

吉林人参挥发性成分分析

——人参芦头油的分析

张惠祥 孙允秀 姜文普 张嘉宁*

郭海忱 曹亚安 崔 兰 于淑丽

(吉林大学化学系, 长春)

人参是我国传统名贵药材^[1]。人参去芦不去芦是一项争议未定的问题, 主要认为它有催吐作用。

人参最早见于《本草经》, 但无催吐之说。至《华氏中藏经》便有人参芦“吐人”记载。所以自古以来药用人参皆去其芦头。直至近年才有人^[2]提出不去芦。特别是化学分析查明芦头含皂甙的种类和皂甙元都与根部相同^[3,4]。动物实验也未发现催吐作用。认为催吐是一种误传的沿袭^[2], 实为祛痰作用。从而提出不去芦。但至今药厂的制剂加工和中医方剂的煎制仍有人去芦使用。

人参挥发油近年有人研究^[5]。临床上它有显著的镇静作用、抗炎作用, 并发现它具有抑制肿瘤活性。前人对于人参芦头挥发油化学成分的研究未见报道。本文介绍了人参芦头挥发油的提取并用气相色谱和色谱/质谱联用分析得到了 24 种化学成分。确认化学成分对评论芦头的价值, 探讨它的药理作用(特别是催吐作用), 正确使用芦头将有实际意义。

一、实 验 部 分

1. 芦头油的提取^[6-8]: 取长白山区集安县七年生边条人参(五加科植物 *Panax ginseng* C. A. Meyer) 之芦头风干物, 粉碎, 在净化的纯氮气流保护下, 于索氏抽出器中用乙醚充分提取, 小心蒸去乙醚, 得到浅黄色芦头油, 含量约为根部的三倍。

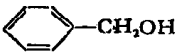
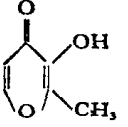
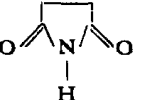
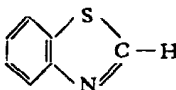
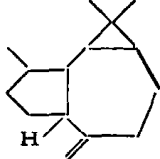
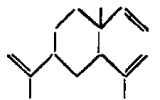
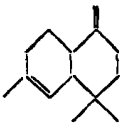
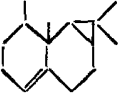
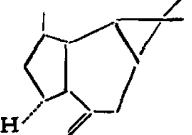
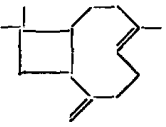
2. 毛细管柱气相色谱分析: 用北京分析仪器厂 3700 型气相色谱仪, 石英毛细管柱 SE-54, 30M/0.252mm。柱温 100—250℃ 程序升温。氢火焰检测器, 氮载气流量 1ml/min。

3. 气相色谱/质谱联用分析^[9]: Finnigan mat 公司 4510 GC/MS/DC 型气/质联用设备。配有计算机数据处理及库检索系统。石英毛细管柱也用 SE-54 30M/0.252mm。柱温 100—250℃。载气为氦气。电离方式 EI。电子能量 70.0eV, 发射电流 0.25mA, 扫描时间 60min。扫描速度 2s/全速。质量范围 50—650。离子源温度 140℃, 倍增器电压 1.196kV。分析结果如表 1^[5-9]。

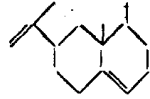
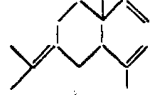
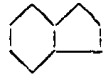
本文 1984 年 10 月 15 日收到。1985 年 10 月 18 日收到修改稿。

