

葡萄汁的抗氧化特性能力的研究与分析

王毅凡

(江苏省昆山中学, 江苏 昆山 215300)

在正常的生理情况下, 人体内自由基的产生和清除处于一个动态平衡过程。但是, 受外界环境或者某些病理因素的影响, 人体内自由基数量会显著增多, 导致人体失衡。在这样的条件下, 人体的自身细胞结构遭到破坏。人体正常生成代谢被干扰, 进而加速人体机能衰老引发动脉粥样硬化、心血管疾病等疾病甚至会导致基因突变, 以及诱发癌症等恶劣问题。因此, 在人类日益关注自身健康的今天, 研究饮食对人体内亚硝酸盐、自由基的产生和清除是当前一个热点。

葡萄汁富含非黄酮类的多酚化合物。近年来, 不少研究学者经过研究发现, 葡萄汁是一种纯天然的抗氧化剂。同时, 它对心脏疾病类以及其他慢性疾病都有很好的辅助治疗效果。为此, 本文将从葡萄汁对自由基的清除及阻断能力出发, 考评其所具备的抗氧化保健功能。

一、原理

(一) 亚硝酸钠清除率考评

考虑到模拟人体胃部环境的弱酸性的条件下, 亚硝酸钠能与氨基苯磺酸重氮化后, 再与 N-1~ 萘乙二胺盐酸盐耦合生成呈现显眼红色的化合物。因此, 本毕业论文通过测定相同条件下亚硝酸钠含量的变化。并借此来测量葡萄汁对亚硝酸根离子的清除能力。

(二) 亚硝胺的合成阻断原理

常规情况在 37℃ 条件下, 二甲胺与亚硝酸钠非常容易结合生成二甲基亚硝胺。但是, 当葡萄汁与二甲胺与亚硝酸钠同时相遇时, 考虑到反应速度, 葡萄汁会先和亚硝酸钠产生化学作用。使得亚硝酸钠没有二甲胺, 从而达到阻止二甲基亚硝胺生成的目的。

在本文的实验中利用此反应机制。通过比较相同条件下二甲基亚硝胺 (NDMA) 量生成量多少来表征葡萄汁对亚硝胺 (NR_2NO) 的合成阻断能力的强弱。如果, 测试后所得此过程中生成 NDMA 含量较少, 说明葡萄汁对 NR_2NO 的合成阻断能力强, 否则, 则说明葡萄汁对亚硝胺 (NR_2NO) 的合成阻断能力较弱。

二、方法

(一) 不同浓度的葡萄汁溶液的配制

精确称取试剂葡萄汁 64 毫克。将其置于烧杯中, 加适量 95% 乙醇溶液充分溶解。滴入适量蒸馏水将试剂定容于 100 毫升。0.64 毫克 / 毫升的葡萄汁溶液配置好以后。将盛有该葡萄汁溶液的容量瓶标记为 7 号容量瓶, 贴上 7 号标签。在此基础上, 将配置好

的葡萄汁溶液分别稀释配制成 0.01 毫克 / 毫升、0.02 毫克 / 毫升、0.04 毫克 / 毫升、0.08 毫克 / 毫升、0.16 毫克 / 毫升和 0.32 毫克 / 毫升葡萄汁溶液, 并分别标记为 1、2、3、4、5、6 号容量瓶按照顺序, 分别贴上 1~6 号标签, 待用。

(二) NaNO_2 标准液的制备

NaNO_2 标准液制备: 用天平精确称取试剂亚硝酸钠 20 毫克。在充分溶解的基础上, 用蒸馏水定容至 1 升容量值。采用这种方法所获得的是 20 毫克 / 升浓度的 NaNO_2 溶液。然后, 再准确取 20 毫克 / 升的 NaNO_2 溶液 250 毫升于一 1 升的容量瓶中。并在此基础上再次用蒸馏水稀释、定容至相关刻度。充分摇匀后, 即可得到浓度为 5u 克 / 毫升的 NaNO_2 标准液。 NaNO_2 标准曲线的绘制: 分别准确吸取浓度为 5u 克 / 毫升的 NaNO_2 标准液 0 毫升, 0.2 毫升, 0.4 毫升, 0.6 毫升, 0.8 毫升, 1.0 毫升, 1.5 毫升, 2.0 毫升置于 10 毫升具塞试管中, 并分别编号为 0~7 号试管。然后分别向各试管中加入 0.4% 对氨基苯磺酸 1 毫升。充分摇匀后, 静置 3—5 分钟。再滴入 0.2% 的盐酸萘乙二胺溶液 0.5 毫升, 用蒸馏水稀释至刻度。充分摇匀后, 即可得到浓度分别为 0 微克 / 毫升, 0.1 微克 / 毫升, 0.2 微克 / 毫升, 0.3 微克 / 毫升, 0.4 微克 / 毫升, 0.5 微克 / 毫升, 0.75 微克 / 毫升, 1.0 微克 / 毫升的 NaNO_2 溶液。随后, 将所得到的溶液静置 15 分钟。考虑到, 亚硝酸根离子在 538nm 下存在最大吸收峰, 本论文将在 538nm 下测定亚硝酸根离子吸光度的值。

