

# 二氢杨梅素- $\beta$ -环糊精包络物抗氧化稳定性及其动力学研究

欧阳玉祝 麻成金 李志平 杨朝霞 刘炫程

(吉首大学食品科学研究所, 吉首, 416000)

**摘 要** 考查了二氢杨梅素及其 $\beta$ -环糊精包络物抗氧化稳定性, 结果表明: 在 20℃ 温度下, 二氢杨梅素及其包络物溶液用 0.08 mol/L  $\text{KClO}_3$  氧化 5 h, 二氢杨梅素的浓度分别减少 13.91% 和 12.84%; 在 60℃ 温度下, 用 0.1 mol/L  $\text{KClO}_3$  反应 6 h, 二氢杨梅素的浓度分别减少 26.58% 和 22.79%。氧化反应动力学研究表明, 二氢杨梅素及其包络物的氧化反应为一级反应, 40℃ 和 60℃ 时的反应速率常数分别为 0.483 3、0.280 8  $\text{h}^{-1}$  和 0.489 8、0.392 1  $\text{h}^{-1}$ 。

**关键词** 二氢杨梅素,  $\beta$ -环糊精包络物, 稳定性, 动力学

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)是由 7 个  $\alpha$ -1, 4-D-葡萄糖形成的具有“内疏水, 外亲水”的“超微囊”筒式结构化合物<sup>[1,2]</sup>, 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, 这种包络物对光、热、氧、酸碱和金属离子等因素作用的稳定性大大提高<sup>[3,4]</sup>。

二氢杨梅素是一种多酚羟基双氢黄酮醇, 属黄酮类化合物, 存在于葡萄科、杨梅科、杜鹃科、藤黄科、大戟科及柳科等植物中。二氢杨梅素能清除氧自由基, 抑制氧自由基对人体组织器官的损害, 防止油脂食品氧化变质, 具有消炎止咳、祛痰镇痛、抑菌降脂、抗高血压、松弛血管平滑肌和抗肿瘤等生理活性, 是一种优良的食品抗氧化剂和药物<sup>[5~7]</sup>, 有较高的应用开发价值。由于二氢杨梅素是多酚羟基化合物, 稳定性较差, 在加工贮存和应用过程中易氧化分解<sup>[8,9]</sup>。中文以 $\beta$ -环糊精为“宿主”, 对二氢杨梅素进行包络, 用对比法考查二氢杨梅素及其包络物对氧化剂的抗氧化稳定性, 同时对氧化反应速率常数和反应级数进行了研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与材料

#### 1.1.1 实验仪器

日本岛津 LC-10AD 型高效液相色谱仪, 浙江大学 N-2000 双通道色谱工作站; 美国 Lambda-6 型紫外可见分光光度计; SHB-III 型循环式多用真空泵; DF-101S 型磁力搅拌器; KQ-250E 型超声波清洗器; PHS-25 型酸度计。

#### 1.1.2 实验材料

二氢杨梅素由湖南省林产化工重点实验室提供;

$\beta$ -环糊精是国产分析纯试剂, 使用前用水重结晶 2 次, 干燥至恒重备用; 流动相甲醇为国产色谱纯试剂; 体积分数 95% 乙醇、 $\text{KClO}_3$  为国产分析纯试剂。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 包络物的制备

二氢杨梅素包络物按文献[4]制备, 产品收率为 47.24%。

#### 1.2.2 包络物稳定性实验

称取适量的二氢杨梅素及其包络物用体积分数 95% 乙醇溶解, 定容到 100 mL。分别取 25 mL 溶液, 置于 2 个 50 mL 园底烧瓶中, 加氧化剂进行稳定性实验, 每间隔 1 h 取样用高效液相色谱测定二氢杨梅素含量, 计算浓度减少值  $\Delta C/C_0$  [ $\Delta C = C_0 - C_i$ ,  $C_0$  为反应时间为 0 时的浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ),  $C_i$  为反应时间为  $i$  时的浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) ]。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 定性与定量分析

