

RUTIN IN KVERCETIN V MOKI IZ NAVADNE IN TATARSKE AJDE

RUTIN AND QUERCETIN IN COMMON BUCKWHEAT AND TARTARY BUCKWHEAT FLOUR

Blanka VOMBERGAR¹

<http://dx.doi.org/10.3986/fbg0078>

ABSTRACT

Rutin and quercetin in common buckwheat and Tartary buckwheat flour

Samples of common buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) and Tartary buckwheat (*F. tataricum* Gaertn.) were used in milling, sieving and analysing experiments. Rutin and quercetin were analysed in buckwheat samples, in milling and sieving fractions and after the contact of flour particles with water, to simulate conditions in dough. The concentration of rutin in Tartary buckwheat was 1.17–1.75% in dry matter, while it was only 0.003% in dry matter of common buckwheat. Thus it is in Tartary buckwheat in this case 400 times more rutin in comparison to common buckwheat. In buckwheat dough with the time after mixing flour and water, the concentration of rutin diminished, the time needed was different in common and Tartary buckwheat dough, and quercetin appeared instead. Immediately after the direct contact of flour particles of common and Tartary buckwheat with water the rutin concentration changed from 11.7 to 0.79 mg/100 g dry matter (DM), and quercetin appeared (5.7 mg/100 g DM), in comparison in initial flour the concentration of quercetin was only 0.6 mg/100 g DM. In common buckwheat dough the apparent concentration of rutin changed from initial 0.0258 mg/g to 0.0263 mg/g DM, and after one hour after the beginning of contact of flour with water rutin concentration changed to only 0.0005 mg/g DM).

Keywords: common buckwheat, Tartary buckwheat, flavonoids, rutin, quercetin, milling, dough

IZVLEČEK

Rutin in kvercetin v moki iz navadne in tatarske ajde

Raziskovali smo vzorce navadne ajde (*Fagopyrum esculentum* Moench) in tatarske ajde (*F. tataricum* Gaertn.). Vzorce smo mleli, presejavali, pripravljali testo (mešanica moke in vode) ter izmerili vsebnost rutina in kvercetina. Tatarska ajda ima bistveno višjo vsebnost rutina kot navadna ajda. Vsebnost rutina v raziskovani tatarski ajdi je 1,17–1,75 % v suhi snovi (SS), v navadni ajdi 'siva' pa le 0,003 %. V tatarski ajdovi moki smo izmerili okoli 400x več rutina kot v navadni ajdovi moki. Pri neposrednem stiku ajdove moke z vodo težko najdemo vzporednice med tatarsko ajdo in navadno ajdo in dogajanji v povezavi z rutinom v testu. Koncentracija rutina v testu se po določenem času (različen čas pri navadni in tatarski ajdi – 5 minut do 2 uri) močno zniža, pojavi se kvercetin. Pri neposrednem stiku moke z vodo se vsebnost rutina v tatarski ajdovi moki močno zniža že po prvih 5 minutah delovanja (z 11,7 na 0,79 mg/100 g SS), pojavi pa se kvercetin (5,7 mg/100 g SS), v vzorcu moke ga je le 0,6 mg/100 g SS. Pri neposrednem stiku moke iz navadne ajde z vodo vsebnost rutina v moki (vzorec S) naraste v prvi uri z začetnih 0,0258 mg/g na 0,0263 mg/g SS (v začetnem času nekoliko manj enakomerno), v drugi uri stika moke in vode pa koncentracija rutina močno pade (na 0,0005 mg/g SS).

Ključne besede: navadna ajda, tatarska ajda, flavonoidi, rutin, kvercetin, mletje, testo

¹ Education Centre Piramida Maribor, SI-2000 Maribor, Slovenia, E-mail address of author: blanka.vombergar@guest.arnes.si

UVOD

Vsebnost rutina in drugih polifenolnih spojin v ajdi je ena od pomembnih izhodišč za uporabo ajde v zdravi prehrani. O prisotnosti rutina v ajdi je več objav, nekatere so že iz sredine prejšnjega stoletja (COUCH in sod., 1946), veliko pa tudi izpred 25 in več let. O pomembnih količinah rutina in drugih polifenolov poroča več avtorjev (LUTHAR, 1992a; KREFT in LUTHAR, 1993; KREFT in sod., 1994; KIM in sod., 2001; KREFT in sod., 2006, KIM in sod., 2008; BONAFACCIA in sod., 2009; STOJILKOVSKI in sod., 2013). Vsebnost rutina je v ajdi bistveno višja kot v žitih (ZHAO in sod., 2001).

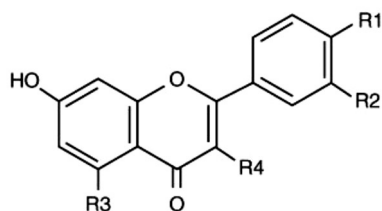
Fenolne spojine so kemijsko raznolika skupina spojin. V rastlinah poznamo okoli 10000 različnih fenolnih spojin (TAIZ in ZEIGER, 2006). Fenolne spojine so sekundarni metaboliti, ki so prisotni v rastlinah in nastanejo iz primarnih metabolitov. Sestajene so iz aromatskega obroča, v naravi so običajne spojine z več hidroksilnimi skupinami, zato jih imenujemo tudi polifenoli.

Izgradnja fenolnih spojin poteka po različnih biokemijskih poteh. Fenolne spojine imajo pomembno vlogo tako v rastlinskem svetu kot v prehrani ljudi. Z izgradnjo antioksidativnih zaščitnih snovi se rastline ščitijo pred napadi virusov, bakterij in rastlinojedih organizmov ter pred sončnimi žarki, ki lahko sprožajo nastanek prostih radikalov. Rastline vsebujejo različne fenolne spojine.

V rastlinah je vsebnost fenolnih spojin odvisna od vrste rastline, kultivarja, deloma od rastišča (sestava in hranila v zemlji), podnebnih razmer (temperature, svetlobe, količine padavin), agrotehničnih dejavnikov ter od načina predelave (HÄKKINEN in sod., 1999).

Flavonoidi so skupine sekundarnih metabolitov v rastlinah, ki se jim v zadnjem času posveča mnogo pozornosti zaradi njihovega potencialnega antioksidativnega, antimikrobnega, antiviralnega, protivnetnega, antialergijskega in antikancerogenega delovanja (GRIFFITH in sod., 1944; ARIMA in sod., 2002; KAWA in sod., 2003; RUSSO in sod., 2004; ANTHONI in sod., 2008). Njihova uporaba se širi v medicino, farmacijo, kozmetiko in tudi v prehrano (BIAN in sod., 2004; LEE in sod., 2005; ANTHONI in sod., 2008; VOGRINČIČ in sod., 2010; COSTANTINI in sod., 2014; MERENDINO in sod., 2014; LUKŠIČ in sod., 2016a,b). Žal pa je uporaba nekaterih omejena zaradi njihove nizke topnosti in stabilnosti tako v lipofilnih kot v vodnih medijih. Zato se raziskujejo različne metode njihove boljše dostopnosti (ANTHONI in sod., 2008).

Flavonoide razvrščamo v več skupin, v skupini flavonolov so rutin, kemferol in kvercetin. Flavonoidi so najštevilčnejša skupina fenolnih spojin. Do sedaj je znanih okoli 5000 različnih spojin (ABRAM, 2000; TAIZ in ZEIGER, 2006). Različni flavonoidi se razlikujejo po substitucijah C obroča in oksidacijski stopnji heterocikličnega C₃ obroča, pa tudi po substitucijah obročev A in B. Flavonoidi so v naravi običajno glikozilirani, kar pomeni, da imajo na obroč vezane različne sladkorje, monosaharide (glukoza, galaktoza, arabinoza, ramnoza), disaharide (rutinoza), ali pa tudi daljše verige. Največkrat je sladkor vezan na C₃ atom, lahko pa tudi na C₅ ali C₇ atom. Hidroksilne skupine in sladkorji, vezani na osnovni flavonoidni ogljikov skelet, povečujejo topnost flavonoidov v vodi (BOHM, 1998; HEIM in sod., 2002; TEIZ in ZEIGER, 2006).



Slika 1: Struktura v naravi prisotnih flavonoidov s prikazom številčenja na aromatskih obročih (kvercetin: R1, R2, R3 so OH; rutin je glikozid kvercetina, na R4 je disaharid rutinoza)

Vir: Rahman in sod. 1989. *Carcinogenesis*, 10: 1833-1839.

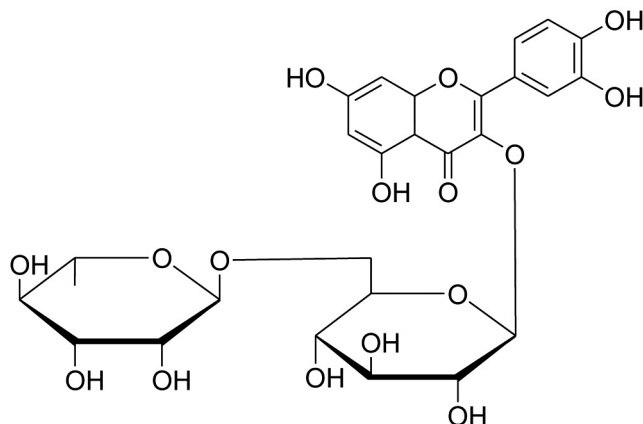
www.chiro.org/nutrition/FULL/querc-fig1.jpg in bio.ijs.si/Katedra/starenovice04.html (6. sept. 2009)

Figure 1: Structure of naturally occurring flavonoids showing numbering of ring atoms (in quercetin R1, R2 and R3 are all OH; rutin is glycoside of quercetin in which R4 is the disaccharide). Rahman et al. 1989. *Carcinogenesis*, 10: 1833-1839.

www.chiro.org/nutrition/FULL/querc-fig1.jpg and bio.ijs.si/Katedra/starenovice04.html (Sept. 6th, 2009)

Rutin ($C_{27}H_{30}O_{16}$) je flavonoid, spada med flavonole. Rutin je kvercetin-3-rutinozid. Je v vodi topni glikozid z dobro raziskanimi lastnostmi (BRIGGS in

sod., 2004). Na osnovno strukturo flavona s 15 C atomi je vezan disaharid rutinoza (ramnoza in glukoza) (slika 1 in 2). Sladkor je vezan na C_3 atom.



Slika 2: Rutin $C_{27}H_{30}O_{16}$ (organska struktura)

Vir: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/63/Rutin.png/180px-Rutin.png> (6. sept. .2009)

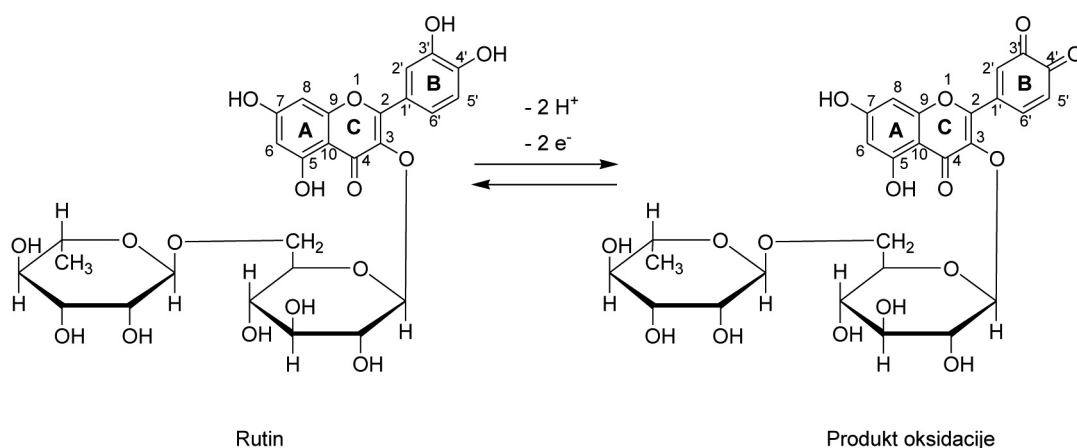
Figure 2: Rutin $C_{27}H_{30}O_{16}$ (organic struture)

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/63/Rutin.png/180px-Rutin.png> (Sept. 6th, 2009)

Rutin je produkt izgradnje višjih rastlin, ki rastline štiti pred UV sevanjem (GABERŠČIK in sod., 2002; ROZEMA in sod., 2002). Njegovo prisotnost lahko potrdimo v mnogih rastlinah, a le malo rastlin je pomembno uporabnih v prehrani ljudi. Ekološki faktorji, kot je

UV sevanje, lahko pomembno vplivajo na vsebnost rutina v rastlinah (KREFT in sod., 2002; REGVAR in sod., 2012).

Pri oksidaciji rutina nastaja sprememba na aromatskem obroču B, na poziciji C_3' in C_4' (slika 3).



Slika 3: Oksidacija rutina

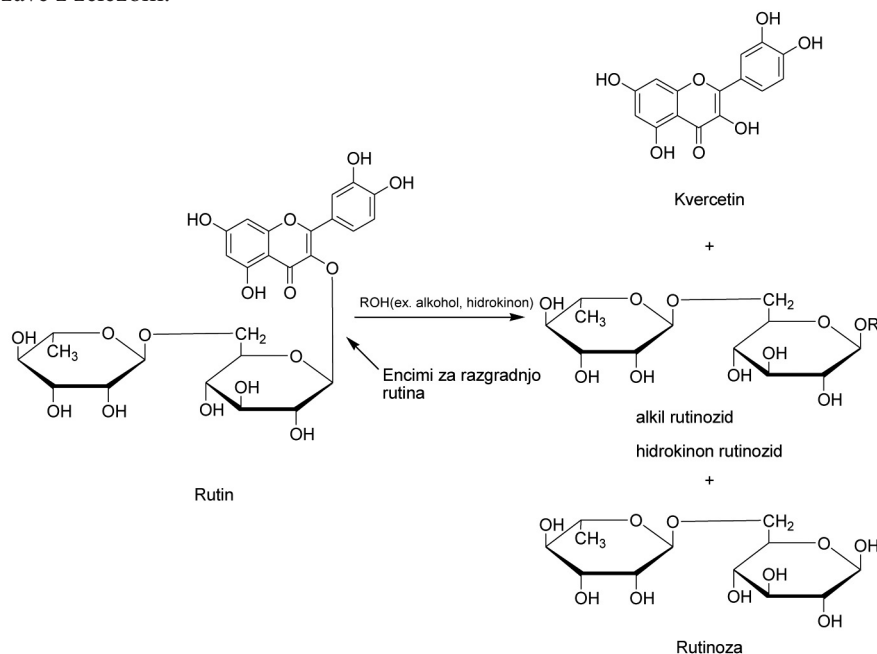
Vir: <http://www.scielo.br/img/revistas/jbchs/v19n8/a21sc01.jpg> (6. sept. 2009)

Figure 3: Rutin oxidation

<http://www.scielo.br/img/revistas/jbchs/v19n8/a21sc01.jpg> (Sept. 6th, 2009)

Rutin je flavonoid z antioksidativnimi učinki. Rutin in njegov aglikon kvercetin imata antioksidativne učinke *in vitro* in *in vivo*. Vstopata lahko neposredno v redoks reakcije ali pa delujeta posredno preko kelatne povezave z železom.

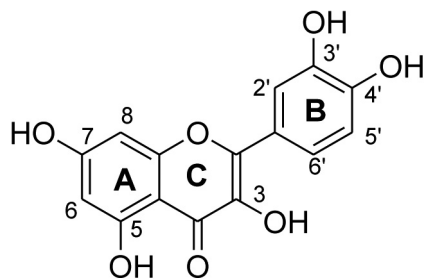
Z encimi, ki razgrajujejo rutin, se le-ta pretvori v kvercetin in rutinozo (slika 4).



