

龙眼核的营养成分及其活性物质的 抗氧化性能研究

文良娟, 李英军, 毛慧君, 张元春
(广西大学轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 以3个品种的龙眼核为原料, 分析其基本营养成分及其乙醇提取物的抗氧化活性。结果表明: 在石硖、储良、大乌圆3个品种中, 石硖中的淀粉、还原糖、总糖和蛋白质含量比储良和大乌圆高; 三者的龙眼核乙醇提取物对DPPH·和·OH有较好的清除作用, 且石硖的清除能力略高于储良和大乌圆。但是三者的龙眼核的乙醇提取物对亚硝酸根的清除效果都不明显。

关键词: 龙眼核; 抗氧化活性; 总黄酮

Nutrients and Antioxidant Activity of Longan Seeds

WEN Liang-juan, LI Ying-jun, MAO Hui-jun, ZHANG Yuan-chun,
(Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Longan seeds were used as materials to analyze nutritional compositions and antioxidant activity. Results indicated that contents of starch, reducing sugar, total sugar and protein in Shixia longan seeds were higher than those in Dawuyuan and Chuliang longan seeds. Ethanol extract of each of the cultivars exhibited good antioxidant activity due to powerful scavenging capacity against DPPH and hydroxyl free radicals. Moreover, scavenging capacities of extract from Shixia longan seeds against DPPH and hydroxyl free radicals were higher than those of Dawuyuan and Chuliang. However, ethanol extract of each of the longan cultivars exhibited weak scavenging capacity against NO_2^- .

Key words: longan seeds; antioxidant activity; total flavonoids

中图分类号: R151.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2010)01-0243-04

龙眼(*Dimocarpus longan* Lour.)为无患子科果实, 是中国重要的亚热带水果, 已有2000多年栽培历史, 栽培面积和产量均居世界首位。龙眼药用价值很高, 《本草纲目》中记载: “食品以荔枝为贵, 而荔枝以龙眼为良”, 并指出龙眼肉有“开胃健脾, 补虚益智”^[1]的功能。龙眼核、龙眼壳、龙眼花和龙眼皮、根均可以作为配伍的中药。龙眼核即龙眼的种子, 又名桂圆核仁。其性味涩、平, 气微, 味淡而微苦。龙眼核重量占龙眼果实重量的17%, 由于没有进行综合利用, 每年废弃的龙眼核达几十万吨。

目前, 人们对龙眼核的研究主要是龙眼核色素稳定性, 龙眼多糖的提取, 龙眼核提取物中总黄酮提取及定性和抗氧化物质的分离^[2-5]等方面的研究, 对不同品种龙眼核提取物对自由基清除能力的比较尚未见报道。本实验以3个品种的龙眼核为原料, 通过研究其乙醇提取

液对DPPH·、·OH、 NO_2^- 清除能力来研究其抗氧化活性, 以备为龙眼核的进一步开发利用提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

石硖、大乌圆、储良3个龙眼品种均由广西省南宁市五里亭蔬菜批发市场购买。

1.2 试剂

芦丁 中国药品生物制品鉴定所; DPPH自由基 阿法埃莎天津化学有限公司; 1,10-菲啰啉 上海三爱思试剂有限公司; 其他试剂均为分析纯。

1.3 仪器与设备

UV-9100紫外可见分光光度计 北京瑞利分析仪器有限公司; RE-52AA型旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂;

收稿日期: 2009-02-20

作者简介: 文良娟(1958—), 女, 教授, 研究方向为食物资源的综合利用与开发、农产品深加工技术。

E-mail: wenljuan@gxu.edu.cn

精密电子天平(0.00001g) 上海第二分析仪器厂; 数显恒温水浴锅 HH-4 国华电器有限公司; DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏实验设备有限公司。

1.4 原料处理

将新鲜龙眼去皮去肉得龙眼核, 在电热鼓风干燥箱中(50℃)干燥后, 用电动植物粉碎机粉碎, 在干燥器中避光保存。

1.5 基本成分的分析^[6]

蛋白含量测定: GB/T5009.5—2003; 还原糖含量测定: GB/T5009.7—2003 直接滴定法; 总糖含量的测定: 先将样品经盐酸水解成还原糖, 然后参考还原糖测定的国家标准, 即 GB/T5009.7—2003 直接滴定法; 淀粉含量测定: GB/T5009.9—2003 酸水解法; 水分含量测定: GB/T5009.3—85 干燥法。

