

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2020.06.029

不同品种青稞中总多酚、总黄酮含量及抗氧化性比较

Comparative analysis of total flavonoids, total polyphenols and antioxidant properties in different varieties of Hulless barley

夏 陈¹ 向卓亚¹ 朱永清¹ 邓俊琳¹
 XIA Chen¹ XIANG Zhuo-ya¹ ZHU Yong-qing¹ DENG Jun-lin¹
 杨开俊² 刘廷辉² 陈 建¹
 YANG Kai-jun² LIU Ting-hui² CHEN Jian¹
 林长彬¹ 李 可¹ 赵旭珠¹
 LIN Chang-bin¹ LI Ke¹ ZHAO Xu-zhu¹

(1. 四川省农业科学院农产品加工研究所, 四川 成都 610066; 2. 四川甘孜州农业科学研究所, 四川 康定 626000)
 (1. Institute of Agro-Products Processing Science and Technology, Sichuan Academy of Agricultural Science, Chengdu, Sichuan 610066, China; 2. Ganzizhou Institute of Agricultural Sciences, Kangding, Sichuan 626000, China)

摘要:对 11 种青稞进行总黄酮、总多酚及抗氧化活性测定分析。结果表明,不同品种、产地的青稞中活性成分存在较大差异;西藏 QB31、QB35 和隆孜青稞中总黄酮和总多酚含量均显著高于其他 8 种四川青稞,最高含量分别为 0.57 mg/g 和 1.49 mg/g。不同品种青稞中总黄酮和总多酚含量存在显著差异,且总黄酮、总多酚与抗氧化活性间存在极强的正相关性($P < 0.01$)。通过对总黄酮和总多酚进行聚类分析能明显区分四川青稞和西藏青稞以及深色青稞和浅色青稞。

关键词:青稞;总多酚;总黄酮;抗氧化性

Abstract: The total flavonoid content, total polyphenols content and their antioxidant activities in eleven variety of hulless barley were determined and analyzed. Significant differences were found in active ingredients in hulless barley among different varieties and different habitats. The contents of total flavonoids and total polyphenols in Tibetan QB31, QB35 and Ni long hulless barley were significantly higher than those in eight kinds of Sichuan hul-

less barley, and the highest contents were 0.57 mg/g and 1.49 mg/g, respectively. Moreover, significant differences of total flavonoids content and total polyphenols content were detected in different varieties of hulless barley, and a strong positive correlation between total flavonoids content, total polyphenols content and antioxidant activity was found ($P < 0.01$). In addition, the clustering analysis of total flavonoids content and total polyphenols content could clearly distinguish Sichuan hulless barley from Tibet hulless barley, as well as dark hulless barley and light hulless barley.

Keywords: Hulless barley; total polyphenols content; total flavonoids content; antioxidant activity

青稞(*Hordeum vulgare* Linn var. nudum Hook.f.), 禾本科大麦属植物,因籽粒外露,又被称为裸大麦、裸麦和元麦^[1],是中国藏民的主要粮食和酿造青稞酒的主要原料,分布于青海、西藏和四川甘孜州、阿坝州等高寒地区^[2]。因籽粒颜色差异青稞被分为黑、紫、蓝、白等类型^[3]。研究^[4-5]发现,青稞内部营养成分差异与籽粒颜色密切相关,颜色越深其营养价值越高。因富含葡聚糖、多种多酚类化合物及黄酮类化合物,青稞能有效降血脂、降血糖、预防心血管疾病、提高人体免疫力及抗病毒、抗癌等^[6]。

徐菲等^[7]研究发现青海青稞中蛋白质含量最高,而

基金项目:四川省农业科学院 2019 年度科技成果中试熟化示范工程(编号:CGZH2019FP25)