Slika 4: Model razgradnje rutina z rutin degradirajočimi encimi v prisotnosti alkohola in fenolnih snovi (Vir: Yasuda, 2007)
Figure 4: The reaction model of RDEs in the presence of alcohol and phenolic compound (Yasuda, 2007)

Kvercetin ($C_{15}H_{10}O_7$) je flavonoid, ki prav tako kot rutin spada v skupino flavonolov. Ima obliko aglikona. Z vezavo monosaharida ramnoze kot R_4 na C_3 atom

nastane kvercitrin, z vezavo disaharida rutinoze na C_3 atom (kot R_4) pa rutin (slika 1 in 5).



Slika 5: Kemijska struktura kvercetina (3,3',4',5,7-pentahidroksi-flavon).

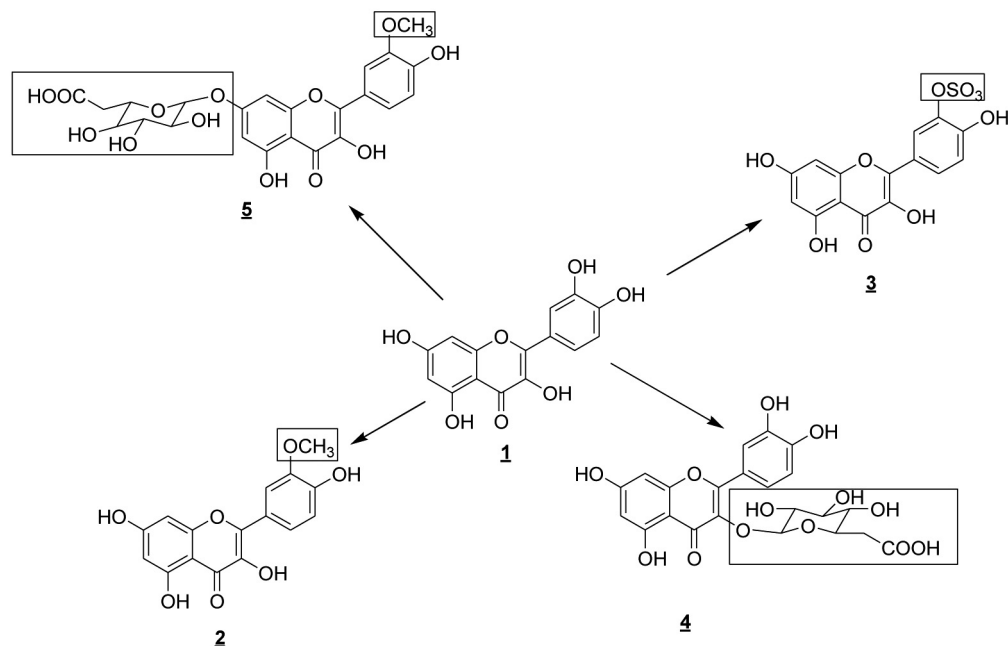
Vir: <http://www.39kf.com/uploadfiles/image/15864/TXT-2008122814106920.gif> (17. jan. 2010)

Figure 5: Chemical structure of quercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksi-flavon)

<http://www.39kf.com/uploadfiles/image/15864/TXT-2008122814106920.gif> (Jan. 17th, 2010)

Tudi kvercetin se v nadaljnjih procesih razgrajuje oziroma iz njega nastajajo različni metaboliti, na primer

3'O-metilkvercetin, kvercetin-3'-O-sulfat, kvercetin-3'-glukuronid, 3'O-metilkvercetin-7-glukuronid (slika 6).



Slika 6: Kvercetin (1) in različni metaboliti; (2)=3'O metilkvercetin; (3)=kvercetin-3'-O-sulfat; (4)=kvercetin-3'-glukuronid in (5)=3'O-metilkvercetin-7-glukuronid

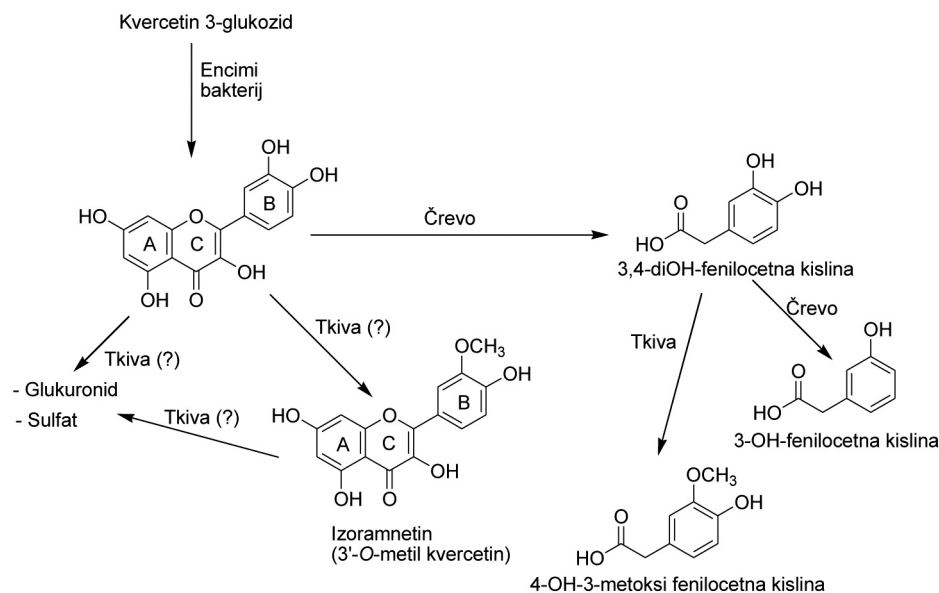
Vir: <http://www.39kf.com/uploadfiles/image/15854/TXT-20081228133649559.gif> (17. jan. 2010)

Figure 6: Quercetin (1) and various metabolites; (2)=3'O methylquercetin; (3)=quercetin-3'-O-sulphate; (4)=quercetin-3'-glucuronide and (5)=3'O-methylquercetin-7-glucuronide

<http://www.39kf.com/uploadfiles/image/15854/TXT-20081228133649559.gif> (Jan. 17th, 2010)

Kvercetin se v tkivih ob različnih vplivih razgrajuje v biokemijskih reakcijah. Slika 7 prikazuje razgra-

dnjo kvercetina v črevesju in v tkivih (Costa in sod., 2008).



Slika 7: Model razgradnje kvercetina v črevesju in v tkivih (Vir: Costa in sod., 2008)

Figure 7: Model of quercetin degradation in colon and tissues (Costa et al., 2008)

RUTIN V AJDI

Rutin je glavni flavonoid v ajdi (VOMBERGAR, 2010; VOMBERGAR in LUTHAR, 2018). Zrnje ajde, kakor tudi različni deli rastline, vsebujejo flavonoide, različne fenole in tanine. Ajda je vir rutina, kvercetina, vsebuje tudi kemferol-3-rutinozid, fagopiritol, pa tudi flavonol-3-glikozid v sledovih (OHSAVA in TSUTSUMI, 1995; OOMAH in MAZZA, 1996; WATANABE, 1998; DIETRYCH-SZOSTAC in OLESZEK, 1999; PARK in sod., 2000; STEADMAN in sod., 2000; HOLASOVÁ in sod., 2002; SUZUKI in sod., 2002; PAULÍČKOVÁ in sod., 2004; KREFT in sod., 2006; BRUNORI in VÉGVÁRI, 2007; DANILA in sod., 2007; JIANG in sod., 2007; LIU in sod., 2008).

Med vrstami in sortami ajd obstajajo razlike v vsebnosti rutina (preglednica 1 in 2). Različni kultivarji ajde imajo lahko različno vsebnost rutina. O tem so poročali že OHSAVA in TSUTSUMI (1995), KITABAYASHI in sod. (1995) in GHIMERY in sod. (2009). Vsebnost rutina je odvisna od genotipa ajde, razvojnih faz, rastnih razmer, vremenskih razmer ter leta žetve. Različne vrste ajde lahko vsebujejo različno količino rutina, ta pa se lahko razlikuje tudi med leti žetve, geografskimi območji itd.

Prav tako pa lahko tudi različni deli rastlin vsebujejo različno količino rutina (KREFT in sod., 1999). Tatarska ajda vsebuje več rutina kot navadna ajda (SUZUKI in sod., 2002; FABJAN in sod., 2003; LIN, 2004; ASAMI in sod., 2007; FABJAN, 2007; VOMBERGAR, 2010).

Največ rutina je pri ajdi v socvetjih ter v steblih in listih (HAGELS, 1999a; KREFT in sod., 1999; PARK B. J. in sod., 2004). V semenih je manj rutina kot v listih, seveda pa se rutin nahaja tudi v zrnju, v ajdovih mokah, v temnejših več kot v svetlejših (preglednica 1 in 2). Vsebnost rutina variira tako v rastlinah kot v semenih, odvisna pa je od genotipa ter tudi od rastnih razmer. Spremljanje 7 kultivarjev navadne ajde na 12 lokacijah in 7 kultivarjev tatarske ajde posejane na 10 lokacijah je pokazalo, da ima tatarska ajda višjo vsebnost rutina v vseh delih rastline (cvetovih, listih, steblih, koreninah in semenih) kakor navadna ajda (BRIGGS in sod., 2004). V vzorcih navadne ajde so določili 0,058 g rutina/100 g zrn, v vzorcih tatarske ajde pa več kot 100-krat več (1,834–1,972 g rutina/100 g zrn). Različni kultivarji tatarske ajde se v vsebnosti rutina med seboj skoraj niso razlikovali. O razliki v vsebnosti rutina med navadno in tatarsko ajdo ter razliki v vsebnosti rutina pri različnih vzorcih tatarske ajde poroča tudi več drugih avtorjev (FABJAN in sod., 2003; PARK B.J. in sod., 2004; SUZUKI in sod., 2004; ASAMI in sod., 2007; FABJAN, 2007; BRUNORI in VÉGVÁRI, 2007; GHIMERAY in sod., 2009). Primerjava vsebnosti rutina v semenih tatarske ajde v 7 različnih geografskih regijah pokaže

najvišjo vsebnost rutina v tatarski ajdi v Butanu, sledi Slovenija (2139,7 mg/100 g oz. 1938,2 mg/100 g), v vseh ostalih regijah je vsebnost rutina nižja (1199,4–1511,5 mg/100 g) (PARK B.J. in sod., 2004). O vsebnosti rutina v zrnju v 28 navadnih ajdah in 3 tatarskih ajdah poročata tudi BRUNORI in VÉGVÁRI (2007) in ugotavljata veliko variabilnost v vsebnosti rutina med vzorci navadnih ajd, ki so rasle v različnih geografskih legah (na planoti Sila v Kalabriji in v gorskem predelu Pollino). Po pričakovanju so tudi v tem primeru večje razlike v vsebnosti rutina med navadno in tatarsko ajdo, saj jih tatarska ajda vsebuje več. SUZUKI in sod. (2004) so preučevali vsebnost rutina v moki 14 kultivarjev navadnih ajd na Japonskem ter ugotovili 0,064–0,337 mg/100 g rutina v vzorcih mok. Vsebnost rutina je lahko v različnih kultivarjih različna, razlika je lahko tudi za petkratno vrednost. 5 kultivarjev ajde, od 14-ih preiskovanih, ima vsebnost rutina nad 0,3 mg/100 g moke. ASAMI in sod. (2007) so preučevali vsebnost rutina in kvercetina v 12 vzorcih navadne ajde in v 3 vzorcih tatarske ajde. Vsebnost rutina v vzorcih mok iz navadne ajde je 7,5–22,5 mg/100 g, vsebnost rutina v vzorcih mok iz tatarske ajde pa je okoli stokrat višja. Vsebnost kvercetina v 12 vzorcih navadne ajde je nizka (okoli 1 mg/100 g moke), medtem ko je v vzorcih tatarske ajde okoli stokrat višja. Razmerje med rutinom in kvercetinom je v obeh ajdah (navadni in tatarski ajdi) približno enako v korist rutina. DIETRYCH-SZOSTAK in OLESZEK (1999) sta izolirala 6 flavonoidov v zrnih navadne ajde – rutin, orientin, viteksin, kvercetin, izoviteksin in izoorientin, od tega rutin in izoviteksin v olušenih zrnih, vseh šest pa v luščinah. Vsebnost rutina je prav tako najvišja v luščinah ajde 'luba' 79,98 mg rutina/100 g, najnižja pa v sorti 'emka' 46,1 mg rutina/100 g. Vsebnost kvercetina je v vseh vzorcih le v sledovih, od 7 mg kvercetina/100 g v sorti 'hruszovska' do najmanj 0,71 mg kvercetina/100 g v sorti 'luba'. DIETRYCH-SZOSTAK (2004) poroča, da so podobne rezultate o vsebnosti kvercetina v ajdi 'la Harpe' (0,6 mg/100 g) dobili tudi QUETTIER-DELEU in sodelavci (2000). OOMAH in MAZZA (1996) sta že leta 1996 raziskovala in objavila rezultate o vsebnosti rutina v luščinah kultivarjev navadne ajde iz Kanade (50,5–97,4 mg/100 g) ter v olušenih zrnih (le 4,2–51,1 mg rutina/100 g). WATANABE in sod. (1997) pa poročajo o več flavonoidih (rutin – 4,3 mg/100 g, kvercetin, viteksin, izoviteksin, celo hiperin – 5 mg/100 g) v japonski ajdi 'iwate zairai'.

Rutin se nalaga v luščinah navadne ajde (0,8–4,4 g/kg). Koncentracija rutina v kaši je nizka (0,2–0,3 g/kg), nekoliko višja pa v otrobih (0,7–0,8 g/kg) (STEADMAN in sod. 2001b). Vsebnost rutina v tatarski ajdi je bistve-

no višja, v kaši tatarske ajde ga je kar 81 g/kg. V navadni in tatarski ajdi so določili le manjše količine kvercetina. GHIMERAY in sod. (2009) so primerjali vsebnost rutina v navadni in tatarski ajdi. Razlike v vsebnosti rutina v zrnih so očitne (rutin: navadna ajda 76 mg rutina/100 g, tatarska ajda 1197 mg rutina/100 g).

Vsebnost rutina v mlevskih frakcijah ajde so ugotavljali že KREFT in sod. (1999), HUNG in MORITA (2008) in drugi. KREFT in sodelavci (1999) ugotavljajo, da je v moki vsebnost rutina nizka (19–168 mg/kg), nekoliko višja pa je v frakciji otrobov (131–476 mg/kg). Rezultati nakazujejo možnost uporabe delov ajde kot prehransko dopolnilo za višji vnos flavonoidov. O dobri prehranski vrednosti ajde v povezavi z vsebnostjo fenolnih spojin poroča več avtorjev (KREFT, 1994; BIAN in sod., 2004; LIN, 2004; PAVLIČKOVA in sod., 2005; KREFT, 2013; YANG, 2014; COSTANTINI in sod., 2014; MERENDINO in sod., 2014; GOLOB in sod., 2015).

ŠKRABANJA in sod. (2004) ter BONAFACCIA in sod. (2003a, 2003b) ugotavljajo, da se frakcije zrn navadne ajde med seboj zelo razlikujejo po vsebnosti primarnih in sekundarnih metabolitov.

