

故实验中生物质与没食子单宁的反应时间确定为12h。

### 2.3 疏水键在结合反应中的作用

由表1可知,组蛋白、酪蛋白和明胶与PGG和TGG的作用强于其它所测蛋白质,同时磷脂也表现出较强的与PGG和TGG结合能力,这主要是由于疏水键的作用。在组蛋白、酪蛋白和明胶的多肽链氨基酸片段中富含芳香族基团和疏水烃基侧链,特别是脯氨酰基的存在(酪蛋白含16.8%,明胶含20%,w/w)<sup>[6]</sup>,使得溶液中这些氨基酸片段周围形成一个疏水区,同样磷脂的疏水烃基链也可形成这样的疏水区,故没食子单宁通过分子中的疏水基团-没食子酰基<sup>[7]</sup>与生物质分子中疏水区经疏水键而结合起来。

由表1还可看出PGG与生物质的结合率高于TGG,这也是由于疏水键的作用。在乙醇-水(9:1, v/v)溶液体系中,PGG的溶解度低于TGG,说明其与生物质形成氢键的能力低于TGG<sup>[8]</sup>。而PGG分子中含有五个没食子酰基,多于TGG(3个),故PGG具有较强的疏水结合能力,使其与生物质的结合率高于TGG。

### 2.4 氢键在结合反应中的作用

由表1可知,糖随着聚合度的增大,其PBP和PBT值增大。另一方面,在BSA分子中其脯氨酰基含量只有4%<sup>[6]</sup>,但BSA的PBP与PBT值却接近于酪蛋白,这些都说明氢键也是没食子单宁与生物质作用方式之一。随着糖聚合度的增大,其分子中的羟基数增多,从而与没食子单宁的极性基团-酚羟基形成氢键的机会增多,所以其PBP和PBT值增大。蛋白质分子中的极性基团,如胍基、酰胺、肽基、氨基和羧基均可参与氢键的形成,这正是BSA具有较高PBP和PBT值的原因。而磷脂分子中的羰基和磷酸基也可参与氢

键的形成,所以蛋白质和磷脂与生物质作用时,除有疏水键作用之外,还有氢键的作用。

## 3 结论

3.1 蛋白质和磷脂与没食子单宁PGG和TGG结合时,既有疏水键的作用,也有氢键的作用,是二者协同作用的结果。组蛋白、酪蛋白、明胶、BSA、卵磷脂、脑磷脂和神经磷脂具有较强的与PGG和TGG结合能力。

3.2 在糖与没食子单宁作用时,氢键是主要的作用形式。随着糖聚合度增大,其与没食子单宁结合增强。

3.3 PGG由于比TGG含有更多的没食子酰基,它与生物质结合的能力强于TGG与生物质的结合能力。

## 参考文献

- 1 何强,姚开,石碧. 倍酸酯类化合物的合成及其应用. 日用化学与工业, 2000, 30(1): 29~32.
- 2 何强,姚开,石碧. 植物单宁的营养学特性. 林产化学工业, 2001, 21(1): 80~85.
- 3 M. Takechi, Y. Tanaka. Binding of 1, 2, 3, 4, 6-pentagalloyl-glucose to proteins, lipids, nucleic acids and sugars. Phytochemistry, 1987, 26: 95~97.
- 4 B. Shi, X. Q. He, E. Haslam. Gelatin-polyphenol interaction. J. Am. Leather Chemists Association, 1994, 89: 98~104.
- 5 Q. He, B. Shi, K. Yao, et al. Synthesis of gallotannins. Carbohydrate Research, 2001, 335: 245~250.
- 6 张洪渊. 生物化学教程. 成都: 四川大学出版社, 1994, 76~80.
- 7 G. Luck, H. Liao, N. Murray, et al. Polyphenols, astringency and proline-rich proteins. Phytochemistry, 1994, 37(2): 357~371.
- 8 石碧,狄莹. 植物多酚. 北京: 科学出版社, 2000, 81~85.

