

中药红景天提取物抗氧化活性的研究

张 彧¹, 高 云², 付 荣¹, Mikiro Tada³, 朱蓓薇¹
(1. 大连轻工业学院生物与食品工程学院, 辽宁 大连 116034
2. 鞍山科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114044
3. Department of Agriculture, Okayama University, Okayama, Japan)

摘 要: 用乙醇提取中药红景天的抗氧化物质, 并采用羟基自由基体系和超氧阴离子自由基体系对中药红景天提取液的抗氧化性进行研究, 并同特丁基对苯二酚(TBHQ)、维生素E 进行比较。结果表明, 红景天提取液在两种体系中都具有很好的抗氧化能力, 且清除超氧阴离子自由基的能力要好于羟基自由基, 并大于维生素E。
关键词: 红景天; 羟基自由基; 超氧阴离子自由基; 抗氧化活性

Study on the Antioxidant Activity of the Chinese Herb *Rhodiola Sachalinensis* A. Bor Extract

ZHANG Yu¹, GAO Yun², FU Rong¹, Mikiro Tada³, ZHU Bei-wei¹
(1. Colleges of Biology and Food Technology, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China
2. Colleges of Chemical Engineering, Anshan University of Science and Technology, Anshan 114044, China
3. Department of Agriculture, Okayama University, Okayama, Japan)

Abstract: Antioxidant substance of radix *Rhodiola* was extracted with ethanol. Using the assay systems of hydroxyl radical and superoxide anion radical, antioxidant activity of the extract of radix *Rhodiola* was studied, and in comparison with TBHQ and Vitamin E. The results showed that the extract of radix *Rhodiola* had good antioxidant activity in different assay systems and scavenging effects on superoxide anion radical was stronger than hydroxyl radical. The result was better than Vitamin E.

Key words: Radix *Rhodiola*; hydroxyl radical; superoxide anion radical; antioxidant activity

中图分类号: R931.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)10-0315-04

随着现代科技的发展, 人们对抗氧化剂的安全性越来越重视, 由于人工合成的抗氧化剂大都具有潜在的不安全性, 所以其使用种类和数量也越来越受到限制。而天然抗氧化剂以其安全性高、具有生理活性而受到广大消费者的欢迎, 它取代合成抗氧化剂是必然的发展趋势。我国的中草药是非常有潜力的天然抗氧化剂资源, 因此, 研究中草药中抗氧化活性物质对于食品、化妆品以及医药保健品均有重要意义。

高山红景天(*Rhodiola Sachalinensis* A. Bor)又名红景天、库叶红景天, 为景天科多年生草本植物, 药用部分主要为根和根茎。其活性成分为红景天苷和苷元酪醇^[1]。其主要作用为抗缺氧、抗疲劳、抗病毒、抗微波辐射等。红景天的活性成分都具有酚羟基, 酚羟基是清除自由基的主要功能基团。化学发光法具有时间响应快、灵敏度高、样品用量少、适用于粗提取物的测定, 并不受植物

材料中酚类物质的干扰等特点。因此, 本文用化学发光法来研究红景天提取液对 $\text{OH} \cdot$ 和 $\text{O}_2^- \cdot$ 的清除作用。

1 材料与方法

1.1 实验原料和试剂

红景天 吉林省吉林市药材公司提供; 鲁米诺 Aldrich公司; 邻苯三酚 沈阳市试剂一厂; 邻二氮菲 沈阳市试剂三厂; 所有试剂 均为分析纯, 水 三蒸水。

1.2 仪器

RE-52AA 型旋转蒸发器; AB204-N 型电子分析天平; HH-4 型数显恒温水浴锅; RS9901 型发光仪。

1.3 实验方法

1.3.1 红景天提取液的制备

原料中药红景天 30℃ 鼓风干燥, 磨碎, 过 20 目筛。称取中药粉末 10g 于锥形瓶中, 加入 120ml 80% 乙醇,

收稿日期: 2004-07-11

基金项目: 国际合作项目(CG2004210207)