(三) 对亚硝酸钠清除率的测定

取 8 个 10 毫升具塞试管, 分别标记为 0~7 号试管。依次向各试管中加入 5 微克 / 毫升的 NaNO_2 的溶液 1 毫升。然后分别取 0~7 号 100 毫升容量瓶中的葡萄汁溶液分别依次向 0~7 号试管中顺序加入 1 毫升。并在此基础上依次向各试管中分别滴入 1 毫升 $\text{pH}=3.0$ 的柠檬酸钠 ~ 盐酸缓冲液。随后, 分别将 8 个试管置于 37℃ 恒温水浴槽中静置。反应 1 小时。反应结束后, 取出试管。分别向 8 个试管中加入质量分数为 0.4% 的对氨基苯磺酸溶液各 1 毫升。摇匀, 静置 3 至 5 分钟后, 再向各试管加入质量分数为 0.2% 的盐酸萘乙二胺溶液各 1 毫升。再次摇匀, 放置 15 分钟。用分光光度计在 538nm 处分别测出 0~7 号试管反应液吸光度值 (A_x)。记录实际测量值。需要强调的是, 在记录测量值的过程中要注意粗大误差的剔除。在以上测量值准备就绪的条件下, 以加入除葡萄汁溶液和亚硝酸钠溶液外其他所有等量的其他试剂的溶液作为参比溶液, 每个浓度配制 3 个样品测量吸光度并求其算术平均值。在此基础上, 根据下列公式求得葡萄汁对亚硝酸根离子的清除率:

$$\text{合成阻断率} = \frac{(A_0 - A_x)}{A_0} \times 100\%$$

A_0 : 没有加入白藜芦醇溶液的试管中 NaNO_2 的吸光度值, 即0号试管的吸光度值;

A_x : 分别在1~7号试管中加入不同浓度(0.01~0.64mg/mL)的白藜芦醇溶液后, 测得试管中 NaNO_2 的吸光度值。

(四) 对亚硝酸合成的阻断率测定

取8个10毫升具塞试管, 分别标记为0~7号试管。分别取0~7号100毫升容量瓶中的葡萄汁溶液。在此基础上, 依次向0~7号具塞试管中顺序加入0.5毫升。再依次向各试管中分别加入1毫升pH=3.0的柠檬酸钠~盐酸缓冲液。然后依次向各试管加入1毫摩尔/毫升的 NaNO_2 的溶液1毫升, 再向各试管加入1毫摩尔/毫升的二甲胺溶液1毫升。用蒸馏水将各试管定容刻度为8毫升, 将各试管置于37℃恒温水浴槽中反应1小时。反应结束后, 置于紫外分析仪上照15分钟, 取出后加1%的对氨基苯磺酸溶液1毫升, 再加0.1%的1~萘胺1毫升, 然后摇匀放置15分钟后, 用分光光度计在525nm处测吸光度值(A)。记录测量值。同样需要强调的是, 注意粗大误差值的剔除。在以上测量值准备就绪的条件下, 以加入除葡萄汁溶液和亚硝酸钠溶液外其他所有试剂的溶液为参比溶液。每个浓度配制3个样品测量吸光度求平均值。根据下列公式求得葡萄汁对亚硝酸合成的阻断率:

$$\text{合成阻断率} = 1 - \frac{(A_0 - A_x)}{A_0} \times 100\%$$

A_0 : 没有加入白藜芦醇溶液的试管中 NaNO_2 的吸光度值, 即0号试管的吸光度值;

