

茶多酚银、茶多酚锌配合物抗氧化活性的研究*



李 华^{1,2}, 刘玉明¹

(1. 四川大学 化学学院, 四川 成都 610064;
2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621000)

LI H

摘 要: 合成茶多酚银配合物(TP-Ag)、茶多酚锌配合物(TP-Zn), 采用红外光谱、紫外光谱及抗氧化活性的评价指标[油脂的过氧化值(POV)、诱导时间及抗氧化因子]对茶多酚(TP)及 TP-Ag、TP-Zn 抗氧化活性进行了研究。结果表明:TP-Ag、TP-Zn 具有比 TP 更强的抗氧化活性, 3 者的抗氧化能力为 TP-Zn > TP-Ag > TP。

关键词: 茶多酚; 茶多酚配合物; 抗氧化活性

中图分类号: TQ 243. 21 文献标识码: A 文章编号: 0253- 2417(2004)04- 0094- 05

STUDIES ON ANTIOXIDATION OF TEA-POLYPHENOL-SILVER AND TEA-POLYPHENOL-ZINC COMPLEXES

LI hua^{1,2}, LIU Yur ming¹

(1. Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China;
2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China)

Abstract: In order to find out the new antioxidants that have better antioxidation ability than tea polyphenol(TP) in given condition, TP-Ag and TP-Zn complexes were synthesized and characterized by IR and UV. Their antioxidation abilities were investigated by IR, UV, along with determinations of peroxide value(POV), revulsive time(D) and antioxidation factor(F) in this paper. The results indicate that antioxidation ability of TP-Ag or TP-Zn complex is better than TP, the order of antioxidation ability is TP-Zn > TP-Ag > TP. The complexes are of potential application in medication and foodstuff.

Key words: tea polyphenol; tea polyphenol complex; antioxidation

茶多酚(TP)是一种高效的天然自由基清除剂,具有抗氧化、抗菌、抗病毒(如抗流感及艾滋病病毒)、防癌、抗癌和延缓衰老等功效^[1]。在化工、医药及食品加工行业中具有独特的作用。目前国内外对茶多酚的研究已十分系统且深入,但对茶多酚金属配合物的化学结构与生物活性的关系却少有研究报道。据报道银在低浓度下有很强的抗菌活性,且具有低毒^[2],银及其化合物作为抗菌剂已引起了众多化学家和医学家的广泛兴趣。如磺胺嘧啶银作为一种抗菌剂被广泛用于严重烧伤时的抗菌消毒^[2],氟派酸银用于预防和治疗创面脓毒症的发生^[3]。而锌盐可作生物抗氧化剂,黄芩苷锌配合物有比配体更强的抑制炎性水肿作用^[4]。中草药中的有机成分与金属离子结合后,其生物活性有可能提高^[5-6]。作者应用量子化学方法对 TP 及其金属配合物生物活性与结构的关系进行了研究,结果表明茶多酚金属配合物有抗氧化性且比 TP 的抗氧化性更强。本研究合成了茶多酚银配合物(TP-Ag)、茶多酚锌配

* 收稿日期: 2004- 07- 09

作者简介: 李 华(1972-),女,四川绵阳人,讲师,博士生,从事生物无机化学、污染控制与资源化方向的研究。

合物(TP-Zn),对 TP 及 TP-Ag、TP-Zn 进行了抗氧化活性实验,明确了三者的抗氧化活性大小,为开发新的抗氧化剂提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

