

大麦籽粒及其炮制品中总黄酮含量分析

贺丹霞¹, 陆 辉¹, 刘惠娟¹, 张平平²

(1. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 211198; 2. 江苏省农业科学院, 江苏 南京 210014)

Analysis on total flavonoids content in grain of *Hordeum vulgare* and its processed products HE Danxia¹, LU Hui¹, LIU Huijuan¹, ZHANG Pingping² (1. School of Traditional Chinese Pharmacy, Chinese Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China; 2. Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2013, 22(3): 118-120

Abstract: Total flavonoids content in 98 grain samples of *Hordeum vulgare* Linn. collected from 22 provinces and cities and its processed products (including raw malt, torrefied malt and ustulate malt) were determined by visible spectrophotometry method, and also, effects of row types and seed coat bare situations on total flavonoids content in grain and its processed products were also studied. The results show that there are bigger differences in total flavonoids content among grain samples and its processed products from different sources, and generally, total flavonoids contents in grain, raw malt and torrefied malt of hull barley "Leqing heshenqiao damai" from Zhejiang are higher. The average of total flavonoids content in grain, raw malt, torrefied malt and ustulate malt of *H. vulgare* are 3.23, 4.47, 5.41 and 6.16 mg · g⁻¹, respectively with extremely significant difference, meaning that processing method has an extremely significant effect on total flavonoids content of *H. vulgare*. Generally, different row types and seed coat bare situations have no significant effect on total flavonoids content in grain and its processed products of *H. vulgare*.

关键词: 大麦; 籽粒; 炮制品; 总黄酮含量; 稜型; 种皮裸露

Key words: *Hordeum vulgare* Linn.; grain; processed products; total flavonoids content; row type; seed coat bare

中图分类号: Q946.8; R282.4 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2013)03-0118-03

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2013.03.20

大麦(*Hordeum vulgare* Linn.)为药食同源植物,发芽的大麦籽粒即大麦芽,是常用中药材之一^[1]。据记载^[2],将大麦幼芽干燥后获得的生麦芽具有健脾、和胃、通乳的功效;将生麦芽加工成炒麦芽,具有行气、消食、回乳的作用;由生麦芽加工获得的焦麦芽则具有消食、化滞的作用。大麦籽粒及其炮制品中含有多种碳水化合物以及丰富的酶类、生物碱和黄酮类成分^[3-4],其黄酮类成分具有清除自由基、抗衰老、改善记忆、治疗老年痴呆症、降血糖、降血脂、抗癌、促孕及抑乳等功效^[4]。中国是世界大麦的起源中心之一,具有丰富的大麦种质资源^[5],但用于药用麦芽生产或者保健品开发的大麦品种却极为有限。鉴于此,作者采用可见分光光度法对来源于全国各地的98份大麦种源的籽粒及其炮制品(包括生麦芽、炒麦芽和焦麦芽)中的总黄酮含量进行了测定分析,以期为优良药用大麦种质资源的筛选提供基础研究数据。

1 材料和方法

1.1 材料

供试98份大麦种源分别来自22个省市;按照籽粒稜型可分为二棱大麦(29份)、四棱大麦(43份)和六棱大麦(26份);

按照种皮裸露情况又可分为皮大麦(种皮不裸露,81份)和裸大麦(种皮裸露,17份);供试大麦种源的编号、名称、稜型、种皮裸露情况和产地等具体情况均略。其中,1~86号种源为地方种,由中国农业科学院作物科学研究所提供;87~98号种源为育成种,由江苏省农业科学院农业生物技术研究所提供。于2011年秋季在中国药科大学药用植物园内将供试大麦种子播种种植后收获籽粒,参照文献^[2]的方法分别炮制为生麦芽、炒麦芽和焦麦芽,备用。

