

青海藜麦资源酚类物质 及其抗氧化活性分析

党斌

(青海大学农林科学院,青海省青藏高原农产品加工重点实验室,青海西宁 810016)

摘要:为了明确青海藜麦资源酚类物质含量及其抗氧化活性的差异,筛选出酚类物质和抗氧化活性高的藜麦资源,采用化学法分析了90份藜麦资源中游离酚类、结合酚类含量,通过DPPH·、ABTS⁺·清除力及FRAP铁还原力指标评价各组分的体外抗氧化活性。结果表明:不同藜麦酚类物质含量均存在较大差异,且结合酚类物质含量差异较大,游离酚类物质含量相对较小,游离酚类和结合酚类物质在清除DPPH·、ABTS⁺·、FRAP方面存在明显差异,其中结合酚类具有较强的清除DPPH·、ABTS⁺·能力,分别达4732.56、3371.97 μmol Trolox Eq/100 g DW;游离酚类的FRAP还原能力相对较强,达1408.64 μmol Trolox Eq/100 g DW。白色、黄色藜麦的结合酚类物质清除DPPH·、ABTS⁺·能力显著高于红色藜麦,分别达4657.41、5065.66 μmol Trolox Eq/100 g DW,3532.37、3350.72 μmol Trolox Eq/100 g DW;红色藜麦的酚类物质FRAP铁还原力最强(3264.42 μmol Trolox Eq/100 g DW)。聚类分析表明,参试的大部分青海藜麦资源结合酚类物质含量较低,DPPH·、ABTS⁺·清除力较弱,但FRAP铁还原力较强,其中有6个藜麦资源的结合酚类物质含量最高,5个藜麦资源的抗氧化活性最强。此结果为功能性藜麦新品种的选育提供了优质资源和指导意义。

关键词:藜麦,多酚,黄酮,抗氧化活性

Analysis on Phenols and Antioxidant Activities of Quinoa Resources in Qinghai

DANG Bin

(Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Qinghai University, Qinghai Tibetan Plateau
key Laboratory of Agric-Product Processing, Xining 810016, China)

Abstract: In order to clarify the difference of phenolic content and antioxidant activity in quinoa resources in Qinghai, the quinoa resources with high phenolic substances and antioxidant activity were screened out. The free phenols and phenols in 90 quinoa resources were analyzed by chemical method. The *in vitro* antioxidant activity of each component was evaluated by DPPH· and ABTS⁺· scavenging activity and Ferric ion reducing antioxidant power (FRAP). The results showed that there were significant differences in the content of different phenolic substances in quinoa, and the content of combined phenols had obvious difference, and the content of free phenols was relatively small. There were significant differences in the removal of DPPH·, ABTS⁺·, and FRAP between free phenols and combined phenols. Among them, combined phenols had strong ability to scavenge DPPH·, ABTS⁺· free radicals, which were 4732.56, 3371.97 μmol Trolox Eq/100 g DW, respectively. The free phenols had a relatively strong FRAP of 1408.64 μmol Trolox Eq/100 g DW. The combined phenolic substances of white and yellow quinoa had significantly higher DPPH· and ABTS⁺· ability than red quinoa, reaching 4657.41, 5065.66 μmol Trolox Eq/100 g DW, 3532.37, 3350.72 μmol Trolox Eq/100 g DW. The phenolic substance of red quinoa had the strongest FRAP (3264.42 μmol Trolox Eq/100 g DW). Cluster analysis showed that most of the quinoa resources in Qinghai had lower phenolic content, the scavenging capacity of DPPH· and ABTS⁺· were weak, but the FRAP was strong. 6 quinoa resources had the highest content of bound phenols and 5 quinoa resources had the strongest antioxidant activity. This result provided high quality resources and guiding significance for the selection of new functional buckwheat varieties.

Key words: quinoa; polyphenols; flavonoids; antioxidant activity

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)17-0030-08

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.17.006

引文格式: 党斌. 青海藜麦资源酚类物质及其抗氧化活性分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 30-37.

藜麦(*Chenopodium quinoa* Willd.) 又称南藜麦、藜谷、奎奴亚藜等, 是一种藜科藜属的双子叶假谷

收稿日期: 2018-12-21

作者简介: 党斌(1980-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事农产品精深加工方面的研究, E-mail: dangbin811@tom.com。

基金项目: 青海省农林科学院基本科研业务费专项(2017-NKY-06); 青海省重点实验室科技创新平台建设项目(2-24)。

物,发源于南美洲的安第斯山脉,具有 5000~7000 多年的食用和种植历史,是印加土著居民的主要传统食物,有“粮食之母”的美称^[1-2]。藜麦种子颜色主要有黑、红、白几种颜色,其中黑、红色的籽粒较小,白色口感较好^[2]。藜麦在 1980 年代被美国宇航局用于宇航员的太空食品,联合国粮农组织认为藜麦是一种单体植物,可满足人体基本营养需求的食物,正式推荐藜麦为最适宜人类的完美全营养食品。联合国将 2013 年宣布为国际藜麦年,以促进人类营养健康和食品安全,实现千年发展目标,各国均加强了对藜麦的研究和开发^[3-6]。我国自上世纪末引入以来,藜麦在我国发展迅速,不但种植面积逐渐扩大,主要分布于山西、吉林、甘肃、青海和西藏等地区,在四川、广东、吉林、河北等地也有大面积的种植^[7-8]。由于引进资源混杂,资源之间在营养功能成分含量方面的差异不明确,品种退化严重,亟需筛选出营养品质优异、功能特异的种质资源。

