大麦发芽过程中不同存在形式的酚类物质及其抗氧化活性变化

赵珮，赵宁，范巧宁，权美平，何梦飞，陈嘉辉，靳晓妍，田呈瑞
（陕西师范大学食品工程与营养科学学院，陕西西安 710062）

摘要：以甘啤4号为原料，研究发芽过程中4类多酚物质提取物的含量及其抗氧化活性的变化，采用的评价指标为DPPH自由基清除活性、ABTS自由基清除活性和铁还原力，同时利用HPLC法依次检测4类粗多酚中9种单体酚酸的含量及其变化。试验结果表明：发芽显著影响大麦粗多酚、单体酚酸的种类和含量及其抗氧化活性。游离粗多酚在原麦和萌发过程中始终占总粗多酚含量的最大比例，并且其综合抗氧化活力也显著高于其它3类粗多酚提取物。4类粗多酚提取物和各单体酚酸的总含量及抗氧活性总是原麦高于各萌发时期，在浸泡阶段统一显著下降，萌发后期又有显著升高。相关性分析表明，4类粗多酚的铁还原能力、清除DPPH和ABTS自由基的能力均与其含量密切相关，与粗多酚显著相关的单体酚酸，同样显著影响着其抗氧化活性。阿魏酸、儿茶素、对香豆酸是主要的活性酚酸。

关键词：大麦；发芽；抗氧化活性；粗多酚；单体酚酸

文章篇号：1673-9078(2015)4-144-150 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.4.023

Variations in the Antioxidant Activities of Four Crude Polyphenolic Extracts from Barley during the Germination Process

ZHAO Pei, ZHAO Ning, FAN Qiao-ning, QUAN Mei- ping, HE Meng-fei, CHEN Jia-hui, JIN Xiao-yan, TIAN Cheng-rui

(College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

Abstract: The content of four kinds of polyphenolic extract and the variations in their antioxidant activities during germination were investigated in Ganbei 4 barley. The antioxidant activity was evaluated based on the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging activity, 2,2-azinobis (3-ethyl-benzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) radical scavenging activity, and ferric reducing activity. Simultaneously, the contents of monomeric phenolic acids from the crude polyphenolic extracts (four types) were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC). The results of these analyses revealed the significant influence of malting on the content and types of crude polyphenolic extracts and monomeric phenolic acid, as well as on their antioxidant activities. The proportion of free phenolic acids was observed to be the highest in raw barley than that in germination process.. These values showed a significant decrease during the steeping process; subsequently, the values showed a remarkable increase during the late stage of germination. Correlation analysis revealed a close relation between the ferric-reducing ability, DPPH and ABTS radical scavenging abilities of the four crude polyphenols and their compositions. Monomeric phenolic acids, which were closely related to crude polyphenols, were also observed to significantly affect the antioxidant activities of crude polyphenols. Ferulic acid, catechin, and *p*-coumaric acid were identified as the major active phenolic acid components of Ganbei 4 barley.

Key words: barley; germination; antioxidant activity; crude polyphenol; phenolic acids

大麦不仅作为重要的饲用和酿造原料，发芽之后得到的大麦芽也是一味良药。研究发现，大麦发芽处理有助于富集营养成分糖类和蛋白质，更重要的是，发芽极大提高淀粉酶等的活性，使其发挥保健消食之效。除此以外，大麦也是酚类物质种类和含量较多的谷物之一，其多酚多存在于麦皮、糊粉层、胚乳以及储藏蛋白中[1]。那么，采取发芽处理将麦芽的营养成分与生物活性成分如多酚尽可能的富集具有重要意义。

收稿日期：2014-07-13

基金项目：国家大学生创新训练计划项目（201310718016）

作者简介：赵珮（1988-），女，在读硕士，研究方向：食品新资源开发与利用

通讯作者：田呈瑞（1955-），男，教授，研究方向：食品新资源开发与利用

已有研究报道关于谷物发芽过程中多酚物质及其抗氧化活性的变化[2~4]，但是，国内外关于发芽过程中大麦多酚物质和单体酚酸及抗氧化活性的研究多集中在麦芽的焙烤阶段，对于整个发芽期多酚的动态变化研究并不多。Lu 等[5]全面研究了制麦过程包括浸麦、发芽和焙烤各阶段酚类物质及其抗氧化活性的变化，但是仅关注游离酚及其酚酸和抗氧化活性。为充分提取多酚物质，通过参考文献[6]，采取碱解、乙酸乙酯萃取的方式得到四类多酚物质。

因此，本试验以甘啤 4 号为原料，按碱水解的方法制得四种大麦粗多酚提取物：不溶性细胞壁结合酚、可溶性酯结合酚、可溶性糖苷结合酚和游离酚，利用紫外分光光度法分别测定其含量及其抗氧化活性，并研究其动态变化；利用高效液相色谱法（HPLC）分别检测 4 种粗多酚中 9 种单体酚酸含量的动态变化，研究单体酚酸与对应的粗多酚及其抗氧化活性变化的相关性，寻找含量和活性较高的关键单体酚酸。最终为选择最佳发芽时间提供必要的理论支持，也为制麦工艺的优化、大麦资源的开发利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

