

# 月见草油— $\beta$ —环糊精包络物的稳定性研究

欧阳玉祝, 李志平, 麻成金, 李 辉, 刘贤刚  
(吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000)

**摘 要:** 用 $\beta$ -环糊精对月见草油进行包络, 对包络物作了红外光谱、紫外光谱和差热分析。考察了包络物对重金属离子种类和浓度以及不同温度作用的稳定性。结果表明: 随温度的升高和金属离子浓度的增大, 油和包络物的吸光度都增加。在 $120^{\circ}\text{C}$ 温度下反应2.5h, 月见草油的 $\Delta A/A_0$ 值增加1.69倍, 包络物的 $\Delta A/A_0$ 值增加1.2倍。 $0.08\text{mol/L Pb}^{2+}$ 作用下反应8h, 油的 $\Delta A/A_0$ 值增加2.29倍, 包络物的 $\Delta A/A_0$ 值增加0.49倍, 由此说明包络物对温度和金属离子作用的稳定性大大提高。

**关键词:** 月见草油; 月见草油— $\beta$ —环糊精包络物; 稳定性

## Study on the Stability of $\beta$ -Cyclodextrin Inclusion Complex of Oneothera Biennis Oil

OUYANG Yu-zhu, LI Zhi-ping, MA Cheng-jin, LI Hui, LIU Xian-gang  
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China)

**Abstract:** The structure of the inclusion complex of Oneothera Biennis oil by  $\beta$ -cyclodextrin was characterized with IR, UV-Vis and differential thermal analysis technique. The influence of the type, concentration of the heavy metal cation and the temperature on the stability of  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex was investigated. The results showed that the absorbance of Oneothera Biennis oil and its inclusion complex by  $\beta$ -cyclodextrin increased with the concentration of metal cation and the temperature. When the reaction was carried out for 2.5h at  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta A/A_0$  for the two substrates increased to 1.69 and 1.2 times of the original values, respectively. When reacted for 8h at  $0.08\text{mol/L Pb}^{2+}$ ,  $\Delta A/A_0$  for the two substrates became 2.29 and 0.49 times of the original values, respectively, indicating a greatly increased stability of the inclusion complex to the variation of the metal cation concentration and the temperature relative to the Oneothera Biennis oil.

**Key words:** Oneothera Biennis oil;  $\beta$ -Cyclodextrin inclusion complex stability

中图分类号 TS225.19

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2005)09-0039-04

月见草油是从柳叶菜科植物月见草的成熟种子中提取的植物油, 不饱和脂肪酸含量在90%以上,  $\gamma$ -亚麻酸含量约为9.2%~12%<sup>[1]</sup>。在营养学领域, 月见草油及 $\gamma$ -亚麻酸被誉为“21世纪功能性食品的主角”, 作为食品添加剂和营养补充剂, 可以改善人体脂质代谢, 增强机体免疫力。在减肥、降脂降糖和抗衰老以及预防和治疗疾病, 维持人体细胞正常功能等方面有广泛的保健和药用价值<sup>[2~4]</sup>。由于 $\gamma$ -亚麻酸的高度不饱和性, 使月见草油在加工、贮存和应用过程中极易发生氧化而限制了它在各领域的应用, 寻找一种增加产品稳定性的方法成了研究的热点。

$\beta$ -环糊精(简称 $\beta$ -CD)是由D-葡萄糖分子以1,4苷键连接而成的环状低聚糖, 具有“内疏水, 外亲水”

的“超微囊”筒式结构, 可以选择性的包络外来客体分子形成稳定的超分子化合物<sup>[5~8]</sup>。这种包络物对光, 热, 氧, 酸碱和重金属离子等因素的稳定性大大提高。本文用 $\beta$ -环糊精对月见草油进行包络, 考察了包络物对温度和重金属离子的稳定性。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

#### 1.1.1 仪器

美国 Lambda-6 型紫外—可见分光光度计; 美国 Impact-400 型傅立叶变换红外光谱仪; PCR-1A 型差热分析仪; SHB-III 型循环式多用真空泵; DF-101B 型磁力搅拌器。

收稿日期: 2005-06-12

基金项目: 湖南省自然科学基金资助课题(03JJY6006)