作者简介: 张彧(1969-), 女, 副教授, 在读博士, 研究方向为食物资源开发与利用。

置于78℃恒温水浴锅提取0.5h, 过滤, 滤渣再加等量溶剂, 同法提取2次。合并滤液, 用旋转蒸发器蒸发浓缩。蒸发浓缩后的提取液放在冰箱里保存。

1.3.2 在羟基自由基体系中测定红景天提取液的抗氧化性^[2,3]

采用化学发光法, 利用Fenton反应产生羟基自由基。在测定管中依次加入40μl、1mmol/L的FeCl₂, 60μl、1mmol/L的邻二氮菲, 1.6ml碳酸盐缓冲溶液(CBSS, pH=10.2)和一系列不同浓度样品分别加入样品池, 最后加入100μl、0.6%的H₂O₂。测前快速混匀, 立即开始测定, 每10s记录数据一次, 另做空白实验, 用CBSS代替样品溶液。用下列公式(1)计算红景天提取液的清除率。

$$\text{清除率}S(\%) = [1 - (A_i/A_0)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_i : 加入中药红景天提取液后的发光值;
 A_0 : 空白发光值。

1.3.3 在超氧阴离子自由基体系中测定红景天提取液的抗氧化性^[2,3]

采用化学发光法, 利用邻苯三酚自氧化体系产生超氧阴离子自由基。在测定管中依次加入50μl、1mmol/L的邻苯三酚, 700μl CBSS(pH=10.2), 20μl、1mmol/L的鲁米诺和一系列不同浓度样品分别加入样品池, 测前快速混匀, 立即开始测定, 每10s记录数据一次, 另做空白实验, 用CBSS代替样品溶液。用下列公式(2)计算红景天提取液的清除率。

$$\text{清除率}S(\%) = [1 - (A_i/A_0)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_i : 加入中药红景天提取液后的发光值;
 A_0 : 空白发光值。

