

囊谦黑青稞的功效成分检测与分析

陈建国¹, 梁寒峭¹, 李金霞¹, 程池^{1*}, 郭积新², 尕玛确加³

1(中国食品发酵工业研究院, 北京, 100015) 2(青海省玉树州囊谦县农牧科技水务局, 青海 玉树, 815200)

3(青海省玉树州囊谦县农牧技术推广站, 青海 玉树, 815200)

摘要 为促进黑青稞资源的开发利用,对青海省囊谦县特色品种“囊谦黑青稞”的功效成分进行了全面测定,并与白青稞进行了比较。结果表明:黑青稞中 β -葡聚糖、花青素、总黄酮、原花青素和总酚含量分别为3 844、5.63、62.56、53.95和92.52 mg/100g。与白青稞相比,囊谦黑青稞含有独特的花青素类物质,且原花青素和总黄酮含量较高,符合现代人所青睐的黑色健康食品的需求,更具有开发利用价值。

关键词 黑青稞;囊谦;花青素; β -葡聚糖;原花青素

青稞(hulless barley)又称裸大麦,是禾本科大麦属作物,是我国西藏、青海地区具有民族特色的重要粮食作物^[1-2]。青海省囊谦县地处我国青海省玉树州最南端,有“玉树小江南”的美誉,黑青稞是主要的特色农产品资源,种植历史悠久,全程不施农药,符合天然、绿色、健康的消费理念。

近年来,黑色食品越来越受到人们的青睐,现代科学研究发现黑色食品具有延缓衰老、增强免疫力、益气补肾、保护心血管、抗动脉粥样硬化等功能^[3]。黑青稞是一类珍贵的种质资源,符合现代人对黑色健康食品的要求,具有潜在的应用开发价值。为促进这一特色资源的综合研究和应用开发,本文对囊谦县特色品种“囊谦黑青稞”的功效成分进行了全面、深入的分析。

1 材料与试剂

1.1 材料

黑青稞样品为囊谦县特色品种“囊谦黑青稞”,白青稞样品为“北青3号”,均需要组织研磨仪进行粉碎。

1.2 仪器与试剂

旋转蒸发仪(IKA-RV10),德国艾卡公司;循环水式多用真空泵(SHB-III),郑州长城科工贸有限公司;721型分光光度计,UNICO-JV2000;聚酰胺树脂(60~90目),江苏长丰化工有限公司。

β -葡聚糖测定试剂盒(双酶法),爱尔兰Megazyme公司;芦丁标准品,中国食品药品检定研究院;没食子酸标准品,百灵威科技有限公司;Folin-Ciocalteu试剂,美国Sigma;原花青素标准品,天津尖峰天然产物研究开发有限公司;其他试剂均为国产分析纯。

2 实验方法

2.1 β -葡聚糖含量的测定^[4]

分别取0.5 g青稞样品,置于聚丙烯管中,向每个管中加入1.0 mL体积分数为50%乙醇,加入5.0 mL磷酸钠缓冲液(20 mmol/L, pH=6.5)并混匀。将反应管在沸水浴中孵育约2 min,将管取出,混匀,再置于沸水浴3 min。将反应管温度降到40℃,向每管加入0.2 mL地衣多糖酶,盖好盖子并混匀,并在40℃孵育1 h。加入蒸馏水,将每管的溶液体积调至30.0 mL。充分混匀,离心(约1 000 g, 10 min)。分别取0.1 mL至3个试管中,向其中一管(空白)中加入0.1 mL醋酸钠缓冲液(50 mmol/L, pH=4.0),向另外两管中加入0.1 mL β -葡萄糖苷酶,40℃孵育15 min。向每管中加入3.0 mL GOPOD试剂,40℃孵育20 min,515 nm处测定反应管(E_A)和空白管(E_{B1})的吸光值。

$$\beta\text{-葡聚糖含量}/\% = \frac{(A - A_0) \times F \times 27}{m} \times 100 \quad (1)$$

其中: F 为转换因子; W 为青稞样品质量。

2.2 花青素含量的测定^[5]

