

# 基于UHPLC-HRMS/MS的鲜人参不同部位中皂苷类成分差异分析

崔议方<sup>1,2</sup>, 王红<sup>1,2</sup>, 张稳稳<sup>1</sup>, 汪冰<sup>3</sup>, 林永强<sup>3</sup>, 代龙<sup>1</sup>, 李宁<sup>4\*</sup>, 张加余<sup>1\*</sup> (1.滨州医学院药学院, 山东 烟台 264003; 2.山东中医药大学药学院, 济南 250300; 3.烟台市食品药品检验检测中心, 山东 烟台 264003; 4.康美华大基因技术有限公司, 广东 深圳 518000)

**摘要:** 目的 采用UHPLC-HRMS/MS对鲜人参中的三萜皂苷类成分进行分析鉴定, 并阐明鲜人参不同部位(主根、侧根、须根和芦头)所含的三萜皂苷类成分的差异性。方法 以水饱和正丁醇为提取溶剂, 以水-乙腈为流动相进行梯度洗脱, 在ESI负离子模式下建立新鲜人参药材中皂苷类成分的UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS分析表征方法, 并采集各样品的高分辨质谱数据。结合色谱保留行为、精确分子量、多级质谱裂解规律及对照品比对等, 鉴定各样品中的人参皂苷类成分; 依据已鉴定的人参皂苷色谱峰的相对丰度, 筛选差异色谱峰, 阐明鲜人参各部位差异。结果 从鲜人参不同部位中共检测到68种差异皂苷类成分, 其中主根有44种, 侧根有47种, 须根有52种, 芦头有37种。结论 鲜人参不同部位中皂苷类成分差异较大; 人参侧根、芦头等非主要药用部位中含有多个人参皂苷, 且存在其他部位未检测到的成分, 可作为药物研发的重要原料及多个人参皂苷的提取原料。

**关键词:** 鲜人参; 不同部位; 人参皂苷; UHPLC-HRMS/MS

中图分类号: R281.4 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2023)10-1367-10

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.20220948

引用本文: 崔议方, 王红, 张稳稳, 等. 基于UHPLC-HRMS/MS的鲜人参不同部位中皂苷类成分差异分析[J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(10): 1367-1376.

## Comparative Analysis of Components of Ginsenosides in Different Parts of Fresh Ginseng Radix Et Rhizoma Based on UHPLC-HRMS/MS

CUI Yifang<sup>1,2</sup>, WANG Hong<sup>1,2</sup>, ZHANG Wenwen<sup>1</sup>, WANG Bing<sup>3</sup>, LIN Yongqiang<sup>3</sup>, DAI Long<sup>1</sup>, LI Ning<sup>4\*</sup>, ZHANG Jiayu<sup>1\*</sup> (1.College of Pharmacy, Binzhou Medical University, Yantai 264003, China; 2.College of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250300, China; 3.Yantai Testing Center for Food and Drug, Yantai 264003, China; 4.Kang Mei Hua Da Gene Tech Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To isolate and identify the triterpenoid ginsenosides in fresh Ginseng Radix et Rhizoma by UHPLC-HRMS/MS, and to compare the differences of ginsenoside in different parts of Ginseng Radix et Rhizoma(main root, lateral root, fibrous root, and reed head). **METHODS** Water-saturated *n*-butanol was used as extraction solvent. Water-acetonitrile was used as the mobile phase for gradient elution. UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS method for the analysis and characterization of ginsenosides in Ginseng Radix et Rhizoma was established in ESI negative ion mode, and the high resolution mass spectrometry data of each sample were collected. Combined with chromatographic retention behavior, accurate molecular weight, fragmentation law of multistage mass spectrometry and comparison of reference substances, ginsenosides in each sample were identified, and the differential peaks were screened to clarify the differences of different parts in Ginseng Radix et Rhizoma according to the relative content changes of identified ginsenosides in chromatography. **RESULTS** A total of 68 ginsenosides were detected from different parts of fresh Ginseng Radix et Rhizoma, including 44 in main root, 47 in lateral root, 52 in fibrous root and 37 in reed head. **CONCLUSION** There are great differences in ginsenosides in different parts of fresh Ginseng Radix et Rhizoma. Non-main medicinal parts such as ginseng lateral roots and reed heads, containing a large amount of ginsenosides and ingredients that are not detected in other parts, can be used as an important raw material for drug research and development and as a raw material for the extraction of various ginsenosides.

**KEYWORDS:** fresh Ginseng Radix et Rhizoma; different parts; ginsenosides; UHPLC-HRMS/MS

人参具有大补元气、复脉固脱、补脾益肺、生津养血、安神益智等功效<sup>[1-3]</sup>。《神农本草经》将人参列为上品, 称其“主补五脏, 安精神, 定魂魄,

止惊悸, 除邪气, 明目, 开心益智, 久服, 轻身延年”。人参皂苷为人参中的主要活性成分, 可以用于防治心脑血管疾病、抗疲劳、抗氧化应激、

**基金项目:** 山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202103110); 山东省青创人才引育计划——中药复杂体系作用模式解析创新研究团队(10073004); 山东省自然科学基金面上项目(ZR2020MH371); 山东省重大科技创新工程(2021CXGC010511)