2 结果与讨论

2.1 红景天提取液在羟基自由基体系中的清除效果

将TBHQ、维生素E和红景天提取液配成不同浓度的溶液, 采用化学发光法, 根据公式(1)计算自由基清除

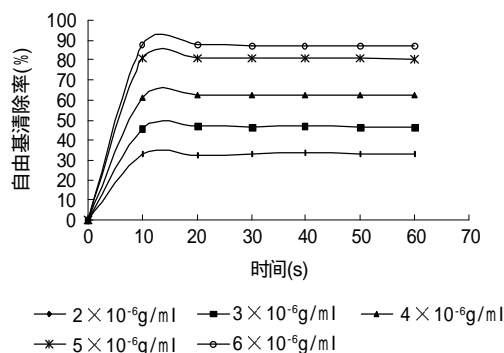


图1 TBHQ清除羟基自由基的清除率和时间关系图

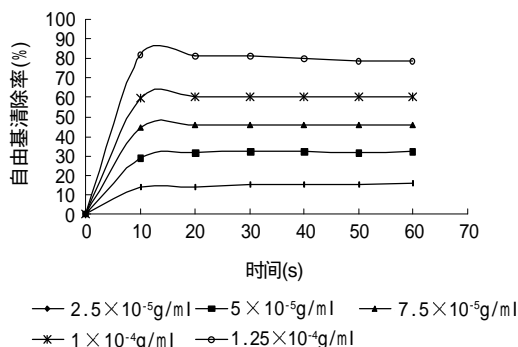


图2 维生素E清除羟基自由基的清除率和时间关系图

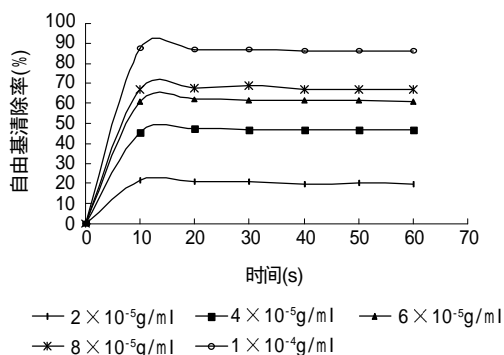


图3 红景天提取液清除羟基自由基的清除率和时间关系图

率, 清除羟基自由基清除率和时间关系见图1~3。

由图1~3可知, 清除率在0~10s内上升最快, 在10~60s内清除率随时间变化很小。一般定义自由基清除率在50%以上时的浓度 EC_{50} , 则TBHQ的 EC_{50} 为 $3.2 \times 10^{-6} \text{g/ml}$; 维生素E的 EC_{50} 为 $8.3 \times 10^{-5} \text{g/ml}$; 红景天提取液的 EC_{50} 为 $4.4 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ 。清除羟基自由基能力的大小依次为: TBHQ > 红景天提取液 > 维生素E。

2.2 红景天提取液在超氧阴离子自由基体系中的清除效果

将TBHQ、维生素E和红景天提取液配成不同浓度

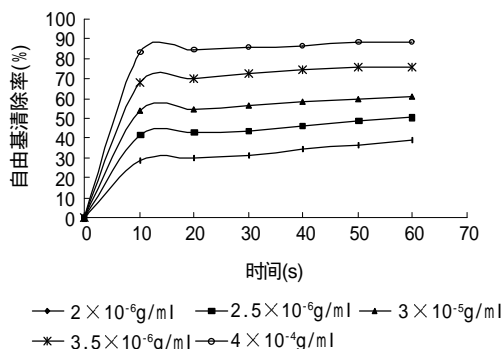


图4 TBHQ清除超氧阴离子自由基的清除率和时间关系图

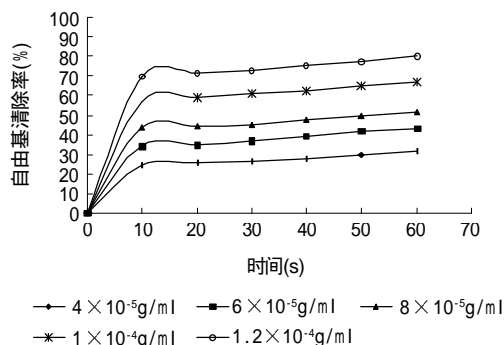


图5 维生素E清除超氧阴离子自由基的清除率和时间
的关系图

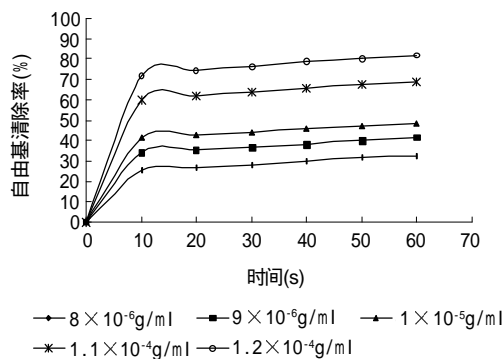


图6 红景天提取液清除超氧阴离子自由基的清除率和时间
的关系图

的溶液, 采用化学发光法, 根据公式(2)计算自由基清除率, 清除超氧阴离子自由基清除率和时间关系见图4~6。

由图4~6可知, 清除率在0~10s间上升最快, 在10~60s内清除率随时间变化很小。TBHQ的 EC_{50} 为 $3 \times 10^{-6} \text{g/ml}$; 维生素E的 EC_{50} 为 $7.7 \times 10^{-5} \text{g/ml}$; 红景天提取液的 EC_{50} 为 $1.1 \times 10^{-5} \text{g/ml}$ 。清除超氧阴离子自由基能力的大小依次为: TBHQ > 红景天提取液 > 维生素E。由此可知, 红景天提取液清除超氧阴离子自由基的能力要好于羟基自由基, 且比维生素E能力强。

