



紫玉米花色苷抗氧化能力的稳定性

史海英, 吕晓玲

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘要: 研究了紫玉米花色苷在外界条件影响下,理化性质和抗氧化性质的变化情况。结果表明,紫玉米花色苷在不同 pH 和温度条件的影 响下,其理化性质很稳定,同时清除 $O_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的能力均未见显著变化,可见紫玉米花色苷的抗氧化性在体外表现得非常稳定。

关键词: 紫玉米花色苷; 抗氧化性; 稳定性

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510(2008)01-0025-04

Anti-oxidative Stability of the Purple Corn Anthocyanins

SHI Hai-ying, LÜ Xiao-ling

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: This study was conducted to the changes of the anti-oxidative and physical & chemical stabilities of purple corn anthocyanin (PCA) when the environment had changed simultaneously. The results show that different pHs and boiling water disposal have no significant influence on the physical and chemical stabilities of PCA. Meanwhile, the scavenging abilities on $O_2^{\cdot-}$ and H_2O_2 don't change remarkably. So the antioxidant activity of PCA is highly resistant to the pH and temperature factors tested.

Keywords: purple corn anthocyanins; antioxidant activity; stability

紫玉米 (Purple Corn; 学名 *Zea mays L.*) 原产南美山区,在原属印加帝国范围内的居民作为粮食食用。除作粮食外,尚有一种称为“chicha morada”的饮料,由紫玉米粒用水煮后加砂糖和苹果、柠檬等水果制成,是秘鲁当地一般家庭和聚会时必不可少的饮料^[1]。紫玉米被医学界和营养学家称之为“健康食品、功能食品、益寿食品”,它所包含的营养成分远远高于黄玉米。据检测,紫玉米的籽粒相对黄玉米籽粒具有更高的营养物质含量和更合理的营养成分构成^[2]。紫玉米花色苷 (Purple Corn Anthocyanins, PCA) 是从紫玉米的皮和芯中浸提出的一种天然红色素,它色泽鲜艳、无毒、无特殊气味,与其他同类色素相比性质较稳定。另有报道指出,紫玉米花色苷具有抗氧化性^[3]、抑制大肠癌^[4,5]、抗突变、减肥和抑制血糖升高^[6]等多种生理功能。花色苷是强力 $O_2^{\cdot-}$ 、 H_2O_2

清除剂及螯合剂,能抑制运动时氧化应激中活性氧的产生,可以降低血清蛋白和脂质体过氧化作用,并且对 DNA 和肝脏的氧化性损伤具有保护作用^[7]。为了研究紫玉米花色苷的抗氧化活性,本文采用鲁米诺化学发光法测定其清除 $O_2^{\cdot-}$ 和 H_2O_2 的能力,研究了在外界条件影响下,其理化性质和体外抗氧化性质的稳定性,为其在食品工业上的应用提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 材料

紫玉米花色苷产品,由天津天彩生物科技有限公司提供。

1.2 仪器

SP-2102UV 紫外可见分光光度计,Flu Ascent F

收稿日期: 2007-07-15; 修回日期: 2007-12-11

基金项目: 天津市科技攻关重点基金资助项目 (06YFGZNC06900)

作者简介: 史海英 (1982—), 女, 四川人, 硕士研究生。

荧光化学发光分析仪等。

1.3 实验方法

1.3.1 不同 pH 紫玉米花色苷的吸收光谱

取一定量的紫玉米花色苷,分别用 pH 为 3.0、5.0、6.0、7.0、8.0、10.0、12.0 的柠檬酸-磷酸缓冲液定容,在 400~700 nm 范围内扫描测定,以确定在不同 pH 条件下紫玉米花色苷溶液的特征吸收峰及相应的吸光度。

