

庙宇产川党参挥发油稳定性的研究^①

陈前锋, 林智斌, 陶则梯,
邓小艳, 候 鹏, 祝慧凤

西南大学 药学院, 重庆 400715

摘要: 用水蒸气蒸馏法提取庙宇产川党参挥发油, 探讨温度、超声波、pH 值和金属离子对庙宇产川党参挥发油稳定性的影响。结果表明: 庙宇产川党参挥发油在低温(4 ℃)保存下较为稳定; 超声波和 pH 值对庙宇产川党参挥发油的稳定性影响较大; 另外, K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 对庙宇产川党参挥发油的稳定性均有不同程度的影响, 其中 Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 对庙宇产川党参挥发油的稳定性影响较大。为保证庙宇产川党参挥发油的品质, 应在低温条件下保存, 同时应避免与超声波、酸碱以及 Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 接触。

关键词: 党参; 挥发油; 稳定性

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2014)8-0206-05

桔梗科植物川党参(*Codonopsis tangshen* Oliv.)为常用中药, 味甘, 性平, 归脾、肺二经, 具有健脾益肺、养血生津之功效, 在临床上主要用于治疗脾肺气虚、食少倦怠、气血不足等症^[1], 党参也是临床上一味重要的补虚药, 主要用于治疗贫血、白血病、营养不良、神经官能症、慢性肾炎、胃溃疡及肺结核等疾病, 并在部分方剂中患者不能大补时代替人参使用。川党参种植的经济和社会效益明显, 具有重要的开发价值^[2]。庙宇产川党参, 也称天宁党参、巫山党参和单枝党, 是重庆市巫山县庙宇镇独有的全国“四大名党”之一, 生长在巫山海拔 1500 米的深山之中, 以皮细肉白、参气浓烈、肉实皮软、味香醇厚、嚼之化渣而著称。根据文献^[3]报道, 川党参中主要含有多糖、苯丙素类、聚炔类、甾醇、挥发油、皂苷及微量生物碱等多种化学成分。

挥发油是含有多种成分的混合物, 组成复杂, 具有抗微生物、抗菌等多种活性^[4-5]。由于挥发油的相对安全性和潜在的多功能用途, 挥发油受到了越来越多的关注^[6-7]。目前, 国内外对党参挥发油的研究主要集中于化学成分的分析^[8-10], 庙宇产川党参气味浓烈, 挥发油是其具有浓郁气味的分子基础, 但庙宇产川党参挥发油的稳定性尚未见报道。本研究采用水蒸气蒸馏法提取庙宇产川党参挥发油, 以挥发油紫外吸收的吸光度值变化作为挥发油稳定性评价的相对指标^[11], 考察了温度、pH 值、金属离子及超声波对挥发油稳定性的影响, 为庙宇产川党参挥发油的开发利用提供参考。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

仪器: 岛津 UV-2450 可见紫外分光光度计(日本岛津公司); PHS-3C 型酸度计(成都市方舟科技开发

① 收稿日期: 2013-09-24

基金项目: 校地合作项目(104290-41003012); 2013 年重庆高校创新团队建设计划资助项目; 中央高校基本科研业务费创新团队项目(XDJK2013A025); 中央高校基本科研业务费项目(XDJK2013C145); 西南大学博士基金项目(SWU111076)。

作者简介: 陈前锋(1980-), 男, 湖北大冶人, 博士, 讲师, 主要从事天然药物化学研究。

通信作者: 祝慧凤, 副教授。

公司); KQ5200DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 精天 FA2004B 分析天平(上海精天仪器有限公司); DHG-9070A 电热鼓风干燥箱(上海柏欣仪器设备厂)。