2.3 TBHQ抗氧化原理

TBHQ又称特丁基对苯二酚, TBHQ作为自由基吸收剂来发挥其抗氧化活性的, 其主要活性基团是酚羟基。TBHQ的一个酚羟基上有一个邻位被空阻大的特丁基取代, 能使提供氢后的自由基稳定化, 并且使得对苯二酚更容易溶入油脂。对位的羟基是一个供电性很强的基团, 能大大地提高该羟基的供氢能力。同时, TBHQ的自由基很容易再提供给活泼的自由基一个氢, 而本身生成对醌(如图7)。由于TBHQ上两个羟基的空阻不一样, 使得它们之间有较好的空间协同作用。1位上的羟基空阻大, 提供给活泼自由基氢原子的速度慢, 但

1位自由基更稳定。而4位羟基则反之。所以, 在反应体系中, TBHQ主要由4位羟基给活泼自由基提供氢原子, 如图7-(1)所示; 而以4位氧自由基的形式存在,

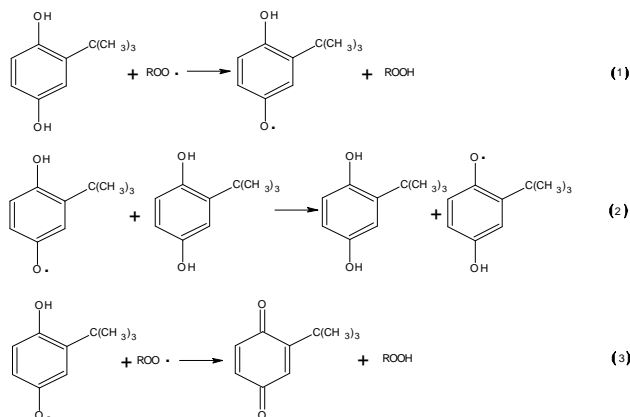


图7 TBHQ抗氧化原理图(以 $ROO \cdot$ 为例)

如图7-(2)所示^[4]。综合考虑斥电子诱导效应、共轭效应和空间位阻效应, TBHQ是同类型抗氧化剂中抗氧化效果最好的。

2.4 红景天抗氧化原理

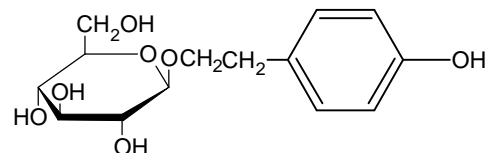


图8 红景天苷的分子结构图

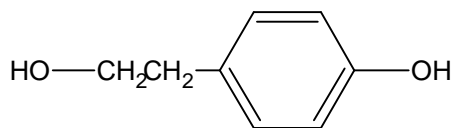


图9 苊元酪醇的分子结构图

红景天中具有抗氧化活性的物质主要是0.4%~1%红景天苷(对羟基苯乙醇吡喃葡萄糖苷), 0.05%~0.1%苊元酪醇(对羟基苯乙醇)^[5], 其结构如图8, 9所示。

红景天苷和苊元酪醇是作为自由基吸收剂来发挥其抗氧化活性的, 其主要活性基团是酚羟基。苊元酪醇苯环4位上的乙醇基具有很强的电子诱导效应, 从而使苯环1位上的酚羟基活性更高, 羟基供氢能力大大增强。苊元酪醇加上一个葡萄糖分子形成红景天苷后, 其活性有所降低, 水溶性增强, 但活性仍比酚本身大大增强^[6]。

此外, 经动物实验证明, 红景天提取物红景天素

有促进人胚肺二倍体成纤维细胞(2BS)增殖和降低细胞死亡率的作用,抑制肝细胞内脂褐素的形成和降低酸性磷酸酶活性;抑制大鼠肝细胞过氧化脂质和增强血清SOD的活性。红景天醇提物可提高机体的免疫力和肌肉的运动能力,增加体内的SOD活性,降低血清中甘油三酯的含量并能调整体内的cAMP/cGMP的比值。上述结果表明红景天苷和酪醇通过本身具有还原性,提高过氧化氢酶活性,从而提高其清除自由基的能力,抑制自由基对生物膜的损害^[7]。

