

大麦籽粒生育酚和生育三烯酚的合成与分布特性

张玉红^{1,2}, 陈建澍², 曾章慧², 柴玉琼², 柏彬², 韩凝², 边红武², 朱睦元^{2,*}

¹西藏农牧科学院, 拉萨850000; ²浙江大学生命科学院, 杭州310058

摘要: 大麦生育酚(tocopherols, T)和生育三烯酚(tocotrienols, T3)是重要的抗氧化功效成分, 对人体健康具有潜在的应用价值。本研究分析了大麦籽粒发育过程中生育酚和生育三烯酚及其异构体成分的含量和分布特性。结果表明: 在大麦籽粒发育过程中, 籽粒总生育酚和总生育三烯酚含量随籽粒发育进程不断升高, 抽穗后发育第30~35天合成积累速率最快, 占总含量50%左右; 颖壳中的生育酚和生育三烯酚及其异构体含量显著低于去颖壳后籽粒中的含量; 在籽粒发育不同阶段异构体 α -T和 α -T3含量较高且变化大, 其他6种异构体(β -T、 γ -T、 δ -T、 β -T3、 γ -T3和 δ -T3)含量低且基本恒定。说明大麦籽粒生育酚和生育三烯酚及其异构体成分的积累速率和分布存在显著差异。

关键词: 大麦; 功效成分; 生育酚; 生育三烯酚; 异构体

Characteristics of Synthesis and Distribution of Tocopherols and Tocotrienols in Barley Grains

ZHANG Yu-Hong^{1,2}, CHEN Jian-Shu², ZENG Zhang-Hui², CHAI Yu-Qiong², BAI Bing², HAN Ning², BIAN Hong-Wu², ZHU Mu-Yuan^{2,*}

¹Tibet Academy of Agricultural and Animal Husbandry Sciences, Lhasa 850000, China; ²College of Life Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China

Abstract: Tocopherols (T) and tocotrienols (T3) are important functional compounds in barley with antioxidant activity and potential value for human health. In this study, we analyzed the contents and isomers' compositions of tocopherols and tocotrienols in barley grains. The results showed that the total content of tocopherols and tocotrienols was gradually increased during grain development in barley and their synthesis and accumulation rates arrived at the highest value at 30–35 day after heading and consequently accounted for 50% of the total. The levels of tocopherols and tocotrienols in grain husks were significantly lower than that in grains with removed husk. Furthermore, at different stages during grain development, α -T and α -T3 displayed a high level and kinetic changes relative to six other isomers including β -T, γ -T, δ -T, β -T3, γ -T3 and δ -T3. These data suggested that accumulation rate of tocopherols, tocotrienols and their isomers are largely distinct during barley grain development.

Key words: barley; functional compounds; tocopherols; tocotrienols; isomers

大麦具有抗寒、抗逆、耐旱、耐瘠薄、易加工等特点, 曾在世界许多地区大量种植, 为人类消除贫困、改善营养起到过重要作用(朱睦元和黄培忠1999)。大麦具有突出的品质与医药保健功能, 美国Newman等最先发现大麦富含能降血脂和胆固醇、预防心脑血管类疾病的 β -葡聚糖成分(Wang等1993)。而后又陆续发现大麦含有生育酚(tocopherols, T)和生育三烯酚(tocotrienols, T3)等成分, 它们是高效的抗氧化剂, 具有保护神经元细胞、降血脂、抗肿瘤等特性(Sen等2007)。但是, 生育酚和生育三烯酚的不同异构体成分的功能活性差异显著, 一般认为 α -T具有最高的总生物活性,

而 α -T3的清除过氧化氢自由基的能力至少是 α -T的3倍。大麦是少数含有所有8种异构体的作物之一。

大麦生育酚和生育三烯酚在籽粒中的含量和分布受到品种、栽培措施、气候环境等影响(Goupy等1999)。Panfili等(2008)报道大麦生育酚和生育三烯酚各异构体成分含量差异很大, 其中 α -生育三烯酚是最主要的成分, 占生育酚和生育三烯酚总量的50%。而 δ -生育酚和 δ -生育三烯酚仅微

