

用新的紫外荧光光源对维生素 D₂ 的最佳光合成

褚明辉¹, 郭建强¹, 高殿昆¹, 孙淑兰¹, 肖毅², 王连琴³

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130021;

2. 吉林省妇幼保健院, 吉林 长春 130021; 3. 中国科学院文献情报中心, 北京 100080)

摘要: 介绍了维生素 D₂(以下简称 VD₂)的光化反应与光照时间的关系, 即由麦角甾醇为原料, 在与之转化所需的最佳匹配光谱照射下, 找到 VD₂ 的最佳光转化时间。结果表明, 在 283nm 波长的紫外荧光光源照射下, 其转化效果最佳。在此条件下麦角甾醇转化率随照射时间的增加而逐渐上升, 但同时 VD₂ 的异构体(副产物)也随之增多, 因此综合以上两种因素, 从而可确定 18~21 分钟是 VD₂ 光化反应的最佳时间段。

关键词: 光化反应; 麦角甾醇; 维生素-D₂; 紫外光源; 转化率

中图分类号: O621.37 文献标识码: A 文章编号: 1000-7032(2000)01-0064-04

1 引 言

维生素 D 包括 VD₂ 和维生素 D₃(以下简称 VD₃), 是人和家畜、家禽生长发育不可缺少的一种重要维生素。VD₂ 和 VD₃ 分别由植物性的麦角甾醇(Ergosterol)和动物性的 7-脱氢胆固醇(7-Dehydrocholesterol)经紫外线照射, 光化反应而得。

食物中缺乏 VD 可患佝偻病, 俗称软骨病, 这与人及动物体内钙磷代谢有密切关系, 而 VD 的存在能调节体内的钙磷代谢, 因此, 在医药工业中, 它是用于预防和治疗佝偻病的一种重要物质。尤其是对婴幼儿佝偻性病变、骨折和龋齿, 以及老年性骨质疏松症等有很好的预防和治疗作用。在饲料工业中, VD 作为添加剂, 可促进动物的生长和禽类的产蛋率。

自然界中 VD 的量是有限的, 主要来源于鱼肝油。利用酵母中提取的麦角甾醇和由胆固醇合成的 7-脱氢胆固醇经紫外线照射, 光转化成为 VD₂ 和 VD₃ 是目前获得 VD 的工业化生产方法。

我国目前工业化生产的只有 VD₂, 是采用宽谱带发射的高压水银灯, 因其发射的光谱包含 UVC-UVB-UVA 段的所有紫外线, 因此, 致使麦角甾醇光转化除有 Pre-VD₂(VD₂ 前体)和 VD₂ 外, 还有大量的异构体, 给后期的分离纯化带来诸多麻烦, VD₂ 的收率只能在 28% 左右。

本实验是根据麦角甾醇的最佳紫外吸收光谱的峰值 281 ± 2nm, 光谱宽度只有 25nm, 经过光

转化试验取得了满意的效果。

2 实 验

2.1 反应原料

麦角甾醇: 日本住友化工生产

乙 醇: 吉林市红源制药厂生产

2.2 光源: 低压汞蒸汽紫外线荧光灯

光谱峰值波长: 283nm(见图 1)

主灯: 30W 2 支 副灯: 30W 2 支;

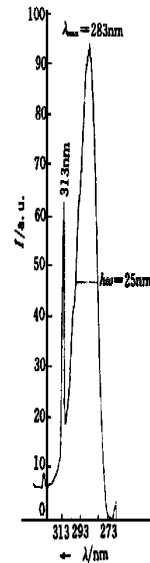


图 1 中波紫外荧光灯发射光谱

Fig. 1 Fluorescent spectra of U VB lamp.

2.3 仪器

实验仪器: 水浴箱、光化反应器、电动吸引器;

收稿日期: 1999-07-14; 修订日期: 1999-10-10

基金项目: 国家重点科技项目(攻关)计划 专题合同编号: 96-C03-01-02

作者简介: 褚明辉(1975-), 女, 吉林省白城人, 理学学士, 主要从事发光材料制备与生物转化的研究。

检测仪器: 高效液相色谱仪

Spectra-physic Sp800 色谱泵

Spectra-100 紫外可见检测器

Sp4290 记分仪

Sphera-5 rp-18 反向 18 柱

2.4 实验

实验中麦角甾醇与乙醇的浓度, 以及光化反应时间如表 1 所列。

表 1 实验中麦角甾醇和乙醇的浓度

Table 1 Experimental concentrations of ergosterol and ethanol.

