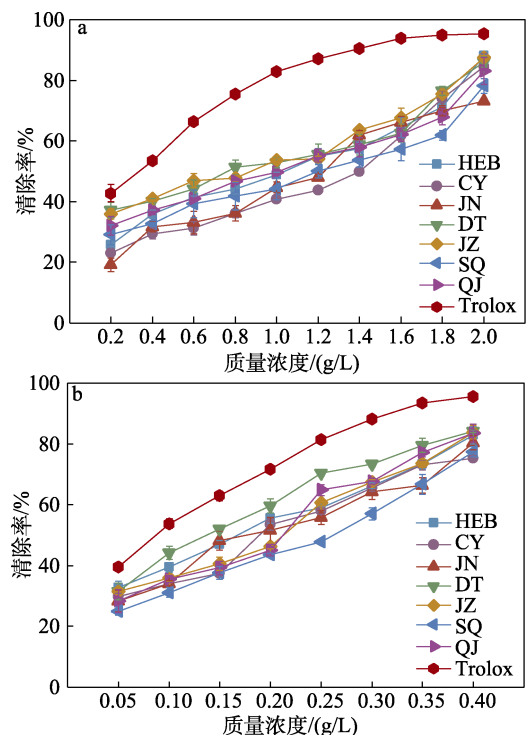


图 2 不同产区苦荞提取液的 DPPH 自由基清除率 (a) 和 ABTS 自由基清除率 (b)

Fig. 2 DPPH free radical scavenging rate (a) and ABTS⁺ free radical scavenging rate (b) of tartary buckwheat extracts from different producing areas

从图2a可以看出,不同产区苦荞提取液的DPPH自由基清除率具有显著差异。在测定质量浓度范围内,苦荞提取液对DPPH自由基的清除率随着样品质量浓度的增加而升高,表现出明显的剂量依赖关系。DT对DPPH自由基的清除率最高,半数清除质

量浓度 (IC₅₀) 为 0.630 g/L, CY 的自由基清除率相对较低, IC₅₀ 为 1.032 g/L, Trolox 溶液的 IC₅₀ 为 0.312 g/L, 表明苦荞提取液具有显著的 DPPH 自由基清除能力, 但低于 Trolox。

研究发现, ABTS 自由基清除率可以更好地反映断链抗氧化剂的抗氧化能力^[27]。从图 2b 可以看出, 不同产区的苦荞提取液对 ABTS 自由基清除能力具有显著差异。7 种苦荞提取液和 Trolox 清除 ABTS 自由基的能力随着质量浓度的增加而增强, 呈剂量依赖性。7 种苦荞提取液的 IC₅₀ 在 0.119~0.206 g/L, 而 Trolox 的 IC₅₀ 为 0.083 g/L。根据 IC₅₀ 对苦荞提取物的抗氧化能力进行排序, 大小顺序为 DT>HEB>JZ>QJ>JN>CY>SQ, 其中, DT 具有较高的抗氧化能力 (IC₅₀=0.119 g/L)。

综合苦荞提取液对 DPPH 自由基和 ABTS 自由基清除率的结果, 苦荞具有较强的抗氧化能力, 本文结果低于王佳等^[31]的研究结果。这可能与原料处理和活性成分的纯度有关, 其抗氧化能力差异可能是活性成分含量不同导致, 活性成分含量与生产区域有关^[32]。除此之外, 不同的提取方法也会导致抗氧化能力有所差异。

2.4 降糖活性分析

预防 II 型糖尿病可通过抑制碳水化合物水解酶来实现。 α -葡萄糖苷酶是关键肠道酶, 多用其研究体外降糖活性^[33]。

图 3a 为不同产区苦荞提取液对 α -葡萄糖苷酶和 α -淀粉酶抑制率的测定结果。

从图 3a 可以看出, 7 种苦荞提取物对 α -葡萄糖苷酶抑制率随着质量浓度的增加而增强, DT 在 0.4~2.0 g/L 的质量浓度范围内具有最高的 α -葡萄糖苷酶抑制作用, 超出此范围后, HEB 更高。在相同条件下, DT 的 IC₅₀ 最低, 为 1.228 g/L, 其次是 HEB, 其 IC₅₀ 为 1.391 g/L。阳性对照阿卡波糖的 IC₅₀ 为 0.805 g/L。