材料: 庙宇产川党参采于重庆市巫山县红椿乡, 经重庆市中药研究院彭锐研究员鉴定; 乙醚, 乙醇等试剂均为分析纯, 购自天津市康科德科技有限公司。

1.2 挥发油提取

提取方法按照 2010 版药典附录项下挥发油的测定方法操作^[12]。称取庙宇产川党参粗粉 100 g, 置于 1 L 圆底烧瓶中, 加入 500 mL 蒸馏水, 浸泡 1 h, 连接油水分离器和冷凝装置, 加热至微沸后保持 6 h, 收集油水分离器中的挥发油, 用乙醚萃取后回收乙醚, 无水硫酸钠干燥得挥发油, 得油率为 0.1%。挥发油用乙醇稀释并定容至 250 mL, 作为庙宇产川党参挥发油标准液备用。

1.3 挥发油的稳定性

1.3.1 挥发油的最大吸收波长

吸取庙宇产川党参挥发油标准液 5 mL, 以溶剂为参比, 在 200~700 nm 波长范围内扫描, 得到庙宇产川党参挥发油的最大吸收峰, 确定最大吸收波长。

1.3.2 温度对挥发油稳定性的影响

吸取党参挥发油标准液 3 份, 每份 5 mL, 分别置于不同的温度 4 ℃、24 ℃(室温)、50 ℃条件下, 密闭保存 0, 1, 2, 3, 4, 5 d, 测定最大吸收波长处的吸光度值。

1.3.3 超声波对挥发油稳定性的影响

吸取庙宇产川党参挥发油标准液 5 份, 每份 5 mL, 分别超声处理 1, 2, 3, 4, 5 min, 测定最大吸收波长处的吸光度值。

1.3.4 pH 值对挥发油稳定性的影响

吸取庙宇产川党参挥发油标准液 5 份, 每份 5 mL, 用稀盐酸和稀氨水溶液将挥发油的 pH 值分别调至 2.0, 4.0, 6.0, 9.0, 12.0, 在 200~700 nm 波长范围内扫描, 观察紫外吸收峰和吸光度值的变化。

1.3.5 金属离子对挥发油稳定性的影响

吸取庙宇产川党参挥发油标准液 30 份, 每份 5 mL, 分别加入适量的金属离子 K⁺ 盐、Na⁺ 盐、Ba²⁺ 盐、Mg²⁺ 盐、Al³⁺ 盐、Ca²⁺ 盐, 使金属离子的浓度分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1%, 在 200~700 nm 波长范围内扫描, 观察紫外吸收峰的吸光度值变化。

2 结果与分析

2.1 最大吸收波长的选择

为了确定庙宇产川党参挥发油在紫外一可见光区域的最大吸收波长, 在 200~700 nm 波长范围内进行了全波长扫描, 庙宇产川党参挥发油在 207, 225, 273 nm 处有三个吸收峰, 其中最大吸收峰在 273 nm 处, 其吸光度值最大(图 1)。

2.2 温度对挥发油稳定性的影响

由表 1 可知, 庙宇产川党参挥发油在 4 ℃、24 ℃(室温)和 50 ℃密封保存的条件下, 吸光度值均随着储存时间的延长而逐步增大, 5 d 之内在 50 ℃下吸光度值变化较大, RSD 大于 3%, 稳定性差; 在 4 ℃和 24 ℃下吸光度值变化较小, RSD 均小于 3%, 较为稳定, 尤其在低温 4 ℃的条件下, RSD 为 0.97%, 吸光度值变化最小, 因此低温条件下有利于庙宇产川党参挥发油的保存。

表 1 温度对挥发油稳定性的影响

温 度	放置时间/d						RSD /%
	0	1	2	3	4	5	
4 ℃	0.478	0.481	0.484	0.486	0.488	0.491	0.97
24 ℃	0.478	0.485	0.49	0.495	0.506	0.512	2.59
50 ℃	0.478	0.485	0.497	0.511	0.527	0.538	4.67

2.3 超声对挥发油稳定性的影响

由图 2 可知, 庙宇产川党参挥发油经超声波处理后, 最大吸收波长处吸光度值不断增大, RSD 值达到了 4.47%, 说明在超声波影响下, 庙宇产川党参挥发油的稳定性较差。

