

Study on Nutritional Components of the White Cornmeal and Its Anti-Oxidation Activity

M. Imerhasan^{1*}, G. Haydar², K. Osman³

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi

²Department of Chemistry, College of Life Science, Xinjiang Normal University, Urumqi

³Department of Bio-Chemistry, Kashgar Teachers College, Kashgar

Email: *imerhasan@xju.edu.cn

Received Sep. 3rd, 2012; revised Sep. 17th, 2012; accepted Sep. 26th, 2012

Abstract: Nutritional Components of white-cornmeal (*Zae mays* L.) including Vitamin A, Vitamin C, total flavonoid, total alkaloid, microelements, total fat and total sugar were determined. UV spectra was applied for the determination of the Vitamine A (V_A), Vitamine C (V_C), flavonoid, alkaloid and cholesterin. Antioxidative components and total fat were extracted by soxhlet method. AAS was applied to determine the mineral elements such as K, Na, Zn, Ca, Fe, Cu, Mn, Mg, Sr in Cornmeal. Antioxidant activity of the ethanol extract and V_C on cotton seed oil and suet were studied through measuring peroxide value (*pov*) by $Na_2S_2O_3$ - I_2 titrimetric method. The results showed that 0.02% Rutin has higher activity than the 0.02% V_C and 0.01% or 0.05% ethanolic extract. With increasing of ethanolic extract concentration, the antioxidant activity is decreased. Hydroxyl free radical ($\cdot OH$) scavenging ability was tested and compared by UV spectrophotometric method. The results were: 0.02% standart Sample of Flavone (Rutin) had stronger $\cdot OH$ eliminating ability than the 0.02% V_C and ethanolic extract. There were 286.50 μg of V_A and 763.0 of V_C in every 100 g Cornmeal. The amount of the total flavonoids, alkaloids in every 100 g Cornmeal, was 365.0 μg , 173.50 μg and 21.43 μg respectively. The amount of total sugar and meal cellulose was 4.48 g and 7.30 mg respectively. It has comparatively high amount of K and Na elements. Ethanolic extracts of Cornmeal can delay lipid peroxidation of the oils and had the ability of free-radical elimination. This article provided preliminary data for the further investigation and exploitation of the Uyghur traditional health medicinal materials.

Keywords: White Cornmeal; Nutritional; Antioxidant Activity; Determination

白玉米粉的营养成分和抗氧化性能的研究

穆赫塔尔·伊米尔艾山^{1*}, 古丽伯斯坦·阿依达尔², 库尔班·吾斯曼³

¹新疆大学化学与化工学院, 乌鲁木齐

²新疆师范大学生命科学学院化学系, 乌鲁木齐

³喀什师范学院生命与环境科学系, 新疆喀什

Email: *imerhasan@xju.edu.cn

收稿日期: 2012年9月3日; 修回日期: 2012年9月17日; 录用日期: 2012年9月26日

摘要: 采用紫外分光光度法, 测定白玉米粉中维生素 A(V_A)、维生素 C(V_C)、总黄酮、总生物碱; 采用索氏抽提法提取白玉米粉中的脂肪和抗氧化成分, 并测定其脂肪含量; 用原子吸收分光光度法测定白玉米粉中钾、钠、镁、铁、钙、锰、锌、铜、镉等 9 种微量元素的含量, 并观察了白玉米粉乙醇提取物、 V_C 和芦丁(Rutin)对油脂的抗氧化性, 将其分别添加到棉籽油、羊油脂中, 利用 $Na_2S_2O_3$ - I_2 滴定法分别测定乙醇提取物、 V_C 和芦丁对棉籽油、羊油脂的过氧化(*POV*)值; 用分光光度法分别对白玉米粉乙醇提取物, 维生素 C, 芦丁的清除羟自由基($\cdot OH$)的能力进行了测定和比较。实验结果表明, 白玉米粉乙醇提取物、 V_C 和芦丁分别对棉籽油、羊油脂均有抗氧化作用, 其中 0.02% 芦丁的抗氧化作用大于 0.02% V_C 和 0.01% 或 0.05% 的乙醇提取物, 随着提取物浓度的增加, 抗

*通讯作者。

氧化性能逐渐降低;白玉米粉乙醇提取物、维生素 C、芦丁均有清除羟自由基的能力,其中 0.02%芦丁标准品的清除能力最好,其次是 0.02%维生素 C 和白玉米粉乙醇提取物;通过测定得知每 100 g 白玉米粉中 V_A 和 V_C 分别为 286.50 μg 和 763.0 μg ;总黄酮含量为 365.0 μg ;总生物碱含量为 173.50 μg ;总糖和膳食纤维的含量分别为 4.48 g 和 7.30 g;微量元素 K 和 Na 含量较高;白玉米粉乙醇提取物具有一定的抗氧化性和清除自由基的能力,可有效地延缓油脂的脂质过氧化反应。本文测得数据为进一步研究和综合开发利用这一维吾尔传统药食两用作物提供了依据。