从图 3b 可以看出, 7 种苦荞提取液对 α -淀粉酶抑制率以剂量依赖方式体现。

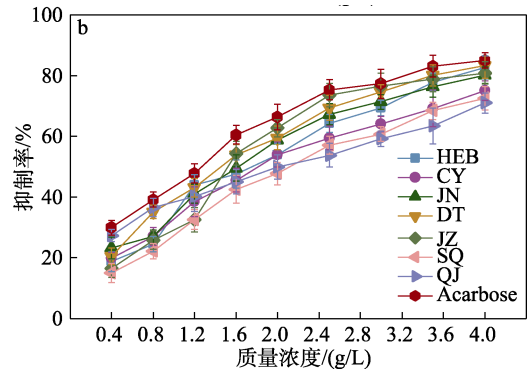
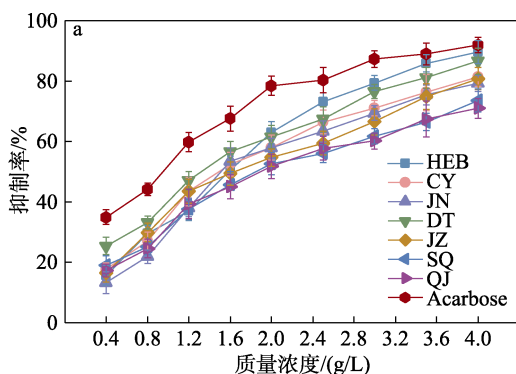


图 3 不同产区苦荞提取液的 α -葡萄糖苷酶抑制率 (a) 和 α -淀粉酶抑制率 (b)

Fig. 3 α -Glucosidase inhibition rate (a) and α -amylase inhibition rate (b) of tartary buckwheat extracts from different producing areas

QJ 和 JZ 在质量浓度 0.4~0.8、1.6~3.0 g/L 对 α -淀粉酶抑制率最高, DT 在相同条件下的 IC₅₀ 最低, 为 1.327 g/L。但 7 种苦荞提取液在质量浓度 0.4~4.0 g/L 对 α -淀粉酶抑制率均低于阳性对照阿卡波糖。

综合苦荞提取液 α -葡萄糖苷酶和 α -淀粉酶抑制率的结果, 苦荞具有一定的降糖活性, 降糖能力低于 SINKOVIC 等^[34]的研究结果, 但高于 YANG 等^[35]的实验结果。本文中苦荞提取液对 α -淀粉酶的抑制率与先前发表的结论一致^[36]。DT 具有较高的降糖能力。降糖能力与活性成分的质量分数有关, 但到底是单一成分作用还是多种活性成分协同作用需进一步讨论。因此, 苦荞具有很高的应用价值。

2.5 主成分分析

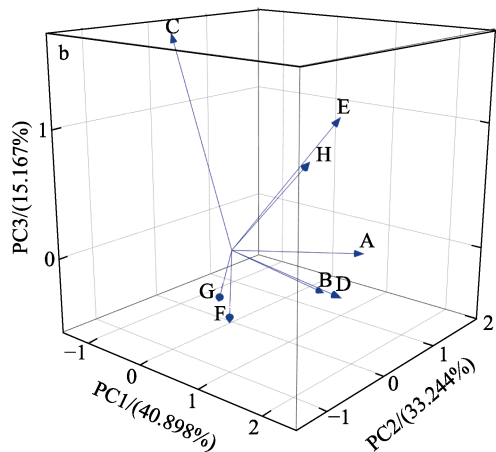
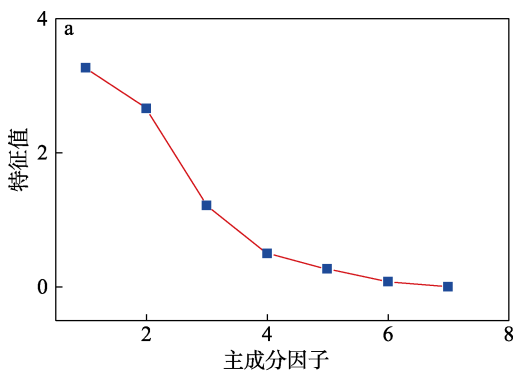
主成分分析是一种多变量统计方法, 其将大量指标及变量聚合实现降维^[37]。近年来, 主成分分析已广泛应用在许多作物中, 包括燕麦、玉米和小麦。本文基于 4 项活性成分指标和 4 项功能指标, 对不同产区的苦荞进行主成分分析。

