

6-姜酚分子印迹聚合物的制备与应用*

黄雪松^{1,2}, 闫金奎¹, 曾慧兰²

1(暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州, 510632) 2(暨南大学第一附属医院, 广东 广州, 511400)

摘 要 为了快速、简便、高效地从生姜中分离 6-姜酚, 将模板分子(6-姜酚)、功能单体、交联剂、引发剂和溶剂加入反应釜中混合均匀, 超声脱气 15 min 后再通入 N₂(1 mL/min), 然后于 60℃ 恒温水浴密封反应 20h。得到带有模板分子 6-姜酚的分子印迹聚合物, 将其研磨过 80 目筛, 得均匀带有模板分子的分子印迹聚合物颗粒。用体积分数 95% 乙醇洗脱出模板分子 6-姜酚, 得到用于提取 6-姜酚的分子印迹聚合物。利用该聚合物可以制造 90% 以上纯度的 6-姜酚产品。

关键词 生姜, 6-姜酚, 分子印迹聚合物。

6-姜酚是生姜(*Zingiber officinale* Roscoe)中的辣味成分, 具有抗氧化、抗诱变、抗炎、抗风湿、抗运动病、抗肿瘤、驱寒等多种生物活性, 可用其生产治疗心脑血管疾病、风湿性关节炎、胃溃疡、癌症晚期重呕吐病人的有效药物或保健食品^[1]。因此, 大量制备 6-姜酚对生产防治上述疾病的保健食品或药品极为必要。目前获取 6-姜酚途径主要为化学合成法和天然提取法两种方法。化学合成法有: 逆羟醛缩合法、仿生合成法、以噁唑衍生物为前体合成法^[2,3], 这些合成反应要受到反应条件、试剂选用、催化剂选择、对映体异构等诸多因素的影响。天然提取法有: 聚酰胺法、超临界 CO₂ 萃取-分子蒸馏法、超临界 CO₂ 萃取-分子精馏法等^[4], 这些方法又不同程度的受到设备投资高、工艺条件复杂、成本高、产品纯度低等因素的限制。总之, 这两类方法都不能快速、经济、高效地大量制备高纯度 6-姜酚。

因此, 目前急需探索快速、大量制取高纯度 6-姜酚的方法。分子印迹技术以其预定性、识别性和实用性均强的特点正广泛的用于提取分离领域^[5], 该技术的核心是制备对特定目标分子(即模板分子或称印迹分子)具有特异预定选择性的超高分子化合物(MIP)。本文旨在制备能够分离 6-姜酚的 MIP, 并利用其分离获得高纯度的 6-姜酚。

1 实验材料和方法

1.1 主要试剂

第一作者: 博士, 教授。

* 广州市番禺区科技计划(2008-Z-64-1)和广东省教育厅高校科技成果产业化项目(gzhzd0811)资助

收稿日期: 2008-08-04, 改回日期: 2009-01-11

6-姜酚(纯度>98%, 日本 WAKO 公司), 二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA), 甲基丙烯酸, 偶氮二异丁腈, 均为分析纯; 酒精, 食用级; 乙腈, 色谱纯。

1.2 主要仪器

使用的主要仪器包括: RE-52A 旋转蒸发器, 高效液相色谱仪(日本岛津 LC-20AT), 傅立叶变换红外光谱仪(Bruker 公司 Equinox 55 型), Unicam UV500 紫外可见光谱扫描仪(Thermo Spectronic 公司), Equinox 55 型傅立叶变换红外光谱仪(Bruker 公司), Finnigan MAT TSQ-70 质谱仪。

1.3 6-姜酚的分子印迹聚合物制备的实验流程与操作要点

1.3.1 实验流程(见图 1)