1.3.2 pH 对紫玉米花色苷稳定性的影响

(1) pH 对理化性质稳定性的影响

将 1.3.1 所配制的不同 pH 的溶液放置在冰箱中(约 4 ℃)冷藏,每隔 7 d 取样,测定其吸光度 A 值,计算色素残存率 R ,以此分析 pH 对紫玉米花色苷稳定性的影响。

$$R = (A/A_0) \times 100\%$$

式中的 A_0 为初始吸光度。

(2) pH 对抗氧化能力稳定性的影响

分别将紫玉米花色苷用 pH 为 1.0、3.0、10.0、12.0 的酸或碱处理 1 h 后,用鲁米诺化学发光法测定其清除超氧阴离子^[8]和清除过氧化氢的作用^[9],对其作 t 检验分析。

用化学发光法测定紫玉米花色苷对碱性邻苯三酚体系(非酶体系)产生的 $O_2^{\cdot-}$ 的清除作用。在反应池中加入 5 mmol/L 的鲁米诺溶液 800 μ L(用 pH=10.16, 0.1 mmol/L 的 Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ 缓冲液配制),加入不同浓度的供试液 100 μ L,混匀后,加入 6 mmol/L 的邻苯三酚溶液 100 μ L(用 10 mmol/L 的 HCl 配制),迅速置于发光仪测定室中,启动反应,测定 10 s 内发光强度 I_V ,用去离子水作空白对照,测其 I'_V ,发光抑制率即为其清除率。

采用 H_2O_2 -鲁米诺-碳酸缓冲液(pH 9.5)体系检测 H_2O_2 。向反应池中加入 50 μ L 供试液(或 50 μ L 蒸馏水作空白)和 50 μ L 1 mmol/L 鲁米诺溶液。然后依次加入 800 μ L pH 9.5 的碳酸缓冲液,0.15%的 H_2O_2 50 μ L,启动发光反应。连续测定反应强度 10 s,直至出现峰值,记录发光强度 I_V ,用去离子水作空白对照,测其 I'_V ,发光抑制率即为其清除率,按照以下公式进行计算。

$$\text{清除率} = (I'_V - I_V) / I_V \times 100\%$$

1.3.3 温度对紫玉米花色苷稳定性的影响

(1) 温度对理化性质的影响

将紫玉米花色苷用 pH 3 的柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲溶液定容,摇匀。分别放入 30 ℃、50 ℃、70 ℃、90 ℃ 恒水浴中加热,每隔 1 h 取样,测定吸光度,计

算色素残存率 R ,分析其热稳定性。

(2) 加热对抗氧化能力稳定性的影响

将 pH 3 的紫玉米花色苷溶液放入沸水浴中处理 20 min 后,用化学发光法测定其清除超氧阴离子和清除过氧化氢作用的变化。

2 结果与分析

2.1 不同 pH 紫玉米花色苷的光谱特性

紫玉米花色苷在不同 pH 缓冲液中的可见光区吸收光谱见图 1,随着 pH 增大,特征吸收峰向长波方向移动。溶液酸碱度对其影响显著,紫玉米花色苷在不同 pH 缓冲液中呈现不同的颜色,颜色由红到蓝,最后变成淡黄色。

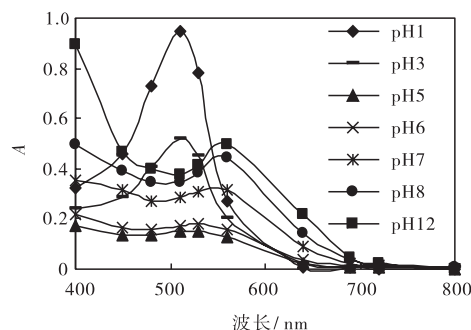


图 1 紫玉米花色苷在不同 pH 条件下的吸收光谱
Fig. 1 Spectrum chart for PCA at different pHs

2.2 pH 对紫玉米花色苷稳定性的影响

2.2.1 pH 对理化性质的影响

pH 对紫玉米花色苷理化性质的影响见图 2,在 pH=1 时,吸光度变化很小,放置 28 d 后,色素残存率仍高达 98% 以上,且性质稳定;说明此酸度对花色苷几乎没有破坏作用;pH 在 3~6 时,吸光度变化稍明显,放置 28 d 后,色素残存率仍在 80% 左右,但是溶液中产生少量絮状沉淀,稳定性下降。