分别取5 g青稞样品,料液比为1:20(g:mL),溶剂为体积分数0.1% HCl溶液和95%乙醇(体积比

第一作者:博士,高级工程师(程池教授级高级工程师为通讯作者, E-mail:cheng100027@163.com)。

收稿日期:2015-02-05,改回日期:2015-02-13

为 40:60) 的混合液,提取温度 50 ℃、提取时间 3 h,得到花青素提取液,然后经旋转蒸发仪浓缩样品,至 10 mL。

将花青素浓缩液分别用 pH 1.0 的 KCl-HCl 缓冲液、pH 4.5 的醋酸钠-盐酸缓冲液稀释后,平衡 1 h 后,用示差法测吸光度,并计算花青素含量:

$$\text{花青素含量}/[\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}] = \frac{A}{\varepsilon L} \times M_w \times DF \times 100 \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中: A 为吸光度; ε 为矢车菊花素-3-葡萄糖苷的消光系数(此处为 26 900); L 为光程(取 1 cm); M_w 为矢车菊花素-3-葡萄糖苷的相对分子质量(449.2); DF 为稀释倍数; V 为待测花青素样品储备液体积, mL; m 为干燥后青稞质量, g; $A = (A_{515 \text{ pH}1.0} - A_{700 \text{ pH}1.0}) - (A_{515 \text{ pH}4.5} - A_{700 \text{ pH}4.5})$ 。

以蒸馏水作对照,用 A_{700} 来消除样液混浊的影响。

2.3 总黄酮含量的测定^[6]

分别取 5 g 青稞样品,料液比为 1:20(g:mL),乙醇为溶剂,其体积分数为 50%,提取温度为 40 ℃,提取时间为 3 h,得到黄酮提取液,然后经旋转蒸发仪浓缩样品,至 25 mL。

采用 NaNO_2 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 比色法:取不同稀释度的芦丁标准品溶液或青稞黄酮提取液,分别移入 10 mL 比色管中,加入体积分数 30% 乙醇液至 5 mL,分别加入质量分数 5% NaNO_2 溶液 0.3 mL,振摇后放置 5 min,加入质量分数 10% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 0.3 mL,摇匀后放置 60 min,加入 1.0 mol/L NaOH 溶液 2 mL,用 30% 乙醇定容至刻度,以零管(未加硝酸铝)作为空白,摇匀后在 510 nm 处测定吸光值,以芦丁质量为横坐标 x ($\mu\text{g}/\text{mL}$),以吸光值 y 为纵坐标绘制标准曲线,测定回归方程为 $y = 0.0012x + 0.0091$, $R^2 = 0.9992$ 。青稞总黄酮含量按上述方法进行测定。

2.4 总酚含量的测定^[7-8]

分别取 5 g 青稞样品,料液比为 1:20(g:mL),溶剂为体积分数 0.1% HCl 溶液和 95% 乙醇(体积比为 40:60)混合液,提取温度 50 ℃、提取时间 3 h,得到提取液,然后经旋转蒸发仪浓缩样品,至 25 mL,得到多酚提取液。

采用 Folin-Ciocalteu(FC)比色法:取不同稀释度的没食子酸标准溶液或青稞总酚提取液,分别加入到 10 mL 比色管中,依次加入 1.0 mL FC 试剂(0.2 mol/L)和 2 mL 15% Na_2CO_3 ,去离子水定容至 10 mL,充

分混合后室温放置 1 h,于 760 nm 波长下测定吸光值。以没食子酸质量为横坐标 x ($\mu\text{g}/\text{mL}$),以吸光值 y 为纵坐标绘制标准曲线,测定回归方程为: $y = 0.010x + 0.017$, $R^2 = 0.9981$ 。青稞总酚含量按上述方法进行测定。

2.5 原花青素含量的测定^[9]

分别称取 5 g 青稞样品,料液比为 1:27(g:mL),乙醇为提取溶剂,其体积分数为 65%,用超声细胞粉碎机(20 kHz,800 W)超声 10 min,得到提取液,然后经旋转蒸发仪浓缩样品,至 25 mL,得到原花青素提取液。

精确称取不同稀释度的原花青素标准品,加入到 10 mL 比色管中,分别加入 3 mL 4% 香草醛甲醇液混合,然后加入 1.5 mL 浓 HCl,混匀,室温下避光显色反应 15 min,于 500 nm 波长下测定吸光值,以原花青素标准品质量为横坐标 x ($\mu\text{g}/\text{mL}$),以吸光值 y 为纵坐标绘制标准曲线,测定回归方程为: $y = 0.002x - 0.020$, $R^2 = 0.998$ 。青稞原花青素含量按上述方法进行测定。