TP(Batch No: 020604 EGCG> 30%)、菜籽色拉油(市售)、醋酸银、醋酸锌、无水乙醇、碘化钾、三氯甲烷、冰醋酸、硫代硫酸钠、淀粉,均为分析纯;Perkin-Elmer 16PC 傅立叶变换红外光谱仪(P. E 公司),日本岛津 UV-2100 紫外分光光度计,800 型离心机(上海红新仪器厂),RE-52AA 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂),DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器(浙江省乐清县乐成电器厂),TG328B 型分析天平(上海天平仪器厂),恒温烘箱(上海实验仪器厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 TP-Ag 的合成 6 g TP 溶于 100 mL 蒸馏水。取 10 mL TP 溶液,用醋酸调 pH 值 3,室温,氮气保护,在电磁搅拌并避光条件下,缓慢滴加 0.1 mol/L 醋酸银 10 mL,出现沉淀,反应 0.5 h,静置,过滤,洗涤,干燥得灰黑色产品。

1.2.2 TP-Zn 的合成 6 g TP 溶于 100 mL 蒸馏水。取 10 mL TP 溶液,用 0.1 mol/L 的碳酸氢钠调 pH 值 7,室温,氮气保护,在电磁搅拌并避光条件下,缓慢滴加 0.1 mol/L 醋酸锌 10 mL,出现沉淀,反应 0.5 h,静置,过滤,洗涤,干燥得深红褐色产品。

1.2.3 抗氧化活性实验 实验分 3 部分:1)对 TP 的抗氧化活性进行研究;2)对 TP-Ag、TP-Zn 的抗氧化活性进行研究;3)将 TP、TP-Ag、TP-Zn 的抗氧化活性进行对比。60 °C 下,分别对 TP 及 TP-Ag、TP-Zn 的过氧化值(POV)、诱导时间(D)及抗氧化因子值(F)进行分析,找出了 TP 及 TP-Ag、TP-Zn 在菜籽色拉油中合适的添加量及其抗氧化活性强弱的排列顺序。

2 结果和讨论

2.1 TP-Ag、TP-Zn 的检验

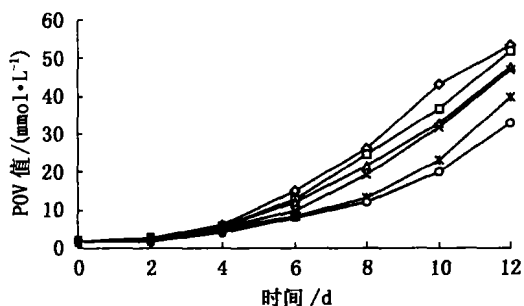
2.1.1 薄层分析 取上述两种产品少许溶于水中,用聚酰胺薄膜对 TP 和这两种产品分别进行薄层层析,在薄层板上后者比前者展出的样品点个数增多;再将这两种产品用稀硫酸溶解后,取少许在试管中,分别加入氯化钠和碳酸氢钠,试管中分别有白色沉淀出现。证明形成了茶多酚的两种金属配合物。

2.1.2 红外光谱分析 用 KBr 压片法,在 200~4000 cm^{-1} 范围内,测定了 TP 及 TP-Ag、TP-Zn 的红外光谱。通过分析可知,它们在 3422~3300 cm^{-1} 处均有酚羟基的特征吸收,表明分子中都有酚羟基存在。同时,在 1715~1690 cm^{-1} 范围内,均有羰基的特征吸收,但因 3 种物质中羰基所处的化学环境发生变化,故其吸收峰的位置不同,TP-Ag、TP-Zn 中羰基的吸收峰移动,且吸收强度发生了变化。

2.2 抗氧化活性

抗氧化实验采用烘箱加热法^[7]。将上述样品置于烘箱中,烘箱温度保持在 60 °C 左右,进行强化实验。每隔 48 h 用碘量法定时测样品的 POV 值^[8],用达到油脂自氧化诱导终点(植物油的诱导期终点设定 POV 值为 20 mmol/L)的时间^[9]、抗氧化因子 F 值来评价样品的抗氧化活性^[10]。每个样品平行测定 2 次。

