

文章编号: 1000-5862(2019)01-0096-06

金属离子对人参皂苷 Re 的催化转化

丁 杉¹, 刘春莹², 徐龙权¹, 宋建国¹, 鱼红闪^{1*}

(1. 大连工业大学生物工程学院 辽宁 大连 116034; 2. 大连大学生命科学与技术学院 辽宁 大连 116622)

摘要: 以金属离子催化转化人参皂苷 Re 生成 Rg2 为目标, 考察金属离子在有机-水为溶剂下催化反应产物的变化情况, 以及在乙醇-水体系下 Fe^{3+} 催化反应产物含量随乙醇浓度、反应温度、铁离子浓度、反应时间的变化。结果表明: 在乙醇-水为溶剂下催化反应产物 20(S,R)-Rg2 最多, 催化反应条件优化结果为: 乙醇体积浓度为 50%, Fe^{3+} 反应浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 40 °C 下反应 12 h, 产物得率为 64.8%, 其中 20(S,R)-Rg2 的质量分数为 74.3%。为人参皂苷催化转化为稀有皂苷提供了新的方法。

关键词: 人参皂苷; 催化转化; 条件优化; HPLC-ELSD

中图分类号: R 914; Q 93 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2019.01.16

0 引言

五加科人参属植物, 迄今为止已发现 12 种^[1], 人参(*Panax ginseng* C. A. Mey) 主要产于中国东北、朝鲜、韩国、日本、俄罗斯东部^[2], 西洋参(*Panax quinquefolius* L.) 主要产于美国北部(威斯康辛州的森林区) 和加拿大南部, 三七参(*Panax notoginseng* (burk.) F. H. Chen) 主要产于中国云南^[3], 这 3 种人参属植物得到了广泛的使用。人参皂苷属于四环三萜类皂苷, 是由苷元和糖相连而形成的糖苷类化合物^[4-5], 它分为二醇类皂苷和三醇类皂苷^[6], 其中 Re 是三醇类皂苷的特征型皂苷, 常见于人参、西洋参、三七等植物中, 含量约为 0.15% ~ 1.0%^[7], 然而具有抗休克、抗心衰、抗凝血、抗血栓等作用的 20(S,R)-Rg2^[8] 在人参属植物中的含量仅为 0.01% ~ 0.03% 左右^[9]。

在稀有人参皂苷的制备方面, 以人参中含量较高的 Re 为底物, 催化转化制备 20(S,R)-Rg2, 受到各国学者的广泛关注。在大多数情况下, 可使用强酸、强碱在高温、高压的条件下催化转化 Re, 但该方法反应剧烈, 缺乏目的性, 副产物多, 下游分离纯化困难, 并且会对环境造成严重污染^[10]。李亨等^[11] 在培养基内加入 Re, 采用枯草芽孢杆菌、黑曲霉、米曲霉、枯草芽孢杆菌等复合菌进行发酵 10 d 制备

Rg2, 该方法所需微生物较多, 且发酵时间较长。成乐琴等^[12] 采用 *Microbacterium steraromaticum* GS514 的培养液中分离的粗酶为催化剂水解 Re 制备 Rg2, 该酶对金属离子依赖性较强, 且该反应底物浓度为 $0.0006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 对皂苷的转化量很少, 无法进行人参皂苷的大量制备。吴秀丽等^[13] 利用 *Aspergillus niger* 对 Re 进行转化, 产物为 Rg1、Rg2、Rh1, 其中 Rg2 的产率为 10.13%, 产率较低, 且产物组成较为复杂, 下游分离困难。虽然利用生物酶法催化转化 Re 反应温和, 且具有很高的底物特异性, 副产物少, 对环境没有污染^[14], 但生物酶法需要细胞培养、分离提取、纯化等过程, 生产酶的周期长, 操作要求严格, 并且酶易失活, 不易较长时间存储^[15]。

在前期研究中发现, 过渡态金属离子, 如 Fe^{3+} 可以催化人参皂苷 Rb1 转化为人参皂苷 Rg3, 该催化反应条件温和(30 ~ 50 °C), 具有定向性、副产物少、对环境无污染等特点。目前有关以金属离子为催化剂催化转化人参皂苷方面的研究鲜有报道, 对于金属离子催化方面 Zhao Haibo 等^[16] 发现在离子液体中以 Cr^{3+} 为催化剂可使糖转化为 5-羟甲基糠醛。在研究中发现 Fe^{3+} 可催化 Re 转化成 20(S)-Rg2、20(R)-Rg2, 催化反应过程中还有少量的 Rg4、Rg6、20(S)-25-OH-Rg2、20(R)-25-OH-Rg2 产生。本文在前期研究的基础上, 针对 Fe^{3+} 可催化转化 Re 的现象, 分别对金属离子及有机相对催化反应的影响

