

高粱糠中不同存在形态酚类物质的组成及抗氧化活性

陈华敏, 吴晖, 赖富饶, 陈彩薇, 唐语谦

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文提取了高粱糠中的游离酚、可溶性酯型酚、可溶性苷型酚、束缚型酯型酚和束缚型苷型酚, 用高效液相色谱法测定其中 15 种酚类化合物的含量, 并对抗氧化能力进行研究, 其中包括 DPPH 自由基、ABTS 自由基、 O_2^- 自由基清除率的测定, 以及 Fe^{3+} 还原力的测定实验等。实验结果表明: 本实验研究的高粱糠的游离酚、可溶性酯型酚、可溶性苷型酚、束缚型酯型酚和束缚型苷型酚的含量分别为 645.27、138.57、48.67、118.92、176.06 mg GAE/100 g DW; 阿魏酸和水杨酸的含量较高, 分别为 39.04% 和 28.04%, 3,4-二羟基苯甲酸的含量最低 (0.09%); 阿魏酸主要以束缚型的形式存在, 可溶性酚中的异绿原酸的含量较高, 而游离酚中水杨酸的含量最高; 不同存在形态的酚类物质的抗氧化能力在不同的抗氧化体系中略有差异, 总的来说, 束缚型酯型酚、束缚型苷型酚、可溶性酯型酚的抗氧化能力较强, 虽然游离酚含量最高, 但其抗氧化能力较弱。

关键词: 高粱糠; 酚类物质; 抗氧化活性; 抗氧化活性

文章编号: 1673-9078(2016)8-77-82

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.8.012

Composition and Antioxidant Activity of Different Forms of Phenolic Compounds from Sorghum Bran

CHEN Hua-min, WU Hui, LAI Fu-rao, CHEN Cai-wei, TANG Yu-qian

(School of food science and engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The different forms of phenols, including free, soluble esterified, soluble glycosidic, insoluble-bound esterified, and insoluble-bound glycosidic polyphenols were extracted from sorghum bran. The content of 15 phenolic compounds were determined by high performance liquid chromatography. The antioxidant activities of different forms of phenols were evaluated by measuring the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS), and superoxide (O_2^-) radical scavenging activities and Fe^{3+} reducing ability power. The results showed that the content of free, soluble esterified, soluble glycosidic, insoluble-bound esterified, and insoluble-bound glycosidic phenols in sorghum bran were 645.27, 138.57, 48.67, 118.92, and 176.06 mg GAE/100 g, respectively. The highest phenolic content were found in ferulic acid (39.04%) and salicylic acid (28.04%), while 3,4-dihydroxybenzoic acid showed the lowest phenolic content (0.09%). Ferulic acid was mainly found in insoluble-bound form, and the content of isochlorogenic acid was relatively high in the soluble phenolic compounds, while salicylic acid had the highest content among the free phenolic compounds. In different antioxidant systems, there were slight differences in the antioxidant activities of phenols in different forms. In general, soluble esterified, insoluble-bound esterified, and insoluble-bound glycosidic phenols possesses relatively high antioxidant activities, while free phenols have relatively low antioxidant activity, in spite of having the highest phenol content.

Key words: sorghum bran; phenols; antioxidant activity

收稿日期: 2016-05-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资助项目 (2013ZM0065); 广东省天然产物绿色加工与食品安全重点实验室开放基金资助项目 (201304); 广东省高等学校科技创新重点项目 (2012GXZD0009); 国家自然科学基金项目 (31201330); 广州市科技攻关项目 (201300000202)

作者简介: 陈华敏 (1993-), 女, 硕士, 研究方向: 食品科学与工程

通讯作者: 吴晖 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与天然产物化学; 赖富饶, (1981-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 农产品深加工

高粱 (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) 又名蜀黍, 禾科高粱属, 英文名 sorghum, 高粱尽管是世界上的第 5 大粮食作物, 但从古时就享有“五谷之精”、“百谷之长”的盛誉。在我国, 高粱有广阔的种植地域, 主要包括东北地区、西北地区和华北地区。现代研究表明^[1], 高粱与其它谷物相比较, 酚类物质含量较高, 抗氧化活性较强。谷物的糠、麸皮和胚芽是酚类物质主要存在的部位, 目前对于米糠、麸皮这两类谷糠中

