

# 高效液相色谱/电喷雾-离子阱/飞行时间质谱法 分析鉴别人参中的皂苷类成分

董 静

(岛津国际贸易上海(有限)公司北京分析中心, 北京 100020)

## Identification and Determination of Major Constituents in Chinese Herbal Medicine *Panax Ginseng* by HPLC/ESI-IT/TOFMS

DONG Jing

(Shimadzu International trading(Shanghai)Co.,Limited, Beijing Analysis Center, Beijing 100020, China)

**Abstract:** A facile method using high performance liquid chromatography/electrospray ionization ion trap/time-of-flight mass spectrometry(HPLC/ESI-IT/TOFMS) was established for the analysis of multiple constituents in *Panax Ginseng*. Chemical standards of ginsenoside Rg1 and Rb1 were studied systematically, and their fragmentation pathways were concluded. Methanol extracts of *Panax Ginseng* were separated and analyzed in negative mode by HPLC/ESI-IT/TOFMS. A total of 10 constituents are identified or tentatively characterized with supporting results on the fragmentation pathways of ginsenosides chemical standards and relative references. These constituents include ginsenoside Rg1, Re, Rb3, Rg2, Rb1, Rc, Rh1, Rb2, Rd and Rg3. Besides ginsenosides, several compounds with  $m/z$  317 parent nucleus are also analyzed. Using the HPLC/ESI-IT/TOFMS is an extremely simple way to provide chemical information concerning the constituents in herbal medicines and makes the identification results more convinced.

**Key words:** ginsenoside; fragmentation pathways; constituents identification; electrospray ionization ion trap/time-of-flight mass spectrometry(ESI-IT/TOFMS)

中图分类号: O 657.63      文献标识码: A      文章编号: 1004-2997 (2009) 增刊-0081-02

人参为五加科植物人参(*Panax ginseng* C. A, Mey.)的干燥根,是具有悠久药用历史的珍贵中药材,主要产于我国的长白山等地区,具有大补元气、滋补强壮、复脉固脱、补脾益肺、生津安神之功效。人参中含有皂苷类、糖类、有机酸及其酯、甾醇及其苷、木质素、黄酮类、多肽等多种成分,其中最主要的成分为人参皂苷及人参多糖。人参皂苷按苷元不同可分为齐墩果酸类,原人参二醇类和原人参三醇类等3类。本工作建立人参甲醇提取物的液相色谱分离条件及质谱检测条件,根据负离子模式下获得的各组分多级质谱数据,对比对照品碎裂特征,对主要色谱峰进行指认,共推测鉴别了10个人参皂苷类化合物。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Prominence 液相色谱系统: 日本岛津公司产品,配有2个LC-20AD输液泵, SIL-20AC 可控温

自动进样器, CTO-20A 柱温箱, SPD-M20A 二极管阵列检测器; 电喷雾-离子阱/飞行时间质谱: 日本岛津公司产品。电喷雾-离子阱/飞行时间质谱仪综合离子阱与飞行时间质谱的特点, 可提供高分辨、高精度的多级质谱数据 ( $MS^n, n > 2$ )。

乙腈、甲醇 (色谱纯): 美国 Fisher 公司产品; 甲酸 (优级纯): 日本和光纯药公司产品; 流动相用水由 Mili-Q 纯水系统制得: 美国 Milipore 公司产品。人参皂苷 Rg1 (Ginsenoside Rg1) 和人参皂苷 Rb1 (Ginsenoside Rb1) 对照品购自中国药品生物制品检定所。

## 1.2 实验条件

**1.2.1 色谱条件** Shim-Pack VP-ODS 色谱柱 (150 m × 2.0 mm × 5 μm); 流动相 A 相为 0.1% 甲酸水溶液, B 相为乙腈; 梯度洗脱程序: 0.00~25.00 min, 15% B~21% B, 25.00~35.00 min, 21% B~24% B, 35.00~60.00 min, 24% B~40% B, 60.00~70.00 min, 40% B~43% B; 流速 0.2 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温 35℃; 检测波长范围 190~800 nm; 进样量 1 μL。

**1.2.2 质谱条件** 电喷雾电离 (ESI): 正离子模式喷雾电压为 4.5 kV, 负离子模式喷雾电压为 -3.5 kV; 加热模块 (BH) 温度 200℃; 曲型脱溶剂管 (CDL) 温度 200℃。

## 2 结果

原人参三醇型皂苷的裂解方式为依次脱去取代糖基得到的苷元, 然后再发生脱去部分侧链。同时, 苷元上的羟基也可生成脱水的子离子, 人参皂苷 Rg1 可能的裂解途径示于图 1。

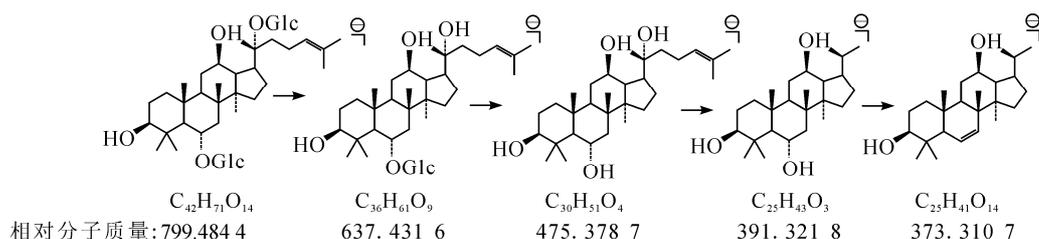


图 1 人参皂苷 Rg1 的裂解规律示意图

原人参二醇型皂苷具有类似的裂解方式, 由于其母核比原人参三醇型皂苷少 1 个羟基, 因此会得到  $m/z$  459 子离子, 并发生相应的侧链断裂。

根据负离子模式下获得的各组分多级质谱数据, 对比对照品碎裂特征, 对主要色谱峰进行指认, 共鉴别了 10 个人参皂苷类化合物, 包括人参皂苷 Rg1 (29.9 min)、Re (31.5 min)、Rb3 (47.0 min)、Rg2 (53.8 min)、Rb1 (54.9 min)、Rc (56.0 min)、Rh1 (58.7 min)、Rb2 (58.9 min)、Rd (59.9 min) 和 Rg3 (69.7 min), 示于图 2。

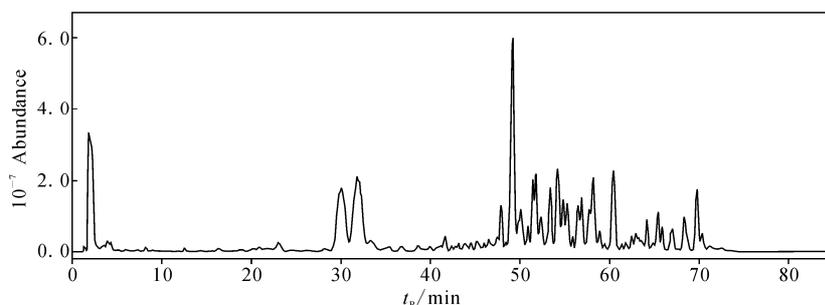


图 2 人参提取物负离子模式总离子流图

## 参考文献:

[1] 郭继芬, 钟大放, 乔善义, 等. 液相色谱-电喷雾质谱联用技术分析人参皂苷[J]. 质谱学报, 2003, 24(4): 477-481.