芦丁标准品(纯度≥98%)购自成都曼思特生物科技有限公司;水为超纯水;甲醇为色谱纯;其他试剂均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 标准曲线绘制 精密称取芦丁标准品20.4 mg,用甲醇溶解并定容至100 mL,即为质量浓度0.204 mg · mL⁻¹的芦丁标准品溶液;准确量取芦丁标准品溶液0.0(空白)、2.0、4.0、6.0、8.0和9.5 mL,分别加水至10 mL;加入质量体积分数5% NaNO₂溶液1 mL,混匀并放置6 min;加入质量体积分数10% Al(NO₃)₃溶液1 mL,混匀并放置6 min;加入1 mol · L⁻¹ NaOH溶液10 mL,混匀;最后用水定容至25 mL,摇匀并放置15 min。用WFJ2系列7200型可见分光光度计(尤尼柯仪器

有限公司)在波长 500 nm 处测定吸光度(A),以 A 为纵坐标、芦丁质量浓度(C)为横坐标绘制标准曲线,获得的芦丁标准品回归方程为 $A=12.1320C+0.0096$ ($R^2=0.9993$),在质量浓度 $0.01632\sim 0.07752\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围内线性关系良好。

1.2.2 样品溶液制备及总黄酮含量测定 分别称取 98 份种源的籽粒、生麦芽、炒麦芽和焦麦芽样品粉末各 2 g,分别加入 20 mL 甲醇,于 75 °C 水浴中回流提取 3 h;过滤,收集滤液,用少量甲醇洗涤容器,洗涤液并入滤液中;用甲醇将滤液定容至 25 mL,摇匀后即得到供试样品溶液。精密吸取供试样品溶液 3.0 mL,按标准曲线测定方法测定供试样品溶液的吸光度,再根据标准曲线计算供试样品溶液中的总黄酮含量。每个样品均重复测定 3 次。

1.2.3 方法学考察

1) 精密度实验:精密称取 2 号种源(即“易县大麦”)的炒麦芽粉末 2.0008 g,按照样品溶液制备方法和总黄酮含量测定方法重复测定 6 次。吸光度的 RSD 值为 0.4%,表明仪器精密密度良好。

2) 重复性实验:分别精密称取 42 号种源(即“浙皮 1 号”)的籽粒粉末 6 份,每份 2 g,按照样品溶液制备方法和总黄酮含量测定方法进行测定。总黄酮平均含量为 $3.24\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, RSD 值为 1.7%,表明该实验方法重复性良好。

3) 稳定性实验:精密称取 67 号种源(即“乌审六棱”)的炒麦芽粉末 1.9959 g,按照样品溶液制备方法和总黄酮含量测定方法分别在样品制备 0、1、2、4、6 和 8 h 进行测定。吸光度的 RSD 值为 1.3%,表明供试样品溶液在制备后 8 h 内稳定。

4) 回收率实验:精密称取总黄酮含量已知($3.24\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)的 42 号种源(即“浙皮 1 号”)的籽粒粉末 9 份,每份 1 g,分别加入 3.85、3.21 和 2.57 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 芦丁标准品溶液适量,按照样品溶液制备方法和总黄酮含量测定方法进行测定。加样回收率为 97.4%~106.1%,平均加样回收率为 101.9%, RSD 值为

3.0%。

1.3 数据处理

采用 SAS 统计分析软件对实验数据进行统计分析和显著性检验。

2 结果和分析

2.1 不同种源间总黄酮含量的分析

对 98 份大麦种源的籽粒、生麦芽、炒麦芽、焦麦芽中总黄酮含量的测定结果表明:大麦发芽前籽粒中的总黄酮含量差异较大,其中,含量较高的种源为来自贵州的“千千大麦 II”($4.08\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和来自甘肃的“短芒大麦”($4.07\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),含量最低的种源为来自湖北的“六棱子大麦”($2.33\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。生麦芽中总黄酮含量较高的种源为来自浙江的“乐清河深桥大麦”($5.76\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)及来自江苏的“扬辐 6008”($5.59\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),含量最低的种源为来自浙江的“黄岩野大麦”($3.29\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。炒麦芽中总黄酮含量较高的种源为来自贵州的“四轮谷麦”($7.15\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和来自内蒙古的“乌审六棱”($6.87\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),含量最低的种源为来自河北的“邱县钩大麦”($4.02\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。焦麦芽中总黄酮含量较高的种源为来自江苏的“如东 5218”($7.62\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)和来自安徽的“霍邱三月黄”($7.45\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$),含量最低的种源为来自浙江的“上虞二弄头白大麦”($5.02\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。总体上看,来自浙江的皮大麦种源“乐清河深桥大麦”的籽粒、生麦芽和炒麦芽总黄酮含量均较高,可以作为富含黄酮类化合物的药用大麦优良种质资源加以开发利用。