大麦：甘啤 4 号，于 2013 年 9 月购买于甘肃兰州。

1.2 试剂及仪器

1.2.1 试剂

水溶性维生素 E（Trolox）、1, 1-苯基-2-苦肼基（DPPH）、2, 4, 6-三吡啶基三嗪（TPTZ）、2, 2-联氮-3-乙苯-二噻唑-6 磺酸（ABTS），单酚标准品没食子酸、原儿茶素、儿茶素、香草酸、咖啡酸、表儿茶素、对香豆酸、阿魏酸、槲皮素均为 Sigma 公司所产。其他药品或试剂均为国产分析纯。

1.2.2 主要仪器

HGZ-250 型光照培养箱，上海慧泰仪器制作有限公司；电热恒温鼓风干燥箱，上海福玛；722 型可见分光光度计，上海光谱；Breeze1525 高效液相色谱仪，美国 Waters 公司。

1.3 方法

1.3.1 大麦的浸泡和发芽

挑选完好干燥大麦籽粒，除杂后用 0.05%的次氯酸钠溶液浸泡 30 min 消毒。冲洗后平铺于垫有纱布的容器中，盖上纱布，蒸馏水润湿至纱布不析出水为止。置于 16 ℃的恒温培养箱中，保持湿润，浸泡 36 h 至大部分麦粒出现露白，取出部分样品记作浸麦，于 35 ℃烘箱中低温烘干，-20 ℃冻藏。其余样品采用张华瑜等[7]的方法，每隔 24 h 取样，样品分别记作 24 h、48 h、72 h、96 h、120 h 和 144 h，处理同浸麦。

1.3.2 大麦中不同存在形式的粗多酚的提取

参照并修改 XU[6]等的方式，称取大麦粉末 8 g，加入 80 mL 80%的丙酮室温振荡 14 h。离心，6 mol/L HCL 调节上清液 pH 值至 1~2，乙酸乙酯萃取 3 次，合并。35 ℃旋转蒸发除去乙酸乙酯，剩余残留物用色谱甲醇定容至 20 mL，即为游离酚，低温保存。

于乙酸乙酯萃取后的水相加入 4 mol/L NaOH，室温振荡水解 3 h。待水解完毕，HCL 调节 pH 值至 1~2，乙酸乙酯萃取，蒸发除去乙酸乙酯，剩余残留物用色谱甲醇定容至 20 mL，即为可溶性酯结合酚，低温保存。

于上述萃取后的水相中加入 HCL 85 ℃振荡水解 50 min。待水解完毕，乙酸乙酯萃取，蒸发除去乙酸乙酯，剩余残留物用色谱甲醇定容至 20 mL，即为可溶性糖甙结合酚，低温保存。

向提取游离酚后剩余的残渣中加入 4 mol/L NaOH，室温振荡水解 5.5 h。待水解完毕，HCL 调节 pH 值至 1~2，乙酸乙酯萃取滤液，蒸发除去乙酸乙酯，剩余残留物用色谱甲醇定容至 20 mL，即为不溶性细胞壁结合酚，低温保存。

1.3.3 大麦中不同存在形式的粗多酚含量测定

参照 XU[2]等的方法，取 0.2 mL 大麦酚提取液，加入 3 mL 去离子水和 0.2 mL 1.0 M Folin-Ciocalteu 试剂，混合均匀。静置 8 min 后加入 0.6 mL 7.5% (*m/V*) 碳酸钠溶液，暗室反应 1 h 后于 760 nm 处测定吸光值。没食子酸做为标品，得到的回归方程为：

$y = 0.004721x + 0.007515$

（20~200 μg/mL，$R^2 = 0.999217$）

1.3.4 抗氧化活性的测定

1.3.4.1 DPPH 自由基清除能力的测定

参照 Brandwilliams 等[8]的方法。以水溶性维生素 E（Trolox）溶液为标品，得到回归方程为：$y = 0.0104x + 0.0277$（6~60 umol/L，$R^2 = 0.9985$）。结果以每克大麦相当于 Trolox 物质的量（umol）表示。

1.3.4.2 铁还原能力(FRAP)的测定

参照 XU[2]等的方法。以 $FeSO_4$ 为标品，建立回归方程为：$y = 0.000536x + 0.000521$（200~1600 μmol/L，$R^2 = 0.998263$）。结果以每克大麦相当于 $FeSO_4$ 物质的量（umol）表示。即吸光值越大，样品的铁还原能力越大。