关键词: 白玉米粉;营养成分;抗氧化性;测定

1. 引言

玉米(*Zae mays* L.)又名苞谷,玉米在植物分类学上属禾科玉蜀黍族多年生草本植物^[1,2],是新疆广泛栽培的重要谷类作物,在海拔 2600 m 的上阿图什栽培的白玉米的外观特征是籽粒小且均匀、较脆、色为奶白、有光泽、不易被虫蚀;由其磨成的粉较细小、粘性高;以其制成的食物,尤其是饅较香甜和可口,虽然该品种的白玉米单位产量低、较晚熟,当地人们还是喜欢种植该品种,使把玉米看作粗粮中的保健佳品。德国营养保健协会的一项研究表明,在所有主食中,玉米的营养价值最高、保健作用最好。苞谷和苞谷须作为维吾尔族重要的民间食疗和保健品,在《维吾尔医常用草药》中早有记载,至今临床仍在使用,维吾尔医认为,玉米性平味甘,有开胃、健脾、除湿、利尿、降压、降脂、促进胆汁分泌等作用。其在预防和控制高血压、高血脂、高血糖和肥胖等疾病具有疗效^[3,4]。在民间在 11 月初收集的玉米经晾干、筛选后按传统方法制做白玉米粉,以其为原料,制备饅(以玉米面发酵,揉成面坯,再在特制的火坑(俗称饅坑)中缓慢烤熟而制备的具有不同形状和富有营养的食品)、面条、粥等食品,由于玉米富含糖类、膳食纤维、脂肪、维生素、多酚类和微量元素具有良好的保健作用,因此白玉米粉被视为具有更高的保健价值的食物^[5-7]。近年的研究发现自由基与人的衰老和各种疾病有着密切关系,目前,从植物中寻找高效无毒的天然抗氧化剂越来越受到人们的关注^[8,9]。如玉米中的微量元素锌、铜等抗氧化成分的研究都有一定的进展,微量元素研究是目前国际上非常活跃的科学领域之一,虽然从植物的角度对玉米的研究较多,但对白玉米粉营养成分、抗氧化性和清除羟自由基能力的研究未见报道。为了对白玉米进行有效开发和综合利用,文中以

上阿图什产白玉米粉为研究对象,通过各种实验方法对其中的总黄酮、生物碱、维生素 A、维生素 C、总糖、总脂肪、膳食纤维和微量元素等营养成分的含量进行了系统的测定,并对白玉米粉的乙醇提取物进行抗氧化性实验,探讨其对油脂过氧化反应的抑制作用^[10,11]和按 Smirnoff^[12]方法,使 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系产生的羟自由基($\cdot\text{OH}$)的清除效果。白玉米粉的化学成分为进一步了解白玉米粉的药理作用、即其药物活性研究提供依据,以及使“安琪拉-IZQILAR”公司生产并上市的白玉米粉拥有明确的产品国家标准。

2. 材料与方法

2.1. 材料、试剂与仪器

玉米产于新疆阿图什;白玉米粉“安琪拉-IZQILAR”公司提供;标准样品芦丁(Rutin)、 V_A (All-Trans-Retinol 95%)、 V_C (Ascorbic Acid 99%)均为优级纯(ACROS-百灵威化学技术有限公司),盐酸小檗碱片(berberine 陕西永寿制药有限责任公司),葡萄糖(国产)其余试剂均为分析纯,棉籽油和羊尾油(市售,羊尾油经小火熔化、过滤处理)。

日本岛津 UV-2450 型紫外分光光度计,紫外分光光度计 UV-9200,日立 Z2000 型原子吸收光谱仪及其配套设备。

2.2. 成分分析方法

2.2.1. 对照品溶液的制备

准确称取经干燥恒重的 0.020 g 芦丁标准品,置于 100 mL 容量瓶中,用体积比为 60%的乙醇溶解,并稀释至刻度,配制成 0.02% (0.2 mg/mL)芦丁(Rutin)的标准溶液。

精密称取 0.010 g 小檗碱,置于 50 mL 的容量瓶

中, 加少量 CHCl_3 , 摇匀, 在超声波使小檗碱完全溶解, 补加 CHCl_3 至刻度, 摇匀, 得 0.02% (0.2 mg/mL) 的小檗碱标准溶液。

精密称取经恒重的 0.010 g V_A 的标准品, 置于 50 mL 的棕色容量瓶中, 加 CHCl_3 稀释到刻度, 得 0.02% (0.2 mg/mL) 的 V_A 的标准溶液。

精确称取 0.020 g V_C 的标准品, 置于 100 mL 容量瓶中, 用体积比为 60% 的乙醇(或用 1% 草酸和 8% 醋酸的混合溶液)溶解, 并稀释至刻度, 摇匀, 得 0.02% (0.2 mg/mL) 的 V_C 的标准溶液。

2.2.2. 供试样品的制备

准确称取 20 g 白玉米粉样品, 用滤纸包紧, 置于索氏提取器中, 加入 80 mL 60% CH_3OH , 加热回流提取 4 h, 冷却后将提取液转移到 100 mL 的容量瓶中, 加 CH_3OH 定容至 100 mL, 摇匀, 在室温下存放, 待测总黄酮。

称取 20 g 白玉米粉样品, 置于索氏提取器中, 加入 80 mL CHCl_3 , 加热回流提取 4 h, 冷却后将提取液转移到 100 mL 容量瓶中, 加 CHCl_3 至刻度, 摇匀, 精密吸取 1 mL 于 25 mL 容量瓶中, 加 CHCl_3 至刻度, 摇匀, 在室温下存放, 待测总生物碱。

称取 20 g 白玉米粉样品, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 质量分数 20% KOH 溶液, 再加入 40 mL 体积分数 95% 乙醇, 在 80°C 水浴上回流皂化 1 h, 将皂化液多次用乙醚萃取, 合并乙醚萃取液, 乙醚萃取液用去离子水洗涤多次, 然后依次用 20 mL 质量分数 20% KOH 溶液, 50 mL 水洗涤, 用无水硫酸钠干燥, 过滤, 浓缩, 取 5 mL 浓缩液置于 25 mL 棕色容量瓶中, 用 CHCl_3 稀释至刻度, 在室温下, 壁光处存放, 待测 V_A 。

