

红参加工过程中精氨酸及其 衍生物的含量变化*

曹国军¹, 郑毅男², 许传莲², 王丽梅¹

(1. 吉林农业大学资源与环境学院, 吉林 长春 130118; 2. 吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春130118)

摘 要: 从动态角度研究了精氨酸双糖苷(AFG)、精氨酸果糖苷(AF)及游离精氨酸(Arg)在红参加工各阶段的含量变化。结果表明, 在蒸参及晾晒阶段, AFG 和 AF 尚未形成, 但这一阶段为 AFG 和 AF 的形成提供了物质基础。AFG 和 AF 是在第一次烘干阶段形成的。随着红参加工各阶段的完成, 游离 Arg 的含量不断减少。
关键词: 精氨酸双糖苷; 精氨酸果糖苷; 游离精氨酸; 红参
中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-5684(2001)03-0069-03

Changes of the Content of Arginine Derivatives of Red Ginseng at Different Stages of Processing

CAO Guo-jun¹, ZHENG Yi-nan², XU Chuan-lian², WANG Li-mei¹

(1. College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China; 2. College of Chinese Medicinal Material, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118, China)

Abstract: Content of AFG, AF and free Arg of red ginseng at different stages of processing were determined. The results showed that AFG and AF did not form during steaming and cooling, but this stage provided basic materials for AFG and AF formation. AFG and AF were produced at the first heat drying stage. The content of free Arg decreased gradually during processing of red ginseng.
Key words: argininy-fructosy-glucose; argininy-fructos; free-arg; red-ginseng

红参是由人参经蒸制加工而成的。人参加工炮制不但使成分发生变化, 生成新的成分, 而且某些成分间的含量比例也发生改变^[1]。精氨酸衍生物——AFG(精氨酸双糖苷) 和 AF(精氨酸果糖苷) 是近年从人参中分离得到的新化合物^[2]。试验证明, 它们不是人参生长过程中的代谢产物, 是在人参加工过程中, 由鲜人参中的麦芽糖或葡萄糖与精氨酸经梅拉德(Maillard)反应生成的^[3]。

人参中含有丰富的游离精氨酸(Arg), 麦芽糖和葡萄糖, 是精氨酸糖苷产生的物质基础^[4]。据郑毅男报道^[5], 在迄今所研究的植物中, 人参、西洋参和三七所含的精氨酸最高。在鲜人参、生晒参、红参中, 鲜人参的游离 Arg 含量最高, 其次为生晒参, 红参含量最低。其原因在于红参加工过程中人参中的还原糖与精氨酸发生了梅拉德反应, 产生了新的具有较强生物活性的化合物。我们从动

* 基金项目: 吉林省科委资助项目(吉科合字第 963512-2 号)
作者简介: 曹国军, 男, 1958 年出生, 副教授, 硕士, 研究方向: 药物化学、植物营养
收稿日期: 2001-05-18

态的角度探讨了红参加工不同阶段 AFG、AF 和游离 Arg 的含量变化,从而揭示了 AFG、AF 和游离 Arg 在含量上发生变化的关键阶段,对提高红参加工质量,控制红参加工条件具有指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料

鲜人参由长白宝泉山参场提供。鲜人参经下须、洗刷后按红参加工规程加工,分 3 个阶段取样,即蒸参及晾晒后、第一次烘干后、第二次烘干后。将所取样品置于冷冻干燥机中干燥,粉碎过 0.25 mm 孔径筛(60 目),置于干燥器中备用。

1.2 含量测定

1.2.1 标准溶液的配制 精密称取 AFG 20 mg,AF 10 mg,Arg 5 mg,用少量去离子水溶解后,分别移入 5 mL、5 mL、10 mL 容量瓶中,用去离子水定容,得到 AFG 4 μg/mL、AF 2 μg/mL、Arg 0.5 μg/mL 标准溶液,摇匀备用。

1.2.2 样品试液的制备 精密称取备用样品 0.5 g,置于 10 mL 试管中,加入甲醇 5 mL,超声波提取 30 min。离心,弃去甲醇液,残渣加去离子水 5 mL,超声波提取 20 min,离心,取上清液。残渣再加去离子水 5 mL,提取,离心,重复 3 次。将 3 次提取得到的提取液合并,浓缩至约 3 mL,移入 10 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀备用。同时每个样品都做一平行处理。