收稿 2015-02-08 修定 2015-03-08

资助 国家现代农业大麦青稞体系(CARS-05)、浙江省科技项目(2012C12902-2)和西藏自治区科技项目(2010-5)。

* 通讯作者(E-mail: myzhu@zju.edu.cn; Tel: 0571-88208623)。

量存在。但是随着采用的处理条件及提取方法不同,测定结果存在差异。Ehrenbergerová等(2006)研究发现,蜡质大麦和裸大麦的生育酚和生育三烯酚含量较高,但在Cavallero等(2004)的研究中裸大麦的生育酚和生育三烯酚含量却低于皮大麦。张玉红等(2007)测定分析了国内外收集的102份皮大麦、青稞、麦芽、制啤麦糟的生育酚和生育三烯酚含量,品种间也差异显著。但是,对于发育过程中大麦籽粒的生育酚和生育三烯酚及其异构体成分的积累动态研究尚少。

大麦等多种谷物的生育酚和生育三烯酚及其各种异构体在籽粒内的分布已有研究,一般认为生育酚主要定位于胚,而生育三烯酚则几乎完全存在于果皮和胚乳。Falk等(2004)报道蜡熟期大麦籽粒80%生育酚存在于胚中,而生育三烯酚则主要分布在果皮和胚乳部分,两部分含量相似,但Moreau等(2007)的研究结果表明果皮中的生育三烯酚含量要低于胚乳,认为这种差异可能来自于不同成熟期的大麦籽粒,由于蜡熟期的籽粒,糊粉层与果皮是相黏附的,所以果皮中的含量较高。关于不同发育时期颖壳中的合成积累和分布特性研究尚未见报道。

当前,大麦籽粒的食品和饲料开发受到极大关注,阐明大麦籽粒发育过程中的营养、功效成分含量及其分布特征和变化规律有助于确定利用不同成熟期的大麦籽粒作为开发加工的原料。本文报道大麦籽粒发育过程中生育酚和生育三烯酚及其异构体成分含量和分布特性。

材料与方法

1 试验材料

为了解常规条件下大麦(*Hordeum vulgare* L.)籽粒生育酚和生育三烯酚积累及其分布的总体特征,首先随机选取‘沪麦8号’、‘早熟3号’、‘杭15’、‘杭21’、‘岷六’、‘尺八号’、‘Schooner’和‘Golden Promise’等8个大麦品种(系),测定其成熟籽粒总生育酚和总生育三烯酚含量,然后选取接近平均值的‘杭15’作为本实验材料,在正常季节播种于金华市农业科学院实验农场,常规种植和肥水管理,3次重复。

于抽穗期,每天观察、挂牌,同时,采用剪颖

方法,观察记录开花授粉状态,尽量使发育阶段一致。最初挂牌为开花0天,分别至第5、10、15、20、25、30、35天采摘相对应麦穗、取下籽粒,用手工剥离法分成颖壳和去颖壳籽粒两部分,所有材料均在烘箱中45℃烘干,保存备用。

2 试验方法

采用混合取样方法,按取样时间点,等量选取烘干的每个样品10 g,用超微粉碎机磨粉,粉细度100目。生育酚和生育三烯酚及其异构体成分含量测定采用Piironen等(1984)使用的HPLC方法。测定数据用方差分析法进行平均数、标准差、差异显著性检验。

实验结果

1 完整籽粒发育过程中总生育酚及其异构体成分含量

测定分析结果(图1)表明,大麦籽粒总生育酚含量随着籽粒发育的进程不断增加,特别是到了最后5 d(第30~35天)籽粒黄熟过程中,其含量最高,上升最快,5 d中增加的量占总T含量的50%左右。

