

# 维生素 E - $\beta$ -环糊精包络物抗氧化 及其动力学研究

欧阳玉祝, 麻成金, 石爱华, 黄 群  
(吉首大学食品科学研究所, 湖南 吉首 416000)

**摘 要:** 用  $\beta$ -环糊精对维生素 E (VE) 进行包络, 制备了 VE- $\beta$ -环糊精包络物, 并用红外光谱、紫外光谱和差热分析对包络产物进行了表征。考察了氧化剂用量和反应温度对包络物抗氧化稳定性的影响。实验结果表明: 随氧化剂用量增加, VE 的吸光度不断增大, 用 1ml 0.1mol/L  $KClO_3$  溶液反应 7h, VE 及其包络物的吸光度分别增大 9.99% 和 4.72%。在相同浓度的  $KClO_3$  溶液作用下, 随着温度的不断升高, VE 及其包络物的浓度不断减小, 但包络物的浓度减小速度比较缓慢。在 100℃ 下反应 7h, VE 的浓度减小了 13.23%, 包络物的浓度减小了 6.78%。氧化反应动力学研究表明, VE 和包络物的氧化反应都为二级反应, 在 100℃ 温度下的反应速率常数分别为 0.1575 L/mol·h 和 0.0994 L/mol·h。

**关键词:** VE;  $\beta$ -环糊精包络物; 动力学; 抗氧化

Study on Antioxidation and Kinetics of Compound Inclusion of Vitamin E with  $\beta$ -Cyclodextrin

OUYANG Yu-zhu, MA Cheng-jin, SHI Ai-hua, HUANG Qun  
(Institute of Food Science, Jishou University, Jishou 416000, China)

**Abstract:** Vitamin E- $\beta$ -cyclodextrin compound inclusion was gotten by inclosing the vitamin E (VE) with  $\beta$ -cyclodextrin. The inclusion compound was analysed with infrared spectrum, ultraviolet spectrum and athermalization analysis. Meanwhile, the effects on the anti-oxidation stabilization of the inclusion compound for the oxidizer dosage and on the reaction temperatures were studied. The results showed that with the increasing of oxidizer dosage, the absorbtion of VE becomes larger. And by keeping VE and the inclusion compound in 1ml of 0.1mol/L  $KClO_3$  solution for 7 hours, the absorbency of VE and its inclusion compound are increased 9.99% and 4.72%, respectively. In the same concentration of  $KClO_3$  solution, with the increasing of the temperature, the concentrations of VE and its inclusion compound are declining slowly. Under 100℃ for 7 hours, the concentration of VE and its inclusion compound are declined 13.23% and 6.78%, respectively. The study on kinetics of oxidation reaction showed that the oxidation reactions of VE and its inclusion compound by  $\beta$ -Cyclodextrin are secondary reactions, and the reaction rate constants under 100℃ are 0.1575 L/mol·h and 0.0994 L/mol·h, respectively.

**Key words** VE; inclusion compound of  $\beta$ -Cyclodextrin; kinetics; antioxidation

中图分类号: TS201

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0023-05

维生素 E (VE) 又叫生育酚, 是人和动物必需的生物活性物质, 具有抗氧化、提高机体的免疫功能、抗癌和治疗皮肤疾患, 促进组织呼吸、激素合成、核酸代谢等作用<sup>[1]</sup>。VE 在食品、药品、保健品和化妆品等领域有着广泛的应用, 在食品领域是一种优良的食品抗氧化剂<sup>[2]</sup>。VE 对氧化剂十分敏感, 抗氧化性能缺乏持久性。为此, 人们力求寻找一种能够提高 VE 抗氧化稳定性的方法, 以解决其持久性问题。

$\beta$ -环糊精是由 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。由于  $\beta$ -环糊精的特殊结构使它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。这种包络物的抗氧化稳定性大大提高。莪术油被  $\beta$ -环糊精包合后, 对高温、高湿和光照的稳定性大大提高, 包络物在室温下放置 8 个月, 性能和含量未发生显著变化, 有效期可达 2 年<sup>[3]</sup>。益智挥发油和柴胡挥发油被  $\beta$ -

收稿日期: 2006-04-25

基金项目: 湖南省教育厅资助课题 (02C003)