2.6 数据分析

采用 SPSS v19.0 软件进行统计分析,数据结果以“平均值 ± 标准差”($n = 3$)表示, Duncan 法进行显著性分析。

3 结果与分析

3.1 β -葡聚糖含量的分析

β -葡聚糖具有清肠、调节血糖、降低胆固醇、提高免疫力和抗癌等功能。青稞是世界上谷类作物中 β -葡聚糖最高的作物,是小麦平均含量的 50 倍,且远远高于皮大麦和燕麦^[2]。测定结果如表 1 所示,白青稞 β -葡聚糖含量达到 4 709.6 mg/100g,而黑青稞含量较低, β -葡聚糖含量为 3 844.0 mg/100 g。

表 1 β -葡聚糖的含量

Table 1 Determination of β -glucan content

样品	β -葡聚糖含量/ $[\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}]$
黑青稞	$3\,844.0 \pm 40.4^A$
白青稞	$4\,709.6 \pm 15.3^B$

注:采用 Duncan's multiple range test 方法分析,同一列不同大写字母表示差异极显著 ($P < 0.01$, $n = 3$),表 2 ~ 表 5 同。

3.2 花青素含量的分析

黑色食品中的天然色素(花色素类物质)具有较强的消除体内自由基和抗氧化作用,具有延缓衰老预防癌症等功效。与合成色素相比,天然植物色素更安

全、健康^[1]。如表2所示,测定结果表明普通白青稞不含花青素,黑青稞含有独特的花青素类物质,含量为5.63 mg/100g,与文献报道无明显差异^[10]。

表2 花青素含量的测定
Table 2 Determination of anthocyanins content

样品	花青素含量/[mg·(100 g) ⁻¹]
黑青稞	5.63 ± 0.22 ^A
白青稞	0.00

3.3 总黄酮含量的分析

青稞黄酮类化合物以儿茶素、杨梅素、槲皮素、山奈酚等为主,具有增强免疫力、清除体内自由基、抗肿瘤、降血糖、降血脂等多种药理活性。如表3所示,2种青稞间总黄酮含量差异极显著,黑青稞总黄酮含量较高,达到62.56 mg/100g,白青稞含量较低,为54.43 mg/100g,与大麦黄酮含量(80 mg/100g)差异不大^[11],但低于黑米(100~1 700 mg/100g)^[12]。

表3 总黄酮含量的测定
Table 3 Determination of total flavonoids content

样品	总黄酮含量/[mg·(100 g) ⁻¹]
黑青稞	62.56 ± 2.37 ^A
白青稞	54.43 ± 0.83 ^B

3.4 总酚含量的分析

多酚具有抗氧化、抗衰老、预防心血管疾病及其它调节功能,研究表明大麦中多酚类物质含量丰富,总酚含量可达到120~150 mg/100 g,但对青稞总酚的研究尚未见报道。本文测定结果如表4所示,黑青稞总酚含量为92.52 mg/100 g,白青稞总酚含量为92.37 mg/100 g,二者无明显差异,但低于荞麦米(480 mg/100 g)、紫米(195.6 mg/100 g)^[13]。

表4 总酚含量的测定
Table 4 Determination of total polyphenols content

样品	总多酚/[mg·(100 g) ⁻¹]
黑青稞	92.52 ± 2.68 [*]
白青稞	92.37 ± 0.29 [*]

3.5 原花青素含量的分析

原花青素是植物中广泛存在的聚多酚类混合物,主要由不同数量的儿茶素或表儿茶素的单体、二聚体、三聚体到十聚体组成。大量研究表明,原花青素具有保护心血管、预防高血压、抗肿瘤、抗辐射、抗疲劳、抗突变及美容等作用,在欧美等国家享有“皮肤维生素”和“口服化妆品”的美誉。

测定结果如表5所示,黑青稞与白青稞原花青素

含量差异极显著,其中黑青稞原花青素含量高达53.95 mg/100 g,而白青稞含量为39.25 mg/100 g。但黑青稞原花青素含量低于葡萄籽(2 900 mg/100g)、黑枸杞(504 mg/100 g)、黑加仑(580 mg/100 g)和普通枸杞(480 mg/100 g)等^[14-15]。