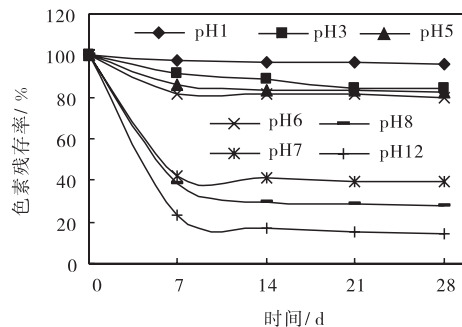


图 2 pH 对紫玉米色素残存率的影响
Fig. 2 Effect of pH on percent color retention of PCA

当 $\text{pH} \geq 7$ 后,经过一段时间的放置,最大吸收波长和颜色都发生很大的变化.由此验证紫玉米花色苷具有花色苷物质的通性,即在酸性条件下较稳定,而在碱性条件下很不稳定.

2.2.2 pH 对抗氧化能力稳定性的影响

(1) 紫玉米花色苷清除超氧阴离子作用的变化

紫玉米花色苷清除超氧阴离子作用的变化见图 3. 由 t 检验可知,图中样品处理组在经过不同 pH 酸碱 (HCl 或 NaOH) 处理 1 h 后,和未处理组与 Vc 组的抗氧化性相比,差异均无统计学意义 ($P > 0.05$),说明紫玉米花色苷清除 O_2^- 的能力与 Vc 的相近 ($P > 0.05$),而且经过酸碱处理后,抗氧化能力也未见显著性变化.由此说明紫玉米花色苷清除 O_2^- 的能力很稳定.

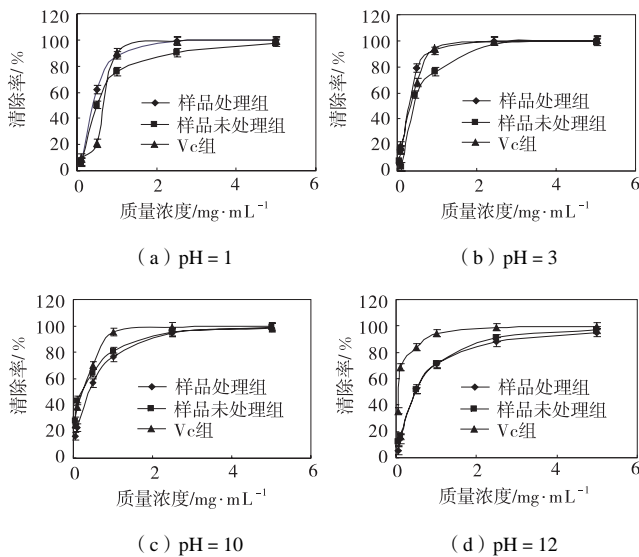


图 3 酸或碱处理后紫玉米花色苷清除超氧阴离子作用
Fig. 3 Scavenging ability of PCA on O_2^- after disposed by acid or alkali

(2) 紫玉米花色苷清除过氧化氢作用的变化

紫玉米花色苷清除过氧化氢作用见图 4. 由 t 检验得知,图中样品处理组在经过不同 pH 酸碱 (HCl 或 NaOH) 处理 1 h 后,与未处理组的清除能力相比,差异无统计学意义 ($P > 0.05$),可知用不同 pH 的酸或碱 (HCl 或 NaOH) 处理后,对紫玉米花色苷清除过氧化氢的能力影响不显著;未处理组与 Vc 组相比,差异有显著统计学意义 ($P < 0.01$).因此,紫玉米花色苷虽然清除过氧化氢的作用不及 Vc,但是酸碱稳定性较好,在用酸碱处理后,其清除过氧化氢的能力没有发生显著变化.