称取 20 g 白玉米粉样品, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入质量分数 1% 草酸和 8% 醋酸的混合溶液 50 mL, 搅拌, 室温下浸提 30 min, 过滤, 滤饼再用等量溶剂同法浸提两次, 合并滤液, 取滤液 50 mL, 加 1 g 处理过的活性炭, 搅拌, 过滤, 取用活性炭氧化处理过的滤液 10 mL, 置于 25 mL 容量瓶中, 加质量分数 2% 硫脲稀释至刻度, 混合均匀, 在室温下, 壁光处存放, 待测 V_C 。

精确称取 20 g 白玉米粉样品, 置于平底蒸发皿中, 在电炉上 80°C~150°C 下加热蒸干至无冒烟, 放进

马福炉加热至 800°C~900°C 进行灰化处理。冷却后, 已灰化的样品均分两份, 分别放入两个 50 mL 的烧杯中, 各加入 10 mL 的硝酸, 过夜, 加热至溶液透明, 冷却, 过滤, 用去离子水定容 50 mL 的容量瓶中, 在室温下存放, 待测微量元素。

2.2.3. 白玉米粉中总黄酮含量的测定

2.2.3.1. 最大吸收波长的选择

以样品溶液和芦丁标准溶液, 用分光光度计在 250 nm~700 nm 波长范围内进行扫描, 结果两者在 390 nm 波长处均有最大吸收波长, 则 390 nm 选择为测试波长。

2.2.3.2. 标准曲线的绘制

精确吸取芦丁标准溶液 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 mL, 分别置于到 25 mL 的容量瓶中, 各添加 0.7 mol/L 亚硝酸钠溶液 1.0 mL, 摇匀, 放置 6 min, 再加 0.5 mol/mL 硝酸铝溶液 1.0 mL, 摇匀, 放置 6 min, 再加 0.1 mol/L 氢氧化钠试液 10.0 mL, 加水稀释至刻度, 摇匀放置 15 min, 以 0 号为空白, 分别在 390 nm 处测其吸光度(A), 浓度(C)为横坐标, 吸光度(A)为纵坐标, 绘制芦丁标准曲线, 结果用最小二乘法作线性回归, 得回归方程: $A = 13.362C + 0.0099$ (mg/mL), $R^2 = 0.9996$, ($n = 6$)。

2.2.3.3. 样品中的黄酮含量的测定

取 3 份 5.0 mL 的样品溶液, 分别稀释 5 倍, 10 倍, 15 倍, 分别各稀释溶液中加入 0.7 mol/L 亚硝酸钠溶液 1.0 mL, 摇匀, 放置 6 min, 再加 0.5 mol/mL 硝酸铝溶液 1.0 mL, 摇匀, 放置 6 min, 再加 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 10.0 mL, 加水至刻度, 摇匀, 放置 15 min, 在分光光度计的 390 nm 波长处测定吸光度。测定结果表明, 当分别稀释 5 倍, 10 倍, 15 倍时所得的吸光值中, 只有稀释 10 倍时所测得的吸光度(0.108)与标准曲线的线性符合的很好, 所以以 5 mL 稀释 10 倍的样品溶液的吸光值 $A = 0.108$, 用回归方程 $A = 13.362C + 0.0099$ (mg/mL) 就计算出浓度, 得出的浓度 $C = 0.0073$ mg/mL, 经换算每 100 g 白玉米粉样品中总黄酮的含量为 0.365 mg。

2.2.3.4. 加样回收实验

为进一步检查测定方法的准确性, 进行加样回收实验。

1) 精确吸取 2.5 mL 浓度为 0.2 mg/mL 的芦丁标准溶液, 置于 25 mL 的容量瓶中, 按 1.2.3.2.的方法, 在分光光度计的 390 nm 波长处测定其吸光度, $A = 0.547$ 。

2) 分别吸取 5 mL, 浓度为 $C = 0.090$ mg/mL 样品溶液, 置于 25 mL 的容量瓶中, 按 2.2.3.2.的方法, 在分光光度计的 390 nm 波长处测定其吸光度, $A = 0.044$ 。

3) 分别吸取 5 mL, 浓度为 $C = 0.090$ mg/mL 的样品溶液和 2.5 mL, 浓度为 0.2 mg/mL 的芦丁标准溶液, 置于一个 25 mL 的容量瓶中, 按 2.2.3.2.的方法, 在分光光度计的 390 nm 波长处测定其吸光度, $A = 0.591$ 。

用回归方程 $A = 13.362C + 0.0099$ (mg/mL), 以吸光值分别计算芦丁标准液、样品溶液及(样品 + 芦丁)混合溶液的浓度, 按以下公式计算其回收率, 回收率 $= (C_{\text{样+芦丁}} - C_{\text{样}}) / C_{\text{芦丁}}$, 回收率为 101.7%。

2.2.4. 白玉米粉中维生素 A 含量的测定

2.2.4.1. 最大吸收波长的选择

吸取一定量的玉米粉样品溶液和 V_A 标准溶液用紫外分光光度法, 分别在 200 nm~700 nm 范围进行扫描, 结果两者在 445.5 nm 波长处均有最大吸收波长, 则 445.5 nm 选择为测试波长。