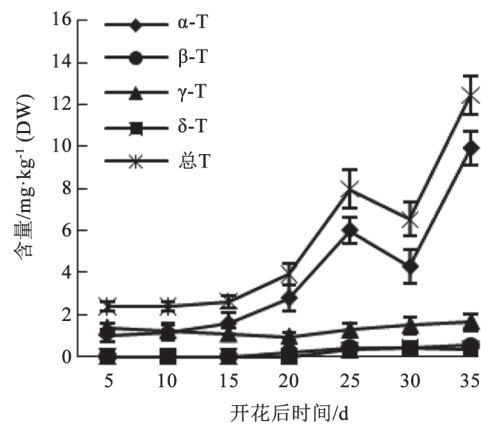


图1 大麦籽粒发育过程中生育酚(T)及其异构体成分含量
Fig.1 The contents of tocopherols (T) and its isomers' compositions during grain development in barley

大麦生育酚由 α -、 β -、 γ -和 δ -这4种异构体组成,在整个籽粒发育过程中,异构体成分 α -T含量随发育进程逐渐提高,其最佳趋势与总T的一致,到第35天(黄熟)时,其含量占总T的79.59%。而其他异构体成分含量均较低且基本恒定。

2 完整籽粒发育过程中总生育三烯酚及其异构体成分含量

大麦籽粒总生育三烯酚含量也随籽粒发育进程不断增加, 到了最后5 d (第30~35天), 其含量最高, 上升最快, 5 d中增加的量占总T3含量的50%左右(图2)。

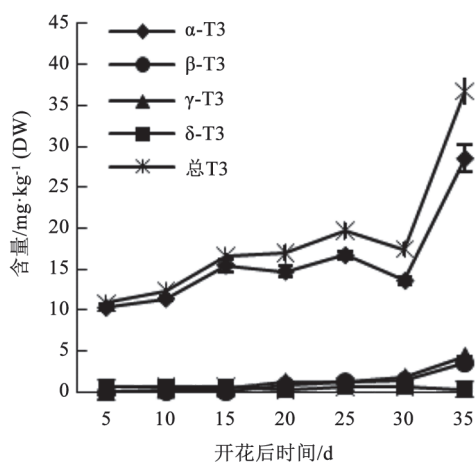


图2 大麦籽粒发育过程中生育三烯酚(T3)及其异构体成分含量

Fig.2 The contents of tocotrienols (T3) and its isomers' compositions during grain development in barley

测定分析结果表明, 大麦生育三烯酚也由 α -、 β -、 γ -和 δ -这4种异构体组成, 其中, 异构体成分 α -T3含量随发育进程逐渐提高, 到第35天(黄熟)时, 其含量占总T3的77.66%。生育三烯酚其他异构体成分含量极低且变化不大。

3 大麦颖壳中总生育酚及其异构体成分含量

大麦颖壳中的总生育酚含量测定结果表明, 随着籽粒发育进程, 总生育酚表现为初期和后期含量低, 中期含量高的特征。并且随着成熟加快, 颖壳黄熟, 到了第25天后, 颖壳中就检测不到生育酚(图3)。

生育酚各异构体成分含量测定结果进一步表明, 颖壳中的生育酚异构体 γ -T和 α -T含量高, 在发育过程中表现为初期和后期低、中期高的特征; δ -T含量随发育进程有小幅增加, 且保持基本恒定; 在整个发育过程中几乎检测不到 β -T (图3)。

4 大麦颖壳中总生育三烯酚及其异构体成分含量

大麦颖壳中总生育三烯酚含量也随着籽粒发育进程, 表现为初期和后期含量低, 中期含量高的

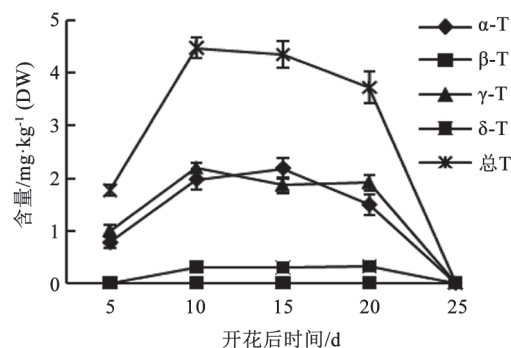


图3 大麦颖壳中生育酚(T)及其异构体成分含量
Fig.3 The contents of tocopherols (T) and its somers' compositions in husk of barley