表 2 为不同产区苦荞各品质因子载荷矩阵及贡献率。图 4 为碎石图和主成分分析图。

从图 4a 可以看出, 前 3 个主成分的特征值均>1。从表 2 可以看出, 主成分 1 (PC1) 的贡献率为 40.898%, 特征值为 3.272, 表明其在分析和评价中起着主导作用, 主要包含总多酚、DCI、DPPH 自由基清除率、ABTS 自由基清除率、 α -葡萄糖苷酶抑制率以及 α -淀粉酶抑制率, 且 6 项指标与主成分 1 呈正相关, 表明对不同产区苦荞的评价有显著影响; 主成分 2 (PC2) 的贡献率为 33.244%, 特征值为 2.660, 主要包含总多酚、总黄酮、ABTS 自由基清除率、 α -葡萄糖苷酶抑制率, 且 4 项指标与主成分 2 呈正相关; 主成分 3 (PC3) 的贡献率为 15.167%, 特征值为 1.213, 主要包含总多糖、DPPH 自由基清除率, 且 2 项指标与主成分 3 呈正相关。

表 2 不同产区苦荞各品质因子载荷矩阵及贡献率
Table 2 Quality factor loading matrix and contribution rate of tartary buckwheat in different producing areas

编码	评价指标	主成分因子		
		1	2	3
A	总多酚/(mg/g)	0.632	0.767	-0.038
B	总黄酮/(mg/g)	0.221	0.859	-0.277
C	总多糖/(mg/g)	-0.585	0.039	0.804
D	DCI/(mg/g)	0.926	0.033	-0.067
E	DPPH 自由基清除率/%	0.645	0.400	0.539
F	ABTS 自由基清除率/%	0.594	-0.743	-0.085
G	α -葡萄糖苷酶抑制率/%	0.535	-0.779	-0.009
H	α -淀粉酶抑制率/%	0.754	-0.110	0.432
	特征值	3.272	2.660	1.213
	贡献率/%	40.898	33.244	15.167
	累计贡献率/%	40.898	74.142	89.310



主成分分析图中字母 A~H 与表 2 中编码字母代表的指标一致

图 4 碎石图 (a) 和主成分分析图 (b)

Fig. 4 Scree plot (a) and principal component analysis (b)

从图 4b 可以看出, 发挥自由基清除能力、抑制糖尿病酶的活性成分为总多酚、总黄酮、DCI。指标的分布取决于载荷因子, 离象限边界越远, 对主成分的贡献越大, 主成分分析图显示总多糖对主成分的正向影响最小。

2.6 综合质量评估

表 3 和图 5 为不同产区苦荞主成分综合得分结果。

表 3 不同产区苦荞主成分总得分
Table 3 Total score of tartary buckwheat main components in different producing areas

苦荞	函数变量			综合得分 Z
	y_1	y_2	y_3	
HEB	-0.13	-1.95	0.66	-4.80
CY	-0.95	-2.15	-0.68	-9.66
JN	-0.48	-0.44	0.20	-2.50
DT	3.24	-0.07	-0.69	9.57
JZ	1.52	1.53	1.29	10.62
SQ	-1.09	1.87	-1.78	-0.75
QJ	-2.12	1.21	1.01	-2.48

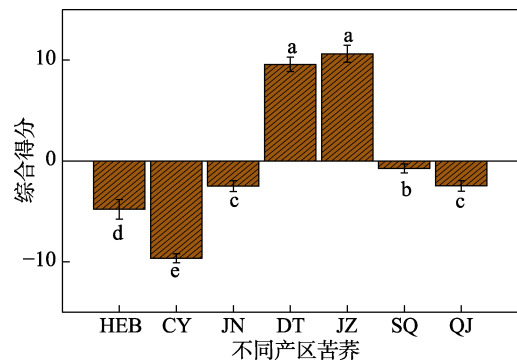


图 5 不同产区苦荞主成分综合得分

Fig. 5 Total score of tartary buckwheat main components in different producing areas

以各主成分的贡献为权重, 将相应的主成分得分和权重相加得到综合评价函数, $Z=0.40898y_1+0.33244y_2+0.15167y_3$ 。利用综合评价函数计算不同产区苦荞的综合得分, 综合得分越高, 苦荞综合质量越好。