二氢杨梅素及其包络物用紫外光谱和高效液相色谱作定性定量分析。

#### 1.3.2 色谱条件

Polaris  $\text{C}_{18}$  色谱柱 (4.6 mm  $\times$  150 mm, 50  $\mu\text{m}$ ), 流动相为体积分数 30% 甲醇水溶液, 检测波长 294 nm, 流速 0.5 mL/min, 柱温为室温。

#### 1.3.3 标准曲线的绘制

用微型进样器取 1 mg/mL 的二氢杨梅素标准溶液 4、6、8、10、12  $\mu\text{L}$ , 在所选择的色谱条件下进样测量对应的峰面积。以峰面积为横坐标, 进样量 ( $\mu\text{g}$ ) 为纵坐标作图, 绘制标准曲线, 并用计算机进行线性回归得回归方程和相关系数为:

$$Y = 0.3969X + 0.0291 \quad R^2 = 0.9998$$

式中:  $Y$  为二氢杨梅素溶液浓度 ( $\mu\text{g/mL}$ ),  $X$  为

第一作者: 硕士, 教授。

收稿日期: 2006-05-17, 改回日期: 2006-10-12

二氢杨梅素溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 包络物的紫外光谱

二氢杨梅素及其包络物的紫外光谱表明,二氢杨梅素及其包络产物在 209 nm 处都出现最大吸收峰( $\beta$ -环糊精无紫外吸收),说明二氢杨梅素已经被  $\beta$ -环糊精包络。

表 1 20℃,0.08 mol/L KClO<sub>3</sub> 氧化时二氢杨梅素及其包络物浓度变化

时 间/h	0	1	2	3	4	5
未包络溶液中二氢杨梅素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	3.316 2	3.201 8	3.145 3	3.034 7	2.959 7	2.854 8
$\frac{\Delta C}{C_0}/\%$	0	3.46	5.15	8.49	10.75	13.91
包络物溶液中二氢杨梅素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	1.131 7	1.115 1	1.093 1	1.047 1	1.012 0	0.986 4
$\frac{\Delta C}{C_0}/\%$	0	1.47	3.41	7.48	10.58	12.84

表 1 结果表明,在 20℃ 温度下,二氢杨梅素及其包络物溶液用 KClO<sub>3</sub> 氧化 5 h,二氢杨梅素的浓度分别减少 13.91% 和 12.84%,包络物溶液的浓度减少值小于未包络溶液,表明二氢杨梅素经过包络之后,对氧化剂的稳定性有一定的增加。这是因为二氢杨梅素进入  $\beta$ -环糊精的疏水空腔而受到保护。由于二氢杨梅素分子较大,酚羟基仍露在空腔外围,因此,两

### 2.2 包络物的抗氧化稳定性实验

#### 2.2.1 KClO<sub>3</sub> 对二氢杨梅素及其包络物稳定性影响

分别在 2 个 50 mL 圆底烧瓶中加入 25 mL 二氢杨梅素及其包络物乙醇溶液,20℃ 温度下磁力搅拌,分别加入 1 mL 0.08 mol/L 的 KClO<sub>3</sub> 溶液,每间隔 1 h 取样用高效液相色谱测定二氢杨梅素的浓度,并计算  $\Delta C/C_0$ ,结果如表 1 所示。

者的浓度减小值差别不大。

#### 2.2.2 温度对二氢杨梅素及其包络物的稳定性影响

分别在 2 个 50 mL 圆底烧瓶中加入 25 mL 二氢杨梅素和包络物溶液,磁力搅拌下加 1 mL 0.1 mol/L KClO<sub>3</sub> 溶液,在 40℃ 和 60℃ 温度下反应,每间隔 1 h 取样用高效液相色谱测定二氢杨梅素的浓度,计算  $\Delta C/C_0$ ,结果如表 2、表 3 所示。