Antioksidativna aktivnost različnih flavonoidov je različna (TOREL, 1986; DIETRICH-SZOSTAK, 2004). Antioksidativna aktivnost rutina in kvercetina je višja kot antioksidativna aktivnost orientina (luteolin glikozida) in izoorientina (izomera orientina). Antioksidativna aktivnost viteksina in izoviteksina pa je še nižja. Antioksidativna aktivnost je najvišja pri kvercetinu, sledi rutin, izoorientin, orientin, izoviteksin, najnižja je pri viteksinu.

Že od sredine prejšnjega stoletja, posebej pa v zadnjem obdobju je opravljenih več raziskav in tudi objavljenih veliko rezultatov o pozitivnih lastnostih ajde na zdravje ljudi in živali (GRIFFITH in sod., 1944; ARIMA in sod., 2002; KAWA in sod., 2003; RUSSO in sod., 2004; ANTHONI in sod., 2008; WIESLANDER in sod., 2011 in 2012). Fenolne spojine v ajdi delujejo antioksidativno. HOLASOVÁ in sod. (2002) ugotavljajo, da najvišji del antioksidativne aktivnosti prispevajo v metanolu topne sestavine, to so fenolne spojine (3-flavanoli, flavonoli in fenolne kisline), medtem ko lipofilne komponente (tokoferoli, karotenoidi) ne prispevajo značilno k antioksidativni aktivnosti ajde. TOSHIKAZU in sod. (2007) so v raziskavah o vsebnosti polifenolnih spojin v dveh sortah navadne ajde in dveh sortah tatarske ajde v zrnih dokazali prisotnost rutina, epikatehina in epikatehingalata. Vsebnost rutina v zrnih navadne ajde je med 12,2 in 13,6 mg/100 g ter epikatehina 15,6–20,2 mg/100 g, odvisno od sorte. Prispevek epikatehinov k antioksidativni aktivnosti v navadni ajdi je 11–13 %, rutin pa okoli 2 %. Ugotavljajo, da so očitno prisotne še druge neznane antioksidativne spojine v navadni ajdi. V tatarski ajdi so

dokazali prisotnost rutina, kvercitrina in kvercetina in sicer 1808,7–1853,8 mg/100 g rutina, ki prispeva 85–90 % k celotni antioksidativni aktivnosti. Rutin je torej glavni antioksidant v tatarski ajdi (TOSHIKAZU in sod., 2007). Vsebnost rutina v posameznih delih ajde in povezave z antioksidativno aktivnostjo so ugotavljali tudi PAULÍČKOVÁ in sod. (2004). Najvišjo antioksidativno aktivnost kažejo listi (faktor zaščite 4,1), sledijo oluščena zrna (2,6), semena (2,2), luščine in slama pa imajo nižjo antioksidativno aktivnost (pod 1,5). JIANG in sod. (2007) so preučevali vsebnost flavonoidov in rutina v navadni ajdi (*F. esculentum*), tatarski ajdi (*F. tataricum*) in ajdi *F. homotropicum* ter njihovo antioksidativno kapaciteto. Skupaj so preučili 11 vzorcev. Vsebnost rutina in flavonoidov se je značilno razlikovala med vrstami in je bila pri navadni ajdi 0,02 % rutina in 0,04 % flavonoidov, pri *F. homotropicum* 0,10 % rutina in 0,35 % flavonoidov ter pri tatarski ajdi 1,67 % rutina in 2,04 % flavonoidov. Antioksidativna aktivnost je najvišja pri tatarski ajdi in najnižja pri navadni ajdi. Raziskava kaže pomembno vlogo rutina in flavonoidov v antioksidativni aktivnosti ajdovih zrn. O prisotnosti pomembnih antioksidantov in antioksidativni aktivnosti več poljščin, med drugimi tudi ajde, poroča tudi ALVAREZ-JUBETE (2010), o antioksidativni aktivnosti nekaterih sestavin v tatarski ajdi pa tudi ZHOU in sodelavci (2015).

Antioksidativna aktivnost v temni ajdovi moki se zmanjšuje s toplotno obdelavo (200 °C 10 minut), ne pa tudi pri ekstrudiranju (170 °C ~10 sekund) (ŠENSOY in sod., 2006). Pomembno je določiti učinke posameznih tehnologij oziroma tehnoloških procesov na antioksidativno aktivnost, da bi v izdelkih čim bolj ohranili antioksidativno aktivne sestavine ter izbrali najbolj optimalne procese, ki bi čim manj vplivali na zmanjševanje antioksidativne aktivnosti celokupnih fenolov.

Ajda ima visoko vsebnost rutina v semenih, listih, socvetjih in kotiledonih. Različne raziskave kažejo različne vzorce akumulacije rutina v različnih fazah rasti, pa tudi spremembe koncentracije rutina med zorenjem ajde. Tatarska ajda ima od 30 do 150-krat višjo koncentracijo rutina kot navadna ajda (YASUDA in sod., 1994; SUZUKI in sod., 2002), ima pa tudi zelo močno glukozidazno aktivnost zaradi aktivnega encima flavonol 3-glukozidaze, ki razgradi rutin (SUZUKI in sod., 2002). Encim deluje kot katalizator pri hidrolizi rutina v kvercetin. Predpostavlja se, da rutin in encim v procesu zorenja ajde varujeta seme pred UV sevanjem, lahko pa imata tudi druge fiziološke učinke za njegovo razgradnjo (SUZUKI in sod., 2005b).

KREFT in sod. (2006) poročajo o vsebnosti 115,9–181,9 mg rutina/kg suhe snovi v zrnju navadnih ajd 'darina', 'darja' in 'siva II'. Vsebnost rutina v toplotno obdelani ajdi (kaši) je bistveno nižja kot v surovi ajdi.

Pregl. 1: Vsebnost rutina in kvercetina v zrnju navadne in tatarske ajde po podatkih več avtorjev**Table 1: Rutin and quercetin content in common and tartary buckwheat grains according to results of different research studies**

Vzorec	Vrsta ajde	Vsebnost rutina	Vrsta ajde	Vsebnost rutina	Reference
zrnje	Navadna ajda	76 mg/100 g	Tatarska ajda	1197 mg/100 g	GHIMERAY in sod. (2009)
zrnje	Navadna ajda	20 mg/100 g	Tatarska ajda	20 mg/100 g	JIANG in sod. (2007)
zrnje	Navadna ajda	12,2–13,6 mg/100 g SS	Tatarska ajda	1808–1853 mg/100 g SS	MORISHITA in sod. (2007)
zrnje	Navadna ajda 'darja', 'siva'	272–341 mg/kg SS		272–341 mg/kg SS	FABJAN (2007)
zrnje	Navadna ajda 'darina', 'siva', 'darja'	115–181 mg/kg SS			KREFT in sod. (2006)
zrnje	Navadna ajda	17,2–17,7 mg/100 g SS			LEE in sod. (2004)
zrnje	Navadna ajda iz Kanade	44,2–51,1 mg/100 g			OOMAH in MAZZA (1996)
zrnje			Tatarska ajda	1,83–1,97 g/100 g	BRIGGS in sod. (2004)
zrnje			Tatarska ajda – različne sorte	1,19–2,91 %	Yu in Li (2007)
zrnje			Tatarska ajda – 7 vrst	0,869–1,334 %	YAN in sod. 2004
zrnje			Tatarska ajda	14698 mg/kg SS	PARK in sod. (2004)
zrnje			Tatarska ajda	11994–21397 mg/kg SS	SUZUKI in sod. (2005c)
zrnje			Tatarska ajda	8684–13341 mg/kg SS	CHAI in sod. (2004)

Pregl. 2: Vsebnost rutina in kvercetina v polizdelkih in izdelkih iz navadne in tatarske ajde**Table 2: Rutin and quercetin content in common buckwheat products and tartary buckwheat products**

Vrsta ajde	Vzorec	Vsebnost rutina	Vsebnost kvercetina	Reference
Navadna ajda	-fina moka	0,155 g/kg SS	0,002 g/kg SS	STEADMAN in sod. (2001b)
Navadna ajda 'siva'	svetla moka	19 mg/kg SS		KREFT in sod. (1999)
Navadna ajda	temna moka	168 mg/kg SS		
Navadna ajda	moka	380–1010 mg/kg SS		QIAN in sod. (1999)
Navadna ajda	moka	98 mg/kg		QUETTIER-DELEU in sod. (2000)
Navadne ajde 'siva', 'darja'	moka	305–322 mg/kg SS	0	FABJAN (2007)
Navadna ajda	moka iz zrnja	10–20 mg/100 g	cca. 1 mg/100 g	ASAMI in sod. 2007
Navadna ajda	svetla moka	19–168 mg/kg SS		ŠKRABANJA in sod. (2004)
Navadna ajda	svetla moka	112,8 mg/kg SS		KREFT in sod. (2006)
Navadna ajda	temna groba moka	57–77 mg/kg SS		ŠKRABANJA in sod. (2004)
Navadna ajda	temna moka	218 mg/kg		Kreft in sod. (2006)
Tatarska ajda Lux01	moka	6315 mg/kg SS	0	FABJAN (2007)
Tatarska ajda Lux05	moka	5049 mg/kg SS	0	FABJAN (2007)
Tatarska ajda	moka	30000 mg/kg		MUKASA in sod. (2009)
Tatarska ajda	moka iz zrnja	1200 mg/100 g	cca. 1 mg/100 g	ASAMI in sod. (2007)
Tatarska ajda	moka	20421 mg/kg SS		SOON-MI in sod. (2006)
Tatarska ajda iz Luksemburga	testo 2 – 600min	5371–4779 mg/kg SS	6503–7087 mg/kg SS	FABJAN (2007)
Tatarska ajda	moka in voda (pod 100min)	5000 mg/kg		MUKASA in sod. (2009)
Tatarska ajda (Luksemburg)	kruh	sledovi	4,99 mg/g	GERM in sod. (2009)

Toplotno obdelana kaša vsebuje 87,9 mg rutina/kg SS, surova ajdova kaša pa bistveno več in sicer 230,1 mg rutina/kg SS. Svetla ajdova moka iz notranjosti zrn ima nižjo vsebnost rutina (112,8 mg/kg SS) kot temnejša moka iz bolj zunanjih plasti zrn (218,5 mg/kg SS).

Vsebnost rutina v svežih testeninah (ajdovih rezancih) je višja (78,4 mg/kg SS) kot v sušenih testeninah (67,6 mg/kg SS). Dejansko nižjo količino rutina v testeninah povezujejo z možno aktivnostjo encima flavonol-3-glukozidaza. Encim je bil najprej izoliran v tatarski

ajdi (YASUDA in NAKAGAVA, 1994; Suzuki in sod., 2002), a kasneje je bila njegova prisotnost potrjena tudi v zrnju navadne ajde, predvsem v testi (SUZUKI in sod., 2002). Encim flavonol-3-glukozidaza, ki omogoča spreminjanje rutina v kvercetin, ni enakomerno razporejen v delih zrna ajde, ampak je predvsem v testi. Na aktivnost tega encima lahko vplivajo druge sestavine ajdovega zrna, zlasti na primer tanini, pa tudi polifenolne spojine, ki lahko zavirajo dejavnost encimov. Encimi, ki razgrajujejo rutin, so lahko razgrajeni v proteolitskih procesih, ki jih prav tako lahko sproži namakanje zrn ajde ali njihovih delov v vodi.

Pomemben, a še ne do konca raziskan, je hidrotermični vpliv na zrnje ajde. Vpliv toplotne obdelave in obdelave z vodo lahko pomembno vpliva na znižanje koncentracije rutina v ajdi (KREFT in sod., 2006). Ena od možnih razlag je, da se rutin v povezavi z dodano vodo ali ob toplotni obdelavi razgradi ali spremeni v druge spojine na tak način, da postane netopen v topilu. S toplotno obdelavo nastajajo kemijske spremembe v hrani. Pomembno je razumeti vpliv fizikalno kemijskih procesov na fenolne spojine, saj so za končne izdelke iz ajde, ki jih uživamo, nujno potrebni različni fizikalni, kemijski in biološki postopki. Vpliv hidrotermičnih postopkov pri uporabi tatarske ajde je preučevala tudi LUKŠIČ (2016a).

YASUDA (2001) ugotavlja, da zrna tatarske ajde vsebujejo veliko količino rutina, pa tudi encimov, ki razgrajujejo rutin. Ugotavlja, da se rutin ob dodatku vode v moko hitro razgradi v kvercetin. Encimi, ki razgrajujejo rutin, pa se ob parjenju tatarske moke skoraj popolnoma inaktivirajo (99,9 %), zato se iz take moke lahko pridobijo rezanci z visoko vsebnostjo rutina (100 mg/100 g vzorca).

Mnogo ajdovih jedi se pripravlja z mešanjem ajdove moke in vode (KREFT, 1994 in 2003). Testo, ki ga običajno uporabljamo za kruh, pecivo ali testenine, lahko počiva določen čas, da razvije ustrezno teksturo in tehnološke lastnosti. Pri pripravi mešanic med moko in vodo (na primer za palačinke) je potrebno namakanje moke v vodi celo daljši čas (nekaj ur), da se pridobi ustrezna viskoznost in druge lastnosti. O vsebnosti rutina v kruhu in testeninah poroča več avtorjev (VOGRINČIČ in sod., 2010 in 2013; COSTANTINI in sod., 2014; MERENDINO in sod., 2014).

Uporaba tatarske ajdove moke kot vir rutina je omejena zaradi encimske razgradnje rutina v procesu priprave testa, kar povzroči tudi grenak okus (LI in sod., 2008). Da bi ugotovili potencialno inaktivacijo encimov, ki razgrajujejo rutin in povzročijo znižanje vsebnosti rutina v izdelkih pa tudi spremembo barve med pripravo testa, so preučili različne predhodne obdelave ajde (segrevanje, parjenje, kuhanje, ekstrudiranje). Pri parjenju (120 sekund), kuhanju (90 sekund) in ekstrudiranju (pri 140 °C) se zadrži več kot 85 % rutina, grenak okus pa izgine. Pri toplotni obdelavi s suhim zrakom (140 °C 9 minut), pa tudi pri segrevanju z mikrovalovi, se vsebnost rutina ne znižuje, grenak okus pa ostaja. Posebne razmere nastajajo tudi pri fermentaciji, ki je potreben tehnološki postopek pri izdelavi določenih izdelkov. Vpliv fermentacije na rutin in druge polifenole, delovanje encimov, povezave z pH in drugimi faktorji so preučevali HAN in sodelavci (2002) ter KRAHL in sodelavci (2008). Raziskave so tudi o interakcijah med beljakovinami in flavonoidi (Arts in sod., 2002), lastnostih škroba v ajdi (ŠKRABANJA in KREFT, 1994 in 1998; ŠKRABANJA in sod., 2001; KREFT in ŠKRABANJA, 2002; GREGORI in KREFT, 2012; GAO in sod., 2016).

MATERIAL IN METODE DELA

Material

Preučevali smo dva vzorca ajde, vzorec navadne ajde (*F. esculentum* Moench) – cv. 'siva' iz Slovenije (vzorec S) in vzorec tatarske ajde (*F. tataricum* Gaertn.) iz Nemčije, izvor Luksemburg (vzorec T3). Vzorec navadne ajde smo pridobili v obliki zrnja, vzorec tatarske ajde pa v obliki moke. Moka je bila zmleta v Sloveniji, izmlevnost 42 % (vzorec T3).

Za določanje vsebnosti rutina in kvercetina v navadni ajdi smo vzorec zrnja navadne ajde (vzorec S) oluščili in zmleli na mlin Udy-Tecator (Landskrona, Švedska) s sitom 0,7 mm, tako da smo pridobili moko, zmleto iz celega zrnja. Za določanje rutina in kverceti-

na v tatarski ajdi smo uporabili vzorec moke tatarske ajde (vzorec T3).