试样 项目	B ₀	B ₃	B ₆	B ₉	B ₁₂	B ₁₅	B ₁₈	B ₂₁
浓度(mg/ml)	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43
光化反应时间(min)	0	3	6	9	12	15	18	21

3 实验结果与讨论

3.1 检测结果

根据测定麦角甾醇和 VD₂ 标样的峰形图(见图 2), 可知 VD₂ 峰出现在 15 分 54 秒左右, 麦角甾醇峰出现在 21 分左右, VD₂ 峰之前为 Pre-VD₂ 峰, 之后为异构体。

3.2 峰形图数据分析

图 2 是麦甾醇乙醇溶液经不同光照时间后, 反应生成物的高效液相色谱图。各组分吸收峰面积由表 2 给出

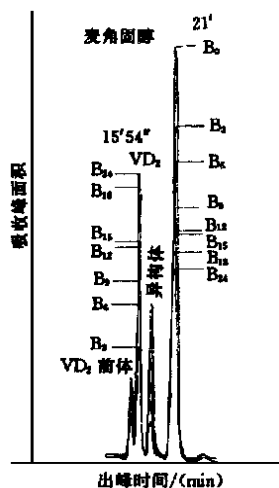


图 2 高效液相色谱图

Fig.2 Chromatography of HPLC.

表 2 被测样品中各组分吸收峰面积随照射时间变化的关系

Table 2 The relationship between absorption intensity (area under curve) of every component and irradiate time.

	B ₀	B ₃	B ₆	B ₉	B ₁₂	B ₁₅	B ₁₈	B ₂₁
照射时间/(min)	0	3	6	9	12	15	18	21
麦角甾醇	21778	17184	15145	13665	11856	11806	10526	8624
Pre-VD ₂	0	1227	1443	1848	2183	2086	2175	2567
VD ₂	0	4011	5579	6560	8039	8085	9407	10236
异构体	0	1374	2093	3026	4386	4520	5224	6714

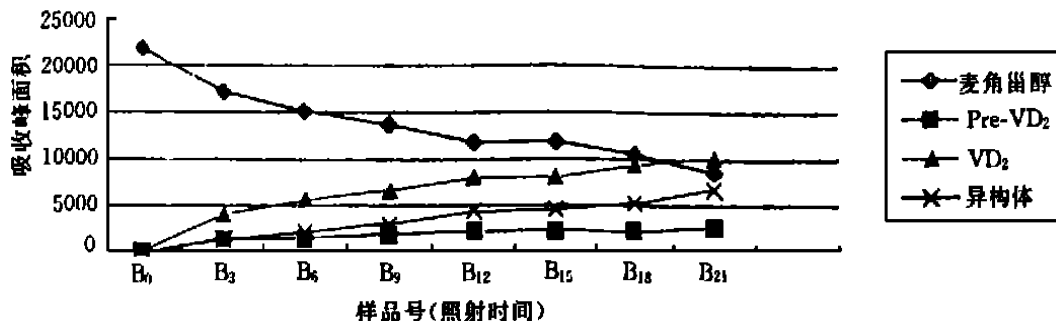
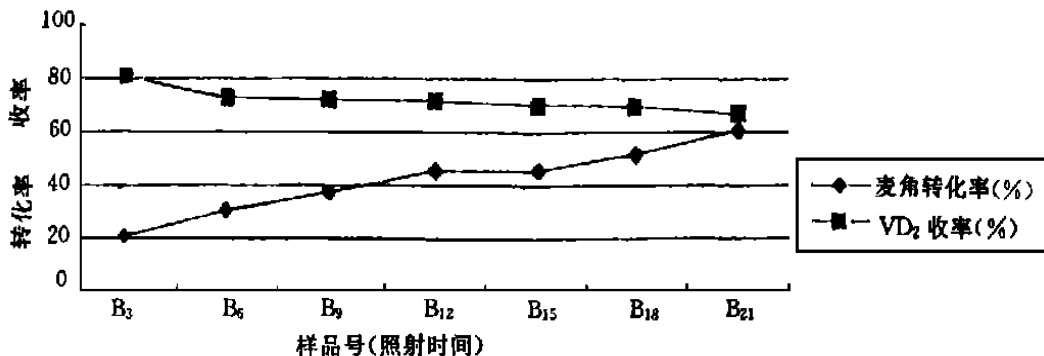


图 3 原料与反应生成物随照射时间增加其吸收峰面积的变化曲线图

Fig.3 The dependence of absorption intensities(area under curves) of raw material and products on irradiate time.

表 3 被测样品麦角甾醇转化率、VD₂ 收率随照射时间变化的关系Table 3 The relationship between irradiate time and transformation rate of ergosterol, recovery rate of VD₂.