的酚类物质的研究较多^[2-3],而高粱糠的文献极少。高粱碾米后出糠率为20%左右,但高粱糠大多用作饲料喂养牲畜,造成资源的浪费。

植物多酚类化合物在抑菌、抗病毒、抗癌防癌、降血脂血糖等方面具有有效作用。植物多酚除了以单体形式存在、具有较好溶解性的游离酚,大多数多酚会与蛋白质、碳水化合物、有机酸等细胞壁物质以酯键、糖苷键、醚苷键等形式结合,形成可溶性和不溶性的两类结合型酚而存在于植物体内^[4],目前国内外已有对植物中不同存在形态酚类物质进行提取研究,对于谷物的探究则更多是结合型酚,且大多数谷物的结合型酚多于游离酚^[5,6]。高粱中酚类物质的研究多集中于高粱籽粒^[7,8],且主要为游离态酚类物质。高粱糠中不同存在形态酚类物质的提取以及它们的抗氧化活性研究还未见报道。

本实验测定了高粱糠中不同存在形态酚类物质的含量及15种酚类化合物的含量,并在提取的基础上,对比分析不同形态酚类物质的体外抗氧化活性。高粱糠价格便宜,原料易得,对高粱糠中不同形态酚类物质进行提取研究有利于资源合理利用,同时为谷物资源的开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

东北红高粱糠,过40目筛,密封备用。

酚试剂,上海源聚生物科技有限公司;1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH),阿拉丁公司;2,2-联氮-(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二胺盐(ABTS),申工公司;2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT),阿拉丁公司;甲醇、乙腈(色谱纯),阿拉丁公司。

标准品:没食子酸、3,4-二羟基苯甲酸、新绿原酸、对羟基苯甲酸、儿茶素、绿原酸、香草酸、咖啡酸、丁香酸、对香豆酸、阿魏酸、异绿原酸、水杨酸、木犀草素、肉桂酸,阿拉丁公司。

丙酮、乙酸乙酯、正己烷、甲醇、氢氧化钠、浓盐酸、没食子酸、无水碳酸钠、乙醇、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、三羟甲基氨基甲烷(Tris)、十二水合磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)、二水磷酸二氢钠($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$)、邻苯三酚(焦性没食子酸)、铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)、三氯乙酸、三氯化铁($FeCl_3$)等试剂均为分析纯。

1.2 仪器及设备

Spectrumlab 752S 紫外可见分光光度计,上海棱

光技术有限公司;6CE-60F-717P型高效液相色谱仪,美国Waters公司;KQ-250DE型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;HHS-4数显恒温水浴锅,上海横平仪器仪表厂;RE-52旋转蒸发器,上海亚荣系列化仪器厂;DLSB-5L/25型低温冷却液循环泵,巩义市予华仪器有限公司;SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 高粱糠中不同存在形态酚类物质的提取^[9]

1.3.1.1 高粱糠游离酚的提取

精确称取2.00 g米糠置于6 mL棕色试剂瓶里,加入70%丙酮溶液50 mL,超声20 min后离心(3000 r/min, 5 min),残渣如上重复提取5次,合并上清液,将上清液在45 °C下真空浓缩至一定体积后,用6 mol/L HCl溶液调节浓缩上清液pH值为2,正己烷振荡去脂,用等体积乙酸乙酯萃取6次,合并乙酸乙酯相,乙酸乙酯相于30 °C下真空浓缩至干,用80%甲醇定容至10 mL,得到高粱糠游离酚。所得样品置于-20 °C下密封保存备用。

1.3.1.2 高粱糠可溶性酯型酚的提取

往1.3.1.1的萃余水相中加入10 mL 4 mol/L NaOH溶液,在暗处放置过夜,用6 mol/L HCl溶液调节反应液pH值为2,去脂萃取、浓缩定容等步骤与1.3.1.1相同,得到高粱糠可溶性酯型酚。所得样品置于-20 °C下密封保存备用。

1.3.1.3 高粱糠可溶性苷型酚的提取

往1.3.1.2的萃余水相中加入10 mL 6 mol/L HCl溶液,在暗处放置过夜,去脂萃取、浓缩定容等步骤与1.3.1.1相同,得到高粱糠可溶性苷型酚。所得样品置于-20 °C下密封保存备用。