藜麦营养丰富合理,满足了人们追求更营养更健康的消费需求,符合大健康产业的发展要求,具有很大的开发潜力,开发营养功能全面的藜麦食品是其未来发展的方向,功能性藜麦新品种的选育是基础^[7,9-13]。目前针对藜麦营养成分已开展大量研究,藜麦蛋白质、脂肪酸、矿物质、维生素、膳食纤维等营养物质丰富,氨基酸组成和比例均衡,可满足人体日常需要。藜麦高蛋白、低热量、活性物质丰富的特点使其有助于辅助免疫、预防肥胖,改善心血管疾病、糖尿病、癌症等疾病,因此藜麦受到了科学家和消费者的广泛关注^[14-16]。赵亚东等^[8]、Woldemichael 等^[17]的研究发现藜麦种子中含有很高的皂甙(20%~30%)。研究表明,藜麦种子及新芽中有较多的总多酚,具有良好的体外抗氧化活性^[18-20]。藜麦还含有大多水果蔬菜中含量很少且具有抗菌消炎、抗突变、降压等功效的异黄酮,是人体和动物重要的外源性功能化合物^[21]。藜麦的这些活性成分,能够预防治疗疾病,对于维持人类身体健康具有十分重要的作用。但功能成分含量及活性高的藜麦品种缺乏,开展高活性藜麦资源的筛选尤为重要。

基于此,本研究以收集的 90 份青海藜麦资源为研究对象,比较分析青海藜麦资源的酚类物质含量(主要包括游离酚、结合酚、游离黄酮、结合黄酮)及其抗氧化活性,进一步明确不同藜麦资源酚类物质含量及其抗氧化活性差异,筛选出酚类物质含量高或抗氧化活性强的优异藜麦资源,为高活性藜麦资源的筛选及功能性藜麦新品种的选育提供科学指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

藜麦 青海大学农林科学院作物育种栽培研究所提供(见表 1),所有材料于 2015 年春在青海省农林科学院试验田(西宁)统一进行种植,试验设 3 次重复,随机区组排列。收获后从精选种子中按四分法各取 500 g 种子为分析样品,藜麦粉采用高速粉碎机粉碎过 60 目筛,备用;DPPH(1,1-二苯基-2-三硝

基苯肼)、TPTZ(三吡啶三吡嗪)、Trolox(水溶性维生素 E)、ABTS[2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)、没食子酸、芦丁标准品 纯度 ≥ 98.0 ,购自上海源叶生物科技有限公司;福林酚(优级纯)和齐墩果酸标准品 购自北京索莱宝科技有限公司;甲醇、乙醇、冰乙酸、丙酮、高氯酸、过硫酸钾、三氯化铁、无水醋酸钠等 均为国产分析纯。

HH-4 型数显恒温水浴锅 国华电器有限公司;TGL-20M 型低速冷冻离心机 湖南湘仪有限公司;N4S 型紫外可见分光光度计 上海仪电分析仪器有限公司;KQ-500DE 型数控超声波清洗器 昆山市超声波仪器有限公司;R-215 型旋转蒸发仪 瑞士布奇有限公司;FW200 型高速粉碎机 天津华鑫仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 藜麦中游离酚与结合酚的提取及总酚、总黄酮含量测定 藜麦游离酚和结合酚的提取参考 Yang 等^[22]的方法。

1.2.1.1 藜麦游离酚提取液的制备 准确称取 1.0 g 藜麦粉,按照料液比 1:20 比例加入体积分数 70% 的丙酮,于 35 ℃ 及功率 450 W 条件下超声提取 25 min,4000 r/min 冷冻离心 10 min,收集上清液,残渣用同样的方法重复提取 2 次,合并三次提取上清液即为游离酚提取液,45 ℃ 旋转蒸发至干后用甲醇转移定容至 10 mL,-20 ℃ 避光保存备用。

1.2.1.2 藜麦结合酚提取液的制备 向提取游离酚后的残渣中加入 30 mL 正己烷振荡后 2000 r/min 离心 5 min 弃去上清液,加入 20 mL 体积分数 11% 的硫酸甲醇溶液提取试剂,75 ℃ 水浴 1 h,pH 调至 2,加入 30 mL 乙酸乙酯萃取 5 次,3 000 r/min 离心 5 min 后合并乙酸乙酯萃取相,45 ℃ 旋转蒸发至干后用甲醇转移定容至 10 mL,过 0.45 μm 有机滤膜后即得藜麦结合酚提取液,-20 ℃ 避光保存备用。

1.2.1.3 总酚含量测定 采用 Folin-Ciocalteu 法,以没食子酸为标准品,总酚含量以每 100 g 提取物(干基)中所含相当于没食子酸的质量 mg 表示^[23],以没食子酸浓度为横坐标, A_{765} 值为纵坐标绘制标准曲线,回归方程为 $Y = 0.0042X + 0.0124$ (0~300 $\mu\text{g/mL}$, $R^2 = 0.9996$)。

1.2.1.4 总黄酮含量的测定 采用硝酸铝比色法,以芦丁为标准品, A_{510} 值为纵坐标绘制标准曲线,回归方程为 $Y = 0.0055X - 0.0047$ (0~80 $\mu\text{g/mL}$, $R^2 = 0.9947$);总黄酮含量以每 100 g 提取物(干基)中所含相当于芦丁的质量 mg 表示,单位为 mg GAE/100 g DW。

1.2.2 藜麦酚类物质体外抗氧化试验

1.2.2.1 标准曲线的制作 DPPH 自由基清除能力以 Trolox 为标准物,517 nm 处测吸光值,绘制标准曲线并进行回归处理,得回归标准曲线方程为 $Y = -0.0042X + 0.9163$ (0~140 $\mu\text{mol/L}$, $R^2 = 0.9928$)。样品的 DPPH·清除能力以每 100 g 提取物(干基)中所含相当于水溶性维生素 E 的量($\mu\text{mol Trolox Eq/100 g DW}$)表示。

FRAP 抗氧化能力以 Trolox 作为标准品,在波长 593 nm 下测定吸光度,绘制标准曲线,得回归方程:

表 1 试验材料
Table 1 Experiment varieties

序号	材料编号	序号	材料编号	序号	材料编号
1	sy-1(黄)	31	sy-77(黄)	61	LM1-10(红)
2	sy-2(黄)	32	sy-78(黄)	62	LM1-11(红)
3	sy-3(黄)	33	sy-79(黄)	63	LM1-13(红)
4	sy-5(黄)	34	sy-80(黄)	64	LM1-178(红)
5	sy-8(黄)	35	sy-81(黄)	65	LM1-201(红)
6	sy-23(黄)	36	sy-82(黄)	66	LM2-10(红)
7	sy-24(黄)	37	sy-83(黄)	67	2014-1(红)
8	sy-32(黄)	38	sy-84(黄)	68	QLM-01(红)
9	sy-34(黄)	39	sy-87(黄)	69	sy-6(白)
10	sy-38(黄)	40	sy-89(黄)	70	sy-13(白)
11	sy-40(黄)	41	sy-90(黄)	71	sy-14(白)
12	sy-44(黄)	42	sy-91(黄)	72	sy-16(白)
13	sy-46(黄)	43	sy-92(黄)	73	sy-17(白)
14	sy-47(黄)	44	sy-93(黄)	74	sy-21(白)
15	sy-49(黄)	45	sy-95(黄)	75	sy-22(白)
16	sy-50(黄)	46	sy-96(黄)	76	sy-27(白)
17	sy-52(黄)	47	LM1-9(黄)	77	sy-28(白)
18	sy-53(黄)	48	LM1-25(黄)	78	sy-29(白)
19	sy-54(黄)	49	LM1-69(黄)	79	sy-30(白)
20	sy-57(黄)	50	LM1-118(黄)	80	sy-41(白)
21	sy-59(黄)	51	LM1-204(黄)	81	sy-43(白)
22	sy-60(黄)	52	LM2-7(黄)	82	sy-66(白)
23	sy-61(黄)	53	sy-7(红)	83	LM1-18(白)
24	sy-62(黄)	54	sy-9(红)	84	LM1-51(白)
25	sy-63(黄)	55	sy-10(红)	85	LM1-56(白)
26	sy-67(黄)	56	sy-20(红)	86	LM1-58(白)
27	sy-68(黄)	57	sy-42(红)	87	LM1-63(白)
28	sy-69(黄)	58	sy-58(红)	88	LM1-76(白)
29	sy-71(黄)	59	LM1-2(红)	89	LM2-4(白)
30	sy-73(黄)	60	LM1-3(红)	90	LM2-11(白)

$Y = 0.0072X - 0.0012$ ($0 \sim 300 \mu\text{mol/L}$, $R^2 = 0.9992$)。样品的 FRAP 抗氧化能力以 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100 \text{ g DW}$ 表示。

ABTS⁺·清除能力以 Trolox 为标准物,734 nm 处测吸光值,绘制标准曲线并进行回归处理,得回归标准曲线方程为 $Y = -0.001X + 0.6242$ ($0 \sim 300 \mu\text{mol/L}$, $R^2 = 0.9907$)。样品的 ABTS⁺·清除能力以 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100 \text{ g DW}$ 表示。

1.2.2.2 DPPH·清除能力、FRAP 抗氧化能力及 ABTS⁺·自由基清除能力 均参考 Yang 等^[22]的方法。

A.DPPH·清除能力测定:吸取从 1 g 藜麦粉中提取的游离酚或结合酚样品提取液 1 mL 于试管中,再加入 4.5 mL 0.1 mmol/L DPPH 甲醇溶液,充分摇匀后避光反应 30 min,以甲醇代替样品提取液为空白调零,在波长 517 nm 下测定吸光度,重复三次。根据标准曲线计算 DPPH·清除能力。计算公式为: $\text{DPPH} \cdot \text{清除能力} (\mu\text{mol Trolox Eq}/100 \text{ g DW}) = [(Y \times V)/(1000 \times M)] \times 100$ 。

其中:Y 为标准曲线计算出的 DPPH·清除能力

($\mu\text{mol/L}$);V 为提取液的总体积 (mL);M 为样品干重 (g)。

B.FRAP 抗氧化能力测定:FRAP 工作液的配制:为 $300 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH3.6 的醋酸钠缓冲液 (3.0762 g $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot$ 加 20 mL $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, 用蒸馏水定容至 250 mL)、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ TPTZ 溶液 (0.1562 g TPTZ 用 $40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸定容至 100 mL) 和 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液,按照体积比为 10:1:1 的比例混合,于 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴锅中预热备用。

测定方法:吸取样品提取液 50 μL 于试管中,再加入 4.5 mL FRAP 工作液,充分摇匀后避光反应 30 min,以甲醇代替样品提取液为空白调零,在波长 593 nm 下测定吸光度,重复三次。根据标准曲线计算出样品提取液铁还原能力,以 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100 \text{ g DW}$ 表示。计算公式为:FRAP 铁还原能力 ($\mu\text{mol Trolox Eq}/100 \text{ g DW}$) = $[(Y \times V)/(1000 \times M)] \times 100$

其中:Y 为标准曲线计算出的 FRAP 铁还原能力 ($\mu\text{mol/L}$);V 为提取液的总体积 (mL);M 为样品干

重(g)

C.清除 ABTS⁺·能力测定:ABTS⁺·工作液的配制:将 5 mL 7 mmol/L ABTS⁺·溶液和 88 μL 140 mmol/L过硫酸钾溶液混合,室温避光条件下静置 12~16 h,得 ABTS⁺·储备液。将此储备液按适当比例 1: 100 (V/V) 与无水甲醇混合,要求其在 734 nm 下的吸光值达到 0.70 ± 0.02,得到 ABTS⁺·工作液,备用。

测定方法:吸取样品提取液 200 μL 于试管中,再加入 4 mL ABTS⁺·工作液,充分摇匀后避光反应 30 min,以甲醇代替样品提取液为空白调零,在波长 734 nm 下测定吸光度,重复三次。根据标准曲线计算出样品提取液清除 ABTS⁺·能力,以 μmol TE/100 g DW表示。

