

不同温度加工的红参中梅拉德初级反应产物的电喷雾质谱研究

杜芹芹^{1,2}, 宋凤瑞¹, 刘志强¹, 刘淑莹¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春质谱中心, 吉林 长春 130022; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

Study on Initial Maillard Reaction Products of Red Ginseng Processed at Different Temperatures by Electrospray Ionization Mass Spectrometry

DU Qin-qin^{1,2}, SONG Feng-rui¹, LIU Zhi-qiang¹, LIU Shu-ying¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun Center of Mass Spectrometry, Changchun 130022, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Amino acids in fresh ginseng easily reacted with reducing sugar during the process of red ginseng. The initial maillard reaction products of glutamic acid/leucine/aspartic acid/L-arginine and maltose in red ginseng processed at different temperatures (100 °C, 110 °C, 120 °C) were studied by ESI-MS. The results show that the higher the steaming temperature, the relative content of the products lower. The possible reason is that as the temperature increases, the unstable primary products are decomposed to color materials.

Key words: red ginseng; amino acid; maltose; maillard reaction; ESI-MS

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0038-02

人参是五加科植物 *Panax ginseng* C.A.Meyer 的干燥根, 其性温、味甘, 具有大补元气、安神益智、固本生津、滋补强壮、延年益寿之功效。红参是鲜参经过蒸制, 干燥而成的加工品。人参经过高温处理后, 其糖类物质和氨基酸含量明显减少, 新生成了精氨酸双糖苷, 麦芽酚等成分, 经研究, 这是还原糖和氨基酸发生梅拉德反应的结果^[1]。鲜参中含有丰富的麦芽糖和多达 17 种以上的氨基酸, 这为梅拉德反应的发生提供了物质基础^[2]。本工作利用电喷雾质谱技术对人参中含量较多的 4 种氨基酸 (谷氨酸/亮氨酸/天冬氨酸/精氨酸) 与麦芽糖反应生成的梅拉德初级产物进行了比较研究。

1 实验部分

1.1 仪器及质谱条件

Finnigan LCQTM 离子阱质谱仪, 电喷雾离子源; 金属加热毛细管温度 200 °C, 喷雾电压 4.50 kV, 流动注射器直接进样, 流速 5 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, 质量扫描范围 m/z 50~500。

1.2 实验方法

1.2.1 红参加工 将鲜参洗净, 分别在 100、110、120 °C 下蒸制 3 h, 待温度自然降至 60 °C 时, 将人参取出, 50 °C 烘干, 粉碎, 过 40 目筛, 得到红参粉末。

1.2.2 水层提取物的制备 称取 1 g 红参粉末, 加入 20 mL 甲醇, 超声提取 60 min, 弃去甲醇液,

基金项目: 国家支撑计划 (No. 2007BAI38B04-03) 和吉林省科技发展重大及重点项目 (No. 20086043, 20090908) 资助

作者简介: 杜芹芹 (1983~), 女, 博士研究生。E-mail: mslab30@ciac.jl.cn

通信作者: 刘淑莹, 研究员。E-mail: mslab@ciac.jl.cn

再加入 30 mL 水, 超声提取 60 min, 过滤, 滤液浓缩蒸干, 用 5 mL 超纯水溶解。用 HPLC 级甲醇将样品溶液稀释 150 倍, 取 10 μ L 样品加入一定量的红景天苷溶液后做电喷雾质谱检测。

2 结果与讨论

经电喷雾质谱分析, 得到不同温度加工的红参水提取液在负离子模式下的一级质谱图, 示于图 1。其中, m/z 359 为内标的醋酸加和离子峰, m/z 452、470、454、456、497 分别为谷氨酸, 亮氨酸, 天冬氨酸, 精氨酸与麦芽糖的梅拉德初级反应产物的去质子化分子离子峰。比较目标产物的去质子化分子离子峰 $[M-H]^-$ (m/z 452、470、454、456、497) 和内标的醋酸加和离子峰 $[M-H+CH_3COOH]^-$ 相对丰度的比值, 不同温度加工的红参中梅拉德初级产物的含量有所变化。蒸参温度为 100 $^{\circ}$ C 时, 得到的几种梅拉德初级产物的含量最高, 随加工温度的升高, 初级产物的含量依次降低。可能是梅拉德初级产物不稳定, 在高温时容易分解, 能够继续反应生成中高级产物, 中高级产物多是具有色泽和香味的物质, 这也是高温加工的红参色泽趋深的缘故。此外, 梅拉德初级反应产物一般都具有较好的生物活性^[3]。因此, 从外观和活性应用两方面考虑, 红参加工的温度不宜太高。

表 1 不同温度加工的红参中梅拉德初级产物的分子离子峰的相对强度

蒸气温度	$I_{m/z\ 452}/I_{m/z\ 359}$	$I_{m/z\ 454}/I_{m/z\ 359}$	$I_{[M-H]^-}/I_{[M-H+CH_3COOH]^-}$	$I_{m/z\ 470}/I_{m/z\ 359}$	$I_{m/z\ 497}/I_{m/z\ 359}$
			$I_{m/z\ 456}/I_{m/z\ 359}$		
100 $^{\circ}$ C	1.53	0.49	0.73	2.26	9.41
110 $^{\circ}$ C	0.11	0.06	0.13	0.12	0.32
120 $^{\circ}$ C	0.05	0.03	0.06	0.17	0.25

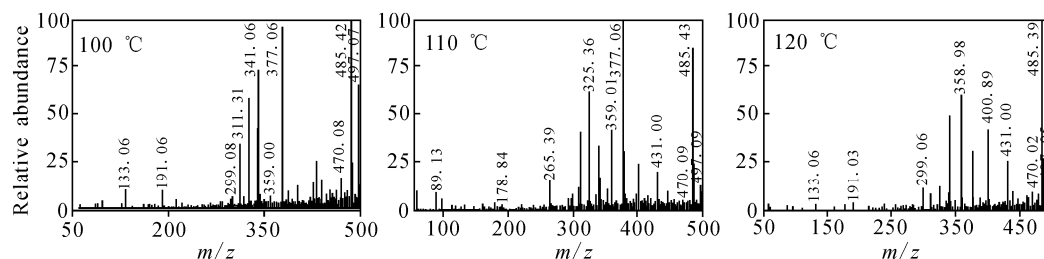


图 1 不同温度加工的红参水提液的负离子电喷雾质谱图

3 结论

利用质谱半定量分析方法可以快速地比较不同红参样品的水层提取物中目标化合物的相对含量变化, 对红参加工工艺的改进与完善提供了理论和直观的依据。

参考文献:

- [1] 李向高, 郑毅男, 刘墨祥, 等. 红参加工中梅拉德反应及其产物的研究[J]. 中国中药杂志, 1994, 24(5): 274-278.
- [2] 吴锦忠, 李向高, 杨继祥. 鲜人参与红参氨基酸成分比较研究[J]. 中药材, 1990, 13(5): 27-28.
- [3] SILVAN J M, VAN DE LAGEMAAT J, OLANO A, et al. Analysis and biological properties of amino acid derivatives formed by Maillard reaction in foods[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41: 1 543-1 551.