1.3.1.4 高粱糠束缚型酯型酚的提取

往1.3.1.1的残渣中加入25 mL 4 mol/L NaOH溶液,避光超声提取4 h,于暗处放置过夜,离心(8000 r/min, 10 min),上清液用6 mol/L HCl溶液调节至pH值为2,去脂萃取、浓缩定容等步骤与1.3.1.1相同,得到高粱糠束缚型酯型酚。所得样品置于-20 °C下密封保存备用。

1.3.1.5 高粱糠束缚型苷型酚的提取

往1.3.1.4的残渣中加入25 mL 6 mol/L HCl溶液,85 °C水浴60 min,暗处静置过夜,离心(8000 r/min, 15 min),去脂萃取、浓缩定容等步骤与1.3.1.1相同,得到高粱糠束缚型苷型酚。所得样品置于-20 °C下密封保存备用。

1.3.2 总酚含量的测定^[10]

根据文献^[11]的方法,测定高粱糠中不同存在形态分类无知的总酚含量。以没食子酸做为标品,得到标准曲线为 $y=4.6767x+0.0144$ ($R^2=0.9991$), y 为反应液吸光度, x 为溶液总酚浓度(mg/mL),具有较好的线性效果。

1.3.3 HPLC法测定酚类化合物含量

参考文献^[2]的方法,但对洗脱程序和流速条件作了修改。洗脱程序:0~30 min, 100% B~85% B; 30~60 min, 85% B~50% B; 60~65 min, 50% B~0% B。流速为0.6 mL/min。其余条件不变。将15种酚类化合物的标准品配置成一定浓度的溶液,按上述色谱条件测定并制作标准曲线,采用外标法进行定量。每种酚类化合物的含量用 $\mu\text{g/g DW}$ 表示。

1.3.4 DPPH自由基清除能力测定^[10]

1.3.5 ABTS自由基清除能力测定^[11]

1.3.6 超氧阴离子自由基清除能力测定^[12]

1.3.7 Fe^{3+} 还原力测定^[13]

1.3.8 数据统计分析

所有试验均做3组平行,结果以平均值 \pm 标准方差(mean \pm SD)表示。采用SPSS17.0统计软件的单因素方差分析(one-way ANOVA)和Duncan's multiple range test方法进行数据统计($p<0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 高粱糠中不同存在形态酚类物质的含量

表1 高粱糠中不同存在形态的酚类物质含量及其所占比例

Table 1 Content and proportion of the different forms of polyphenols in sorghum bran

酚类物质种类	酚类物质含量 /(mg GAE/100 g DW)	占总酚的 比例/%
游离酚	645.27 \pm 0.46 ^a	57.23
可溶性酯型酚	138.57 \pm 0.10 ^c	12.29
可溶性苷型酚	48.67 \pm 0.07 ^d	4.32
束缚型酯型酚	118.92 \pm 0.10 ^c	10.55
束缚型苷型酚	176.06 \pm 0.05 ^b	15.61
可溶性酚	187.24 \pm 0.15	16.61
束缚型酚	294.98 \pm 0.06	26.16
总酚	1127.49 \pm 0.46	-

注:采用Duncan's multiple range test进行分析。小写字母完全不同时,表示不同酚含量存在显著性差异($p<0.05$, $n=3$)。

根据表1高粱糠中不同存在形态酚类物质的含量及所占比例可知,总酚含量为1127.49 mg GAE/100 g DW,约为陈彩薇^[10]等得到的米糠总酚含量413.44 mg

GAE/100 g DW的3倍;同时为麦麸发酵前总酚含量的两倍^[2],说明与其他谷物谷糠比较,高粱糠中的总酚含量较高。从表中数据可知,高粱糠中不同存在形态酚类物质的含量存在显著性差异,游离酚>束缚型苷型酚>可溶性酯型酚>束缚型酯型酚>可溶性苷型酚。高粱糠中的酚类物质主要以游离酚(57.23%)为主,其次是束缚型酚,最少的是可溶性酚。这与相关报道^[14]提到的高粱中游离型酚酸存在于籽粒的外层(高粱壳、外种皮和糊粉层)的结论相吻合,但其他大多数谷物的酚类物质主要是结合型^[7],这是高粱糠与它们不同的地方。高粱糠五类不同存在形态酚类物质的含量均高于米糠;而麦麸只有束缚型酯型酚含量比高粱糠的高。因此从含量上来说,对高粱糠的不同存在形态酚类物质的进行提取更有价值。