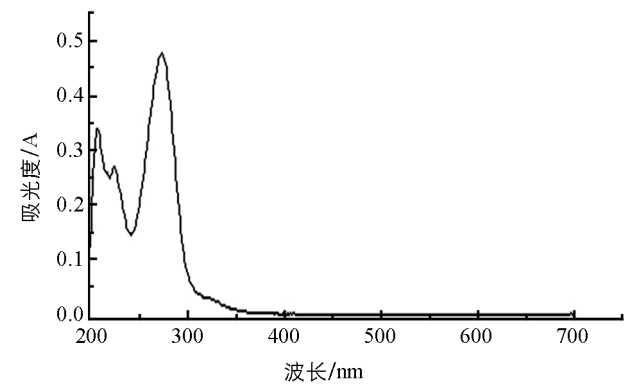


图 1 庙宇产川党参挥发油紫外一可见吸收光谱

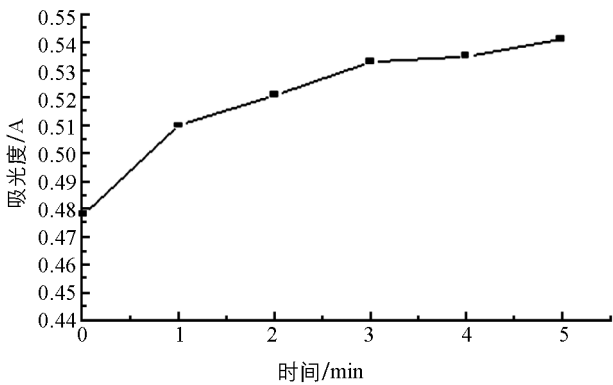
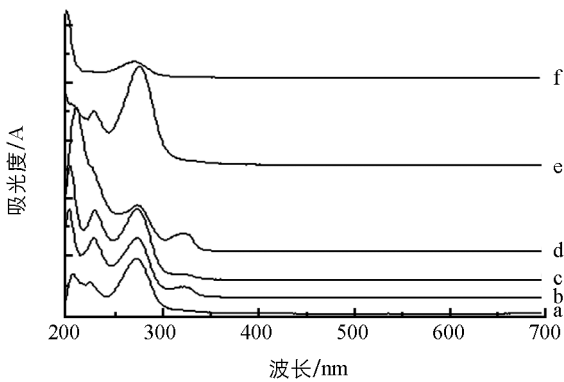


图 2 超声对挥发油温度性的影响

2.4 pH 值对挥发油稳定性的影响

党参挥发油中含有大量的酸性成分^[8], 经测定其 pH 值为 4.68. 由图 3 可知, 溶液不同的 pH 值对庙宇产川党参挥发油的稳定性均有不同程度的影响. 庙宇产川党参挥发油在弱碱性环境下, 峰形变化明显, 但吸光度值变化相对较小; 在强碱性环境下, 吸收峰的位置没有变化, 但主要吸收峰的吸光度值变化较大, 稳定性差, 可能是因为挥发油中的酸性成分与碱液发生了反应, 导致挥发油的成分发生了改变. 庙宇产川党参挥发油在酸性条件下, 随着 pH 值的增大或减小, 主要吸收峰的吸光度值均有明显升高. 在 pH 值为 2 和 6 时, 在 324 nm 处新增了一个吸收峰, 说明 pH 值变化越大对稳定性的影响就越大, 但在溶液 pH 值与挥发油本身 pH 值接近的条件下, 主要吸收峰的位置和吸光度值变化均相对较小, 稳定性相对较好, 说明庙宇产川党参挥发油在储存时需要保证其 pH 值的稳定.



a: 原液(4.68); b: 2.0; c: 4.0; d: 6.0; e: 9.0; f: 12.0.