表 2 40℃,0.1 mol/L KClO<sub>3</sub> 氧化时二氢杨梅素及其包络物的浓度变化

时 间/h	0	1	2	3	4	5	6
未包络溶液中二氢杨梅素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	20.34	19.31	18.48	17.58	16.85	15.91	15.23
$\frac{\Delta C}{C_0}/\%$	0	5.08	9.14	13.58	17.14	21.77	25.12
包络物溶液中二氢杨梅素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	8.44	8.02	7.99	7.73	7.55	7.32	7.15
$\frac{\Delta C}{C_0}/\%$	0	4.98	5.33	8.41	10.55	13.27	15.28

表 3 60℃,0.1 mol/L KClO<sub>3</sub> 氧化时二氢杨梅素及其包络物的浓度变化

时 间/h	0	1	2	3	4	5	6
未包络溶液中二氢杨梅素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	24.53	23.52	22.46	21.23	20.37	19.02	18.01
$\frac{\Delta C}{C_0}/\%$	0	2.16	8.44	13.45	16.96	22.46	26.58
包络物溶液中二氢杨梅素浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	10.31	9.97	9.60	9.27	8.81	8.42	8.12
$\frac{\Delta C}{C_0}/\%$	0	1.83	6.87	10.07	15.40	20.95	22.79

实验结果表明,40℃ 温度下,二氢杨梅素及其包络物溶液用 0.1 mol/L KClO<sub>3</sub> 氧化 6 h,二氢杨梅素的浓度分别减少了 25.12% 和 15.28%。60℃ 反应 6 h,二氢杨梅素的浓度分别减少了 26.58% 和

22.79%。包络物溶液的二氢杨梅素浓度减少值较小,说明二氢杨梅素经过包络后对 KClO<sub>3</sub> 的氧化稳定性有了一定的提高。

### 2.3 氧化反应动力学实验

在常压下用 0.1 mol/L KClO<sub>3</sub> 作氧化剂氧化二氢杨梅素及其包络物,测定不同温度下的二氢杨梅素浓度。按照积分法求氧化反应的反应级数<sup>[10]</sup>。设一级反应和二级反应的速率方程式分别表示为:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \text{ (一级反应)} \tag{1}$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B \text{ (二级反应)} \tag{2}$$

式中 C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub> 分别为反应物 A 和 B 在反应时间为 t 时的浓度(μg/mL), t 为反应时间(h), k<sub>1</sub> 为一级反应速率常数(h<sup>-1</sup>), k<sub>2</sub> 为二级反应速率常数(L/mol·h)

将(1)(2)式在边界条件下积分得:

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_0}\right) = -k_1 t \text{ (一级反应)} \tag{3}$$

$$\frac{1}{C_A} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \text{ (二级反应)} \tag{4}$$

根据不同温度不同时间下测取的二氢杨梅素及其包络物溶液中二氢杨梅素的浓度,计算对应的 ln(C<sub>A</sub>/C<sub>0</sub>)

和 1/C<sub>A</sub>, 结合(3)(4)式,分别将 ln(C<sub>A</sub>/C<sub>0</sub>) 和 1/C<sub>A</sub> 对 t 作图。由线性关系可求得反应级数和反应速率常数,40℃ 和 60℃ 的实验结果如表 4 和图 1 所示。

表 4 40℃ 和 60℃ 温度下,不同时间二氢杨梅素及其包络物的 ln(C<sub>A</sub>/C<sub>0</sub>) 及速率常数

时间/h	ln(C <sub>A</sub> /C <sub>0</sub> )			
	40℃ / 二氢杨梅素	40℃ / 包络物	60℃ / 二氢杨梅素	60℃ / 包络物
0	0	0	0	0
1	0.5197	0.2883	0.4185	0.335 6
2	0.959 0	0.547 9	0.881 9	0.713 5
3	1.458 3	0.878 6	1.444 6	1.063 3
4	1.882 4	1.115 1	1.858 6	1.575 0
5	2.456 4	1.423 9	2.542 6	2.021 0
6	2.893 2	1.658 3	2.984 2	2.386 9
回归方程	y = 0.483 3x	y = 0.280 8x	y = 0.489 8x	y = 0.392 1x
R <sup>2</sup>	0.999 1	0.998 8	0.995	0.994 4
速率常数/h <sup>-1</sup>	0.483 3	0.280 8	0.489 8	0.392 1

