

Synthesis and Characterization of Chitooligosaccharide-Fe Complex*

Chunchao Li, Fangning Guo, Liming Jin[#], Xiaojing Zhao, Yongbin Xu, Shengdi Fan

College of Life Science, Dalian Nationalities University, Dalian
Email: [#]jlm@dlnu.edu.cn

Received: Jun. 28th, 2013; revised: Jul. 10th, 2013; accepted: Jul. 24th, 2013

Copyright © 2013 Chunchao Li et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Ferric trichloride and chitooligosaccharide were used to synthesize chitooligosaccharide-Fe complex in this experiment by chemical method. The yield was 55.56%. The content of Fe was 27.60 mg/g measured by atomic absorption spectrometry method. Chitooligosaccharide-Fe complex was characterized by visible ultraviolet (UV-VIS) and infrared (IR) techniques. The results proved the successful synthesis of chitooligosaccharide-Fe complex and it may become a new multi-function biological ferruginous.

Keywords: Chitooligosaccharide; Chitooligosaccharide-Fe Complex; Synthesis; Characterization

壳寡糖铁配合物的制备及其表征*

李春超, 郭芳宁, 金黎明[#], 赵小菁, 许永斌, 范圣第

大连民族学院, 生命科学学院, 大连
Email: [#]jlm@dlnu.edu.cn

收稿日期: 2013年6月28日; 修回日期: 2013年7月10日; 录用日期: 2013年7月24日

摘要: 以三氯化铁和壳寡糖为原料, 合成了壳寡糖铁配合物, 产率为 55.56%。原子吸收光谱法测定其中铁含量为 27.60 mg/g。利用紫外-可见光谱、红外光谱两种表征手段, 证实了壳寡糖铁配合物的合成。壳寡糖铁配合物有望开发成为一种具有多重功能的新型生物补铁剂。

关键词: 壳寡糖; 壳寡糖铁配合物; 合成; 表征

1. 引言

壳聚糖(chitosan)是一种从虾、蟹等动物中提取的天然碱性高分子多糖, 具有良好的生物相容性、生物可降解性、抗癌和抗菌等作用, 已被开发成了功能保健食品。壳寡糖(chitooligosaccharide)是壳聚糖的水解产物, 故具有相对分子量小、可溶性和生物活性高等

优点。近年来的研究证实, 壳寡糖在提高人体免疫力、抗癌、降压、降脂、降糖、促进钙等矿物元素吸收等方面有显著功效^[1,2]。

铁是人和动物的必需微量元素, 缺铁是引起人和动物贫血的主要原因^[3]。长期以来, 临床上一直首选 FeSO₄ 剂治疗缺铁性贫血, 但其化学稳定性差, 且铁(II)在体内容易产生内源性自由基, 可致细胞膜脂质过氧化造成细胞膜损伤^[4]。目前, 市场上的补血剂多以单纯补铁为主, 存在吸收和长期使用后对消化系统影响的问题。壳寡糖分子上含有-NH₂ 和-OH 等活性基

*基金项目: 国家自然科学基金(21172028); 辽宁省教育厅项目(L2013510); 中央高校基本科研业务费(DC110318, DC10040108); 大连民族学院大学生创新创业训练计划资助项目(X2013033); 大连民族学院“太阳鸟”项目。

[#]通讯作者。

团, 易与金属螯合形成金属配合物, 壳寡糖被摄入机体后能够被降解, 生物相容性好、无生物毒性, 提示壳寡糖铁配合物会是一类有前途的补铁剂。

本实验以三氯化铁和壳寡糖为原料, 合成了壳寡糖铁配合物, 并利用紫外-可见光谱、红外光谱两种手段对其进行表征。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

试剂: 壳寡糖, 中国海洋大学海洋生命学院提供。氯化铁, 无水乙醇, 冰乙酸, 浓硝酸, 双氧水等, 均为国产分析纯试剂。铁标准储备溶液(1000 mg/L)由国家标准物质研究中心提供。