1.3.4.3 ABTS 自由基清除能力的测定

参照 HU[9]等的方法。以 Trolox 溶液为标品，建立回归方程为：$y = 0.010834x + 0.003164$（5~90 umol/l，$R^2 = 0.996975$）。结果以每克大麦相当于 Trolox 的物质的量（umol）表示。

1.3.5 HPLC 分析

Diamonsil C18 色谱柱(5 μm，250 mm×4.6 mm)；检测波长：280 nm；柱温：30 ℃；流速 1 mL/min；进样量：20 uL；流动 A 相：0.1%甲酸高纯水；B 相：0.1%甲酸乙腈；梯度洗脱程序：0 min，7% B；25 min，18% B；30 min，22% B；31 min，50% B；40 min，50% B。

1.3.6 数据统计与分析

试验所得数据采用 Excel 2007、DPS 软件进行数据处理及分析，以平均值±标准偏差来表示。

2 结果与讨论

2.1 大麦发芽过程中不同存在形式的粗多酚含量的变化

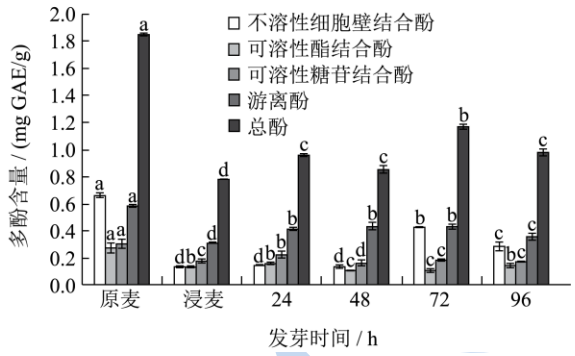


图 1 大麦发芽过程中不同存在形式的酚类物质含量的变化

Fig.1 Changes in the polyphenol contents during the germination of barley

在 α=0.05 的水平上，对四种粗多酚在原麦和各发芽阶段中的含量进行多重比较。如图 1 所示，原麦中 4 类粗多酚和总酚的含量均最高。浸麦阶段，不溶性细胞壁结合酚、游离酚和总酚的含量均降至最低，分别较原麦显著降低了 79.33%、46.04%和 57.57%。一方面可能是由于位于大麦果种皮结合酚的大量溶出，继而与蛋白质结合形成不溶性的复合物[10]，增加了提取的困难；另一方面可能在被激活的相关酶类的作用下，转化成黄酮类物质[11]，福林酚法难以将其检测。浸麦结束即大麦露白之后，比较出芽 0~96 h 之间，4 种酚类物质含量在不同阶段达到最大值；可溶性酯结合酚和可溶性糖苷结合酚的含量在发芽 24 h时达到最高值，发芽 72 h 时不溶性细胞壁结合酚、游离酚和总酚含量达到最高。这可能是由于随着发芽的进行，激活和生成大量相关酶类，进而不断修饰和释放酚酸物质，从而提高酚类物质的含量[12]。数据分析表明，从原麦至发芽 96 h，主要的酚类物质是游离酚和不溶性细胞壁结合酚，二者占总酚含量的 58%~74%；这也可以解释发芽 72 h 当二者含量达到最高值时，总酚含量也是最高。另外，不溶性细胞壁结合酚的含量变化最大，受发芽处理影响最大。

2.2 大麦发芽过程中不同存在形式的粗多酚抗氧化活性的变化

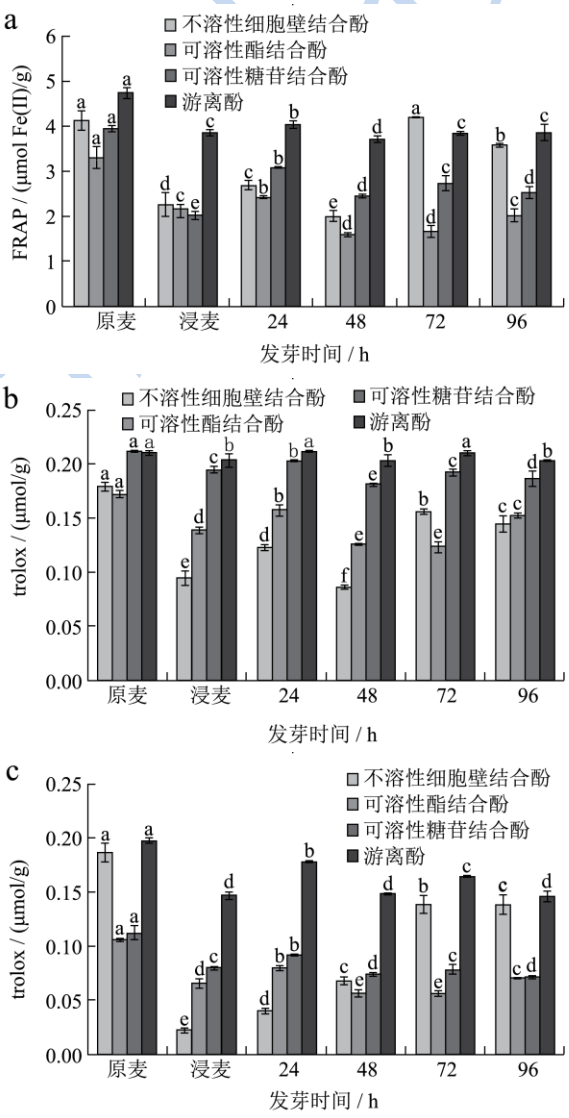


图 2 大麦中不同存在形式的粗多酚的抗氧化活性

Fig.2 Antioxidant activities of different types of crude polyphenols present in barley