1.6 龙眼核中抗氧化物质的研究

1.6.1 龙眼核提取物的制备

精确称取龙眼核粉末 20g, 按 1:10 比例加入 70% 的乙醇, 于 60℃ 水浴回流提取 2h, 过滤, 滤渣重复上述操作再提取一次, 合并两次滤液, 用旋转蒸发器将提取液浓缩到 8~10mL, 用 70% 的乙醇定容到 100mL 容量瓶中, 得样品待测液。

1.6.2 龙眼核提取物中总黄酮的测定^[7-8]

标准曲线的绘制: 精密吸取 0.10mg/mL 芦丁标准液 0.00、0.05、1.00、1.50、2.00、3.00、4.00mL 于 10mL 容量瓶中, 分别加入 5% 亚硝酸钠溶液 0.30mL, 充分摇匀, 静置 6min, 再加入 10% 硝酸铝溶液 0.30mL, 摇匀, 静置 6min, 再加入 4% 氢氧化钠溶液 4mL, 最后用 60% 乙醇定容到 10mL, 摇匀, 静置 12min, 以零管为空白, 于 510nm 波长处测吸光度, 以芦丁的质量浓度(mg/mL)为横坐标, 以吸光度为纵坐标绘制标准曲线。所得回归方程: $y=11.513x+0.0028$, $R^2=0.9999$ 。

样品中黄酮含量的测定, 吸取一定量的样品待测液稀释 10 倍, 再准确吸取 0.50mL, 置于 10mL 容量瓶, 按标准曲线的制备方法测定吸光度。根据回归方程, 计算样品中总黄酮的含量。

1.6.3 抗氧化活性研究

1.6.3.1 龙眼核提取物对 DPPH· 的清除^[9-10]

将 3 个品种的龙眼核提取液用 70% 乙醇分别配成 0.01、0.05、0.10、0.25、0.50、1.0、1.5mg/mL 的系列质量浓度, 各取 2mL 分别加入 2mL 无水乙醇, 在 517nm 波长处测定其吸光度(A_i); 另取上述系列浓度的提取液各 2mL, 分别加入 2×10^{-4} mol/mL DPPH· 溶液 2mL, 混合均匀, 30min 后在同样条件下测定其吸光度(A_i); 并在同样条件下测定 2×10^{-4} mol/mL DPPH· 溶液的吸光

度(A_0)。用同样浓度系列的 VC 溶液作阳性对照。根据公式(1)计算龙眼核提取液对 DPPH· 的抑制率。

$$\text{DPPH 自由基抑制率}/\% = (1 - \frac{A_i - A_j}{A_0}) \times 100 \quad (1)$$

1.6.3.2 龙眼核提取物对 ·OH 的清除^[11]

分别取 0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、3.5、4.5mg/mL 的龙眼核提取液 1mL 于不同试管中, 定容到 8mL, 于 37℃ 下保温 1h, 在 510nm 波长处测吸光度(A_a)。另取 7 支试管分别加入 pH7.4 的磷酸盐缓冲液 2mL, 1.5mmol/L 的邻二氮菲溶液 1mL, 充分混匀, 再加入 1.5mmol/L FeSO_4 溶液 1mL, 立即混匀; 吸取上述系列浓度的龙眼核提取液各 1mL, 分别加入到不同的试管中, 混匀, 再加入 0.02% 的 H_2O_2 1mL, 最后补充体积至 8mL, 于 37℃ 保温 1h, 在 510nm 波长处测吸光度(A_b)。另测定损伤管和未损伤管中的吸光度, 损伤管中的吸光度(A_1)依上述实验方法, 不加入提取液测得, 未损伤管中的吸光度(A_0)依上述实验方法, 不加入 H_2O_2 和提取液测得; 同时配制 0.2、0.5、1.0、2.0、3.0、3.5、4.5mg/mL VC 溶液, 测定对 ·OH 清除率, 做阳性对照。按公式(2)计算对 ·OH 的清除率。