仪器: Lambda25 型紫外-可见分光光度计(美国 PE 公司); 370DTGS 型红外光谱仪(美国 Thermo 公司); Z-2000 型原子吸收分光光度计(日本 Hitachi 公司); DF-101S 型恒温磁力搅拌器(巩义市英峪于华仪器厂); DHG-9070A 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); Seven Easy 型 PH 计(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)。

2.2 实验方法

2.2.1. 壳寡糖铁配合物的合成

准确称取壳寡糖 1.0 g, 加入 20 mL 去离子水中, 搅拌至澄清, 加冰乙酸调节 pH 值为 2。取氯化铁 1.0 g, 加入 10 mL 去离子水中, 搅拌溶解, 缓慢加入到壳寡糖溶液中。搅拌混匀, 放置 3 h。缓慢加入约 3 倍体积的无水乙醇, 搅拌, 室温过夜。抽滤, 以无水乙醇洗涤 2 次, 烘干^[5]。

2.2.2. 壳寡糖铁配合物中铁含量的测定

利用原子吸收光谱法测定铁含量。采用空气-乙炔火焰和外标法测定, 空气流量为 15.0 L/min, 其余仪器工作条件见表 1。

称取壳寡糖铁配合物样品 0.2 g, 置硝化罐中, 加浓硝酸 3 mL, 双氧水 1 mL, 微波消解, 双蒸水定容

50 mL。取适量处理好的样品进行测定, 根据标准曲线计算出壳寡糖铁配合物中铁含量。

2.2.3. 紫外光谱法对壳寡糖铁配合物进行表征

将壳寡糖和壳寡糖铁配合物用去离子水配成 0.04 mg/mL 的溶液, 以去离子水为参比, 进行紫外光谱测定, 波长扫描范围为 200~400 nm。

2.2.4. 红外光谱法对壳寡糖铁配合物进行表征

将少量的壳寡糖和壳寡糖铁配合物用 KBr 压片, 进行红外光谱测定, 测定范围为 400~4000 cm^{-1} 。

3. 结果

3.1. 壳寡糖铁配合物的合成

得到的壳寡糖铁配合物为浅黄色固体粉末。产率为 55.56%。经原子吸收光谱法测定其铁含量为 27.60 mg/g。

3.2. 紫外图谱

从图 1 中可以看出, 壳寡糖铁配合物与壳寡糖的吸收曲线在 200~250 nm 吸收值下降较快, 250 nm 之后吸收值下降缓慢。300 nm 左右, 壳寡糖铁配合物与壳寡糖相对出现一个明显的吸收峰。这种差异表明金

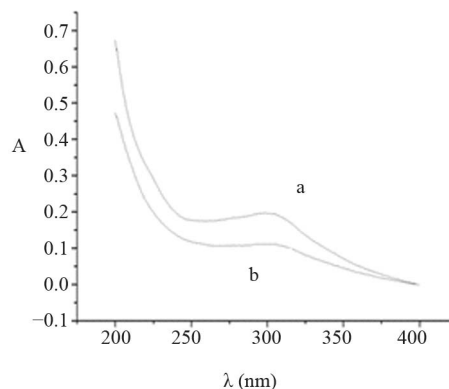


Figure 1. UV spectra of chitooligosaccharide and chitooligosaccharide-Fe complex (a: chitooligosaccharide-Fe complex; b: chitooligosaccharide)

图 1. 壳寡糖与壳寡糖铁配合物紫外吸收光谱图(a: 壳寡糖铁配合物; b: 壳寡糖)

Table 1. Instrument work condition

表 1. 仪器工作条件

元素	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	燃烧器高度/mm	电压/V	乙炔流量/(L·min ⁻¹)
Fe	248.3	12.5	0.2	7.5	419	2.0