	B ₃	B ₆	B ₉	B ₁₂	B ₁₅	B ₁₈	B ₂₁
麦角甾醇转化率(%)	21.1	30.5	37.3	45.6	45.8	51.7	60.4
VD ₂ 收率(%)	80.3	72.7	72.0	71.3	70.0	69.6	66.6

图 4 麦角甾醇转化率与 VD₂ 收率随时间变化曲线图Fig.4 The dependences of transformation rate of ergosterol and recovery rate of Vitamin-D₂ on illumination time.

{注: 公式附下}

$$\text{麦角甾醇转化率} = \frac{\text{投入麦角甾醇量} - \text{剩余麦角甾醇量}}{\text{投入麦角甾醇量}} \times 100\%$$

(注: 麦角甾醇转化率按峰面积计算)

$$\text{VD}_2 \text{ 收率} = \frac{\text{Pre-VD}_2 \times 2.07 + \text{VD}_2}{\text{投入麦角甾醇量} - \text{剩余麦角甾醇量}} \times 100\%$$

(注: VD₂ 收率公式中各项由峰面积折合成标准品质量计算)

3 讨 论

根据图 1 可知, 麦角甾醇随光照时间延长含量逐渐下降, Pre-VD₂ 和 VD₂ 含量逐渐上升。Pre-VD₂ 在全部照射时间增高趋势变化小, 而 VD₂ 的含量上升极快, 异构体(副产物)在全部照射时间内基本呈线性增长关系, 所以单单从图 1 很难确定出最佳光照时间。结合图 2, 麦角转化率随时间增加而上升, 而 VD₂ 收率却逐渐下降, 这是因为光照时间过长, VD₂ 异构体随之增多, 这将不利于正产物的生成。所以综合以上因素, 依据实验计算结果, 从而可确定出 18~21 分钟为 VD₂ 光化反应的最佳光照时间段。

4 总 结

VD₂ 的光化反应对荧光灯的波长范围要求极严, 目前在 VD₂ 的光转化反应技术中, 使用波长为 283nm 的低压汞蒸汽紫外荧光灯照射麦角甾醇, 其转化效果最佳, 避免了以往一些厂家使用波长范围大且放热现象严重的高压汞灯照射所带来的许多弊端。且从上述实验可知, 对于麦角甾醇向 VD₂ 转化光照 18~21 分钟是最佳的时间段。在此条件下, 麦角光转化率达一半以上, 而 VD₂ 收率却在 70% 以上, 光照耗能也不大。所以在以后的实验工作中, 将以此为据, 继续寻找 VD₂ 的最适光化反应条件, 以便为工业化生产提供有效的参数。

参 考 文 献

- [1] (俄)Безовский. "Vitamine Chemistry"(in Russian), 1965.
- [2] LI Tianfen, The properties and the Determinations of Vitamin D [J]. *Food Industry*, 1987, **19**(7) (in Chinese).
- [3] Vincenzo Malatesta. Method of production of Vitamin-D [P]. United states patent: 4388242, 1983-11-14.
- [4] William Gauben, Phillips R B. Wavelength-controlled production of previtamin D₃[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**: 355-356.
- [5] 柳田淑朗. 麦角甾醇的制造方法, 特开, 昭, 1975, 50-142787.

The Optimum Photochemical Synthesis of Vitamin-D₂ by New Ultraviolet Fluorescence Light Source

CHU Ming-hui¹, GUO Jian-qiang¹, GAO Dian-kun¹, SUN Shu-lan¹,
XIAO Yi², WANG Lian-qin³

(1. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China;

2. Jilin Hospital for Women and Children, Changchun 130021, China;

3. Center of Literatures and Informations, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract

The relation between the transformation rates of photochemistry reaction and the time of illumination was described. Under the conditions of optimum matched spectrum, the ergosterol used as raw materials will be turned into vitamin-D₂ and other byproducts. By series of experiments, it is found that the 283nm-waved ultraviolet light source is fit for the photochemistry reaction. With this light source, the transform effect is best. With increasing illumination time, the transformation rate goes up and the content of the main product vitamin-D₂ increases. But at the same time the content of the by-products including tachysterol and lumisterol increase accordingly. So the time of illumination is a key factor in the production of vitamin-D₂. We hope that these data on Vitamin D₂ will be useful to producers, with which they can compare their manufacture parameters and improve their production technology.

Key words: photochemistry reaction; ergosterol; vitamin-D₂ (VD₂); ultraviolet light source; transformation rate