计算公式为:ABTS⁺·清除能力(μmol Trolox Eq/100 g DW) = [(Y × V)/(1000 × M)] × 100。

其中:Y 为标准曲线计算出的 ABTS⁺·自由基清除能力,μmol/L;V 为提取液的总体积,mL;M 为样品干重,g。

1.2.3 利用 SPSS 21.0 软件进行相关分析、聚类分析,采用欧氏距离平方方法和组间连接聚类法进行聚类分析),绘制聚类分析树状图。

1.3 数理统计

试验结果以“平均值 ± 标准差”表示。采用 Excel 2017 软件对数据进行整理与分析;利用 SPSS 21.0 软件进行方差分析(ANOVA),多重比较采用 LSD 法进行差异显著性分析,并用该软件完成检测指标间的相关性分析和基于全部检测指标的聚类分析。差异显著性水平表示方法:显著(P < 0.05);极显著(P < 0.01)。

2 结果与分析

2.1 不同藜麦酚类物质含量分析

2.1.1 不同藜麦酚类物质含量描述性分析 由表 2 可知,不同藜麦酚类化合物含量均存在较大差异,且不同藜麦资源结合酚类物质含量差异较大,游离酚类物质含量相对较小。其中参试藜麦结合黄酮含量平均为 10.08 mg/100 g,变幅为 1.32~33.44 mg/100 g,变异系数达 62.49%,50% 以上的参试藜麦结合黄酮含量高于平均值,且参试藜麦中 sy-13、sy-28、LM1-118 的结合黄酮含量分别达 33.44、27.37、24.67 mg/100 g。结合酚含量的变异系数为 52.12%,平均含量为 255.52 mg/100 g,53.78% 的参试藜麦结合酚含量低于平均值,其中 sy-13、sy-22、sy-28 和 sy-34 的结合酚含量达 634.33、607.98、646.58、647.42 mg/100 g。游离黄酮含量均值为 69.96 mg/100 g,

游离酚含量平均为 442.19 mg/100 g,变异系数分别为 23.40%、14.05%,不同藜麦资源间差异较小。50% 以上的参试藜麦资源游离酚类物质含量高于平均值,其中 LM1-56 和 sy-24 的游离黄酮含量分别达 106.1、111.54 mg/100 g;LM2-10、LM1-76 和 sy-24 的游离酚含量分别达 557.03、593.20、601.22 mg/100 g。

酚类物质是植物中含量最多的次生代谢产物,目前国内外相关学者已证实植物中酚类物质种类、含量及活性受到籽粒颜色和基因型的影响,酚类物质在不同品种、不同生态条件均会导致其种类和含量相差很大^[24-25]。本研究中参试藜麦的多酚种类丰富,不同资源间含量差异较大,主要是不同藜麦资源间的基因型差异导致的。且藜麦中的酚类物质含量均高于王黎明等^[13] 研究报道,这与参数藜麦的生产环境有关,相关研究报道,酚类物质含量的累积受栽培环境的综合影响,其中光是影响植物多酚含量的重要非生物因素^[26],参试藜麦种植于青海高原,日照长,有利于酚类物质的合成、累积,这是导致参数藜麦酚类物质含量较高的原因。

2.1.2 不同粒色藜麦酚类物质含量比较分析 由表 3 可知,不同粒色藜麦之间游离酚类物质含量相对一致,结合酚类物质含量差异较大,变异系数均达到 45% 以上。红色藜麦的游离酚和游离黄酮含量最高,且红色藜麦资源间的变异系数较小,其中游离酚含量在 386.09~557.03 mg/100 g 之间,游离黄酮含量在 55.69~99.20 mg/100 g 之间。白色藜麦的游离酚类物质含量均最低,其结合酚和结合黄酮含量最高,且白色藜麦资源间的变异系数高达 53.68%、68.67%,结合酚含量在 109.37~646.58 mg/100 g 之间,结合黄酮含量在 1.33~33.44 mg/100 g 之间。红色藜麦的结合酚类物质含量均最低。可见,藜麦中游离酚类物质含量较丰富,种类多样,这与相启森等人研究结果一致^[3-4]。

2.2 不同藜麦酚类物质抗氧化活性分析

2.2.1 不同藜麦酚类物质抗氧化性分析 从图 1 可以看出,90 份参试藜麦中的酚类化合物均具有较强的抗氧化活性,且结合酚类物质在清除 DPPH·、ABTS⁺·及 FRAP 还原能力方面存在明显差异。结合酚类具有较强的清除 DPPH·、ABTS⁺·能力,分别达 4732.56、3371.97 μmol Trolox Eq/100 g DW;游离酚类的 FRAP 还原能力相对较强,达 1408.64 μmol Trolox Eq/100 g DW。Hirose 等^[27] 报道藜麦中的酚类物质具有抗氧化功能,且总多酚含量与其 DPPH 自由基清除能力呈显著正相关,这与本研究结果一致。

2.2.2 不同粒色藜麦酚类物质抗氧化性比较分析 不同粒色参试藜麦的酚类物质清除 DPPH·能力

表 2 不同藜麦功能成分含量分析

Table 2 Analysis of functional components content of different quinoas

指标	酚类物质含量(mg/100 g)			
	游离酚	游离黄酮	结合酚	结合黄酮
均值	442.19 ± 62.10	69.96 ± 16.37	255.52 ± 133.18	10.08 ± 6.30
变幅	266.87~601.00	19.41~111.54	37.26~647.4	1.32~33.44
变异系数(%)	14.05	23.40	52.12	62.49

表3 不同粒色藜麦的功能成分含量分析

Table 3 Analysis of functional components of different grain colors quinoa

酚类物质	籽粒颜色	均值 ± 标准差 (mg/100 g)	变幅 (mg/100 g)	变异系数 (%)
游离酚类	白色	416.66 ± 89.96 ^c	266.87~593.2	21.59
	黄色	440.92 ± 51.75 ^b	291.56~601.22	11.74
	红色	490.16 ± 43.29 ^a	386.09~557.03	8.83
游离黄酮	白色	63.10 ± 25.33 ^c	19.41~106.1	40.14
	黄色	70.06 ± 12.9 ^b	33.39~111.54	18.42
	红色	78.32 ± 13.16 ^a	55.69~99.20	16.80
结合酚类	白色	315.43 ± 169.34 ^a	109.37~646.58	53.68
	黄色	249.72 ± 124.18 ^b	37.26~647.42	49.73
	红色	205.28 ± 96.13 ^c	40.12~346.24	46.83
结合黄酮	白色	12.55 ± 8.62 ^a	1.33~33.44	68.67
	黄色	9.81 ± 5.80 ^b	1.32~24.67	59.13
	红色	8.18 ± 4.08 ^c	2.43~15.81	49.86