Priprava vzorcev navadne ajde (vzorec S) za HPLC analize

Zrnje navadne ajde cv. 'siva' smo oluščili in zmleli na mlinu Udy-Tecator (Landskrona, Švedska) skozi sito velikosti 0,7 mm in dobili moko iz celega zrnja. Po 5 g vzorca smo dali v stekleno čašo ter dodali po 8 mL destilirane vode, mešali 20 sekund in na ta način pripravili testo. Testo smo pokrili in pustili stati pri 20 ± 1 °C 0,5 ure, 1, 2, 3, 6, 12 oziroma 24 ur. Vzorce smo nato

zamrznili pri -15°C do -20°C . Po dokončni zamrznitvi smo vzorce liofilizirali. V nadaljevanju smo opravili analize rutina in kvercetina v vzorcih s HPLC.

Priprava vzorcev testa iz moke tatarske ajde (vzorec T3) za HPLC analize

Iz tatarske ajdove moke in vode smo zamesili testo. Okoli 250 g vzorca smo zamesili z 200 mL destilirane vode in na ta način pripravili testo. Testo smo pokrili in pustili stati pri $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 0,08 ure (5 minut), 0,5 ure, 1 uro in 24 ur. Testo smo po določenem času (0,08 ure, 0,5 ure, 1 uri ter po 24 urah) stika moke z vodo zamrznili pri -15°C do -20°C . Po dokončni zamrznitvi smo vzorce liofilizirali. Nato smo opravili analize rutina in kvercetina v vzorcih s HPLC analizo.

HPLC analize

Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC) je separacijska tehnika, ki temelji na porazdelitvi vzorca med tekočo mobilno fazo in stacionarno fazo.

HPLC analize I

Analizirali smo vzorce testa iz moke navadne ajde S. Ekstrakcijo in analize HPLC smo opravili na Biotehniški fakulteti v Ljubljani, Oddelek za agronomijo po metodi Kreft, Fabjan in Yasumoto (2006).

Vzorci moke in testa (250 mg) smo ekstrahirali s 5 mL raztopine metanol/voda (80:20) pri sobni temperaturi s stresanjem (30 minut), nato smo vzorce centrifugirali 15 minut pri 3300 obr/min. Vzeli smo 2,6 mL supernatanta in iz njega pod znižanim tlakom odstra-

nili topilo. Ostanek smo raztopili v 100 μL 80 % metanola za HPLC analize.

Pogoji:

Mobilna faza: topilo A: acetonitril in metanol (1:2) in topilo B: 0,75 % aq. fosforna kislina, gradient 60 minut (10 minut 100 % B, 20 minut 60 % A in 40 % B, 20 minut 100 % A in 0 % B, 10 minut 100 % B).

Detekcija: 380 nm

HPLC analize II

Analizirali smo vzorce moke iz tatarske ajde iz Nemčije (vzorec T3). Ekstrakcijo in HPLC analize vzorcev smo opravili na Slovaški kmetijski fakulteti v Nitri (Slovaška).

Ekstrakcija:

Liofiliziranim vzorcem (1g vsakega vzorca) smo dodali 25 mL organskega topila (80 % metanol, HPLC grade; Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, ZDA) in stresali na stresalniku pri sobni temperaturi 8 ur pri 250 tresljajih na minuto. Po 8-ih urah smo homogenat (raztopino z vzorcem) filtrirali preko filter papirja (130 g/m^2 , Filtrak, Thermalbad Wiesenbad, Nemčija). Bistri filtrat smo analizirali. Ekstraktov nismo razredčili, glede na pričakovano koncentracijo pa se je razlikovala količina v HPLC injiciranega vzorca (10 μL oz. 20 μL).

Pogoji:

Mobilna faza: topilo A: acetonitril in topilo B: 0,1 % fosforna kislina (4:6), gradient 10 minut (prve 3 minute 40 % topilo A in 60 % topilo B; nato 5 minut 5 % topilo A in 95 % topilo B, nato 2 minuti 5 % topilo A in 95 % topilo B).

Pretok: 1 mL/min

Detekcija: 365 nm

Retenzijski čas: rutin – 3 minute, kvercetin – 5,6 minut

REZULTATI

HPLC analiza rutina in kvercetina v moki in v testu iz navadne ajde (vzorec S)

S HPLC smo analizirali koncentracijo rutina in kvercetina v moki in v testu (pripravljenem iz navadne ajdove moke in vode). Najvišja vsebnost rutina, okoli 26 $\mu\text{g/g}$ SS vzorca, se pojavi v testu po 0,5 h oziroma po eni uri stika moke in vode. Po dveh urah počivanja testa je v testu le še okoli 3,8 $\mu\text{g/g}$ rutina (v SS). Pred namakanjem moke v vodi nismo ugotovili kvercetina. Po enournem stiku moke in vode se pojavi kvercetin v

testu, maksimalno vrednost pa doseže po 2 urah in sicer okoli 2,5 μg kvercetina/g SS. Kvercetin je predvidoma rezultat razgradnje rutina v testu. Po 24-urnem počivanju testa so v testu le še sledovi rutina (0,54 μg rutina/g SS), nastane pa 2,3 $\mu\text{g/g}$ SS kvercetina.

Ajdova moka (vzorec S), vključena v raziskavo, je vsebovala $25,8 \pm 1,4$ μg rutina/g SS vzorca; kvercetin ni bil prisoten niti v sledovih.

Koncentracije rutina in kvercetina v ajdovi moki in v testu iz navadne ajde 'siva' v odvisnosti od časa so prikazani v preglednici 3 in na sliki 8.

Pregl. 3: Koncentracije rutina in kvercetina v moki in v testu iz navadne ajde (vzorec S) v odvisnosti od časa počivanja testa

Table 3: Rutin and quercetin concentrations in common buckwheat flour and in buckwheat dough (sample S) as a function of dough resting time

Vzorec S (navadna ajda 'siva')	Testo			
Čas stika moke in vode do merjenja (h)	Rutin (µg/g SS)	SD	Kvercetin (µg/g SS)	SD
0	25,8	1,40	PMD	-
0,5	25,39	1,61	0,10	0,01
1	26,32	1,96	0,71	0,36
2	3,75	0,53	2,50	0,18
3	3,21	0,68	2,14	0,17
6	2,56	0,18	1,61	0,18
12	2,50	0,19	1,71	0,25
24	0,54	0,46	2,25	0,61

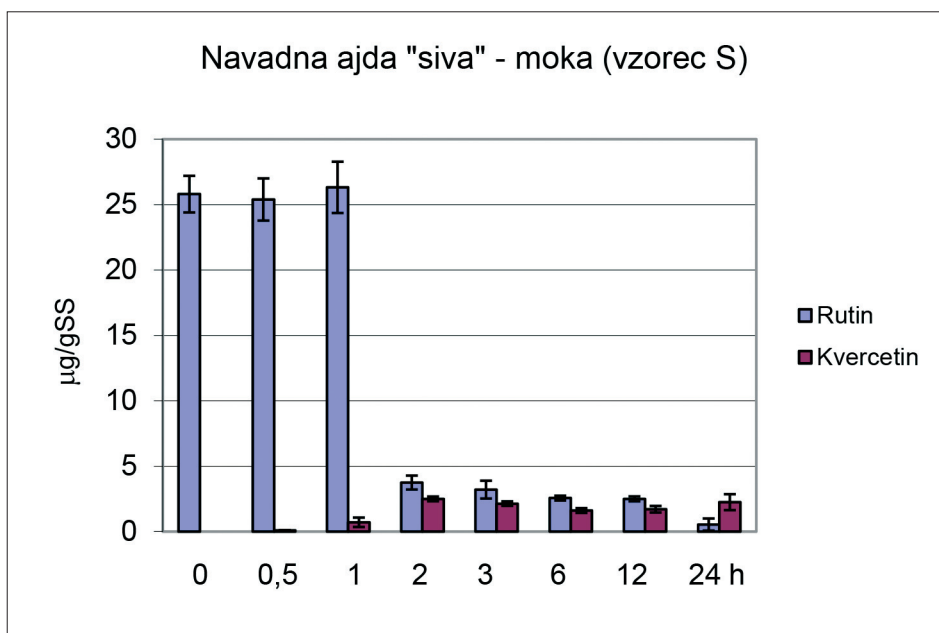
n = 3

S - navadna ajda iz Slovenije; moka, testo

PMD - pod mejo določljivosti

SD - standardni odklon

SS - suha snov



Slika 8: Rutin in kvercetin ekstrahirana iz moke (vzorec S) in iz testa navadne ajde v 24-urnem počivanju testa

Figure 8: Rutin and quercetin extracted from common buckwheat flour and from flour dough in the 24-hour period of dough resting (sample S)

HPLC analiza rutina in kvercetina v moki in v testu iz tatarske ajde (vzorec T3)

S HPLC smo analizirali vsebnost flavonoidov (rutina in kvercetina) v moki in v testu, pripravljenem iz tatarske ajdove moke (vzorec T3) in vode.

Tatarska ajdova moka (vzorec T3), vključena v raziskavo, je vsebovala $11,67 \pm 0,09$ mg rutina/g SS moke, v moki je bilo $0,63 \pm 0,03$ mg kvercetina/g SS moke.

Vsebnost rutina pri stiku moke in vode že po 5 minutah močno pade ($0,79 \pm 0,01$ mg/g SS, po 24 urah pa

v testu iz moke rutina nismo določili. V testu iz ajdove moke kvercetin po 5 minutah stika moke z vodo naraste na $5,65 \pm 0,01$ mg kvercetina/g SS. Kvercetin je predvidoma rezultat razgradnje rutina v testu. Po 24-urnem počivanju testa iz ajdove moke je rutin pod mejo določljivosti, nastane pa okoli 5 mg kvercetina/g SS.

Koncentracije rutina in kvercetina v ajdovi moki in testu iz tatarske ajde (T3) v odvisnosti od časa so prikazane v preglednici 4 in na sliki 9.

Pregl. 4: Koncentracija rutina in kvercetina v moki in v testu iz tatarske ajdove moke (vzorec T3) v odvisnosti od časa počivanja testa

Table 4: Rutin and quercetin concentrations in Tartary buckwheat flour and buckwheat flour dough (sample T3) in the 24-hour period of dough resting

Tatarska ajda (vzorec T3)	Testo			
Čas stika moke in vode do merjenja (h)	Rutin (mg/g SS)	SD	Kvercetin (mg/g SS)	SD
0	11,67	0,09	0,63	0,03
0,08	0,79	0,01	5,65	0,01
0,5	0,63	0,05	5,68	0,04
1	PMD	-	5,66	0,03
24	PMD	-	5,21	0,01

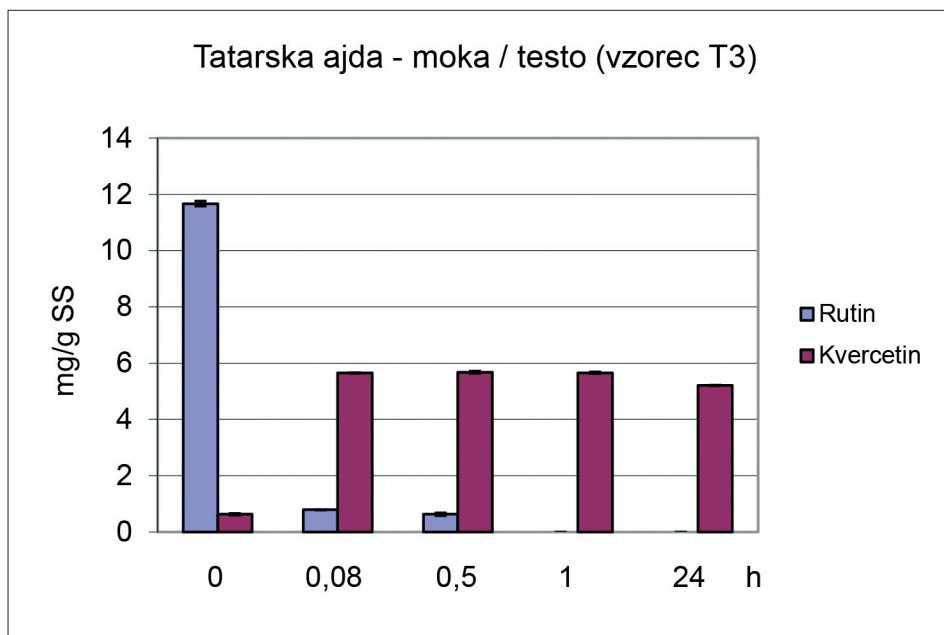
n = 3

T3 - tatarska ajda iz Nemčije (izvor Luksemburg) - moka, testo

PMD - pod mejo določljivosti

SD - standardni odklon

SS - suha snov



Slika 9: Rutin in kvercetin ekstrahirana iz moke ter iz testa tatarske ajde (vzorec T3) v 24-urnem počivanju testa

Figure 9: Rutin and quercetin extracted from Tartary buckwheat flour and buckwheat flour dough in the 24-hour period of dough resting (sample T3)

RAZPRAVA

Več avtorjev ugotavlja, da v tatarski ajdi prevladuje bioflavonoid rutin, poleg njega pa tudi kvercetin in kvercitrin. K antioksidativni aktivnosti v tatarski ajdi rutin prispeva kar 85–90 % (MORISHITA in sod., 2007; LIU in ZHU, 2007). Naši rezultati o vsebnosti rutina v preiskovanem vzorcu tatarske ajde (T3: moka 1,17 % rutina/SS) kažejo, da rutin obsega pomembno količino flavonoidov v tatarski ajdi. Rezultati predhodnih raz-

skav o vsebnosti flavonoidov v mlevskih frakcijah dveh vzorcev tatarskih ajd T1 in T2 so v približno v istem številčnem območju 0,24–4,47 % flavonoidov (VOMBERGAR, 2010; VOMBERGAR in LUTHAR, 2018; VOMBERGAR in sod., 2020). Različni vzorci ajd se po vsebnosti flavonoidov, tudi rutina, že dokazano med seboj razlikujejo. Različni avtorji v neodvisnih raziskavah ugotavljajo razlike v vsebnosti flavonoidov, predvsem ru-

tina, tudi pri različnih vzorcih navadnih ajd (OOMAH in MAZZA, 1996; MICHALOVÁ in sod., 2001; ÖRSCHLÄGER in sod., 2004; SUZUKI in sod., 2004; YAN in sod., 2004; KREFT in sod., 2006; FABJAN, 2007; MORISHITA in sod., 2007; YU in LI, 2008). Z navedenimi rezultati se ugotavlja, da je vsebnost flavonoidov (predvsem rutina) v raziskovanih vzorcih povezana z vrsto ajde. V naši predhodni raziskavi smo ugotovili, da imata 2 vzorca tatarskih ajd bistveno višjo vsebnost flavonoidov kot navadna ajda 'darja' D 0,015–0,055 % v mlevskih frakcijah mok, otrobov in luščin (VOMBERGAR, 2010; VOMBERGAR in sod., 2018; VOMBERGAR in sod., 2020). V tej raziskavi je imel preučevani vzorec tatarske ajde T3 v bistveno višjo vsebnost rutina kot vzorec navadne ajde 'siva' S (vzorec T3: 1,17–1,75 %, vzorec S: 0,0026 % rutina). Podobne trditve o višji vsebnosti flavonoidov (predvsem rutina) v tatarski ajdi kot v navadni ajdi so objavili tudi FABJAN in sod. (2003), BRIGGS in sod. (2004), ASAMI in sod. (2007), FABJAN (2007), JIANG in sod. (2007), YU in LI (2008) in drugi. Naša raziskava je pokazala, da je v preiskovanem vzorcu tatarska ajde T3 bistveno višja vsebnost rutina kot v navadni ajdi 'siva' S (okoli 400-krat višja). Vsi ti rezultati kažejo na bistveno višjo vsebnost flavonoidov in rutina v tatarski ajdi v primerjavi z navadno ajdo (preglednica 5). Hipotezo, da bo vsebnost rutina v tatarski ajdi višja kot v navadni ajdi smo potrdili (preglednica 5).