2.2 大麦籽粒与不同炮制品间以及不同籽粒类型间总黄酮含量的比较

大麦籽粒及其不同炮制品中总黄酮的平均含量以及不同类型籽粒样品中总黄酮含量的比较见表 1。

表 1 大麦籽粒及其炮制品以及不同籽粒类型样品中总黄酮(TF)含量的比较($\bar{X}\pm SD$)¹⁾

Table 1 Comparison of total flavonoids (TF) content in grain, its processed products and different grain type samples of *Hordeum vulgare* Linn. ($\bar{X}\pm SD$)¹⁾

样品 Sample	TF 平均 含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Average content of TF	不同棱型样品中 TF 含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ TF content in samples with different row types			种皮裸露状况不同的样品中 TF 含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ TF content in samples with different situations of seed coat bare			
		二棱	四棱	六棱	裸露 Bare		不裸露 Un-bare	
		Two-rowed	Four-rowed	Six-rowed				
籽粒 Grain	3.23D	3.13±0.42a	3.30±0.38a	3.23±0.42a	3.09±0.40a		3.26±0.40a	
生麦芽 Raw malt	4.47C	4.39±0.49a	4.59±0.47a	4.37±0.50a	4.49±0.49a		4.47±0.50a	
炒麦芽 Torrefied malt	5.41B	5.60±0.71a	5.12±0.53b	5.90±0.77a	5.13±0.69a		5.47±0.69a	
焦麦芽 Ustulate malt	6.16A	6.26±0.59a	6.10±0.56a	6.15±0.51a	6.09±0.53a		6.17±0.55a	

¹⁾ 同列中不同的大写字母表示在 1% 水平上差异极显著 Different capitals in the same column indicate the extremely significant difference at 1% level; 同行中不同的小写字母表示在 5% 水平上差异显著 Different small letters in the same row indicate the significant difference at 5% level.

2.2.1 不同炮制品间总黄酮含量的比较 由表 1 可见:供试大麦籽粒、生麦芽、炒麦芽和焦麦芽中的总黄酮平均含量分别为 3.23、4.47、5.41 和 6.16 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 差异极显著 ($P<0.01$),

说明炮制方式能够极显著影响大麦籽粒中的总黄酮含量。将大麦籽粒制备为生麦芽后总黄酮含量提高了 38.4%, 进一步炮制为炒麦芽和焦麦芽后总黄酮含量继续提高, 分别比籽粒

高 67.4% 和 90.7%。这与凌俊红^[1]和赵春艳等^[6]的部分研究结果一致,但本研究中大麦总黄酮含量明显偏高。推测生麦芽、炒麦芽和焦麦芽中总黄酮含量高于籽粒的可能原因:①发芽导致籽粒内含物的组成发生变化,促进生麦芽中黄酮类化合物的积累;②炒制过程改变了炒麦芽和焦麦芽的化学成分,导致黄酮类化合物的含量提高。

黄酮类化合物的提取方法很多^[1,6-10],本研究参考凌俊红^[1]的方法提取大麦籽粒及其炮制品中的总黄酮,该方法的提取效果较好,但杂质分离相对比较困难。尉芹等^[11]认为:植物中存在含有邻二酚结构的成分(如绿原酸、咖啡酸等)时,直接用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 比色法测定总黄酮含量可使检测结果偏高。大麦籽粒中含有绿原酸和咖啡酸等成分已得到研究证实^[12-13],因此,这可能是导致本研究测定结果偏高的主要原因。

