

吉林人参挥发性成分分析 (II)

孙允秀 张惠祥 张嘉宁 姜文普 王树歧

毕颖丽 周秀清 王 玲

(吉林大学化学系, 长春)

长白山特产人参(系五加科植物, *Panax ginseng* C.A. Meyer) 驰名中外, 人参的科研和应用工作多集中于人参皂甙方面。人参挥发油近二十多年来才开始研究^[1-3], 人参挥发油的分组工作, 尚未见报道。本文用水蒸汽蒸馏、乙醚提取的方法, 提取了吉林省柳河生产的六年生马牙生晒参根部的总挥发油。并用薄层色谱法分得六组组分。将此总挥发油、分组挥发油, 分别进行毛细管色谱分析和毛细管色谱-质谱分析, 共鉴定 21 种化合物。特别是探索到一种分离人参挥发油特有的质荷比为 204 组分的方法, 从而开始了分组挥发油的成分研究和药理工作, 向挥发油的单体成分研究迈进了一步。

实 验 部 分

1. 总挥发油的提取 将吉林省柳河县的六年生马牙生晒参根粉碎, 在索氏提取器中用乙醚抽提 20 小时, 蒸出乙醚得黄色的挥发油, 收率为 1.60%。另取相同量的同产地的人参根粉碎后, 用水蒸汽蒸馏, 馏出液用乙醚萃取, 除去乙醚, 得黄色挥发油, 收率为 1.14%。两次提取物分别封装安瓶中待分析。

2. 挥发油薄层色谱法分组 选择适当的展开剂(正己烷: 乙酸乙酯)在硅胶 G 的薄板上, 分离了用乙醚提取的人参根部挥发油, 显色后呈六条色带。分离其各组分, 得到六组分组挥发油。然后用毛细管色谱分离鉴定分组挥发油的组成。

3. 挥发油化学成分的分离和鉴定

(1) 色谱分析: 北京分析仪器厂 3700 型气相色谱仪。石英毛细管 SE-54, 30M/0.252 mm。柱温 100°~250°C 程序升温, 氢火焰检测器, 氮气为载气, 流量为 1ml/min。(见图 1)

(2) 气相色谱-质谱联用分析^[4]: Finnigan Mat 公司 4510 GC/MS/DS 仪器。石英毛细管柱 SE-54, 30M/0.252mm。程序升温 100°—250°C, 载气为氦气。质谱条件: 电离方式为 EI, 电子能量为 70.00eV。扫描时间为 60min。扫描速度为 2 秒/全速, 离子源温度为 140°C, 倍增器电压为 1.196kV。总离子流图见图 2, 分析结果见表 1、表 2^[6-7]。

结 果 与 讨 论

1. 在水蒸汽蒸馏根部的挥发油中, 鉴定出 16 种化合物(见表 1), 在乙醚提取根部的挥发油中鉴定出 15 种化合物(见表 2), 分析结果表明, 人参挥发油中的化学成分主要有三类: 第一类为倍半萜类: 这是人参挥发油的主要成分, 并以质荷比 204 为特征。如用乙醚提取、水蒸