Pregl. 5: Rutin and kvercetin v preiskovanih vzorcih mok navadne (vzorec S) in tatarske ajde (vzorec T3)

Table 5: Rutin and quercetin content in common buckwheat (sample S) and Tartary buckwheat (sample T3)

Vzorec moke	Rutin %/SS	Kvercetin %/SS
Navadna ajda (S)	0,0026	PMD
Tatarska ajda (T3)	1,1670	0,063

S - moka iz navadne ajde 'siva'

T3 - moka iz tatarske ajde

PMD - pod mejo določljivosti

Različni načini mletja ajde, uporaba različnih mlinov, ter pridobivanje mlevskih frakcij z različno granulacijo, vplivajo na količino in hitrost ekstrakcije polifenolov v ajdi. Tudi v naši raziskavi nismo uporabili istih metod in tehnik mletja pri preučevanih vzorcih. Velikost delcev v mlevskih frakcijah je pomembna lastnost moke. Manjši delci ustvarjajo večjo kontaktno površino, zato je tudi delovanje encimov lahko drugačno. Delovanje encimov v finih mokah z drobnimi delci je lahko večje. Polifenoli so vključeni v mnoge celične komponente. Njihova ekstrakcija v raztopino je zaradi njihove različne dostopnosti različna.

SUZUKI in sod. (2002) in YASUDA (2001 in 2007) ugotavljajo, da je encim flavonol-3-glukozidaza po-

memben za razgradnjo rutina v ajdi ob določenih pogojih. Encim flavonol-3-glukozidaza je v ajdovem semenu v testi in v kotiledonih. Količinsko več je encima v kotiledonih, a aktivnejši je encim iz teste (SUZUKI in sod., 2002). Rutin se razgrajuje z encimatskimi procesi v kvercetin. Ugotovljena je tudi korelacija med vsebnostjo rutina v ajdovi moki ter koncentracijo v vodi topnih kislin (SUZUKI in sod., 2004). MUKASA in sod. (2009) ugotavljajo tudi, da se rutin v moki okroglaste oluščene tatarske ajde hitro razgradi ob stiku z vodo, to pa se ne zgodi ob namakanju celih zrn. Predpostavlja, da se to zgodi zaradi strukturne izolacije med rutinom in encimi, ki rutin razgrajujejo v oluščeni zrnih.

Obstajajo tudi drugi načini razgradnje rutina, na primer oksidacija rutina (slika 3), ter več biokemijskih reakcij, v katerih se kvercetin spreminja v druge metabolite (slika 6 in 7). To delno razloži tudi reakcije flavonoidov v testu ob stiku moke z vodo (VOMBERGAR, 2010; VOMBERGAR in LUTHAR, 2018). Več raziskav je bilo opravljenih, da bi ugotovili vpliv termične in hidrotermične obdelave (segrevanja s suhim zrakom, parjenja, kuhanja, ekstrudiranja, itd.) ajdovih zrn in moke na vsebnost rutina. V vseh primerih se rutin razgrajuje, večinoma v kvercetin. Encimi, ki razgrajujejo rutin, pa se lahko tudi popolnoma inaktivirajo. Različni encimi med toplotno obdelavo različno vplivajo na razgradnjo rutina. Parjenje, kuhanje, ekstrudiranje zadržijo del rutina, pomembno pa je lahko izginotje grenkega okusa (PAULÍČKOVÁ in sod., 2004). MUKASA in sod. (2009) so ugotovili, da večina rutina ostaja v zrnih, ki se kuhajo eno uro. Obsežnejša toplotna obdelava lahko vpliva na razpad flavonoidov, torej tudi rutina (DIETRYCH-SZOSTAK in OLESZEK, 1999). Praženje, to je obdelava s suhim vročim zrakom, ne vpliva na antioksidativno aktivnost svetlih in temnih ajdovih mok (SENSOY in sod., 2006).

Povezav o medsebojnem delovanju škroba in rutina nismo zasledili. Obstaja možnost, da bi škrob s svojo specifično zgradbo (ajdov škrob je bogat z amilozo) vplival na interakcije z flavonoli, tudi z rutinom, a v praksi o tem ni zapisov. Zgradba škroba v ajdi je značilno vrstno specifična. Obstajajo pa interakcije med škrobom ter maščobami in beljakovinami v ajdi.

Pri ugotavljanju vsebnosti rutina v preučevanih vzorcih tatarske in navadne ajdove moke (vzorci T3 in S) v stiku z vodo smo naleteli pričakovano na nekatere podobne trende, kot so bili ugotovljeni v naši raziskavi flavonoidov v moki iz tatarske in navadne ajde v stiku z vodo (VOMBERGAR, 2010; VOMBERGAR in LUTHAR, 2018; VOMBERGAR in sod., 2020). Flavonoidi so v vzorcih vseh mlevskih frakcijah po 5-ih minutah stika z vodo narastli v primerjavi z vsebnostjo v moki (tudi za 2 do 2,5-krat), po naglem porastu v prvih nekaj minu-

tah pa se je njihova vsebnost močno znižala. Postopno padanje koncentracije flavonoidov (v obdobju 0,08–24 h) se je razlikovalo med vzorci, med mlevskimi frakcijami in med ponovitvami, a znižanje koncentracije flavonoidov se pojavi v vseh testih po 24-ih urah. Ugotovljeno je bilo, da je koncentracija flavonoidov v vseh testih po 24-urnem počivanju testa nižja kot v prvih 5-ih minutah po pripravi testa. Naše sedanje raziskave vsebnosti rutina v navadni in tatarski ajdovi moki ob stiku moke z vodo kažeta nekatere podobne vzorce obnašanja.

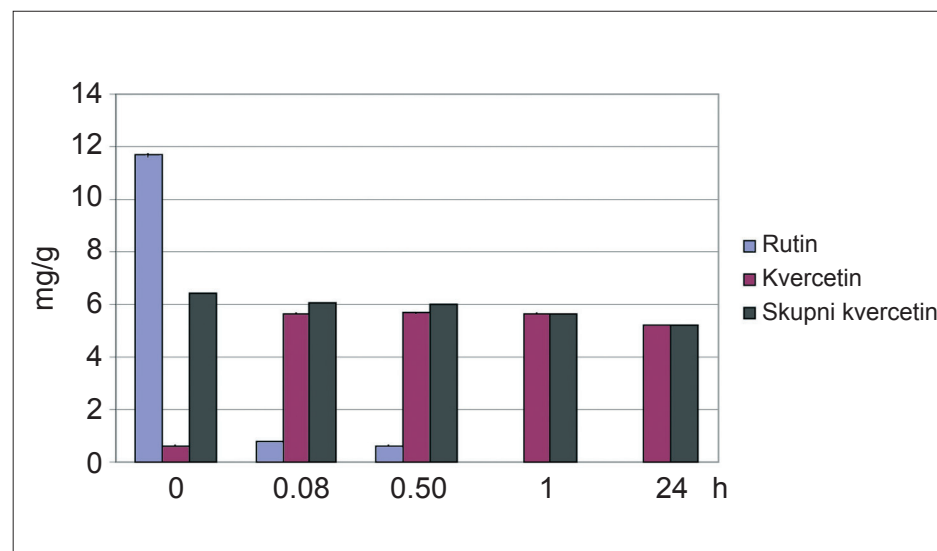
Dosedanje raziskovanje je tudi pokazalo, da je vsebnost rutina v zmesi mlevske frakcije zrn ajde in vode rezultanta dveh procesov. Na eni strani je to izločanje rutina iz struktur zrna in njegovo raztapljanje v tekočini. Drugi proces je sproščanje encimov, ki razgrajujejo rutin. Predvsem aktiven encim je predvidoma encim flavonol-3-glukozidaza, ki razgrajuje rutin in znižuje vsebnost rutina med pripravo testa. Preučevanja, kaj se dogaja z rutinom v moki med procesom stika z vodo pri pripravi testa, še niso dokončna. Prav tako se še raziskuje pojav nastanka kvercetina v teh procesih kot možnega produkta razgradnje rutina.

Hipotezo, da ob stiku ajdove moke z vodo (simulacija tehnološkega postopka priprave testa) potekajo biokemijski procesi, ki vplivajo na nekatere sestavine v testu (predvsem na flavonoide – rutin, kvercetin), smo potrdili.

Vsebnost rutina v moki iz navadne ajde 'siva' je bila v naši raziskavi 25,8 µg/g SS. Najvišja vsebnost ru-

tina (26,3 µg/g SS) se pojavi v testu iz navadne ajdove moke po 1 uri stika moke z vodo. Pri tatarski ajdi T3 pa je najvišja vsebnost rutina v moki, ki še ni v stiku z vodo 11,7 mg/g SS. Že po 5-ih minutah stika moke iz tatarske ajde z vodo pa vsebnost rutina močno pade pod 1 mg/g SS, pojavi pa se kvercetin (skoraj 6 mg/g SS). To pomeni približno enako antioksidativno učinkovitost, kot je začetna vrednost v tatarski ajdi, saj ima kvercetin nižjo molekulsko maso in nima disaharida rutinoze (tako kot rutin). Podobne rezultate so dobili tudi YASUDA in sod. (1992), saj se je tudi v njihovi raziskavi večina rutina v moki iz semen tatarske ajde ob dodatku vode zelo hitro razgradila na kvercetin. Predpostavljajo, da so razgradnjo rutina povzročili encimi, ki so prisotni v beljakovinsko bogati testu tatarske ajde. Testa se ob mletju poškoduje, dodatek vode pa povzroči neposreden dostop vode do rutina v testu.

Možno je, da v navadni ajdi v prvih minutah stika moke z vodo del rutina, ki je prisoten v moki, počasneje prehaja iz celičnih struktur ali še ni prešel iz celičnih struktur zrna. Dokler rutin še ne preide v vodno raztopino, ga ni možno ekstrahirati niti s topili (metanol/voda) niti razgraditi z encimi. Prav zaradi tega je ekstrahirani rutin v določenem času rezultat dveh različnih procesov v namočeni moki in sicer sproščenega rutina iz delcev moke (celičnih struktur zrna) ter razgradnje rutina. Znižanje koncentracije rutina (pri navadni ajdi med prvo in drugo uro stika moke z vodo, pri tatarski ajdi pa v nekaj minutah) je verjetno povezano s tem, da se največje spremembe v delcih moke



Slika 10: Rutin in kvercetin v moki in v testu iz tatarske ajde. Celokupni kvercetin je izračunan kot vsota koncentracije kvercetina in kvercetinskega dela rutinske molekule.

Figure 10: Rutin and quercetin concentration in Tartary buckwheat flour and dough made from flour and water. Total quercetin is calculated as the sum of quercetin concentration and the quercetin part of the rutin molecule.

dogajajo prav v tem določenem obdobju ter da deluje encim, ki razgrajuje rutin v taki koncentraciji, da lahko izjemno hitro razgradi večino že prisotnega rutina. Koncentracija preostalega rutina se počasi znižuje v obdobju 24 ur (slika 8 in 9). Rutin se ne razgradi popolnoma. V testu ostane tudi po 24-ih urah nekaj rutina. Razlog, da majhna količina rutina ostaja v testu, bi lahko bila razgradnja ali inaktivacija encimov, ki sodelujejo pri razgradnji rutina. Druga možnost je, da v testu ni dovolj velike količine encimov s to funkcijsko sposobnostjo, kar je razlog za manj učinkovito razgradnjo rutina in/ali kvercetina še po nekaj urah počivanja testa. Med razgradnjo rutina se pojavi kvercetin v testu, ki ima prav tako antioksidativne lastnosti. Spremembe koncentracije rutina in kvercetina v testu, oziroma vodnem mediju iz moke in vode, so pomembne za oceno dietnega vnosa rutina in kvercetina ter za izbiro najboljših razmer v tehnološkem procesu, da ohranimo vsebnost flavonoidov v živilih in jedeh.

V začetku poskusa (v prvih 30-ih minutah stika moke z vodo) nismo zaznali kvercetina v vzorcu navadne ajde 'sive', to pa ne velja za tatarsko ajdo, kjer se majhna količina kvercetina pojavi v moki, močno pa naraste v prvih minutah stika moke z vodo in maksimum doseže v pol ure. Kvercetin se ugotovi po eni uri počivanja testa tudi v navadni ajdi (okoli 1 µg/g SS) in doseže maksimalno vrednost po dveh urah (okoli 2,5 µg/g SS). To nakazuje, da je kvercetin v testu rezultat razgradnje rutina. Relativno majhne koncentracije kvercetina, ki se pojavijo med razpadom rutina, kažejo na možnost nadaljnje poti razpada rutina v druge produkte, ne samo v kvercetin.

Poraja se vprašanje, zakaj se rutin ne razgradi v zrnju rastline med zorenjem ali med počasnim sušenjem. Možna razlaga je, da so rutin in encimi, ki sodelujejo pri razgradnji, razporejeni v različnih delih zrna. Po mnenju SUZUKIJA in sod. (2002) je encim rutin-3-glukozidaza lociran v glavnem v testu, njegov substrat (rutin) pa v embriju. V vsakem primeru se zgodi, da mletje ajdovih zrn delno uniči celično strukturo in pripravi podlago, da lahko rutin in encimi vstopajo v vodni medij. Rutin postane dostopen za proces razgradnje. ÖLSCHLÄGER in sod. (2004) ugotavljajo, da je akumulacija različnih fenolnih spojin neodvisna druga od druge ter da je biosinteza ločeno regulirana v zrnih in luščinah. Več flavonolov ugotavljajo v luščinah, več flavanolov pa v oluščinih semenih. Tudi to so lahko razlogi za različno obnašanje fenolnih spojin v naših mlevskih frakcijah.

Primerjave koncentracij flavonoidov ob pripravi testa, v stiku moke z vodo (VOMBERGAR, 2010; VOM-

BERGAR in LUTHAR, 2018) ter koncentracij rutina in kvercetina v testih kažejo nekatere podobnosti. Ker pa gre za kompleksne biokemijske procese ter možno prisotnost tudi drugih flavonoidov, taninov in fenolnih spojin, je težko iskati vzporednice in delati primerjave. Na koncentracijo celokupnih flavonoidov, kakor tudi na koncentracijo rutina in kvercetina v mokah in testih vplivajo različni faktorji ter potencialne interakcije. Med njimi pomembnejši faktorji so začetne koncentracije omenjenih spojin in njihove lokacije v zrnju, prisotnost in aktivnost encimov, ki razgrajujejo različne flavonoide ali vzpodbudijo druge biokemijske reakcije, ki imajo za posledico razgradnjo posameznih flavonoidov, prisotnost drugih polifenolov in taninov, ki lahko inhibirajo dejavnost encimov, temperaturo in pH medija. Pomembna je tudi hitrost začetne aktivacije encimov. V navadni ajdi je aktivacija encimov, ki razgrajujejo rutin, počasnejša, predvidoma zaradi manjše količine encimov ali pa so encimi slabše aktivni.