# 交联 PVP 对茶多酚的吸附作用

黎新明 西北工业大学材料科学与工程系 西安 710072

崔英德 广东工业大学轻工化工学院 广州 510090

T527 A

**摘 要** 采用自制交联 PVP 处理铁观音茶叶水,在交联度为 0.5%、用量为 7g/L、温度 30℃ 下处理 30min 时,茶多酚的吸附率为 66.83%。分析吸附机理认为,交联 PVP 上的活性吸附中心与茶多酚形成氢键吸附。

**关键词** 聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 水凝胶 茶多酚 吸附

**Abstract** The tea polyphenols were absorbed by crosslinked PVP. at 0.5% linkage at Tg/L dosage, 30℃ temperature and 30min time. About 66.83% tea polyphenols of tea beverage could be absorbed, And the absorption mechanism was

carried out by hydrogen bond absorption of crosslinked PVP to TP.

**Key words** Polyvinylpyrrolidone(PVP) Hydrogel Tea Polyphenols Absorption

近年来,茶叶深加工产品——茶饮料因为具有保健功能、方便携带等优点,越来越受到人们的青睐,其产量也以惊人的速度增长<sup>[1]</sup>。但是,在茶饮料的生产过程中,茶叶中的茶多酚大部分转移到茶饮料产品中。如果将它们全部保留在茶饮料产品中,则会因茶多酚的氧化、与蛋白质结合等原因而产生褐变、沉淀,影响茶饮料产品的澄清度、稳定性和货架寿命<sup>[2]</sup>。一般情况下,可以采用吸附剂吸附除去茶饮料中过多的茶多酚<sup>[3]</sup>。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种重要的功能高分子化合物,具有较好的生物相容性、吸附络合性、水溶性等性能<sup>[4]</sup>,其交联产品不溶于溶剂,可以用来作为食品工业的吸附剂,本文通过自制交联 PVP 来吸附铁观音茶水中的茶多酚。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

PVP 单体, BASF 公司进口分装或本课题组自制,使用前经减压蒸馏提纯,收集在 0.097Mpa、122℃ 下馏分;

*N, N'*-二亚甲基双丙烯酰胺,分析纯,军事医学科学院药品采购供应站;

铁观音茶叶,产地福建,优等;

硫酸亚铁,分析纯,北京化学试剂三厂;

酒石酸钾钠,分析纯,武汉化学试剂厂;

磷酸氢二钠磷酸氢二钾,分析纯,广州化学试剂厂;

721 型分光光度计,上海第三分析仪器厂。

### 1.2 交联 PVP 的制备

按照文献[5]的方法,采用 *N, N'*-二亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,以无机盐水溶液为溶剂,制备具有不同交联度的交联 PVP。

### 1.3 交联 PVP 对茶多酚的吸附

准确称取 22g 茶叶,用 1000ml 50℃ 的蒸馏水浸泡 30min,用 180 目金属筛网过滤,茶水备用。

在常温下用足量蒸馏水浸泡交联 PVP,充分溶胀后取出。准确量取 100ml 茶水,维持一定的温度,加入溶胀的交联 PVP,搅拌一定的时间后,过滤,滤液备用。

### 1.4 茶多酚含量的分析

根据 GB8313-87 的方法,采用分光光度法测量处理前及处理后茶水中茶多酚的含量<sup>[6]</sup>,采用下式计算交联 PVP 对茶多酚的吸附率:

$$a = (d_1 - d_2) / d_1$$

式中, *a* 表示交联 PVP 对茶多酚的吸附率; *d*<sub>1</sub> 为处理前茶水中茶多酚的浓度; *d*<sub>2</sub> 为交联 PVP 吸附后茶水中的茶多酚浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联度的影响