注：（a）大麦粗多酚的铁还原能力（FARP）；（b）大麦粗多酚对 DPPH 自由基的清除能力；（c）大麦粗多酚对 ABTS 自

由基的清除能力。

在 α=0.05 水平上，分别对四种粗多酚从原麦至发芽 96 h 的抗氧化能力进行多重比较。如图 2 所示，原麦中 4 类粗多酚的铁还原力、DPPH 和 ABTS 自由基的清除能力基本显著高于其它各阶段。在浸泡期，4 种粗多酚的三种抗氧化能力较原麦均显著下降。出芽 0~96 h 之间，可溶性酯结合酚和可溶性糖苷结合酚的三种抗氧化能力均在发芽 24 h 时达到最高值，显著差异与其它出芽阶段；发芽 72 h 时不溶性细胞壁结合酚的三种抗氧化能力最高，其次是在发芽 96 h；对于游离酚来说，其清除 DPPH 自由基的能力随发芽的进行变化较小，铁还原能力和 ABTS 自由基清除能力在发芽 24 h 最高，其次是在发芽 72 h。另外，从变化幅度看，在出芽 0~96 h 之间，发芽过程中不溶性细胞壁结合酚的三种抗氧化能力变化最为剧烈，即发芽处理对其活性影响最大；其次是可溶性酯结合酚和可溶性糖苷结合酚；游离酚的抗氧化活性变化最为缓和。这与发芽过程中 4 类粗多酚的含量变化有一定一致性。

综上，发芽处理不仅影响 4 类粗多酚的含量变化，也影响着其抗氧化活性的变化。为进一步明确大麦的 4 种粗多酚与总酚含量和其抗氧化活性的关系，进行相关性分析，结果见表 1。首先，发芽过程中总酚含量均与 4 类粗多酚含量的变化显著正相关，说明 4 类粗多酚均显著影响着总酚含量的变化；由于不溶性细胞壁结合酚为主要酚类物质，且受发芽处理影响最大，使其与总酚含量相关性最高。另外，除游离酚与其 DPPH 自由基清除力不显著相关外，其余粗多酚与其对应抗氧化能力均表现显著的正相关；说明 4 类粗多酚的含量在一定程度上决定着其抗氧化能力的大小，抗氧化能力随含量的变化而变化。

2.3 大麦发芽过程中酚酸含量的变化

以 9 种单体酚酸为混标，采用 HPLC 法对原麦和发芽各阶段的 4 类粗多酚分离和检测，并进行统计分析，结果如表 2 所示。对于不溶性细胞壁结合酚，首先萌发影响其酚酸的种类和含量。没食子酸、儿茶素、咖啡酸在浸麦期出现且含量显著高于其它出芽阶段，发芽 72 h 始测得香草酸和表儿茶素；另外，无论是原麦还是萌发进程中，不溶性细胞壁结合酚的主要酚酸为羟基肉桂酸（阿魏酸、对香豆酸）、原儿茶素和槲皮素，前三者酚酸含量在浸麦阶段降至最低，于发芽 72 h 增加至一高峰，这与发芽过程中其粗多酚含量的变化一致。对于可溶性酯结合酚，与原麦相比，浸泡使得所有的酚酸含量显著下降甚至无检测量。发芽 24 h，原儿茶素、儿茶素、对香豆酸、阿魏酸和槲皮素的含量达到萌发阶段的最高值，其中原儿茶素含量是原麦中的 3 倍左右。对于可溶性糖苷结合酚，浸泡期各酚酸含量较原麦显著增加，这与其粗多酚含量的变化有明显差异，说明可溶性糖苷结合酚的主要酚酸可能不是试验中的单体酚酸。除对香豆酸和阿魏酸，发芽 24 h 其余酚酸均达到最大含量。萌发中期 48 h 开始，大部分酚酸降解以至于无检测量，而对香豆酸含量增至原麦的 8.64 倍。对于游离酚，发芽过程中阿魏酸的含量都没有显著变化，浸泡期其余酚酸含量较原麦均有显著降低。发芽 48 h 大部分酚酸的含量达到最高值，其中原儿茶素含量是原麦的 2.18 倍。发芽 96 h 没食子酸较原麦增加了 36.58%。

