

不同加工方法对人参皂苷转化的影响

张乐^{1,2}, 宋凤瑞¹, 王琦², 刘志强¹, 刘淑莹¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022; 2. 吉林农业大学, 吉林 长春 130118)

Studies on Less Polar Ginsenosides of Different Process Methods by Electrospray Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Yue^{1,2}, SONG Feng-rui¹, WANG Qi², LIU Zhi-qiang¹, LIU Shu-ying¹

(1. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China;

2. Jilin Agriculture University, Changchun 130118, China)

Abstract: Five different processed methods for ginseng were used to transferred ginsenosides with large molecule mass into low polar ginsenosides. The contents of low polar ginsenosides in these ginseng products were determined by ESI-MS. The results show that the high pressure steaming method make for increasing the content of low polar ginsenosides, while soakage in vinegar is not good comparing with it.

Key words: high temperature and pressure; low polar ginsenosides; transformation; 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-0065-02

人参是五加科 (Araliaceae) 人参属植物人参 *Panax ginseng* C.A. Meyer 的干燥根。人参具有大补元气、复脉固脱、补脾益肺、生津安神、益智等功效, 在《神农本草经》中被列为上品, 是常用的滋补强壮药^[1]。人参具有多方面的药理和生物活性, 其主要活性成分为人参皂苷, 20 (S)-人参皂苷 Rg3 是近年来从人参中分离提纯的一种单体成分, 为四环三萜类原人参二醇型皂苷。随着近年来对人参成分及功能的深入研究发现, 人参皂 20 (S)-Rg3 具有抗肿瘤作用, 可抑制多种肿瘤细胞的生长与浸润^[2], 预防和治疗癌症, 对癌症的发生、发展各阶段都有很强的阻断作用^[3], 具有改善心血管功能^[4]、抗血小板凝聚、保护脑神经细胞、提高机体免疫力等活性^[5]; 人参皂苷 Rg5/Rk1 被用作抗癌剂或癌症预防剂, 具有抗肿瘤、抗病毒等功能。原植物含人参总皂苷约在 3%, 而 Rg3、Rg5/Rk1、Rh2、Rh3 等在人工栽培的人参中有的含量很低, 有的基本不存在; 在红参和野山参中的含量也只有十万分之几, 遂被称为稀有皂苷。所以建立一种将高含量的大分子量人参皂苷转化为具有新的药理活性的稀有皂苷的方法是非常有必要的。

1 实验部分

1.1 仪器及质谱条件

Finnigan LCQ 离子阱质谱仪, 金属加热毛细管温度 220 °C, 喷雾电压 5 kV, 注射泵进样, 流速 8 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.2 样品制备

利用不同加工方法 (在一定温度下, 加热时间不同或醋浸泡时间不同) 制备 5 份人参加工品。将上面得到的 5 种人参样品粉碎, 过筛, 各称取 1.0 g, 加 50 mL 水饱和正丁醇, 超声提取 60 min,

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: 张乐 (1984-), 女, 硕士研究生。E-mail: mslab18@ciac.jl.cn

通信作者: 宋凤瑞, 研究员。E-mail: songfr@ciac.jl.cn

王琦, 教授。E-mail: qwang2003@hotmail.com

过滤, 取 25 mL 滤液浓缩蒸干, 用甲醇定容至 10 mL, 取 20 μ L 样品稀释 5 倍, 加入一定量的薯蓣皂苷溶液后, 做电喷雾质谱检测。

2 结果与讨论

以薯蓣皂苷作内标, 得到不同加工条件下样品负离子模式的一级谱, 示于图 1。其中 m/z 867 为内标物在负谱下的分子离子峰, m/z 783、 m/z 765 分别为 Rg3、Rg5 在负谱下的分子离子峰。实验结果分析, 不同加工方法得到的人参中的稀有皂苷含量不同。与未加工的人参(样品 6)相比, 样品 1 中稀有皂苷的含量 Rg3、Rg5 有明显上升, 样品 5 次之, 而其他样品没有明显上升。