收稿日期: 2018-04-19

基金项目: 国家高端外国专家(GDT20152100019)资助项目。

通信作者: 鱼红闪(1968-), 男, 吉林通化人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事天然产物生物转化的研究。E-mail: hongshan@dlpu.edu.cn

响进行研究,并对催化反应条件进行优化,以期为大量制备 20(S,R)-Rg2 提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

人参皂苷 Re、20(S)-Rg2、20(R)-Rg2、20(S)-25-OH-Rg2、20(R)-25-OH-Rg2、Rg4、Rg6,实验室自制,HPLC 纯度 95% 以上。AB-8 大孔吸附树脂购于南开大学化工厂,薄层层析板购于德国 merck 公司;乙腈、甲醇均为色谱纯,购于 Tedia 公司;Waters 2695-2424 高效液相色谱仪为美国 Waters 公司产品;MoCl₅、FeBr₃、NbCl₅、CaCl₂、NaCl、ZnCl₂、KCl、Fe₂(SO₄)₃、NaBr、AlCl₃、TiCl₄、ZrCl₄、CdI₂、VCl₃、FeCl₃、CdCl₂、NiCl₂、WCl₆、TaCl₅、Fe(NO₃)₃、KBr、FeCl₂、CuCl、CrCl₃、MnCl₂、CoCl₂、RuCl₃、YCl₃ 等金属盐,以及甲醇、正丙醇、正丁醇等溶剂,均为分析纯试剂。

1.2 试验方法

1.2.1 各种金属氯化物对催化反应的影响 分别配制 1.4 mol·L⁻¹的金属氯化物水溶液,金属氯化物选用 NbCl₅、WCl₆、ZrCl₄、MoCl₅、TiCl₄、TaCl₅、RuCl₃、FeCl₃、VCl₃、FeCl₂、CrCl₃、AlCl₃、CuCl₂、CuCl、NiCl₂、CoCl₂、ZnCl₂、CdCl₂、MnCl₂、YCl₃、CaCl₂、NaCl、KCl、Fe₂(SO₄)₃、FeBr₃、Fe(NO₃)₃、Na₂SO₄、NaBr、NaNO₃、K₂SO₄、KBr、KNO₃,配制质量体积浓度为 1.0% 的 Re 水溶液与上述金属氯化物溶液等体积混合,在 40℃ 下反应 12 h 后,用水饱和正丁醇萃取,取正丁醇层加 3 倍体积水继续萃取以除去 Fe³⁺,重复 3 遍,取正丁醇层蒸干得到粉末样品,待用。

1.2.2 不同有机相对催化反应的影响 分别配制体积分数为 50% 的甲醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、异丙醇、异戊醇、环己醇、乙二醇、丙三醇、异丁醇、环戊醇、苯甲醇、无水乙醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、N,N-二甲基乙酰胺、聚乙二醇 400、二甲基亚砜、1-丁基-3-甲基咪唑氯化物、1-乙基-3-甲基咪唑氯化物作为溶剂,并以无水乙醇、去离子水作为对照,配制质量体积浓度为 1% 的 Re。然后加入 0.7 mol 的 FeCl₃,在 40℃ 下反应 12 h 后,用水饱和正丁醇萃取,取正丁醇层加 3 倍体积水继续萃取以除去 Fe³⁺,重复 3 遍,取正丁醇层蒸干得到粉末样品,待用。

1.2.3 有机相浓度对催化反应的影响 选取乙醇体系,分别配制体积浓度为 100%、75%、50%、25%、0% 的乙醇-水混合物,底物反应浓度为 1%,加

入 0.7 mol Fe³⁺,40℃ 下反应 12 h。反应后加 3 倍体积水稀释,用水饱和正丁醇萃取,取正丁醇层加 3 倍体积水继续萃取以除去 Fe³⁺,重复 3 遍,取正丁醇层蒸干得到粉末样品,待用。

