

# 姜黄素的电化学性质及其测定

吴 萍, 陈 伟, 张亚锋, 林新华 \*

(福建医科大学药学院, 福建 福州 350004)

**摘要:** 在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 3.0) 中, 姜黄素于玻碳电极上存在可逆的单电子转移过程, 据此, 本文建立了以差示脉冲伏安扫描法检测姜黄素含量的新方法. 在 +0.8 V (vs SCE) 电位下, 含姜黄素的电解液 (试样) 于玻碳电极上经过富集, 可得一灵敏的还原峰, 峰电位  $E_p$  为 +0.386 V. 峰电流  $I_p$  与姜黄素浓度 ( $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-7}$  mol/L 范围内) 成线性关系, 最低检出限为  $4.0 \times 10^{-9}$  mol/L. 本法操作简单、快速、灵敏、准确, 可用于药物中姜黄素含量直接测定.

**关键词:** 姜黄素; 玻碳电极; 差示脉冲伏安法

**中图分类号:** O 657.1

**文献标识码:** A

姜黄素 (curcumin) 是从姜黄根茎中提取的有效成分, 具有利胆、抗菌、抗肿瘤、降血脂、抑制血小板聚集和增强纤溶性、抗氧化、清除氧自由基等药理作用<sup>[1-3]</sup>, 尤其是抗肿瘤作用已成为人们研究热点, 其抗癌谱广, 疗效确定, 毒副作用小, 是一种具有良好发展前景的抗癌药物<sup>[4]</sup>. 姜黄素的测定方法有分光光度法<sup>[5]</sup>、液相色谱法<sup>[6]</sup>和荧光光度法<sup>[7]</sup>等, 但灵敏度都不高, 而且操作烦琐. 由于姜黄素分子的酚羟基具有电化学活性, 可利用这一特性实现其微量测定, 本文研究了姜黄素在玻碳电极上的电化学性质及电极反应机理, 并首次应用差示脉冲伏安法测定其含量, 该方法灵敏度高、重现性好.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

CHI660B 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), 三电极体系: 工作电极为玻碳电极 (GCE), 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂丝电极; KQ-250DE 型医用数控超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司), pH S-3B 精密酸度计 (上海雷磁), JB-1 型搅拌器 (上海雷磁新泾).

$1.0 \times 10^{-3}$  mol/L 姜黄素标准溶液: 精确称取

姜黄素 (上海试剂三厂, 分析纯) 36.8 mg, 用无水乙醇溶解并定容至 100 mL, 摇匀, 避光保存. 其它试剂均为分析纯, 二次蒸馏水配制溶液.

### 1.2 实验方法

将玻碳电极依次用金相砂纸和 0.05 氧化铝粉末与水的混合物抛光, 超声清洗. 然后, 于 0.5 mol/L 硫酸溶液中, +1.4 V ~ -0.5 V 电位区间内扫描 20 周 (扫速 100 mV/s), 蒸馏水清洗后备用.

取一定量姜黄素标准溶液 ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L) 置于 10 mL 容量瓶中, 用 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲液 (pH 3.0) 稀释至刻度, 摇匀, 转移至电解池, 先于 +0.8 V 富集 2 min, 在 +0.8 ~ -0.2 V 范围扫描差示脉冲伏安曲线, 扫速 4 mV/s, 脉冲幅度 50 mV/s, 脉冲宽度 0.05 s 全部工作均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安图及扫描速率的影响

图 1 示出姜黄素在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液中的循环伏安曲线. 如图, 在 +0.8 ~ -0.2 V 电位区向, 姜黄素存在一对峰形良好的氧化/还原峰, 其峰电位依次为 0.443 V 和 0.386 V,  $E = 57$  mV. 峰电流比  $I_{pa}/I_{pc} = 1.044$ , 可见该电极反

应乃可逆的. 且电子转移数  $n = 1$ . 图 1 中还原峰的半峰宽为 110 mV, 据  $E_{1/2} = 62.5 / (1 - \alpha)n$ , 可得电子转移系数  $\alpha = 0.432$ .