趋势。随着颖壳黄熟, 到了第25天后, 颖壳中也检测不到生育三烯酚(图4)。

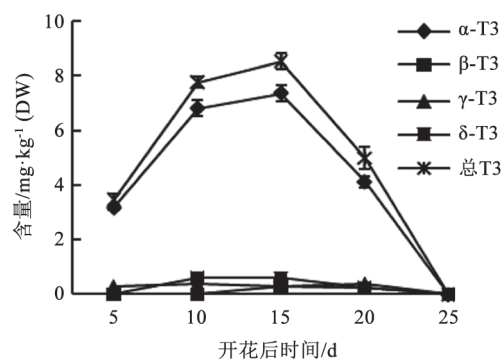


图4 大麦颖壳中生育三烯酚(T3)及其异构体成分含量
Fig.4 The contents of tocotrienols (T3) and its isomers' compositions in husk of barley

大麦颖壳中生育三烯酚异构体 α -T3含量最高, 也呈现初期和后期积累少、中期积累高的特征; 而其余3个异构体 β -T3、 γ -T3和 δ -T3在整个发育过程中, 均为含量低且变化不显著(图4)。

5 大麦去颖壳籽粒中总生育酚及其异构体成分含量

去颖壳籽粒的总生育酚呈现籽粒发育前期和后期含量高、中期含量低的特征(图5), 说明在发育中期, 去颖壳籽粒中生育酚的合成或积累速率可能相应的低于籽粒中如淀粉、蛋白质等其他成分的合成或积累速率, 使百分比含量降低。

去颖壳籽粒中生育酚各异构体成分含量测定结果(图5)表明, 异构体 α -T含量高, 表现为波动特征, 而其余3个异构体成分 β -T、 γ -T和 δ -T含量很

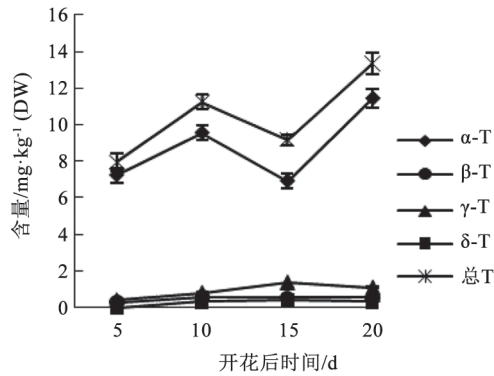


图5 大麦去颖壳籽粒生育酚(T)及其异构体成分含量
Fig.5 The contents of tocopherols (T) and its isomers' compositions in grains removed husk of barley

低,且变化不显著。结果提示在大麦籽粒发育中期,总生育酚含量降低主要是异构体 α -T的合成或积累速率变化所致。

6 大麦去颖壳籽粒中总生育三烯酚及其异构体成分含量

去颖壳籽粒的总生育三烯酚积累也是表现为发育前期和后期多、中期少的特征(图6)。各异构体成分中,异构体 α -T3含量高,其变化趋势与总生育三烯酚的一致。其余3个异构体成分 β -T3、 γ -T3和 δ -T3含量很低,且基本恒定。