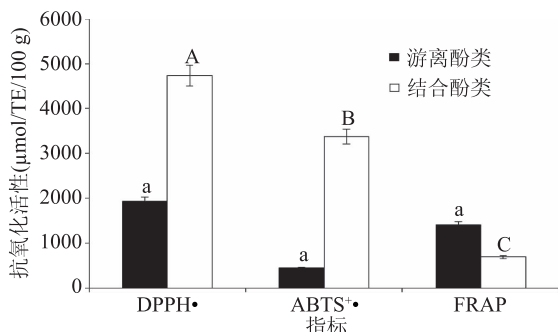


图1 不同藜麦酚类物质抗氧化活性

Fig.1 Antioxidant activity of phenols in different quinoas

注:不同小写、大写字母分别表示参试藜麦间游离酚类、结合酚类化合物抗氧化差异显著($P < 0.05$)。

较强(见图2),且结合酚类物质DPPH·清除能力优于游离酚物质。白色、黄色藜麦的结合酚类物质清除DPPH·能力显著高于红色藜麦,分别达4657.41、5065.66 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100\text{ g DW}$;不同粒色参试藜麦的游离酚类物质清除DPPH·能力差异不显著,黄色藜麦相对较高(2089.23 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100\text{ g DW}$),白色红色藜麦相对较低。杨希娟等^[28]报道4种颜色组青稞的结合态酚类提取物的DPPH·清除能力显著高于游离态提取物。延莎等^[29]对不同米色小米多酚提取物的含量及体外抗氧化试验表明,米色与小米中多酚的含量及其抗氧化活性关系不大。本研究结果表明结合态酚类物质具有较强的DPPH·清除能力,且红色藜麦的DPPH·清除能力最弱;而红色藜麦的游离酚和游离黄酮含量最高,白色、黄色藜麦的结合酚和结合黄酮含量最高,说明结合态的酚类物质与其DPPH·清除能力密切相关,参试藜麦的DPPH·清除能力主要与结合态酚类物质含量有关,与籽粒颜色关系不大,这与前人的研究结果一致。

红色、黄色藜麦结合酚类物质清除ABTS·能力较强,差异显著($P < 0.05$),游离酚类清除ABTS·能力均较弱,差异不显著(见图3)。其中白色、黄色藜麦的结合酚类物质清除ABTS·能力分别为3532.37、3350.72 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100\text{ g DW}$;红色藜麦较弱,为487.49 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100\text{ g DW}$ 。这可能与不同粒色

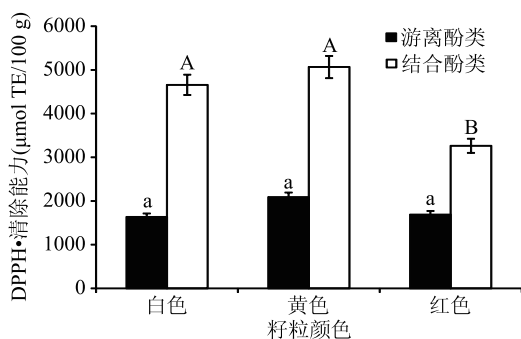


图2 不同粒色藜麦酚类物质DPPH·清除能力

Fig.2 The DPPH· scavenging ability of phenols in different colors of quinoas

注:不同小写、大写字母分别表示不同粒色藜麦间游离酚类、结合酚类化合物抗氧化差异显著($P < 0.05$);图3、图4同。

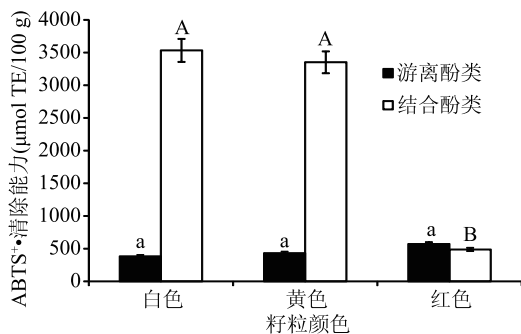


图3 不同粒色藜麦酚类物质ABTS·清除力

Fig.3 The ABTS· scavenging ability of phenols in different colors of quinoas

藜麦中不同形态的酚类化合物中单体多酚组成及含量有关,不同单体酚对不同自由基的清除具有选择性^[30]。

从图4可知,不同粒色参试藜麦的结合酚类物质FRAP还原能力差异显著($P < 0.05$),游离酚类FRAP还原能力差异不显著。红色藜麦的酚类物质FRAP铁还原力最强(3264.42 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100\text{ g DW}$),白色和黄色藜麦次之,分别为869.05、683.2 $\mu\text{mol Trolox Eq}/100\text{ g DW}$ 。谷物中酚类

物质抗氧化活性的相关报道^[31-32]表明,游离态酚类物质的 FRAP 铁离子还原能力远远强于结合态酚类物质,这与本研究结果一致。红色藜麦的 FRAP 铁离子还原能力最强,同时其游离态酚类物质含量最高,红色藜麦的 FRAP 铁离子还原能力强弱与其游离态酚类物质含量高低一致。

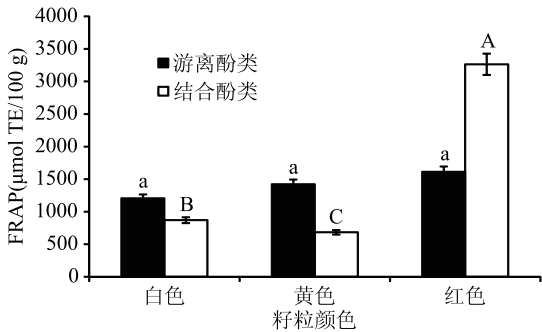


图4 不同粒色藜麦酚类物质 FRAP 还原力
Fig.4 The FRAP ability of phenols in different colors of quinoa