实验表明, 随着扫描速率的增加, 图 1 之氧化峰电流和还原峰电流均明显增大. 在 10 ~ 100 mV / s 扫速范围内峰电流与扫速呈良好的线性关系 ( $r = 0.9992$ , 见图 2), 此说明该电极过程当为吸附的姜黄素发生了相应的氧化还原反应, 而且, 当在 +0.8 V 下进行富集时, 被吸附的姜黄素乃以氧化态的形式存在.

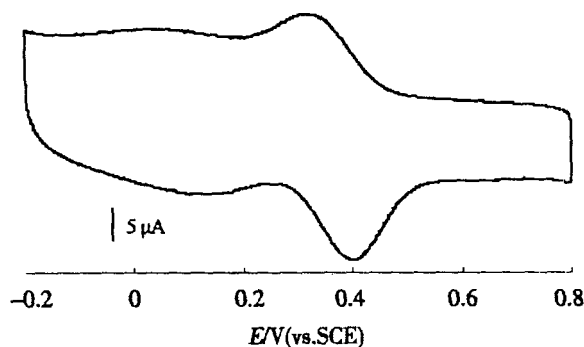


图 1 姜黄素于 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液中玻碳电极上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram of the curcumin in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy carbon electrode

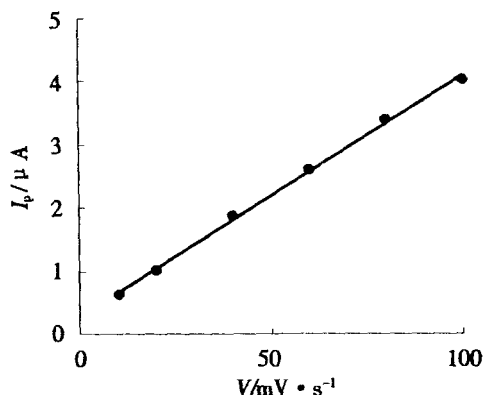


图 2 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上姜黄素还原峰电流随扫速的变化

Fig 2 Variation of the curcumin reductive peak current with scan rate in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy carbon electrode

## 2.2 溶液 pH 值影响

姜黄素在玻碳电极上的峰电位随溶液的 pH

值增加而负移, 说明该电极过程有质子参与. 取氧化峰和还原峰的平均峰电位为式量电位 ( $E^0$ ), 以  $E^0$  对 pH 作图得一直线 (见图 3), 其线性回归方程为:  $E^0 = -0.0613 \text{pH} + 0.5978$  此处, 斜率  $0.0613 = 0.059m/n$  ( $n$  为电子转移数,  $m$  为质子转移数), 从而有  $m = 0.94 \approx 1$ .

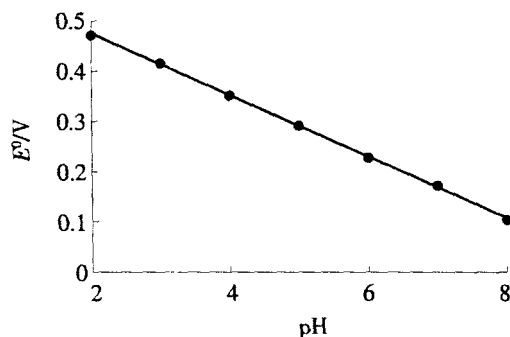
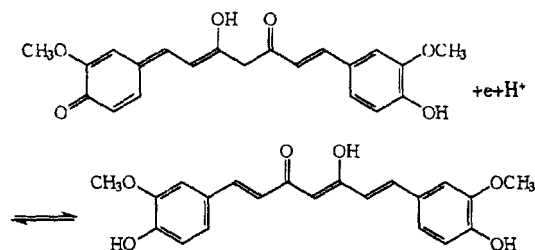