2.2.4.2. 标准曲线的绘制

精取 0.2 mg/mL 维生素 A 的标准液 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 mL, 分别置于 6 个 10 mL 的棕色容量瓶中, 加氯仿稀释到刻度。在 445.5 nm 下, 以氯仿为参比, 测定吸光度, 以浓度(C)为横坐标, 吸光度(A)为纵坐标, 绘制维生素 A 的标准曲线, 得回归方程, $A = 0.9821C + 0.0007$ (mg/mL)。 $R^2 = 0.9993$, ($n = 6$)。

2.2.4.3. 样品中维生素 A 含量的测定

精取 3 mL 样品溶液于 6 支试管中, 各加醋酸酐一滴, 用注射器迅速加入三氯化铋-氯仿液 5 mL, 于 445.5 nm 波长下, 氯仿为参比, 在 30 秒内读其最高吸光度($A = 0.057$, $n = 6$)。按回归方程 $A = 0.9821C + 0.0007$ (mg/mL)式计算得到样品中 V_A 的含量为 0.0573 mg/mL, 经换算每 100 g 白玉米粉样品中维生素 A 的含量为 0.2865 mg。

2.2.5. 白玉米粉中维生素 C 含量的测定

2.2.5.1. 最大吸收波长的选择

分别吸取 5.0 mL 玉米粉样品溶液和 V_C 标准溶液, 用紫外分光光度法, 分别在 200 nm~700 nm 范围进行扫描, 结果两者在 523.5 nm 波长处均有最大吸收波长, 则 523.5 nm 选择为测试波长。

2.2.5.2. 标准曲线的绘制

1) 于浓度为 0.2 mg/mL 的 200 mL V_C 标准液中加 4g 处理过的活性炭, 振摇 1 min 过滤。

2) 取上述滤液 10, 20, 30, 40, 50 mL 分别置于 5 个 100 mL 的容量瓶中, 用 1% 硫脲稀释至刻度, 得 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 维生素 C 系列溶液。

3) 于三个试管中加入上述同一浓度的标准液 4 mL(每一种浓度的标准液用三个试管)其中一个试管做空白, 其余两个试管中各加入 1.0 mL, 2%, 2,4-二硝基苯肼溶液, 将所有试管都放入 37.5 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中保温 3 h。

4) 保温后将空白管取出冷却至室温, 加入 1.0 mL, 2%, 2,4-二硝基苯肼溶液, 10 min 后与所有试管一起放入冰水中, 在冰水的冷却下, 向每管中加入 5 mL, 85% 硫酸, 加硫酸时要漫漫滴加边加边摇动。然后在室温下放半个小时。

5) 上述各管溶液用分光光度计在 523.5 nm 波长测吸光度, 以稀释液硫脲为参比液。浓度(C)为横坐标, 吸光度(A)为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果用最小二乘法作线性回归, 得回归方程: $A = 205.06C - 0.0193$ (mg/mL), $R^2 = 0.9993$, ($n = 4$)。

2.2.5.3. 样品中维生素 C 含量的测定

分别吸取 4 mL 以用活性炭氧化处理过的样品溶液, 置于三个试管中, 按标准曲线绘制的操作方法, 在 523.5 nm 波长下, 以硫脲为参比, 分别测定各试管溶液的吸光值($A = 0.012$, $n = 3$),

按回归方程 $A = 205.06C - 0.0193$ (mg/mL) 式计算得到样品中 V_C 的含量为 0.1526 $\mu\text{g/mL}$, 经换算每 100 g 白玉米粉样品中维生素 C 的含量为 0.763 μg 。

2.2.6. 白玉米粉中总生物碱含量的测定

2.2.6.1. 最大吸收波长的选择

分别吸取 1 mL 小檗碱标准液和样品溶液, 分别置于两个加入 5 mL CHCl_3 的分液漏斗中, 各加入 3 mL 溴甲酚绿缓冲液和 1 mL 0.2 mol/L NaOH 溶液,

振摇, 静置, 取澄清的 CHCl_3 溶液, 以 CHCl_3 为空白, 在 200 nm~700 nm 波长范围内进行扫描, 结果两者在 305 nm 波长处均有最大吸收波长, 故选定 305 nm 作为测定波长。

2.2.6.2. 标准曲线的绘制

精密吸取 0.2 mg/mL 小檗碱标准液 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL, 分别置于 6 个 10 mL 的容量瓶中, 加 CHCl_3 至刻度, 振摇, 移至分液漏斗中, 加入 1 mL 溴甲酚绿缓冲液和 0.2 mol/L NaOH, 摇匀, 静置, 取澄清的 CHCl_3 , 以 CHCl_3 为空白, 在 305 nm 波长处对系列溶液进行测定, 以浓度(C)为横坐标, 吸光度(A)为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果用最小二乘法作线性回归, 得回归方程: $A = 5C + 0.0003$ (mg/mL), $R^2 = 0.9995$, ($n = 6$)。

2.2.6.3. 样品中总生物碱含量的测定

25 mL 的 6 个容量瓶中, 各取 2 mL 的样品溶液, 其用 CHCl_3 稀释至刻度。按标准曲线绘制的操作方法, 以 CHCl_3 为空白, 在 305 nm 波长处测其吸光度($A = 0.074$, $n = 6$), 按回归方程: $A = 5C + 0.0003$ (mg/mL) 式得到样品中总生物碱的含量为 0.0347 mg/mL, 经换算每 100 g 白玉米粉样品中总生物碱的含量为 0.1735 mg。