红景天中还含有的酚类化合物,黄酮类化合物和超氧化歧化酶等也具有抗氧化性。

3 结 论

在羟基自由基体系中,红景天提取液对羟基自由基有很好的清除作用,且其清除能力与浓度呈量效关系。TBHQ、维生素E、红景天提取液的 EC_{50} 分别为 $3.2 \times 10^{-6}g/ml$ 、 $8.3 \times 10^{-5}g/ml$ 、 $4.4 \times 10^{-5}g/ml$,其清除能力的大小依次为:TBHQ > 红景天提取液 > 维生素E。

在超氧阴离子自由基体系中,红景天提取液对超氧阴离子自由基有很好的清除作用,且其清除能力与浓度呈量效关系。TBHQ、维生素E、红景天提取液的 EC_{50} 分别为 $3 \times 10^{-6}g/ml$ 、 $7.7 \times 10^{-5}g/ml$ 、 $1.1 \times 10^{-5}g/ml$,其清除能力的大小依次为:TBHQ > 红景天提取液 > 维生素E。

由实验可知,红景天的抗氧化性相对比较高,具有天然抗氧化剂的应用价值。我国红景天植物资源丰富,储量居世界之首,且人工种植红景天技术已取得

了显著进展。红景天是继人参、刺五加之后发现的又一种保健药用植物,有“高原人参”之称。它不但有与人参、刺五加相类似的功能,而且在某些方面更优于前两种药物,人参兴奋作用过强,刺五加能引起便秘,而红景天则无上述副作用。随着人们生活质量的提高及健康意识的不断增强,它将是医药工业和食品工业上最有发展前途的中草药之一。

参考文献:

- [1] 杨云,冯卫生. 中药化学成分提取分离手册[M]. 北京:中国中医药出版社,1998,16:302-304.
- [2] Yu Wenli, Zhao Yaping, Xue Zhen, et al. The antioxidant properties of lycopene concentrate extracted from tomato paste[J]. JAOCs, 2001, 78(7): 697-701.
- [3] Zhao Yaping, Yu Wenli, Wang Dapu, et al. Chemiluminescence determination of free radical scavenging abilities of tea pigments and comparison with tea polyphenols[J]. Food Chemistry, 2003, 80: 115-118.
- [4] 姜竹茂,翁新楚,温少红. 不同极性抗氧化剂在猪油和猪油乳浊液中的抗氧化活性[J]. 中国食品学报, 2002, 2(4): 53-57.
- [5] 刘传斌,金郁,李宁. 不同来源高山红景天材料中有效成分的HPLC分析[J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(2): 18-21.
- [6] 万素英,赵亚军,李琳,等. 食品抗氧化剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998. 15.
- [7] 徐宝军,郑毅男,李向高. 红景天属植物研究新进展[J]. 中药材, 2000, 23(9): 580-584.



美国水产品出口保持增长趋势

一份关于美国水产品市场的统计日前公布,数据显示,2004年前半年美国水产品出口总值达15.9亿美元,同比增长2.01亿美元,即14%,其中6月份出口和去年同期相比增长18%。

增长迅速的产品包括:真鳕出口增长4770万美元;狭鳕增长3740万美元;鲱鱼增长2420万美元;三文鱼增长1940万美元;鲑鱼增长1710万美元;三文鱼罐头增长1500万美元;螃蟹增长1150万美元;扇贝增长900万美元;其他产品增长3040万美元。

然而鱼糜出口下降了19%,为2300万美元,其他出口下降的产品包括虾下降1920万美元;沙丁鱼下降480万美元;裸盖鱼下降470万美元;鲑鱼下降310万美元和比目鱼下降260万美元。

日本是美国最大的出口市场,前半年进口价值4.776亿美元的水产品,同比增长10.5%。

与此同时,随着德国、法国、西班牙、英国、意大利、立陶宛和葡萄牙进口增长,欧盟进口增长39%,为3.17亿美元。

尽管三文鱼对中国出口下降75%,但整体出口仍增长55%,出口额共计1.34亿美元。

对其他市场如加拿大、挪威、泰国、澳大利亚、菲律宾、香港、科威特、尼日利亚和委内瑞拉也有所增长。不过对韩国、墨西哥、多米尼加、保加利亚和巴西出口下降。