1.2.4 铁离子浓度对催化反应的影响 在上述最适条件下,分别配制 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8、2.0、2.2、2.4、2.6、2.8、3.0、3.2 mol·L⁻¹ 浓度的 FeCl₃ 溶液,取相同体积的 FeCl₃ 溶液与等体积 1% 的底物混合,在 40℃ 下反应 12 h。用水饱和正丁醇萃取,取正丁醇层加 3 倍体积水继续萃取以除去 Fe³⁺,重复 3 遍,取正丁醇层蒸干得到粉末样品,待用。

1.2.5 温度对催化反应的影响 在上述最适条件下,取相同体积的 1% 底物溶液与相同浓度的 FeCl₃ 溶液混合,分别放置于 25、30、35、40、45、50、55、60℃ 下反应 12 h,反应后加 3 倍体积水稀释,用水饱和正丁醇萃取,取正丁醇层加 3 倍体积水继续萃取以除去 Fe³⁺,重复 3 遍,取正丁醇层蒸干得到粉末样品,待用。

1.2.6 催化反应时间对产物含量的影响 在上述最适条件下,取等量的 1% 底物溶液与 FeCl₃ 溶液混合,每 6 h 取反应液进行终止反应,反应后加 3 倍体积水稀释,用水饱和正丁醇萃取,取正丁醇层加 3 倍体积水继续萃取以除去 Fe³⁺,重复 3 遍,取正丁醇层蒸干得到粉末样品,待用。

1.2.7 金属离子催化反应产物的 HPLC 检测 (HPLC-ELSD) 上述催化反应产物的 HPLC-ELSD 检测条件为:色谱柱:中汇达 C18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm,5 μm);柱温 35℃;进样量 10 μL;流速 1.0 mL·min⁻¹;载气压力 30 psi;漂移管温度 80℃;流动相为水(A)和乙腈(B);流动相洗脱梯度:0~30 min,20% B;31~40 min,20%~32% B;41~70 min,32%~43% B;71~80 min,43%~100% B(百分数均为体积分数)。

对照品溶液的制备:精密称取化合物 2~化合物 7 对照品 10 mg 溶于 5 mL 色谱甲醇中,配成浓度为 2 mg·mL⁻¹ 的对照品溶液,然后分别取 1 mL 加入色谱甲醇稀释成浓度分别为 2.0、1.6、1.2、0.8、0.4 mg·mL⁻¹ 的对照品溶液,过膜备用。分别取上述制备的不同浓度对照品溶液 10 μL,按上述色谱条件进样分析,以测得的峰面积的自然对数对进样浓度的自然对数绘制标准曲线,用最小二乘法进行线性回归,得到各个成分的回归方程。结果显示,人参皂苷对照品在上述进样范围内线性关系良好,结果见表 1。

表1 不同人参皂苷浓度标准标准曲线

皂苷种类	标准曲线	R^2
化合物 2	$y = 0.689x + 0.014$	0.994
化合物 3	$y = 0.678x + 0.013$	0.994
化合物 4	$y = 0.883x + 0.002$	0.996
化合物 5	$y = 0.833x + 0.023$	0.997
化合物 6	$y = 0.897x + 0.024$	0.995
化合物 7	$y = 0.880x + 0.023$	0.995

参照标准曲线,分别计算粉末样品中含有的 $20(S)-Rg2$ 、 $20(R)-Rg2$ 、 $Rg4$ 、 $Rg6$ 、 $20(S)-25-OH-Rg2$ 和 $20(R)-25-OH-Rg2$ 的质量 $20(S)-Rg2 + 20(R)-Rg2$ 归为一组称为 $20(S,R)-Rg2$, $Rg4$ 和 $Rg6$ 归为一组 $20(S)-25-OH-Rg2$ 和 $20(R)-25-OH-Rg2$ 归为一组称为 $20(S,R)-25-OH-Rg2$ 。

$20(S,R)-Rg2$ 的质量分数 = $[w(20(S)-Rg2) + w(20(R)-Rg2)] / w(\text{粉末状样品}) \times 100\%$,

$20(S,R)-25-OH-Rg2$ 的质量分数 = $[w(20(S)-25-OH-Rg2) + w(20(R)-25-OH-Rg2)] / w(\text{粉末状样品}) \times 100\%$,

