

黑豆不同部分馏油的体外抗氧化性比较

李霄, 薛成虎, 高立国, 马向荣, 弓莹, 王彩琴, 张弯 (榆林学院化学与化工学院, 陕西榆林 719000)

摘要 [目的]通过体外抗氧化体系比较黑豆不同部分馏油抗氧化性活性。[方法]通过正交试验优化索氏提取黑豆馏油的最佳工艺, 提取黑豆不同部分馏油; 研究黑豆不同部分馏油对羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、DPPH 自由基(DPPH \cdot)的清除能力。[结果]在样品浓度为 1.0 mg/mL 时, 黑豆不同部分馏油对 $\cdot\text{OH}$ 的清除率分别为全豆馏油 83.9%、豆黄(黑豆去皮部分)馏油 64.8%、豆皮馏油 17.3%, 对 DPPH \cdot 的清除率分别为全豆馏油 41.3%、豆黄馏油 33.2%、豆皮馏油 77.9%。[结论]黑豆不同部分馏油均具有较好的抗氧化性, 是良好的天然抗氧化剂。黑豆不同部分馏油对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力从大到小依次为全豆馏油、豆黄馏油、豆皮馏油, 对 DPPH \cdot 的清除能力从大到小依次为豆皮馏油、全豆馏油、豆黄馏油。

关键词 黑豆; 黑豆馏油; 抗氧化性; 比较

中图分类号 S529 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2017)20-0121-02

Comparison of Anti-oxidation of Distillation Oil of Different Parts of Black Beans

LI Xiao, XUE Cheng-hu, GAO Li-guo et al (School of Chemistry and Chemical Engineering, Yulin University, Yulin, Shaanxi 719000)

Abstract [Objective] This research aimed to study the antioxidant activity of distillation oil of different parts of black beans in different antioxidant systems separately. [Method] The optimum process of the extraction of black beans distillate oil was optimized by orthogonal test, the distillation oil from different parts of black beans were extracted. The scavenging ability of hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) and DPPH free radical (DPPH \cdot) in distillation oil of different parts of black beans were studied. [Result] When the concentration of the sample was 1.0 mg/mL, the removal rate of different parts of the black beans distillation oil to $\cdot\text{OH}$ was 83.9% of the whole bean distillate oil, 64.8% of beans without peel and 17.3% of bean peel, the removal ability of DPPH \cdot was 41.3% of the whole bean distillate oil, 33.2% of beans without peel and 77.9% of bean peel. [Conclusion] Distillation oil of different parts of the black beans has strong antioxidant capacity and it is a good natural antioxidant. The black beans different parts of distillation oil on the $\cdot\text{OH}$ scavenging ability: whole bean > bean without peel > bean peel; DPPH \cdot scavenging ability: bean peel > whole bean > bean without peel.

Key words Black beans; Black beans distillation oil; Antioxidant activity; Comparison

黑豆, 豆科植物大豆 [*Glycine max* (L.) Merr] 的干燥种子, 又名乌豆, 经干馏而得的黑色粘稠液体就是黑豆馏油^[1], 在陕西和山西民间常用来治疗顽固性皮肤病, 如银屑病、神经性皮炎、婴儿湿疹、玫瑰糠疹等临床常见、多发的皮肤病。据报道, 以黑豆馏油为主要成分的复方制剂, 具有消炎^[2]、收敛、止痒、再生角质的功能, 对神经性皮炎、亚急性、慢性皮炎及慢性湿疹等皮肤病有显著疗效^[3-4]。与西药相比, 黑豆馏油疗效好、刺激性小、治疗皮肤病范围广、疗效高、周期短、价廉、易于制作, 但其缺点是黑豆馏油传统制备浓黑焦臭, 涂抹不方便, 易污染衣物, 且清洗困难, 气味浓重, 影响患者的正常工作与学习, 给患者造成很大的身心压力。因此研究黑豆馏油中的有效成分或改进制作方法来改良馏油性状, 使其便于使用是非常必要的。