属元素铁和壳寡糖之间发生了反应,使壳寡糖铁配合物的紫外吸收值发生了变化。

3.3. 红外图谱

从壳寡糖与壳寡糖铁配合物的红外光谱图(图 2、图 3)的对比中可以看出在 7.56 cm^{-1} 移动到 1631.78 cm^{-1} ;壳寡糖分子中的羟基(-OH)的变角振动吸收峰由 1076.28 cm^{-1} 移动到 1087.85 cm^{-1} ;据此推断,合成的壳寡糖铁配合物可能在 C_2 位的氨基和 C_6 的羟基上引入了铁离子。

4. 讨论

通过壳寡糖铁配合物的制备,可实现给机体安全补充铁元素,壳寡糖铁配合物有望开发成为一种具有多重功能的生物型补铁剂,其生物利用度及生理活性还有待于进一步研究。

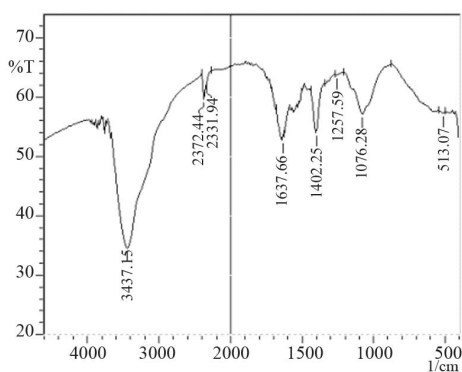


Figure 2. IR spectra of chitooligosaccharide
图 2. 壳寡糖的红外吸收光谱图

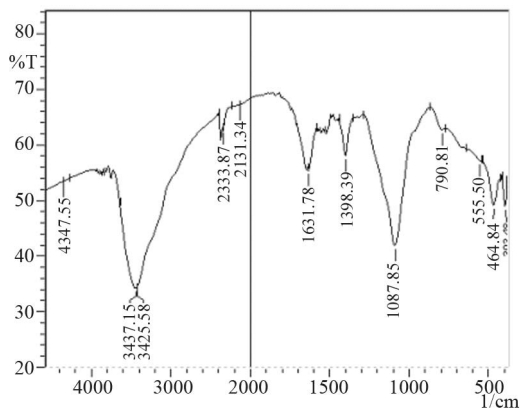


Figure 3. IR spectra of chitooligosaccharide-Fe complex
图 3. 壳寡糖铁配合物的红外吸收光谱图

5. 结论

本实验以三氯化铁和壳寡糖为原料,成功合成了壳寡糖铁配合物,产率为 55.56%,其中铁含量为 27.60 mg/g。紫外和红外光谱分析表明,壳寡糖与三氯化铁的反应可能是通过 C_2 位的氨基和 C_6 的羟基完成。

6. 致谢

本实验由国家自然科学基金(21172028);辽宁省教育厅项目(L2013510);中央高校基本科研业务费(DC110318, DC10040108);大连民族学院大学生创新创业训练计划资助项目(X2013033);大连民族学院“太阳鸟”项目资助。特此感谢。

参考文献 (References)

- [1] 张新娜,孙君社,王淑豪等. 羧甲基壳聚糖亚铁配合物的表征及其对 CO 的吸附研究[J].高等化学工程学报, 2011, 25(1): 91-95.
- [2] 金黎明,郝苗,赵小菁等. 硒化壳寡糖的合成及抗氧化作用研究[J]. 大连民族学院学报, 2012, 14(5): 445-448.
- [3] 朱凤华,王吉才,朱连勤等.壳聚糖铁对仔猪生长性能及免疫功能的影响[J]. 畜牧与兽医, 2009, 41(8): 29-32.
- [4] 许牡丹,杨滋,王本敬. 壳低聚糖铁(III)配合物制备工艺的研究[J]. 食品科技, 2008, 9: 142-144.
- [5] 黄进,汪世龙,孙晓宇等. 纳米壳寡糖-铁配合物的制备及其生物活性的研究[J]. 2006, 64(15): 1570-1574.