从表 3 和图 5 可以看出, 不同产区苦荞综合质量排名为 $JZ>DT>SQ>QJ>JN>HEB>CY$ 。

2.7 聚类分析

图 6 为不同产区苦荞的活性成分指标、功能活性指标进行筛选后的丰度聚类热图。

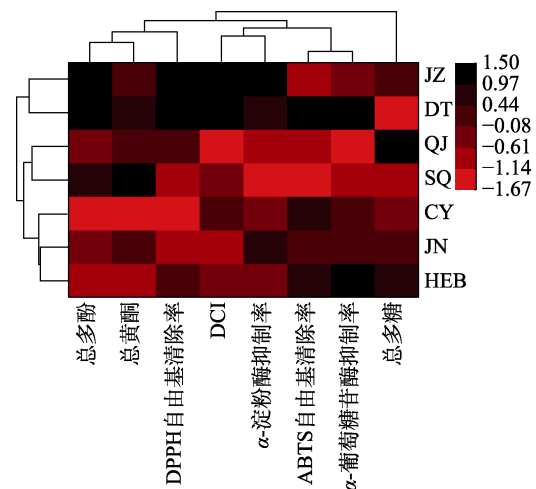


图 6 不同产区苦荞聚类分析

Fig. 6 Clustering analysis of tartary buckwheat in different producing areas

从图 6 可以看出, 当欧姆距离为 1.50 时, 可将不同产区苦荞分为两类, 第 1 类为 JZ、DT, 第 2 类为 SQ、QJ、JN、HEB、CY, 分类结果与综合得分结果一致。

热图中红色显示高表达, 黑色表示低表达, 对不同产区苦荞活性成分指标、功能活性指标的筛选分析, 指标可分为两类, 第一类是总多酚、总黄酮、DPPH 自由基清除率、DCI、ABTS 自由基清除率、 α -葡萄糖苷酶抑制率和 α -淀粉酶抑制率, 是相关性较强的主要指标; 第二类是总多糖, 该结果与主成分分析中品质因子载荷矩阵结果具有一致性。

3 结论

本文比较了 7 个不同产区苦荞的活性成分质量分数和功能活性差异。采用主成分分析和聚类分析进行多因素统计分析, 结论如下:

(1) 苦荞的综合质量评价不仅与营养成分有关, 更应该考虑功能活性水平。不同产区苦荞的营养成分和功能活性存在显著差异, JZ 蛋白质及脂肪质量分数最高, 分别为 $12.74\% \pm 0.06\%$ 和 $3.60\% \pm 0.15\%$ 。

(2) DT 总多酚、DCI 含量最高, 分别为 37.24、3.97 mg/g, 具有较强的抗氧化能力及降糖活性。

本文为苦荞品质研究提供了一定依据, 也为苦荞资源的开发提供了数据支持。但本文选取的苦荞产区较窄, 测定的指标也较少。因此, 结果并不代表所有产区的苦荞。后续研究需增加苦荞产地数量, 研究苦荞糖醇代谢的作用机理时, 需要明确物质组成与活性成分的关系, 深入研究活性成分的分离、纯化和鉴定技术, 并探究活性成分的协同作用。

参考文献:

- [1] NODA T, ISHIGURO K, SUZUKI T, *et al.* Roasted tartary buckwheat bran is a material for producing rutin-rich tea beverages [J]. *Plants-Basel*, 2021, 10(12): 13-15.
- [2] TAK A M, HAMI A, BHAT B, *et al.* Unraveling rutin content of Tartary buckwheat of north-western Himalayas and insights into nucleotide polymorphisms in PAL gene to infer the associations with rutin biosynthesis[J]. *Biotech*, 2022, 12(8): 24-27.
- [3] ZHOU L (周良), QIAN H B (钱海兵), HUANG K F (黄凯丰), *et al.* Effects of drought stress on the efficacy of tartary buckwheat in regulating blood glucose, blood lipid and immunity of mice[J]. *Genomics and Applied Biology (基因组学与应用生物学)*, 2021, 40(Z1): 2244-2253.
- [4] CHANG J H, HUA X Y, YU A H M, *et al.* A review on buckwheat and its hypoglycemic bioactive components in food systems[J]. *Food Reviews International*, 2022, 12(3): 45-48.
- [5] LEI L T (雷李涛), ZHOU Y C (周永昌), PU X Y (蒲秀瑛). Preparation and antioxidant and hypoglycemic effects of buckwheat flavonoids[J]. *China Food Industry (中国食品工业)*, 2023, 24(2): 102-104, 112.
- [6] TIAN X Y (田晓艳), BAI X L (白晓琳), WANG Z Y (王振宇), *et al.* Enzymatic extraction of D-chiral inositol from buckwheat and *in vitro* hypoglycemic activity[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2023, 39(5): 32-40.
- [7] WU W J, LI Z G, QIN F, *et al.* Anti-diabetic effects of the soluble dietary fiber from tartary buckwheat bran in diabetic mice and their potential mechanisms[J]. *Food & Nutrition Research*, 2021, 65(9): 134-145.
- [8] RATIU I A, AL-SUOD H, LIGOR M, *et al.* Effects of growth conditions and cultivability on the content of cyclitols in *Medicago sativa*[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 18(1): 33-48.
- [9] LUTHAR Z, GOLOB A, GERM M, *et al.* Tartary buckwheat in human nutrition[J]. *Plants-Basel*, 2021, 10(4): 56-60.
- [10] QIU J (仇菊), WU W J (吴伟菁), ZHU H (朱宏). Function of tartary buckwheat in regulating blood glucose and its application in developing staple food for diabetic patients[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报)*, 2021, 21(9): 38-39.
- [11] NIU X K (牛新奎), HAN X X (韩小贤), ZHENG X L (郑学玲). Antioxidant composition and activity of black wheat flour[J]. *Modern Food Science and Technology (现代食品科技)*, 2022, 38(9): 292-297.
- [12] WU M M (吴萌萌), LIU Y (刘怡), YAN X (严馨), *et al.* Antibacterial activities of flavonoid extracts of tartary buckwheat bran and its effective components[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology (食品与生物技术学报)*, 2021, 40(11): 77-83.
- [13] WANG T T (王婷婷), ZHANG D (张頔), WANG Y J (王宇加), *et al.* Synergistic skin care by honeysuckle polyphenols and ethanol extract of red bean lingonberry[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 627-637, 672.
- [14] GUEVARA-TERAN M, GONZALEZ-PARAMAS A M, BELTRAN-NOBOA A, *et al.* Influence of altitude on the physicochemical composition and antioxidant capacity of strawberry: A preliminary systematic review and meta-analysis[J]. *Phytochemistry Reviews*, 2022, 22: 1567-1584.
- [15] ZHANG X C (张心驰), HUI H P (惠和平), GUO D F (郭栋费), *et al.* Analysis on structure and hypoglycemic activity of Lanzhou lily polysaccharides from gradient alcohol precipitation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2231-2240.
- [16] ZHANG Y, GUO R Y, LI S H, *et al.* Effects of continuous cropping on soil, senescence, and yield of tartary buckwheat[J]. *Agronomy Journal*, 2021, 113(6): 5102-5113.
- [17] LIU R M (刘睿敏), BAI J (白静), LI X Q (李晓庆), *et al.* Correlation between D-chiral inositol content and nutritional quality of buckwheat cultivars in different environments[J]. *Crop Research (作物研究)*, 2022, 36(5): 431-435.
- [18] ZHENG Y (郑妍), QIN M Y (秦梦洋), YUE S H (岳松华), *et al.* Extraction process and antioxidant evaluation of rutin from buckwheat[J]. *Food Safety Journal (食品安全导刊)*, 2023, 34 (24): 148-150, 155.
- [19] RA H N, KANG M K, YOU G Y, *et al.* Changes in composition and antioxidant effect of bioactive compounds during germination in different buckwheat varieties[J]. *Korean Journal of Food and Cookery Science*, 2021, 37(1): 72-80.
- [20] LIU Y X, CAI C Z, YAO Y L, *et al.* Alteration of phenolic profiles and antioxidant capacities of common buckwheat and tartary buckwheat produced in China upon thermal processing[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(12): 5565-5576.
- [21] SAHID Z D, SYUKUR M, MAHARIJAYA A, *et al.* Total phenolic and flavonoid contents, antioxidant, and alpha-glucosidase inhibitory activities of several big chilies (*Capsicum annum* L.) genotype[J]. *Ciencia Rural*, 2023, 53(7): 24-37.
- [22] WANG J (王婧), LI X P (李小平), LIU L (刘柳), *et al.* Principal component analysis and comprehensive evaluation of amino acids of oat and other four crops[J]. *Journal of Triticeae Crops (麦类作物学报)*, 2019, 39(4): 438-445.
- [23] ZHAO H (赵洪), ZHANG J L (张靖立), CHU Y X (褚云霞), *et al.* Genetic diversity analysis of fresh maize based on DUS characters in Shanghai[J]. *Journal of Maize Science (玉米科学)*, 2022, 30(3): 24-31.
- [24] RASHID R, MOHD W S, MANZOOR S, *et al.* Green extraction of bioactive compounds from apple pomace by ultrasound-assisted