2.3 青海不同藜麦资源聚类分析

2.3.1 不同藜麦酚类物质含量与抗氧化性相关性分析 由表 4 可知,参试 90 份藜麦的结合酚或结合黄酮含量与 DPPH 自由基清除能力和 ABTS⁺·清除能

力等指标呈极显著相关关系 ($P < 0.01$),说明结合态酚类物质含量高低与藜麦的 DPPH·清除能力和 ABTS⁺·清除能力密切相关。游离酚或游离黄酮含量与 ABTS⁺·清除能力和 FRAP 铁还原能力等指标呈极显著或显著正相关关系 ($P < 0.01$ 或 $P < 0.05$),与 DPPH·清除能力无显著相关性,说明游离态酚类化合物含量高低与其 ABTS⁺·清除能力和 FRAP 铁还原能力大小密切相关。结合酚或结合黄酮含量与游离酚或游离黄酮之间呈现极显著或显著性负相关 ($P < 0.01$ 或 $P < 0.05$),结合酚与结合黄酮、游离酚与游离黄酮间均呈现极显著正相关性 ($P < 0.01$),表明藜麦中的多酚类物质含量越高,其所含黄酮含量就越高。

2.3.2 不同藜麦资源聚类分析 对青海 90 份藜麦资源的酚类物质含量(游离酚、结合酚、游离黄酮、结合黄酮)和抗氧化活性等 7 个指标采用欧氏距离平方方法和组间连接聚类法进行聚类分析(图 5)。结果显示,欧式距离为 5 处将参试藜麦资源划分为 3 类(表 5),第 I 类共有 79 个藜麦资源,参试的藜麦资源大部分都划分为此类,结合酚类物质含量较低,DPPH·清除力、ABTS⁺·清除力较弱,但 FRAP 铁还原力较强。第 II 类共有 6 个藜麦资源,结合酚类物质含量最高,抗氧化活性居中的一类。第 III 类共有 5 个藜

表 4 不同藜麦酚类化合物含量与抗氧化性间的相关性分析

Table 4 Correlation analysis between phenols content and antioxidant activity

指 标	结合酚	结合黄酮	结合 DPPH	结合 ABTS	结合 FRAP	游离酚	游离黄酮	游离 DPPH	游离 ABTS	游离 FRAP
结合酚	-	0.664 **	0.455 **	-0.314 **	0.173					
结合黄酮	0.664 **	-	0.366 **	-0.442 **	0.155					
游离酚						-	0.752 **	-0.163	0.324 **	0.626 **
游离黄酮						0.752 **	-	0.044	0.201 *	0.490 **

注: * 表示相关性显著 ($P < 0.05$); ** 表示相关性极显著 ($P < 0.01$)。

表 5 青海不同藜麦资源化学成分含量和抗氧化活性的聚类结果

Table 5 Clustering results of functional components content and antioxidant activities of different quinoas

类别	样品名称	样品数 (个)	酚类物质含量(mg·100 g ⁻¹)				抗氧化活性		
			游离酚	游离黄酮	结合酚	结合黄酮	DPPH· (μmol TE· 100 g ⁻¹)	ABTS ⁺ · (μmol TE· 100 g ⁻¹)	FRAP (μmol TE· 100 g ⁻¹)
I 类	sy-1, sy-2, sy-5, sy-6, sy-7, sy-8, sy-9, sy-10, sy-13, sy-14, sy-16, sy-17, sy-20, sy-21, sy-23, sy-24, sy-27, sy-28, sy-29, sy-30, sy-32, sy-40, sy-41, sy-42, sy-43, sy-44, sy-46, sy-47, sy-49, sy-50, sy-52, sy-53, sy-54, sy-57, sy-58, sy-59, sy-60, sy-61, sy-62, sy-63, sy-66, sy-67, sy-68, sy-71, sy-73, sy-77, sy-78, sy-79, sy-80, sy-81, sy-82, sy-83, sy-84, sy-87, sy-89, sy-91, sy-93, sy-95, sy-96, LM1-2, LM1-3, LM1-9, LM1-10, LM1-18, LM1-25, LM1-51, LM1-56, LM1-58, LM1-63, LM1-69, LM1-76, LM1-118, LM1-178, LM1-201, LM1-204, LM2-4, LM2-10, QLM-01, 2014-1	79	441.34 ^a	69.61 ^a	238.83 ^c	9.47 ^c	4851.49 ^c	2053.89 ^c	4355.02 ^a
II 类	sy-3, sy-22, sy-69, LM1-11, LM1-13, LM2-7	6	439.64 ^a	66.86 ^b	392.54 ^a	15.85 ^a	14873.77 ^b	2166.24 ^b	2530.50 ^c
III 类	sy-34, sy-38, sy-90, sy-92, LM2-11	5	439.15 ^a	66.01 ^b	388.87 ^b	13.23 ^b	31840.17 ^a	2790.13 ^a	2921.53 ^b