我国黑豆资源丰富, 其营养价值和药用价值都极高^[5-7], 但目前黑豆深加工研究较少, 主要集中于黑豆酿造酱油^[8-9]、黑豆色素^[10-11]分析等, 综合利用程度低, 对于黑豆的药用价值开发不足^[12-13]。黑豆馏油是纯天然的药物, 具有疗效高、无毒副作用的优势, 然而使用过程的弊端明显, 不便于大面积使用, 因此研究黑豆不同部分的活性, 对黑豆馏油的加工工艺改进以及黑豆馏油有效成分的分离都有重要的意义。笔者对黑豆不同部分的黑豆馏油在不同的抗氧化体系中的抗氧化性进行比较, 可以作为分析黑豆馏油有效成

分的来源以及如何改良黑豆馏油不良性状的重要依据, 为黑豆的深加工提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试材。黑豆取自陕北榆林市横山县主产区, 成熟期采摘。自然晾干, 手工分离豆皮和豆黄, 65℃烘干至恒重, 粉碎呈一定的颗粒度, 密封保存。

1.1.2 试剂。正丁醇, 天津市瑞金特化学有限公司; 无水乙醇, 天津市致远化学试剂有限公司; 七水合硫酸亚铁, 天津市恒心化学试剂制造有限公司; 双氧水(30%), 天津市致远化学试剂有限公司; 水杨酸, 天津市津北精细化工有限公司; 盐酸, 四川西陇化工有限公司; 二苯基苦味肼基(DPPH), 北京中生瑞泰科技有限公司。

1.1.3 仪器与设备。DHG-9013A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; WK-200B 小型高速粉碎机, 潍坊市北方制药化学有限公司; BS224S 型电子天平, 赛多利斯科学仪器有限公司; MH-250 型电子调温电热套, 北京科伟永兴仪器有限公司; SHB-III 循环水式多用真空泵, 郑州汇成科工贸有限公司; RE-2000A 旋转蒸发器, 巩义市予华仪器有限公司; 722S 可见分光光度计, 上海菁华科技仪器有限公司; DZF-6050 型真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; HH-1 型数显恒温水浴锅, 金坛市丹阳门石英玻璃厂。

1.2 方法

1.2.1 黑豆馏油的提取工艺流程。黑豆不同部分原料→粉碎→过标准筛→称重→加入正丁醇→索氏提取→离心分离→上清液→浓缩→定容→测总馏油含量。

基金项目 榆林市科技局项目(2014cxy-01); 2017年榆林学院化学与化工学院教改项目(HGY2017-1, HGY2017-2)。

作者简介 李霄(1983—), 女, 陕西靖边人, 讲师, 硕士, 从事食品化学和有机合成方面的研究。

收稿日期 2017-05-22

参考文献[14],通过单因素试验,研究不同溶剂、提取时间、料液比、粉碎度对黑豆馏油提取率的影响,在单因素试验的基础上,设计正交试验,优化黑豆馏油的最佳提取工艺:正丁醇作提取剂,提取135 min,料液比为1:25(g:mL),粉碎度为40目,分别称取黑豆皮、黑豆黄和完整黑豆的粉末3.250 g,用滤纸包起来,进行索氏提取,浓缩溶剂后,得不同部分的黑豆馏油,备用。

1.2.2 黑豆不同部分馏油样品的配制。分别称取全豆馏油、豆皮馏油和豆黄馏油各0.020、0.040、0.060、0.080、1.000 g,用无水乙醇定容于100 mL的容量瓶中,分别配制成0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL的黑豆不同部分的馏油样品,摇匀待用。

1.2.3 黑豆不同部分馏油对羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的清除能力。以郭雪峰等^[15]的方法为参考,并做了相应的改进。取6支25 mL比色管,分别加入1.00 mL 9 mmol/L水杨酸的无水乙醇溶液(空白对照为等量的蒸馏水)和1.00 mL 0.9 mmol/L缓冲溶液七水合硫酸亚铁溶液,摇匀,再加入1.00 mL不同浓度样品溶液(空白对照),最后加入1.00 mL 1% H_2O_2 溶液(空白对照为等量的蒸馏水),充分摇匀。在37 °C恒温水浴中反应30 min,以蒸馏水为参比,在波长510 nm处测量各浓度溶液的吸光度。按下式计算其清除率:

$$\text{清除率} = \left[\frac{A_b - A_c}{A_a - A_c} \right] \times 100\%$$

式中, A_a 为不加 H_2O_2 、加样品时的吸光度; A_b 为加 H_2O_2 、加样品时的吸光度; A_c 为加 H_2O_2 、不加样品时的吸光度。

1.2.4 黑豆不同部分馏油对DPPH \cdot 的清除能力测定。参考吴夏花等^[16]的方法,并做了相应的改进。取5支25 mL比色管,分别加入2.00 mL不同浓度的样品溶液(不加样品溶液时以等量溶剂无水乙醇代替),再在避光的环境下加入2.00 mL 6.0×10^{-5} mol/L的DPPH无水乙醇溶液,充分混合摇匀,30 min后用无水乙醇作参比,置于波长为517 nm处测定吸光度。按下式计算其清除率:

$$\text{清除率} = \frac{A_a - A_b}{A_a} \times 100\%$$

其中, A_a 为不加样品、加DPPH无水乙醇的吸光度; A_b 为加样品、加DPPH无水乙醇的吸光度。

2 结果与分析

2.1 不同部分黑豆馏油对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力比较从图1可以看出,黑豆不同部分馏油均具有清除 $\cdot\text{OH}$ 的能力,并且自由基的清除能力与样品浓度呈现明显的正相关关系,自由基清除率随样品浓度的升高而增大。当馏油浓度为1.0 mg/mL时,全豆馏油的清除率达83.9%,豆黄馏油达64.8%,豆皮馏油仅为17.3%,可见,豆皮馏油对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力不及全豆、豆黄馏油,全豆馏油比豆黄馏油清除率略好。所以,在样品溶液浓度相等的条件下,全豆馏油对 $\cdot\text{OH}$ 的清除率最好。

2.2 不同部分黑豆馏油对DPPH \cdot 的清除能力比较从图2可以看出,黑豆不同部分馏油均具有清除DPPH \cdot 的能力,并且DPPH \cdot 的清除能力与样品浓度呈现明显的正相关关

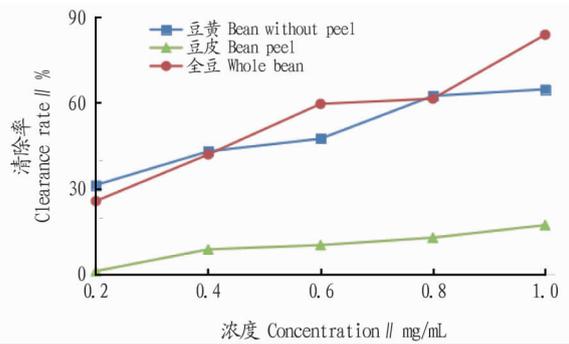


图1 黑豆不同部分馏油对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力

Fig. 1 Scavenging ability of different parts of the black beans distillation oil to $\cdot\text{OH}$

系,自由基清除率随样品浓度的升高而增大。当馏油浓度为1.0 mg/mL时,全豆馏油的清除率达41.3%,豆黄馏油达33.2%,豆皮馏油达77.9%,可见,豆皮馏油对DPPH \cdot 的清除能力明显强于全豆、豆黄馏油,全豆馏油比豆黄馏油略强。所以,在样品溶液浓度相等的条件下,豆皮馏油对DPPH \cdot 的清除率最好。

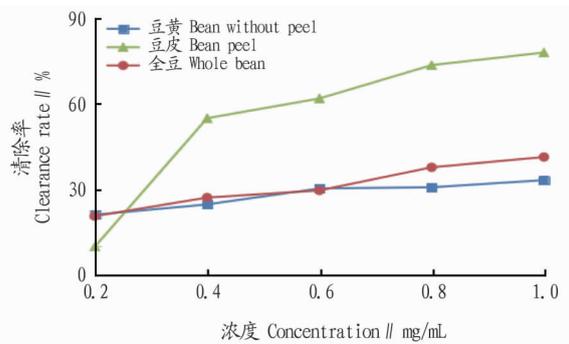


图2 黑豆不同部分馏油对DPPH \cdot 的清除能力

Fig. 2 Scavenging ability of different parts of the black beans distillation oil to DPPH \cdot