A_x : 分别在1~7号试管中加入不同浓度(0.01~0.64mg/mL)的白藜芦醇溶液后, 测得试管中 NaNO_2 的吸光度值。

(五) 对DPPH自由基清除率的测定

1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)是一种稳定的有机自由基。它是呈现暗紫色大棱柱形晶体。DPPH溶液具有特征性的紫红色团吸收峰。当存在自由基清除剂时, 通常情况下, 自由基清除剂将与DPPH自由基的单电子配对, 而导致DPPH逐渐褪色。考虑到, DPPH的褪色程度与其所接受的电子数成一定量关系。因而, 学术界经常使用光度法来检测自由基的清除情况。本文将采用该光度法考评葡萄汁对DPPH自由基的清除能力。

首先, 取8个10毫升具塞试管。在每个管子上标注数字便于识别。本文分别标记为0~7号试管。分别取0~7号100毫升容量瓶中的葡萄汁溶液分别依次向0~7号具塞试管中顺序加入0.5毫升, 然后再依次向各试管中分别加入0.8毫克/毫升的DPPH溶液2.5毫升。充分摇匀并用蒸馏水定容至5毫升。于室温下静置20分钟后, 在517nm处测定吸光度。在此实验的基数上按下式计算清除率。

$$\text{清除率} = \frac{(A_0 - A_x)}{A_0} \times 100\%$$

A_0 : 没有加入白藜芦醇溶液的试管中DPPH的吸光度值, 即0号试管的吸光度值;

A_x : 分别在1~7号试管中加入不同浓度(0.01~0.64mg/mL)的白藜芦醇溶液后, 测得试管中DPPH的吸光度值。

三、结果及分析

(一) NaNO_2 溶液吸光度的测量

在538nm条件下, NaNO_2 标准液吸光度的测定值如表1所示。从表中可以得出, NaNO_2 溶液的吸光度与其溶液的浓度呈现线性关系。亦即, NaNO_2 溶液的吸光度随着亚硝酸根离子浓度的增大而线性增加。

表1 NaNO_2 标准液吸光度的测量(538nm)

序号	1	2	3	4	5	6	7
浓度(u克/毫升)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75	1
吸光度 A	0.003	0.006	0.010	0.013	0.016	0.024	0.033

(二) 亚硝酸钠的清除率及亚硝酸的合成阻断率的测量

1. 亚硝酸钠的清除率的测量

表2展现了, 在模拟人体胃酸(pH3.0, 温度为37℃)条件下, 不同浓度(0.01~0.32毫克/毫升)的葡萄汁对亚硝酸根离子的清除率的测量值。从表2中明显可以得出, 随着葡萄汁溶液浓度的增大, 葡萄汁对亚硝酸钠的清除率显著增大。需要强调的是, 当葡萄汁溶液浓度达到0.32毫克/毫升时, 该溶

液对亚硝酸根离子的清除率最大达到63.38%。随后, 再持续增加葡萄汁浓度, 该溶液对亚硝酸的阻断率影响不大。葡萄汁浓度从0.32毫克/毫升提升至0.64毫克/毫升, 浓度提升一倍。但是其对亚硝酸根离子的清除率仅仅从原来的63.38%提升至63.44%, 提升率不足0.1%。因此, 当葡萄汁浓度大于一定浓度后, 该溶液对亚硝酸根离子的清除能力不再继续随着葡萄汁浓度的增大显著增加。

表 2 对亚硝酸钠的清除率测量 (pH3.0, 温度为 37℃)

序号	0	1	2	3	4	5	6	7
葡萄汁浓度 (毫克 / 毫升)	0	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64
清除率 (%)	0.00	18.34	28.62	34.65	39.11	43.33	63.38	63.44

2. 亚硝胺的合成阻断率的测量

表 3 展现了, 模拟人体胃酸 (pH3.0, 温度为 37℃) 条件下, 不同浓度 (0.01~0.32 毫克 / 毫升) 的葡萄汁对亚硝胺合成阻断率的测量值。从表 3 中明显可以得出, 随着葡萄汁溶液浓度的增大, 葡萄汁对亚硝胺合成阻断率显著增大。需要强调的是, 当葡萄汁溶液浓度达到 0.32 毫克 / 毫升时, 该溶液对亚硝胺的阻断率最