作者简介: 欧阳玉祝(1956-), 教授, 硕士, 主要从事精细化工的教学与研究工作。

### 1.1.2 材料

月见草油是由吉首大学化学化工学院种植基地的月见草种子,经 $\text{CO}_2$ 超临界萃取分离而得。油经分析含脂肪酸98.62%,其中不饱和脂肪酸84.85%, $\gamma$ -亚麻酸12.85%。 $\beta$ -环糊精是国产分析纯试剂,使用前用水重结晶干燥至恒重备用。正丁醇,DMF均为国产分析纯试剂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 包络物的制备

称取16.716g经重结晶的 $\beta$ -环糊精,按每克环糊精加水27ml加入去离子水,加热溶解,冷却后,加2.7ml月见草油,在磁力搅拌器上搅拌3h,于冰箱中放置48h,抽滤,干燥,称重得产品13.124g,收率为78.5%。

#### 1.2.2 包络物的稳定性实验

分别在100ml锥形瓶中取一定量的月见草油包络产物和月见草油,用25ml 50%正丁醇的DMF混合溶剂溶解,磁力搅拌,加热,加实验量的重金属离子溶液。间隔一定时间取样用紫外-可见分光光度计于271nm处测取吸光度,计算 $\Delta A/A_0$ 值。

#### 1.3 分析方法

用红外光谱,紫外光谱和差热分析等对 $\beta$ -环糊精、月见草油及其包络物进行定性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 包络物的表征

#### 2.1.1 红外光谱和紫外光谱

将 $\beta$ -环糊精,包络产物和月见草油分别进行红外光谱和紫外光谱分析,结果如表1所示。

表1 月见草油及其包络产物的红外光谱和紫外光谱  
Table 1 IR, UV-Vis spectrum of *Oenothera biennis* oil and its inclusion complex by  $\beta$ -cyclodextrin

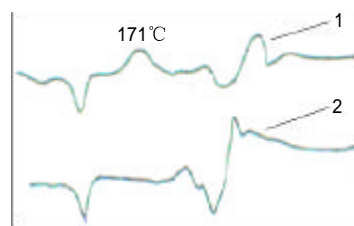
分析项目	红外光谱( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr压片)							紫外光谱(nm)
月见草油	2925	2861	2338	1744	1673	1390	1093	271
包络产物	2925	2847	2338	1750	1652	1157	1022	271
$\beta$ -环糊精	2925	2334	1645	1164	1029			无吸收

表1数据中,2925、1164、1029 $\text{cm}^{-1}$ 是 $\beta$ -环糊精的特征峰,月见草油- $\beta$ -环糊精包络物的红外光谱在2847、1750 $\text{cm}^{-1}$ 出现了月见草油的特征峰。 $\beta$ -环糊精无紫外吸收,包络产物在271nm处出现紫外吸收峰,说明月见草油已经被 $\beta$ -环糊精包络。

#### 2.1.2 差热分析

将 $\beta$ -环糊精、包络产物分别在空气中做差热分析,加热速度2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,走纸速度20 $\text{cm}/\text{h}$ ,结果如图1所示。

差热分析图表明:包络物和 $\beta$ -环糊精的DTA图出



曲线1 月见草油- $\beta$ -环糊精包络物 曲线2  $\beta$ -环糊精

图1 月见草油及其 $\beta$ -环糊精包络物的DTA图

Fig.1 DTA spectrum of *Oenothera Biennis* oil and  $\beta$ -CD inclusion complex

现了明显的差异,包络物在171 $^{\circ}\text{C}$ 处出现放热峰,说明月见草油已经被包络到 $\beta$ -环糊精的空腔中。

### 2.2 包络物的稳定性研究

#### 2.2.1 温度对包络物稳定性的影响

月见草油含大量不饱和脂肪酸,受热时会发生氧化、异构化和Diels-Alder等反应使吸光度发生改变。因此,吸光度的变化直接反映被测对象的稳定性大小。为了消除被测物浓度的影响,以 $\Delta A/A_0$ 为探针,考察稳定性大小。 $\Delta A/A_0$ 值大,吸光度变化大,则被测物稳定性小。分别取一定量的月见草油包络产物和月见草油,按实验方法进行实验,考察油和包络物对温度的稳定性,计算 $\Delta A/A_0$ 值( $\Delta A = A_i - A_0$ ,  $A_i$ 为反应时间为*i*时的吸光度, $A_0$ 为反应时间为0时的吸光度),结果如图2a~d所示。实验结果表明:随着温度的不断升高,月见草油和包络物的 $\Delta A/A_0$ 值不断增大,当温度超过100 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\Delta A/A_0$ 值增加的幅度显著增大,在120 $^{\circ}\text{C}$ 加热2.5h,油的 $\Delta A/A_0$ 值增加了1.69倍,包络物的 $\Delta A/A_0$ 值增加1.2倍。从增加速度上看,包络物的 $\Delta A/A_0$ 值变化速度比月见草油要小得多,说明月见草油经 $\beta$ -环糊精包络后,对温度的稳定性大大提高。这是由于不饱和脂肪酸的疏水基进入 $\beta$ -环糊精的空腔内,使不饱和脂肪酸的碳碳双键被屏蔽,反应活性下降,稳定性增大。