1.2.3 样品的测定 采用 CS-930 双波长薄层扫描仪,用外标两点法对样品中 AFG、AF 和游离 Arg 进行含量测定。在每块硅胶 H 薄层板上都点 2 个标点,标 1 点样量为:AFG 0.5 μL、AF 0.5 μL、Arg 0.5 μL。标 2 点样量为:AFG 1.5 μL、AF 1.5 μL、Arg 2 μL。样品的点样量均为 4 μL。每块硅胶 H 薄层板点 12 个点,以 V_{正丁醇}:V_{醋酸}:V_水(4:1:5)上层为展开剂,5 次展开,挥干溶剂后喷 0.2% 茚三酮乙醇溶液。110℃ 烤板 20 min。放凉后在薄层板上盖上一块相同大小的玻璃板,四周用胶布密封后即可上机扫描测定。测定条件:双波长扫描,测试波长 λ₁ = 510 nm,参比波长 λ₂ = 685 nm。反射法,Z 型扫描,线性参数 S_X = 3(薄层扫描图谱略)。外标两点法结果计算公式:

含量(%) = $\frac{C \times V_2}{V_1 \times M} \times 100$

式中:C 为仪器测得样品中的含量(μg),V₁ 为样品点样体积(μL),V₂ 为样品定容体积(μL),M 为样品质量(μg)。公式中 C = F₁A + F₂,F₁ 和 F₂ 由(标点 1)C₁ = F₁A₁ + F₂ 和(标点 2)C₂ = F₁A₂ + F₂ 求得。F₁ = (C₁ - C₂)(A₁ - A₂),F₂ = 1/[2(C₁ + C₂)] - 1/[2F₁(A₁ + A₂)]。A 为测得斑点的面积。

2 结果与分析

2.1 红参加工对 AFG、AF 形成的影响

红参加工各阶段 AFG、AF、游离 Arg 的含量变化见表 1。结果表明:蒸参及晾晒后,AFG 和 AF 尚未生成,但这一阶段为 AFG 和 AF 的形成打下了物质基础。人参中滑有大量的精氨酸,也含有多种酶类,如淀粉酶、麦芽糖酶等。人参中的淀粉可以在淀粉酶作用下水解,生成具有还原性的单糖类物质。因此,在加热蒸制红参过程中,人参体内所含的大量淀粉水解成麦芽糖和葡萄糖,此阶段虽未形成 AFG、AF,但为梅拉德反应提供了物质基础。

表 1 红参加工各阶段 AFG、AF、游离 Arg 的含量变化
Table 1. Changes of contents of AFG, AF, free Arg at different stages of red ginseng processing

处理 Treatment	游离 精氨酸/% Free Arg	精氨酸 双糖苷/% AFG	精氨酸 果糖苷/% AF
蒸参及晾晒后 After steamed and dried	2.98	-	-
第一次烘干后 First stoved	2.76	4.28	0.59
第二次烘干后 Second stoved	2.54	4.42	0.68

表 1 的测试数据表明:在第一次烘干完成之后,AFG 和 AF 已基本形成,虽然第二次烘干对 AFG 和 AF 形成也有影响,但其影响程度要小于第一次烘干阶段。梅拉德反应为非酶促反应^[5]。它是还原糖的羰基(C=O)与氨基酸、蛋白质或肽的氨基(-NH₂)进行缩合,缩合物失去 1 分子水转变为希夫碱(Schiffs-Base),再经环化形成相应 N-取代的葡基胺,然后又经过阿马多利(A-madori)分子重排,转变为 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖,即由醛糖转变为酮糖衍生物,继续发生脱水、异构化、环化、重排等反应,其产物较为复杂。在红参加工过程中,人参中的糖类物质和氨基化合物将

发生梅拉德反应。由于人参体内的还原糖类物质种类较多,氨基化合物亦多样,该反应的生成物必然较为复杂。红参中的 AFG 和 AF 是梅拉德反应的中间产物,随着反应条件的变化,如反应温度的升高及反应时间的延长,这些中间产物还会发生进一步反应,生成更为复杂的大分子化合物。因此,在红参加工过程中,烘干温度和时间是非常重要的 2 个因素。表 1 表明:AFG 和 AF 主要形成在第一次烘干阶段,但如果第二次烘干温度控制不适当,如温度过高等,会发生 AFG 和 AF 进一步参与梅拉德反应而使其含量发生变化。因此,第二次烘干对红参的外观质量和内在成分的改变将产生很大影响。

