

人参和西洋参特有挥发性成分鉴别

佟鹤芳, 薛健*, 童燕玲, 刘慧灵, 赵保华

(北京协和医学院 药用植物研究所中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室, 北京 100193)

[摘要] **目的:**对比研究人参和西洋参挥发性成分,探讨用于鉴别的可能性。**方法:**人参和西洋参分别采用水蒸气蒸馏法、索氏提取法、固相微萃取法和吹扫捕集法得到挥发性成分,运用 GC-MS 技术分离与检测,所得总离子流图通过 NIST 谱库检索并结合保留指数(Kovats' RI)对具体化学成分进行分析和鉴定。**结果:**4 种方法提取的人参和西洋参挥发性气味成分种类和含量存在差异,水蒸气蒸馏共鉴定人参样品萜类化合物 42 个(相对含量 69%),西洋参 28 个(41%);索氏提取共鉴定人参样品萜类化合物 26 个(50%),西洋参 15 个(18%);固相微萃取共鉴定人参样品萜类化合物 18 个(49%),西洋参 5 个(46%);吹扫捕集共鉴定人参样品萜类化合物 2 个(4%),西洋参 4 个(13%)。**结论:**同一方法条件下人参和西洋参各自具有的特征性成分,可用于辅助区别人参和西洋参。

[关键词] 人参; 西洋参; 挥发性成分; 气相质谱-色谱联用仪; KI; 鉴别

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)21-0120-03

[doi] 10.11653/syjf2013210120

Analysis of Unique Volatile Components from Ginseng and Quinquefolius Using for Determining

TONG He-fang, XUE Jian*, TONG Yan-ling, LIU Hui-ling, ZHAO Bao-hua
(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of
Medical Science, & Peking Union Medical College, Beijing 100193, China)

[Abstract] **Objective:** To identify Ginseng and Quinquefolius by analysis of their volatile components; **Method:** Ginseng and Quinquefolius volatile components were extracted by Soxhlet, Steam distillation, SPME, Purge and trap extraction, methods, separated and detected by GC-MS, analyzed by searching NIST library and KI value. **Result:** There are obvious difference in type and content of volatile compounds in Ginseng and Quinquefolius using four different extraction methods. 42 (relative amount 69%) and 28 (41%) terpenoid components were identified in Ginseng samples and Quinquefolius samples by steam distillation respectively; 26 (50%) and 15 (18%) terpenoid components were identified in Ginseng samples and Quinquefolius samples by Soxhlet; 18 (49%) and 5 (46%) terpenoid components were identified in Ginseng samples and Quinquefolius samples by SPME respectively; 2 (4%) and 4 (13%) terpenoid components were identified in Ginseng samples, and Quinquefolius samples by purge and trap extraction **Conclusion:** Characteristic volatile components in Ginseng and Quinquefolius are different under the same extraction conditions. We could use these properties to distinguish between the two herbs.

[Key words] Ginseng; Quinquefolius; volatile compounds; GC-MS; KI; Determination

人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 为多年生草本植物。西洋参则为五加科人参属植物 *Panax quinquefolius* L. 的根,原产于美国北部到加拿大南部一带^[1-2]。两味中药性味同中有异,故适用人群有异,

[收稿日期] 20120604(015)

[基金项目] 国家“重大新药创制”科技重大专项(2009ZX09502-027,2009ZX09308-001-1-5)

[第一作者] 佟鹤芳,在读研究生,药物分析专业,Tel:010-57833097,E-mail:tonghefang@163.com

[通讯作者] *薛健,研究员,从事中药成分分析及有害污染物研究,Tel:010-57833097,E-mail:jxue@implad.ac.cn;xuejian200@sina.com

颠倒使用,会适得其反,加重病情^[3]。同时由于二者价格差异较大,人参冒充西洋参为多^[4]。因此本文基于人参药材香气厚重,西洋参气味清香浓烈的特点,寻找物质基础的差异作为鉴别基础进行研究。

1 材料

1.1 仪器 Varian 450GC-300MS 型气相色谱-质谱联用仪, Varian VF-5-MS (0.25 μm \times 0.25 mm \times 30 m), LABORATA-4000 型旋转蒸发仪, 100 μm 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 萃取纤维头和萃取手柄 (Supelco 公司), GDX-101 高分子小球 (60 ~ 80 目, 天津试剂二厂)。

1.2 药材 当年产新鲜六年生人参 (批号, 20111020G1, 吉林省六年人参) 和四年生西洋参 (批号, 20111020AG1, 吉林省四年生) 生晒品。经药用植物研究所丁万隆教授鉴别为真品。