#### 2.2.2 重金属离子对包络物稳定性的影响

##### 2.2.2.1 $\text{Pb}^{2+}$ 对包络物稳定性的影响

重金属离子对不饱和脂肪酸的氧化起催化作用,不同浓度的重金属离子对脂肪酸的催化氧化能力将不同。分别在100ml锥形瓶中取一定量的月见草油和包络产物,用25ml 50%正丁醇的DMF溶解,加入4ml不同浓度的 $\text{Pb}^{2+}$ 溶液,磁力搅拌,加热40 $^{\circ}\text{C}$ ,反应一定时间,取样用紫外-可见分光光度计于271nm处测吸光度,计算 $\Delta A/A_0$ 值,考察油和包络物对不同 $\text{Pb}^{2+}$ 浓度的稳定性。结果如图3a~d所示。实验结果表明:在相同浓度 $\text{Pb}^{2+}$ 作用下,月见草油和包络物的 $\Delta A/A_0$ 值都增大,随着 $\text{Pb}^{2+}$ 浓度增大, $\Delta A/A_0$ 值变化加剧。但包络物的

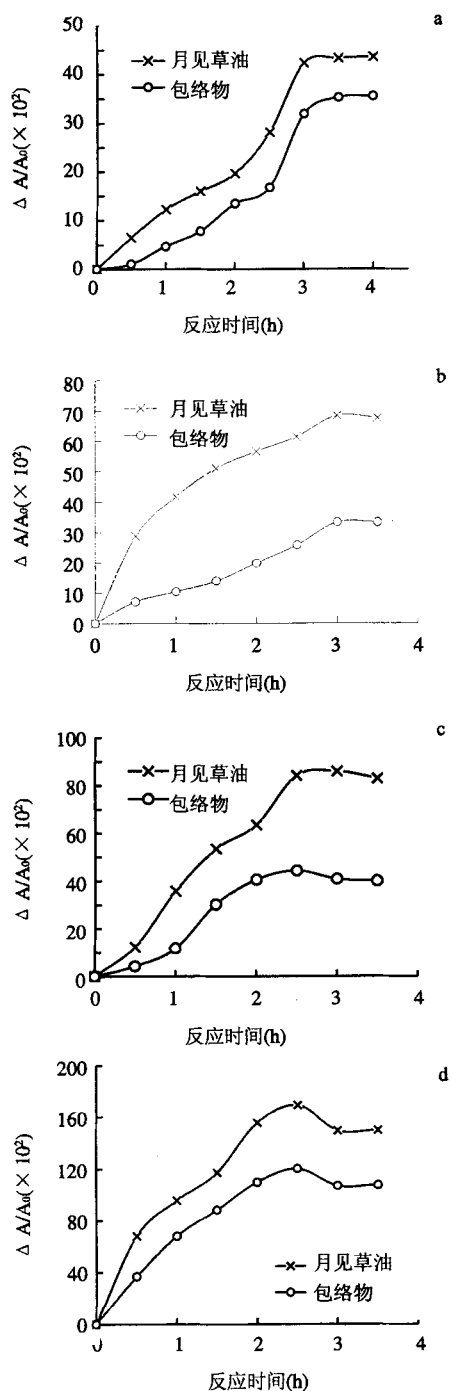


图2 60℃(a), 80℃(b), 100℃(c), 120℃(d)时月见草油及其包络物的  $\Delta A/A_0$  值变化

Fig.2  $\Delta A/A_0$  values change in 60℃(a), 80℃(b), 100℃(c) and 120℃(d) of Oneothena Biennis oil and its inclusion complex by  $\beta$ -CD