3 结论

该试验研究黑豆不同部分制备的馏油,并分别比较其对 $\cdot\text{OH}$ 、DPPH \cdot 的清除效果,结果表明,黑豆不同部分馏油均具有一定的清除DPPH \cdot 和 $\cdot\text{OH}$ 的能力,表现出较好的抗氧化活性,其浓度与抗氧化活性呈正相关,但对于不同的自由基黑豆不同部分的馏油表现出不同程度的清除效果。在样品液浓度相同的情况下,黑豆不同部分馏油对 $\cdot\text{OH}$ 的清除能力从大到小依次为全豆馏油、豆黄馏油、豆皮馏油;对DPPH \cdot 的清除能力从大到小依次为豆皮馏油、全豆馏油、豆黄馏油。

参考文献

- [1] 彭懿,贾天柱. 几种馏油剂的研究进展[J]. 中成药,2007,29(5):734-736.
- [2] 王凯,向翠英,张琼. 黑豆馏油凝胶抗炎作用及抗炎特点研究[J]. 云南中医中药杂志,2009,30(12):56,58.
- [3] 冷明,钱林书. 黑豆馏油治疗银屑病35例疗效观察[J]. 皮肤病与性病,1990(3):36.
- [4] 严晓峰. 5%黑豆馏油治疗30例婴儿湿疹疗效观察[J]. 中国民族民间医药,2012,21(19):73.

(下转第145页)

这得益于内蒙古从 1978 年启动“三北”防护林工程;1997 年开始实施天然林保护工程;2000 年启动了京津风沙源工程和 2003 年实施的退耕还林、还草工程等。人工林面积不断增加,致使呼伦贝尔市森林面积逐年增加,森林生态环境效益得到显著提高。

(3) 自第Ⅲ期到第Ⅶ期呼伦贝尔市天然林碳储量呈下降趋势,由 2 277.91 TgC 减少到 637.47 TgC。人工林碳储量呈增加趋势,由 58.01 TgC 增长到 404.54 TgC。不同林型碳储量与面积变化趋势呈正相关关系。呼伦贝尔市森林中,幼龄林面积、碳储量所占比例最大,因此森林的年龄结构为年轻。随着时间的推移,成熟林所占比例不断增加,林龄结构也会发生变化,森林碳储量、碳密度会相应增加。因此,呼伦贝尔市的森林将是一个潜在的巨大碳库。

(4) 由不同龄级和各林型的碳密度变化可以看出,碳密度呈上升趋势,表明呼伦贝尔市森林年龄结构较合理,森林质量比较稳定。但仍要加强对现有森林人工林、天然林的抚育和管理,不断提升呼伦贝尔市森林质量,发挥森林植被生态系统的碳汇。

(5) 基于呼伦贝尔市不同时期天然林、人工林的面积、蓄积量、生物量、碳储量、碳密度的动态变化分析,虽然森林碳储量总量较小,但是比内蒙古自治区的其他地区有着更大的潜在固碳潜力。这主要是由人工林碳库的增加所致。人工林碳库的增加速度很快,但是人工造林的成效要低于天然林的成效,因此当地林业管理部门应该加强天然林的维护和管理力度,遵循因地制宜的原则发展人工林的占地面积,加强现有人工林的栽培和维护。