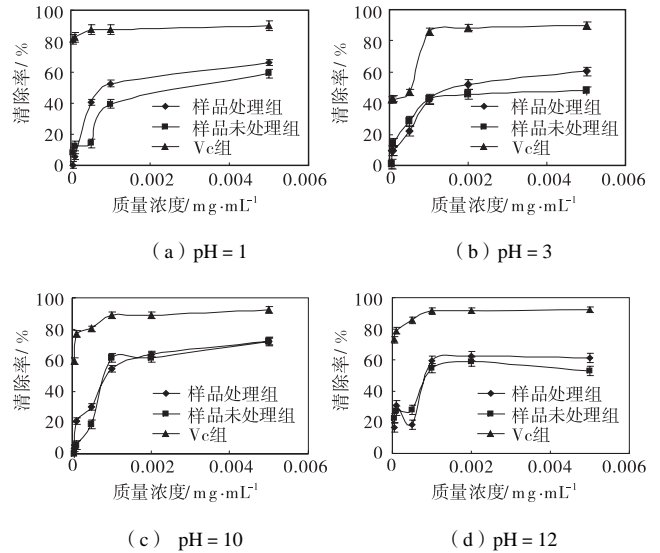


图 4 酸或碱处理后紫玉米花色苷清除过氧化氢作用
Fig. 4 Scavenging ability of PCA on H_2O_2 after disposed by acid or alkali

2.3 温度对紫玉米花色苷稳定性的影响

2.3.1 温度对理化性质的影响

考察不同温度下色素残存率随时间的变化,结果见图 5. 由图 5 可以看出,紫玉米花色苷具有很好的热稳定性.在 70°C 以下,长时间受热对吸光度没有显著影响;但是, 90°C 以上的长时间受热,色素残存率明显下降.因此,在保存和使用过程中,应尽量避免高温和长时间受热.

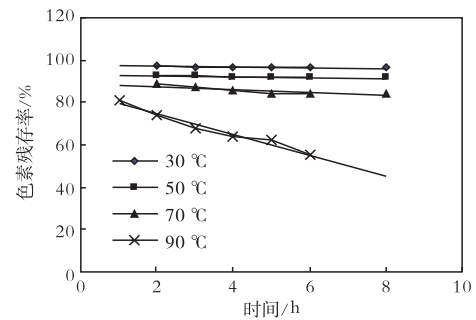


图 5 紫玉米花色苷的热稳定性
Fig. 5 Effect of heat on PCA

2.3.2 加热对抗氧化性的影响

(1) 紫玉米花色苷清除超氧阴离子作用的变化

紫玉米花色苷溶液经过沸水浴处理 20 min 后,紫玉米花色苷清除超氧阴离子作用的变化见图 6. 由 t 检验可知,样品处理组和未处理组与 Vc 的抗氧化性相比,差异均无统计学意义 ($P > 0.05$),说明紫玉米花色苷清除 O_2^- 的能力与 Vc 的能力相近.以上结果表明,紫玉米花色苷清除 O_2^- 的能力很稳定, 100°C 的沸水浴对其抗氧化性影响不显著.

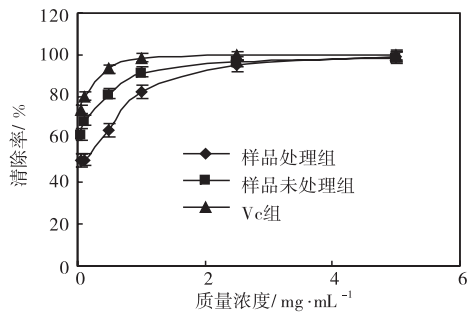


图6 沸水浴处理后紫玉米花色苷清除超氧阴离子作用
Fig. 6 Scavenging ability of PCA on $O_2\cdot^-$ after disposed by 100 °C boiling water

(2) 紫玉米花色苷清除过氧化氢作用的变化

紫玉米花色苷溶液经过沸水浴处理 20 min 后,紫玉米花色苷清除过氧化氢作用的变化见图 7. 由 t 检验可知,样品处理组与未处理组的抗氧化性相比,差异均无统计学意义 ($P > 0.05$). 但是与 Vc 组相差较大,差异有显著统计学意义 ($P < 0.01$),说明紫玉米花色苷清除过氧化氢的能力不及 Vc,但其抗氧化性在经过沸水浴后还是表现得稳定,说明外界环境的高温对其清除过氧化氢能力影响不显著.