2.2.1 POV 值 60 °C 下不同添加量的 TP 及 TP-Ag、TP-Zn 和按等质量百分比添加的 TP 及 TP-Ag、TP-Zn 的色拉油的 POV-t 图(POV 测定值)分别见图 1、表



TP 浓度 TP con.cn. / (mgL^{-1}): —◇—control; —□—50; —△—100; —×—200; —*—300; —○—400

图 1 不同 TP 添加量的色拉油的 POV 值与时间关系曲线图

Fig. 1 Curves of POV value with time for salad oil at different TP dosages

1及图2。

图1表明, 60℃下, TP的抗氧化作用随着用量的减少而减弱, TP在添加量为300、400 mg/L时均有显著的抗氧化活性。这是因为添加量大时, 抗氧化作用强。随着处理时间的增长, 添加量大的油样与添加量少的油样POV值差值增大, 抗氧化剂的作用明显。故而TP在色拉油中的添加量以300~400 mg/L为好。而TP-Ag、TP-Zn在添加量为200 mg/L时表现出对色拉油显著的抗氧化活性; 在添加量为100、300和400 mg/L时表现出的抗氧化活性弱(见表1)。这说明了TP-Ag、TP-Zn的抗氧化活性在200 mg/L内呈量效关系, 200 mg/L为最佳的抗氧化活性添加量, 超过200 mg/L后的抗氧化效果减弱, 这符合样品用量与生理活性的最佳效应关系。TP-Ag、TP-Zn达到最佳效应的浓度比TP的浓度小。由图2可见, 三者的抗氧化能力强弱为TP-Zn>TP-Ag>TP。这是由于金属离子对TP的电子云分布的影响, 造成的抗氧化活性不同。

表1 TP-Ag、TP-Zn添加量对色拉油POV值的影响

Table 1 Effects of TP Ag and TP Zn dosages on peroxide value of salad oil

样品 samples	添加量/(mgL ⁻¹) dosage	POV值 POV value/(mmolL ⁻¹)				
		0 d	3 d	6 d	9 d	12 d
空白样 control		1.65	4.55	15.27	41.61	69.01
TP-Ag	100	1.65	3.46	14.74	42.26	70.21
	200	1.65	2.67	10.44	30.36	34.73
	300	1.65	2.93	14.18	34.45	60.85
	400	1.65	2.84	12.22	31.11	43.26
TP-Zn	100	1.65	4.51	16.75	41.28	67.72
	200	1.65	3.72	9.50	17.21	47.78
	300	1.65	4.33	16.92	38.54	66.48
	400	1.65	4.07	14.14	32.93	58.04

2.2.2 诱导时间及抗氧化因子值 60℃下添加不同量的TP及TP-Ag、TP-Zn对色拉油的诱导时间D及抗氧化因子F值见表2。F值越大, 表示该抗氧化剂的抗氧化作用越大。由表2可见, TP对色拉油的抗氧化能力随TP添加量的减少而减弱, 其添加量为300和400 mg/L时均有显著的抗氧化活性。从表2还看出, 不同添加量的TP-Ag、TP-Zn对抗氧化活性的影响顺序均是(mg/L): 200>400>300>100。在同组实验中, TP-Ag、TP-Zn在添加量为300和400 mg/L时抗氧化能力TP-Ag>TP-Zn, 这是由于茶多酚与不同金属配合, 导致配合物在不同浓度时的抗氧化作用不同。比较同种空白样, 60℃下添加量为200 mg/L时, 空白油样与添加TP、TP-Ag和TP-Zn后油样的诱导时间, 分别为4.7、6.0、9.2和9.7 d, F值分别为1.28、1.96和2.06, 由此可见, 三者抗氧化能力顺序为: TP-Zn>TP-Ag>TP。通过对抗氧化实验的分析可知,