V predhodni raziskavi je vsebnost flavonoidov v mlevskih frakcijah raziskovanih vzorcev ob stiku z vodo narasla, nato pa je koncentracija flavonoidov postopoma padala (VOMBERGAR, 2010; VOMBERGAR in LUTHAR, 2018). S spektrofotometričnimi analizami smo ugotovili, da vsebnost flavonoidov v testu naraste večinoma v prvih 30 minutah stika moke z vodo, enako velja tudi za frakcijo otrobov in luščin (VOMBERGAR, 2010; VOMBERGAR in LUTHAR, 2018). S HPLC analizami pa smo v tej raziskavi ugotovili, da koncentracija rutina v testu navadne ajde tudi naraste ob stiku moke z vodo, kar se zgodi v nekaj minutah do dveh urah. Stik tatarske ajdove moke z vodo povzroči hiter razpad rutina v testu, nastaja pa kvercetin. V časovnem obdobju 24-ih ur ugotavljamo postopno padanje koncentracije rutina, nastaja pa kvercetin v koncentracijah, ki so s pretvorno konstanto 2,02 (FABJAN, 2007) za preračunavanje kvercetina v rutin glede na molekularno maso (rutin 610,52 g/mol; kvercetin 302,236 g/mol) primerljive (slika 10).

Med hidrotermično obdelavo (npr. kuhanje kaše) pride do pomembnih interakcij med polifenoli in beljakovinami, kar vpliva tudi na prebavljivost beljakovin v tankem črevesu (ŠKRABANJA in sod., 2000). Beljakovine, ki vplivajo na vsebnost rutina, so tudi encimi, npr. rutin-3-glukozidaza in flavonoid-3-O-glukoziltransferaza (YASUDA, 2001; SUZUKI in sod., 2005a). Delovanje encimov v rastlinah, v ajdovih ekstraktih ali v procesu predelave ajde pa je lahko različno. Raznolikost polifenolnih spojin lahko vpliva tudi na različno aktivnost encimov.

SKLEPI

Tatarska ajda ima bistveno višjo vsebnost rutina kot navadna ajda. Vsebnost rutina v tatarski ajdi T3 je 1,17–1,75 % v SS, v navadni ajdi 'siva' pa le 0,003 %. V tatarski ajdovi moki smo izmerili okoli 400x več rutina kot v navadni ajdovi moki. Rezultati so primerljivi z rezultati drugih avtorjev.

Pri neposrednem stiku ajdove moke z vodo težko najdemo vzporednice med tatarsko ajdo in navadno ajdo in dogajanji v povezavi z rutinom v testu. Koncentracija rutina v testu se po določenem času (različen čas pri navadni in tatarski ajdi – 5 minut do 2 uri) močno zniža, pojavi se kvercetin. Ugotavljamo, da kljub burni začetni reakciji razgradnje rutina v testih, rutin ne razpade popolnoma, ampak se ga minimalna količina ohrani v testu tudi po 24 urah. Vsebnost

kvercetina v testu je po 24 urah višja kot vsebnost rutina.

Pri neposrednem stiku moke z vodo se vsebnost rutina v tatarski ajdovi moki močno zniža že po prvih 5 minutah delovanja (z 11,7 na 0,79 mg/100 g SS), pojavi pa se kvercetin (5,7 mg/100 g SS), v vzorcu moke ga je le 0,6 mg/100 g SS.

Pri neposrednem stiku moke iz navadne ajde z vodo vsebnost rutina v moki (vzorec S) naraste v prvi uri iz začetnih 0,0258 mg/g na 0,0263 mg/g SS (v začetnem času nekoliko manj enakomerno), v drugi uri stika moke in vode pa močno pade (0,0005 mg/g SS). Že v prvih 30 minutah smo ugotovili manjše koncentracije kvercetina, ki v osnovni moki brez dodane vode niso bile ugotovljene.

ZAHVALA

Projekt L4-9305, »Lokalno pridelana ajda kot surovina za proizvodnjo kakovostnih živil«; s sofinanciranjem Ministrstva za kmetijstvo, gozdarstvo in prehrano Republike Slovenije je sofinancirala Javna agencija za raz-

iskovalno dejavnost Republike Slovenije iz državnega proračuna. Avtorica se za sodelovanje in nasvete zahvaljuje dr. Maji Vogrnič in dr. Ivanu Kreftu.

LITERATURA – REFERENCES

- ABRAM, V., 2000: *Antioksidativno delovanje flavonoidov*. V: Žlender B. & L. Gašperlin (ur.): *Antioksidanti v živilstvu*. 20. Bitenčevi živilski dnevi, Portorož 26. in 27. oktober 2000. Biotehniška fakulteta, Oddelek za živilstvo (Ljubljana): 23–32 str.
- ALVAREZ-JUBETE, L., E. K. WIJNGAARD, E. K. ARENDT & E. GALLAGER, 2010: *Polyphenol composition and in vitro antioxidant activity of amaranth, quinoa, buckwheat and wheat as affected by sprouting and baking*. Food Chemistry (Amsterdam) 119(2): 770–778. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.07.032>
- ANTHONI, J., F. LIONNETON, J. M. WIERUSZESKI, J. MAGDALOU, J. M. ENGASSER, L. CHEBIL, C. HUMEAU & M. GHOU, 2008: *Investigation of enzymatic oligomerization of rutin*. Rasayan Journal of Chemistry (Amsterdam) 4: 718–731.
- ARIMA, H., H. ASHID & G. DANNO, 2002: *Rutin – enhanced antibacterial activities of flavonoids against Bacillus cereus and Salmonella enteritidis*. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry (Oxford) 66(5): 1009–1014. <http://dx.doi.org/10.1271/bbb.66.1009>
- ARTS, M. J. T. J., G. R. M. M. HAENEN, L. C. WILMS, S. A. J. N. BATSTRA, C. G. M. HEIJNEN, H. P. VOSS & A. BAST, 2002: *Interactions between flavonoids and proteins: effect on the total antioxidant capacity*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 50 (5): 1184–1187. <https://doi.org/10.1021/jf010855a>
- ASAMI, Y., R. ARAI, R. LIN, Y. HONDA, T. SUZUKI & K. IKEDA, 2007: *Analysis of components and textural characteristics of various buckwheat cultivars*. Fagopyrum (Ljubljana) 24: 41–48.
- BIAN, J., F. SHAN, Z. TIAN, G. XU, R. LIN, X. CHUNSHENG, D. YALI & J. MINGJIE, 2004: *Study on new health foods of Tartary buckwheat*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceeding of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 714–718.
- BOHM, B. 1998. *Introduction to Flavonoids*. Volume 2. Chemistry and Biochemistry of Organic Natural Products. Amsterdam, Harwood Academic Publishers: 503 str.

- BONAFACCIA, G., L. GAMBELLI, N. FABJAN & I. KREFT, 2003a: *Trace elements in flour and bran from common and Tartary buckwheat*. Food Chemistry (Amsterdam) 83(1): 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00228-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00228-0)
- BONAFACCIA, G., M. MAROCCHINI & I. KREFT, 2003b: *Composition and technological properties of the flour and bran from common and Tartary buckwheat*. Food Chemistry (Amsterdam) 80(1): 9–15. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00228-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00228-5)
- BONAFACCIA, G., F. MACCATI & V. GALLI, 2009: *Dietary fiber and phenolic compounds in common and tatarary buckwheat*. In: Park C. H. & I. Kreft (Eds.): *Development and Utilization of Buckwheat as medicinal natural products*. ISBS–International Symposium of Buckwheat Sprouts. (Bongpyoung, IBRA), pp. 16–19.
- BRIGGS, C. J., C. CAMPBELL, G. PIERCE & P. JIANG, 2004: *Bioflavonoid analysis and antioxidant properties of tartary buckwheat accessions*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceeding of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 593–597.
- BRUNORI, A. & G. VÉGVÁRI, 2007: *Rutin content of the grain of buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench and Fagopyrum tataricum Gaertn.) varieties grown in southern Italy*. Acta Agronomica Hungarica (Budapest) 55(3): 265–272. <https://doi.org/10.1556/AAgr.55.2007.3.1>
- CHAI, Y., B. FENG, Y. G. HU, J. GAO & X. GAO, 2004: *Analysis on the variation of rutin content in different buckwheat genotypes*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceeding of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 688–691.
- CHRUNGOO, N. K., N. DEVADASAN, I. KREFT & M. GREGORI, 2013: *Identification and characterization of granule bound starch synthase (GBSS-I) from common buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench)*. Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology (Chennai) 22(3): 269–276. <https://doi.org/10.1007/s13562-012-0153-y>
- COSTA E. M. M. B., F. C. PIMENTA, W. C. LUZ & V. DE OLIVEIRA, 2008: *Selection of filamentous fungi of the Beauveria genus able to metabolize quercetin like mammalian cells*. Brazilian Journal of Microbiology 39(2): 405–408. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3768382/>
- COSTANTINI, L., L. LUKŠIČ, R. MOLINARI, I. KREFT, G. BONAFACCIA, L. MANZI & N. MERENDINO, 2014: *Development of gluten-free bread using Tartary buckwheat and chia flour rich in flavonoids and omega-3 fatty acids as ingredients*. Food Chemistry (Amsterdam) 165: 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.05.095>
- COUCH, J. F., J. NAGHSKI & C. F. KREWSON, 1946: *Buckwheat as a source of rutin*. Science (Washington) 103(2668): 197–198. <https://doi.org/10.1126/science.103.2668.197>
- DANILA, A. M., A. KOTANI, H. HAKAMATA & F. KUSU, 2007: *Determination of rutin, catechin, epicatechin, and epicatechingallate in buckwheat Fagopyrum esculentum Moench by micro-high-performance liquid chromatography with electrochemical detection*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 55: 1139–1143. <https://doi.org/10.1021/jf062815i>
- DIETRICH-SZOSTAK, D. & W. OLESZEK, 1999: *Effect of processing on the flavonoid content in buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) grain*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 47(10): 4384–4387. <https://doi.org/10.1021/jf990121m>
- DIETRICH-SZOSTAK, D., 2004: *Flavonoids in hulls of different varieties of buckwheat and their antioxidant activity*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceeding of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 621–625.
- FABJAN, N., J. RODE, I. J. KOŠIR, Z. WANG, Z. ZHANG & I. KREFT, 2003: *Tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum Gaertn.) as a source of dietary rutin and quercitrin*. Journal of Agriculture and Food Chemistry (München) 51(22): 6452–6455. <https://doi.org/10.1021/jf034543e>
- FABJAN, N., 2007: *Zel in zrnje tatarske ajde kot vir flavonoidov*. Biotehniška fakulteta. Oddelek za agronomijo. Univerza v Ljubljani. Ljubljana. (Doktorska disertacija, 104 str.).
- GABERŠČIK, A., M. VONČINA, T. TROŠT, M. GERM & L. O. BJÖRN, 2002: *Growth and production of buckwheat (Fagopyrum esculentum) treated with reduced, ambient and enhanced UV-B radiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology (Amsterdam) 66(1): 30–36. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(01\)00272-X](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(01)00272-X)
- GADŽO, D., M. DJIKIĆ, T. GAVRIĆ & I. KREFT, 2009: *Comparison of phenolic composition of buckwheat sprouts and young plants*. In: Park C. H. & I. Kreft (Eds.): *Development and Utilization of Buckwheat Sprouts as medicinal natural products*. ISBS–Symposium of Buckwheat Sprouts. (Bongpyoung, IBRA), pp. 60–65.
- GAO, J., I. KREFT, G. CHAO, Y. WANG, W. LIU, L. WANG, P. WANG, X. GAO & B. FENG, 2016: *Tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum Gaertn.) starch, a side product in functional food production, as a potential source of retrograded starch*. Food Chemistry (Amsterdam) 190: 552–558. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.122>

- GERM, M., A. VOLLMANNOVA, M. TIMORACKA, S. MELICHACOVA, V. STIBILJ, M. VOGRINČIČ & I. KREFT, 2009: *Antioxidative substances of Tartary buckwheat sprouts and impact of Se and Zn on the sprout development*. In: Park C. H. & I. Kreft (Eds.): *Development and Utilization of Buckwheat Sprouts as medicinal natural products*. ISBS – International Symposium of Buckwheat Sprouts. (Bongpyoung, IBRA), pp. 46–53.
- GERM, M., B. BREZNIK, N. DOLINAR, I. KREFT & A. GABERŠČIK, 2013: *The combined effect of water limitation and UV-B radiation on common and Tartary buckwheat*. Cereal Research Communications (Budapest) 41(1): 97–105. <https://doi.org/10.1556/CRC.2012.0031>
- GHIMERAY, A. K., P. SHARMA & X. BRIATIA, 2009: *Phenolic content and free radical scavenging activity of seed, seedling and sprout of buckwheat*. In: Park C. H. & I. Kreft (Eds.): *Development and Utilization of Buckwheat Sprouts as medicinal natural products*. ISBS – International Symposium of Buckwheat Sprouts. (Bongpyoung, IBRA), pp. 41–45.
- GOLOB, A., V. STIBILJ, I. KREFT & M. GERM, 2015: *The feasibility of using Tartary buckwheat as a Se-containing food material*. Journal of Chemistry (Hindawi) Article ID 246042: 1–4. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/246042>
- GREGORI, M. & I. KREFT, 2012: *Breakable starch granules in a low-amylose buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) mutant*. International journal of food, agriculture & environment – JFAE (Helsinki) 10(2): 258–262.
- GRIFFITH, J. Q., J. F. COUCH & A. LINDAUER, 1944: *Effect of rutin on increased capillary fragility in man*. Proceedings of Society for Experimental Biology and Medicine (Hoboken) 55: 228–229.
- HAGELS, H., 1999a: *Fagopyrum esculentum Moench. Chemical review*. Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani (Ljubljana) 73: 29–38.
- HAGELS, H., 1999b: *Fagopyrum esculentum Moench. Medical review*. Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani (Ljubljana) 73: 315–329.
- HÄKKINEN, S. H., S. O. KÄRENLAMPI, I. M. HEINONEN, H. M. MYKKÄNEN & A. R. TÖRRÖNEN, 1999: *Content of the flavonols quercetin, myricetin and kaempferol in 25 edible berries*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 47(6): 2274–2279. <https://doi.org/10.1021/jf9811065>
- HAN, M., Y. I. CHANG, S. J. LEE, J. M. PARK & B. K. KWON, 2005: *Stability of rutin by pH and enzymes during fermentation of buckwheat gochujang*. IFT Annual Meeting. (New Orleans).
- HEIM, K. E., A. R. TAGLIAFERRO & D. J. BOBILYA, 2002: *Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships*. The Journal of Nutrition and Biochemistry (Hoboken) 13(10): 572–584. [https://doi.org/10.1016/S0955-2863\(02\)00208-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2863(02)00208-5)
- HOLASOVÁ, M., V. FIDLEROVÁ, H. SMRCINOVÁ, M. ORSAK, J. LACHMAN & S. VAVREINOVÁ, 2002: *Buckwheat - the source of antioxidant activity in functional foods*. Food Research International (Hoboken) 35(2-3): 207–211. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(01\)00185-5](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(01)00185-5)
- HUNG, P. V. & N. MORITA, 2008: *Distribution of phenolic compounds in the graded flours milled from whole buckwheat grains and their antioxidant capacities*. Food Chemistry (Amsterdam) 109(2): 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.12.060>
- IKEDA, K., 2002: *Buckwheat composition, chemistry, and processing*. Advances in Food and Nutrition Research (Amsterdam) 44: 395–434. [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(02\)44008-9](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(02)44008-9)
- IKEDA, K. & S. IKEDA, 2003: *Buckwheat in Japan*. In: Kreft I., K. J. Chang, Y. S. Choi & C. H. Park (Eds.): *Ethnobotany of Buckwheat*. Jinsol Publishing Co. (Seoul), pp. 54–69.
- IKEDA, K., S. IKEDA, I. KREFT & R. LIN, 2012: *Utilization of Tartary buckwheat*. Fagopyrum (Ljubljana) 29: 27–30.
- JIANG, P., F. BURCZYNSKI, C. CAMPBELL, G. PIERCE, J. A. AUSTRIA & C. J. BRIGGS, 2007: *Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species Fagopyrum esculentum, F. tataricum and F. homotropicum and their protective effects against lipid peroxidation*. Food Research International (Hoboken) 40(3): 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.10.009>
- KALINOVÁ, J. & E. DADÁKOVÁ, 2004: *Varietal differences of rutin in common buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) determined by micellar electrokinetic capillary chromatography*. In: *Advances in Buckwheat research*. Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 719–722.
- KAWA, J.M., C.G. TAYLOR & R. PRZYBYLSKI, 2003: *Buckwheat concentrate reduces serum glucose in streptozotocin-diabetic rats*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 51(25): 7287–7291. <https://doi.org/10.1021/jf0302153>
- Kemijska struktura kvercetina (3,3',4',5,7-pentahidroksi-flavon). <http://www.39kf.com/uploadfiles/image/15864/TXT-2008122814106920.gif> (17.1.2010)