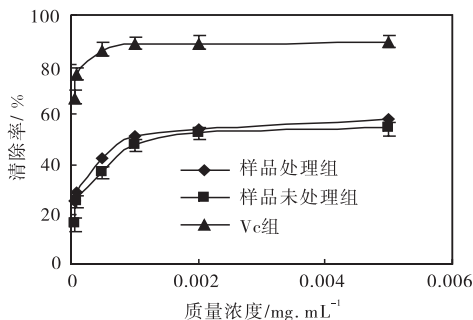


图7 沸水浴处理后紫玉米花色苷清除过氧化氢作用
Fig. 7 Scavenging ability of PCA on H_2O_2 after disposed by 100 °C boiling water

3 结论

紫玉米花色苷在 pH 和温度等理化性质方面是很稳定的,即具有一般花色苷物质的通性,在酸性条件下很稳定,而在碱性条件下很不稳定. 在体外抗氧化

性上,未处理组清除超氧阴离子的能力与 Vc 的能力相当,清除过氧化氢能力稍弱于 Vc. 紫玉米花色苷在用酸 $pH \leq 3$ 处理后,其抗氧化性基本没有变化,在 $pH = 1.0$ 时,其清除超氧阴离子与过氧化氢能力甚至有些增强. 在碱性条件下,其清除超氧阴离子能力有所减弱,但是清除过氧化氢能力没有显著变化. 在高温沸水中处理后,其清除过氧化氢和超氧阴离子能力都没有显著变化. 总体来说,其抗氧化性的变化都不显著. 可见, pH 和温度的改变可影响紫玉米花色苷的吸光度和特性吸收峰,但对其体外抗氧化性的影响不大,可以作为稳定的功能性食品添加剂或配料使用,具有广阔的应用前景.

参考文献:

- [1] 凌关庭. 可供开发食品添加剂: 紫玉米色素及生理功能 [J]. 粮食与油脂, 2002, 10: 46—49.
- [2] Hiromitsu Aoki, Noriko Kuze, Yoshiaki Kato. Anthocyanins isolated from purple corn (*Zea Mays L.*) [J]. Foods and Food Ingredients, 2002, 199: 41—45.
- [3] Suda I, Furuta S, Nishiba Y. Reduction of liver induced by carbon tetrachloride in rats administered purple-colored sweet potato juice [J]. Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi, 2000, 44: 228—233.
- [4] Hotamisligil G S. A dipose expression of tumor necrosis factor-alpha: direct role in obesity-linked insulinresistance [J]. Foods and Food Ingredients, 2001, 192: 75—80.
- [5] Hotamisligil G S. Characterization of anthocyanin-rich waste from purple corncobs (*Zea mays L.*) and its application to color milk [J]. Foods and Food Ingredients, 2002, 196: 52—55.
- [6] Hotamisligil G S. The chromatographic identification of anthocyanin pigments [J]. Foods and Food Ingredients, 2002, 199: 63—65.
- [7] 吕晓玲. 采用荧光化学发光分析紫甘薯花色苷产品的抗氧化作用 [J]. 食品与发酵工业, 2002, 23 (3): 15—16.
- [8] 胡博路, 杭 瑚. 核桃壳抗氧化和清除活性氧自由基的研究 [J]. 食品工业科技, 2002, 23 (3): 15—16.
- [9] 王 晓, 时新刚, 郑成超. 牡丹花提取物清除活性氧及对·OH 引发的 DNA 损伤的保护作用 [J]. 食品与发酵工业, 2004, 30 (7): 55—58.