作者简介:夏陈,男,四川省农业科学院农产品加工研究所副研究员,硕士。

通信作者:陈建(1969—),男,四川省农业科学院农产品加工研究所研究员,博士。E-mail: jc_saas@yahoo.com

收稿日期:2020-02-23

四川青稞中总淀粉和灰分含量最高。孟胜亚等^[8]发现藏青 2000 和 1127 号青稞中 β -葡聚糖和粗蛋白含量较高。而关于不同地区、不同品种和不同粒色青稞的功能成分及生物活性的研究较少,且多集中于对不同产地青稞总多酚、总黄酮与抗氧化性的描述性统计学分析,尚未有研究将不同产地、品种与粒色青稞中功能成分进行集中比较分析。试验拟通过对西藏拉萨和四川甘孜州的 11 种青稞进行活性成分分析,探讨不同品种和不同产地青稞中总多酚、总黄酮含量及其抗氧化活性差异,以期对青稞品种的进一步开发研究及品类培育种植提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料

选取 11 种青稞(收获时间为 2017 年 9 月)作为试验样品(见表 1),经粉碎、过 40 目筛,样品粉末密封后于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存备用。

1.2 试剂

福林酚、乙醇、甲醇、盐酸、氯化钾、硝酸铝、氢氧化钠、无水乙醇、亚硝酸钠:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

水溶性维生素 E、没食子酸、芦丁(纯度 $\geq 98\%$):北京索莱宝科技有限公司;

其他试剂均为国产分析纯。

1.3 试验方法

1.3.1 总黄酮含量的测定 参照罗磊等^[9]的方法,略作修改。用 80% 甲醇溶液超声提取青稞中黄酮,向提取液中加入 10 μL 质量分数为 25% 的 NaNO_2 反应 6 min,加入 10 μL 10% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 反应 5 min 后,分别加入 30 μL 1 mol/L NaOH 、100 μL 蒸馏水,测定 510 nm 处吸光值。以芦丁质量浓度为横坐标,吸光值为纵坐标,绘制标准曲线,其线性回归方程为 $y = 5.208x + 0.041$, $R^2 =$

0.999,线性范围 0~175 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.3.2 总多酚含量的测定 参照申迎宾等^[10]的方法略作修改,提取液中加入 20 μL 福林酚试剂,混合均匀,放置 5 min,加入质量分数为 5% 的 Na_2CO_3 溶液 0.16 mL,室温下避光反应 60 min,测定 765 nm 处吸光值。以没食子酸质量浓度为横坐标,吸光值为纵坐标,绘制标准曲线,其线性回归方程为 $y = 0.004x + 0.082$, $R^2 = 0.999$,线性范围 4.29~275.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.3.3 抗氧化活性分析

(1) ABTS⁺ 自由基清除能力:参照 Cheng 等^[11]的方法略作修改。取 20 μL 青稞消化液,加入 20 μL 80% 甲醇溶液和 160 μL ABTS 混合溶液(7 mmol/L ABTS 溶液与 2.45 mmol/L 过硫酸钾),混匀避光反应 6 min,测定 734 nm 处吸光值。以水溶性 V_E 的质量浓度为横坐标,吸光值为纵坐标,绘制标准曲线,其回归方程 $y = -0.006x + 0.4714$, $R^2 = 0.9971$,线性范围 0.0~47.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(2) DPPH 自由基清除能力:参照向卓亚等^[12]的方法略作修改。取 50 μL 待测液,加 80 μL 80% 甲醇(含 1% 甲酸),再加入 100 μL 0.2 mmol/L DPPH 溶液,混匀,避光反应 30 min,测定 517 nm 处吸光值。以水溶性 V_E 质量浓度为横坐标,吸光值为纵坐标,绘制标准曲线,得回归方程 $y = 0.9472x - 2.95$, $R^2 = 0.9960$,线性范围 5.94~95.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.4 数据处理

采用 SPSS 17.0 软件进行聚类分析,通过单因素方差分析(ANOVA)和 Duncan 多重比较方法进行显著性分析, $P < 0.05$ 表示差异具有显著性,结果用(平均值 \pm 标准差)表示($n = 3$)。