- natural deep eutectic solvent extraction: Optimisation, comparison, and bioactivity[J]. *Food Chemistry*, 2023, 398(1): 13-25.
- [25] CHEN W (陈伟), WANG J (王佳), SUN C J (孙从建), *et al.* Effects of different nitrogen treatments and tartary buckwheat cultivars on soil water and fertilizer of typical loess plateau soil[J]. *Research of Soil and Water Conservation (水土保持研究)*, 2021, 28(1): 65-72.
- [26] PODOLSKA G, GUJSKA E, KLEPACKA J, *et al.* Bioactive compounds in different buckwheat species[J]. *Plants-Basel*, 2021, 10(5): 35-47.
- [27] MAO X (毛旭), FU T L (付天岭), HE T B (何腾兵), *et al.* Screening of low cadmium accumulation cultivars of tartary buckwheat and analysis of the characteristics of bioconcentration and transportation [J]. *Earth and Environment (地球与环境)*, 2022, 50(1): 103-109.
- [28] JIANG G F (姜国富), FAN H W (范浩伟), ZHANG Y Y (张云营), *et al.* Analysis of nutrients in tartary buckwheat from different areas in China[J]. *Grain and Feed Industry (粮食与饲料工业)*, 2020, 3: 22-27.
- [29] ZHANG J Q (章洁琼), ZOU J (邹军), LU Y (卢扬), *et al.* Analysis and evaluation of major functional components of different buckwheat varieties[J]. *Seed (种子)*, 2020, 39(2): 107-112, 117.
- [30] DENG J, ZHAO J L, HUANG J, *et al.* Comparative proteomic analyses of tartary buckwheat (*Fagopyrum tataricum*) seeds at three stages of development[J]. *Functional & Integrative Genomics*, 2022, 22(6): 1449-1458.
- [31] WANG J (王佳), CHEN W (陈伟), ZHANG Q (张强), *et al.* Effects of low nitrogen stress on tartary buckwheat growth and soil nutrients in loess hilly and gully region[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences (西南农业学报)*, 2021, 34(11): 2412-2421.
- [32] LIU P F, SONG L F, HAO S N, *et al.* Effects of selenium application concentration, period, and method on the selenium content and grain yield of tartary buckwheat of different varieties[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2022, 102(15): 6868-6876.
- [33] MAZAHIR M, AHMED A, AHMAD A, *et al.* Extraction and determination of bioactive compounds and antioxidant activity of buckwheat seed milling fractions[J]. *Food Science and Technology*, 2022, 42(3): 15-19.
- [34] SINKOVIC L, DEZ M, KOPINC R, *et al.* Macro/microelements, nutrients, and bioactive components in common and tartary buckwheat (*Fagopyrum* spp.) grain and stone-milling fractions[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 161(4): 134-145.
- [35] YANG W, QIAN G T, CHEN Y L, *et al.* Profiling of polyphenols for an in-depth understanding of tartary buckwheat sprouts: Correlation between cultivars and active components, dynamic changes, and the effects of ultraviolet B stress[J]. *Food Chemistry: X*, 2022, 14(3): 22-28.
- [36] LI J, GONG Y H, LI J W, *et al.* *In vitro* inhibitory effects of polyphenols from tartary buckwheat on xanthine oxidase: Identification, inhibitory activity, and action mechanism[J]. *Food Chemistry*, 2022, 379(13): 167-177.
- [37] NIU Q W, LI J J, MESSIA M C, *et al.* Selenium and flavonoids in selenium-enriched tartary buckwheat roasted grain tea: Their distribution and correlation to antioxidant activity[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 170(13): 45-53.