在制备交联 PVP 时,分别加入不同用量的交联剂 *N, N'*-二亚甲基双丙烯酰胺(Bis),得到不同交联度的交联 PVP。不同交联度的交联 PVP 对茶多酚吸附率的影响如图 1 所示。

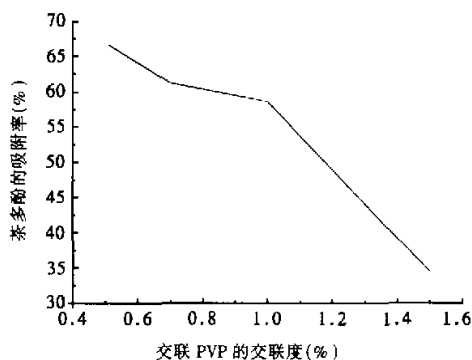


图 1 不同交联度交联 PVP 对茶多酚吸附率的影响

研究发现,随着交联度的增大,交联 PVP 对茶多酚的吸附能力减小。产生这种现象的原因是:交联 PVP 具有三维网络结构,用水溶胀之后成为水凝胶。在处理茶水的过程中,溶解在茶水中的茶多酚,通过交联 PVP 水凝胶中的游离水,向水凝胶的网络内部迁移,将交联 PVP 水凝胶名吸附在活性中心上的结合水分子顶替下来,而另外一部分茶多酚则残留在交联 PVP 水凝胶的游离水中,也可以看做被交联 PVP 水凝胶吸附。随着交联度的增大,交联 PVP 网络结构中的空隙越小,吸附容量变小,吸水量减少,茶多酚通过交联 PVP 水凝胶中的游离水向吸附活性中心迁移的速率减小。同时,被交联 PVP 水凝胶中游离水所吸附的茶多酚也减少,因而吸附性能下降。

### 2.2 交联 PVP 用量的影响

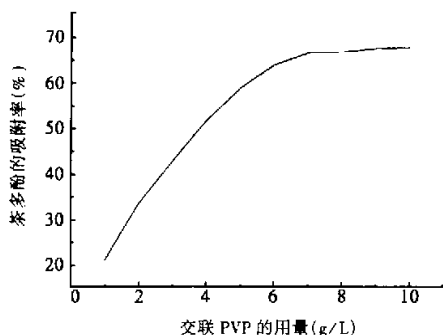


图2 交联 PVP 用量对茶多酚吸附率的影响

研究发现,交联 PVP 用量越大,对茶多酚的吸附率也越大。但是,交联 PVP 的用量超过 7g/L 时,茶多酚的吸附率变化不大。

### 2.3 吸附时间的影响

吸附时间对茶多酚吸附率的影响如图 3 所示:

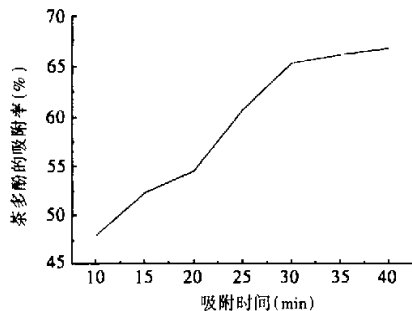


图3 吸附时间对茶多酚吸附率的影响

吸附时间超过 30min 之后,茶多酚的吸附率增加很少,基本可以认为达到吸附平衡。

### 2.4 吸附温度对茶多酚吸附效果的影响

吸附温度对茶多酚吸附率的影响如图 4 所示:

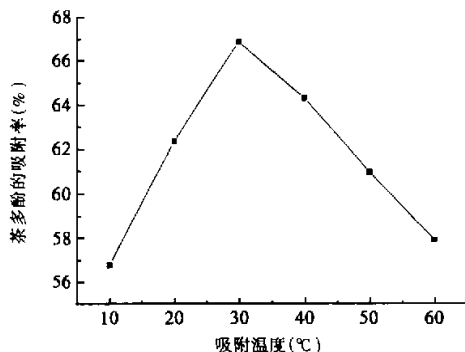
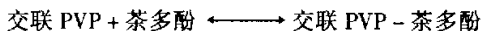