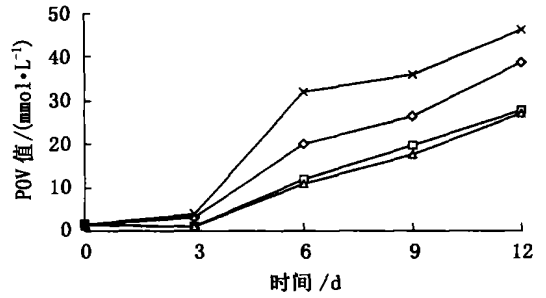


图2 添加200 mg/L TP、TP-Ag和TP-Zn时色拉油的POV值与时间关系曲线图

Fig. 2 Curves of POV value with time for salad oil at 200 mg/L TP, TP Ag and TP Zn

为TP-Zn>TP-Ag>TP。这是由于金属离子对TP的电子云分布的影响, 造成的抗氧化活性不同。

表2 抗氧化剂添加量对色拉油的诱导时间及抗氧化因子的影响

Table 2 Effects of antioxidants dosage on revulsive time(D) and ant ioxidation factor(F) of salad oil

抗氧化剂 antioxidants	添加量/(mgL ⁻¹) dosage	D/d	F
TP	空白样 control	6.9	
	50	7.2	1.04
	100	7.6	1.10
	200	8.1	1.17
	300	9.4	1.36
TP-Ag	空白样 control	6.5	
	100	6.6	1.01
	200	7.4	1.14
	300	6.9	1.06
	400	7.2	1.11
TP-Zn	空白样 control	6.5	
	100	6.4	0.98
	200	9.3	1.43
	300	6.4	0.98
	400	6.9	1.06

TP-Ag、TP-Zn与TP相比,TP-Ag、TP-Zn能在较低浓度达到较好的抗氧化效果,且作为抗氧化剂TP-Zn比TP-Ag更好。

2.3 讨论

从红外谱图以及抗氧化实验可知TP-Ag、TP-Zn具有抗氧化活性。两者保留了TP的基本骨架结构,在 $3422\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ 处仍存在TP最特征的也是与其抗氧化作用关系最密切的酚羟基的特征吸收。为进一步说明TP-Ag、TP-Zn的抗氧化活性,对其进行了紫外光谱分析。将两者配成一定浓度的溶液,在波长 $200\sim 900\text{ nm}$ 之间进行扫描,结果见表3。

众多的酚羟基是影响TP紫外吸收的主要因素,TP分子中存在较多的酚羟基,它的 λ_{max} 出现在 $200\sim 300\text{ nm}$,吸收强度最大。酚羟基具有供氢活性,使得TP还原能力强,从而具有较强的抗氧化活性,表现出抗突变、清除自由基等生物和生理活性^[11-12]。TP-Ag、TP-Zn中该峰发生移动,这是因为形成配合物后,原体系的电子云发生了变化。尽管TP和TP-Ag、TP-Zn三者的最大吸收波长和吸收强度不同,但从表3中可看出,三者的紫外吸收曲线的形状和吸收峰的位置差别较小,在体现TP抗氧化作用的特征吸收处仍有明显的吸收,故仍具有抗氧化的活性。同时,也进一步证明了茶多酚与银盐、锌盐反应的进行。TP-Ag、TP-Zn与TP一样,能提供还原性质子,捕捉油脂氧化过程的自由基引发剂和活性中间体,从而减缓或中断油脂自动氧化的自由基链反应。

TP-Ag和TP-Zn抗油脂自动氧化作用的活性与其结构有着密切的联系,影响其抗氧化活性的结构因素首先是组成此化合物的单体的结构。TP中的儿茶素基本结构单元为苯并吡喃环,在抗氧化中起重要作用的结构因素有A环上的5,7位羟基及B环上的邻二酚羟基或邻三酚羟基。酯型儿茶素的D环也是一重要的活性部位。TP-Ag和TP-Zn分子中仍含有多个未被氧化的酚羟基,它可提供活泼氢与脂肪酸自由基结合,使之转化为惰性化合物,自身形成较稳定的自由基,从而终止油脂的自由基链反应。

