

毛泡桐花黄酮类化合物的稳定性研究^①

孟志芬^② 郭雪峰^a 蒋莹

(河南科技学院化学化工学院 河南省新乡市华兰大道东段 453003)

^a(国际竹藤网络中心 北京市 100102)

摘要 研究了毛泡桐花黄酮类化合物在不同条件下的稳定性,结果表明:自然光对毛泡桐花黄酮有一定的降解作用;温度对其稳定性影响不明显;碳水化合物对该黄酮类化合物的稳定性有一定的影响;产品在 pH=5—6 的弱酸性条件下比较稳定,在强酸强碱溶液中不稳定;金属离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 对化合物有稳定作用, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 影响明显,质量分数为 2% 的氧化剂 H_2O_2 和还原剂 Na_2SO_3 对产品稳定性的影响不明显,还原剂 Vc 的影响较大。

关键词 毛泡桐花,黄酮类化合物,稳定性。

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8138(2008)04-0655-04

1 前言

黄酮类化合物(Flavonoids)是一类天然色素及苷类的总称,在食品和医药工业中有着广泛的应用。黄酮类化合物对人体具有多种医疗保健作用,如降血糖、降血压、抗菌和抗病毒等。此外,黄酮类化合物还是一类性能优良的天然抗氧化剂。长期以来,人们为了保鲜和防止食品氧化,一直使用合成抗氧化剂如 2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、叔丁基对羟基茴香醚(BHA)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)和没食子酸正丙酯(PG)等,而合成抗氧化剂对人体具有诸多副作用^[1-4],因此,多方面开发研究和应用天然抗氧化剂,对维护人类的健康和发展绿色食品工业十分重要。

毛泡桐在我国广泛种植,毛泡桐花产量非常丰富,但 90% 以上被浪费。根据文献报道^[5,6]和我们的反复实验,毛泡桐花中含有黄酮类化合物,本文初步研究了毛泡桐花黄酮类化合物的稳定性,为这种天然植物的开发利用提供理论依据。

2 实验部分

2.1 材料与试剂

Na_2SO_3 、 H_2O_2 、NaCl、KCl、 $ZnCl_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $MgSO_4$ 、 $CaCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、Vc、葡萄糖、淀粉、蔗糖、石油醚、无水乙醇、HCl、NaOH 等所用试剂均为分析纯。毛泡桐花采自豫北地区,阴干粉碎后备用。实验用水为去离子水。

2.2 主要仪器

FA 电子天平(北京塞多利斯仪器系统有限公司);DZF-6020 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);pH-3C 酸度计(上海天达仪器公司);725 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司)

① 河南科技学院重点科研项目资助基金,河南科技学院青年骨干教师资助计划

② 联系人,电话:(0373)3040565;手机:(0)13837392476;E-mail:mengzf@yeah.net;mzf@hist.edu.cn

作者简介:孟志芬(1970—),女,河南省内黄县人,副教授,硕士,主要从事天然产物化学方面的研究工作。

收稿日期:2008-03-17;接受日期:2008-03-31

公司);GSY-Ⅱ 恒温水浴(北京市医疗设备厂)。

2.3 实验方法

2.3.1 毛泡桐花黄酮类化合物的提取及供试液的制备

毛泡桐花干燥粉碎后,用体积分数为 70%的乙醇回流提取 3h,过滤、减压蒸馏,再用石油醚反复萃取,除去脂溶性成分和杂质,在 100℃下真空干燥后得到黄酮类化合物粉末。称取一定量的样品,溶解在去离子水中,配成一定量的总黄酮溶液,即为供试液。

2.3.2 不同因素对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

取供试液在不同条件下进行处理,并每隔一定时间测定总黄酮吸光度。

2.3.3 毛泡桐花黄酮类化合物的光谱学特征及吸光度测定

取一定量的样品配制成 48.352 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 水溶液,在 200—400nm(在 400—700nm 范围内无吸收)范围内进行扫描,在 290、325nm 处出现了两个最大吸收峰,这是黄酮类物质在紫外区特有的吸收峰。290nm 处的吸光度值为 0.849,325nm 处的吸光度值为 0.684,故选用 290nm 为试验用波长。