作者简介: 欧阳玉祝 (1956-), 男, 教授, 研究方向为功能食品和食品添加剂。

环糊精包络后, 稳定性也大大提高<sup>[4-5]</sup>, 由此说明很多稳定性差的客体分子经环糊精包络后对外部环境表现出良好的稳定性。本文用 $\beta$ -环糊精对VE进行包络, 考察了包络物的抗氧化稳定性, 并对氧化动力学进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

#### 1.1.1 仪器

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 美国; WCT-2C型差热分析仪; FA2004电子天平; ZF-2型三用紫外仪; KQ-52E型超声波清洗器; SHB-III型循环式多用真空泵; DF-101S型恒温磁力搅拌器。

#### 1.1.2 材料

VE为美国进口分析纯试剂, 含量在99%以上;  $\beta$ -环糊精是国产分析纯试剂, 使用前用水重结晶二次, 于120℃干燥至恒重用; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为国产分析纯试剂。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 包络物的制备

包络物的制备按文献[6]进行, 产品经干燥, 称重, 收率为64.7%。

#### 1.2.2 包络物的抗氧化性实验

分别在100ml圆底烧瓶中取50ml 5mg/ml的VE包络产物和1mg/ml的VE的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液, 磁力搅拌, 加入一定量的 $KClO_3$ 溶液, 间隔一定时间取样, 用紫外可见分光光度计于285nm处测取吸光度, 计算 $\Delta A/A_0$ 。同时, 根据VE的标准曲线所得的回归方程计算 $\Delta C/C_0$ 。

### 1.3 包络产物分析

#### 1.3.1 定性分析

将 $\beta$ -环糊精、VE及其包络物用红外光谱, 紫外光谱和差热分析仪器作定性分析。

#### 1.3.2 定量分析

配制系列浓度的VE标准溶液, 用紫外可见分光光度计在285nm处测其吸光度。以吸光度为横坐标, 浓度为纵坐标绘制标准曲线, 并经线性回归得回归方程。将被测试样的吸光度代入回归方程计算VE的浓度, 由此可计算出反应时间为t时VE的浓度。为了消除起始浓度的影响, 计算 $\Delta C/C_0$ 值进行比较( $\Delta C = C_0 - C_i$ ,  $C_0$ 为反应时间为0时VE的浓度,  $C_i$ 是反应时间为i时的浓度)。