2.2.2 稜型对大麦籽粒及其不同炮制品中总黄酮含量的影响 由表 1 可以看出:在大麦籽粒、生麦芽和焦麦芽中不同稜型样品间总黄酮含量差异不显著;但在炒麦芽中不同稜型样品间总黄酮含量有显著差异($P < 0.05$),其中,二稜和六稜大麦的炒麦芽中总黄酮含量显著高于四稜大麦的炒麦芽,分别高 9.4% 和 11.1%,但前两者间差异不显著。据此认为稜型对大麦籽粒及其炮制品中总黄酮含量的影响较小,且明显小于炮制方式对总黄酮含量的影响。这可能是由于供试种源来源广泛,同一稜型不同种源间的总黄酮含量差异较大,如二稜、四稜和六稜大麦籽粒的总黄酮含量变幅较大,分别为 2.39~3.87、2.49~4.08 和 2.33~4.07 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,但它们的平均值差异不大。

2.2.3 种皮裸露状况对大麦籽粒及其不同炮制品中总黄酮含量的影响 由表 1 还可见:在大麦籽粒及其不同炮制品中,种皮裸露状况不同的样品间总黄酮含量无显著差异。赵春艳等^[6]的研究结果表明:种皮裸露与否对大麦籽粒和生麦芽中总黄酮含量也无显著影响,但均表现为种皮裸露大麦(即裸大麦)的籽粒和生麦芽中总黄酮含量高于种皮不裸露大麦(即皮大麦)的籽粒和生麦芽。本研究结果显示:皮大麦籽粒中总黄酮含量高于裸大麦籽粒,而裸大麦生麦芽中的总黄酮含量略高于皮大麦生麦芽。推测这种差异主要与供试样品来源广泛且差异较大有关。此外,皮大麦炒麦芽中总黄酮含量(5.47 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)高于裸大麦炒麦芽(5.13 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),皮大麦焦麦芽中

的总黄酮含量(6.17 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)也略高于裸大麦焦麦芽(6.09 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$),其中皮大麦和裸大麦炒麦芽中的总黄酮含量差异相对较大(相差 6.6%)。个中原因有待进一步深入研究。

参考文献:

- [1] 凌俊红. 麦芽的化学成分及炮制学研究[D]. 沈阳:沈阳药科大学中药学院, 2005.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010 年版(一部)[M]. 北京:中国医药科技出版社, 2010: 145-146.
- [3] 李冬梅. 大麦中的碳水化合物[J]. 酿酒, 1991(2): 58-60.
- [4] 杨涛, 曾亚文, 萧凤回, 等. 药用大麦及其活性物质研究进展[J]. 麦类作物学报, 2007, 27(6): 1154-1158.
- [5] 陈新平, 闫玲, 丁毅. 中国近缘野生大麦的 RAPD 分析与进化途径探讨[J]. 植物学报, 2000, 42(2): 179-183.
- [6] 赵春艳, 普晓英, 曾亚文, 等. 大麦麦芽总黄酮类化合物含量的测定分析[J]. 植物遗传资源学报, 2010, 11(4): 498-502.
- [7] 郭雪峰, 岳永德. 黄酮类化合物的提取、分离纯化和含量测定方法的研究进展[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(26): 8083-8086.
- [8] 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: 自然科学版, 2010, 28(2): 152-157.
- [9] 马丽, 李银川, 孙起梦, 等. 南京紫金山 4 种蕨类植物不同部位总黄酮含量比较[J]. 植物资源与环境学报, 2012, 21(4): 114-115.
- [10] 邵美红, 林兵, 孙加焱, 等. 不同品种苦荞麦不同器官总黄酮含量的比较分析[J]. 植物资源与环境学报, 2011, 20(1): 86-87.
- [11] 尉芹, 王冬梅, 马希汉, 等. 杜仲叶总黄酮含量测定方法研究[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2001, 29(5): 119-123.
- [12] DUDJAK J, LACHMAN J, MIHOLOVÁ D, et al. Effect of cadmium on polyphenol content in young barley plants (*Hordeum vulgare* L.)[J]. Plant Soil and Environment, 2004, 50(11): 471-477.
- [13] YU J, VASANTHAN T, TEMELLI F. Analysis of phenolic acids in barley by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(9): 4325-4358.

(责任编辑: 佟金凤)