3 结果与讨论

3.1 自然光对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

取一定量的样品配制成 65.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 水溶液两份,分别在自然光和避光两种情况下进行对比试验,并放置 0、1、2、3、4、5 天,每天在 290nm 下用 1cm 石英比色皿进行比色,测定数据见表 1。从表 1 可以看出,自然光对黄酮类化合物有降解作用,在避光条件下黄酮类化合物的分解作用减缓。

表 1 自然光对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

时间(d)	0	1	2	3	4	5
自然光条件(A)	0.434	0.411	0.400	0.365	0.359	0.333
避光条件(A)	0.434	0.429	0.426	0.410	0.405	0.389

3.2 温度对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

取一定量的样品配制成 48.352 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液,分别在 30、40、50、60、70、80、90℃的水浴条件下保温 30min,然后冷却至室温,测得吸光度值见表 2。结果表明,在 30、40、50、60、70℃下吸光度数值无明显变化,在 80—90℃时吸光度数值略有增加的趋势,温度对黄酮类化合物稳定性的影响不明显。

表 2 温度对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

温度(℃)	30	40	50	60	70	80	90
吸光度 A	0.374	0.372	0.371	0.372	0.373	0.385	0.394

3.3 碳水化合物对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

取一定量的样品配制成 48.352 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 水溶液,在 3 支 25mL 的比色管中各加入三分之二体积的样液,然后再分别加入葡萄糖、蔗糖、淀粉各 0.1g,测其吸光度值见表 3。结果表明,葡萄糖对样品的稳定性无明显影响,淀粉和蔗糖使样品的吸光度值增大,碳水化合物对黄酮类化合物的稳定性有一定影响。

表 3 碳水化合物对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

碳水化合物	0	葡萄糖	淀粉	蔗糖
吸光度 A(0h)	0.359	0.363	0.382	0.371
吸光度 A(24h)	0.369	0.368	0.392	0.383

3.4 pH 值对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

用 HCl、NaOH 配制成 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 的水溶液,在 10 支比色管中分别加入 3mL 黄酮类化合物溶液,浓度均 $50\mu\text{g/mL}$,用相应 pH 值溶液将其稀释至 10mL。测其吸光度值见表 4。结果表明,黄酮类化合物在溶液酸碱性较强时不稳定,在 $\text{pH}=5\sim 6$ 的弱酸条件下比较稳定。

表 4 pH 值对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

pH 值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光度 A	0.178	0.175	0.167	0.142	0.143	0.143	0.132	0.133	0.138	0.136

3.5 金属离子对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

取一定量的样品配制成 $48.352\mu\text{g/mL}$ 水溶液, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 溶液浓度均为 1mg/mL , Fe^{3+} 溶液浓度为 $50\mu\text{g/mL}$ 。取一定量样液,分别加入不同金属离子溶液,放置 0、1、2、3、4 天,测定其吸光度值见表 5。结果表明, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 离子对黄酮类化合物具有稳定作用,可能是与黄酮类化合物生成稳定的络合物的缘故。 Al^{3+} 离子使吸光度数值减小明显, Fe^{3+} 离子具有使黄酮类化合物吸光度数值增大的作用。

表 5 金属离子对毛泡桐花黄酮类化合物的稳定性的影响

元素	H_2O	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Zn^{2+}
吸光度 $A(0\text{d})$	0.340	0.344	0.339	0.339	0.342	0.321	0.396	0.342
吸光度 $A(1\text{d})$	0.324	0.330	0.321	0.324	0.334	0.294	0.363	0.333
吸光度 $A(2\text{d})$	0.309	0.304	0.307	0.318	0.303	0.249	0.336	0.311
吸光度 $A(3\text{d})$	0.296	0.297	0.297	0.298	0.297	0.224	0.312	0.298
吸光度 $A(4\text{d})$	0.283	0.283	0.284	0.284	0.282	0.213	0.301	0.285