#### 1.4 动力学方程式和反应速率常数的测定

测定不同温度不同反应时间下VE和包络物中VE的浓

度, 用积分—作图法得出反应速率常数和反应级数<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与分析

### 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VE分别作紫外光谱和红外光谱分析, 结果如图1~3所示。

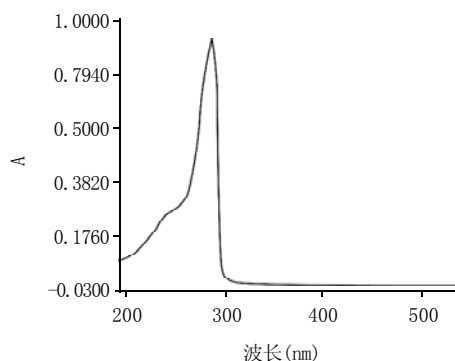


图1 包络物的紫外光谱图

Fig.1 UV-vis of the inclusion compound

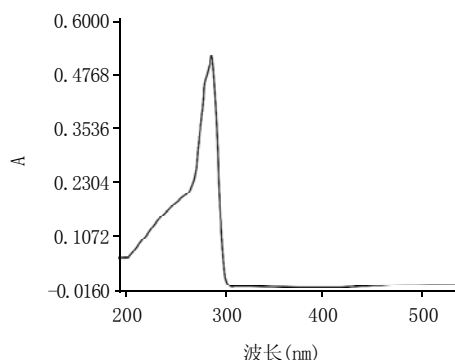


图2 VE的紫外光谱图

Fig.2 UV-vis of VE

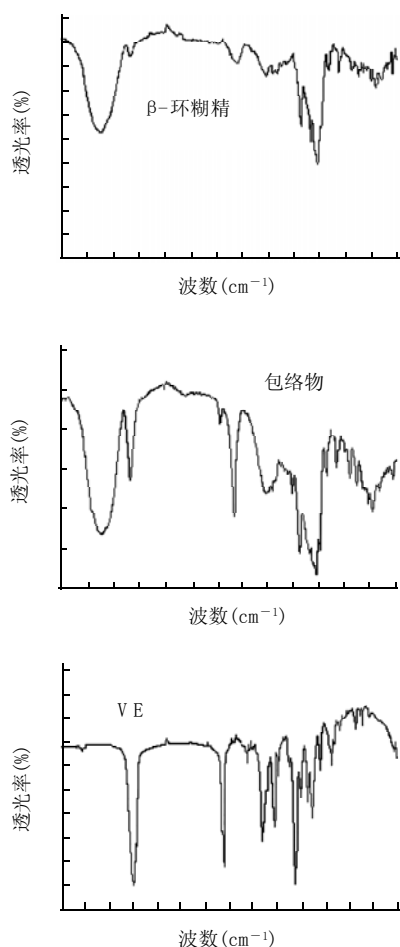
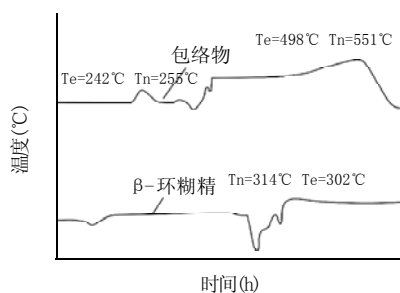
结果表明, VE- $\beta$ -环糊精包络物的红外光谱在2926、1758 $cm^{-1}$ 处出现了VE的特征峰, 并在285nm处出现紫外吸收峰( $\beta$ -环糊精无紫外吸收), 说明VE已经被 $\beta$ -环糊精包络。

#### 2.1.2 差热分析

VE及其包络物的差热分析结果表明(如图4所示), 包络物和 $\beta$ -环糊精的DTA图出现了明显的差异, 包络物在255℃和551℃出现放热峰, 说明VE已经被包络到 $\beta$ -环糊精的空腔中。

### 2.2 VE标准曲线的绘制

准确称取一定量的VE, 用N,N-二甲基甲酰胺溶解定容到100ml, 配成1mg/ml VE标准溶液, 再取少量1mg/ml VE溶液分别稀释到40、60、80、100、120、140 $\mu g/ml$ ,

图3  $\beta$ -环糊精、VE 及其包络物的红外光谱图Fig.3 IR of  $\beta$ -cyclodextrin, VE and its inclusion compound图4  $\beta$ -环糊精和 VE、包络物的差热分析图Fig.4 Athermalization analysis(DTA)of  $\beta$ -cyclodextrin and VE inclusion compound

用紫外可见分光光度计在 285nm 处测取吸光度。以吸光度为横坐标,以浓度为纵坐标作图,结果如图 5 所示。

实验结果经线性回归,得回归方程和相关系数如下:

$$C=85.441A+18.583 \quad R^2=0.9991$$

VE 被氧化后浓度将减小,而吸光度将增大。通过吸光度增加值可计算 VE 的浓度减小值,由此可计算出

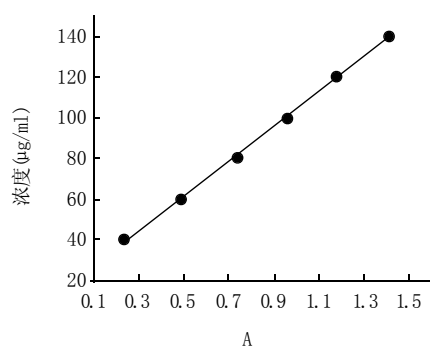


图5 VE 的标准曲线

Fig.5 Standard curve of VE

反应时间为  $t$  时 VE 的浓度。计算式如下:

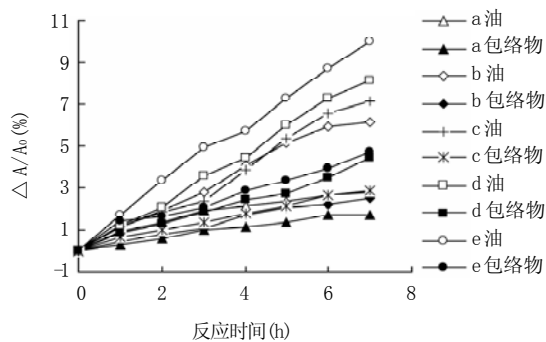
$$C_0=85.441 A_0+18.583$$

$$C_t=C_0-\Delta C=85.441(2A_0-A_t)+18.583$$

### 2.3 包络物的抗氧化稳定性实验

#### 2.3.1 $KClO_3$ 用量对包络物稳定性的影响

VE 在氧化剂的作用下,结构将发生变化,不同浓度的氧化剂对 VE 的氧化能力不同。分别在 100ml 圆底烧瓶中取 50ml 1mg/ml VE 和 5mg/ml 包络物的 N,N-二甲基甲酰胺溶液,加入 1ml 不同浓度的  $KClO_3$  溶液,常温下磁力搅拌,反应一定时间,取样用紫外可见分光光度计于 285nm 处测吸光度,计算  $\Delta A/A_0$  值,考察  $KClO_3$  溶液浓度对 VE 和包络物的稳定性影响,结果如图 6 所示。

图6 0.02mol/L(a), 0.04mol/L(b), 0.06mol/L(c), 0.08mol/L(d)和 0.1mol/L(e)  $KClO_3$  氧化时 VE 及其包络物的  $\Delta A/A_0$  变化Fig.6  $\Delta A/A_0$  values change of VE and its inclusion complex by  $\beta$ -CD when concentration of  $KClO_3$  for 0.02mol/L(a), 0.04mol/L(b), 0.06mol/L(c), 0.08mol/L(d) and 0.1mol/L(e)

实验结果表明:随  $KClO_3$  溶液浓度增加,VE 及其包络物  $\Delta A/A_0$  值均增大,VE 的吸光度增加值比包络物要大得多。用 0.1mol/L  $KClO_3$  溶液反应 7h,未包络的 VE 的吸光度增大了 9.99%,而包络物的吸光度只增加了 4.72%。未包络的 VE 的吸光度增加值是包络物的 2.12 倍。因为 VE 具有一定的疏水性,易进入环糊精的疏水空腔,使 VE 被环糊精的疏水空腔屏蔽而免受氧化剂的氧化。

## 2.3.2 温度的影响

分别在100ml 圆底烧瓶中取50ml 1mg/ml VE和5mg/ml 包络物的N,N-二甲基甲酰胺溶液,加入1ml 0.1mol/L的 $\text{KClO}_3$ 溶液,常温下磁力搅拌,反应一定时间,取样用紫外-可见分光光度计于285nm处测吸光度。将吸光度代入回归方程计算出VE浓度的减小值,从而计算出不同反应时间的 $\Delta C/C_0$ 值,考察不同温度下VE和包络物对0.1mol/L  $\text{KClO}_3$ 的氧化稳定性。结果如图7所示。

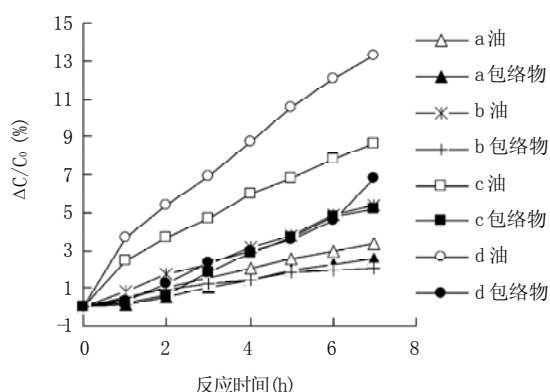


图7 40℃(a), 60℃(b), 80℃(c) 和 100℃(d)温度下0.1mol/L  $\text{KClO}_3$ 氧化VE及其包络物的 $\Delta C/C_0$ 变化

Fig.7  $\Delta C/C_0$  values change of VE and its inclusion complex by  $\beta$ -CD addition 0.1mol/L  $\text{KClO}_3$  in 40℃(a), 60℃(b), 80℃(c) and 100℃(d)

实验结果表明,在100℃温度下,用0.1mol/L  $\text{KClO}_3$ 氧化7h,未包络的VE溶液中VE浓度减小了13.23%,而包络物中VE浓度只减小了6.78%。