虽然TP-Ag、TP-Zn和TP的主体结构相似,但官能团的种类不同,导致它们生物活性的不同。从抗氧化实验可知二者具有比TP更强的抗氧化活性,其抗氧化能力为TP-Zn>TP-Ag>TP。二者与TP抗氧化作用的不同是由于TP与金属盐反应后,分子中的电子云分布发生改变,更进一步激活了分子中的特征活性基团酚羟基,使抗氧化活性增强,表现出了与TP抗氧化活性的差异。TP-Zn表现出最强的抗氧化作用是由于 Zn^{2+} 有2个电荷,而 Ag^+ 只有1个电荷,故而 Zn^{2+} 对TP的影响比 Ag^+ 对TP的影响大。

3 结 论

茶多酚(TP)优良的抗氧化作用是在食品工业被广泛应用的基础,同时也是预防脂质过氧化,从而表现出抑制肿瘤、防癌抗癌、消炎抑菌、延缓衰老等生理、药理活性的原因。本研究合成了茶多酚银、茶多酚锌配合物(TP-Ag、TP-Zn)并进行了抗氧化活性实验。实验表明,TP与银、锌等金属盐反应后得到的物质更进一步激活了特征活性基团,使其具有比TP更强的活性。这对于开发金属配合物抗氧化剂有参考价值,也为TP在医药、食品等行业的深入应用提供了新的思路和研究方向。

参考文献:

- [1] 万素英,赵亚军,李琳,等.食品抗氧化剂[M].北京:中国轻工业出版社,1998.212-223.
- [2] 孙红哲,陈嵘,支志明.金属在生物和医学中的作用[J].化学进展,2002,14(4):257-262.
- [3] 霍正禄,葛绳德,胡云凤.氟吡酸银对大鼠延迟性绿脓杆菌脓毒症的疗效[J].第二军医大学学报,1997,18(5):493-494.
- [4] 贾秀荣,周济桂,吕华,等.黄芩甙锌配合物与黄芩甙对免疫反应的初步比较研究[J].西北药学杂志,1994,9(4):162-164.
- [5] 曹治权,房喻.对中药有效化学成分研究的新思路[J].实用中西医结合杂志,1991,4(9):518-521.
- [6] 曹治权.中药微量元素研究的最新进展和展望[J].广东微量元素科学,1997,4(7):9-16.

表3 TP、TP-Ag、TP-Zn的紫外吸收数据

Table 3 UV spectral data of TP, TP Ag and TP Zn

样品 samples	$\lambda_{\text{max1}}/\text{nm}$	A_1	$\lambda_{\text{max2}}/\text{nm}$	A_2
TP	203.00	0.8478	276.00	0.1047
TP-Ag	202.00	0.7649	274.50	0.0974
TP-Zn	201.00	1.0162	274.00	0.6370

- [7] 姜爱莉. 茶多酚对几种油脂抗氧化活性的研究[J]. 中国食品添加剂, 2000, (4): 18- 20.
- [8] 油脂过氧化值测定. GB/T 5538- 1995.
- [9] 高 汨, 徐 薇. 油溶性茶多酚的制备及其抗氧化性能的研究[J]. 广州食品工业科技, 2000, 17(2): 20- 21, 39.
- [10] 何碧烟, 欧光南. 茶多酚、BHT 和 TBHQ 抗氧化活性的比较研究[J]. 集美大学学报(自然科学版), 1999, 4(3): 40- 44.
- [11] 石 碧, 狄 荧. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 50- 52.
- [12] 白凤梅, 蔡同一. 类黄酮生物活性及其机理的研究进展[J]. 食品科学, 1999, 20(8): 11- 13.