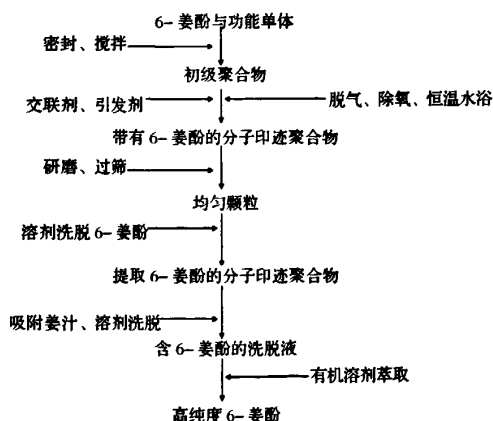


图 1 提纯 6-姜酚的分子印迹聚合物制备的流程图

1.3.2 操作步骤

1.3.2.1 制备 MIP 的试剂与配比

各组分按如下用量配比备料: 6-姜酚 0.59 g, 甲基丙烯酸 1.15 g, EGDMA 7.93 g, 偶氮二异丁腈

0.08 g,溶剂乙醚与乙腈各 5 mL。

1.3.2.2 制备带有模板分子 6-姜酚的分子印迹聚合物的操作过程

将 1.3.2.1 中备好的模板分子 6-姜酚、甲基丙烯酸、二甲基丙烯酸乙二醇酯、偶氮二异丁腈和乙醚与乙腈的混合溶剂加入反应釜中混合均匀,超声脱气 3 min,通入流量 0.1 L/min 的 N_2 ,然后于 60 °C 恒温水浴密封反应 18 h,得到带有模板分子 6-姜酚的分子印迹聚合物,然后将其研磨过筛 80 目,得到均匀的带有模板分子 6-姜酚的分子印迹聚合物颗粒。

1.3.2.3 脱除 6-姜酚

用体积分数 70% 以上的乙醇溶液洗脱由步骤 1.3.2.2 所制备得到的带有模板分子 6-姜酚的分子印迹聚合物颗粒,于 80 °C 烘干后,得到可用于分离 6-姜酚的 MIP 16.43 g。

1.3.2.4 利用 MIP 分离 6-姜酚

取 1.3.2.3 所制得的 MIP 装柱,用 600 g 鲜姜汁上柱,分别用体积分数 10%、20%、30%、40%、50% 乙醇溶液各 300 mL 进行洗脱,收集 10% 乙醇洗脱液部分,回收乙醇溶液,挥去大部分水至 20 mL,然后用 20 mL 乙醚萃取 3 次,合并萃取溶液,挥去乙醚得到纯度较高的 6-姜酚。

经称量,各部分的质量分别为 585、223、121、80、105 mg。

1.3.2.5 无模板 MIP 的制备

除在试剂配料中不使用 6-姜酚外,其余配料与制备过程与 1.3.2.4 提取 6-姜酚 MIP 的过程一致。

1.4 6-姜酚的测定

对于 1.3.2.4 获得的 6-姜酚,其定量测定见参考文献[6]。

6-姜酚的定性测定采用红外光谱、紫外光谱和质谱资料综合判断。

2 实验结果及分析

2.1 MIP 结合 6-姜酚前后的红外光谱比较

提纯的 6-姜酚的分子印迹聚合物的红外光谱图见图 2。图 2 中 A 为带有模板分子的 MIP, B 为无模板分子的 MIP。从图 2 中可以看出, A 与 B 在 500~1 750 cm^{-1} 吸收峰的相对峰强度和峰位都有明显不同,表明模板与印迹结合前后,印迹处的立体结构发生了变化;另外,在波数 1 600 cm^{-1} 吸收峰处,带有模板的 MIP 的吸收强度明显高于不带模板的 MIP,这是 6-姜酚的羰基所产生的吸收峰,但因其含量较低,因而

峰强度相对较低,这表明模板 6-姜酚与印迹聚合物发生了某种形式的结合,因而导致印迹聚合物的“印迹”的立体结构发生了变化。

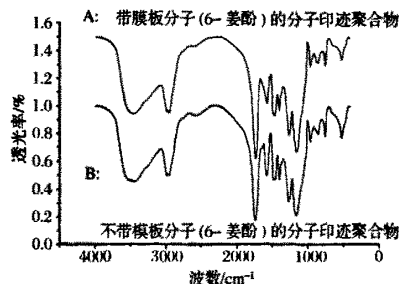


图 2 6-姜酚的分子印迹聚合物的红外图

2.2 利用 MIP 分离 6-姜酚的效果(见图 3)

从图 3 可以看出,在 10% 的乙醇洗脱液中主要是 6-姜酚,在 20% 的乙醇洗脱液中主要是 8-姜酚,在 30% 的乙醇洗脱液中主要是 10-姜酚,在 40% 与 50% 乙醇洗脱液中几乎不含有姜酚类物质,证明已经洗脱完毕,即 MIP 中已不含有姜酚类物质了。

从图 3 结果可知,不同体积分数的乙醇先后洗出不同类型的姜酚。这对较难分离的姜酚提供了 1 个很好的提取、分离、纯化方法,使提取分离纯化 3 个步骤合成一步完成。

