

天然维生素 E 对当归油稳定性的增强作用

项好¹, 张贵君^{1*}, 甘德全²

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102;

2. 甘肃岷县康达药业开发有限责任公司, 甘肃 岷县 748411)

[摘要] **目的:** 探讨天然维生素 E 对当归油稳定性的影响, 为保证当归油制剂的稳定性提供科学依据。**方法:** 采用初均速法进行恒温加速试验, 检测其折光率的变化。**结果:** 在 293 K 时, 当归油分解 10%, 20%, 30% 的时间依次为 $t_{0.9} = 8.68 d$, $t_{0.8} = 18.37 d$, $t_{0.7} = 29.36 d$; 当加入的天然维生素 E 与当归油的体积比为 0.01:1 时, 当归油分解 10%, 20%, 30% 的时间依次延长为 $t_{0.9} = 22.25 d$, $t_{0.8} = 47.10 d$, $t_{0.7} = 75.29 d$ 。**结论:** 天然维生素与当归油的体积比为 0.01:1 时, 当归油的稳定性可提高 2.56 倍。天然维生素 E 对当归油的稳定性有显著的增强作用。

[关键词] 当归油; 稳定性; 天然维生素 E; 增强作用; 岷当归

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)05-0076-03

Enhancement of the Natural Vitamin E on the Stability of Angelicas Sinensis Radix Oil

XIANG Yu¹, ZHANG Gui-jun^{1*}, GAN De-quan²

(1. School of Chinese Pharmacy, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China;

2. Gansu Minxian Kangda Pharmaceutical Co. Ltd, Minxian 748411, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the influences of the natural vitamin E on stability of Angelicas Sinensis Radix Oil, and provide scientific basis to ensure the stability of preparations made from Angelicas Sinensis Radix Oil. **Method:** Isothermal acceleration was taken with initial average rate method to detect the change of the refractive indexes. **Result:** At 293 K, the time of Angelicas Sinensis Radix Oil resolved 10%, 20%, 30% was $t_{0.9} = 8.68 d$, $t_{0.8} = 18.37 d$, $t_{0.7} = 29.36 d$; after added 0.01-1 natural vitamin E, the resolve time extended to $t_{0.9} = 22.25 d$, $t_{0.8} = 47.10 d$, $t_{0.7} = 75.29 d$. **Conclusion:** The stability of Angelicas Sinensis Radix Oil advanced 2.56 times after added 0.01:1 natural vitamin E. The natural vitamin E could obviously enhance the stability of Angelicas Sinensis Radix Oil.

[Key words] Angelicas Sinensis Radix Oil; stability; natural vitamin E; enhancement; Radix Angelicae Sinensis Min

当归为伞形科植物当归的干燥根^[1], 岷当归为道地药材^[2], 中医临床素有“十方九归”之称。研究发现当归的挥发油含有藁本内酯、正丁烯基苯酐、正

丁基苯酐等苯酐类化合物, 另含有亚油酸、棕榈酸、 α -蒎烯等多种成分^[3]。苯酐类化合物和饱和脂肪酸长时间贮藏易氧化分解^[4-5], 故当归油在贮存过程中稳定性较差, 易出现色泽加深、折光率变大的现象^[6]。为了保证当归油的质量, 笔者采用初均速法^[7]探讨了天然维生素 E 对当归油稳定性的影响。

1 材料

2WAJ 型阿贝折光仪(上海光学仪器厂), 501A 型超级数字恒温水浴(上海浦东东丰科学仪器有限公司), HH-6 型数显恒温水浴锅(国华电器有限公司)。

[收稿日期] 20110918(005)

[基金项目] 国家教育部科学技术研究重点项目(00167)

[第一作者] 项好, 在读硕士, E-mail: xiangyu_226@126.com

[通讯作者] * 张贵君, 教授, 博导, 从事中药药效组分及药效组分质量评价体系研究, 中药鉴定方法学研究, 中药药效组分资源研究, Tel: 010-84738624, E-mail: guijunzhang@163.com

当归油,经张贵君教授鉴定为岷当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels, 超临界萃取所得,甘肃岷县康达药业开发有限责任公司,批号为 201010DG01。天然维生素 E 为 90% 混合生育酚(江苏春之谷生物制品有限公司生产,批号 20101108)。