2.2.6.4. 加样回收实验

为了进一步检查测定方法的准确性, 进行加样回收实验。

1) 精确吸取样品溶液 2 mL, 置于 10 mL 的容量瓶中, 按 2.2.6.2 的方法, 在 305 nm 波长处测定其吸光度, $A = 0.101$ 。

2) 精确吸取 0.2 mg/mL 小檗碱标准溶液 1 mL, 置于 10 mL 的容量瓶中, 按 2.2.6.2 的方法, 在 305 nm 波长处测定其吸光度, $A = 0.261$ 。

3) 精确吸取样品溶液 2 mL, 小檗碱标准溶液 1 mL, 置于一个 10 mL 的容量瓶中, 按 2.2.6.2 的方法, 在 305 nm 波长处测定其吸光度, $A = 0.375$ 。

用回归方程 $A = 5C + 0.0003$ (mg/mL), 以吸光值分别计算小檗碱标准液、样品溶液及(样品 + 小檗碱)混合溶液的浓度, 按以下公式计算其回收率, 回收率 = $(C_{\text{样+小檗碱}} - C_{\text{样}})/C_{\text{小檗碱}}$, 回收率为 105.18%。

2.2.7. 过氧化值(POV值)的测定

分别称取 1.00 g 经过处理的棉籽油和羊油脂, 置于 2 个 250 mL 锥形瓶中, 各依次加入 25 mL V (氯仿): V (冰乙酸) = 2:3 混合溶液和 1 mL 饱和 KI 溶液, 密塞, 摇均避光放置 30 min。然后加入 50 mL 去离子水, 以 10 g/L 的淀粉溶液做指示剂, 用 0.01 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至为终点, 记录消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mL 数(V), 按下式计算过氧化值(POV)。POV = $N \times V/G \times 1000$ (meg/kg)。

2.2.8. 白玉米粉乙醇提取物的制备

称取 50 g 的白玉米粉, 放入索氏提取器中, 加入 100 mL 石油醚, 在恒温水浴中回流 12 h, 脱色, 脱脂后, 将提取液换成体积比为 60%乙醇, 继续回流 15 h, 提取抗氧化成分, 浓缩, 得到淡黄色油状物, 真空抽干, 得淡黄色稠状物, 置于冰箱保存, 待用。

2.2.9. 白玉米粉乙醇提取物浓度对油脂抗氧化性的影响

准确称取白玉米粉乙醇提取物 5.0000 g 置于 500 mL 容量瓶中, 用体积比为 60%乙醇稀释至刻度, 此时浓度为 0.01 g/mL 或 1.0%。由此溶液配制成 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1.0%的乙醇提取物系列溶液。分别吸取各系列溶液 5 mL, 分别加入盛有 1 g 棉籽油的 6 个锥形瓶中(其中一个只加 5 mL, 体积比为 60%的乙醇作空白对照); 同样各系列溶液 5 mL, 分别加入盛有 1 g 羊油脂的 6 个锥形瓶中(其中一个只加 5 mL, 体积比为 60%的乙醇作空白对照), 剧烈搅拌混匀, 锥形瓶口用薄膜覆盖并打几个小孔, 将所有样品放入 $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 恒温干燥箱中保存, 定时搅拌, 通入空气。定时取各种平衡样。

2.2.10. 分析方法

分别采用灼烧法、费林氏法、碱滴定法、索氏抽提法, 参照文献[13,14]分别测定了白玉米粉中水分、灰分、糖类、膳食纤维、酸类、淀粉、脂肪等一般营养素的含量; 采用紫外分光光度法、参照文献[15-17]通过分别测定白玉米粉乙醇提取物、芦丁、 V_C 等清除羟自由基($\cdot\text{OH}$)的能力进一步证实其抗氧化能力; 采用原子吸收分光光度法, 参照文献[17]分别测定了白玉米粉中钠、钾、锌、钙、铁、铜、锰、镉、镁等 9 种微量元素的含量; 分别采用紫外分光光度法, 分别

采用紫外分光光度法, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-I}_2$ 滴定法, 参照文献[18-19]测定了总生物碱的含量; 参照文献[20]测定了白玉米粉乙醇提取物和 V_C 对油脂的过氧化(POV)值。

3. 结果与讨论

3.1. 白玉米粉中营养素成分的分析

由表 1 和表 2 可看出, 白玉米粉中淀粉含量最高, 总生物碱含量最低, 微量元素中 K 和 Mg 含量最高, Sr 含量最低。

3.2. 白玉米粉对油脂的抗氧化作用

按 1.2.7 方法测定并计算结果表明, 棉籽油和羊油脂的过氧化值(POV)分别为 126.90 meq/kg, RSD 为 0.03($n=6$)和 4.57 meq/kg, RSD 为 0.04 ($n=6$)。