表 1 大麦中不同存在形式的粗多酚与抗氧化能力的相关性分析

Table 1 Correlation analysis performed between the different types of crude polyphenols present in barley and their antioxidant activities

	不溶性细胞壁结合酚	可溶性酯结合酚	可溶性糖苷结合酚	游离酚
总粗多酚	0.9565**	0.869*	0.8977*	0.907*
铁还原能力(FARP)	0.8802*	0.9777**	0.9253**	0.8174*
清除 DPPH 自由基能力	0.9177*	0.8858*	0.9341**	0.5942
ABTS	0.9153*	0.9823**	0.9878**	0.853*

注：表中数值为相关系数 R 值，*表示显著性差异（$p<0.05$），**表示极显著差异（$p<0.01$）。

分别将发芽各阶段的 9 种酚酸综合（即 TP），不难看出，在浸泡阶段，除没食子酸的含量较原麦显著增加 36.15%，其余酚酸含量均显著性下降，特别是原儿茶素、对香豆酸和阿魏酸，分别较原麦显著降低 35.85%、78.43%和 57.6%。这与 Rao[13]报道的浸泡期阿魏酸含量较干麦下降了近 4 倍有一定一致性。出芽 0~96 h 之间，酚酸在不同阶段达到最大值，如发芽 24 h 原儿茶素含量增加至原麦的 1.48 倍；而对香豆酸和阿魏酸在萌发后期 72 h 增至最大。

将发芽过程中的四类粗多酚及总酚的 9 种酚酸综合（即 SPC），容易看出，除可溶性糖苷结合酚以外，其他三种粗多酚和总酚的酚酸总含量在浸泡期较原麦均显著下降。出芽 0~96 h 之间，发芽 24 h 可溶性酯结合酚和可溶性糖苷结合酚的酚酸总含量显著高于其它出芽阶段；总酚的酚酸总含量在发芽 24 h 达到最高值，其次是在发芽 72 h；不溶性细胞壁结合酚和游离酚的总酚酸含量在发芽 72 h 显著高于其它出芽阶段。

表 2 大麦发芽过程中酚酸含量的变化(ug/g)

Table 2 Variations in phenolic acid content during the (barley) malting process

		羟基苯甲酸			羟基肉桂酸		
		没食子酸	原儿茶素	香草酸	对香豆酸	阿魏酸	咖啡酸
ICP	原麦	nd	5.92±0.071^{a}	nd	9.91±0.12^{a}	14.39±0.12^{b}	nd
	浸麦	2.72±0.07^{a}	1.15±0.01^{d}	nd	1.91±0.02^{d}	3.55±0.04^{f}	1.11±0.04^{a}
	24h	1.51±0.05^{b}	1.19±0.04^{d}	nd	2.59±0.01^{c}	6.12±0.06^{d}	0.86±0.04^{b}
	48h	nd	1.53±0.01^{c}	nd	1.83±0.03^{d}	4.78±0.02^{e}	0.72±0.02^{b}
	72h	1.27±0.03^{c}	3.54±0.05^{b}	0.52±0.02^{a}	5.33±0.03^{b}	15.86±0.13^{a}	nd
	96h	nd	1.47±0.02^{c}	0.56±0.06^{a}	2.58±0.05^{c}	11.43±0.16^{c}	nd
EBP	原麦	1.98±0.09^{c}	5.12±0.04^{d}	0.53±0.03^{a}	0.64±0.03^{a}	1.16±0.08^{b}	0.68±0.02^{a}
	浸麦	1.31±0.04^{d}	4.50±0.02^{e}	nd	nd	0.99±0.06^{e}	nd
	24h	1.95±0.05^{c}	15.42±0.03^{a}	0.42±0.03^{c}	0.59±0.02^{b}	1.31±0.05^{a}	nd
	48h	4.11±0.03^{a}	7.00±0.04^{c}	0.43±0.02^{b}	0.57±0.02^{c}	1.14±0.06^{c}	nd
	72h	1.91±0.01^{c}	4.28±0.03^{f}	0.40±0.01^{d}	0.56±0.03^{c}	1.11±0.04^{d}	nd
	96h	3.23±0.02^{b}	8.41±0.02^{b}	0.40±0.02^{d}	0.56±0.03^{c}	1.16±0.04^{b}	nd
GP	原麦	1.25±0.09^{c}	1.88±0.08^{b}	0.61±0.07^{b}	0.60±0.01^{e}	1.80±0.01^{b}	0.71±0.03^{b}
	浸麦	1.45±0.06^{b}	2.01±0.04^{b}	0.81±0.03^{a}	0.65±0.01^{d}	2.24±0.05^{a}	0.73±0.02^{a}
	24h	1.75±0.05^{a}	3.38±0.02^{a}	0.73±0.07^{ab}	nd	nd	0.72±0.01^{ab}
	48h	nd	nd	nd	5.91±0.09a	1.36±0.04^{d}	nd
	72h	nd	nd	nd	3.05±0.05^{c}	1.57±0.04^{c}	nd
	96h	Nd	nd	nd	4.18±0.06^{b}	1.57±0.04^{c}	nd
FP	原麦	1.77±0.07^{b}	2.19±0.03^{e}	0.70±0.03^{a}	0.75±0.04^{a}	1.19±0.03^{a}	0.86±0.04^{a}
	浸麦	1.31±0.05^{d}	2.03±0.03^{f}	0.40±0.01^{c}	nd	1.08±0.02^{a}	nd
	24h	1.37±0.06^{d}	2.46±0.05^{d}	nd	nd	1.09±0.04^{a}	nd
	48h	1.52±0.04^{c}	4.78±0.05^{a}	0.49±0.03^{b}	0.63±0.01^{b}	1.18±0.03^{a}	nd
	72h	1.39±0.06^{cd}	4.37±0.02^{b}	0.40±0.02^{c}	0.61±0.01^{c}	1.21±0.04^{a}	nd
	96h	2.42±0.05^{a}	2.84±0.04^{c}	nd	0.56±0.02^{d}	1.11±0.04^{a}	nd
TP	原麦	5.0±0.03^{d}	15.11±0.11^{b}	1.84±0.06^{a}	11.89±0.13^{a}	18.53±0.10^{b}	2.26±0.04^{a}
	浸麦	6.80±0.02^{a}	9.69±0.08^{f}	1.21±0.02^{bc}	2.57±0.06^{f}	7.89±0.05^{e}	1.84±0.03^{b}
	24h	6.58±0.03^{b}	22.45±0.12^{a}	1.15±0.03^{c}	3.17±0.06^{e}	8.52±0.02^{d}	1.57±0.04^{c}
	48h	5.63±0.02^{c}	13.31±0.10^{c}	0.92±0.09^{d}	8.94±0.06^{c}	8.43±0.04^{d}	0.72±0.03^{d}
	72h	4.57±0.02^{e}	12.19±0.11^{e}	1.32±0.07^{b}	9.55±0.01^{b}	19.75±0.01^{a}	nd
	96h	5.64±0.03^{c}	12.72±0.03^{d}	0.96±0.015^{d}	7.88±0.04^{d}	15.27±0.09^{c}	nd