$Rg4$ 和 $Rg6$ 的质量分数 = $[w(Rg4) + w(Rg6)] / w(\text{粉末状样品}) \times 100\%$ 。

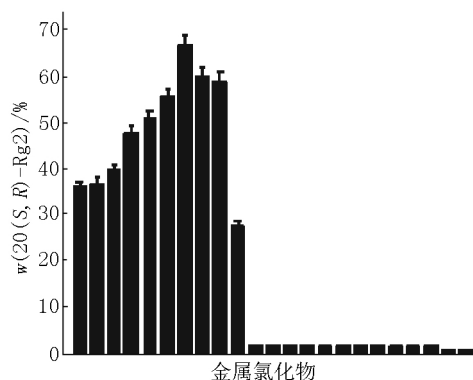
1.2.8 金属离子催化反应产物的制备 以 Re 为底物, $FeCl_3$ 为催化剂进行反应,采用体积分数为 50% 的乙醇作为溶剂体系,称取 50 g Re 和 568 g $FeCl_3$ 溶解于 5 000 mL 体积分数为 50% 的乙醇中,在 40 °C 下,反应 12 h 后经 AB-8 大孔吸附树脂进行脱盐脱糖处理,将上述待处理的溶液用去离子水稀释 12 倍,慢慢流入 AB-8 大孔吸附树脂柱,反复上样直至用 TLC 进行检测流出液无皂苷为止。再用 5 倍柱体积去离子水冲洗树脂柱,至流出液中无 Fe^{3+} 为止,之后利用 90% 乙醇洗脱树脂柱,至 TLC 检测无皂苷为止,回收洗脱液并旋转蒸发至粉末状,待用。

2 结果与讨论

2.1 不同金属离子对催化反应产物的影响

采用本文 1.2.1 节的方法考察 23 种不同金属离子对 Re 催化转化的影响,结果如图 1 所示。 $NbCl_5$ 、 WCl_6 、 $ZrCl_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $TiCl_4$ 、 $TaCl_5$ 、 $RuCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 VCl_3 、 $FeCl_2$ 能彻底转化 Re ; $CrCl_3$ 有反应现象,但是底物转化不彻底,有少量产物生成; $AlCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $NiCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 YCl_3 、 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 和 KCl 没有任何催化效果,底物不发生转化,没有产物生成。查看元素周期表发现,能够使 Re 发生催化反应的金属元素都位于元素周期表副

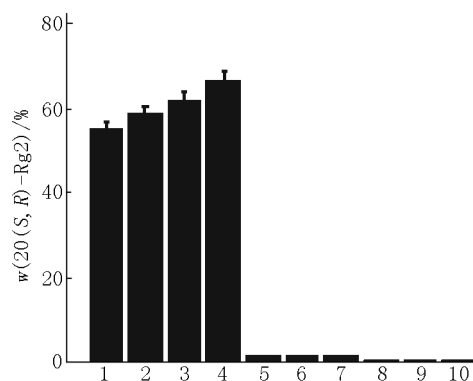
族,且仅有第 VB、VIB 族及 VIII 族铁系元素具有催化作用。



注:横坐标从左至右对应的金属氯化物为 $NbCl_5$ 、 WCl_6 、 $MoCl_5$ 、 $TiCl_4$ 、 $TaCl_5$ 、 $RuCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 VCl_3 、 $FeCl_2$ 、 $CrCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuCl$ 、 $NiCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $MnCl_2$ 、 YCl_3 、 $CaCl_2$ 、 $ZrCl_4$ 、 $NaCl$ 、 KCl 。

图1 23种金属氯化物对 Re 催化转化的影响结果

选取 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $FeBr_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeCl_3$,以及 Na_2SO_4 、 $NaBr$ 、 $NaNO_3$ 、 $NaCl$ 和 K_2SO_4 、 KBr 、 KNO_3 、 KCl 、 $CdBr_2$ 、 CdI_2 、 $Cd(NO_3)_2$ 来进一步考察催化反应中阴阳离子的影响,结果如图 2 所示, Fe^{3+} 组的 4 个反应均能催化转化 Re , Cd^{2+} 组效果不明显,而 Na^+ 、 K^+ 组没有任何催化效果,据此判断在催化反应中是阳离子起催化作用。



注:1. $Fe_2(SO_4)_3$; 2. $FeBr_3$; 3. $Fe(NO_3)_3$; 4. $FeCl_3$; 5. $CdBr_2$; 6. $Cd(NO_3)_2$; 7. CdI_2 ; 8. K_2SO_4 ; 9. KBr ; 10. KNO_3 。