- KIM, Y. S. & J. G. KIM, 2001: *Studies on the rutin content and fatty acid composition in buckwheat sprouts*. In: *Advances in Buckwheat Research II*. The proceeding of the 8th International Symposium on Buckwheat. (Chunchon, IBRA), pp. 561–563.
- KIM, S. J., I. S. M. ZAIDUL, T. SUZUKI, Y. MUKASA, N. HASHIMOTO, S. TAKIGAWA, T. NODA, C. MATSUURA-ENDO & H. YAMAUCHI, 2008: *Comparison of phenolic compositions between common and Tartary buckwheat (Fagopyrum) sprouts*. Food Chemistry (Amsterdam) 110: 814–820. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.050>
- KITABAYASHI, H., A. UJIHARA, T. HIROSE & M. MINAMI, 1995: *On the genotypic differences for rutin content in tartary buckwheat Fagopyrum tataricum Gaertn.* Breeding Science (Tokyo) 45: 189–194. <https://doi.org/10.1270/jsbbs1951.45.189>
- KRAHL, M., W. BACK, M. ZAZNKOW & S. KREISZ, 2008: *Determination of optimised malting conditions for the enrichment of rutin, vitexin and orientin in common buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench)*. Journal of the Institute of Brewing (Hoboken) 114: 294–299. <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.2008.tb00772.x>
- KREFT, I. & Z. LUTHAR, 1993: *Sekundarni metaboliti ječmena, ajde in šentjanževke kot možne protivirusne učinkovine*. Zbornik Biotehniške fakultete Univerze v Ljubljani – Agronomija (Ljubljana) 61: 29–32.
- KREFT, I., 1994: *Traditional buckwheat food in Europe*. Bulletin of the Research Institute for Food Science (Kyoto) 57: 1–8.
- KREFT, I., G. BONAFACCIA & A. ŽIGO, 1994: *Secondary metabolites of buckwheat and their importance in human nutrition*. Prehranbeno-tehnološka i biotehnološka revija (Zagreb) 32(4): 195–197.
- KREFT, I., 1995: Ajda. Ljubljana.
- KREFT, S., M. KNAPP & I. KREFT, 1999: *Extraction of rutin from buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) seeds and determination by capillary electrophoresis*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 47(11): 4649–4652. <https://doi.org/10.1021/jf990186p>
- KREFT, S. & M. KREFT, 2000: *Localization and morphology of the buckwheat embryo*. Fagopyrum (Ljubljana) 17: 15–19.
- KREFT, I., 2001: *Buckwheat research, past, present and future perspectives – 20 years of internationality coordinated research*. In: *Advances in Buckwheat Research I*. The proceeding of the 8th International Symposium on Buckwheat. (Chunchon, IBRA), pp. 361–366.
- KREFT, S., B. ŠTRUKELJ, A. GABERŠČIK & I. KREFT, 2002: *Rutin in buckwheat herbs grown at different UV-B radiation levels: comparison of two UV spectrophotometric and an HPLC method*. Journal of Experimental Botany (Oxford) 53(375): 1801–1804. <https://doi.org/10.1093/jxb/erf032>
- KREFT, I., 2003: *Buckwheat in Slovenia*. In: Kreft I., J. K. Chang, Y. S. Choi & C. H. Park (Eds.): *Ethnobotany of Buckwheat*. Jinsol Publishing Co. (Seoul), pp. 91–115.
- KREFT, I., N. FABJAN & K. YASUMOTO, 2006: *Rutin content in buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) food materials and products*. Food Chemistry (Amsterdam) 98(3): 508–512. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.081>
- KREFT, I., 2013: *Buckwheat research from genetics to nutrition*. Fagopyrum (Ljubljana) 30: 3–7.
- KREFT, I., Š. MECHORA, M. GERM & V. STIBILJ, 2013: *Impact of selenium on mitochondrial activity in young Tartary buckwheat plants*. Plant physiology and biochemistry (Amsterdam) 63: 196–199. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2012.11.027>
- KREFT, S., D. JANEŠ & I. KREFT, 2013: *The content of fagopyrin and polyphenols in common and Tartary buckwheat sprouts*. Acta Pharmaceutica (Zagreb) 63(4): 553–560. <https://doi.org/10.2478/acph-2013-0031>
- KREFT, I., B. VOMBERGAR, P. PONGRAC, C. H. PARK, K. IKEDA, S. IKEDA, A. VOLLMANNOVÁ, K. DZIEDZIC, G. WIESLANDER, D. NORBÄCK, V. ŠKRABANJA, I. PRAVST, A. GOLOB, L. LUKŠIČ, G. BONAFACCIA, N. K. CHRUNGGOO, M. ZHOU, K. VOGEL-MIKUŠ, M. REGVAR, A. GABERŠČIK & M. GERM, 2016a: *Coordinated buckwheat research: genetics, environment, structure and function*. In: The 13th international symposium on buckwheat. (Korea), pp. 29–37.
- KREFT, I., G. WIESLANDER & B. VOMBERGAR, 2016b: *Bioactive flavonoids in buckwheat grain and green parts*. In: Zhou M. & I. Kreft (Eds.): *Molecular breeding and nutritional aspects of buckwheat*. Academic Press is an imprint of Elsevier (London), pp. 161–167.
- KREFT, M., 2016: *Buckwheat phenolic metabolites in health and disease*. Nutrition Research Reviews (Cambridge) 29(1): 30–39. <https://doi.org/10.1017/S0954422415000190>
- Kvercetin in različni metaboliti. <http://www.39kf.com/uploadfiles/image/15854/TXT-20081228133649559.gif> (17.1.2010)
- LEE, M. H., J. S. LEE & T. H. LEE, 2004: *Germination of buckwheat grain: Effects on minerals, rutin, tannins and colour*. In: *Advances in Buckwheat research*. Proceedings the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 50–54.

- LEE, S. J., S. J. KIM, M. S. HAN & K. S. CHANG, 2005: *Changes of rutin in quercetin in commercial Gochujang prepared with buckwheat flour during fermentation*. Journal of Korean Society of Food Science and Nutrition (Busan) 34(4): 509–512. <https://doi.org/10.3746/jkfn.2005.34.4.509>
- LI, D., X. LI, X. DING & K. H. PARK, 2008: *A process for preventing enzymatic degradation of rutin in tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum Gaertn.) flour*. The Food Science and Biotechnology (Seoul) 17: 118–122.
- LIN, R., 2004: *The development and utilization of Tartary buckwheat resources*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 252–258.
- LIU, B. & Y. ZHU, 2007: *Extraction of flavonoids from flavonoid-rich parts in tartary buckwheat and identification of the main flavonoids*. Journal of Food Engineering (Amsterdam) 78(2): 584–587. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.001>
- LIU, C. L., Y. S. CHEN, J. H. YANG & B. H. CHIANG, 2008: *Antioxidant activity of tartary (Fagopyrum tataricum (L.) Gaertn.) and common (Fagopyrum esculentum Moench) buckwheat sprouts*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 56(1): 173–178. <https://doi.org/10.1021/jf072347s>
- LUKŠIČ, L., J. ÁRVAY, A. VOLLMANNOVÁ, T. TÓTH, V. SKRABANJA, J. TRČEK, M. GERM & I. KREFT, 2016a: *Hydrothermal treatment of Tartary buckwheat grain hinders the transformation of rutin to quercetin*. Journal of Cereal Science (Amsterdam) 72: 131–134. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.10.009>
- LUKŠIČ, L., G. BONAFACCIA, M. TIMORACKÁ, A. VOLLMANNOVÁ, J. TRČEK, T. KOŽELJ NYAMBE, V. MELINI, R. ACQUISTUCCI, M. GERM & I. KREFT, 2016b: *Rutin and quercetin transformation during preparation of buckwheat sourdough bread*. Journal of cereal science (Amsterdam) 69: 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.02.011>
- LUTHAR, Z., 1992a: *Polyphenol classification and tannin content of buckwheat seeds (Fagopyrum esculentum Moench)*. Fagopyrum (Ljubljana) 12: 36–42.
- MERENDINO, N., R. MOLINARI, L. COSTANTINI, A. MAZZACUTO, A. PUCCI, F. BONAFACCIA, M. ESTI, B. CECCANTONI, C. PAPESCHI & G. BONAFACCIA, 2014: *A new “functional” pasta containing Tartary buckwheat sprouts as an ingredient improves the oxidative status and normalizes some blood pressure parameters in spontaneously hypertensive rats*. Food & Function (Cambridge) 5(5): 1017–1026. <https://doi.org/10.1039/C3FO60683J>
- MICHALOVÁ, A., D. GABROVSKA, V. FIEDLEROVÁ, M. HOLASOVÁ, E. MASKOVA & H. SMRCINOVA, 2001: *Nutritional changes during the germination of diploid and tetraploid buckwheat*. In: *Advances in Buckwheat Research II*. The proceeding of the 8th International on Buckwheat. (Chunchon, IBRA), pp. 564–570.
- MORISHITA, T., H. Y. YAMAGUCHI & K. DEGI, 2007: *The contribution of polyphenols to antioxidative activity in common buckwheat and tartary buckwheat grain (Post harvest Physiology)*. Plant Production Science (Oxford) 10(1): 99–104. <http://dx.doi.org/10.1626/pps.10.99>
- MOURIA, M., A. S. GUKOVSKAYA, Y. JUNG, P. BUECHLER, O. J. HINES, H. A. REBER & S. J. PANDOL, 2002: *Food – derived polyphenols inhibit pancreatic cancer growth through cytochrome C release and apoptosis*. International Journal of Cancer (Hoboken) 98(5): 761–769. <https://doi.org/10.1002/ijc.10202>
- MUKASA, Y., T. SUZUKI & Y. HONDA, 2009: *Suitability of rice-tartary buckwheat for crossbreeding and for utilization of rutin*. Japan Agricultural Research Quarterly (Ibaraki) 43(3): 199–206. <http://doi.org/10.6090/jarq.43.199>
- NAKAMURA, Y., S. ISHIMITSU & Y. TONOGAI, 2000: *Effects of quercetin and rutin on serum and hepatic lipid concentrations, fecal steroid excretion and serum antioxidants properties*. Journal of Health Science (Tokyo) 46(4): 229–240. <http://doi.org/10.1248/jhs.46.229>
- NEMCOVA, L., J. ZIMA, J. BAREK & D. JANOVSKA, 2011: *Determination of resveratrol in grains, hulls and leaves of common and Tartary buckwheat by HPLC with electrochemical detection at carbon paste electrode*. Food Chemistry (Amsterdam) 126(1): 374–378. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.108>
- OHSAWA, R. & T. TSUTSUMI, 1995: *Inter-varietal variations of rutin content in common buckwheat flour (Fagopyrum esculentum Moench)*. Euphytica (Dordrecht) 86(3): 183–189.
- Oksidacija rutina. <http://www.scielo.br/img/revistas/jbchs/v19n8/a21sc01.jpg> (6.9.2009)
- ÖLSCHLÄGER, C., D. TREUTTER & F. J. ZELLER, 2004: *Breeding buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) for flavonoids*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 674–678.
- OOMAH, B. D. & G. MAZZA, 1996: *Flavonoids and antioxidant activities in buckwheat*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 44(7): 1746–1750. <https://doi.org/10.1021/jf9508357>
- OŽBOLT, L., S. KREFT, I. KREFT, M. GERM & V. STIBILJ, 2008: *Distribution of selenium and phenolics in buckwheat plants grown from seeds soaked in Se solution and under different levels of UV-B radiation*. Food Chemistry (Amsterdam) 110(39): 691–696. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.02.073>