		儿茶素	表儿茶素	槲皮素	SPC
ICP	原麦	nd	nd	10.7±0.1^{a}	40.91±1.02^{a}
	浸麦	1.51±0.04^{a}	nd	7.94±0.09^{c}	19.89±0.96^{c}
	24h	nd	nd	9.29±0.05^{b}	21.55±1.23^{e}
	48h	nd	nd	4.04±0.07^{e}	12.91±0.86^{f}
	72h	0.61±0.01^{b}	0.86±0.03^{a}	6.9±0.05^{d}	34.89±1.56^{b}
	96h	0.50±0.01^{c}	nd	2.85±0.01^{f}	19.39±1.13^{d}
EBP	原麦	3.65±0.02^{a}	1.75±0.06^{a}	2.67±0.08^{a}	18.18±1.06^{b}
	浸麦	0.68±0.03^{c}	nd	1.29±0.03^{d}	8.77±0.63^{e}
	24h	0.96±0.03^{b}	0.82±0.04^{c}	2.05±0.06^{b}	23.52±1.36^{a}

转下页

接上页

	48h	1.03±0.04^{b}	0.95±0.03^{c}	1.45±0.03^{c}	16.69±1.78^{c}
	72h	1.05±0.05^{b}	0.89±0.03^{c}	1.46±0.04^{c}	11.65±1.46^{d}
	96h	0.96±0.05^{b}	1.11±0.06^{b}	1.31±0.01^{d}	17.13±1.39^{bc}
GP	原麦	0.53±0.03^{c}	1.10±0.02^{c}	1.66±0.07^{c}	10.12±0.91^{c}
	浸麦	0.59±0.03^{b}	1.34±0.04^{b}	1.94±0.03^{b}	11.76±1.09^{b}
	24h	0.64±0.06^{a}	1.58±0.02^{a}	4.42±0.02^{a}	13.22±1.56^{a}
	48h	nd	nd	1.62±0.02^{d}	8.86±0.85^{d}
	72h	nd	nd	1.49±0.03^{e}	6.12±0.63^{f}
	96h	nd	nd	1.38±0.04^{f}	7.12±0.57^{e}
FP	原麦	6.64±0.02^{a}	2.07±0.02^{a}	2.02±0.05^{a}	18.18±2.04^{a}
	浸麦	4.50±0.07^{d}	0.86±0.03^{f}	1.60±0.05^{b}	11.78±1.23^{e}
	24h	5.37±0.04^{b}	0.94±0.09^{d}	1.52±0.04^{c}	12.74±1.42^{d}
	48h	4.36±0.03^{e}	1.11±0.04^{b}	1.62±0.05^{b}	15.68±1.36^{b}
	72h	5.20±0.04^{c}	0.97±0.02^{c}	1.43±0.02^{d}	15.57±1.23^{b}
	96h	4.23±0.02^{e}	0.88±0.03^{e}	1.31±0.02^{e}	13.34±0.98^{c}
TP	原麦	10.82±0.09^{a}	4.92±0.07^{a}	17.04±0.06^{b}	87.39±2.36^{a}
	浸麦	7.27±0.06^{b}	2.20±0.02^{d}	12.77±0.03^{c}	52.20±2.05^{f}
	24h	6.97±0.03^{c}	3.35±0.02^{b}	17.28±0.04^{a}	71.03±2.45^{b}
	48h	5.38±0.02^{e}	2.06±0.08^{de}	8.73±0.02^{e}	54.12±1.46^{e}
	72h	6.86±0.04^{c}	2.72±0.03^{c}	11.28±0.09^{d}	68.23±1.67^{c}
	96h	5.69±0.03^{d}	1.99±0.09^{e}	6.85±0.03^{f}	56.97±1.31^{d}