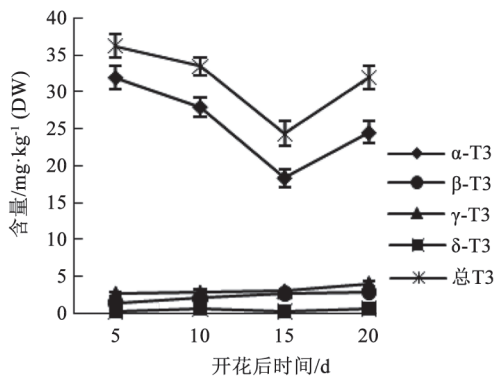


图6 大麦去颖壳籽粒生育三烯酚(T3)及其异构体成分含量
Fig.6 The contents of tocotrienols (T3) and its isomers' compositions in grains removed husk of barley

讨 论

1 大麦籽粒发育过程中生育酚和生育三烯酚及其异构体成分的含量

生育酚和生育三烯酚是大麦籽粒中重要功效

成分之一。已有研究表明,大麦生育酚和生育三烯酚及其异构体成分含量与品种、栽培措施、气候环境、以及采用的处理及提取方法等有关(Goupy等1999; Panfili等2008; Cavallero等2004)。通常认为蜡质大麦和裸大麦的生育酚和生育三烯酚含量更高(Ehrenbergerová等2006),但也有报道裸大麦的含量低于皮大麦(Cavallero等2004)。我们前期工作分别测定了从国内外收集到的包括裸大麦(青稞)、大麦、麦芽、制啤后麦粉材料样品的生育酚和生育三烯酚含量,表明不同品种间具有极显著的差异(张玉红等2007)。Panfili等(2008)通过对36种大麦品种的测定分析,表明籽粒总生育酚含量平均为 $69.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (DW)。其中异构体 α -T3含量最高,以下依次为 α -T、 γ -T3、 β -T3、 γ -T、 β -T、 δ -T和 δ -T3。本研究结果表明,成熟籽粒的总生育酚含量平均为 $49.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (DW),低于Panfili等(2008)测定的平均结果,这可能与选用的品种以及测定方法等不同有关,但8种异构体成分的含量高低顺序一致。说明大麦籽粒生育酚和生育三烯酚及其异构体的合成积累规律具有基本共性。但是,在具体要比较和确定某个品种材料时,还需细致分析不同品种各自的特性以及栽培、气候环境效应,以便更好筛选和利用优良品种资源和加工原料。本研究通过对籽粒发育过程中生育酚和生育三烯酚及其异构体成分积累分析,还表明大麦籽粒的总生育酚和总生育三烯酚含量随着发育的进程不断提高,在最后黄熟阶段,其合成速度最快,含量最高,约占总量的50%。因此,在以生育酚和生育三烯酚为主要功效成分的产品开发利用时,不宜过早收获大麦原料。

生育酚和生育三烯酚的8种异构体成分其医学功能不尽相同。有研究认为 γ -T3和 δ -T3对减少血清中LDL-胆固醇可能比 α -T3更有效;也有研究认为 α -型(α -T和 α -T3)具有很强的生物学效应,包括抗氧化活性、降低LDL-胆固醇、抑制几类肿瘤细胞生长和增殖(Wang等1993; Traber和Sies 1996)。在大麦籽粒中, α -型异构体成分含量高,本研究结果表明,开花后35天的大麦籽粒的 α -T3含量为 $28.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总T3为 $36.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总T为 $12.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图1、2), α -T3分别占T+T3的57.93%和占T3的77.66%,与Panfili等(2008)的测定结果基本一致,说明大麦籽粒中, α -T3是8种异构体成分中含量最高的。