2 结果与分析

2.1 总多酚含量

由表 2 可知,11 种青稞总多酚含量为 0.74~1.49 mg/g,变异系数达 28.43%,说明青稞基因型的差异对总多酚含量影响较大^[13]。其中 QB35 号青稞总多酚含量为 1.49 mg/g,接近刘小娇等^[14]测定的最大值(1.2~1.5 mg/g)。西藏青稞 X9、X10 和 X11 中总多酚含量显著高于四川青稞,说明产地环境条件是影响青稞籽粒品质和活性成分含量的首要因素,种植环境的差异影响青稞中多酚类物质的组成及含量^[13],与 Abdel-Aal 等^[15]的结果一致。除 S5 外,相同产地青稞品种中深色青稞总多酚含量略高于浅色青稞的,四川青稞 S1 含量为 1.04 mg/g,显著高于其余浅色青稞。阎秀峰等^[16]发现在低温和干旱条件下,多酚类化合物和黄酮类化合物等植物的次生代谢产物含量均较高。朱勇^[17]发现藏青 25、藏青 320、长黑青稞和肚里黄 4 种青稞中酚类化合物含量受青稞颜色的影响。Gong 等^[18]发现有色青稞总多酚含量高于无色青稞的。

表 1 11 种青稞信息表

Table 1 Producing area attributes of eleven Hullless barley

编号	品种	产地	颜色
S1	黑青稞	四川甘孜	黑色
S2	康青 3 号	四川甘孜	白色
S3	康青 8 号	四川甘孜	白色
S4	康青 7 号	四川甘孜	白色
S5	98029 黑青稞	四川甘孜	黑色
S6	康青 6 号	四川甘孜	白色
S7	九龙黑青稞	四川甘孜	黑色
S8	康青 9 号	四川甘孜	白色
X9	QB31	西藏拉萨	黑色
X10	QB35	西藏拉萨	黑色
X11	隆子	西藏拉萨	黑色

2.2 总黄酮含量

由表 2 可知,11 种青稞总黄酮含量为 0.09~0.57 mg/g, 变异系数高达 60.71%,说明青稞基因型的差异对总黄酮含量影响较大。其中青稞 QB35 号总黄酮含量为 0.57 mg/g, 接近邢玉晓^[19]测定的最大值(0.32~0.58 mg/g)。西藏青稞 X9、X10 和 X11 中总黄酮含量显著高于四川青稞,说明环境条件和品种对青稞中总黄酮含量影响显著。

2.3 抗氧化活性比较

由表 3 可知,DPPH 自由基清除能力最高的可达 4.18 mg/g,且不同品种青稞 DPPH 自由基清除能力存在

表 2 11 种青稞中总黄酮与总多酚含量比较[†]

Table 2 Comparison of the content of flavonoids and polyphenols of eleven Hulless barley mg/g

编号	总多酚	总黄酮
S1	1.04±0.05 ^c	0.28±0.00 ^d
S2	0.93±0.04 ^d	0.16±0.01 ^e
S3	0.87±0.03 ^e	0.09±0.00 ^g
S4	0.79±0.03 ^{fg}	0.15±0.00 ^{ef}
S5	0.74±0.01 ^g	0.27±0.01 ^d
S6	0.85±0.03 ^{ef}	0.11±0.00 ^g
S7	0.83±0.02 ^{ef}	0.28±0.00 ^d
S8	0.79±0.02 ^{fg}	0.13±0.01 ^f
X9	1.45±0.02 ^a	0.49±0.02 ^c
X10	1.49±0.05 ^a	0.54±0.02 ^b
X11	1.39±0.04 ^b	0.57±0.02 ^a
最大值	1.49	0.57
最小值	0.74	0.09
标准差	0.29	0.17
变异系数/%	28.43	60.71

† 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。

表 3 11 种青稞的抗氧化活性[†]

Table 3 Comparison of the content of flavonoids and polyphenols of eleven Hulless barley mg/g

编号	DPPH 自由基	ABTS 自由基
S1	4.09±0.05 ^a	2.11±0.06 ^c
S2	3.92±0.04 ^b	1.90±0.08 ^d
S3	4.08±0.05 ^a	1.78±0.12 ^e
S4	4.18±0.06 ^a	1.39±0.10 ^f
S5	1.37±0.07 ⁱ	0.94±0.05 ^h
S6	2.47±0.11 ^f	1.50±0.07 ^f
S7	1.83±0.11 ^h	1.44±0.05 ^f
S8	2.13±0.02 ^g	1.16±0.05 ^g
X9	3.17±0.03 ^d	2.70±0.04 ^a
X10	2.85±0.04 ^e	2.49±0.05 ^b
X11	3.51±0.16 ^c	2.41±0.06 ^b