注:数值以平均值±SD 表示，表内同列中不同字母表示平均值存在显著性差异。其中 ICP: Insoluble cell-wall-bound phenolics，表示不溶性细胞壁结合酚; EBP: Ester-bound phenolic acids，表示可溶性酯结合酚; GP: Glycoside phenolics，表示可溶性糖苷结合酚; FP: Free phenolics，表示游离酚; TP: Total phenolics，表示总酚; SPC: sum of phenolics，表示酚酸之和; nd: not detect，表示未检测到。

2.4 单体酚酸的相关性分析

为进一步明确大麦发芽过程中酚酸与其对应的粗多酚及其抗氧活性变化的关系，进行三者之间的相关性分析，并仅列出与检测项目显著相关的 7 种酚酸。如表 3 所示，发芽过程中与相应粗多酚的含量变化表现显著正相关的酚酸，同样显著影响着其抗氧化能力。对于不溶性细胞壁结合酚，发芽过程中原儿茶素、对香豆酸和阿魏酸与其粗多酚含量和抗氧化活性的变化显著正相关，尤其是阿魏酸与三种抗氧化能力均表现显著相关性。结合上述结果知，这三种酚酸不仅是不溶性细胞壁结合酚的主要成分，也是主要的活性酚酸。对于可溶性酯结合酚，发挥作用的是儿茶素和槲皮素；儿茶素和表儿茶素是游离酚的主要活性成分。

3 结论

3.1 本试验研究发现，发芽处理显著影响大麦粗多酚、单体酚酸的含量及其抗氧化活性。与原麦相比，在浸麦阶段：总酚、4 类粗多酚及其抗氧化活性均显著下降；除可溶性糖苷结合酚以外，其他三种粗多酚和总酚的酚酸总含量均显著下降；将各酚酸综合来看，除没食子酸的含量较原麦显著增加 36.15%，其余酚酸含量均显著下降。发芽过程中不溶性细胞壁结合酚的含量、抗氧化活性和酚酸总量变化最为剧烈。

3.2 发芽显著影响不同存在形式的粗多酚含量的变化。原麦中 4 类粗多酚及总酚的含量均高于各萌发时期，从原麦至发芽 96 h，主要的酚类物质是游离酚和不溶性细胞壁结合酚，发芽 72 h 二者和总酚含量达到最高值。发芽显著影响粗多酚抗氧化活性的变化。抗氧化活性的变化与其相应粗多酚的含量变化一致。相关性分析表明，不同存在形式的粗多酚的抗氧化活性与其含量密切相关，除游离酚与其 DPPH 自由基清除力不显著相关外，其余粗多酚与其对应抗氧化能力均表现显著的正相关。发芽显著影响酚酸种类和含量的变化。出芽 0~96 h 之间：发芽 24 h 可溶性酯结合酚、可溶性糖苷结合酚和总酚的酚酸总含量显著高于其它出芽阶段，不溶性细胞壁结合酚和游离酚的总酚酸含量在发芽 72 h 达到最大；

3.3 综合来看，各酚酸增在不同阶段增至最高，发芽24 h原儿茶素含量达到最高，而对香豆酸和阿魏酸在发芽72 h增至最大。相关性分析表明，发芽过程中与相应粗多酚的含量变化表现显著正相关的酚酸，同样显著影响着其抗氧化能力。阿魏酸、儿茶素、对香豆酸是主要的活性酚酸。

表3 酚酸与粗多酚及其抗氧活性的相关性分析

Table 3 Correlation analysis performed between the phenolic acid content, polyphenolic extracts, and their antioxidant activities

