

活性人参与鲜人参、生晒参、红参 挥发油成分比较研究 (Ⅲ)

李树殿 鲁歧 富力 (吉林农业大学·长春市·130118)

傅宝有 冯颖 王世福 王德 (松江河林业局)

挥发油也是人参中的有效成分之一。人参中的挥发油少量具有兴奋作用,适量具有镇静作用,大剂量则具有麻痹神经作用。

〔1〕近代药理学研究表明,人参挥发油中某些成分对金黄色葡萄球菌、放线菌、结核杆菌均有一定的抑制作用。人参挥发油中的榄香烯不仅有人参的特异香气,而 β -榄香烯药理试验证明对肉瘤180、艾氏腹水癌细胞有较强的抑制作用,认为是人参中抗癌的有效成分之一。因此,国内外学者非常重视人参的挥发油成分研究,有的学者对人参不同生长部位进行了分析〔2〕,不同产地、不同品种等进行了分离和鉴定〔3-10〕。提取方法均采用乙醚热回流提取法。

用同一产地不同加工品种的人参,特别是用冷浸法提取挥发油进行分离鉴定,未见报道。

活性人参作为人参一个加工新品种,投放市场后,倍受国内外的欢迎。活性人参不但能保留人参原形不变,而且人参香气浓郁,是所有的人参加工品所不能比的。由于活性人参采用低温冷冻法加工而成,人参有效成分含量较高〔9-10〕,挥发油成分未见报道。活性人参挥发油成分与鲜人参、生晒参和红参方面的比较也未见报道。为此,我们对同一产地的原料参加工成活性人参、生晒参和红参与鲜人参进行了对比分析,现将结果报告如下。

一、材料来源及加工方法

1、鲜人参:吉林省松江河林业局集经处人参栽培场培育的五年人参。

2、活性人参:吉林省松江河林业局关东红参加工厂用冷冻干燥方法加工而成。

3、生晒人参:由松江河林业局关东红参加工厂加工,先将鲜人参刷洗干净,置日光灯下晒至半干而经50℃低温烘干。

4、红参:由松江河林业局关东红参加工而成。

上述原料鲜参均为二等参加工的。

二、实验方法与结果

(一) 原料处理方法

1、鲜人参:用剪刀剪成小段后,再用乳钵捣碎。

2、生晒参、活性参、红参用粉碎机粉碎过60目筛。

(二) 挥发油提取方法

鲜人参称取100g,活性参、生晒参、红参各20g,加乙醚50ml,冷浸24小时,分取乙醚液,再加乙醚30ml,再浸渍12小时,分取乙醚液,合并乙醚液,用无水硫酸钠脱水,置通风橱内,开动抽风机,挥去乙醚。上机测定。

(三) 测定仪器及条件

1、测定仪器:JM5D300—JMA2000色质—质谱—计算机联用仪。

2、测定条件:

①色谱柱 SE—30,玻璃毛细管柱(0.3mm×40m),汽化室温度270℃,柱温80—230℃,程升40℃/min,进样量0.8 μ l,载气:He,流速1ml/min,柱前压1.2kg,分流比1:60,尾吹0.5g。

②质谱条件:电离方式:电子轰击

(E1), 电离室温度200℃, 电子能量70 eV, 发射电流0.4mA, 倍增电压1570V, 扫描速度2 sec/1-800, 扫描范围20-350, 分辨率(R) 500。

3、采用归一划法计算各成分占总挥发油中的含量百分比, 测定结果见表1。各种成分分类见表2。

表1 活性人参与鲜人参、生晒参和红参挥发油成分含量比较

Comp Type	Names of Compounds	Mol Form	Mol Wt	Rt, (%)		No.
				X, A, S, H,	-	
Monoterpenoids	nerolidol isomer	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	0.52	1
	trans-β-farnesene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	8.97 1.20 2.75	2
Monocyclic sesquiterpenoids	α-elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	0.34	3.77 3.31 0.65	3
	β-elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.23 2.59 0.91	4
	γ-elemene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	11.9 8.80	5
	α-Curcumene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	6
	Cyclohexane-1-ethenyl-methyl-2	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	2.64
	-(1-methylethenyl)-4-(1-methyl ethylidene)	C ₁₅ H ₂₄	204	-	1.47 1.04	7
Bicyclic sesquiterpenoids	3-Cyclohexen-1-ol, (1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl	C ₁₅ H ₂₄	204	-	2.09 0.016	8
	δ-Cadinene	C ₁₅ H ₂₆ O	222	-	-	9
Bicyclic sesquiterpenoids	β-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	1.57 0.13 0.62	10
	Cis-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	5.34 2.06 1.32	11
	trans-Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.51
	Clovene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	1.45
	β-cedrene	C ₁₅ H ₂₄	204	-	-	0.46
	Cedrol	C ₁₅ H ₂₆ O	204	-	-	0.97 1.72