† 同列字母不同表示差异显著(P<0.05)。

显著差异;而 ABTS 自由基清除能力差异更明显,但与总多酚和总黄酮结果一致。西藏青稞提取物均表现出较强的 ABTS 自由基清除能力,且显著高于四川青稞的。

2.4 相关性分析

由表 4 可知,ABTS 自由基清除能力与青稞中总多酚和总黄酮含量呈极显著正相关,说明青稞中多酚类物质和黄酮类物质对其表现出的抗氧化性起着重要的作用,与 Zheng 等^[20]的结论一致。

2.5 聚类分析

由图 1 可知,11 种青稞样品主要分为两大类。其中 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7 和 S8 为一类,其产地为四川;X9、X10 和 X11 为一类,其产地为西藏。西藏青稞总多酚、总黄酮含量显著高于四川青稞,说明通过青稞中总多酚、总黄酮含量可以进行产地的大致区分,与总多酚、总黄酮含量结果一致。当进一步缩短类间距时,11 种青稞样品主要分为 3 大类,其中 S2、S3、S4、S6 和 S8 为第一类,S5、S7 和 S1 为第二类,X9、X10 和 X11 为第三类。第二类青稞品种均为黑青稞,第一类为白青稞。综上,通过聚类分析能将不同品种青稞的产地进行大致区分,为其品种的进一步开发利用提供依据。

3 结论

结合对青稞主要活性成分研究现状,对 11 种青稞的总黄酮、总多酚含量和抗氧化活性进行测定分析,发现西藏青稞中总多酚、总黄酮含量显著高于四川青稞的,且与青稞抗氧化性呈极显著正相关;不同品种青稞中总多酚、

表 4 青稞中总多酚、总黄酮和抗氧化活性的相关性分析[†]

Table 4 Correlation analysis of total polyphenols, total flavonoids and antioxidant activity in Hulless barley

活性成分	ABTS	DPPH
总黄酮	0.723 **	-0.051
总多酚	0.924 **	0.235

† ** 表示极显著相关。

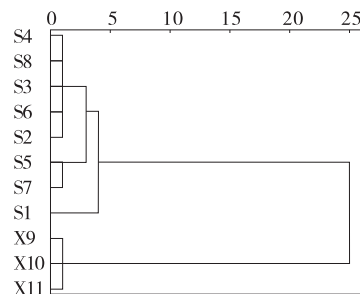


图 1 11 种青稞种质的聚类图

Figure 1 Dendrogram of eleven Hulless barley germplasms

总黄酮含量存在显著差异,其中西藏 QB31、QB35 和隆孜青稞中总多酚、总黄酮含量显著高于其他品种的。后续可扩大更多产地及品种数量且对青稞中多酚化合物及其他功能活性进行深入研究。