2.2 高效液相色谱法测定

采用高效液相色谱法测定了高粱糠中的游离酚、可溶性酯型酚、可溶性苷型酚、束缚型酯型酚和束缚型苷型酚中15种酚类化合物的含量,15种标准混合样品的液相色谱图如图1所示,高粱糠中不同存在形态酚类物质中15种酚类化合物的含量见表2。

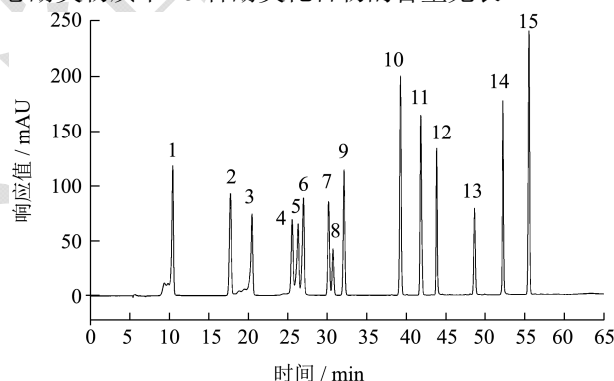


图1 标准混合样品液相色谱图

Fig.1 HPLC chromatogram of mixed standards

注:1.没食子酸;2.3,4-二羟基苯甲酸;3.新绿原酸;4.对羟基苯甲酸;5.儿茶素;6.绿原酸;7.香草酸;8.咖啡酸;9.丁香酸;10.对香豆酸;11.阿魏酸;12.异绿原酸;13.水杨酸;14.木犀草素;15.肉桂酸。

由表2可知,本实验的高粱糠样品中不存在没食子酸和儿茶素,而麦麸中存在没食子酸^[2],除酚酸外,还含有木犀草素,与文献^[14]中提到的红高粱中存在黄烷-4-醇化合物相符合。高粱糠中的酚类物质的种类及含量的高低与其品种,产地等都有关系。高粱糠游离酚中,水杨酸的含量最高(275.31 $\mu\text{g/g DW}$),占56.74%。可溶性酯型酚中水杨酸和异绿原酸的含量较高(82.07、80.54 $\mu\text{g/g DW}$),分别占34.56%和33.90%。可溶性苷型酚含量较高的是阿魏酸(24.29 $\mu\text{g/g DW}$)

和异绿原酸 (24.87 $\mu\text{g/g DW}$)，分别占 45.88%和 47.08%，束缚型酯型酚和束缚型苷型酚中的阿魏酸含量最高 (445.41、232.69 $\mu\text{g/g DW}$)，分别占 52.63%和 60.28%，但束缚型酯型的水杨酸的含量也比较高 (173.04 $\mu\text{g/g DW}$)，占 20.45%。高粱糠中可溶性阿魏酸的含量高于郝杰^[6]等测定的 7 种不同种类及品种的谷物麸皮的含量，但束缚型的阿魏酸却比它们低。

高粱糠中阿魏酸的含量最高，占所检测到的酚类物质总量的 39.04%；其次，水杨酸在高粱糠中含量也较高 (28.04%)，且大多数为游离型水杨酸和束缚型

酯型水杨酸。3,4-二羟基苯甲酸在高粱糠中含量最低 (0.09%)，且只存在游离 3,4-二羟基苯甲酸。对香豆酸和阿魏酸主要以束缚型酚的形式存在，与 Linda Dykes^[14]等人提到的高粱中的阿魏酸主要以束缚型形式存在的结论一致。玉米、小麦、燕麦中的阿魏酸也主要属于束缚型^[15]。束缚型的对香豆酸和阿魏酸分别占高粱糠中对香豆酸和阿魏酸总量的 85.67%和 90.73%。咖啡酸主要以游离酚的形式存在，游离咖啡酸含量占总咖啡酸的 84.80%。新绿原酸和丁香酸只以游离酚和可溶性结合酚的形式存在。