图 3 不同 pH 值条件下挥发油的吸收光谱

2.5 金属离子对挥发油稳定性的影响

由表 2~7 可知, 不同的金属离子及不同浓度的金属离子对庙宇产川党参挥发油稳定性均有着不同的影响. K^+ 离子、 Na^+ 离子和 Ba^{2+} 离子对庙宇产川党参挥发油稳定性的影响不大, 这可能是因为 K^+ 离子、 Na^+ 离子是中性盐, 对挥发油的酸碱性不产生影响, 同时不与挥发油中的任何成分反应或络合, 故对挥发油的稳定性影响不大. 而 Mg^{2+} 离子、 Al^{3+} 离子和 Ca^{2+} 离子对挥发油的稳定性的影响较大, 主要吸收峰吸光度值变化明显, 吸收光谱峰形变化较大, 可能是与挥发油中的酚酸类化学成分发生反应, 导致所含化学成分发生改变. 因此庙宇产川党参挥发油用水蒸气蒸馏法得到的油水共混物, 可用钾盐、钠盐和钡盐来盐析分离.

表 2 K^+ 浓度对挥发油稳定性的影响

波长	0.2%	0.4%	0.6%	0.8%	1.0%	对照
/nm	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl	
207	0.369	0.337	0.385	0.464	0.481	0.340
225	0.292	0.268	0.280	0.288	0.295	0.269
273	0.504	0.528	0.501	0.516	0.537	0.478

表 3 Na⁺ 浓度对挥发油稳定性的影响

波长 /nm	0.2% NaCl	0.4% NaCl	0.6% NaCl	0.8% NaCl	1.0% NaCl	对照
207	0.336	0.380	0.414	0.354	0.374	0.340
225	0.300	0.305	0.344	0.300	0.294	0.269
273	0.538	0.542	0.557	0.541	0.537	0.478

表 4 Ba²⁺ 浓度对挥发油稳定性的影响

波长 /nm	0.2% BaCl ₂	0.4% BaCl ₂	0.6% BaCl ₂	0.8% BaCl ₂	1.0% BaCl ₂	对照
207	0.325	0.310	0.270	0.278	0.287	0.340
225	0.333	0.320	0.292	0.284	0.305	0.269
273	0.540	0.541	0.590	0.531	0.538	0.478

表 5 Mg²⁺ 浓度对挥发油稳定性的影响

波长 /nm	0.2% MgCl ₂	0.4% MgCl ₂	0.6% MgCl ₂	0.8% MgCl ₂	1.0% MgCl ₂	对照
207	0.562	0.526	2.389	1.945	2.578	0.340
225	0.380	0.600	2.425	1.890	2.645	0.269
273	0.574	0.881	2.630	2.121	2.828	0.478

表 6 Al³⁺ 浓度对挥发油稳定性的影响

波长 /nm	0.2% AlCl ₃	0.4% AlCl ₃	0.6% AlCl ₃	0.8% AlCl ₃	1.0% AlCl ₃	对照
207	0.214	−0.053	−0.033	−0.038	0.094	0.340
225	0.238	0.160	0.187	0.192	0.309	0.269
273	0.538	0.514	0.524	0.525	0.598	0.478

表 7 Ca²⁺ 浓度对挥发油稳定性的影响

波长 /nm	0.2% CaCl ₂	0.4% CaCl ₂	0.6% CaCl ₂	0.8% CaCl ₂	1.0% CaCl ₂	对照
207	1.459	1.580	1.516	1.526	1.533	0.340
225	0.837	0.940	0.882	0.872	0.885	0.269
273	0.461	0.496	0.520	0.486	0.497	0.478