图2 不同阴离子对 Re 催化转化的影响结果

2.2 不同有机相对催化反应产物的影响

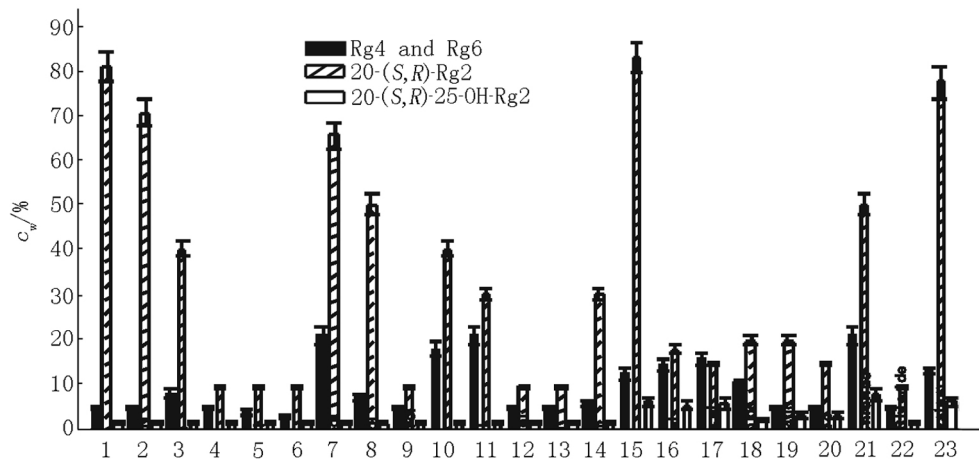
如图 3 所示,在 17 种醇体系中,均有 $20(S,R)-Rg2$ 生成,但生成量不同,甲醇、乙醇体系中反应较彻底,正丁醇、异戊醇体系中 Re 并未彻底反应掉。乙醇体系生成 $20(S,R)-Rg2$ 的量最多,故选择乙醇作为最适反应醇体系进行试验。

2.3 乙醇体系下最佳反应条件的优化

根据本文 1.2.1 ~ 1.2.6 节中试验条件进行试验,各物质百分含量结果如图 4 所示。由图 4 可见,在纯水相中, Re 仍有剩余,随着醇浓度的升高,

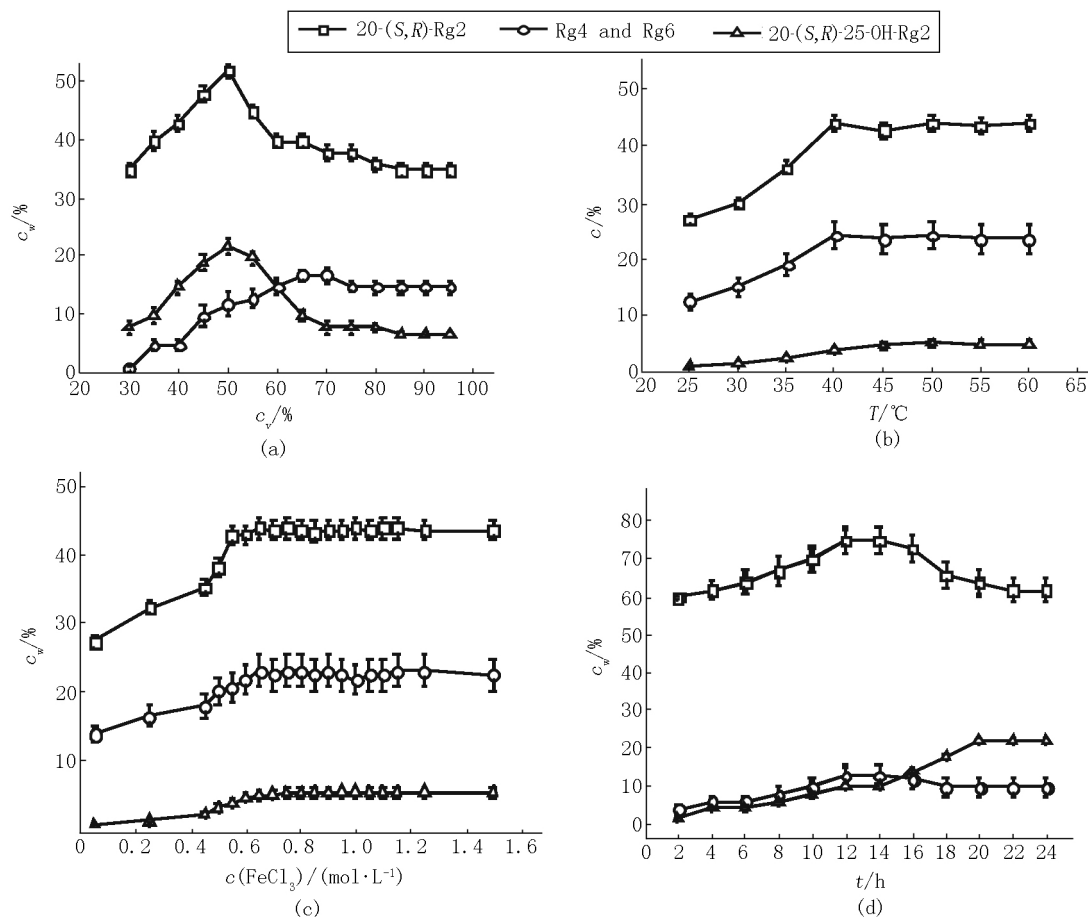
20(*S,R*)-Rg2 产率提高,在 50% 时达到最大值.当反应温度为 30 ℃ 时,Re 有较多剩余,在 40 ℃ 时底物完全水解,Rg2 产率最高,随着温度继续升高,产率略有下降.同时 20(*S,R*)-Rg2 产率随 FeCl_3 浓度升高而增加,当 FeCl_3 浓度大于 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产