iso-longijolene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.86	16	
α -himuchalene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	0.70	17	
α -guaiene	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.35	1.04	0.83	18
β -guaiene	$C_{15}H_{24}$	204	-	-	9.16	19	
δ -guaiene	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.61	0.29	1.83	20
1-hydro cyclo prop (e) ozulen-4-01, deca- hydro-1, 1, 4, 7-tetra meethyl, [1a α , 4 α , 4 β , 7 β , 7a β , 7b α]-12R]-	$C_{15}H_{26}O$	222	1.24	-	-	21	
4.8-methahaoazulene-9-01, decahydro-2, 2, 4, 8-tetramethyl stereoisomer	$C_{15}H_{28}O$	222	1.21	-	-	22	
bicyclo (2, 2, 1) heptane, 2-methyl-3-me- thylene-2- (4-methyl-3-pentenyl)-, (1s-exo)	$C_{15}H_{24}$	204	6.46	0.97	-	23	
4, 7-methazulene, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octo -hydro-1, 4, 9, 9-tetramethyl-	$C_{15}H_{24}$	204	2.33	-	-	24	
1-hydro-3 α , 7-methanazulene, octahydro- 1, 9, 9-trimethyl-4-methylene- (1 α , 3 α , 7 α , 8 β)	$C_{15}H_{24}$	204	0.21	-	-	25	
aromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	1.80	-	4.15	26	
alloaromadendrene	$C_{15}H_{24}$	204	1.10	1.26	0.92	1.88	27
α -gurjunene	$C_{15}H_{24}$	204	-	8.01	5.38	7.97	28
β -gurjunene	$C_{15}H_{24}$	204	0.11	5.34	4.03	-	29
α -muurolene	$C_{15}H_{24}$	204	-	0.85	0.93	-	30

	α -potchoulene	$C_{16}H_{24}$	204	—	—	1.62	31
	β -potchoulene	$C_{16}H_{24}$	204	—	0.71	0.98	32
	r-potchoulene	$C_{15}H_{24}$	204	—	—	0.94	33
	Patchouli alcohol	$C_{16}H_{26}O$	222	0.23	—	—	34
Aroma-tichydrocarbons	1,3-diisopropyl benzene	$C_{12}H_{18}$	162	1.18	—	—	35
	1,3,5-triisopropyl benzene	$C_{16}H_{24}O$	204	—	0.16	0.10	36
	1-methyl-3,5-tert-butyl benzene	$C_{15}H_{24}O$	204	—	0.10	—	37
	2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol	$C_{15}H_{24}O$	220	—	2.27	—	38
	2,6-di-tert-butyl hydro quinone	$C_{14}H_{22}O$	222	—	1.78	2.90	39
	5-Methoxybenzofuran	C_9H_8O	148	—	—	0.89	40
	p-tert-butyl-anisole	$C_{11}H_{16}O$	164	—	—	0.81	41
	O-isoprenyl benzophenone	$C_{16}H_{14}O$	222	—	—	1.62	42
	benzene-diformic acid dibutylate	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.21	—	—	43
	Naphthalenes	naphthalene, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8 α -octahydro-1,	$C_{18}H_{24}$	204	3.09	—	—
8 α -dimethyl-7-(1-methylethenyl), [1R-1 α , 7 β , 8 $\alpha\alpha$] 1-hydro-cyclopa[a]naphthalen-4-01, 1a, 2, 4, 5, 6, 7, 7a, 7b-octahydro-1, i, 7, 7a-tetramethyl-, (1aR, 4s, 7R, 7aR, 7bs) — (+) —		$C_{15}H_{24}O$	220	1.97	12.28	14.23	45