图4 吸附温度对茶多酚吸附率的影响

交联 PVP 对茶多酚的吸附可以用下式表示:



在一定的温度下,吸附与解吸达到动态平衡。温度对低,吸附速率比较慢,达到吸附平衡所需要的时间长,在相同吸附时间下,茶多酚的吸附率较低;升高温度,吸附率的增大速度比解吸速率的增大速度大,茶多酚的吸附率增大;但温度过高时,不利于吸附,而有利于解吸,茶多酚的吸附率降低。

### 2.5 交联 PVP 对茶多酚的吸附机理分析

交联 PVP 是 PVP 单体的交联聚合物。从结构上分析,交联 PVP 分子结构中存在类似于蛋白质的内酰胺结构,具有较强的生物相容性和极性。同时,交联 PVP 分子结构中的 N 原子和 O 原子上含有孤对电子,能够与活泼氢形成氢键。因此,交联 PVP 对茶多酚的吸附活性点,是内酰胺结构中的 N 原子和 O 原子。交联 PVP 对茶多酚具有吸附性的本质,是形成氢键的化学吸附。与此同时,在与茶多酚的吸附过程中,交联 PVP 的状态为水凝胶结构,其三维网络结构中同时存在游离水和结合水,其吸附活性点与水凝胶中的结合水达到饱和吸附。在吸附过程中,溶解有茶多酚的茶水,与交联 PVP 水凝胶三维网络结构中的游离水发生交换,溶解有茶多酚的茶水进入交联 PVP 水凝胶的三维网络中。然后,茶多酚与交联 PVP 吸附活性点上的结合水发生交换,茶多酚顶替水分子,与交联 PVP 吸附活性点形成氢键,从而完成对茶多酚吸附。另外,在吸附活性上的结合水被茶多酚完全替换之后,水凝胶中的游离水中仍然溶解有少量的茶多酚。在过滤之后,不残留在处理后的产品中,也可以看做被交联 PVP 吸附。

对于形成氢键的化学吸附机理,交联 PVP 同时对茶水中的水、蛋白质以及茶多酚均具有吸附作用。因此,该吸附过程,应该是茶水中的水、蛋白质以及茶多酚在交联 PVP 的吸附活性点上展开竞争吸附。但是,由于茶多酚中的酚羟基与苯环大  $\pi$  键形成 P- $\pi$  共轭效应,导致茶多酚分子结构上的羟基氢比水分子中的氢和蛋白质分子中的氢更加活泼,形成氢键的能力更强;另外,蛋白质的分子结构更大,空间位阻效应更加明显,因而茶多酚在交联 PVP 吸附活性点上的竞争吸附占优势,能够顶替交联 PVP 水凝胶中的结合水,交联 PVP 主要吸附茶水中的茶多酚,而不是蛋白质。

## 3 结论

### 3.1 采用交联 PVP,可以吸附除去茶水中过多的茶多

酚。其适宜的处理条件是:交联度 0.5%,处理温度 30℃,处理时间 30min,交联 PVP 用量为 7g/L,茶多酚的吸附率为 66.83%。

3.2 茶多酚通过竞争吸附,顶替交联 PVP 水凝胶吸附活性点上的结合水,形成氢键吸附。

#### 参考文献

1 杨昌照.我国茶饮料的现状与发展趋势.饮料工业,1999,2:1~3.

2 杨海昭.乌龙茶饮料沉淀原因及解决方法初探.食品工业科技,2000(21),2:23~24.

3 王水兴,于敏等.绿茶饮料的澄清技术.食品科学,1996(17),11:36~40.

4 崔英德,易国斌,廖列文.聚乙烯吡咯烷酮的合成和应用.科学出版社,北京:2001,2.