参考文献

- [1] 卢良恕. 中国大麦学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996: 16.
- [2] 臧靖巍, 阙建全, 陈宗道. 青稞的成分研究及应用状况[J]. 中国食品添加剂, 2004(4): 43-46.
- [3] 朱睦元, 张京. 大麦(青稞)营养分析及其食品加工[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2015: 5.
- [4] 范志红. 天然食品颜色越深营养越高[J]. 半月选读, 2009(4): 89.
- [5] 吴鼎坤. 食物的颜色与营养及食养、食补、食疗的关系[J]. 东方食疗与保健, 2004(10): 40-41.
- [6] 罗静, 李玉锋, 胥霞. 青稞中的活性物质及功能研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(9): 300-304.
- [7] 徐菲, 党斌, 杨希娟, 等. 不同青稞品种的营养品质评价[J]. 麦类作物学报, 2016, 36(9): 1 249-1 257.
- [8] 孟胜亚, 张文会, 于翠翠, 等. 西藏 12 个青稞品种籽粒营养品质的比较分析[J]. 大麦与谷类科学, 2019, 36(6): 1-5.
- [9] 罗磊, 张冰洁, 朱文学, 等. 响应面试验优化超声辅助提取金银花叶黄酮工艺及其抗氧化活性[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 13-19.
- [10] 申迎宾, 张友维, 黄才欢, 等. 提取溶剂对青稞提取物总酚、总黄酮含量及其抗氧化活性的影响[J]. 食品与机械, 2016, 32(11): 133-136.
- [11] CHENG Hao-ran, FENG Shi-ling, JIA Xue-jing, et al. Structural characterization and antioxidant activities of polysaccharides extracted from *Epimedium acuminatum* [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 63-68.
- [12] 向卓亚, 夏陈, 杨开俊, 等. 青稞麸皮营养成分及提取物抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 163-168.
- [13] 包雪梅, 谢惠春. 青稞主要成分及其应用的研究进展[J]. 现代食品, 2019(2): 43-47.
- [14] 刘小娇, 王姗姗, 白婷, 等. 青稞营养及其制品研究进展[J]. 粮食与食品工业, 2019, 26(1): 47-51.
- [15] ABDEL-AAL E S M, CHOO T M. Differences in compositional properties of a hullless barley cultivar grown in 23 environments in Eastern Canada[J]. Can J Plant Sci, 2017, 94(5): 807-815.
- [16] 阎秀峰, 王洋, 李一蒙. 植物次生代谢及其与环境的关系[J]. 生态学报, 2007, 27(6): 2 554-2 562.
- [17] 朱勇. 青稞酚类化合物组成与抗氧化、抗肿瘤细胞增殖活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 29-30.
- [18] GONG Ling-xiao, JIN Cheng, WU Li-jiang, et al. Tibetan hull-less barley (*Hordeum vulgare* L.) as a potential source of antioxidants[J]. Cereal Chemistry, 2012, 89(6): 290-295.
- [19] 邢玉晓. 不同品种青稞的抗氧化活性及抗氧化作用的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017: 41.
- [20] ZHENG Gui-qing, DENG Jie, WEN Ling-rong, et al. Release of phenolic compounds and antioxidant capacity of Chinese hawthorn "*Crataegus pinnatifida*" during in vitro digestion[J]. Journal of Functional Foods, 2018, 40: 76-85.
- (上接第 79 页)
- [30] LIN Jian-ming, TANG Qun-wei, WU Ji-huai, et al. A multifunctional hydrogel with high-conductivity, pH-responsive, and release properties from polyacrylate/polyptrole[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116: 1 376-1 383.
- [31] QIN Yuan-cheng, CHEN Xiao-xu, TANG Qun-wei, et al. Microporous gel electrolyte for quasi-solid-state dye-sensitized solar cell[J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(11): 2 531-2 535.
- [32] KIM S J, KIM M S, KIM S I, et al. Self-oscillatory actuation at constant DC voltage with pH-sensitive chitosan/polyaniline hydrogel blend [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(24): 5 805-5 809.
- [33] WANG Kai, ZHANG Xiong, LI Chen, et al. Chemically crosslinked hydrogel film leads to integrated flexible supercapacitors with superior performance[J]. Advanced Materials, 2015, 27(45): 7 451-7 457.
- [34] YANG Bo-guang, YAO Fang-lian, HAO Tong, et al. Development of electrically conductive double-network hydrogels via one-step facile strategy for cardiac tissue engineering[J]. Advanced Healthcare Materials, 2016, 5(4): 474-488.
- [35] YANG Li-ju, LI Yan-bin. AFM and impedance spectroscopy characterization of the immobilization of antibodies on indium-tin oxide electrode through self-assembled monolayer of epoxysilane and their capture of *Escherichia coli* O157:H7[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 20(7): 1 407-1 416.
- [36] LU Yi, LI Tao, ZHAO Xue-qing, et al. Electrodeposited polypyrrole/carbon nanotubes composite films electrodes for neural interfaces[J]. Biomaterials, 2010, 31(19): 5 169-5 181.
- [37] OZOEMENA K I, NYOKONG T, NKOSI D, et al. Insights into the surface and redox properties of single-walled carbon nanotube-cobalt (II) tetra-aminophthalocyanine self-assembled on gold electrode[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(12): 4 132-4 143.
- [38] 杨伯光. 聚噻吩基导电水凝胶的研制及其在心肌组织工程中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2016, 38.
- [39] WANG Shi-bin, TANG Hong-biao, GUO Jian-chun, et al. Effect of pH on the rheological properties of borate crosslinked hydroxypropyl guar gum hydrogel and hydroxypropyl guar gum [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147(20): 455-463.