本文 1984 年 9 月 25 日收到。

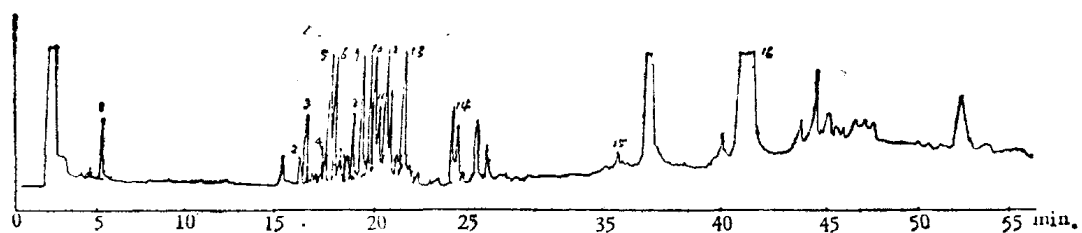


图1 乙醚提取参根总挥发油毛细管色谱图

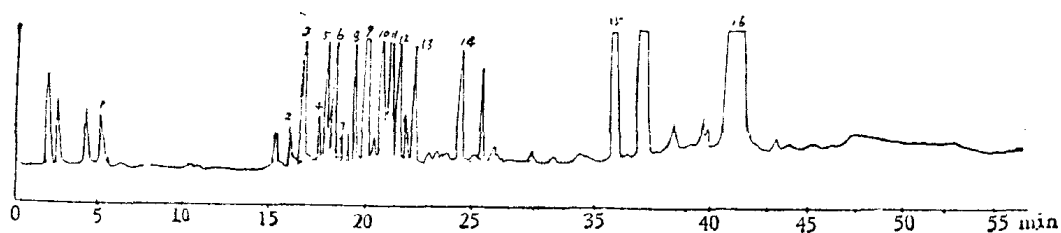


图2 乙醚提取参根挥发油总离子流图

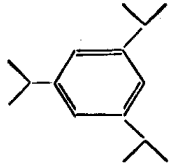
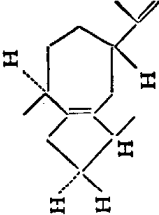
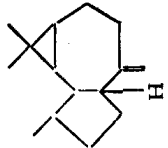
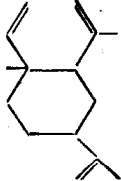
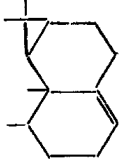
汽蒸馏等两种方法所获得的人参根部挥发油中,倍半萜含量分别为 24% 和 22% 左右;第二类为长链饱和羧酸,如正十五碳酸、棕榈酸等。此外,还有少量芳香烃类,如三异丙基苯。

比较表 1 和表 2 可知,在乙醚提取根部挥发油中鉴定出艾里莫酚烯,而在水蒸汽蒸馏根部的挥发油中则未发现;在后者中鉴定出正十四、正十五碳酸,而在前者中未鉴定出。从而可以初步认为,对于同种人参相同部位,处理方法不同,则挥发油成分亦不同。

2. 在本实验条件下,毛细管色谱仪与色谱-质谱联用机,其色谱条件基本相同:色谱柱完全相同;程序升温控制在 220℃ 之前完全相同,220~250℃ 稍有差别(色-质联机 4℃/min,毛细管色谱 2.5℃/min.)。此外,二者载气不同(色-质用 He,色谱用 N₂)。从而设想色-质联机所给出的总离子流图与色谱仪给出的色谱图,应该有一一对应关系。实验结果表明上述的推论是正确的,从图 1、2 可见确实存在这种对应关系。它在分析上很有用。第一,运用这种对应关系可以确认色谱图上相应的各种成分,从而解决了无标准样而不能定性的困难。事实上这么多的标准样品是无法得到的。第二,长白山人参资源的考察、不同生长条件的对比等等,大量的平行分析样品只需用毛细管气相色谱仪即可完成。第三,色谱定性简便快速,而且根据色谱峰面积定量也比计算总离子流图的峰面积准确。这是因为总离子流图的峰强、峰面积与样品分子的碎片离子总强度成正比,对同系物来说,结构不同,碎片不同,其校正因子亦不同。而对于毛细管色谱仪来说,检测器是氢火焰,同系物的校正因子一般说来是相同的。

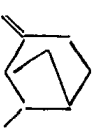
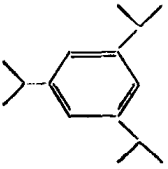
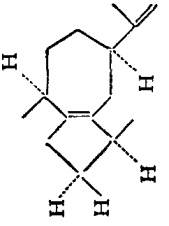
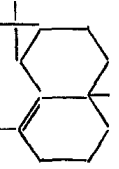
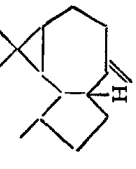
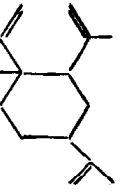
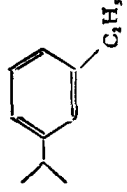
3. 表 3 的结果是由总挥发油与分组挥发油的色谱图比较而得的。分组鉴定结果表明,总挥发油中所含的九种质荷比为 204 的倍半萜都出现在第一组,探索到一种分离质荷比 204 的实验条件,从而开始了分组挥发油的药理实验。其它各组化学成分,尚需进一步确定。

表 1 水蒸汽蒸馏人参根挥发油的化学成分

峰号	化合物名称	分子式	分子量	色谱 t_r min	总离子流图 t_r min	A% 峰 面积比	结 构 式
1	均三异丙基苯	$C_{15}H_{24}$	204	16.32	15.97	—	
2	α -愈创烯	$C_{15}H_{24}$	204	16.80	16.60	0.70	
3	β -香木兰烯	$C_{15}H_{24}$	204	18.12	17.83	3.68	
4	β -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	18.32	18.13	2.50	
5	β -古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	19.85	19.67	2.41	