率几乎不变.当反应进行到 12 h 时,底物 Re 已彻底被催化转化,20(*S,R*)-Rg2 的量最多,达到 75%.之后随着反应时间延长,20(*S,R*)-Rg2 含量逐渐降低,Rg4 及 Rg6 含量变化不大,而 20(*S,R*)-25-OH-Rg2 含量明显升高.



1. 甲醇; 2. 正丙醇; 3. 正丁醇; 4. 正己醇; 5. 正庚醇; 6. 异丙醇; 7. 异戊醇; 8. 环己醇; 9. 乙二醇; 10. 丙三醇; 11. 异丁醇; 12. 环戊醇; 13. 苯甲醇; 14. 乙醇; 15. 1,2-丙二醇; 16. 1,3-丙二醇; 17. *N,N*-二甲基乙酰胺; 18. 聚乙二醇-400; 19. 二甲基亚砜; 20. 1-乙基-3-甲基咪唑基氯化物; 21. 1-丁基-3-甲基咪唑基氯化物; 22. 无水乙醇; 23. 水.

图3 不同溶剂体系下 Re 催化转化反应产物的质量百分含量与水体系、乙醇体系下 Re 催化转化成产物的质量百分含量



A. 醇浓度 B. 反应温度 C. 铁离子反应浓度 D. 反应时间.

图4 不同条件下产物的浓度变化图

2.4 20(S,R)-Rg2 的催化转化制备

以 Re 为底物, FeCl_3 为催化剂进行反应, 采用 50% 乙醇作为溶剂体系, 称取 50 g Re 和 568 g FeCl_3 溶解于 5 000 mL 体积分数为 50% 的乙醇中, 在 40 °C 下反应 12 h 后, 将反应液用去离子水稀释 12 倍, 并快速经 AB-8 大孔吸附树脂进行脱铁脱糖处理, 并将溶液进行旋转蒸发至粉末状. 最终得到催化反应产物粗品质量为 32.4 g, 得率为 64.8%. 制备得