表 2 高粱糠中不同存在形态酚类物质中 15 种酚类化合物的含量

Table 2 Content of 15 phenolic compounds, identified in Sorghum bran determined by HPLC

酚类化合物的种类 ($\mu\text{g/g DW}$)	酚类物质				
	游离酚	可溶性酯型酚	可溶性苷型酚	束缚型酯型酚	束缚型苷型酚
没食子酸	-	-	-	-	-
3, 4-二羟基苯甲酸	1.91±0.01 ^a	-	-	-	-
新绿原酸	6.84±0.02 ^b	7.68±0.08 ^a	-	4.45±0.08 ^c	4.07±0.05 ^d
对羟基苯甲酸	5.45±0.06 ^b	3.86±0.16 ^d	0.53±0.01 ^c	4.90±0.11 ^c	6.75±0.5 ^a
儿茶素	-	-	-	-	-
绿原酸	1.96±0.14 ^b	6.79±0.13 ^a	1.13±0.01 ^c	-	-
香草酸	4.37±0.24 ^a	1.49±0.05 ^b	-	0.99±0.01 ^c	-
咖啡酸	32.66±0.84 ^a	-	-	5.85±0.10 ^b	-
丁香酸	4.51±0.02 ^a	2.14±0.05 ^b	0.77±0.01 ^c	-	-
对香豆酸	7.03±0.25 ^c	4.08±0.01 ^d	0.59±0.001 ^c	66.32±0.11 ^a	50.41±0.13 ^b
阿魏酸	41.97±0.97 ^c	38.09±1.52 ^d	24.29±0.36 ^c	445.41±2.30 ^a	232.69±0.14 ^b
异绿原酸	41.90±1.76 ^c	82.07±3.21 ^a	24.87±0.18 ^d	49.07±2.50 ^b	-
水杨酸	275.31±8.94 ^a	80.54±3.29 ^c	-	173.04±0.56 ^b	42.66±0.01 ^d
木犀草素	59.24±0.58 ^b	10.61±0.16 ^d	-	96.20±1.28 ^a	49.30±0.67 ^c
肉桂酸	2.03±0.10 ^a	0.17±0.01 ^c	0.90±0.01 ^b	-	0.12±0.01 ^c

注：采用 Duncan's multiple range test 进行分析。同一行数据小写字母不同时，表示存在显著性差异 ($p < 0.05$, $n = 3$)。“-”表示未检出。

2.3 DPPH 自由基清除能力

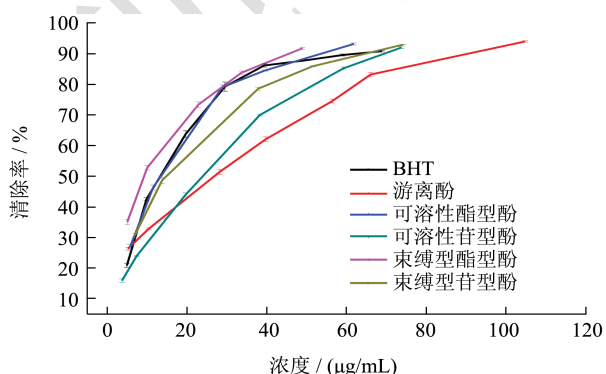


图 2 DPPH 自由基清除能力

Fig.2 DPPH radical scavenging activity

高粱糠不同形态酚类物质和 BHT 的 DPPH 的清

除能力见图 2。由图 2 可知，DPPH 自由基的清除能力与不同形态酚类物质的浓度密切相关，实验所测的六种样液都能达到 90%以上，且增长趋势基本一致，增长速率先大后小。BHT、游离酚、可溶性酯型酚、可溶性苷型酚、束缚型酯型酚、束缚型苷型酚清除 DPPH 自由基的 IC_{50} 值分别为 13.51、27.71、13.78、24.43、9.38、15.12 $\mu\text{g/mL}$ ，即 DPPH 自由基的半清除能力为束缚型酯型酚>BHT>可溶性酯型酚>束缚型苷型酚>可溶性苷型酚>游离酚。米糠^[10]中的 DPPH 自由基的半清除能力为束缚型苷型酚最强，束缚型酯型酚最弱。酯型酚对 DPPH 自由基的清除能力高于苷型酚，游离酚的 DPPH 清除能力最弱，可能是因为键的结合方式对 DPPH 自由基清除能力具有较大影响。