表5 原花青素含量的测定
Table 5 Determination of proanthocyanidins content

样品	原花青素含量/[mg·(100 g) ⁻¹]
黑青稞	53.95 ± 1.41 ^B
白青稞	39.25 ± 1.11 ^A

4 结论

本文对青海省囊谦县特色品种“囊谦黑青稞”的5种功效成分进行了测定,结果表明:黑青稞中β-葡聚糖、花青素、总黄酮、原花青素和总酚含量分别为3 844、5.63、62.56、53.95和92.52 mg/100 g。与白青稞相比,黑青稞含有独特的花青素类物质,且原花青素和总黄酮含量较高,符合现代人所青睐的黑色健康食品的需求,更具有开发利用价值。因此,今后应扩大黑青稞的种植面积,发挥特色农产品资源优势,加快青海省黑青稞产业的发展和产品深加工,无疑将产生巨大的经济效益,是优化农业结构,促进青海农业跨越式发展,帮助农民增收、建设和稳定社会主义新农村的需要,意义深远。

参 考 文 献

[1] 吕远平,熊莱君,贾利蓉,等. 青稞特性及在食品中的应用[J]. 食品科学,2005,26(7):266-270.
[2] 李涛,王金水,李露,等. 青稞的特性及其应用现状[J]. 农产品加工,2009,184(9):92-96.
[3] 王国良,任顺成,王鹏. 黑色食品的营养功能及研究展望[J]. 食品工业科技,2008,29(10):308-311.
[4] 熊莱君,王新,张红霞. β-葡聚糖含量测定方法的比较[J]. 华西药学杂志,2005,20(5):438-440.
[5] 杨兆艳. pH示差法测定桑椹红色素中花青素含量的研究[J]. 食品科技,2007,7:201-203.
[6] 段中华,乔有明,朱海梅. 青稞类黄酮提取工艺研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(2):1 033-1 035.
[7] 刘清,姚惠源,杨斌,等. 大麦多酚类活性物质超声提取的研究[J]. 食品科学,2006,27(5):172-176.
[8] 陈建国,李雪,李金霞,等. 西沙诺尼果汁总多酚含量的测定[J]. 安徽农业科学,2014,42(29):10 127-10 128.
[9] 白鸿. 保健食品功效成分检测方法[M]. 北京:中国中医

- 药出版社,2011:131-133.
- [10] 赵桃,马林,李嘉佳,等.黑青稞花色素的提取工艺[J].食品研究与开发,2010,31(9):228-233.
- [11] 王仙,王祥军,曹连莆,等.大麦籽粒总黄酮超声辅助提取工艺的优化[J].石河子大学学报,2008,28(2):152-157.
- [12] 张名位,郭宝江,池建伟,等.不同品种黑米的抗氧化作用及其与总黄酮和花色苷含量的关系[J].中国农业科学,2005,38(7):1324-1331.
- [13] 魏银花,申迎宾,王立,等.紫米多酚提取工艺及抗氧化活性研究[J].食品与机械,2013,29(3):111-115.
- [14] 廖素凤,陈剑雄,黄志伟,等.响应曲面分析法优化葡萄籽原花青素提取工艺的研究[J].热带作物学报,2011,32(3):554-559.
- [15] 孙楠,杜连平,孙跃宁,等.黑果枸杞、枸杞、黑加仑中原花青素含量对比研究[J].食品与药品,2013,15(4):275-277.

Determination and analysis of functional components of Nangqian black hulless barley

CHEN Jian-guo¹, LIANG Han-qiao¹, LI Jin-xia¹, CHENG Chi^{1*},
GUO Ji-xin², ZA Ma-quejia³

1(China National Research Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100015, China)

2(Agriculture and Animal husbandry, Science and Technology Bureau of Nangqian Water Resources, Yushu 815200, China)

3(Agriculture and animal husbandry technology promotion station of Nangqian, Yushu 815200)

ABSTRACT In order to promote the development and utilization of Nangqian black hulless barley resources, the functional components of black hulless barley from Nangqian Qinghai region were analyzed and compared with white hulless barley. The results showed that β -glucan, anthocyanins, flavonoids, proanthocyanidins and phenolic contents of black hulless barley were 3844, 5.63, 62.56, 53.95 and 92.52 mg/100g. The results indicated that black hulless barley was rich in proanthocyanidins and flavonoids and contained unique anthocyanins substances. Black hulless barley could meet the consumers' requirements of black colored food and has potential utilization value.

Key words black hulless barley; Nangqian' anthocyanins; β -glucan; proanthocyanidins