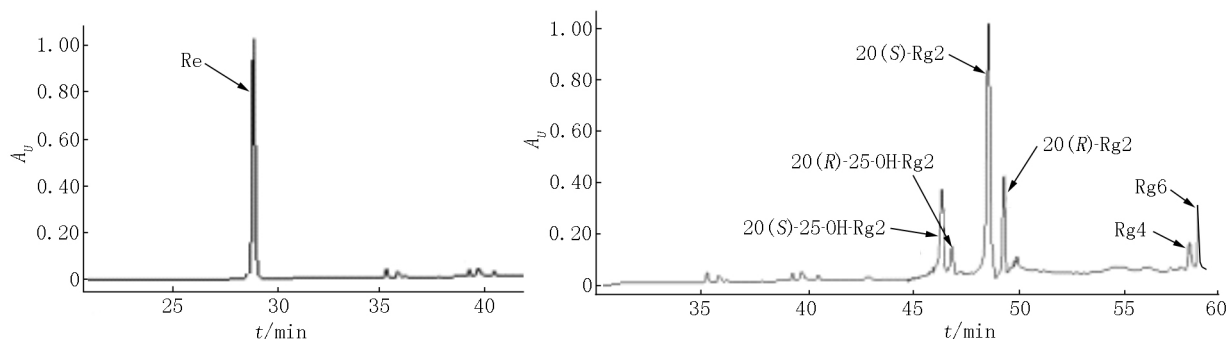


图5 底物及反应产物的 HPLC 图谱

3 结论

在有机溶媒体系中, FeCl_3 可催化 Re 转化为 20(S,R)-Rg2、20(S,R)-25-OH-Rg2、Rg4 及 Rg6, 在 50% 乙醇中, 于 40 °C $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 中反应 12 h 后 20(S,R)-Rg2 的产率最高, 20(S,R)-Rg2、Rg4 和 Rg6、20(S,R)-25-OH-Rg2 含量之比为 74:12:14.

本文利用金属离子作为催化剂催化转化人参皂苷, 与传统强酸强碱法相比, 更具有定向性和目的性、金属离子易于回收, 对环境友好, 产物易于分离纯化. 与生物转化法相比, 产率更高, 无需培养微生物, 操作简单, 对未来大规模产业化生产具有重要意义.

4 参考文献

- [1] Colzani, Altomare, Caliendo A, et al. The secrets of oriental panacea: panax ginseng [J]. Journal of Proteomics, 2015, 130: 150-159.
- [2] Christensen L P. Ginsenosides chemistry, biosynthesis, analysis, and potential health effects [J]. Advances in Food & Nutrition Research 2008, 55(55): 1-99.
- [3] 刘春莹, 宋建国, 李鹏飞, 等. 3 种人参皂苷的组成 [J]. 大连工业大学学报, 2011: 30279-30282.
- [4] Lee L S, Wise S D, Chan C, et al. Possible differential induction of phase 2 enzyme and antioxidant pathways by American ginseng, *Panax quinquefolius* [J]. Journal of

到的粗品经 HPLC-ELSD 测定, 结果如图 4 所示. 发现粗品中含有 6 种催化反应产物, 分别为 20(S,R)-Rg2、化合物 4 和化合物 5、20(S,R)-25-OH-Rg2. 在无水乙醇体系中 Fe^{3+} 催化人参皂苷 Re 的主要产物是 20(S,R)-Rg2, 含量为 74.3%, Rg4 和 Rg6 的含量为 12.2%, 20(S,R)-25-OH-Rg2 的含量为 14.5%. 20(S,R)-Rg2、Rg4 和 Rg6、20(S,R)-25-OH-Rg2 的比例关系为 74:12:14.

Clinical Pharmacology 2008, 48(5): 599-609.

- [5] Jin Yinping, Li Wei, Yan Shi, et al. Characterization of three olean-type saponins from *Panax ginseng* [J]. Chemistry of Natural Compounds, 2015, 51(6): 1193-1195.
- [6] 薛莉丽, 周海彤, 李龙华, 等. 酶转化人参皂苷中间产品 Rg3 皂苷的分析 [J]. 大连轻工业学院学报, 2007, 26(1): 1-4.
- [7] Wang Y, Choi H K, Brinckmann J A, et al. Chemical analysis of *Panax quinquefolius* (North American ginseng): a review [J]. Journal of Chromatography A 2015, 1426: 1-15.
- [8] 崔新明, 李艳茹, 吕文伟, 等. 人参皂苷 Rg2 对急性心源性休克犬心肌的保护作用 [J]. 吉林大学学报: 医学版, 2003, 29(4): 392-394.
- [9] 金凤鸾. 天然产物生物转化 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 78-79.
- [10] Sunwoo H H, Gujral N, Huebl A C, et al. Application of high hydrostatic pressure and enzymatic hydrolysis for the extraction of ginsenosides from Fresh Ginseng root (*Panax ginseng* C. A. 42 Myer) [J]. Food and Bioprocess Technology 2014, 7(5): 1246-1254.
- [11] 李亨, 范秀双, 王春红. 正交试验优选 Re 转化为 Rg2 发酵工艺 [J]. 特产研究, 2010(6): 17-19.
- [12] 成乐琴, 金瑜真, 梁德春. 微生物酶催化制备人参皂苷化合物 2 20(S)-Rh1 和 20(S)-PPT [J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(1): 67-73.
- [13] 吴秀丽, 刘成, 陈靖. 黑曲霉 *Aspergillus niger* 对 Re 的微生物转化 [J]. 中国当代医药, 2011, 18(33): 7-9.
- [14] Xin Xiujuan, Liu Jianwen, Li Xiqiang, et al. Extraction of 20(S)-ginsenoside Rg2 from cultured *Panax notoginseng*