2 方法与结果

2.1 供试品的制备 当归油:为岷归药材采用二氧化碳超临界萃取,分子蒸馏法精制所得。

当归油-天然维生素 E 混合油:分别取当归油和天然维生素 E,精密称定,制成天然维生素 E-当归油的混合溶液,其体积比依次为 0.005:1,0.01:1,0.02:1,0.05:1,0.1:1,0.2:1。

2.2 恒温加速试验 将上述供试品分置带塞试管中,每份供试品均分置于 50,60,70,80,90 °C 的恒温

水浴中,保持恒温 9,7,5,3,1 h,到时间后,立即取出供试品用冷水冷却至室温,终止反应。于 25 °C 测定折光率。

2.3 当归油的折光率 依照表 1 中的数据,以 $(\ln V_i + 8)$ 的数值为 Y ,以 $(1/T \times 1000)$ 为 X ,进行线性回归,得回归方程 $Y = -14.063X + 47.603$ ($r = -0.994$)。根据 Arrhenius 公式 $\ln k_i = A - E_a/(RT)$,求得 $E_a = 116.92 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,用外推法求得在 293 K 时的速率常数 $K_{293} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ 。

根据一级反应的动力学方程,可求出当归油分解 10%,20%,30% 所需要的时间分别为 $t_{0.9} = 8.68 \text{ d}$, $t_{0.8} = 18.37 \text{ d}$, $t_{0.7} = 29.36 \text{ d}$ 。天然维生素 E 对当归油折光率的影响(表 2,3)。

表 1 当归油在不同浓度的折光率

温度 /K	恒温时间 /h	折光率 n	$\Delta n \times 1000$	$V_i = \Delta n \times 1000/t$	$\ln V_i + 8$	$1/T \times 1000$
293	-	1.5350	-	-	-	-
323	9	1.5352	0.2	0.02	4.19	3.10
333	7	1.5354	0.4	0.06	5.14	3.00
343	5	1.5365	1.5	0.30	6.80	2.92
353	3	1.5369	1.9	0.63	7.54	2.83
363	1	1.5377	2.7	2.70	8.99	2.75

表 2 天然维生素 E 对不同浓度当归油折光率的影响

温度 /K	恒温时间 /h	折光率 n	$\Delta n \times 1000$	$V_i = \Delta n \times 1000/t$	$\ln V_i + 8$	$1/T \times 1000$
293	-	1.5353	-	-	-	-
323	9	1.5354	0.1	0.01	3.50	3.10
333	7	1.5356	0.3	0.04	4.85	3.00
343	5	1.5360	0.7	0.14	6.03	2.92
353	3	1.5369	1.6	0.53	7.37	2.83
363	1	1.5374	2.1	2.10	8.74	2.75

表 3 不同比例天然维生素 E 对当归油折光率的影响

天然维生素 E /当归油	回归方程	r	$E_a/\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	k_{293}/h^{-1}	$t_{0.9}/\text{d}$	$t_{0.8}/\text{d}$	$t_{0.7}/\text{d}$
0.005:1	$Y = -14.024X + 47.446$	-0.996	116.59	4.94×10^{-4}	8.89	18.83	30.10
0.01:1	$Y = -15.231X + 50.581$	-0.999	126.63	1.97×10^{-4}	22.25	47.10	75.29
0.02:1	$Y = -15.079X + 50.222$	-0.996	125.37	2.30×10^{-4}	19.13	40.49	64.72
0.05:1	$Y = -14.723X + 49.358$	-0.992	122.41	3.20×10^{-4}	13.72	29.06	46.44
0.1:1	$Y = -14.247X + 47.837$	-0.994	118.45	3.45×10^{-4}	12.73	26.96	43.09
0.2:1	$Y = -14.437X + 48.494$	-0.991	120.03	3.51×10^{-4}	12.49	26.45	42.28

依照表 2 中的数据,以 $(\ln V_i + 8)$ 的数值为 Y ,以 $(1/T \times 1\ 000)$ 为 X ,进行线性回归,得回归方程为 $Y = -15.231 X + 50.581$, $r = -0.999$ 。根据 Arrhenius 公式 $\ln k_i = A - Ea/(RT)$,求得 $Ea = 126.63\ \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,用外推法求得在 $293\ \text{K}$ 时的速率常数 $k_{293} = 1.97 \times 10^{-4}\ \text{h}^{-1}$ 。