$$\cdot\text{OH清除率}/\% = \frac{A_2 - A_1}{A_0 - A_1} \times 100 \quad (2)$$

式中: A_0 为未损伤管的吸光度; A_1 为损伤管的吸光度; $A_2 = A_b - A_a$ 。

1.6.3.3 龙眼核提取物对 NaNO_2 的清除

NaNO_2 标准曲线^[12]的绘制: 精确吸取 5 $\mu\text{g/mL}$ 亚硝酸钠标准液 0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00、1.50、2.00mL, 分别置于 25mL 的具塞刻度试管中。各加入 1mL 0.4% 的对氨基苯磺酸溶液, 混匀, 静置 5min 后加入 0.5mL 0.2% 的盐酸萘乙二胺溶液, 加水至刻度, 混匀, 静置 15min 后, 与 538nm 波长处测定吸光度。以亚硝酸钠含量(μg)为横坐标, 以吸光度为纵坐标绘制标准曲线。所得回归方程为 $y=0.0684x+0.0082$, $R^2=0.999$ 。

样液对 NaNO_2 清除率^[13]: 取一定量不同浓度的龙眼核提取液于 25mL 比色管中, 加入 5 $\mu\text{g/mL}$ 的 NaNO_2 标准溶液 2mL, 在 37℃ 恒温水浴中反应 30min。取出后立即加入 1mL 0.4% 的对氨基苯磺酸溶液, 混匀, 静置 5min 后加入 0.5mL 0.2% 的盐酸萘乙二胺溶液, 加水至 25mL 刻度, 混匀, 静置 15min, 以零管为空白, 于 538nm 波长处测定吸光度。通过 NaNO_2 标准曲线得到相应的 NaNO_2 含量, 计算清除率。

$$\text{NO}_2\text{清除率}/\% = \frac{\text{加入标准NaNO}_2\text{的质量浓度} - \text{NaNO}_2\text{残留质量浓度}}{\text{加入标准NaNO}_2\text{的质量浓度}} \times 100 \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 龙眼核的成分分析

对3个品种的龙眼核进行成分分析,测定水分、蛋白质、淀粉、总糖、还原糖、总黄酮的含量,见表1。

表1 龙眼核中的主要成分含量

Table 1 Analysis of basic nutritional compositions of longan seeds

品种	蛋白质/ (g/100g)	还原糖/ (g/100g)	总糖/ (g/100g)	水分/ (g/100g)	淀粉/ (g/100g)	总黄酮/ (g/100g)
石硖	7.40 ± 0.13	13.1 ± 0.3	20.71 ± 0.01	2.76 ± 0.11	42.1 ± 0.1	262.96 ± 2.51
大乌圆	6.95 ± 0.15	11.5 ± 0.4	19.60 ± 0.05	2.64 ± 0.13	38.5 ± 0.3	227.13 ± 2.34
储良	6.72 ± 0.10	10.2 ± 0.1	12.62 ± 0.03	2.39 ± 0.09	41.0 ± 0.2	182.61 ± 2.16

由表1可知,在3个品种的龙眼核中淀粉含量占干重的38.5%~42.1%,总糖含量为12.62%~20.71%,还原糖的含量为10.2%~13.1%,蛋白质含量为6.72%~7.40%,水分含量为2.39%~2.76%。龙眼核是一种淀粉含量很高的资源。3个品种龙眼核中总黄酮含量存在一定差异,其中石硖总黄酮含量最高(262.96 ± 2.51) mg/100g,大乌圆次之,储良中总黄酮含量最低。

2.2 龙眼核乙醇提取物对DPPH·的清除作用

DPPH·是一种十分稳定的自由基。它的稳定性主要来自共振稳定作用及三个苯环的空间障碍,使其氮原子上的不成对电子不能发挥其应有的电子配对而使吸收逐渐消失,其褪色程度与其接受的电子数呈定量关系。

测定了不同浓度的3个品种的龙眼核提取液对DPPH·清除作用,同时用VC溶液作阳性对照,结果见图1。

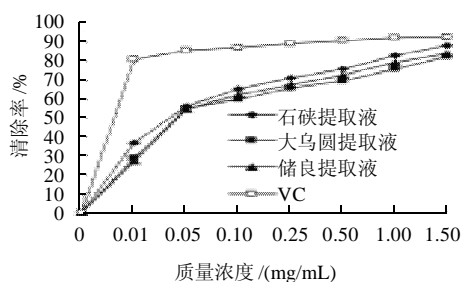


图1 龙眼核提取液和VC对DPPH·的清除作用

Fig.1 Dose dependence of scavenging capacity of longan seed extract and vitamin C against DPPH free radicals