按 1.2.7 方法测定并计算白玉米粉乙醇提取物对油脂的过氧化(POV)值, 以油脂的过氧化(POV)值为纵坐标, 以时间(d)为横坐标, 绘制乙醇提取物对棉籽油和羊油脂的抗氧化作用 POV-t 变化曲线, 见图 1 和图 2, 并以 POV 值的大小表示油脂的氧化速度, POV 值高, 说明油脂的自动氧化速度快; POV 值低, 说明油脂的自动氧化速度慢, 进而来衡量乙醇提取物的抗氧化活性。由图 1 和图 2 可见, 空白油脂和分别添加了乙醇提取物系列溶液的棉籽油和羊油脂, 随时间 POV 值逐渐增高, 但空白油脂的 POV 值的增高较明显, 添加了浓度为 1.0%的乙醇提取物溶液的棉籽油和羊油脂的 POV 值最高, 添加了浓度为 0.01%的乙醇提取物溶液的棉籽油和羊油脂 POV 值最低, 该白玉米粉乙醇提取物系列溶液对油脂的抗氧化效果由高到低为: 0.01% > 0.05% > 0.1% > 0.5% > 1.0%, 这说明棉籽油和羊油脂中被添加的天然抗氧化成分的浓度越低, 越能减慢油脂的自动氧化速度。在现实生活中也能看

Table 1. Nutriment content of white cornmeal
表 1. 白玉米粉中的一般营养素含量(每 100 g 白玉米粉)

成分	含量	成分	含量	成分	含量
水分/g	18.01	灰分/mg	3.5	总酸/mg	8.90
脂肪/g	16.0	膳食纤维/g	7.30	总黄酮/ μg	365.0
$\text{V}_A/\mu\text{g}$	286.50	$\text{V}_C/\mu\text{g}$	763.0	总生物碱/ μg	173.50
淀粉/g	30.82	总糖/g	4.48	还原糖/g	1.89
热量/J	203.14				

Table 2. Trace elements in the white cornmeal content
表 2. 各微量元素在白玉米粉中的含量

元素	K	Na	Mg	Fe	Ca	Mn	Zn	Cu	Sr
含量 $\mu\text{g/g}$	6980	255	10330	165	40	20	15	10	5
Mg(元素)/100 g (白玉米粉)	698	25.5	1033	16.5	4	2	1.5	1	0.5

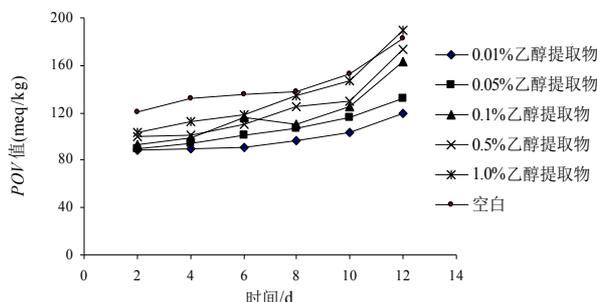


Figure 1. POV-t curve for cottonseed oil of ethanolic extracts
图 1. 玉米粉乙醇提取物对棉籽油的 POV 值(meq/kg)

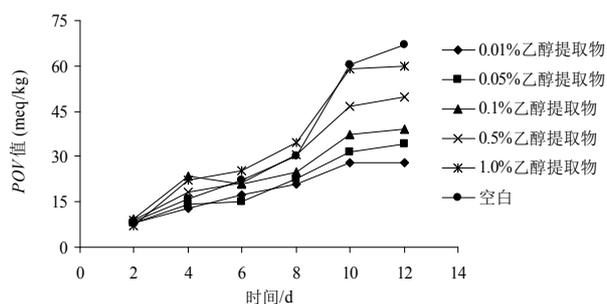


Figure 2. POV-t curve for suet of ethanolic extracts
图 2. 玉米粉乙醇提取物对羊油脂的 POV 值(meq/kg)

到, 室温下, 不加任何防腐剂的情况下, 经融化、过滤处理的羊油脂至少 1 年内不变质, 这是由于羊油脂(除羊肚子内的脂肪外)本身具有抗氧化性。故我们选取对油脂抗氧化效果较好的 0.01% 和 0.05% 乙醇提取物溶液与 0.02% V_C 标准溶液和 0.02% 芦丁标准溶液分别添加到棉籽油和羊油脂做抗氧化性能的比较实验。

3.3. 白玉米粉乙醇提取物、 V_C 和芦丁标准品对油脂抗氧化性能的比较

按 2.2.7 方法分别测定并计算添加了 0.02% V_C 标准溶液和 0.02% 芦丁标准溶液对油脂的过氧化(POV)值, 并其与对油脂抗氧化效果较好的 0.01% 和 0.05% 乙醇提取物溶液的抗氧化作用进行比较和分析, 分别绘制其对棉籽油和羊油脂的抗氧化作用 POV-t 变化曲线。见图 3 和图 4。