$\Delta A/A_0$  值随时间和  $Pb^{2+}$  浓度变化的增加值比月见草油要小得多。0.08mol/L  $Pb^{2+}$  作用下反应 8h, 油的  $\Delta A/A_0$  值增加 2.29 倍, 而包络物的  $\Delta A/A_0$  值只增加 0.49 倍, 说明月见草油经包络后对  $Pb^{2+}$  离子的催化氧化稳定性大大增强。这是因为包络物中不饱和脂肪酸的碳碳双键在环

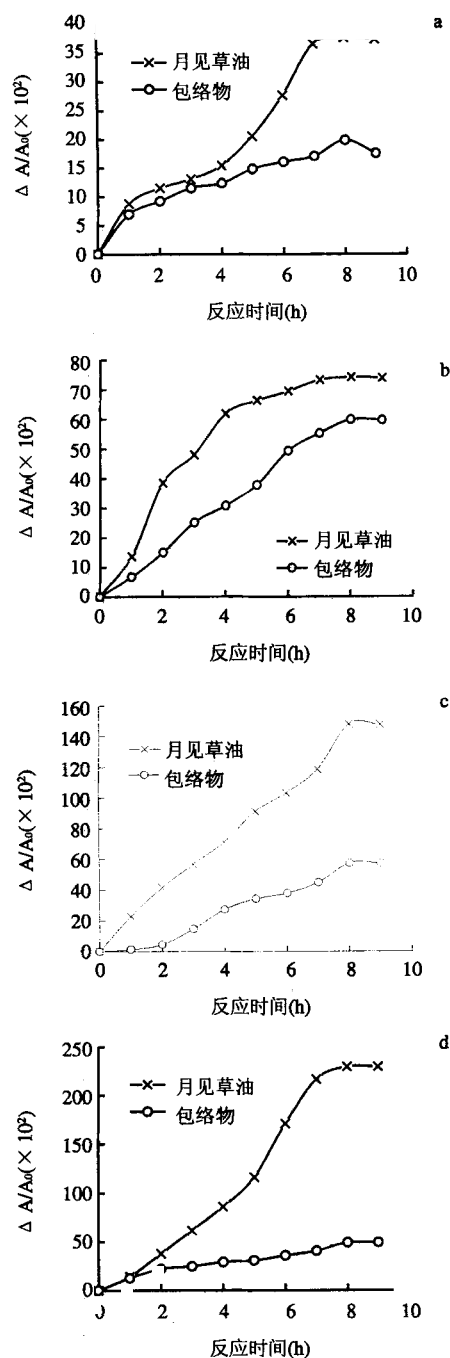


图3  $Pb^{2+}$  浓度为 0.02mol/L(a), 0.04mol/L(b), 0.06mol/L(c), 0.08mol/L(d)时月见草油及其包络物的  $\Delta A/A_0$  值变化

Fig 3  $\Delta A/A_0$  values change of Oneothena Biennis oil and  $\beta$ CD inclusion complex at 0.02mol/L (a), 0.04mol/L (b), 0.06mol/L (c) and 0.08mol/L (d)  $Pb^{2+}$

糊精的空腔内被保护, 难以受到氧和金属离子的攻击, 减少了各种反应发生的概率。

#### 2.2.2.2 $Mn^{2+}$ 对包络物稳定性的影响

重金属离子的浓度对包络物的稳定性有较大的影响, 而金属离子的种类对包络物的稳定性也将产生不同

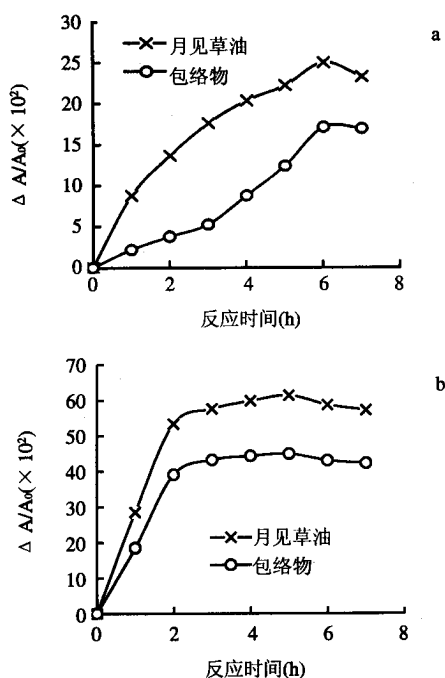


图4  $Mn^{2+}$  浓度为 0.04mol/L(a) 和 0.08mol/L(b) 时月见草油及其包络物的  $\Delta A/A_0$  值变化

Fig.4  $\Delta A/A_0$  values change of Oneothena Biennis oil and  $\beta$ -CD inclusion complex at 0.04mol/L(a) and 0.08mol/L(b)  $Mn^{2+}$