2.4 ABTS 自由基清除能力

高粱糠不同形态酚类物质和 BHT 对 ABTS 自由基的清除能力见图 3。如图 3 所示,六种样液对 ABTS 自由基都有一定程度的清除能力。当样液浓度为 60 $\mu\text{g/mL}$ 时, BHT 和束缚型酯型酚的 ABTS 自由基清除能力接近 90%; 束缚型酯型酚在 75.41 $\mu\text{g/mL}$ 时,清除率为 90.48%; 当可溶性酯型酚浓度为 80.03 $\mu\text{g/mL}$ 时,清除率可达 90.55%; 可溶性苷型酚在浓度为 125 $\mu\text{g/mL}$ 时,清除率可达到 90%; 而游离酚在浓度为 159 $\mu\text{g/mL}$ 时,清除率才达到 89.83%。ABTS 自由基的半清除能力为束缚型酯型酚>束缚型苷型酚>可溶性酯型酚>BHT>可溶性苷型酚>游离酚。通过分析可知,高粱糠中五种不同存在形态的酚类物质对 ABTS 自由基的清除能力较好,各自之间存在差别,从强到弱依次为束缚型酚、可溶性酚、游离酚,可推测酚的存在形态对 ABTS 清除能力有较大的影响。而束缚型酚中阿魏酸的百分含量高于可溶性酚和游离酚,即酚类物质的组成可能导致 ABTS 自由基的清除能力的差异。

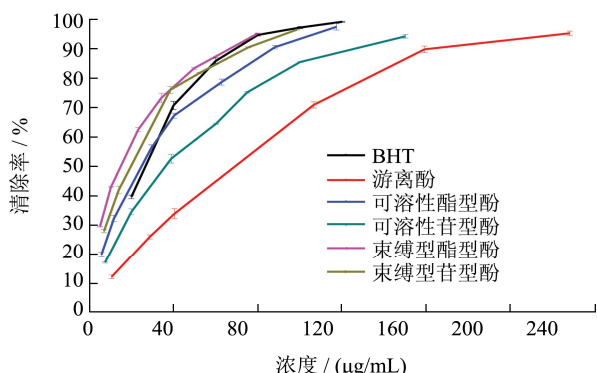


图 3 ABTS 自由基清除能力

Fig.3 ABTS radical scavenging activity

2.5 超氧阴离子自由基清除能力

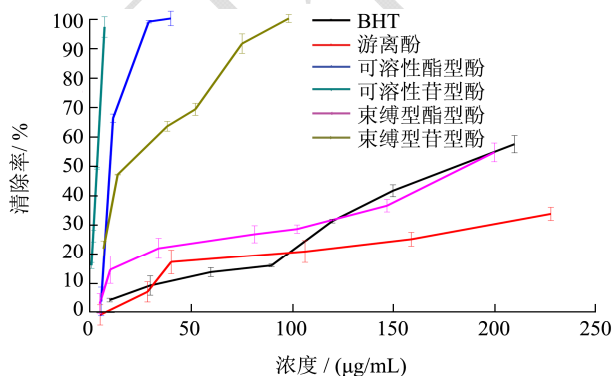


图 4 O_2^- 自由基清除能力测定

Fig.4 O_2^- radical scavenging activity

高粱糠不同形态酚类物质和 BHT 的 O_2^- 清除能力见图 4。由图 4 可知,随着样品溶液浓度的增大, BHT、

游离酚、可溶性酯型酚、可溶性苷型酚、束缚型酯型酚、束缚型苷型酚对超氧阴离子自由基的清除能力逐渐增大,但是增大的趋势存在明显不同。可溶性苷型酚的浓度从 1.03 $\mu\text{g/mL}$ 上升至 7.50 $\mu\text{g/mL}$ 时,其清除率从 16.80% 上升至 97.17%, 而可溶性酯型酚的浓度从 5.80 $\mu\text{g/mL}$ 上升至 29.33 $\mu\text{g/mL}$ 时,其清除率从 4.66% 上升至 98.95%, 即可溶性苷型酚、可溶性酯型酚的超氧阴离子自由基清除率增长快,基本呈线性增长。而束缚型酯型酚、束缚型苷型酚、BHT、游离酚对超氧阴离子自由基的清除率呈“S”型增长。对照物 BHT 的曲线与束缚型酯型酚、游离酚的曲线相交,但仍然可以看出高粱糠中不同存在形态酚类物质对超氧阴离子自由基的清除能力强弱顺序为可溶性苷型酚>可溶性酯型酚>束缚型苷型酚>束缚型酯型酚>游离酚,即可溶性酚对超氧阴离子自由基的清除能力强于束缚型酚,游离酚最弱,这可能与酚的存在形态有一定关系。