## 2.4 VE及其包络物氧化反应动力学实验

在常压下用0.1mol/L  $\text{KClO}_3$ 作氧化剂氧化VE及其包络物,测定不同温度下的VE浓度(如图7所示)。按照积分法求氧化反应速率常数和反应级数<sup>[7]</sup>。设一级反应和二级反应的速率方程式分别表示为:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (\text{一级反应}) \quad (1)$$

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_2 c_A c_B \quad (\text{二级反应}) \quad (2)$$

将(1)(2)式在边界条件下积分得:

$$\ln\left(\frac{c_A}{c_{A,0}}\right) = -k_1 t \quad (\text{一级反应}) \quad (3)$$

$$\frac{1}{c_A} = k_2 t + \frac{1}{c_{A,0}} \quad (\text{二级反应}) \quad (4)$$

根据不同温度不同时间下测取的VE浓度,计算对应的 $\ln\left(\frac{c_A}{c_{A,0}}\right)$ 和 $\frac{1}{c_A}$ ,结合(3)(4)式,分别将 $\ln\left(\frac{c_A}{c_{A,0}}\right)$ 对t和 $\frac{1}{c_A}$ 对t作图。由线性关系的结果确定氧化反应的反应级数,并由直线斜率求得反应的速率常数。60℃和100℃实验结果的 $\frac{1}{c_A}$ 值和回归方程及反应速率常数如表1所示。

表1结果表明VE及其包络物的氧化反应在60℃和100℃温度下的 $1/c_A-t$ 图均呈良好的线性关系。VE在60℃和100℃温度下的速率常数分别为0.0623L/mol·h和0.1575L/mol·h。包络物的速率常数分别为0.0251和0.0994L/mol·h。从速率常数可以看出,包络物的速率常数比未包络的VE的速率常数小一些,说明VE包络后稳定性大大提高。

## 3 结论

用 $\beta$ -环糊精对VE进行包络制得包络物,将VE及其包络物在 $\text{KClO}_3$ 氧化下进行稳定性实验。实验结果表明:VE经 $\beta$ -环糊精包络后,对 $\text{KClO}_3$ 表现出良好的稳

表1 不同温度不同时间下VE及其包络物氧化的 $1/C_A$ 数据和回归方程

Table 1  $1/C_A$  data of VE and its inclusion complex by  $\beta$ -CD oxidation in different temperatures and times and its regress equation

时间(h)	$1/C_A \times 10^3$ (VE)		$1/C_A \times 10^3$ (包络物)	
	60℃	100℃	60℃	100℃
0	7.8616	7.9964	9.7561	8.509
1	7.9239	8.19	9.8135	8.5985
2	8	8.3333	9.8425	8.6957
3	8.058	8.4746	9.8717	8.7719
4	8.1103	8.6356	9.8912	8.8889
5	8.1699	8.8183	9.9206	8.9847
6	8.2372	8.9686	9.9404	9.1158
7	8.3056	9.0909	9.9602	9.1912
回归方程	$Y=0.0623X+7.8651$	$Y=0.1575X+8.0133$	$Y=0.0251X+9.7905$	$Y=0.0994X+8.4967$
K (L/mol·h)	0.0623	0.1575	0.0251	0.0994
$R^2$	0.9985	0.9985	0.9955	0.9968

# 白芨多糖硫酸酯化及生物学活性的比较研究

陈景耀<sup>1,2</sup>, 张卫明<sup>3</sup>, 王习达<sup>4</sup>, 吴 婷<sup>2</sup>, 陆长梅<sup>2</sup>, 吴国荣<sup>2,\*</sup>

(1. 江苏省药用植物生物技术重点实验室, 江苏 徐州 221116 2. 南京师范大学生命科学学院, 江苏 南京 210097;

3. 南京野生植物综合利用研究院, 江苏 南京 210042 4. 江苏省海洋环境监测中心, 江苏 南京 210036)