由图1可知,当质量浓度从0增加到0.01mg/mL时VC对DPPH·的清除率迅速上升到81.25%,在浓度0.01~1.50mg/mL范围内,对DPPH·清除能力的增加则趋于

平缓。3种龙眼核的提取物质量浓度从0到0.05mg/mL,对DPPH·清除率迅速上升到55%以上。当质量浓度继续增加时,清除率增加缓慢,在质量浓度为1.5mg/mL时,石硖、大乌圆、储良对DPPH·清除率分别达到88.69%、82.62%、84.60%,与VC溶液清除率接近。3个品种的龙眼核提取物对DPPH·的清除能力比较接近,石硖的清除效果略好于大乌圆和储良。

2.3 龙眼核乙醇提取物对·OH的清除作用

测定了3个品种不同质量浓度的龙眼核提取液对·OH的清除作用,同时以VC溶液做了阳性对照,结果见图2。

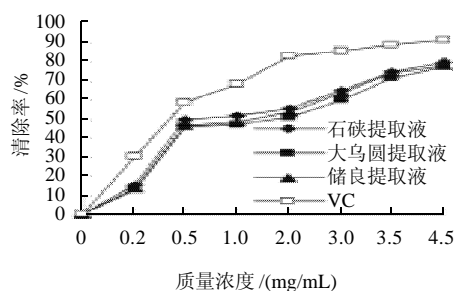


图2 龙眼核提取液和VC对·OH的清除作用

Fig.2 Dose dependence of scavenging capacity of longan seed extract and vitamin C against hydroxyl free radicals

由图2可知,3个品种的龙眼核提取液对·OH均有较好的清除作用,且随着提取液质量浓度的增加清除率上升。石硖、储良、大乌圆提取液质量浓度从0~2mg/mL时,石硖、大乌圆、储良对·OH的清除率迅速上升到49.82%、45.6%、46.21%。提取液质量浓度继续增加时,清除率上升缓慢。当质量浓度为4.5mg/mL时,石硖、大乌圆、储良对·OH清除率分别达到80.14%、77.21%、78.34%。3个品种的龙眼核提取液清除·OH的能力相当,且随质量浓度的增加对·OH的清除能力的变化趋势一致,而与VC的变化趋势不完全相同。

2.4 龙眼核乙醇提取物对NaNO₂的清除作用

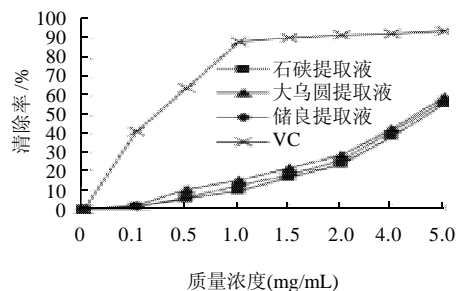


图3 3种不同品种的提取液和VC对NaNO₂的清除作用

Fig.3 Dose dependence of scavenging capacity of longan seed extract and vitamin C against NO₂⁻

测定了不同浓度的龙眼核提取液对 NaNO_2 的清除作用, 同时做 VC 的阳性对照, 结果见图 3。

由图 3 可以看出, 3 种龙眼核的乙醇提取物对亚硝酸根虽然有一定的清除作用, 但清除效果并不明显; 而 VC 对亚硝酸根则有良好的清除效果。随着质量浓度的增加龙眼核提取液对亚硝酸根的清除作用的变化趋势与 VC 的变化趋势完全不同。在质量浓度从 0~1.0mg/mL 时, VC 对亚硝酸根的清除能力迅速增加到 90.42%, 当质量浓度高于 1.0mg/mL 时, 清除能力趋于平缓; 3 个品种龙眼核的提取物质量浓度在 0~2.0mg/mL 时对亚硝酸根清除率增加缓慢, 而当提取物质量浓度在 2.0~5.0mg/mL 时对亚硝酸根清除率增加较快。大乌圆、石硌、储良提取液质量浓度为 5mg/mL 时对 NO_2^- 的清除率分别为 59.64%、56.00%、57.54%, 但均低于相同质量浓度下 VC 的清除能力。