3.6 氧化剂、还原剂对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

取一定量的样品配制成 $26.01\mu\text{g/mL}$ 的样液,取样液 50mL 分别加入质量分数为 2% Vc、2% Na_2SO_3 、2% H_2O_2 及水各 0.2mL,测定其吸光度值见表 6。结果表明,还原剂 Na_2SO_3 使吸光度值稍有降低,还原剂 Vc 和氧化剂 H_2O_2 使吸光度值升高,并且还原剂 Vc 使吸光度值升高得很明显,放置 24h 后再进行测定,几个试样的吸光度值都有所降低。2% H_2O_2 溶液的吸光度值与空白溶液的吸光度值比较变化不大,2% Vc 溶液使吸光度数值明显变大,对黄酮类化合物的稳定性影响较大,2% Na_2SO_3 溶液使吸光度数值降低不明显,影响较小。

表 6 氧化还原剂对毛泡桐花黄酮类化合物稳定性的影响

氧化、还原剂	H_2O	2% H_2O_2	2% Na_2SO_3	2% Vc
吸光度 $A(0\text{h})$	0.207	0.212	0.204	0.719
吸光度 $A(24\text{h})$	0.202	0.205	0.192	0.670

4 结论

(1) 自然光对毛泡桐花黄酮类化合物有降解作用,在避光条件下其分解作用缓慢,长时间贮存应避光存放。

(2) 温度对黄酮类化合物稳定性的影响不明显。

(3) 毛泡桐花黄酮类化合物在葡萄糖的存在下较稳定,加入淀粉、蔗糖后对其稳定性有一定影响。

(4) 泡桐花黄酮类化合物在 $\text{pH}=5\sim 6$ 的弱酸条件下比较稳定,在强酸和强碱溶液中不稳定。

(5) K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子对黄酮类化合物的稳定性无明显影响,但 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离

子对其影响较大,在生产、贮存及使用过程中应避免与含 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子的容器接触。

(6) 毛泡桐花黄酮类化合物在还原剂 Vc 存在下不稳定,在还原剂 Na_2SO_3 或氧化剂 H_2O_2 存在下比较稳定。

参考文献

- [1] 黄泽元,王海滨,刘志伟. 芝麻叶中总黄酮的最佳提取工艺研究[J]. 农业工程学报, 2004, 20(6): 201—204.
 [2] 王炜,王琳. 黄酮类化合物的研究进展[J]. 沈阳医学院学报, 2002, 4(2): 115—119.
 [3] 华辉,郭勇. 黄酮类化合物药理研究进展[J]. 广东药学, 1999, 9(4): 9—12.
 [4] 句海松. 抗氧化剂研究进展[J]. 中国药学杂志, 1990, 25(12): 712—715.
 [5] 杜欣,师彦平,李志刚等. 毛泡桐花中黄酮类成分的分离与结构确定[J]. 中草药, 2004, 35(3): 245—247.
 [6] 付明哲,袁福汉,卢兴民等. 泡桐花黄酮抗菌作用及对免疫机能的影响[J]. 中国药学杂志, 1999, 25(5): 46—47.

Study on the Stability of Flavonoids from Paulownia Tomentose Steud Flower

MENG Zhi-Fen GUO Xue-Feng^a JIANG Ying

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Institute of Science & Technology, Xinxiang, Henan 453003, P. R. China)

^a(International Center for Bamboo & Rattan, Beijing 100102, P. R. China)

Abstract The stability of water solution of flavonoids from paulownia tomentose steud flower was studied in the different conditions. The natural light has reducing function to the flavonoids, the temperature is no obvious influence, the flavonoids in the condition of pH = 5—6 is in stable, and mixing with the carbohydrate is instability, metallic ions K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} have the stabilization, Al^{3+} , Fe^{3+} affect obviously, 2% H_2O_2 and Na_2SO_3 have no obvious influence, 2% Vc has more influence.

Key words Paulownia Tomentose Steud Flower, Flavanoids, Stability.

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从 2007 年第 1 期起,本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊),均按篇赠送 2 本样刊,用普通印刷品邮寄给作者联系人,遗失不再补赠。若遗失或作者另有需要,请在发表之日起 2 个月之内汇款购买(第 1 期 70 元/本;其余 40 元/本,免收挂号邮寄费),逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定,若作者急需,请预交特快专递费(30 元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人,请各位联系人接到邮局通知后,务必及时到邮局领取。若 2 个月未领,被邮局退回,本刊不再补发。

特此通知

《光谱实验室》编辑部

汇款购买地址:北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林,邮编:100095