- PARK, C. H., Y. B. KIM, Y. S. CHOI, K. HEO, S. L. KIM, K. C. LEE, K. J. CHANG & H. B. LEE, 2000: *Rutin content in food products processed from groats, leaves and flowers of buckwheat*. *Fagopyrum* (Ljubljana) 17: 63–66.
- PARK, B. J. & C. H. PARK, 2004: *Cytotoxic activities of tartary buckwheat against human cancer cells*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceedings of the 9th International on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 665–668.
- PARK, B. J., J. I. PARK, K. J. CHANG & C. H. PARK, 2004: *Comparison in rutin content in seed and plant of tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum)*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 626–629.
- PAULÍČKOVÁ, I., K. VYŽRALOVÁ, M. HOLASOVÁ, V. FIEDLEROVÁ & S. VAVREINOVÁ, 2004: *Buckwheat as functional food*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 587–592.
- PAULÍČKOVÁ, I., A. LANDFELD, V. FIEDLEROVÁ & S. VAVREINOVÁ, 2005: *Bakery products with higher rutin content*. Poster. In: *3rd International Congress Flour – Bread 2005*. Fakultet za prehrabeno tehnologiju Osijek. (Opatija), pp. 43.
- PONGRAC, P., K. VOGEL-MIKUŠ, L. JEROMEL, P. VAVPETIČ, P. PELICON, B. KAULICH, A. GIANONCELLI, D. EICHERT, M. REGVAR & I. KREFT, 2013a: *Spatially resolved distributions of the mineral elements in the grain of Tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum)*. *Food Research International* 54(1): 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.06.020>
- PONGRAC, P., N. SCHEERS, A.-S. SANDBERG, M. POTISEK, I. ARČON, I. KREFT, P. KUMP & K. VOGEL-MIKUŠ, 2016a: *The effects of hydrothermal processing and germination on Fe speciation and Fe bioaccessibility to human intestinal Caco-2 cells in Tartary buckwheat*. *Food Chemistry* (Amsterdam) 199: 782–790. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.071>
- PONGRAC, P., M. POTISEK, A. FRAŠ, M. LIKAR, B. BUDIČ, K. MYSZKA, D. BOROS, M. NEČEMER, M. KELEMEN, P. VAVPETIČ, P. PELICON, K. VOGEL-MIKUŠ, M. REGVAR & I. KREFT, 2016c: *Composition of mineral elements and bioactive compounds in Tartary buckwheat and wheat sprouts as affected by natural mineral-rich water*. *Journal of Cereal Science* (Amsterdam) 69: 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.02.002>
- PONGRAC, P., N. SCHEERS, A. S. SANDBERG, M. POTISEK, I. ARČON, I. KREFT, P. KUMP & K. VOGEL-MIKUŠ, 2016e: *The effects of hydrothermal processing and germination on Fe speciation and Fe bioaccessibility to human intestinal Caco-2 cells in Tartary buckwheat*. *Food Chemistry* (Amsterdam) 199: 782–790. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.071>
- PONGRAC, P., M. POTISEK, A. FRAŠ, M. LIKAR, B. BUDIČ, K. MYSZKA, D. BOROS, M. NEČEMER, M. KELEMEN, P. VAVPETIČ, P. PELICON, K. VOGEL-MIKUŠ, M. REGVAR & I. KREFT, 2016f: *Composition of mineral elements and bioactive compounds in Tartary buckwheat and wheat sprouts as affected by natural mineral-rich water*. *Journal of Cereal Science* (Amsterdam) 69: 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.02.002>
- QIAN, J. Y., D. MAYER & M. KUHN, 1999: *Flavonoids in fine buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) flour and their free radical scavenging activities*. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* (München) 95: 343–349.
- QUETTIER-DELEU, C., B. GRESSIER, J. VASSEUR, T. DINE, C. BRUNET, M. LUYCKX, M. CAZIN, J. C. CAZIN, F. BAILLEUL & F. TROTIN, 2000: *Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) hulls and flour*. *Journal of Ethnopharmacology* (Amsterdam) 72(1-2): 35–42. [https://doi.org/10.1016/S0378-8741\(00\)00196-3](https://doi.org/10.1016/S0378-8741(00)00196-3)
- RAHMAN, A., SHAHABUDDIN, S. M. HADI, J. H. PARISH & K. AINLEY, 1989: *Strand scission in DNA induced by quercetin and Cu(II): role of Cu(I) and oxygen free radicals*. *Carcinogenesis* (Oxford) 10(10): 1833–1839. <https://doi.org/10.1093/carcin/10.10.1833>
- REGVAR, M., U. BUKOVNIK, M. LIKAR & I. KREFT, 2012: *UV-B radiation affects flavonoids and fungal colonisation in Fagopyrum esculentum and F. tataricum*. *Central European Journal of Biology* (Warsaw) 7(2): 275–283. <https://doi.org/10.2478/s11535-012-0017-4>
- ROZEMA, J., L. O. BJÖRN, J. F. BORNMAN et al., 2002: *The role of UV-B radiation in aquatic and terrestrial ecosystems – an experimental and functional analysis of the evolution of UV-B compound*. *Journal of Photochemistry and Photobiology, B. Biology* (Amsterdam) 66(1): 2–12. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(01\)00269-X](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(01)00269-X)
- RUSSO, A., R. ACQUAVIVA, A. CAMPISI, A. SORRENTI, C. DI GIACOMO, G. VIRGATA, L. BARCELLONA & A. VANELLA, 2000: *Bioflavonoids as antiradicals, antioxidants and DNA cleavage protectors*. *Cell Biology and Toxicology* (Dordrecht) 16: 91–98. <https://doi.org/10.1023/A:1007685909018>
- ŞENSOY, İ., R. T. ROSEN, C. T. HO & M. V. KARWE, 2006: *Effect of processing on buckwheat phenolics and antioxidant activity*. *Food Chemistry* (Amsterdam) 99(2): 388–393. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.08.007>

- SHAHIDI, F. & M. NACZK, 2003: *Phenolics in foods and nutraceuticals*. London, New York, Washington, CRC Press: 576 str
- SOON-MI, K., J. I. PARK, B. J. PARK, K. J. CHANG & C. H. PARK, 2006: *Flavonoid content and antioxidant activity of tartary buckwheat*. Proceedings of International forum on tartary industrial economy (Peking): 149–153.
- STEADMAN, K. J., K. J. BURGOON, M. S. SCHUSTER, B. A. LEWIS, S. E. EDWARDSON & R. L. OBENDORF, 2000: *Fagopyritols, D-chiro-Inositol, and other soluble carbohydrates in buckwheat Seed Milling Fractions*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 48(7): 2843–2847. <https://doi.org/10.1021/jf990709t>
- STEADMAN, K. J., M. S. BURGOON, B. A. LEWIS, S. E. EDWARDSON & R. L. OBENDORF, 2001b: *Minerals, phytic acid, tannin and rutin in buckwheat seed milling fractions*. Journal of the Science of Food and Agriculture (Hoboken) 81(11): 1094–1100. <https://doi.org/10.1002/jsfa.914>
- STOJILKOVSKI, K., N. KOČEVAR GLAVAČ, S. KREFT & I. KREFT, 2013: *Fagopyrin and flavonoid contents in common, Tartary, and cymosum buckwheat*. Journal of Food Composition and Analysis (Amsterdam) 32(2): 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.07.005>
- SUZUKI, T., Y. HONDA, W. FUNATSUKI & K. NAKATSUKA, 2002: *Purification and characterization of flavonol 3-glucosidase, and its activity during ripening in tartary buckwheat seeds*. Plant Science (Amsterdam) 163(3): 417–423. [https://doi.org/10.1016/S0168-9452\(02\)00158-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9452(02)00158-9)
- SUZUKI, T., Y. HONDA & Y. MUKASA, 2004: *Effect of lipase, lipoxygenase and peroxidase on quality deteriorations in buckwheat flour*. In: *Advances in buckwheat research*. Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga, IBRA), pp. 692–698.
- SUZUKI, T., Y. HONDA & Y. MUKASA, 2005a: *Effect of UV-B radiation, cold and desiccation stress on rutin concentration and rutin glucosidase activity in tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum) leaves*. Plant Science (Amsterdam) 168(5): 1303–1307. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2005.01.007>
- SUZUKI, T., S. J. KIM, H. YAMAUCHI, S. TAKIGAWA, Y. HONDA & Y. MUKASA, 2005b: *Characterization of flavonoid 3-O-glucosyltransferase and its activity during cotyledon growth in buckwheat (Fagopyrum esculentum)*. Plant Science (Amsterdam) 169(5): 943–948. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2005.06.014>
- SUZUKI, T., S. J. KIM, S. TAKIGAWA, Y. MUKASA, N. HASHIMOTU, K. SAITO, T. NODA, C. MATSUURA-ENDO, S. M. ZAIDUL & H. YAMAUCHI, 2007: *Changes in rutin concentration and flavonol-3-glucosidase activity during seedling growth in tartary buckwheat (Fagopyrum tataricum Gaertn.)*. Canadian Journal of Plant Science (Ottawa) 87(1): 83–87. <https://doi.org/10.4141/P05-151>
- ŠKRABANJA, V. & I. KREFT, 1994: *Resistant starch in human nutrition*. In: *Proceedings of PBA, Biotehniška fakulteta*, Ljubljana (Rogla), pp. 267–272.
- ŠKRABANJA, V. & I. KREFT, 1998: *Resistant starch formation following autoclaving of buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) groats. An in vitro study*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 46(5): 2020–2023. <https://doi.org/10.1021/jf970756q>
- ŠKRABANJA, V., H. N. LAERKE & I. KREFT, 1998: *Effects of hydrothermal processing of buckwheat (Fagopyrum esculentum Moench) groats on starch enzymatic availability in vitro and in vivo in rats*. Journal of Cereal Science (Amsterdam) 28: 209–214.
- ŠKRABANJA, V., H. N. LAERKE & I. KREFT, 2000: *Protein-polyphenol interactions and in vivo digestibility of buckwheat groat proteins*. Pflügers Archiv - European Journal of Applied Physiology (Berlin) 440 (Suppl. 1): R129–R131. <https://doi.org/10.1007/s004240000033>
- ŠKRABANJA, V., H. G. M. LILJEBERG ELMSTÅHL, I. KREFT & I. M. E. BJÖRCK, 2001: *Nutritional properties of starch in buckwheat products: Studies in Vitro and in Vivo*. Journal of Agricultural and Food Chemistry (München) 49(1): 490–496. <https://doi.org/10.1021/jf000779w>
- ŠKRABANJA, V., I. KREFT, T. GOLOB, M. MODIC, S. IKEDA, K. IKEDA, S. KREFT, G. BONAFACCIA, M. KNAPP & K. KOSMELJ, 2004: *Nutrient content in buckwheat milling fractions*. Cereal Chemistry (St. Paul) 81(2): 172–176. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.2.172>
- ŠKRABANJA, V., B. KOVAČ & I. KREFT, 2015: *Prebavljivost ajdovega škroba = Digestibility of buckwheat starch*. V: Raspor P. & S. Smole Možina (ur.): *Ajda od njive do zdravja, (Hrana in prehrana za zdravje, 2)*. Fakulteta za vede o zdravju, Inštitut za živila, prehrano in zdravje (Izola), str. 107–118.
- ŠKRABANJA, V. & I. KREFT, 2016: *Nutritional value of buckwheat proteins and starch*. In: Zhou M. & I. Kreft (Eds.): *Molecular breeding and nutritional aspects of buckwheat*. Academic Press is an imprint of Elsevier. (London), pp. 169–176.

- TAIZ, L. & E. ZEIGER, 2006: *Plant physiology. Fourth Edition*. Sunderland Massachusetts: Sinauer Associates, Inc.: 623 str.
- TOREL, J., J. CILLARD & P. CILLARD, 1986: *Antioxidant activity of flavonoids and reactivity with peroxy radical*. *Phytochemistry* (Amsterdam) 25(2): 383–385. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)85485-0](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)85485-0)
- VOGRINČIČ, M., P. CUDERMAN, I. KREFT & V. STIBILJ, 2009: *Selenium and its species distribution in above-ground plant parts of selenium enriched buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench)*. *Analytical Sciences* (Bethesda) 25(11): 1357–1362.
- VOGRINČIČ, M., M. TIMORACKA, S. MELICHACOVA, A. VOLLMANNOVA & I. KREFT, 2010: *Degradation of rutin and polyphenols during the preparation of Tartary buckwheat bread*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (München) 58(8): 4883–4887. <http://dx.doi.org/10.1021/jf9045733>
- VOGRINČIČ, M., I. KREFT, M. FILIPIČ & B. ŽEGURA, 2013: *Antigenotoxic effect of Tartary (*Fagopyrum tataricum*) and common (*Fagopyrum esculentum*) buckwheat flour*. *Journal of Medicinal Food* (New York) 16(10): 944–952. <https://doi.org/10.1089/jmf.2012.0266>
- VOMBERGAR, B., 2010: *Rutin v frakcijah zrn navadne ajde (*Fagopyrum esculentum* Moench) in tatarske ajde (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.)*. Biotehniška fakulteta. Oddelek za agronomijo. Univerza v Ljubljani. Ljubljana. (Doktorska disertacija, 147 str.).
- VOMBERGAR, B., I. KREFT, M. HORVAT & S. VORIH, 2018: *Ajda = Buckwheat*. Dopolnjena izdaja. Založba Kmečki glas, Ljubljana.
- VOMBERGAR, B. & Z. LUTHAR, 2018: *Raziskave vsebnosti flavonoidov, taninov in skupnih beljakovin v frakcijah zrn navadne ajde (*Fagopyrum esculentum* Moench) in tatarske ajde (*Fagopyrum tataricum* Gaertn.)*. *Folia biologica et geologica* 59/2: 101–158.
- VOMBERGAR, B., V. ŠKRABANJA, & M. GERM, 2020: *Flavonoid concentration in milling fractions of Tartary and common buckwheat*. *Fagopyrum* 37(1): 11–21.
- Walton M.F., Haskins F. A., Gorz H. J. 1983. False positive results in the Vanillin-HCl Assay of Tannins in Sorghum Forage. *Crop Science*, 23: 197–200
- WANG, Z., L. CHEN, B. YANG & Z. ZHANG, 2001: *The growing of tartary buckwheat and function of nutrient and medicine*. In: *Advances in Buckwheat research II*. The Proceeding of the 8th International Symposium on Buckwheat (Chunchon, IBRA), pp. 520–522.
- WATANABE, M., H. OHSHITA & T. TSUSHIDA, 1997: *Antioxidant compounds from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (München) 45(4): 1039–1044. <https://doi.org/10.1021/jf9605557>
- WATANABE, M., 1998: *Catechins as antioxidants from buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (München) 46(4): 839–845. <https://doi.org/10.1021/jf9707546>
- WIESLANDER G., N. FABJAN, M. VOGRINČIČ, I. KREFT, C. JANSON, U. SPETZ-NYSTRÖM, B. VOMBERGAR, C. TAGES-SON, P. LEANDERSON, & D. NORBÄCK, 2011: *Eating buckwheat cookies is associated with the reduction in serum levels of myeloperoxidase and cholesterol: a double blind crossover study in day-care centre staffs*. *Tohoku Journal of Experimental Medicine* (Sendai, Japan) 225(2): 123–130.
- WIESLANDER, G., N. FABJAN, M. VOGRINČIČ, I. KREFT, B. VOMBERGAR & D. NORBÄCK, 2012: *Effects of common and Tartary buckwheat consumption on mucosal symptoms, headache and tiredness: A double-blind crossover intervention study*. *International Journal of Food, Agriculture & Environment – JFAE* (Helsinki) 10(2): 107–110.
- YAN, C., F. BAILI, H. YINGANG, G. JINFENG & G. XIAOLI, 2004: *Analysis on the variation of rutin content in different buckwheat genotypes*. In: *Advances in Buckwheat Research*. Proceedings of the 9th International Symposium on Buckwheat. (Praga), pp. 688–691.
- YANG, J., 2014: *Application perspective of tartary buckwheat as sports supplements*. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* (Berlin) 6(3): 1239–1241.
- YASUDA, T. Masaki K., Kashiwagi T. 1992. *An enzyme degrading rutin in tartary buckwheat seeds*. *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology*. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 39: 994–1000
- YASUDA, T. & H. NAKAGAWA, 1994: *Purification and characterization of rutin-degrading enzymes in tartary buckwheat seeds*. *Phytochemistry* (Amsterdam) 37(1): 133–136. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(94\)85012-7](https://doi.org/10.1016/0031-9422(94)85012-7)
- YASUDA, T., 2001: *Development of tartary buckwheat noodles through research on rutin- degrading enzymes and its effect on blood fluidity*. In: *Advances in Buckwheat Research II*. The proceeding of the 8th International Symposium on Buckwheat. (Chunchon, IBRA), pp. 499–502.

- YASUDA, T., 2007: *Synthesis of new rutinoid by rutin-degrading enzymes from tartary buckwheat seeds and its inhibitory effects on tyrosinase activity*. In: Proceedings of the 10th International Symposium on Buckwheat. (Yangling, IBRA), pp. 558–562.
- YU, Z. & X. LI, 2007: *Determination of rutin content on chinese buckwheat cultivars*. In: Proceedings of the 10th International Symposium on Buckwheat. (Yangling, IBRA), pp. 465–468.
- ZHAO, G., Y. TANG, R. MA & Z. HU, 2001: *Nutritional and medicinal values of tartary buckwheat and its development and application*. In: *Advances in Buckwheat Research II*. The proceeding of the 8th International Symposium on Buckwheat. (Chuncheon, IBRA), pp. 503–506.
- ZHOU, X., T. HAO, Y. ZHOU, W. TANG, Y. XIAO, X. MENG & X. FANG, 2015: *Relationships between antioxidant compounds and antioxidant activities of Tartary buckwheat during germination*. Journal of Food Science and Technology (Chennai) 52(4): 2458–2463. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-014-1290-1>