大达到 40.93%。随后, 再持续增加葡萄汁浓度, 该溶液对亚硝胺的阻断率影响不大。葡萄汁浓度从 0.32 毫克 / 毫升提升至 0.64 毫克 / 毫升, 但是其对亚硝胺合成阻断率仅仅从原来的 40.93% 提升至 40.98%, 提升率不足 0.1%。因此, 当葡萄汁浓度大于一定浓度后, 该溶液的阻断能力不再继续随着浓度的增大显著增加。

表 3 对亚硝胺合成阻断率的测量 (pH3.0, 温度为 37℃)

序号	0	1	2	3	4	5	6	7
葡萄汁浓度 (毫克 / 毫升)	0	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64
阻断率 (%)	0.00	8.49	12.85	17.21	24.27	31.22	40.93	40.98

(三) 不同浓度的葡萄汁对 DPPH 自由基的清除率

表 4 对 DPPH 自由基的清除率的测量

序号	0	1	2	3	4	5	6	7
葡萄汁浓度 (毫克 / 毫升)	0	0.01	0.02	0.04	0.08	0.16	0.32	0.64
吸光度	0.901	0.766	0.579	0.499	0.410	0.361	0.199	0.054
清除率	0	37.43	45.21	51.78	67.83	79.25	89.43	90.56

由表 4 可知, 葡萄汁对 DPPH 自由基具有较强的清除能力。在本文的试验中, 该溶液对 DPPH 自由基的清除率高达 90.56%。需要强调的是, 与上述分析类似, 葡萄汁浓度处于 0.01~0.32 毫克 / 毫升之间时, 葡萄汁对 DPPH 自由基的清除率随着葡萄汁溶液浓度的增大而显著增大。当葡萄汁溶液浓度达到 0.32 毫克 / 毫升时, 该溶液对 DPPH 自由基的清除率达到 89.43%。随后, 再持续增加葡萄汁浓度, 该溶液对 DPPH 自由基的清除率会持续增长, 但增长幅度不大。换句话说, 葡萄汁溶液对 DPPH 自由基的清除能力不再继续随着浓度的增大显著增加。

四、讨论及结论

在模拟人体胃液的条件下 (pH3.0, 温度为 37℃), 随着葡萄汁浓度的增大, 葡萄汁对抗氧化的三个主要考核指标 (亚硝酸盐的清除能力、亚硝胺的阻断生成能力以及 DPPH 自由基的清除能力) 均不断增强。当葡萄汁浓度大约达到 0.32 毫克 / 毫升时, 该溶液拥有着 63.38% 的亚硝酸盐清除率、40.93% 的亚硝胺生成

阻断率和 89.43% 的 DPPH 自由基清除率的抗氧化特性能力。需要强调的是, 当葡萄汁浓度增大到一定程度 (大于 0.32 毫克 / 毫升) 后, 再持续增加葡萄汁的浓度 (比如本文的 0.64 毫克 / 毫升), 葡萄汁的三项抗氧化能力会保持在一个相对稳定的清除率和阻断率水平, 其抗氧化特性能力也随之相对稳定。因此, 由葡萄等提取出来的葡萄汁以其所具备亚硝酸盐的清除能力、亚硝胺的阻断生成能力以及 DPPH 自由基的清除能力拥有一定的抗氧化特性, 可清除 N~ 亚硝基类化合物和自由基对人体的危害。适量的葡萄汁有益于人体健康。换句话说, 葡萄汁作为一种自由基抑制剂, 被列为抗心血管、抗癌药物之一具有客观的实用前景。

参考文献:

[1] 黄高凌, 翁聪泽, 倪辉等. 瑯溪蜜柚果皮提取物抑制亚硝化反应的研究 [J]. 食品科学, 2007 (12) : 36~39.

[2] 张平, 叶文慧, 石志华. 姜汁对亚硝酸盐清除作用的研究 [J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2005, 17 (4) : 73~75.