图 3 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上姜黄素还原峰电位随 pH 的变化

Fig 3 Variation of the curcumin peak potential with pH in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy carbon electrode

以上说明, 在 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液 (pH 3.0) 中, 姜黄素于玻碳电极上的电化学过程是一个有质子 ( $\text{H}^+$ ) 参与的电子可逆反应, 即:



## 2.3 表面活性剂对峰电流的影响

若在测定体系中分别加入浓度均为 1% (V/V) 的阳离子型表面活性剂 CTMAB, 非离子型表面活性剂 Tween80, OP 和阴离子型表面活性剂 SDS 各 1 mL, 皆使姜黄素还原峰电流明显下降, 其中, 以加入阳离子型表面活性剂的下降最明显, 进一步表明了电极反应的吸附性质.

## 2.4 差示脉冲伏安法测定条件选择

### 1) 测定底液的选择

实验表明, 碱性条件下, 溶液呈粉红色, 峰电流变小; 酸性条件下, 溶液黄色, 峰电流明显升高, 图 4 给出磷酸盐缓冲液 pH 对姜黄素峰电流的影响.

其中,以 pH 3.0 时峰型最好,峰电流最大,据此本实验选择 pH 3.0 的 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液作测定底液。

## 2) 富集电位的选择

经姜黄素富集后的电极,其还原峰电流明显大于不富集时的电流,且以 +0.8 V 下富集的峰电流最大,电极也比较稳定。据此本文选择 +0.8 V 富集 2 min

## 3) 电极的重现性

对  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L 的姜黄素溶液连续测定 10 次,相对标准偏差 RSD 为 4.2%。

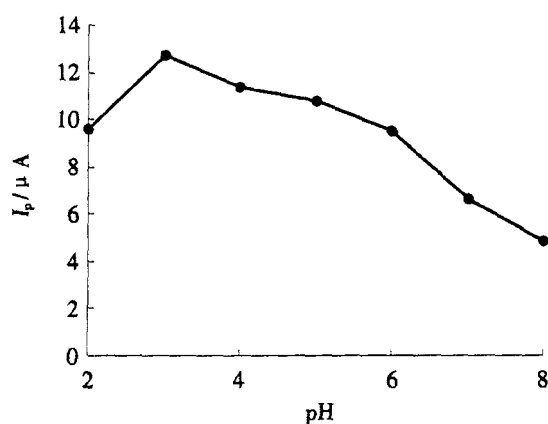


图 4 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上 pH 对姜黄素还原峰电流的影响

Fig 4 Influence of pH on the peak current of curcumin in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy electrode

## 2.5 线性范围及检出限

配制一系列不同浓度的姜黄素溶液,用差示脉冲伏安法测定。实验表明,随着姜黄素浓度的增加,其还原峰电流相应增大(见图 5)。在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.5 \times 10^{-7}$  mol/L 范围内,姜黄素还原峰电流 ( $I_p$ ) 与其浓度 ( $C$ ) 呈良好的线性关系。线性回归方程为  $I_p = 14.484C + 0.0641$ , 相关系数  $r = 0.9986$ 。此处,  $I_p$  的单位为  $\mu A$ ,  $C$  单位为  $\mu mol/L$ , 检出限  $4.0 \times 10^{-9}$  mol/L。

## 3 结论

在 pH 3.0 磷酸盐缓冲液中,姜黄素于玻碳电极上呈现单电子单质子可逆氧化还原过程,吸附过程是该电极反应的控制步骤。差示脉冲伏安法测定姜黄素,操作简便,灵敏度高,干扰少,检出限低,可用于姜黄素的直接测定。