的影响。为了考察不同金属离子对包络产物的催化氧化能力,我们选择不同浓度的  $Mn^{2+}$  作为研究对象,在与  $Pb^{2+}$  相同的使用条件下,考察油和包络物的稳定性,结果如图 4a~b 所示。

实验结果与  $Pb^{2+}$  的影响一致,在相同浓度的  $Mn^{2+}$  作用下,月见草油及其包络物的  $\Delta A/A_0$  值都增加,随着  $Mn^{2+}$  浓度增大,  $\Delta A/A_0$  值变化加剧,而包络物的增加速度比月见草油小。但  $Mn^{2+}$  对油和包络物稳定性

的影响比  $Pb^{2+}$  要弱一些。

### 3 结论

用  $\beta$ -环糊精对月见草油进行包络,制备了稳定的月见草油- $\beta$ -环糊精包络物。将包络物和月见草油在不同温度和不同浓度的重金属离子作用下进行稳定性实验。实验结果表明:在温度为 120℃ 反应 2.5h,月见草油的  $\Delta A/A_0$  值增加 1.69 倍,包络物的  $\Delta A/A_0$  值增加 1.2 倍。二种金属离子中  $Pb^{2+}$  的影响较大,随金属离子浓度增大,影响加剧,0.08mol/L  $Pb^{2+}$  作用下反应 8h,油的  $\Delta A/A_0$  值增加 2.29 倍,而包络物的  $\Delta A/A_0$  值只增加 0.49 倍。由此说明包络物对温度和重金属离子作用的稳定性大大提高。

### 参考文献:

- [1] 荣会,姜莉.月见草油中  $\gamma$ -亚麻酸含量的快速测定[J].现代科学仪器,2002,3(1): 57-58.
- [2] 董杰明,吴瑞华,袁昌平,等.  $\gamma$ -亚麻酸的保健作用[J].卫生研究,2003,32(3): 299-301.
- [3] 赵春芳,刘立丹.月见草油的营养成分分析[J].白求恩医科大学学报,2000,26(5): 458-459.
- [4] 黄群,黄新.月见草油生物利用度的改善研究[J].福建中医学院学报,2004,14(2): 41-42.
- [5] 常雁,古俊.  $\beta$ -环糊精聚合物与药物包合作用的研究[J].西北药杂志,2004,4(17): 71-72.
- [6] 王萍,张惠云,王平山.阿魏油  $\beta$ -环糊精包络物质量研究和稳定性考查[J].中成药,1996,18(14): 4-5.
- [7] 徐珍霞,陶玲,钟玲,等.柠檬烯  $\beta$ -环糊精包络物的研究[J].中药材,2004,27(6): 444-445.
- [8] 宋俊风,王福民.抗癌药物马蔺子的  $\beta$ -环糊精包络物的稳定性研究[J].药学学报,2002,37(12): 963-966.

## 信息

## 利用荧光能量转移监测 PCR 的新技术

Nanogen 公司将发色基团耦连到杂交的多核苷酸上,通过荧光基团产生供体到受体的能量转移系统。这项技术利用了荧光共振能量转移技术(FRET)去监测核酸(DNA 和 RNA)的聚合酶链式反应(PCR)的扩增情况,这在分子诊断中是非常有用的。

Nanogen 公司的这项技术让正在进行 PCR 反应杂交反应的 DNA 监测成为可能。过程是这样的:寡核苷酸被标记上供体或是受体荧光基团,每个荧光基团会在受刺激后在特定的波长发出荧光。当供体荧光基团被激发时,它会吸收能量并将它转移到受体荧光基团上,受体荧光基团要离供体有一定距离。当两个寡核苷酸,一个带有供体荧光基团,一个带有受体荧光基团,能够杂交成为目标核苷酸时能量就可以进行转移,因为杂交能够使两者处在能量转移适中的距离。能量转移能够使发光波长变化,这种变化表现为我们可以观察到的光颜色的变化。在没有目标产物产生时就没有能量转移,光的颜色也就不会发生改变。通过对能量转移所造成的光波长变化的测量,我们就可以检测到是否有目标核酸存在。