由图 3 可见, 空白棉籽油、分别添加了 0.01%、

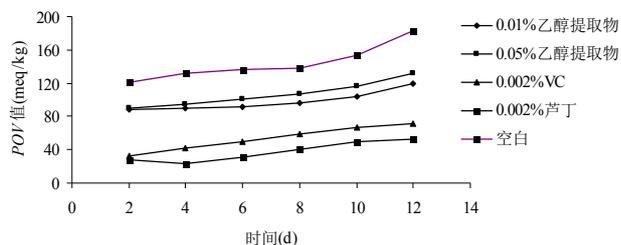


Figure 3. *POV-t* curve for seed oil of ethanolic extracts, VC and rutin

图 3. 玉米粉乙醇提取物、VC 和芦丁标准溶液对面子油 *POV-t* 变化曲线

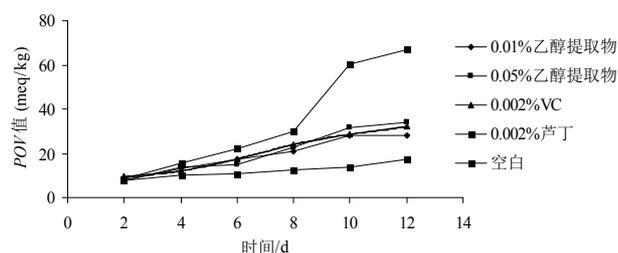


Figure 4. *POV-t* curve for sued of ethanolic extracts, Vc and rutin

图 4. 玉米粉乙醇提取物、VC 和芦丁标准溶液对羊油脂的 *POV-t* 变化曲线

0.05%乙醇提取物系列溶液、0.02% VC 标准品溶液和 0.02%芦丁标准品溶液的棉子油的抗氧化作用曲线变化可知, 其对棉子油的抗氧化效果由高到低为: 0.02% 芦丁 > 0.02% VC > 0.01%的乙醇提取物 > 0.05%乙醇提取物。由图 4 可见, 空白羊油脂、分别添加了 0.01%、0.05%乙醇提取物系列溶液、0.02%VC 标准品溶液和 0.02%芦丁标准品溶液的羊油脂的抗氧化作用曲线变化可知, 其对羊油脂的抗氧化效果由高到低为: 0.02% 芦丁 > 0.01%的乙醇提取物 > 0.02%VC > 0.05%乙醇提取物, 但 0.01%的乙醇提取物、0.02% VC 和 0.05%乙醇提取物对羊油脂的抗氧化作用相互接近。

3.4. 白玉米粉乙醇提取物、芦丁和 VC 清除羟基自由基能力的测定和比较

按 Smirnoff 方法, 用 FeSO₄ 和 H₂O₂ 混合产生羟自由基(\cdot OH), 即: $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow \cdot OH + H_2O + Fe^{3+}$, 在体系中加入水杨酸钠时, 其被(\cdot OH)氧化而捕捉羟自由基并产生有色物质, 该物质在 299 nm 处有最大吸收峰。所得产物的吸光值表示(\cdot OH)多少, 吸光值越小, 则(\cdot OH)越少, 清除效果越好。

分别吸取 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL 含量为 0.02%的乙醇提取液, 0.02% VC, 0.02%芦丁标准溶液, 置于离心管中, 加体积比为 60%的乙醇补足至 3

mL, 加入 0.5 mL 12 mmol/L 水杨酸钠, 0.5 mL 0.9 mmol/L FeSO₄, 最后加 1.0 mL 18 mmol/L H₂O₂, 在 37 °C 恒温水浴反应 1 h 后, 5000 r/min, 离心 15 min, 吸取上层清液, 置于 10 mL 的容量瓶中, 用体积比 60%的乙醇稀释至刻度, 在 299 nm 波长处分别测定乙醇提取物, 乙醇提取物本底, VC, 芦丁吸光值 A, 绘制其吸光度 - 体积变化曲线, 见图 5, 并按以下公式计算白玉米粉乙醇提取物、VC、芦丁(\cdot OH)的清除率, 待测溶液对自由基的清除率越高, 表明其氧化能力也越高。清除率 % = $\frac{A - (A_1 - A_2)}{A} \times 100\%$, A——未加待测溶液的空白体系的吸光值; A₁——加入待测溶液(提取液、VC 和芦丁)时体系的吸光值; A₂——待测溶液的本底吸光值。

由表 3 可见, 乙醇提取液、VC、芦丁标准品对羟自由基(\cdot OH)有一定的清除能力, 且在一定浓度范围内, 清除效果与样品浓度成正比, 其中芦丁的清除能

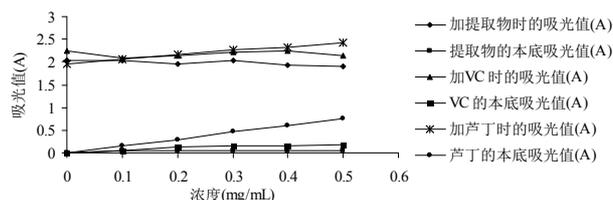


Figure 5. Curve elimination effect of the \cdot OH of ethanolic extracts, VC and rutin

图 5. 玉米粉乙醇提取物、VC 和芦丁清除羟基能力的变化曲线

Table 3. The determination and comparative scavenging the hydroxyl free radical(\cdot OH) effects of Sample
表 3. 样品清除羟自由基(\cdot OH)能力的测定和比较

待测溶液	体积(mL)	浓度 C mg/mL	清除率(%)
0.02% 乙醇提取物*	0.5	0.00001	3.87
	1.0	0.00002	6.13
	1.5	0.00003	2.79
	2.0	0.00004	8.33
	2.5	0.00005	8.57
0.02% 维生素 C 标准品溶液	0.5	0.00001	4.72
	1.0	0.00002	10.34
	1.5	0.00003	7.70
	2.0	0.00004	7.49
	2.5	0.00005	13.41
0.02% 芦丁标准品溶液	0.5	0.00001	1.33
	1.0	0.00002	4.76
	1.5	0.00003	7.68
	2.0	0.00004	12.60
	2.5	0.00005	13.53

*正确称取 2 mL, 含量为 0.01 g/mL 乙醇提取物, 置于 100 mL 容量瓶中, 用 60%乙醇稀释至刻度, 此时浓度为 0.0002 g/mL 或 0.02%。

力最好,其次是维生素 C 和白玉米粉乙醇提取物;在 V_C 、芦丁样品浓度为 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 时清除能力最强;随浓度的增加乙醇提取液的清除能力也增强,当样品浓度为 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 时清除能力最强。