**摘 要** 在分离纯化白芨多糖并对其硫酸酯化的基础上, 比较研究白芨多糖(*Bletilla striata* polysaccharide, BSPS)及其酯化产物白芨多糖硫酸酯(BSPSS)的部分理化性质及生物学活性。实验结果表明, BSPSS 在水中的溶解度明显提高, 分子量为  $9.0607 \times 10^4$ , BSPS 分子量为  $9.9658 \times 10^4$ ; 酯化物硫酸基取代度为 1.31, 硫酸基接在 C-6 上。BSPSS 在化学模拟系统中去除超氧阴离子自由基( $O_2^{\cdot-}$ )的作用显著增强, 低浓度时也明显具有去除羟基自由基( $\cdot OH$ )的作用, 各实验浓度的 BSPS 清除  $O_2^{\cdot-}$  的作用不明显, 而对清除  $\cdot OH$  而言则随着浓度升高其清除作用也趋增强。一定浓度的 BSPSS 和 BSPS 均具有抑制  $H_2O_2$  诱导的红细胞溶血作用; 白芨多糖的硫酸酯化有助于增强 B 淋巴细胞的增殖作用和对体外白血病细胞株 U937 生长的抑制作用。

**关键词:** 白芨多糖; 硫酸酯化; 生物学活性; 比较

Comparision Study on Bioactivities of *Bletilla striata*(Thunb.)Reichb. f. Polysaccharide and BSPSS

CHEN Jing-yao<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei-ming<sup>3</sup>, WANG Xi-da<sup>4</sup>, WU Ting<sup>2</sup>, LU Chang-mei<sup>2</sup>, WU Guo-rong<sup>2,\*</sup>

(1. Key Laboratory of Biotechnology for Medicinal Plants of Jiangsu Province, Xuzhou 221116, China

2. College of Life Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China

3. Nanjing Institute for Comprehensive Utilization of Wild Plant, Nanjing 210042, China

4. The Ocean Environment Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing 210036, China)

**Abstract:** *Bletilla striata* polysaccharide (BSPS) was extracted, purified and sulfated. Some physical, chemical characteristics and biological activities of BSPS and BSPSS (BSPS-sulfate) were studied in this paper. The solubility of BSPSS in water increases much more than that of BSPS. The mean molecular weight of BSPSS is  $9.0607 \times 10^4$  and that of BSPS  $9.9658 \times 10^4$ . BSPSS has a stronger scavenging ability on  $O_2^{\cdot-}$  and  $\cdot OH$  than that of BSPS. BSPSS and BSPS can inhibit the  $H_2O_2$ -induced hemolysis and promote proliferation of lymphocyte B. BSPSS has obvious inhibition on the growth of lymphocyte B and U937 *in vitro*.

收稿日期 2006-03-27

\*通讯作者

基金项目: 江苏省药用植物生物技术重点实验室开放基金项目(KJS02118);

国家科技部科研院所科技开发专项资金项目(2002EG163191)

作者简介: 陈景耀(1974-), 男, 硕士, 主要从事植物化学及天然活性物质的研究及新药开发。

定性。随  $KClO_3$  溶液浓度的增加, VE 及其包络物的吸光度都增大, 但包络物增加的速度较慢。用 1ml 0.1mol/L  $KClO_3$  溶液反应 7h, VE 及其包络物的吸光度分别增大 9.99% 和 4.72%。氧化反应随温度的升高而加剧, 在 100℃ 反应 7h, VE 及其包络物的浓度分别减小 13.23% 和 6.78%。氧化反应动力学研究表明, VE 和包络物的氧化反应都为二级反应, 在 60℃ 和 100℃ 温度下的反应速率常数分别为 0.0623、0.1575L/mol·h 和 0.0251、0.0994L/mol·h。

参考文献:

- [1] 李军生, 黄位明, 秦国梅, 等. VE 酯衍生物稳定性及其在食品中的应用研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 29-33.
- [2] 田少云. 人工合成 VE 与天然 VE [J]. 食品科技, 1995(3): 37.
- [3] 张志国, 王威. 莪术油-β-环糊精包合物的初步稳定性考察[J]. 黑龙江医药科学, 2005, 28(5): 37-38.
- [4] 李桂兰, 柴胡挥, 杨颖, 等. 挥发油-β-环糊精包合物稳定性测定[J]. 数理医药学杂志, 2002, 15(6): 536-537.
- [5] 纪明慧, 刘红. 益智挥发油-β-环糊精包合物稳定性考察[J]. 中药材, 2005, 28(10): 952-953.
- [6] 欧阳玉祝, 麻成金. 月见草油-β-环糊精包络物的稳定性研究[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 39-42.
- [7] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 386-388.