		原儿茶素	儿茶素	香草酸	表儿茶素	对香豆酸	阿魏酸	槲皮素
总酚		0.1436	0.8777*	0.9055*	0.9007*	0.7197	0.7258	0.5012
不溶性细胞壁结合酚		0.9678**	0.2831	0.2037	0.2948	0.9693**	0.8702*	0.4227
可溶性酯结合酚		0.0347	0.9273**	0.3815	0.6584	0.2559	0.2002	0.8951*
可溶性糖苷结合酚		0.5287	0.5914	0.5198	0.5353	0.6423	0.0454	0.1793
游离酚		0.0263	0.8685*	0.6093	0.9256**	0.625	0.6794	0.7723
不溶性细胞壁结合酚	FARP	0.7609	0.1659	0.5892	0.5413	0.772	0.9812**	0.2303
	DPPH	0.8116	0.2943	0.4155	0.3439	0.8498*	0.9253**	0.366
	ABTS	0.8214*	0.3743	0.4716	0.3005	0.8051	0.9172*	0.0421
可溶性酯结合酚	FARP	0.0996	0.8392*	0.2793	0.5343	0.1662	0.2605	0.8926*
	DPPH	0.3409	0.6768	0.3222	0.5368	0.2518	0.4401	0.7728
	ABTS	0.1456	0.8583*	0.3863	0.6254	0.2788	0.3398	0.9082*
可溶性糖苷结合酚	FARP	0.335	0.3221	0.2205	0.2786	0.4047	0.2404	0.172
	DPPH	0.7389	0.7805	0.7237	0.7448	0.8686*	0.1336	0.396
	ABTS	0.6093	0.6667	0.5981	0.6158	0.6838	0.0925	0.2638
游离酚	FARP	0.5445	0.9158*	0.4626	0.917*	0.2927	0.2274	0.8196*
	DPPH	0.1721	0.8128	0.0587	0.3997	0.0283	0.2296	0.3229
	ABTS	0.3429	0.9813**	0.3455	0.7877	0.1903	0.3079	0.7019

参考文献

[1] 朱丽丽,赵长新,苏红旭,等.大麦和麦芽中酚类物质与抗氧化力关系的研究[J].食品科技,2013,8:154-158
ZHU Li-li, ZHAO Chang-xin, SU Hong-xu, et al. The relationship of phenols and antioxidant capacity in barley and malt [J]. Science and Technology, 2013, 8: 154-158

[2] Xu J G, Tian C R, Hu Q P, et al. Dynamic changes in phenolic compounds and antioxidant activity in oats (*Avena nuda L.*) during steeping and germination [J]. J. Agric. Food Chem., 2009, 57: 10392-10398

[3] Dicko M H, Gruppen H, Traore A S, et al. Evaluation of the effect of germination on phenolic compounds and antioxidant activities in sorghum varieties [J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53: 2581-2588

[4] Rao R S P, Muralikrishna G. Water soluble feruloyl arabinoxylans from rice and ragi: changes upon malting and their consequence on antioxidant activity [J]. Phytochemistry, 2006, 67: 91-99

[5] Lu J, Zhao H F, Chen J, et al. Evolution of phenolic compounds and antioxidant activity during malting [J]. J. Agric. Food Chem., 2007, 55: 10994-11001

[6] Xu G H, Ye, et al. Composition and distribution of phenolic acids in Ponkan (Citrus poonensis Hort ex Tanaka) and Huyou (Citrus paradise Macf. Changshanhuyou) during maturity [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21: 382-389

[7] 张华瑜,潘永东.啤酒大麦甘啤系列微型制麦工艺研究[J].大麦与谷类科学,2011,2:53-54
ZHANG Hua-yu, PAN Yong-dong. Study of miniature preparation technology in malting barley [J]. Barley and Cereal Sciences, 2011, 2: 53-54

[8] Brandwilliams W, Cuvelier M E, Berset C. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity [J]. LWT-Food Sci Technol, 1995, 28(1): 25-30

[9] Qing-ping Hu, Jian-guo Xu. Profiles of carotenoids, an-thocyanins, phenolics, and antioxidant activity of selected color waxy corn grains during maturation [J]. Journal of Agriculture Food Chemistry, 2011, 59: 2026-2033

[10] Dicko M H, Gruppen H, Traore A S, et al. Evaluation of the effect of germination on phenolic compounds and antioxidant Activities in sorghum varieties [J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53: 2581-2588

[11] Haslam E. In practical polyphenolics: from structure to

molecularrecognition and physiological action [M]. Haslam, E., Ed.; CambridgeUniversity Press: Cambridge, U.K. 1998: 178-225

[12] Woffenden H M, Ames J M, Chandra S, et al. Effect of kilning on the antioxidant and pro-oxidantactivities of pale malts [J]. J. Agric. Food Chem., 2002, 50: 4925-4933

[13] Rao R S P, Muralikrishna G. Non-starch polysaccharide-phenolic acid complexes from native and germinated cereals andmillet [J]. Food Chem., 2004, 84: 527-531

现代食品科技