1.3 试剂 正己烷 (分析纯), C_8 - C_{40} 正构烷烃混标 (购于美国 Accustandard 公司), 二氯甲烷 (分析纯), 蒸馏水。

2 方法

人参和西洋参挥发性成分提取得到的样品进行 GC-MS 分析, 通过 MS 谱库检索并结合保留指数对每个峰进行定性。

2.1 索氏提取 称取粉碎样品 2 g, 于滤纸包裹后置于索氏提取器内, 在索氏提取器中加入 10 mL 正己烷, 圆底烧瓶内加入 50 mL 正己烷, 85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热回流 5 h, 提取液 40 $^{\circ}\text{C}$ 低温浓缩至 1 mL, 分析^[5]。

2.2 水蒸气蒸馏提取 取粉碎样品 50 g, 于 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加入 500 mL 去离子水浸泡过夜, 用水蒸汽蒸馏 6 h, 收集馏出液, 用 2 mL 正己烷萃取, 静置后吸取正己烷层脱水后分析^[6]。

2.3 固相微萃取 称取粉碎样品 2 g 于萃取瓶, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下 100 μm PDMS 萃取头静置萃取 1 h, 气相色谱进样口解吸 5 min 直接分析^[7]。

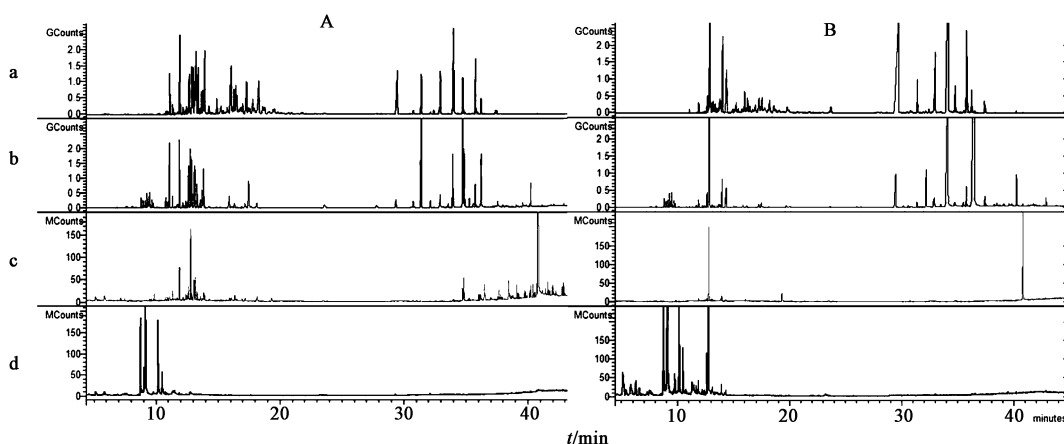
2.4 顶空吹扫捕集 称取切断样品 100 g 于 1 000 mL 锥形瓶中, 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴保温, 打开空气泵进行采样, 气体经过吸附管除杂净化再经过样品富集挥发成分于另一个吸附装置。富集时间为 48 h, 用二氯甲烷洗脱吸附剂, 得到的洗脱液低温浓缩至 1 mL 进行分析^[8-9]。

2.5 GC-MS 条件 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 不分流, 升温程序 50 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 155 $^{\circ}\text{C}$, 保持 15 min; 再以 8 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min, 载气为 He, 柱流量 1 mL \cdot min⁻¹, 进样量 1 μL 。EI 源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度 240 $^{\circ}\text{C}$, 扫描离子范围 m/z 50 ~ 500 amu。

2.6 定性方法 通过检索 NIST08 标准质谱图库进行初步定性、参考文献报道, 并结合比对 NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>) 上化合物的 KI 值确定化合物。

3 结果

按照上述步骤提取人参和西洋参挥发性成分, GC-MS 分析的总离子流图见图 1。



A. 人参; B. 西洋参; a. 水蒸气蒸馏; b. 索氏提取; c. 固相微萃取; d. 吹扫捕集

图 1 四种方法得到的人参和西洋参挥发性成分 GC-MS 总离子流

按照步骤 2.6 的定性方法, 得到不同提取方法相对含量 $>0.5\%$ 的特有成分, 见表 1。

4 讨论

本实验采用 NIST 谱库检索结合 KI 保留指数的

定性方法, 大大提高了化学成分鉴定的准确性与可靠性; 所得人参特有挥发性成分 9 个, 与文献^[10]相比, 其中相同的化合物有 β -榄香烯和蛇麻烯, 且未在西洋参挥发油中检出^[11]; 西洋参特有成分 7 个,