4. 讨论

本文采用紫外分光光度法对白玉米粉中总黄酮、总生物碱、维生素 A、维生素 C、总糖和膳食纤维的含量分别进行了测定,每 100 g 白玉米粉中其含量分别为 $365 \mu\text{g}$, $173.50 \mu\text{g}$, $286.50 \mu\text{g}$, $763.0 \mu\text{g}$, 4.48 g 和 7.30 g 。采用原子吸收法对白玉米粉中钠、钾、锌、钙、铁、铜、锰、锶、镁等 9 种微量元素的含量进行了测定,发现白玉米粉中含有较丰富的镁、铁、锌、钙等必须微量元素。测定结果表明白玉米粉中宏量元素钾的含量最高,特别是必须微量元素镁的含量最高,必须微量元素中铁、钙、锰、锌的含量较高,铜和锶的含量较低。有文献报道,1A 族元素不仅对于健脑和维持人体酸碱平衡具有重要作用,而且它们参与体内某些激素和维生素的合成,从而防止和减轻各种疾病和衰老。实验数据及结果可知:白玉米粉中含有一定量的黄酮类、维生素 C 及锌、铜等的天然抗氧化剂,由于以上不同抗氧化性能的物质协同作用下,白玉米粉乙醇提取物系列中质量分数为 0.01% 的乙醇提取物缓慢棉籽油自动氧化速度的能力最佳。而质量分数为 0.01% 的乙醇提取物缓慢羊油脂自动氧化速度的能力最佳。白玉米粉乙醇提取物、黄酮标准品(芦丁)和维生素 C 标准品清除羟基自由基能力的比较可知:当黄酮标准品和维生素 C 标准品的浓度为 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 时清除羟基自由基的能力最强;随浓度的增加乙醇提取液的清除能力也增强,当乙醇提取物浓度为 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 时清除能力最强。可以从白玉米粉的化学成分进一步了解白玉米粉的药理作用。玉米在新疆各地普遍栽培,分布和应用相当广泛,玉米中的抗氧化成分则是良好的天然抗氧化剂的来源,开发提取作为天然的抗氧化剂是切实可行的。

从测定白玉米粉中化学成分所用的实验方法来看,在实验中掌握好测定方法的线性范围和测定条件,是实验是否成功的关键。

参考文献 (References)

- [1] 米吉提·胡达拜尔地,徐建国.新疆高等植物检索表[M].乌鲁木齐:新疆大学出版社,2000:454.
- [2] 易沙克江·马合穆德.中国医学百科全书——维吾尔医学[M].上海:上海科学技术出版社,2005:234.
- [3] 阿不力克木·努尔努尔买买提阿吉,穆塔力甫·艾力阿吉·艾米琪.维吾尔医学常用草药(维吾尔文)[M].乌鲁木齐:新疆人民出版社,2005:358.
- [4] 新疆维吾尔自治区卫生厅等编.新疆中草药(维吾尔文)[M].乌鲁木齐:新疆人民出版社,1973:231.
- [5] 刘学铭,陈智毅,唐道邦.甜玉米的营养功能成分、生物活性及保鲜加工研究进展[J].广东农业科学,2010,37(12):90-94.
- [6] 高云.黑甜玉米的营养成分分析及开发利用[J].食品科学,2000,21(12):59-61.
- [7] V. Dewanto, X. Wu and R. H. Liu. Processed sweet corn has higher antioxidant activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(17): 4959-4964.
- [8] 熊皓平,杨伟丽,张友胜等.天然植物抗氧化剂的研究进展[J].天然产物研究与开发,1990,13(5):75-79.
- [9] 余世望,肖小年,范青生.60种药食两用植物抗氧化作用研究[J].食品科学,1995,16(11):3-5.
- [10] 郑诗超,张锐利,汪学荣等.天然抗氧化剂在油脂中的应用研究[J].中国食品添加剂,2003,15(5):77-79,86.
- [11] 李雪莲,黄立新,许喜林.中草药对食用油脂的抗氧化作用[J].食品科学,2006,27(12):930-933.
- [12] N. Smirnoff, Q. J. Cumbes. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes. Phytochemistry, 1989, 28(4): 1057-1060.
- [13] 张丽亚等.食品分析方法[M].北京:北京市食品研究所分析室编,1982.
- [14] 范青生,龙雄.保健食品功效成分与标志性成分[M].北京:中国医药科技出版社,2007:411.
- [15] 汪海波,谢笔钧,刘大川.燕麦中抗氧化成分的初步研究[J].食品科学,2003,24(7):62-67.
- [16] 穆赫塔尔·伊米尔艾山,库尔班·吾斯曼.心草中总黄酮含量的测定[J].中草药,2001,32(10):900.
- [17] 穆赫塔尔·伊米尔艾山,库尔班·吾斯曼,吐尔洪·买买提等.维吾尔传统玫瑰果酱中总黄酮、总生物碱及营养素含量的测定[J].食品发酵工业,2008,34(3):153-156.
- [18] 王伟谭,晓梅.荷叶总生物碱含量测定方法的研究[J].中药材,2004,27(1):50-51.
- [19] 李惠芬等.五种不同产地天仙子总生物碱含量分析[J].中草药,1999,30(8):582.
- [20] 王奎兰,黎碧娜,叶凯贞等.银杏叶中有效成分的提取及其应用[J].日用化学工业,2004,34(3):170-172,186.
- [21] 杭州大学化学分析教研室.分析化学手册(第一分册)[M].化学化工出版社,1997.(文献[21]作为工具书采用).