注:同列数据后不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

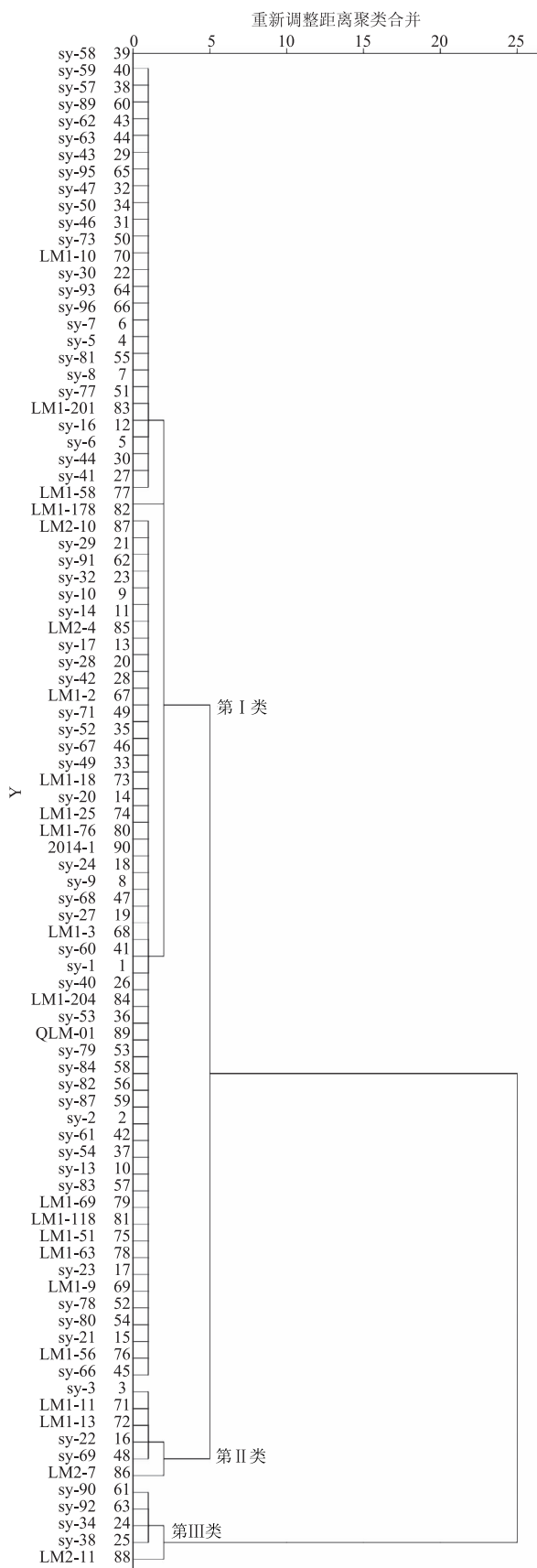


图5 青海不同藜麦资源聚类分析树状图

Fig.5 Tree plot of clustering analysis of 90 quinoas
麦资源,游离酚类和结合酚类含量居中,抗氧化活性表现最强的一类。此研究结果有利于对不同育种目标的藜麦资源开展进一步的筛选,为功能性藜麦新

品种的选育提供依据。

3 结论

不同藜麦酚类化合物含量均存在较大差异,且不同藜麦资源结合酚类物质含量差异较大,游离酚类物质含量相对较小。有50%以上的藜麦结合黄酮含量高于平均值,sy-13、sy-28、LM1-118三个藜麦资源结合黄酮含量高达33.44、27.37、24.67 mg/100 g。53.78%藜麦的结合酚含量低于平均值,其中sy-13、sy-22、sy-28和sy-34四个藜麦资源结合酚含量高达634.33、607.98、646.58、647.42 mg/100 g。不同粒色藜麦之间游离酚类物质含量相对一致,结合酚类物质含量差异较大,变异系数均达到45%以上。红色藜麦的游离酚和游离黄酮含量最高,但结合酚类物质含量均最低。

抗氧化研究表明,藜麦中的酚类物质均具有较强的清除DPPH·自由基能力,结合酚类在清除DPPH·、ABTS⁺·、FRAP方面存在明显差异,结合酚类具有较强的清除DPPH·、ABTS⁺·能力,游离酚类在FRAP方面相对较强。红色藜麦的酚类物质FRAP铁还原力最强,白色和黄色藜麦的结合酚类清除DPPH·自由基能力、ABTS⁺·清除力最强。

聚类分析结果表明,参试的青海藜麦资源约有88%表现为结合酚类物质含量较低,DPPH·自由基清除力、ABTS⁺·自由基清除力较弱,但FRAP铁还原力较强。有6个藜麦资源表现为结合酚类物质含量最高,有5个藜麦资源表现为抗氧化活性表现最强。此结果为功能性藜麦新品种的选育提供了优质资源,对藜麦新品种的选育具有重要的指导意义。

参考文献

- [1] Koziol M J. Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 1992, 5(1): 35-68.
- [2] Repo-carrasco R, Espioza C and Jacobsen S E. Nutritional value and use of the Andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and Kaniwa (*Chenopodium pallidicaule*) [J]. Food Reviews International, 2003, 19(1-2): 179-189.
- [3] 相启森, 张丽华, 姜亭亭, 等. 藜麦提取物体外抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(2): 78-80.
- [4] 陆敏佳, 蒋玉蓉, 陈国林, 等. 藜麦叶片黄酮类物质的提取及基因型差异[J]. 浙江农林大学学报, 2014, 31(4): 534-540.
- [5] Jacobsen S E, Mujica A, Jensen C R. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to adverse abiotic factors [J]. Food Reviews International, 2003, 19(1-2): 99-109.
- [6] White P L, Alvistur E, Diaz C, et al. Nutritive values of crop' nutrient content and protein quality of quinoa and canihua' edible seed products of the andes mountains [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1955, 3(6): 351-355.
- [7] 任贵兴, 杨修仕, 么杨. 中国藜麦产业现状[J]. 作物杂志, 2015, (5): 1-5.
- [8] 赵亚东, 党斌, 杨希娟, 等. 青海藜麦皂苷超声提取工艺及抗氧化活性[J]. 食品工业科技, 2017, 38(19): 45-51.
- [9] 魏爱春, 杨修仕, 么杨, 等. 藜麦营养成分及生物活性研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 272-276.