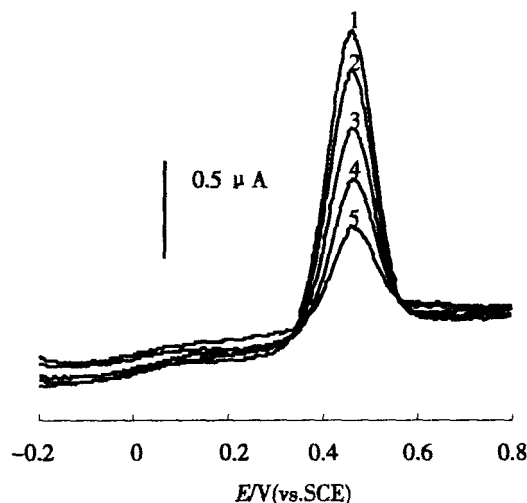


图 5 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲液玻碳电极上姜黄素还原峰电流随其浓度的变化

Fig 5 Variation of the curcumin peak current with its concentration in 0.1 mol/L phosphate buffer solution at glassy electrode

curcumin concentrations/ $10^{-7}$  mol/L:  
1) 0.5, 2) 1.0, 3) 1.5, 4) 2.0, 5) 2.5

## 参考文献 (References):

- [1] Sun Wen-Ji (孙文基), Sheng Jin-Fang (绳金房). Concise Manual of Natural Active Medicine [M]. Beijing: Scientific and Technology Publishing House of Chinese Medicine, 1998: 156.
- [2] Miquel J, Bemd A, Sempere J M, et al. The curcuma antioxidants: pharmacological effects and prospects for future clinical use [J]. Archives of Gerontology and Geriatrics, 2002, 34 (1): 37 ~ 46.
- [3] Surh Y J. Anti-tumor promoting potential of selected spice ingredients with antioxidative and anti-inflammatory activities [J]. Food and Chemical Toxicology, 2002, 40 (8): 1091 ~ 1097.
- [4] Xu Jian-Hua (许建华), Zhao Rong (赵蓉), Ke Dan-Ru (柯丹如), et al. Anticancer activities of curcumin and its stability in water solution [J]. Pharmacology and Clinics of Chinese Materia Medica, 1998, 14 (5): 415.
- [5] Thangavel L S, Dhavale S M, Dashk, et al. Spectrophotometric determination of boron in complex matrices by isothermal distillation of borate ester into curcumin [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 502 (2): 265 ~ 270.
- [6] Yvonne P, Renata P, Michael M. Sensitive and rapid isocratic liquid chromatography method for the quantita-

- tion of curcumin in plasma [J]. Journal of Chromatography B, 2003, 796 (2): 339 ~ 346
- [7] YAN Jian-wei (严建伟), BAO Wei-wen (鲍慰文), LANG Bing-qi (梁炳圻), et al Determination of curcumin in curcuma longa L. of preparation by spectrophotometry [J]. Chinese Modern Applied Pharmacy, 1998, 15 (2): 44 ~ 45.

## Electrochemical Behavior and Determination of Curcumin

WU Ping, CHEN Wei, ZHANG Ya-feng, L N Xin-hua\*

(College of Pharmaceutical, Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China)

**Abstract:** In 0.1 mol/L phosphate buffer solution (pH 3.0), the voltammetry behaviors of curcumin at a glassy carbon electrode have been studied. One pair of current peaks of the voltammogram may be attributed to a reversible one-electron transfer of curcumin molecules at the glassy carbon electrode. A new method, the differential pulse voltammetry, for curcumin determination is described. The adsorptive potential of curcumin is +0.8 V (vs SCE), while its peak potential of curcumin is +0.386 V (vs SCE). The peak current is proportional to the concentration of curcumin over the range of  $1.0 \times 10^{-8}$  mol/L ~  $2.5 \times 10^{-7}$  mol/L. A detection limit of  $4.0 \times 10^{-9}$  mol/L of curcumin can be estimated. The method is simple, rapid, sensitive and reliable.

**Key words:** Curcumin, Glassy carbon electrode, Differential pulse voltammetry