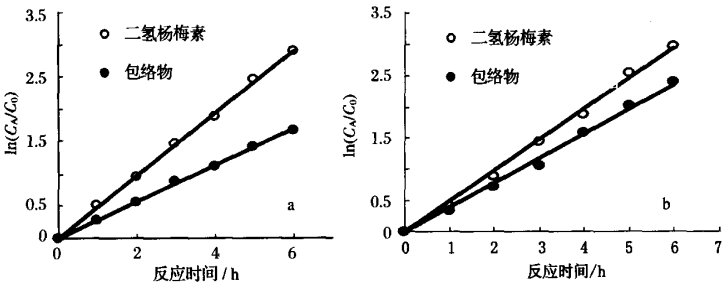


图 1 40℃ (a)、60℃ (b) 时二氢杨梅素及其包络物的 ln(C<sub>A</sub>/C<sub>0</sub>) 和 1/C<sub>A</sub> - t 曲线

表 4 和图 1 结果表明,二氢杨梅素及其包络物的 ln(C<sub>A</sub>/C<sub>0</sub>) 和 1/C<sub>A</sub> - t 图线性关系较好,说明氧化反应为一级反应,40℃ 时二氢杨梅素及其包络物的氧化反应速率常数分别为 0.483 3 h<sup>-1</sup> 和 0.280 8 h<sup>-1</sup>, 60℃ 时二氢杨梅素及其包络物的氧化反应速率常数分别为 0.489 8 h<sup>-1</sup> 和 0.392 1 h<sup>-1</sup>。二氢杨梅素的反应速率常数大于包络物的反应速率常数,说明二氢杨梅素的氧化反应较其包络物快,经过包络之后,二氢杨梅素的稳定性有了一定增加。

3 结 论

二氢杨梅素用 β-环糊精进行包络,能够提高抗氧化稳定性,结果表明:20℃ 温度下,二氢杨梅素及其包

络物溶液用 0.08 mol/L KClO<sub>3</sub> 氧化 5 h,二氢杨梅素的浓度分别减少 13.91% 和 12.84%, 60℃ 温度下,用 KClO<sub>3</sub> 氧化 6 h,二氢杨梅素浓度分别减少了 26.58% 和 22.79%。氧化反应动力学研究表明,二氢杨梅素及其包络物的氧化反应均为一级反应,40℃ 和 60℃ 时的反应速率常数分别为 0.483 3 h<sup>-1</sup> 及 0.280 8 h<sup>-1</sup> 和 0.489 8 h<sup>-1</sup> 和 0.392 1 h<sup>-1</sup>。

参 考 文 献

1 李伟刚,陈超球,廖 森. 环糊精及其应用[J]. 广西师范学院学报,1994(2):58~64  
2 Bander M. Cyclodextrin Chemistry[M]. Washington DC: American Chemical Society,1987.12~43  
3 纪明慧,刘 红. 益智挥发油-β-环糊精包合物稳定性测试