* 1984 年毕业生。

表1 人参芦头挥发油化学成分

色谱峰号	化合物名称	分子式	分子量	毛细管色谱保留时间 min	总离子流图出峰时间 min	色谱峰面积 %	结 构 式	标准谱索引
1	1,1-二乙氧基戊烷	$C_9H_{20}O_2$	160	—	4.90	—	$CH_3(CH_2)_3CH(OC_2H_5)_2$	3658—79—5
2	2-乙基正己醇	$C_8H_{18}O$	130	—	5.63	—	$CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)CH_2OH$	1042—76—7
3	苯甲醇	C_7H_8O	108	—	5.83	—		100—51—6
4	1,1-二乙氧基己烷	$C_{10}H_{22}O_2$	174	—	7.30	—	$CH_3(CH_2)_4CH(OC_2H_5)_2$	3658—93—3
5	2-甲基-3-羟基-4-羰基吡喃酮	$C_6H_6O_3$	126	—	8.03	—		118—71—8
6	2,5-吡咯烷二酮	$C_4H_5O_2N$	99	—	8.26	—		123—56—8
7	正-八碳酸	$C_8H_{16}O_2$	144	—	9.83	—	$CH_3(CH_2)_6COOH$	124—07—2
8	苯并噻唑	C_7H_5NS	135	—	11.87	—		95—16—9
9	β -香木兰烯	$C_{15}H_{24}$	204	17.94	17.57	0.68		25246—27—9
10	β -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	18.16	17.90	0.68		515—13—9
11	杜松烯	$C_{15}H_{24}$	204	19.19	18.93	—		39029—41—9
12	β -古芸烯	$C_{15}H_{24}$	204	19.69	19.40	1.54		17334—55—3
13	α -香木兰烯	$C_{15}H_{24}$	204	19.85	19.56	—		489—39—4
14	β -丁香烯	$C_{15}H_{24}$	204	20.41	20.10	4.41		87—44—5

(续表 1)

色谱峰号	化合物名称	分子式	分子量	毛细管色谱保留时间 min	总离子流图出峰时间 min	色谱峰面积 %	结 构 式	标准谱索引
15	艾里莫酚烯	$C_{15}H_{24}$	204	20.65	20.23	0.48		4530-07-3
16	α -榄香烯	$C_{15}H_{24}$	204	21.79	21.63	1.94		3242-08-8
17	5-苯基-4-甲基-3-羧基戊酸甲酯	$C_{19}H_{18}O_3$	220	24.47	24.43	2.04	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{PhCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1210-3
18	正一十六烷	$C_{16}H_{34}$	226	24.62	24.87	1.31	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	544-76-3
19	正一十七烷	$C_{17}H_{36}$	240	27.64	28.07	0.50	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	629-78-7
20	正一十四羧酸	$C_{14}H_{28}O_2$	228	30.49	30.00	0.47	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	544-63-8
21	2,5,10,14-四甲基十六烷	$C_{20}H_{42}$	280	—	31.40	—	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ -(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	638-76-8
22	正一十五羧酸	$C_{15}H_{30}O_2$	242	33.22	32.97	0.34	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	1002-84-2
23	棕榈酸	$C_{16}H_{32}O_2$	256	35.31	36.40	2.68	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	57-10-3
24	顺式-八氢化茚	C_9H_{16}	124	42.38	41.18	1.78		4551-51-3

注: (—) 示含量很低, 没计算峰面积。

二、讨 论

1. 本文报道了用乙醚提取集安县人参芦头油, 含量约为根部的三倍。另外也有人证明皂甙、核酸、多糖的含量也都比根部高, 而芦头的重量约为根部的 12—15%, 并且近年国内外还在发展多茎人参的培育, 所以人参芦头是个有效成分较高的部位, 如能开发应用, 定有很大的经济意义。

2. 用毛细管色谱及色谱/质谱/计算机联用分析了集安七年生人参芦头挥发油得到了 24 种化学成分。实验发现在操作条件基本相同时, 质谱计给出的总离子流图的扫描时间与毛细管气相色谱的保留时间基本一致, 出峰次序相同(见图 1、2)。从质谱分析结果, 确定了各色谱峰之化学成分, 解决了没有标准样的困难, 完成了色谱峰之定性, 进而用色谱法求出各成分之相对含量, 其结果优于总离子流图的定量。参照这一结果, 再做类似样品的分析考查时, 可单用毛细管气相色谱法来完成, 而不用色/质联用设备。继前文^[9]之后, 这里再一次证明了总离子流图与色谱的对应关系是存在的, 并且得到了应用。

3. 经过上述分析, 得到了 24 种化学成分, 其中 m/z 204 的成分有 8 种。这些倍半萜类化合物本是人参根部挥发油的特征。按色谱定量它们占挥发油的 9.4%。有人^[10]证明其中的 β -榄