表 1 人参西洋参特有挥发成分对比表

提取方法	t_R/min	中文名称	英文名称	化学式	KI ₁	KI ₂	人参	西洋参
水蒸气蒸馏法	10.94	β -榄香烯	β - elemene	C ₁₅ H ₂₄	1 392	1 394	√	
	11.94	β -瑟林烯	β -selinene	C ₁₅ H ₂₄	1 401	-	√	
	13.00	马兜铃烯	aristolene	C ₁₅ H ₂₄	1 451	1 450	√	
	13.40	花柏烯	(-)- β -chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	1 469	1 468	√	
	13.77	巴伦西亚橘烯	valencene	C ₁₅ H ₂₄	1 487	1 489		√
	13.96	β -甜没药烯	β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	1 499	1 500		√
	14.39	β -倍半水芹烯	β -sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	1516	1519		√
	17.28	沉香螺醇	agarospiro	C ₁₅ H ₂₆ O	1 621	1 635		√
索氏提取法	10.94	β -榄香烯	β - elemene	C ₁₅ H ₂₄	1 392	1 394	√	
	13.00	马兜铃烯	aristolene	C ₁₅ H ₂₄	1 451	1 450	√	
	13.17	蛇麻烯	α -humulene	C ₁₅ H ₂₄	1 459	1 456	√	
	13.40	花柏烯	(-)- β -chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	1 469	1 468	√	
	13.64	β -新丁香三环烯	β -neoclovene]	C ₁₅ H ₂₄	1 481	1 475	√	
	13.96	β -甜没药烯	β -bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	1 499	1 500		√
	14.39	β -倍半水芹烯	β -sesquiphellandrene	C ₁₅ H ₂₄	1 516	1 519		√
固相微萃取法	5.09	α -蒎烯	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	936	937	√	
	9.83	胡薄荷酮	pulegone	C ₁₀ H ₁₈ O	1 252	-	√	
	10.94	β -榄香烯	β - elemene	C ₁₅ H ₂₄	1 392	1 394	√	
	11.94	β -瑟林烯	β -selinene	C ₁₅ H ₂₄	1 401	-	√	
吹扫捕集法	19.33	广藿香醇	patchouli alcohol	C ₁₅ H ₂₆ O	1 651	1 651		√
	5.09	α -蒎烯	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	936	937	√	
	6.27	3-萜烯	3-carene	C ₁₀ H ₁₆	982	981		√
	8.89	4-甲基苜醇	4-methyl-benzenemethanol	C ₁₀ H ₁₈ O	1 237	1 236		√

注: KI₁ 为测定值; KI₂ 为 NIST 谱库检索值。

与文献^[11]相比,相同的化合物为 β -甜没药烯,且未
在人参挥发油中检出^[10]。其他特有成分均为首次
定性。

不同方法所得特有成分可相互验证。利用索氏
提取法得到的 β -榄香烯、马兜铃烯、花柏烯、 β -新丁
香三环烯,在水蒸气蒸馏法得到的人参挥发性成分
中也被检出, β -榄香烯同时也为 SPME 法得到的特
有性成分之一;西洋参特有成分 β -倍半水芹烯在索
氏提取和水蒸气蒸馏中均有检出。

目前利用挥发性成分鉴别人参和西洋参的报道
很少,尤其是对两者挥发性气味区别的物质基础还
未见报道。根据本实验结果发现,每种方法提取的
人参和西洋参的挥发性成分除含量存在显著区别
外,还存在各自特征性成分,可用于辅助区别人参和
西洋参。

[参考文献]

[1] 刘莉,陈育尧,张璐,等. 人参提取物对 C57 小鼠生发
作用的影响[J]. 中国实验方剂学杂志. 2013, 19
(7):250.
[2] 张建逵,高睿,康廷国,等. 西洋参鲜品与干品蛋白
质、维生素 C、维生素 E、挥发油成分及超氧化物歧化

酶活性的比较[J]. 中国实验方剂学杂志,2013, 19
(8):102.

[3] 柳良燕. 人参 西洋参功效比较及用法研究[J]. 实用
医技杂志. 2008,34(15):41.
[4] 李智. 西洋参中掺杂人参的鉴别[J]. 人参研究,
2004,16(1):37.
[5] 张丽勇. 索氏提取法提取青蒿挥发油的研究[J]. 中
国医药指南. 2011,9(24):225.
[6] 杨艳辉,杨兴斌,王 燕,等. 人参脂肪酸和挥发油成分
的 GC-MS 分析[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版,
2007,35(1):77.
[7] 蔡玲,李爱阳. 固相微萃取-GC-MS 联用分析白芷挥
发性成分[J]. 中成药,2010,32(7):1179.
[8] 薛健,张丽萍. 人参、西洋参气味的色谱指纹鉴别
[J]. 中草药,2001,32(4):364.
[9] 胡彦,丁友芳,温春秀,等. 吹扫捕集 GC-MS 法测定紫
苏不同变种叶片中的挥发性成分[J]. 食品科学.
2010, 31(12):159.
[10] 魏爱书,赵锐. 人参挥发油研究进展[J]. 人参研究,
2010,22(2):37.
[11] 李向高. 西洋参的研究[M]. 北京:中国科学技术出
版社, 2001:274.

[责任编辑 顾雪竹]