2.2 红参加工对游离 Arg 含量的影响

通过对红参加工不同阶段游离 Arg 含量比较可以看出,随着红参加工各阶段的完成,游离 Arg 的含量也不断减少。其原因是部分游离 Arg 参与了梅拉德反应,形成了 AFG 和 AF 等梅拉德反应产物,形成 AFG 和 AF 的量越多,游离 Arg 的含量就越少。

3 结 论

我们从动态角度 结合红参加工过程,探讨了

红参加工不同阶段 AFG、AF 和游离 Arg 的含量变化。结果证实:AFG 和 AF 在蒸参阶段并没有形成,是在第一次烘干过程中形成的。蒸参阶段促使淀粉水解成麦芽糖和葡萄糖,为 AFG、AF 的形成提供了物质基础。红参加工过程中的烘干脱水是梅拉德反应形成 AFG 和 AF 的重要环节。游离 Arg 在第一次烘干完成后含量明显减少。从而揭示了 AFG、AF 和游离 Arg 在含量上发生变化的关键阶段,对控制红参加工各阶段的加工条件具有指导意义。

参考文献:

[1] 李向高,郭若薇,李 莉. 人参加工炮制所致药理学的变化[J]. 中国中药杂志,1991,16(1):3~6.

[2] 郑毅男,松浦幸永,韩立坤,等. 人参中新化合物——精氨酸衍生物及分离与结构鉴定[J]. 药学报,1996,31(3):48~51.

[3] 李向高,郑毅男,刘墨祥,等. 红参加工梅拉德反应及其产物的研究[J]. 中国中药杂志,1999,24(5):274~278.

[4] 郑毅男,孟祥瑞,张 晶,等. 红参中新化合物精氨酸苷的生成机理及生成条件的研究[J]. 中国药物化学杂志,1997,7(3):217~220.

[5] 郑毅男,韩立坤,崔淑玉,等. 人参中精氨酸的分离与鉴定[J]. 吉林农业大学学报,1994,16(4):65~68.

(上接第 64 页)

[13] Moe R, Guttormsen G. Effect of Photoperiod and Temperature on Bolting in Chinese Cabbage[J]. Scientia Horticulture, 1985, 27:49~54.

[14] 张志焱,刘长庆,孙发仁. 春化条件对大白菜花芽分化与种株发育的影响[J]. 中国蔬菜,1995(5):35~36.

[15] 奥岩松,李式军,程 斐,等. 晚抽薹大白菜的种子春化特性与光周期反应[J]. 园艺学进展,1994,501~563.

[16] Lorenz O A. Response of Chinese Cabbage to Temperature and Photoperiod[J]. Hort Sci, 1946, 47:309~319.

[17] Yamaski K. Thermostage for the Green Plant Chinese Cabbage Grown in Spring[J]. Buii Horti Div Tokai-kinki Agric Esp Stn, 1956, 1:31~47.

[18] Matsui T, Eguchi H, Mori K. Mathematical Model of Flower Stalk Development in Chinese Cabbage Affected by Low Temperature and Photoperiod[J]. Environ Control Biol, 1978, 17:17~26.

[19] 袁凤翥. 关于防止结球白菜早期抽薹问题的初步认识[J]. 西藏农业科技, 1979(2):26~31.

[20] 马惠馨. 大白菜品种“大铤一号”生殖生长初步观察[J]. 园艺学报, 1963, 2(10):51~57.

[21] Guttormsen G, Moe R. Effect of Plant Age and Temperature on Bolting in Chinese Cabbage[J]. Scientia Horticulture, 1985, 25:217~224.

[22] Guttormsen G, Moe R. Effect of Day and Night Temperature at Different Stages of Growth on Bolting Chinese Cabbage[J]. Scientia Horticulture, 1985, 25:225~233.

[23] Palada M C, Ganser S, Harwood R R. Cultivar Evaluation for Early and Extended Production of Chinese Cabbage in Eastern Pennsylvania[J]. Hortscience, 1987, 22(6):1260~1262.

[24] Wurr D C E, Jane R, Fellows J et al. Growth and Development of Heads and Flowering Stalk Extension in Field-grown Chinese Cabbage in the UK[J]. Journal of Horticultural Science, 1996, 72(2):273~286.

[25] 奥岩松. 一个大白菜结球—抽薹模型及特性[J]. 生物数学学报, 1997, 12(3):248~251.

[26] Fritz V A, Honma S. Effect of Row Covering, Transplant Size and Partial Defoliation in the Production of Early Chinese Cabbage[J]. Hortscience, 1984, 19(1):84~86.

[27] 陈广福,孙 琴. 四季大白菜及栽培技术[J]. 长江蔬菜, 1995(1):14~15.