3 结 论

庙宇产川党参挥发油在不同温度密封保存的条件下，最大吸收波长处吸光度值均随着储存时间的延长而逐步增大，但在低温 4℃ 的条件下，吸光度值变化最小，挥发油较为稳定；经超声波处理后，最大吸收波长处吸光度值随着超声时间的延长而不断增大，说明超声波能影响庙宇产川党参挥发油的稳定性；庙宇产川党参挥发油溶液不同 pH 值的变化能导致挥发油紫外吸收峰峰形及主要吸收峰吸光度值的明显变化，说明 pH 值的变化对挥发油的稳定性有明显的影响；Mg²⁺ 离子、Al³⁺ 离子和 Ca²⁺ 离子对庙宇产川党参挥发油的稳定性影响较大，主要吸收峰吸光度值变化明显，吸收光谱峰形变化较大。因此，为保证庙宇产川党参挥发油的品质，在庙宇产川党参挥发油的提取、分离及保存的过程中，应避免与酸碱、Mg²⁺、Al³⁺、Ca²⁺ 和超声波接触，同时选择低温保存。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中国药典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 264.

[2] 胡开治, 秦 静, 谢贤明, 等. 川党参生产的经济分析 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2012, 31(11): 165—168.

[3] 冯佩佩, 李忠祥, 原 忠. 党参属药用植物化学成分和药理研究进展 [J]. 沈阳药科大学学报, 2012, 29(4): 307—311.

[4] VODA K, BOH B, VRTACNIK M, et al. Effect of the Antifungal Activity of Oxygenated Aromatic Essential Oil Compounds on the White-Rot *Trametes versicolor* and the Brown-Rot *Coniophora puteana* [J]. International Biodetermi-nation Biodegradation, 2003, 51(1): 51—59.

[5] CAKIR A, KORDALI S, KILIC H, et al. Antifungal Properties of Essential Oil and Crude Extracts of *Hypericum linarioides* Bosse [J]. Biochemical Systematic Ecology, 2005, 33(3): 245—256.

[6] SAWAMURA M. Aroma and Functional Properties of Japanese Yuzu (*Citrus junos* Tanaka) Essential Oil [J]. Aromat-ic Research, 2000, 1(1): 14—19.

[7] ORMANCEY X, SISALI S, COUTIERE P. Formulation of Essential Oils in Functional Perfumery [J]. Parfums, Cos-metiques, Actualites, 2001, 157: 30—40.

[8] 谢 君, 张义正, 顾永柞. 党参挥发油及脂溶性化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2000, 35(9): 583—586.

[9] 谭龙泉, 李 瑜, 贾忠建. 党参挥发油成分的研究 [J]. 兰州大学学报, 1991, 27(1): 45—49.

[10] 廖 杰, 卢涌泉. 党参化学成分研究: 挥发油成分研究 [J]. 中草药, 1987, 18(9): 2—4.

[11] 郑慧雯, 茹克也木·沙吾提, 章嫻君. 山城紫苕色素稳定性的初步研究 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2003, 28(6): 922—925.

[12] 国家药典委员会. 中国药典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

The Stability of the Essential Oil from *Codonopsis tangshen* Oliv.

CHEN Qian-feng, LIN Zhi-bin, TAO Ze-ti,
DENG Xiao-yan, HOU Peng, ZHU Hui-feng
School of Pharmaceutical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Steam distillation was used to extract the essential oil of *Codonopsis tangshen* Oliv., and the effects of temperature, pH, ultrasonic wave and metal ions on its stability were investigated. The results indicated that it was better to store the essential oil at a relatively low temperature (4℃), that ultrasonic wave and pH value had some impact on the stability of the essential oil, and that the presence of K⁺, Na⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ and Ca²⁺, especially Mg²⁺, Al³⁺ and Ca²⁺, affected the stability of the essential oil. Therefore, to guarantee the quality of the essential oil of *C. tangshen*, it should be preserved at a low temperature, and its contact with ultrasonic wave, acid or alkali, and Mg²⁺, Al³⁺ or Ca²⁺ should be avoided.

Key words: *Codonopsis tangshen* Oliv.; essential oil; stability

责任编辑 汤振金