5 黎新明,崔英德.NVP 的交联聚合研究.化工科技,2001,5:1~3.

6 GB8313-87.

## 茶多酚对米曲霉 $\alpha$ -淀粉酶的回 收及其特性的影响

T52 A

黄惠华 黄少斌 华南理工大学食品与生物工程学院 广州 510641

梁汉华 香港理工大学应用生物与化学技术系 香港

**摘 要** 研究绿茶中多酚类对米曲霉来源的  $\alpha$ -淀粉酶特性的影响。从绿茶中提取茶多酚(TP),对米曲霉  $\alpha$ -淀粉酶进行络合、沉淀及回收;以 Bernfeld 法测定  $\alpha$ -淀粉酶与 TP 络合后,在不同温度、不同 pH 值、不同底物浓度的活性变化。结果表明:茶多酚对米曲霉  $\alpha$ -淀粉酶无活性抑制作用,两者之间具有起混作用;0.3%的茶多酚浓度,获得最大  $\alpha$ -淀粉酶活性回收率(约 71%); $\alpha$ -淀粉酶与 TP 络合后,最适反应温度由 30~50℃ 范围变为 60~70℃;最适 pH 值由 3.0~8.0 变为 5.0~6.0;在 80℃ 下,活性变化总趋向与游离的  $\alpha$ -淀粉酶相似,180min 后能够保存 85% 的酶活力,但是在前 40min,酶活力下降较快;Lineweaver-Burk 图表明,络合后的  $\alpha$ -淀粉酶  $K_m$  由 0.18% 变为 1.03% (可溶性淀粉底物浓度)。结论:米曲霉  $\alpha$ -淀粉酶与 TP 络合后活性不受抑制并可通过这种络合回收,络合后的  $\alpha$ -淀粉酶,最适反应温度及最适 pH 值变大、变窄;对底物的亲和力下降。

**关键词** 茶多酚 米曲霉  $\alpha$ -淀粉酶 络合

**Abstract** To assess the effects of tea polyphenols (TP) on the properties of  $\alpha$ -amylase extracted from *Aspergillus Oryzae*.  $\alpha$ -amylase from *Aspergillus Oryzae* was complexed with TP extracted from green tea. Bernfeld method was adopted to analyze the activities of free  $\alpha$ -amylase and TP complexed  $\alpha$ -amylase under various temperatures, pH values and substrate concentrations. It was found that TP were haze-active and showed no inhibitory effect on the  $\alpha$ -amylase. By complex and sedimentation, the maximum recovery of the  $\alpha$ -amylase activity reached about 71% at 0.3% TP concentrations. The optimum temperatures for the  $\alpha$ -amylase were changed from 30~50℃ to 60~70℃, pH value from 3.0~8.0 to 5.0~6.0 and the  $K_m$  value of the  $\alpha$ -amylase complexed with TP from 0.18% to 1.03% the substrate concentration of soluble starch. It is concluded that TP recovered the activity of the  $\alpha$ -amylase and showed no inhibitory effect by complexation. After complexed with TP, the optimum temperature and pH value for the  $\alpha$ -amylase were increased and narrowed The  $K_m$  value was changed higher for soluble starch substrate, indicating the decreased affinity of the  $\alpha$ -amylase with the substrate.

**Key words** Tea polyphenols  $\alpha$ -amylase Complex

淀粉是人类膳食中碳水化合物的主要来源。通过水解,淀粉还可以转化成糖浆或含有葡萄糖、麦芽糖和其他寡糖的固形物。这些淀粉转化产品,在食品及医药上都具有重要的应用价值。淀粉在人体内的转化

是食物消化的重要部分,尤其是以谷物为主食的地区。 $\alpha$ -淀粉酶以随机的方式作用于淀粉,水解淀粉中的  $\alpha$ -1,4 糖苷键而产生糊精和还原糖,为淀粉的进一步转化提供前体。工业生产规模上的淀粉转化,以