参考文献

- [1] 丁扬. 苏北杨树人工林生物量与碳贮量的研究[D]. 南京:南京林业大学,2008.
- [2] 王邵军,阮宏华. 全球变化背景下森林生态系统碳循环及其管理[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2011,35(2):113-116.
- [3] 方精云,刘国华,徐高龄. 中国陆地生态系统的碳库[J]. 植物生态学报,2002(19):251-277.
- [4] 顾凯平,张坤,张丽霞. 森林碳汇计量方法的研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版),2008,32(5):105-109.
- [5] 陈志良,夏念和,吴志峰,等. 潭江流域森林碳蓄积与能源燃烧碳排放[J]. 应用生态学报,2006,17(10):1807-1810.
- [6] 杜红. 基于 CASA 模型的呼伦贝尔地区 NPP 估算研究[D]. 石家庄:河北师范大学,2010.
- [7] 宋卫士,杨淑香,桂桂华. 内蒙古呼伦贝尔市生态类型及分布特征[J]. 畜牧与饲料科学,2013,34(12):47-48.
- [8] 毛欣欣,王广利,朝克巴特儿. 呼伦贝尔草原生态环境现状分析[J]. 呼伦贝尔学院学报,2010,18(5):1-5.
- [9] 樊东亮. 呼伦贝尔资源开发研究[D]. 北京:中央民族大学,2009.
- [10] 曹化荣. 谈呼伦贝尔市的退耕还林工作[J]. 防护林科技,2009(1):54-55.
- [11] 刘东霞. 呼伦贝尔草原生态环境脆弱性分析及生态承载力评价:以陈巴尔虎旗为例[D]. 北京:北京林业大学,2007.
- [12] 内蒙古自治区林业局. 内蒙古自治区森林资源统计年报[R]. 1984.
- [13] 内蒙古自治区林业局. 内蒙古自治区森林资源统计年报[R]. 1995.
- [14] 内蒙古自治区林业局. 内蒙古自治区森林资源统计年报[R]. 2008.
- [15] 方精云,位梦华. 北极陆地生态系统的碳循环与全球温暖化[J]. 环境科学学报,1998,18(2):113-121.
- [16] 冯宗炜,陈楚莹,张家武,等. 湖南会同地区马尾松林生物量的测定[J]. 林业科学,1982,18(2):127-134.
- [17] 方精云,陈安平. 中国森林植被碳库的动态变化及其意义[J]. 植物学报,2001,43(9):967-973.
- [18] 方精云. 中国森林生产力及其对全球气候变化的响应[J]. 植物生态学报,2000,24(5):513-517.
- [19] 方精云,柯金虎,唐志尧,等. 生物生产力的“4P”概念、估算及其相互关系[J]. 植物生态学报,2001,25(4):414-419.
- [20] 昭日格,岳永杰,姚云峰,等. 内蒙古自治区森林碳储量及其动态变化[J]. 干旱区资源与环境,2011,25(9):80-84.

(上接第 122 页)

- [5] 常汝镇. 中国黑豆资源及其营养和药用价值[J]. 中国食物与营养,1998(5):38-39.
- [6] 张纬,王淑珍,王京花,等. 黑豆果油降血脂作用的实验研究[J]. 哈尔滨医科大学学报,1994,28(5):362-365.
- [7] 钟耀广. 黑豆的营养特性与生理活性物质[J]. 北方园艺,2000(3):59.
- [8] 郑凤荣,付成康. 黑豆蚕豆复合酱油的配方及工艺研究[J]. 食品研究与开发,2015,36(16):107-110.
- [9] 明哲. 黑豆酱油的研制[J]. 安徽农业科学,2008,36(36):16136-16137.
- [10] 龙盛京,马文力,衣冠荣. 黑豆色素及多糖对全血化学发光和活性氧的抑制作用[J]. 食品科学,1999(9):9-12.
- [11] 郭祯祥,赵艳丽,韩小贤,等. 黑豆色素的提取工艺优化及成分的分析

测定[J]. 农业机械,2012(9):70-73.

- [12] 赵璇,金素娟,牛宁,等. 黑豆的利用价值与开发前景[J]. 河北农业科学,2015,19(1):99-101.
- [13] 王敏,李丹,李荣和,等. 黑豆营养价值及功能特性应用的研究与进展[J]. 长春大学学报,2008,18(2):104-107.
- [14] 李霄,朱衍治,李万宁,等. 黑豆馏油提取工艺优化及其含量的比较[J]. 广州化工,2016,44(19):64-66.
- [15] 郭雪峰,岳永德,孟志芬,等. 用清除羟自由基法评价竹叶提取物抗氧化能力[J]. 光谱学与光谱分析,2010,30(2):508-511.
- [16] 吴夏花,陈树俊,冯斌,等. 低温冷榨黑豆油特征营养分析及抗氧化性研究[J]. 农产品加工(创新版),2011:64-69,73.

科技论文写作规范——引言

扼要地概述研究工作的目的、范围、相关领域的前人工作和知识空白、理论基础和分析、研究设想、研究方法和实验设计、预期结果和意义等。一般文字不宜太长,不需做详尽的文献综述。在最后引出文章的目的及试验设计等。“引言”两字省略。