6	β -丁香烯	$C_{13}H_{24}$	204	20.57	20.37	9.29	
7	反式- β -金合欢烯	$C_{13}H_{24}$	204	21.07	20.97	1.90	
8	α -榄香烯	$C_{15}H_{26}$	204	21.97	21.93	3.91	
9	5-苯基-4-甲基-3-癸基戊酸甲酯	$C_{13}H_{16}O_3$	220	24.62	24.43	0.63	
10	3,3-二甲基巴烷	C_4H_{18}	114	24.80	25.27	4.20	
11	正十七烷	$C_{17}H_{36}$	240	27.82	28.07	3.57	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$
12	正十四碳酸	$C_{14}H_{28}O_2$	228	30.68	30.00	2.97	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
13	3,8-二甲基十一烷	$C_{13}H_{28}$	184	30.96	30.97	2.69	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$
14	正十五碳酸	$C_{15}H_{30}O_2$	242	33.41	32.97	2.84	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$
15	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	35.33	35.53	0.07	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
16	待定	C_9H_{16}	124	42.54	41.26	15.21	
17	2,7-二甲基辛烷	$C_{10}H_{22}$	142	46.07	45.60	2.52	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$

表 2 乙醚提取人参根挥发油的化学成分

峰号	化合物名称	分子式	分子量	色谱 t _r min	总离子流图 t _r min	A% 峰 面积比	结 构 式
1	6,6-二甲基-2-亚甲基二环[3,1,1]庚烷	C ₁₀ H ₁₆	136	5.53	4.83	0.35	
2	均三异丙基苯	C ₁₃ H ₂₀	204	16.10	15.80	0.11	
3	α-愈创烯	C ₁₅ H ₂₄	204	16.69	16.40	0.69	
4	橄榄烯	C ₁₅ H ₂₄	204	17.63	17.33	—	
5	β-香木兰烯	C ₁₅ H ₂₄	204	17.92	17.67	3.23	
6	β-榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	204	18.13	17.97	1.68	
7	1-乙基-3-异丙基苯	C ₁₁ H ₁₆	148	18.43	18.27	—	

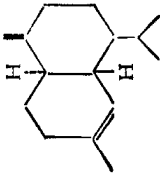
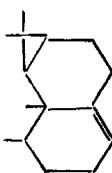
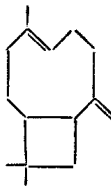
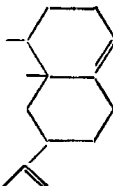
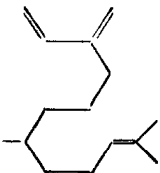
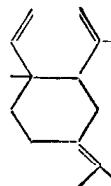
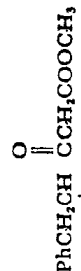
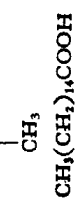
8	γ -萜澄茄烯	$C_{15}H_{24}$	204	19.21	19.00	0.69	
9	β -古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	19.66	19.50	2.30	
10	β -丁香烯	$C_{15}H_{24}$	204	20.39	20.23	8.26	
11	艾里莫酚烯	$C_{15}H_{24}$	204	20.63	20.40	0.16	
12	反式- β -金合欢烯	$C_{15}H_{24}$	204	20.89	20.80	1.76	
13	α -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	21.80	21.77	3.80	
14	5-苯基-4-甲基-3-羧基戊酸甲酯	$C_{13}H_{16}O_3$	220	24.60	24.60	0.86	
15	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	35.43	36.53	—	
16	待定	C_9H_{16}	124	42.73	41.67	3.17	

表3 分组挥发油第一组鉴定结果

第1组	化 合 物	色 谱 峰 保留时间 min	化 合 物	色 谱 峰 保留时间 min
	α -愈创烯	16.93	β -丁香烯	20.59
	β -香木兰烯	18.14	艾里莫酚烯	20.83
	β -榄香烯	18.34	反式- β -金合欢烯	21.09
	γ -荜澄茄烯	19.39	α -榄香烯	21.98
	β -古芸烯	19.87		

第2—6组的化学成分需进一步确定。

参 考 文 献

- [1] 高橋三雄等, 药学杂志, **81**(1961), 771.
- [2] 高橋三雄等, 药学杂志, **84**(1964), 8: 752.
- [3] Kazuo Yoshihara et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48** (1975), 7: 2078—2080.
- [4] 李念平等, 分析测试通报, 1983, 2: 17.
- [5] 张惠祥等, 科学通报, **29**(1984), 18: 1111.
- [6] Heller, S. R., *EPA/NIH Mass Spectral Data Base*, **2** (1978), 989—1822.
- [7] 中国科学院有机化学研究所编辑, 天然有机化学综述论文集, 科学出版社, 1966, 65—74.