2 大麦籽粒生育酚和生育三烯酚及其异构体成分的分布

多种谷物籽粒的生育酚和生育三烯酚及其各种异构体成分在籽粒内的分布不同, 胚中主要是生育酚, 果皮和胚乳中则主要是生育三烯酚。在大麦种子发育过程中, 生育酚不同的异构体积累分布特征不同, 蜡熟期籽粒中的生育酚80%存在于胚中, 剩余的20%位于果皮中, 胚乳中几乎检测不到, 而生育三烯酚则主要均衡分布于果皮和胚乳中(Falk等2004)。但另有研究表明胚乳中的生育三烯酚含量要低于果皮中的含量, 这种差异可能与大麦籽粒的不同发育期取材测定有关, 认为蜡熟期的籽粒, 糊粉层与果皮是相黏附的, 此时果皮的生育三烯酚含量较高(Moreau等2007)。本研究测定了大麦籽粒发育过程中颖壳、去颖壳籽粒中的生育酚和生育三烯酚及其异构体的含量积累动态, 表明在籽粒发育早期颖壳中含有一定的生育酚和生育三烯酚, 但随着籽粒成熟, 含量下降直至消失。研究结果为进一步阐明大麦籽粒发育过程中营养和功效成分的含量变化和分布特征, 确定不同发育期大麦籽粒原料取材时间及其加工利用提供参考依据, 有利提高产品的功效成分和保健功能(Wang等1993; Emmons等1999; Zielinski 2008; Panfili等2008)。

参考文献

- 张玉红, 巴桑玉珍, 寿建昕, 边红武, 韩凝, 强小林, 朱睦元(2007). 不同基因型大麦品种大麦油及其母育酚含量的变异规律. 麦类作物学报, 27 (4): 721~724
- 朱睦元, 黄培忠(1999). 大麦育种与生物工程. 上海: 上海科学技术出版社
- Cavallero A, Gianinetti A, Finocchiaro F, Delogu G, Stanca AM (2004). Tocols in hull-less and hulled barley genotypes grown in contrasting environments. J Cereal Sci, 39: 175~180
- Ehrenbergerová J, Belcrediová N, Prýma J, Vaculova K, Newman CW (2006). Effect of cultivar, year grown, and cropping system on the content of tocopherols and tocotrienols in grains of hulled and hullless barley. Plant Food Hum Nutr, 61 (3): 145~50
- Emmons CL, Peterson DM, Paul GL (1999). Antioxidant capacity of oat (*Avena sativa* L.) extracts. 2. *In vitro* antioxidant activity and contents of phenolic and tocol antioxidants. J Agric Food Chem, 47 (12): 4894~4898
- Falk J, Krahnstove A, Kooij TAW, Schlenso M, Krupinska K (2004). Tocopherol and tocotrienol accumulation during development of caryopses from barley (*Hordeum vulgare* L.). Phytochemistry, 65: 2977~2985
- Goupy P, Hugues M, Boivin P, Amiot MJ (1999). Antioxidant composition and activity of barley (*Hordeum vulgare*) and malt extracts and of isolated phenolic compounds. J Sci Food Agric, 79: 1625~1634
- Moreau RA, Wayns KE, Flores RA, Hicks KB (2007). Tocopherols and tocotrienols in barley oil prepared from germ and other fractions from scarification and sieving of hullless barley. Cereal Chem, 84: 587~592
- Panfili G, Fratianni A, Criscio TD, Marconi E (2008). Tocol and β -glucan levels in barley varieties and in pearling by-products. Food Chem, 107: 84~91
- Piironen J, Varo P, Syvaöja EL, Salminen K, Koivisto P (1984). High-performance liquid chromatographic determination of tocopherols and tocotrienols and its application to diets and plasma of Finnish men. I. Analytical method. Int J Vitam Nutr Res, 53: 35~40
- Sen CK, Khanna S, Roy S (2007). Tocotrienols in health and disease: the other half of the natural vitamin E family. Mol Aspects Med, 28 (5-6): 692~728
- Traber MG, Sies H (1996). Vitamin E in humans: demand and delivery. Annu Rev Nutr, 16: 321~347
- Wang LJ, Newman RK, Newman CW, Jackson LL, Hofer PJ (1993). Tocotrienol and fatty acid composition of barley oil and their effects on lipid metabolism. Plant Food Hum Nutr, 43: 9~17
- Zielinski H (2008). Tocotrienols: Vitamin E Beyond Tocopherols. Boca Raton, Florida: CRC Press, 23~42