可充电锂离子电池的应用和研究进展

林 玮

(南京市栖霞中学, 江苏 南京 210000)

摘要: 人们对便携式电子设备日益增长的需求推动了可充电固态电池技术的发展。本文选择了对可充电锂离子电池系统展开研究。因为, 可充电锂离子电池系统能提供高能量密度, 灵活和轻便的设计, 并且寿命比同类电池技术更长。本文首先简要介绍了可充电锂离子电池的发展情况, 并在此基础上陈述了目前可充电锂离子电池的研究策略和实现技术。

关键词: 可充电锂离子电池; 便携式电子设备; 锂固体聚合物电解质; 可充电锂离子电池的结构

可充电锂离子电池作为便携设备、娱乐设备、计算设备和通讯设备的关键部件, 为当今信息、流动社会所必需。遗憾的是, 现有的这些电池技术理论(例如镍—镉、镍—金属氢化物或锂离子)的发展远远不能满足人们对高性能电池的需求。

一、早期的可充电锂离子电池

20 世纪 80 年代以来, 人们进入了可充电锂离子电池作为电源供电的时代。最初使用基于锂金属作为电池阳极的原因是因为锂是最具正电性的电极 ($-3.04V$ 与标准氢电极相比) 以及最轻 (重量 $M46.94g/mol$, 和比重 $r40.53g/cm^3$) 的金属。可以理解, 正是因为锂所具备的特性, 该物质有利于实现高能量密度存储系统。也正因为锂所具备的高容量和可变放电率特性, 可充电锂离子电池得到飞速发展。人们能够从手表, 计算器或植入医疗设备等小容量

的可移动设备的电源部件上看到可充电锂离子电池的身影。

二、电化学插层可充电锂离子电池

大致在同一时期, 也就是 1980 年以后。很多无机化合物被证明能与碱金属发生可逆反应。这类材料, 被学术界命名为插层化合物。可以确认, 插层化合物的发现及其可逆反应特性的研究为高能可充电锂离子电池系统的突破性进展提供了可能。

1972 年, 埃克森美孚开始研究以二硫化钛作为正极材料, 锂金属作为负极材料和锂二高氯酸盐作为电解质的电池技术。

1980 年~1990 年左右, 由 Scrosati 等人在实验室成功实现所谓的锂离子或摇椅技术。由于锂是以离子状态而不是金属状态存在的, 这就解决了枝晶问题。该技术的使用, 从一定程度上解决了可充电锂离子电池的安全性问题。需要强调的是, SONY 公司于 1990 年代初商业化创作了 $C/LiCoO_2$ 摇椅电池。采用该技术的锂离子电池, 潜在电压超过 $3.6V$ (碱性系统的三倍), 重量能量密度高达 $120-150Whkg^{-1}$ (通常的镍—镉电池的两倍至三倍), 现今的大多数高性能便携式电子设备中都使用这种电池。

三、干燥聚合物电解质可充电锂离子电池

锂固体聚合物电解质 ($Li-SPE$) 电池用干燥的聚合物电解质替代液体电解质。但这种技术仅限于大型系统 (电力牵引或备用电源), 而不适于便携设备, 因为它的使用条件需要高达 80 摄氏度。之后不久, 有几个团队试图开发出锂混合聚合物电解质

[3] 王威. 4 种辛辣蔬菜抗氧活性的研究 [J]. 食品与发酵工业, 2001 (5): 123~126.

[4] 勃拉特 AH. 有机合成 (第二集) (中译本) [M]. 北京: 北京科学出版社, 1964, 321.

[5] 严敏, 李崎, 顾国贤. 利用 DPPH 自由基清除率评价啤酒内源性抗氧化能力 [J]. 食品工业科技, 2005, 26 (8): 82—83.

[6] 徐清萍, 敖宗华, 陶文沂. 恒顺香醋 DPPH 自由基清除活性成分研究 [J]. 中国调味品, 2004 (7): 19—23.

[7] Duong HQ, Hwang JS, Kiln III, Seong YS, Bae I. BML-275, an AMPK inhibitor, induces DNA damage, G2 / M arrest and apoptosis in human pancreatic can Cef cells. Int J Oncol, 20 12.

[8] Gordon T. The role of neurotrophic factors in nerve

regeneration. Neurosurg Focus 2009, 26 (2): E3.

[9] Heaton MB, Mitchell JJ, Paiva M, Walker DW. Ethanol—induced alterations in the expression of neurotrophic factors in the developing rat central nervous system. Brain Res Dev Brain Res, 2000, 121 (1): 97—107.

[10] Hoke A. Mechanisms of Disease: what factors limit the success of peripheral nerve regeneration in humans? Nat Clin Pract Neurol, 2006, 2 (8): 448—454.

[10] Zhang F, Lu YF, Wu Q, Liu J, Shi JS. Resveratrol promotes neurotrophic factor release from astroglia. Exp Biol Med (Maywood), 2012, 237 (8): 943—948.