《林产化学与工业》征稿简约

1 《林产化学与工业》由中国林学会林产化学化工分会、中国林业科学研究院林产化学工业研究所主办, 是供国内外有关科技工作者和专家阅读的专业学术刊物。其宗旨是反映我国林产化学化工科学技术成就、报道学术研究成果、评述国际国内发展动向、促进学术交流。

2 本刊报道范围是可再生的木质、非木质森林资源化学与加工利用。主要为木材化学和制浆造纸, 松香、松节油化学和利用, 生物质原料热解及活性炭, 植物纤维原料水解及其产物, 植物多酚化学和利用, 林产香料、油脂、药物和生物活性物质、树木寄生产物以及其它森林天然产物的化学和加工利用; 现代生物技术及其在林产化学与工业中的应用; 林产化学工业的环境保护、资源保护和可持续发展、经济和企业的发展战略、规划和经验总结等。

3 来稿文责自负, 不得双投。署名次序按对文章贡献大小排列, 最多不超过 5 人。如作者不是同一单位, 可分别在姓名右上角标注 1、2 等, 并在作者单位前分别标上相应的序号, 全部接排, 单位之间用分号“;”隔开。

4 凡属试验研究报告的稿件, 需经作者所在单位推荐, 注意科技保密和尊重他人的科技成果。推荐信内容包括: 文章题名、作者姓名及其排序, 无泄密情况, 无一稿双投, 若为基金项目, 请给出项目编号。

5 来稿如不符上述要求, 本刊编辑部即退请作者修改后, 再行投稿。稿件如不便使用, 在 3 个月内回复作者; 对录用的稿件, 本刊参照中科院有关文件精神酌情收取发表费(版面费); 论文一经刊登, 按篇酌付稿酬, 并赠送当期刊物 1 份、单行本 5 份。

6 为适应我国信息化建设需要, 扩大作者知识信息交流渠道, 本刊已加入“CNKI 中国期刊全文数据库”以及“万方数据——数字化期刊群”和“中文科技期刊数据库”, 从 2005 年开始加入“CEPS 中文电子期刊服务网”。凡在本刊刊登的稿件将有可能进入上述数据库, 其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入上述据库, 请在来稿时声明, 本刊将做适当处理。

7 来稿具体要求

7.1 基本要求

论文内容充实, 论点明确, 文字精练, 数据可靠。题目应简洁、明确地反映研究成果的实质及特点, 字数不超过 20 字。研究论文、综述文章(包括中、英文摘要, 图、表, 参考文献)一般不超过 5000 字, 研究简报限 1~ 2 个印刷页。关键词 3~ 5 个。稿件一式 2 份。

7.2 书写顺序

题目、作者姓名、单位、地址、邮政编码、中文摘要、关键词、中图分类号; 英文题目、作者姓名(汉语拼音, 姓在前全大写, 名字中间加“-”, 外国人姓在前全大写, 名缩写, 不加缩写号)、单位、地址、英文摘要、关键词; 正文、致谢、参考文献。

7.3 摘要

论文摘要的基本要素包括研究的目的、方法、结果和结论。应具有独立性和自明性, 即不阅读全文, 就能获得必要的信息。中文摘要以 200~ 300 字为宜。本刊被国际上多种大型数据库收录, 英文摘要的质量显得尤为重要。要求内容具体, 语句通顺, 取消不必要的字句, 长度一般不超过 150 words。

7.4 正文层次标注

层次标题应简短明确, 各层次一律用阿拉伯数字连续编号, 不同层次的数字之间用下圆点“.”相隔, 最末数字后面不加标点, 如:“1”、“2.1”、“3.1.2”, 一律左顶格。

7.5 外文、外文字母、计量单位及符号论文中的外文均要求打字或正体书写, 外文字母及符号须用铅笔注明文种、正斜体、黑白体、上、下角和大、小写(物理量的符号一律用斜体, 单位符号和词头一律用正体字母表示), 动植物名称在中文摘要和正文中第一次出现时, 须加注拉丁文学名(斜体)。计量单位及符号必须以“中华人民共和国国家标准”为准, 不得再使用已废除的单位, 如: 克分子、克分子浓度(M)、当量浓度(N)、毫米汞柱(mmHg)、达因(dyn)、千克力(kgf)、标准大气压(atm)、卡(cal)等。

(下转 115 页)