把 10% 乙醇洗脱液,体积浓缩,用乙醚萃取,回收溶剂即得到 6-姜酚。对其进行纯度测定。得到的 6-姜酚的纯度为 90.26%。

图 3 中 5 条曲线从上而下依次为体积分数 10%、20%、30%、40%、50% 的乙醇洗脱液

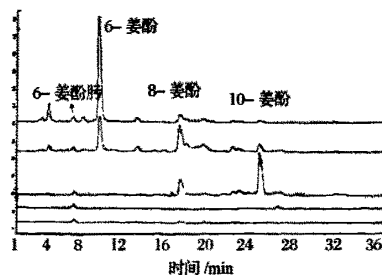
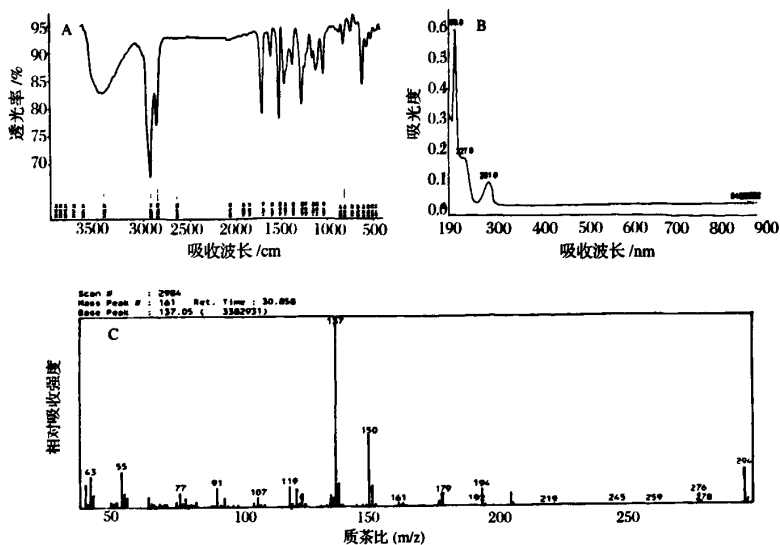


图 3 不同体积分数乙醇洗脱液中的各种姜酚的 HPLC 图

2.3 6-姜酚的鉴定

对于图 3 的定性分析见图 4。由图 4-A 质谱图可以看出,该物质的分子离子峰为 294 u,其基峰为香草醛离子峰;在图 4-B 的紫外可见光谱图上显示该物质有苯环吸收;由图 4-C 的红外光谱吸收图显示该物



A, 红外光谱图(溴化钾压片); B, 紫外光谱图(溶剂为正己烷); C, 质谱图

图 4 6-姜酚的定性测定

质有苯环、羰基、甲基、酚羟基等吸收,综合分析,其为6-姜酚。

3 结语

利用6-姜酚,功能单体、交联剂、引发剂和溶剂合成的分离6-姜酚的分钟印迹聚合物,该聚合物用于分离6-姜酚,具有分离效果好、操作简单等特点。

参 考 文 献

1 黄雪松,晏日安,吴建忠. 姜酚生物活性述评[J]. 暨南大学学报, 2005(3):162~167

2 黄雪松. 姜酚测定方法研究[J]. 中国调味品, 2004(2):31~34

3 黎文生. 姜醇及其类似物的合成-BiCl₃ 催化 MukaiyamaAldol 缩合反应初探[D]. 北京:北京师范大学硕士学位论文

4 黎文生,潘艳清,杨萌,等. 几种姜醇的合成[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2002,38(2): 230~233

5 王荣艳,王培龙,王静,等. 分子印迹技术的研究的新进展及应用[J]. 现代科学仪器, 2008(1):11~16

6 曲翔,卢晓旭,黄雪松. 利用6-姜酚测定鲜姜中的6-姜酚[J]. 食品与发酵工业, 2007(6):123~126

Preparing and Application of Molecular Imprinted Polymer of 6-gingerol

Huang Xuesong, Zeng Huilan, Gu Jianquan

1(Department of Food Science and Engineering Jinan University, Guangzhou 510632, China)

2(Panyu Agricultural Technical School of Guangzhou, Guangzhou 511400, China)

ABSTRACT In order to rapidly, simply and efficiently purify 6-gingerol from ginger, the molecular template (6-gingerol), functional monomer, cross-linking agent, initiator and solvent were mixed in the reactor. The mixed solution was degassed by ultrasonic for 15 min and then add nitrogen at 1 ml/min, reacted 20 h at 60°C. The products with the template was then grinded, sieved to homogeneous particles. After eluting out the template from the particle by 95% ethanol, the final molecularly imprinted polymer was obtained. This is a rapidly, simply and efficiently way to separate 6-gingerol from ginger.

Key words ginger(*Zingiber officinale* Roscoe), 6-gingerol, molecularly imprinted polymer.