	2, 2, 5, 7-tetramethyl-1-tetraol	$C_{14}H_{20}O$	204	-	0.81	0.81	-	46
Ester	Palmitic acid methylate	$C_{17}H_{34}O_2$	270	0.025	0.0087	-	-	47
	Palmitic acid aceticde	$C_{18}H_{36}O_2$	284	4.50	0.16	-	-	48
	diene-eteedrica acid methylae	$C_{19}H_{34}O_2$	294	-	0.10	-	-	49
	diene-eteardjo acid acetate	$C_{20}H_{36}O_2$	308	-	0.61	0.52	-	50
Acids	Palmitic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	6.33	10.56	3.68	-	51
	Steeric acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284	-	-	0.07	-	52
	diene-eteearic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	280	-	-	4.33	-	53
	diene-ardchidic acid	$C_{20}H_{36}O_2$	308	12.37	-	-	-	54
Hydrocarbons	hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226	-	-	0.92	-	55
	heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240	-	0.84	0.81	-	56
	Octadecane	$C_{18}H_{38}$	254	-	0.35	1.07	-	57
	nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268	0.90	0.63	1.81	-	58
	eicosane	$C_{20}H_{42}$	282	-	0.43	0.81	-	59
	hencicosane	$C_{21}H_{44}$	296	0.21	-	0.46	-	60
	docosane	$C_{22}H_{46}$	310	-	0.13	0.26	-	61
	tricosane	$C_{23}H_{48}$	324	-	-	0.63	-	62
	Octadecane isomer	$C_{18}H_{34}$	226	-	0.13	0.43	-	63
other	torroyol	$C_{15}H_{26}O$	222	-	0.24	-	-	64
	piperonal	$C_8H_8O_3$	152	-	-	-	5.92	65

Ambrienoline	$C_{17}H_{28}O_2$	264	—	—	—	0.81	66
α -santalene	$CH_{16}H_{24}O$	220	—	—	—	0.89	67
Santalol	$C_{15}H_{24}O$	220	—	—	—	9.05	68

表2 活性人参与鲜人参、生晒参和红参挥发油中各种成分分类比较

品 种	类 别	分 离 出 成 分		鉴 定 出 成 分		倍 半 萜 类	脂 肪 族 酯 类	脂 肪 族 酸 类	芳 香 族 化 合 物	烃 类	其 它
		总 数	总 数	总 数	总 数						
活性人参		59	35	19	1	4	6	0			
鲜人参		35	19	11	4	2	2	0			
生晒参		50	33	18	2	3	6	0			
红参		55	28	23	0	3	0	1			

从表1和表2可以看出:

1、鲜人参及其加工品活性人参、生晒参和红参挥发油成分均以倍半萜类为主,而活性人参和生晒参组分相似;红参由于加工时温度较高,挥发油组分变化较大。

2、首次从鲜人参挥发油中分离并鉴定出四种氢化萹类化合物。即14, 9, 9-四甲基-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢-4,7-亚甲基萹; 1, 9, 9, 1-三甲基-4-甲烯基-八氢-3 α , 7-亚甲基萹; 1, 1, 4, 7-四甲基-十氢萹醇-4 萹环丙烷[e]和2, 2, 4, 8-四甲基-十氢-4,8-亚甲基萹醇-4。还首次分离并鉴定了两种氢化萹类化合物,即1,8-二甲氢-7 (1-甲基乙烯基)-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 8d-八氢萹和1, 1, 7, 7-四甲基-1 α , 2, 4, 5, 6, 7, 7a, 7b-八氢萹醇萹环丙烷[d], 它们可能是氢化萹类在植物体内重排的产物。萹类化合物是倍萹类的母体,可能由此衍生出一系列倍半萹化合物。

3、从鲜人参中首次分离出具有抗肿瘤活性的二十碳烯酸,相对含量高达2.37%。

4、鲜人参中不含 β 和 r -榄香烯,它们可能是由 α -榄香烯在人参加工过程中由于加温较高异物化的产物。

5、活性人参气味浓郁,主要是倍半萹类组分含量较高,特别是 r -榄香,高达11.86%,所含香气成分10种(占36.43%),而生晒参只有2种(占19.94%),说明了活性人参采用真空冷冻干燥方法加工而成,减少了挥发油成分的流失,这对活性人参优质评价很有意义。