表 1 不同加工方法中样品分子离子峰的相对强度

m/z	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
$I_{m/z 783}(\text{Rg3}) / I_{m/z 867}$ (内标)	33.86%	29.93%	18.28%	24.45%	27.68%	2.57%
$I_{m/z 765}(\text{Rg5}) / I_{m/z 867}$ (内标)	33.27%	19.14%	7.67%	12.26%	24.17%	12.04%

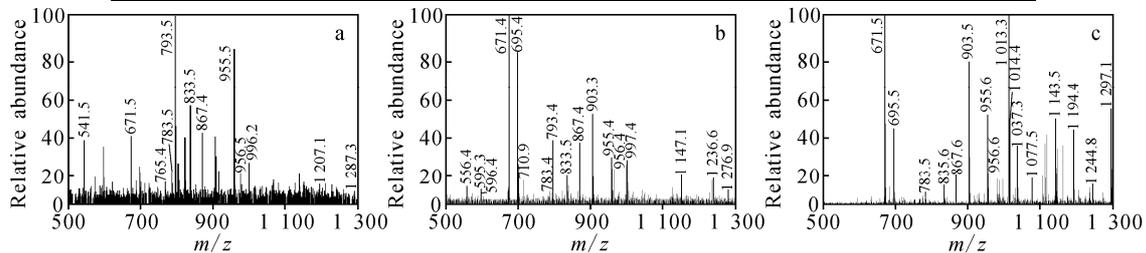


图 1 不同加工方法提取的样品在负离子模式下的全扫描一级质谱图

Fig.1 The ESI-MS spectra of the extracts of ginseng by different processed methods in the negative ion mode

参考文献:

- [1] 徐国钧. 生药学[M]. 2版. 北京: 人民卫生出版社, 1995: 178.
- [2] 赵 翌, 刘基巍. 20 (R) -人参皂甙Rg3抗肿瘤作用的研究进展[J]. 临床肿瘤学杂志, 2001,6 (1): 81-82.
- [3] 罗 庆, 宋关斌, 秦 建, 等. 中药诱导肝癌细胞凋亡的研究进展[J]. 重庆大学学报, 2005, 28(7): 115-117.
- [4] 高 勇, 王杰军, 许 青, 等. 人参皂甙Rg3抑制肿瘤新生血管形成机制研究[J]. 中华外科杂志, 2002, 40: 606-608.
- [5] 李宗霆, 周 燮. 植物激素及其免疫检测技术[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996: 28.

(上接第 64 页)

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 16.
- [2] 金 郁, 肖珊珊, 孙毓庆. 高效液相色谱/二极管阵列检测器/质谱/质谱 (HPLC/DAD/MS²) 联用在板蓝根注射液成分鉴定中的应用[J]. 色谱, 2003, 21(6): 558-561.
- [3] 李景梅, 金丽虹, 翁占坤, 等. 鸟嘌呤、腺嘌呤、胸腺嘧啶和胞嘧啶的紫外吸收谱研究[J]. 长春理工大学学报, 2006, 31(2): 74-76.
- [4] DENG X Y, GAO G H, ZHENG S N, et al. Qualitative and quantitative analysis of flavonoids in the leaves of *Isatis indigatica* Fort. by ultra-performance liquid chromatography with PDA and electrospray ionization tandem mass spectrometry detection[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2008, 48(3): 562-567.
- [5] FERRERS F, ANDRADE P B, VALENTAO P, et al. Further knowledge on barley(*Hordeum vulgare* L.) leaves O-glycosyl-C-glycosyl flavones by liquid chromatography-UV diode-array detection-electrospray ionisation mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1182: 56-64.
- [6] FERRERS F, GIL-IZQUIERDO A, ANDRADE P B, et al. Characterization of C-glycosyl flavones O-glycosylated by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1161: 214-223.