2.5 3 个品种提取物在同等质量浓度条件下对不同自由基的清除率^[14]比较

龙眼核提取液在不同质量浓度条件下对 DPPH· 体系, ·OH 体系和 NO_2^- 的清除作用有所不同。在一定的质量浓度范围内, 提取物质量浓度越高, 其清除率越高, 抗氧化性越强。龙眼核提取液对清除 3 种自由基的 IC_{50} (即半清除率质量浓度, 指自由基清除率在 50% 时样质量浓度) 值见表 2。

表 2 龙眼核提取液对 3 种自由基的 IC_{50}

Table 2 IC_{50} of longan seed extract against three kinds of free radicals

品种	清除 DPPH· 的 $\text{IC}_{50}/(\text{mg/mL})$	清除 ·OH 的 $\text{IC}_{50}/(\text{mg/mL})$	清除 NO_2^- 的 $\text{IC}_{50}/(\text{mg/mL})$
石硌	0.03	0.62	5.36
大乌圆	0.06	1.33	4.68
储良	0.05	1.08	4.97

由表 2 可知, 石硌、大乌圆、储良提取液对 3 种体系的清除作用的顺序是: $\text{DPPH} \cdot > \cdot\text{OH} > \text{NO}_2^-$ 。同浓度的条件下, 龙眼核的提取液清除亚硝酸根比 DPPH· 和 ·OH 效果差。可能由于提取液的 pH 值接近中性^[15], 所以提取液清除 NO_2^- 效果相对较差。

3 结 论

3.1 对 3 个品种的龙眼核基本成分的分析, 得出石硌龙眼核中, 蛋白质含量为 7.40g/100g(干样), 淀粉含量为 42.1g/100g(干样), 还原糖含量为 13.1g/100g(干样), 总糖含量为 20.71g/100 g(干样), 比储良和大乌圆相应的含量都高。龙眼核的淀粉含量在 38.5%~42.1% 左右, 是一种良好的淀粉资源。3 个品种的龙眼核总黄酮含量存在差异, 石硌中的总黄酮含量为 262.96mg/100g 高于储良和大乌圆。

3.2 龙眼核乙醇提取物对 DPPH· 体系、·OH 体系均具有一定的清除作用, 并呈现一定的量效关系。但对 NO_2^- 清除能力不强, 可能由于提取液的 pH 值接近中性所致。

参考文献:

- [1] 韩冬梅, 苏美霞, 吴振先, 等. 龙眼贮藏保鲜及加工新技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [2] 朱纯, 王海燕, 陈青. 龙眼核棕色素的提取及稳定性研究[J]. 山地农业生物学报, 2003, 22(1): 45-48.
- [3] 黄儒强, 刘学铭, 曾庆孝, 等. 酶法提取龙眼核多糖的初步研究[J]. 中国食品学报, 2003, 39-41.
- [4] 黎海妮, 刘海花, 唐玉莲, 等. 超声波乙醇浸提法提取龙眼核总黄酮方法的探讨[J]. 右江民族医学院学报, 2006, 28(2): 168-169.
- [5] 黄儒强, 刘学铭. 大孔吸附树脂分离龙眼核中抗氧化活性物质方法的研究[J]. 湖北农业科学, 2007, 46(1): 141-144.
- [6] 肖更生, 黄儒强, 曾庆孝, 等. 龙眼核的营养成分[J]. 食品科技, 2004 (1): 93-94.
- [7] 文良娟, 刘苇芬. 苦瓜黄酮的提取条件及其抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 183-187.
- [8] JIA Z S, TANG M C, WU J M. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals[J]. Food Chem, 1999, 64: 555-559.
- [9] 王萍, 葛丽花. 阿魏酸低聚糖的体外抗氧化性质的研究[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(3): 8-11.
- [10] KUMARAN A, UMARAN A, KARUNAKARAN R J. Antioxidant and free radical scavenging activity of an aqueous extract of *Coleus aromaticus* [J]. Food Chemistry, 2006, 97(1): 183-186.
- [11] 丁玲强, 胡丽杰, 王金芳. 野生沙米提取物清除羟基自由基的研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(2): 47-50.
- [12] GB/T5009.33—2003 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S].
- [13] 刘世民. 洋葱对亚硝酸盐清除作用的研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(2): 81-82.
- [14] 张燕平, 戴志远, 陈肖毅. 紫苏提取物体外清除自由基能力的研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(10): 69-70.
- [15] 石飞云, 徐颖, 李启蒙. 大蒜清除亚硝酸盐作用的研究[J]. 食品科技, 2008(2): 182-184.