6、从活性人参和生晒参中新发现三种倍半萹化合物,它们是1-甲基-1-乙烯-2-(1-甲基乙烯)-4-(甲基亚乙基)-环己烷、橙花叔醇异构体和香榧

醇。

7、从红参中首次分离出的化合物有5-甲氧基苯酰胺咪喃、 α -姜黄烯、对-叔丁基茴香醚、邻-异丙-二苯甲酮、胡椒醛等新成分。

8、反式 β -全合欢烯在活性人参中含量较高,由是开链倍半萹类化合物,性质很不稳定,有可能趋向双分子环合生成较稳定的四环三萹类原人参二醇或原人参三醇。

9、以前各位学者分析人参挥发油类,都是采用乙醚加热回流提取,再经水蒸汽蒸馏纯化,人参挥发油由于受热可能发生分子异构化、环合等化学反应,反映不了人参挥发油真实的组分,而多是异物化合物或转化为其他化合物,如榄香烯,在鲜人参只有 α -异物体、而活性人参、生晒参均含有 α -、 β -和 r 异物体。本文方法克服了上述弊病,采用了冷浸法,整个提取、纯化过程均没有加热,所以分离鉴定出较多的新化合物,所鉴定的成分可以表示出各组成成分在人参中的原始存在状态。因此,用乙醚冷浸法是获得植物挥发油天然成分和最佳提取方法,且方法简便易行。

参考文献

- [1]景厚德等,中药通报,1957年,第3卷第1期,27~32页。
- [2]陈英杰等,全国人参科技资料汇编(II)135~139页。1988年。
- [3]孙允秀等,全国人参科技资料汇编(II)140~144页。1988年
- [4]张惠祥等,全国人参科技资料汇编(II)145~149页。1988年
- [5]孙允秀等,全国人参科技资料汇编(II)149~154页。1988年
- [6]张惠祥等,全国人参科技资料汇编(II)154~157页。1988年
- [7]李向高等,全国人参科技资料汇编(II)157~190页。

长白山区猕猴桃果化学成份的研究

张甲生 王志才 芦士香

(白求恩医科大学普通化学教研室·长春·130021)

孙平 王陆黎 李平亚

(白求恩医科大学有机化学教研室)

赵红 李崇靖 郭士良

(吉林省农业厅)

摘要 本文系统分析了长白山区特产葛枣、软枣、狗枣猕猴桃中化学成份，定性、定量检测出其所含的有机酸、蛋白质、脂肪、糖类、氨基酸(17种)和无机元素(26种)。结果表明三者均富含多种营养和活性成份，是值得开发利用的宝贵野生果树资源。

关键词 猕猴桃果 化学成份 测定

猕猴桃科(Actinidiaceae)猕猴桃属植物猕猴桃，在我国南方又有猴梨、羊桃等名，果实多汁清香，风味鲜美，营养极佳，功效奇特，经济、药用价值很高。我省长白山区主产葛枣(*A. polygama*)、软枣(*A. arguta*)、狗枣(*A. kolomikta*)猕猴桃，资源丰富，产量可观，年产约二百万公斤。但过去对它们的化学成份未作全面分析，因而缺乏客观评价指标。我们用定性、定量分析方法对其检测，以期综合开发利用这一野生果树资源提供科学依据。

实验与结果

一、样品及其定性鉴定

葛、软、狗枣猕猴桃鲜果于1989年9月末采自长白朝鲜族自治县。用自来水、蒸馏水、去离子水洗净，恒温(50℃)箱烘干，瓷乳钵研细，备用。

按中草药化学成份预试方法^[1]定性检查出三种猕猴桃果中皆含有酚类、有机酸、氨基酸、肽类、蛋白质、油脂、糖类等成份。

二、一般化学成份含量测定

据卫生部批准的国家标准“食品卫生检验方法(理化部分)”^[2]，参照黄伟坤等编著的“食品检验与方法”^[3]，用重量法、中和法、凯氏定氮法、索氏提取法、直接滴定法分别测定样品中总灰分、总酸度、蛋白质、脂肪、碳水化合物等一般化学成份的含量，结果(三次平均值)见表1。

[8]徐绥绪等，中草药1986年第11期
15~16页

3页

[9]李树殿等，特产研究1989第3期

9~20页

[10]张永恒等，中草药1983年14(5)

(1991年5月22日收稿)