- [10] 丁云双,曾亚文,闵康,等.藜麦功能成分综合研究与利用[J].生物技术进展,2015,5(5):340-346.
- [11] 陈光,孙旻,王刚,等.藜麦全植株的综合利用及开发前景[J].吉林农业大学学报,2018,40(1):1-6.
- [12] 申瑞玲,张文杰,董吉林,等.藜麦的营养成分、健康促进作用及其在食品工业中的应用[J].中国粮油学报,2016,31(9):150-154.
- [13] 王黎明,马宁,李颂,等.藜麦的营养价值及其应用前景[J].食品工业科技,2014,35(1):381-389.
- [14] 王槊,张文斌,杨瑞金,等.藜麦蛋白质的提取及其功能性研究[J].食品科技,2018,43(2):228-234.
- [15] Gupta R K, Patel A K, Shah N, et al. Oxidative stress and antioxidants in disease and cancer: A review[J]. Asian Pacific Journal of Cancer Prevention, 2014, 15(11): 4405-4409.
- [16] James A, Lilian E. Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): Composition, chemistry, nutritional and functional properties[J]. Advances in Food and Nutrition Research, 2009, 58: 1-31.
- [17] Woldemichael G M, Wink M. Identification and biological activities of triterpenoid saponins from *Chenopodium quinoa* [J]. Agric Food Chem, 2001, 49(5): 2327-2332.
- [18] Pasko P, Barton H, Zagrodzki P, et al. Anthocyanins, total polyphenols and antioxidant activity in amaranth and quinoa seeds and sprouts during their growth[J]. Food Chem, 2009, 115(3): 994-998.
- [19] Alvarez - Jubete L, Wijngaard H, Arendt E K, et al. Polyphenol composition and *in vitro* antioxidant activity of amaranth, quinoa, buckwheat and wheat as affected by sprouting and backing[J]. Food Chemis, 2010, 119(2): 770-778.
- [20] Hirose Y, Fujita T, Ishii T, et al. Antioxidative properties and flavonoid composition of *Chenopodium quinoa* seeds cultivated in Japan[J]. Food Chemistry, 2010, 119(4): 1300-1306.
- [21] Gupta R K, Patel A K, Shah N, et al. Oxidative stress and antioxidants in disease and cancer: A review[J]. Asian Pacific Journal of Cancer Prevention, 2014, 15(11): 4405-4409.
- [22] Yang X J, Dang B, Fan M T. Free and bound phenolic compound content and antioxidant activity of different cultivated blue highland barley varieties from the Qinghai - Tibet plateau [J]. Molecules, 2018, 23: 879-899.
- [23] 徐菲,杨希娟,党斌,等.酸法提取青稞麸皮结合酚工艺优化[J].农业工程学报,2016,32(17):301-308.
- [24] Kim M J, Hyun J N, Kim J A, et al. Relationship between phenolic compounds, anthocyanins content and antioxidant activity in colored barley germplasm[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2007, 55(12): 4802-4809.
- [25] Abdel-Aal E M, Choo T M, Dhillon S, et al. Free and bound phenolic acids and total phenolics in black, blue, and yellow barley and their contribution to free radical scavenging capacity [J]. Cereal Chemistry, 2012, 89(4): 198-204.
- [26] 李晓宁,徐兴阳,范茂攀,等.烟草不同叶位多酚含量及相关酶活性变化的研究[J].湖北农业科学,2019,58(9):80-85.
- [27] Hirose Y, Fujita T, Ishii T, et al. Antioxidative properties and flavonoid composition of *Chenopodium quinoa* seeds cultivated in Japan. Food Chem, 2010, 119: 1300-1306.
- [28] 杨希娟,党斌,徐菲,等.不同粒色青稞酚类化合物含量与抗氧化活性的差异及评价[J].中国粮油学报,2017,32(9):34-42.
- [29] 延莎,祁鹏煜,张苏慧,等.不同米色小米多酚提取物的体外抗氧化活性[J].中国粮油学报,2017,32(10):33-38.
- [30] 胡一晨,赵钢,秦培友,等.藜麦活性成分研究进展[J].作物学报,2018,44(11):1579-1591.
- [31] 李青,张名位,张瑞芬,等.5种种稻品种谷壳中游离态和结合态酚类物质含量及抗氧化活性比较[J].中国农业科学,2012,45(6):1150-1158.
- [32] Dykes L, Rooney L W. Phenolic compounds in cereal grains and their health benefits[J]. Cereal Foods World, 2007, 52(3): 105-111.
- [19] Xia X, Kong B, Liu Q, et al. Physicochemical change and protein oxidation in porcine longissimus dorsi as influenced by different freeze-thaw cycles[J]. Meat Science, 2009, 83(2): 239
- [20] 李银.蛋白氧化对肌肉保水性的影响机制研究[D].北京:中国农业科学院,2014.
- [21] Butterfield D A, Stadtman E R. Chapter 7 Protein oxidation processes in aging brain [J]. Advances in Cell Aging & Gerontology, 1997, 2: 161-191.
- [22] 彭新颜,孟婉静,周夕冉,等.蓝点马鲛鱼皮抗氧化肽段对熟肉糜脂肪和蛋白氧化抑制作用的研究[J].水产学报,2015,39(11):1730-1741.
- [23] Rhee M S, Wheeler T L, Shackelford S D, et al. Variation in palatability and biochemical traits within and among eleven beef muscles[J]. Journal of Animal Science, 2004, 82(2): 534-50.
- [24] 黄明,周光宏,徐幸莲,等.不同注射处理对牛肉剪切力和肌原纤维小片化指数的影响[J].食品科学,2005,26(2):68-70.
- [25] 谢婷.钙蛋白酶及钙离子在猪肉宰后成熟过程中的作用研究[D].雅安:四川农业大学,2008.

(上接第29页)

85-111.

[13] 刘彩华,朱新荣,张建.羟自由基氧化对冷藏高白鲑品质及微观结构的影响[J].食品工业科技,2017(23):238-244.

[14] 秦军委,王汉玲,于雪慧,等.蛋白质氧化对乌鳢在冻藏过程中保水性的影响[J].食品工业科技,2017,38(23):29-34.

[15] 李学鹏,周凯,周明言,等.自由基氧化对大黄鱼肌原纤维蛋白交联和聚集的影响[J].中国食品学报,2015,15(4):13-21.

[16] Oliver C N, Ahn B W, Moerman E J, et al. Age - related changes in oxidized proteins[J]. Journal of Biological Chemistry, 1987, 262(12): 5488-5491.

[17] 李学鹏,王祺,周凯,等.丙烯醛氧化对大黄鱼肌肉组织和肌原纤维蛋白结构性质的影响[J].现代食品科技,2014(10):1-7.

[18] Culler R D, Jr F C P, Smith G C, Cross H R. Relationship of myofibril fragmentation index to certain chemical, physical and sensory characteristics of bovine longissimus muscle[J]. Journal of Food Science, 2010, 43(4): 1177-1180.