(上接第 2447 页)

- [25] SINDLAND C, TANGSTAD M. Production rate of SiO gas from industrial quartz and silicon[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2021, 52(3): 1755-1771.
- [26] TANG F Q, TAN Y, JIANG T T, *et al.* Phosphorus-doped silicon nanoparticles as high performance LIB negative electrode[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(4): 2803-2812.
- [27] MA Q, ZHAO Y, HU Z J, *et al.* Electrochemically converting micro-sized industrial Si/FeSi₂ to nano Si/FeSi for the high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100807.
- [28] ABE Y, TOMIOKA M, KABIR M, *et al.* Role of SiO_x in rice-husk-derived anodes for Li-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 975.
- [29] YAO Y F, HE Z Y, XU X Y, *et al.* Upgraded lithium storage performance of defect-rich Si@C anode assisted by Fe₂O₃-induced pseudocapacitance[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 455: 142430.
- [30] LI C H, YUAN C H, ZHU J Y, *et al.* Fabrication of silicon nanoparticles/porous carbon@porous carbon nanofibers core-shell structured composites as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 655: 129721.
- [31] LUO J, XIAO P, LI Y J, *et al.* Modified preparation of Si@C@TiO₂ porous microspheres as anodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(8): 2463-2471.
- [32] ZHANG Y Z, QIN X, LIU Y, *et al.* Double-shell-structured Si@Al₂O₃@C nanoparticles as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 923: 166428.
- [33] LU T Z, GONG J J, XU Z Y, *et al.* Scalable synthesis of porous SiFe@C composite with excellent lithium storage[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(23): 6963-6972.
- [34] CHEN Z, WANG L B, CHENG Q L, *et al.* Selective synthesis and magnetic properties of iron silicide (Fe₃Si and FeSi) at low temperature[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(15): 2748-2752.
- [35] ZHAO X Y, SANDERSON R J, AL-MAGHRABI M A, *et al.* Electrochemistry of sputtered and ball milled Si-Fe-O alloys in Li cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6): A1165-A1172.
- [36] FENG Z Y, PENG W J, WANG Z X, *et al.* Review of silicon-based alloys for lithium-ion battery anodes[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2021, 28(10): 1549-1564.
- [37] SUN L, LIU Y X, WU J, *et al.* A review on recent advances for boosting initial coulombic efficiency of silicon anodic lithium ion batteries[J]. *Small*, 2021, 18(5): 2102894.
- [38] WU F, DONG Y, SU Y F, *et al.* Benchmarking the effect of particle size on silicon anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2023, 19(42): 202370346.
- [39] GUO D, WANG J, MAI Y, *et al.* S-doped crosslinked porous Si/SiO₂ anode materials with excellent lithium storage performance synthesized via disproportionation[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(4): 5799-5807.
- [40] WANG H, XU H B, JIA K, *et al.* ZIF-8-templated hollow cubelike Si/SiO₂@C nanocomposites for superior lithium storage performance [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 2(1): 531-538.
- [41] WU W, WANG M, WANG J, *et al.* Green design of Si/SiO₂/C composites as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 3884-3892.
- [42] CUI J L, CUI Y F, LI S H, *et al.* Microsized porous SiO₂@C composites synthesized through aluminothermic reduction from rice husks and used as anode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 30239-30247.
- [43] LI Z J, DU M J, GUO X, *et al.* Research progress of SiO-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145294.
- [44] HUANG Y L, SHAO B W, WANG Y, *et al.* Solid-state silicon anode with extremely high initial coulombic efficiency[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(4): 1569-1580.
- [45] WANG K, TAN Y, LI P T, *et al.* Facile synthesis of double-layer-constrained micron-sized porous Si/SiO₂/C composites for lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 37732-37740.
- [46] HUANG Y T, LI Q, WANG S, *et al.* Enhanced electrochemical performance of silicon anode materials with titanium hydride treatment [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 933: 117292.
- [47] SON S B, TREVEY J E, ROH H, *et al.* Microstructure study of electrochemically driven Li_xSi[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(6): 1199-1204.
- [48] ZHANG C, CHEN Z F, WANG H Y, *et al.* Porous Fe₂O₃ nanoparticles as lithium-ion battery anode materials[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(9): 8744-8752.