2.6 Fe^{3+} 还原力

Fe^{3+} 还原力实验中,吸光值越大,样品的还原力越强,即抗氧化能力越强。如图 5 所示,六种样液对 Fe^{3+} 都具有还原力,随着样液浓度的增加,还原力逐渐增强。浓度较低时,游离酚还原力比可溶性酯型酚弱,当浓度 > 165 $\mu\text{g/mL}$ 时,游离酚还原力比可溶性酯型酚强。BHT、游离酚、可溶性酯型酚、可溶性苷型酚、束缚型酯型酚、束缚型苷型酚的 IC_{50} 值分别为 97.75、214.19、216.74、343.19、87.08、98.02 $\mu\text{g/mL}$ 据此,六种样品的 Fe^{3+} 还原力大小为束缚型酯型酚>BHT>束缚型苷型酚>游离酚>可溶性酯型酚>可溶性苷型酚。五类酚类物质的 Fe^{3+} 还原力大小顺序与麦麸中的一致^[2]。通过以上分析可得, Fe^{3+} 还原力束缚型酚>游离酚>可溶性酚,束缚型酚的还原能力很强,这可能与酚的存在形态有一定关系。

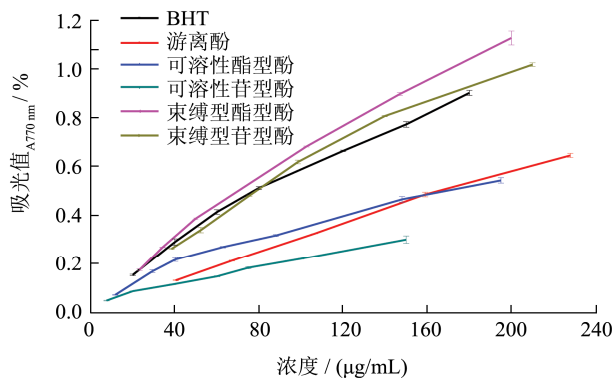


图 5 Fe^{3+} 还原力

Fig.5 Fe^{3+} reducing ability

3 结论

3.1 高粱糠中的游离酚、可溶性酯型酚、可溶性苷型酚、束缚型酯型酚和束缚型苷型酚的含量分别为645.27、138.57、48.67、118.92、176.06 mg GAE/100 g DW;总酚含量为1127.49 mg GAE/100 g DW。游离酚:可溶性酚:束缚型酚约为11:3:5,游离酚含量比结合型酚高是高粱糠与其它谷物的不同之处。高粱糠含有的酚类化合物中阿魏酸含量最高(39.04%),其次是水杨酸(28.04%);3,4-二羟基苯甲酸的含量最低(0.09%)。阿魏酸主要以束缚型的形式存在,未检测到可溶性苷型的水杨酸,3,4-二羟基苯甲酸只存在于游离酚中。

3.2 通过四种不同方法的测定,可以知道高粱糠中不同存在形态酚类物质都具有一定的抗氧化能力,但稍有不同:DPPH 自由基清除能力、ABTS 自由基清除能力、和 Fe^{3+} 还原力束缚型酯型酚最好;而超氧阴离子清除能力可溶性苷型酚最强。DPPH 自由基清除能力、ABTS 自由基清除能力、超氧阴离子自由基清除能力都是游离酚最弱;而 Fe^{3+} 还原力是可溶性苷型酚最弱。束缚型酯型酚中的阿魏酸含量相对较高,其DPPH 自由基、ABTS 自由基的清除能力以及 Fe^{3+} 还原力均高于其它酚类物质;而可溶性酚类物质中的异绿原酸的含量较高,其超氧阴离子清除能力强于其它酚类物质;而游离酚尽管存在13种酚类化合物,且其总酚含量最高,但抗氧化能力却较弱。因此,从这方面来说,高粱糠中结合型的酚类物质更具有利用价值。