- cells in vitro stimulates human umbilical cord vein endothelial cell proliferation [J]. American Journal of Therapeutics 2006 ,13(3) : 205-209.
- [15] Wan Huida ,Li D. Highly efficient biotransformation of ginsenoside Rb1 and Rg3 using β -galactosidase from *Aspergillus* sp [J]. Rsc Advances 2015 5(96) : 78874-78879.
- [16] Zhao Haibo ,Johnathan E Holladay ,Heather Brown ,et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. Science ,2007 ,1597: 316-319.

The Catalytic Transformation of Ginsenoside Re by Metal Ions

DING Shan¹ ,LIU Chunying² ,XU Longquan¹ ,SONG Jianguo¹ ,YU Hongshan^{1*}

(1. College of Biology Engineering ,Dalian Polytechnic University ,Dalian Liaoning 116034 ,China;

2. College of Life Science and Technology ,Dalian University ,Dalian Liaoning 116622 ,China)

Abstract: In this paper ,metal ion catalytic conversion of ginsenoside Re1 to generate Rg2 as the target ,investigation of metal ions in the organic water changes as catalytic reaction solvent and the ethanol water system under the catalysis of Fe^{3+} reaction product changes with ethanol concentration ,reaction temperature ,iron ion concentration and reaction time were also discussed. The results show that the ethanol water solvent catalytic reaction products 20(S , R) -Rg2 the most ,the catalytic reaction conditions optimization results were: ethanol concentration 50% , Fe^{3+} concentration was $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,the reaction at a temperature below 40°C ,12 h ,the product rate was 64.8% ,and the content of 20(S , R) -Rg2 was 74.3% . The paper provided a new method for the catalytic conversion of ginsenosides to rare saponins.

Key words: ginsenoside; catalytic conversion; condition optimization; HPLC-ELSD

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第 67 页)

The Exposure Control Methods of Polytomous CD-CAT

GAO Chunlei ,LUO Zhaosheng ,DING Shuliang

(Elementary Education College ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: Many CD-CAT selection strategies focused on improving the classification correct rate ,and ignoring the exposure rate. Most of them has high exposure rate ,poor uniformity of item bank ,and items drift. It spends more manpower and financial resources on constructing item bank. So reasonable and effective exposure control methods are needed to improve item bank utilization for CD-CAT. In order to improve item bank utilization ,five exposure control methods are presented ,they are binary searching algorithm and stratification with ascending Cognitive Diagnosis Index(BSCDI_A) ,binary searching algorithm and stratification with descending Cognitive Diagnosis Index (BSCDI_D) ,binary searching algorithm and stratification with ascending CTT item discrimination(BSCTTID_A) , binary searching algorithm and stratification with descending CTT item discrimination(BSCTTID_D) ,combing RP with PWCDI(RP_PWCDI) . Two simulation experiments were made to observe the five exposure control methods under dichotomous and polytomous models respectively. The results showed that under dichotomous model ,the maximum exposure rate of the five methods was under 20% ,the testing overlap rate was under 7% ,BSCDI_A、BSCDI_D、BSCTTID_A、BSCTTID_D had the similar PCCR and item bank utilization. Under polytomous model ,the PCCR of BSCDI_A、BSCDI_D、BSCTTID_A、BSCTTID_D was a little increased ,and almost the same with RP_PWKL and RP_PWCDI. BSCDI_D and BSCTTID_D were a little poorer than BSCDI_A and BSCTTID_A on item bank utilization.

Key words: P-DINA model; CD-CAT; dichotomous; polytomous; exposure control methods

(责任编辑: 冉小晓)