根据一级反应的动力学方程,可求出当加入的天然维生素 E 与当归油的体积比为 0.01:1 时,当归油分解 10%,20%,30% 所需要的时间分别为 $t_{0.9} = 22.25\ \text{d}$, $t_{0.8} = 47.10\ \text{d}$, $t_{0.7} = 75.29\ \text{d}$ 。

从表 3 的数据可以看出,加入天然维生素 E 后,当归油分解 10%,20%,30% 所需要的时间均有不同程度的延长,其中当加入的天然维生素 E 与当归油的体积比为 0.01:1 时,反应时间延长得最为明显(图 1)。

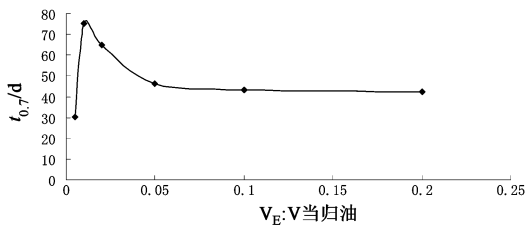


图 1 不同比例天然维生素 E 对当归油反应时间的影响

3 讨论

当归油含有藁本内酯、正丁烯基苯酐等苯酐类成分和亚油酸、棕榈酸等不饱和脂肪酸类成分,故当归油及其制剂在生产、运输、销售、贮存环节中较易氧化,一般应避光、密闭、低温贮藏,以保证其稳定性。

天然维生素 E 是可食用的抗氧化剂,安全系数大,可以有效地延缓光氧化和油脂酸败^[8]。据文献报道,天然维生素 E 在一定程度上可以使油中的自由基转变为非活性的或较为稳定的化合物,起到抗氧化作用^[9],但其抗氧化活性与加入量不呈线性关系,加入量过大时,生育酚自由基分解氢过氧化物产生过氧自由基,自身可能变成促氧化剂^[10]。可能由于此原因,本实验中不同比例天然维生素 E 加入后,当归油的反应时间曲线呈先上升后下降、而后平

稳的趋势。天然维生素 E 在低比例时向当归油中的过氧自由基提供 H,使脂质过氧化链式反应中断,随着油中自由基的减少,还原反应减慢,于 0.01:1 时到达极值;而后随着天然维生素 E 比例的升高,生育酚自由基分解产生过氧自由基,使氧化反应继续发生,在分解完全后达到氧化还原平衡的状态。

在不影响药效和安全性的前提下,建议在当归油或当归油制剂中加入一定量的天然维生素 E,以延长产品的保质期。天然维生素作为当归油的稳定剂,0.01:1 时最佳。

[参考文献]

[1] 中国药典.一部[S].2010:124.
[2] 张贵君.现代中药材商品通鉴[M].北京:中国中医药出版社,2001:752.
[3] 倪竹南,吕圭源,楼招欢,等.当归挥发油化学成分和药理作用研究进展[J].中国中医药信息杂志,2007,14(7):93.
[4] 刘雪东,李伟东,蔡宝昌,等.当归化学成分及对心脑血管系统作用研究进展[J].南京中医药大学学报,2010,26(2):155.
[5] 吴广通,张夏华,李凤前,等.改善中药挥发油稳定性的制剂学研究进展[J].药学服务与研究,2008,8(3):197.
[6] 孙伟,朱新城,万欣,等.当归超临界萃取精油的β-环糊精包合工艺研究[J].中国实验方剂学杂志,2007,13(9):18.
[7] 王治宝,梁惠花,刘晓河,等.维生素 E 对肉桂挥发油稳定性影响的研究[J].中成药,2006,28(11):1671.
[8] 宋晓燕,杨天奎.天然维生素 E 的功能及应用[J].中国油脂,2000,25(6):46.
[9] 张志强,张海满.天然维生素 E 对胡麻油及α-亚麻酸的抗氧化作用[J].青海大学学报:自然科学版,2005,23(2):42.
[10] 鲁志成,谷克仁,邓芳.天然维生素 E 的抗氧化性及其影响因素的分析与探讨[J].中国油脂,2003,28(8):61.

[责任编辑 蔡仲德]