香烯使癌细胞 RNA 含量明显减少。DNA 含量也有下降。 β -榄香烯的毒性小,对造血系统没有明显的抑制,对免疫功能的影响也比现有的抗癌药物小。由此看出人参露含有 β -榄香烯^[11] 当有更多的妙用。在用人参煎制汤剂时应当注意挥发性成分的流失。作者已用薄层法将人参挥发性成分分组,探索到把 m/z 204 成分分到一组的实验条件,开始了分组挥发油的药理药效及制剂的研究。

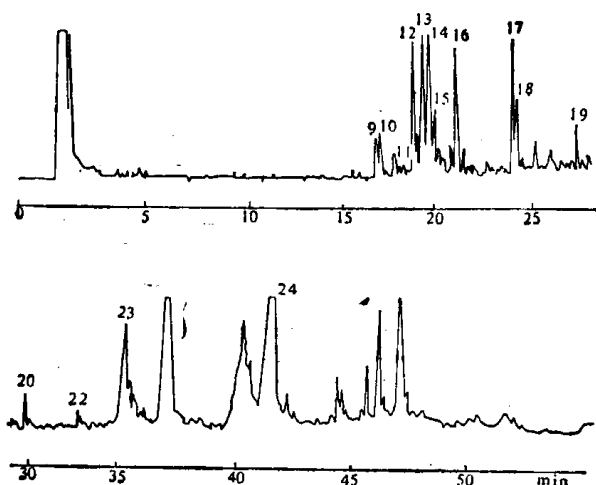


图 1 人参芦头油的毛细管色谱图

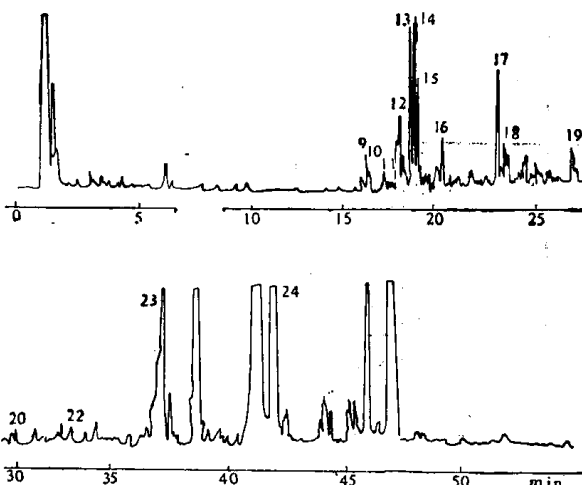


图 2 人参芦头油的总离子流图

4. 本实验未发现人参芦头有明显的催吐成分。从挥发性成分分析结果看支持了人参不去芦的意见。

5. 人参芦头本是人参的根茎,从这里可以看出人参的生长年代。有效成分的含量这样丰富,弄清它的化学成分,对人参芦头的合理应用,对阐明人参的植物生理学,特别是有用成分的形成过程(即生物合成过程)对开展优质丰产栽培技术的研究,将有实际意义和经济价值。

参 考 文 献

- [1] 吉林省中医中药研究所,长白山植物药志,1982.
- [2] 李向高等,中成药研究,1981,10: 28—36.
- [3] 匡学海、徐景达,白求恩医科大学学报增刊,1983,36;白求恩医科大学学报,9(1983),6: 51.
- [4] Heller, S. R., EPA/NIH Mass Spectral Data Base, 2(1978), 989—1822.
- [5] 李念平等,分析测试通报,1983,2: 17.
- [6] 难波恒雄,薬学雑誌(日),94(1979),2: 252—260.
- [7] 高桥三雄,薬学雑誌,84(1964),8: 752;84(1964),8: 757.
- [8] 大浦彦吉、柴田承二等,药用人参その研究と进步,共立出版,昭和57年.
- [9] 孙允秀等,吉林人参挥发性成分分析(II),第三届全国高校有机分析教学学术会议资料,1984.
- [10] 时继慧,中药通报,1981,6: 32.
- [11] 张惠祥等,吉林人参挥发性成分的分析,科学通报,29(1984),18: 1111.