3.3 根据实验结果可知,高粱糠不同存在形态的酚类物质对不同体系的抗氧化作用存在差异,可能与键的结合方式和酚类物质的存在形态有关,也与不同存在形态酚类物质中酚类化合物的相对含量有一定的联系。而高粱糠中的不同存在形态酚类物质的键合方式和酚类化合物的相对含量如何影响其抗氧化能力还需进一步的研究。

参考文献

- [1] Sanaa Ragae, El-Sayed M Abdel-Aal, Maher Noaman, et al. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use [J]. Food Chemistry, 2006, 98: 32-38
- [2] 杜小燕.泡盛曲霉发酵麦麸过程中酚类物质含量的变化与生物活性的相关性研究[D].广州:华南理工大学,2014
DU Xiao-yan. Study on correlations between contents of phenolic compounds of wheat bran fermented by aspergillus awamori and activities of three types of enzyme and biological activities [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014
- [3] Kong S, Lee J. Antioxidants in milling fractions of black rice cultivars [J]. Food Chemistry, 2010, 120(1): 278-281
- [4] Jung M Y, Jeon B S, Bock J Y. Free, esterified, and insoluble-bound phenolic acids in white and red korean ginsengs (Panax ginseng C. A. Meyer) [J]. Food Chemistry, 2002, 79: 105-111
- [5] Bini Wang, Haifeng Liu, Jianbin Zheng, et al. Distribution of phenolic acids in different tissues of Jujube and their antioxidant activity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59: 1288-1292
- [6] 郝杰,张长虹,曹学丽.七种谷物麸皮中的酚酸类成分分析[J].食品科学,2010,31(10):263-267
HAO Jie, ZHANG Chang-hong, CAO Xue-li. RP-HPLC analysis of phenolic acids in different varieties of cereal bran [J]. Food Science, 2010, 31(10): 263-267
- [7] 颜才植,叶发银,赵国华.食品中多酚形态的研究进展[J].食品科学,2015,36(15):149-254
YAN Cai-zhi, YE Fa-yin, ZHAO Guo-hua. A review of studies on free and bound polyphenols in foods [J]. Food Science, 2015, 36(15): 149-254
- [8] 王华,姚亚平,王毕妮,等.高粱籽粒提取物抗氧化活性的研究[J].食品与发酵工业,2007,33(10):123-127
WANG Hua, YAO Ya-ping, WANG Bi-ni, et al. Antioxidant properties of sorghum groats extract [J]. Food and Fermentation Industries, 2007, 33(10): 123-127
- [9] Linda Dykes, Leo Hoffmann Jr, Ostilio Portillo-Rodriguez. Prediction of total phenols, condensed tannins, and 3-deoxyanthocyanidins in sorghum grain using near-infrared (NIR) spectroscopy [J]. Journal of Cereal Science, 2014, 60: 138-142
- [10] 陈彩微,吴晖,赖富饶,等.米糠中不同存在形态酚类物质的抗氧化活性研究[J].现代食品科技,2015,31(2):13,42-46
CHEN Cai-wei, WU Hui, LAI Fu-rao, et al. Study on the antioxidant activity of different forms of phenolic compounds in rice bran [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 13, 42-46
- [11] Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Evans C R. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical caption decolonization assay [J]. Free Radical Biology and Medicine, 1999, 26(9): 1231-1237
- [12] Nichols S, Quinton J C. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes [J]. Photochemistry, 1989, 28(4): 1057-1060
- [13] Yu Y G, He Q T, Yuan K, et al. *In vitro* antioxidant activity

- of bombax malabaricum flower extracts [J]. Pharmaceutical Biology, 2011, 49(6): 569-576
- [14] Linda Dykes, Lloyd W. Rooney. Sorghum and millet phenols and antioxidants [J]. Journal of Cereal Science, 2006, 44: 236-251
- [15] Liu R H. Whole grain phytochemicals and health [J]. Journal of Cereal Science, 2007, 46(3): 207-219

现代食品科技