- [J]. 中草药, 2005, 28(10): 952~953
- 4 欧阳玉祝, 李志平, 麻成金, 等. 月见草油- $\beta$ -环糊精包络物的稳定性研究[J]. 食品科学, 2005, 26(9): 39~42
  - 5 董倩倩, 陈立峰. 二氢杨梅素药理研究进展[J]. 中草药, 2005, 3(5): 295~298
  - 6 杨书珍, 宁正祥, 张友胜, 等. 油溶性二氢杨梅素对油脂的抗氧化作用[J]. 中国油脂, 2003, 28(1): 41~43
  - 7 林淑英, 高建华, 郭清泉, 等. 二氢杨梅素的稳定性及其影响因素[J]. 无锡轻工大学学报, 2004, 23(2): 17~21
  - 8 林淑英, 张友胜, 郭清泉, 等. 天然抗氧化剂二氢杨梅素的热稳定性及抗氧化性质研究[J]. 现代化工, 2003, 23(增刊): 188~189
  - 9 Zhang Yousheng, Ning Zhengxiang, Yang Shuzhen, et al. Antioxidation properties and mechanism of action of dihydromyricetin from *Ampelopsis grossedentata*[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2003, 38(4): 241~244
  - 10 韩德刚编. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 386~388

## Study on the Antioxidation Stability of $\beta$ -Cyclodextrin Inclusion Complex of Dihydromyricetin and Its Dynamics

Ouyang Yuzhu Ma Chengjin Li Zhiping Yang Zhaoxia Liu Xuancheng

(Institute of Food Science, Jishou University, Jishou 416000, China)

**ABSTRACT** The antioxidation stability of the dihydromyricetin and its inclusion complex by  $\beta$ -cyclodextrin was investigated. The results showed that the concentration of dihydromyricetin and its inclusion complex reduced 13.91% and 12.84% at 20°C treated with 0.08 mol/L  $\text{KClO}_3$  for 5 h. It reduced 26.58% and 22.79% at 60°C, 6 h treated with 0.1 mol/L  $\text{KClO}_3$ . The study of dynamics of oxidizing reaction showed that the oxidizing reaction was a first-order reaction. When reacted at 40°C and 60°C, the rate constant of dihydromyricetin and its inclusion complex by  $\beta$ -cyclodextrin was  $0.483\ 3\ \text{h}^{-1}$ ,  $0.280\ 8\ \text{h}^{-1}$  and  $0.489\ 8\ \text{h}^{-1}$ ,  $0.392\ 1\ \text{h}^{-1}$ , respectively.

**Key words** dihydromyricetin,  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex, stability, dynamics

### 政策法规标准

#### 英国食品标准局发布“食品标签”新指南

英国食品标准局(FSA)向国内的食品生产商和零售商颁布了新的食品标签指南,以方便对食品过敏的人群。

与谨慎添加食品配料的情况不同,英FSA现在还没有法定的控制手段来规定如何就因食品在供应链上的交叉污染可能出现的过敏原这一情况进行标注。

英国食品标准局的《过敏原管理和推荐标签指南》提供了一个自愿性的最佳做法指南,以帮助各种规模的企业确定与各种过敏原交叉污染的风险。同时,该指南还提供了他们推荐的对消费者来说更清楚易懂的标签。

据了解,英国有高达150万的人群有食品过敏的情况,让他们完全了解他们所购买的食物中到底含有哪些成分至关重要。而推荐的标签方法只有在经过全面的风险评估后、确实存有交叉污染的过敏原这种风险的情况下才能使用。过多使用可能有过敏原这类的警告标签会限制消费者选择的范围,降低警告标签的警示作用。

### 信息窗

#### 澳大利亚开始使用新款PET葡萄酒瓶

澳大利亚一家酿酒公司推出一种采用了质轻、防碎而且环保的750mLPET瓶的高档葡萄酒。这是全球第一款全规格PET酒瓶。

这款新型750mLPET瓶完全可以回收循环使用,空瓶只有54g重,比传统玻璃瓶轻85%。PET瓶在回收后通常应用在食品接触性包装方面,形成了封闭性再循环利用。此外,PET在商业和工业方面的应用比较广泛,因此也提高了PET回收的需求。由于PET酒瓶质量减轻了很多,采用PET瓶的酒类产品在运输方面具有很大优势,每次装载的量可以大幅度提高。从另一方面说,运输相同量的酒所消耗的燃料也相对减少了,这也是节能和环保的另外一个表现。