**作者简介:** 崔议方, 女, 硕士生 E-mail: 15194181692@163.com \*通信作者: 张加余, 男, 博士, 教授 E-mail: zhangjiayu0615@163.com 李宁, 男, 博士, 高级工程师 E-mail: mailtolining@gmail.com

抗肿瘤和增强免疫力等<sup>[4-6]</sup>。由于储存条件限制,目前大多使用干人参入药或食用。古人提倡“中药鲜用”以及“生者尤良”的观点。因此,中药鲜用是中医治病的特色之一,鲜药在药性、制备药汁以及现代药理研究方面具有较大的优势<sup>[7-8]</sup>。笔者所在课题组前期研究也发现,鲜人参经干燥后多种皂苷成分会发生流失或转化<sup>[9]</sup>。然而,目前对鲜人参的关注相对较少,且未见对鲜人参的主根、侧根、须根和芦头中的成分差异的研究。本实验采用UHPLC-HRMS/MS对鲜人参主根、侧根、须根和芦头等部位中的皂苷类成分进行分析鉴定,全面分析其中的皂苷类成分差异,以期为鲜人参的高效开发与利用提供依据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Thermo Fisher DIONEX Ultimate 3 000 高效液相色谱仪与 Q-Exactive 组合型四极杆 Orbitrap 质谱仪(美国 Thermo Fisher 公司),数据采集与处理采用 X Calibur 2.2 工作站;HH-6 数显恒温水浴锅(常州德科仪器制造有限公司);电子分析天平(十万分之一,瑞士 Mettler-Toledo 公司);BILON22-500C 型超声波清洗仪(上海比朗仪器制造有限公司)。

### 1.2 药材与试剂

实验所用鲜人参购自康美新开河(吉林)药业有限公司,产自吉林集安,种植年限为 4 年,于 2020 年 10 月 23 日从土地新鲜挖出,经滨州医学院药学院代龙教授鉴定为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的根和根茎。人参皂苷 Rg<sub>1</sub>(批号:110703-201529)、人参皂苷 Rb<sub>2</sub>(批号:111715-201203)、人参皂苷 Ro(批号:111903-201303)、人参皂苷 Rf(批号:111719-201505)、人参皂苷 Rd(批号:111818-201302)、人参皂苷 Rb<sub>1</sub>(批号:110704-201424)、人参皂苷 Re(批号:110754-200320)均购于中国食品药品检定研究院;人参皂苷 Rb<sub>3</sub>(批号:P31D11F136320)、人参皂苷 Rc(批号:P23O11L122926)、人参皂苷 Rg<sub>2</sub>(批号:P14O11L127486)、人参皂苷 Rg<sub>3</sub>(批号:Z14J10X90607)、人参皂苷 Rh<sub>1</sub>(批号:M16J11S118466)购于上海源叶生物科技有限公司;人参皂苷 Rh<sub>2</sub>(成都曼思特科技有限公司,批号:MUST-18032120);以上对照品纯度均 $\geq 98\%$ 。色谱级乙腈、甲醇(Fisher Scientific 公司);实验用水为实验室自制(制水系统为 Milli-Q Advantage

A10);其余试剂均为分析纯。

## 2 方法

### 2.1 供试品溶液制备方法

按照“包数为 5~99 件的药材或饮品,随机抽取 5 件”的取样原则抽取鲜人参,分拣主根、侧根、须根和芦头,切片混匀后捣碎,精密称取(误差均严格控制在 1%以内),各部位平行取 3 批,置于 250 mL 锥形瓶中,精密加入 50 mL 水饱和正丁醇放置过夜后,超声提取 60 min,滤过,70 °C 水浴蒸至近干,加甲醇 2 mL 使溶解,0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过,取续滤液,即得<sup>[10]</sup>。

### 2.2 混合对照品溶液制备方法

精密称取“1.2”项下 13 种人参皂苷对照品各 1 mg 于 10 mL 量瓶中,加甲醇至刻度线,过 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜,取续滤液,即得。

### 2.3 色谱条件

ACQUITY UHPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.7  $\mu\text{m}$ ),流动相 A 为去离子水,流动相 B 为乙腈;梯度洗脱(0~3 min, 5% $\rightarrow$ 10%B; 3~6 min, 10% $\rightarrow$ 21%B; 6~18 min, 21% $\rightarrow$ 26%B; 18~40 min, 26% $\rightarrow$ 51%B; 40~58 min, 51% $\rightarrow$ 55%B; 58~60 min, 55% $\rightarrow$ 5%B; 60~65 min, 5%B);流速 0.3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>;柱温 30 °C;样品进样量为 3  $\mu\text{L}$ ,对照品进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。

### 2.4 质谱条件

电喷雾离子源(ESI)负离子检测模式;毛细管温度 320 °C;喷雾电压 3.0 kV;鞘气 30 arb;辅助气 10 arb;质量扫描范围为  $m/z$  100.0~1 500.0。

### 2.5 高分辨质谱数据的处理

利用 X Calibur 2.2 工作站进行数据处理,相关参数设定为 C[0-70], H[0-120], O[0-40], N[0], 环不饱和和双键数(RDB equivalent value)[0-15],质量精度误差在  $5\times 10^{-6}$  以内。

## 3 结果

### 3.1 鲜人参不同部位差异色谱峰的筛选

对各鲜人参样品进行测定( $n=3$ ),自动积分不同部位色谱图中色谱峰,利用 X Calibur 数据处理平台进行色谱峰面积归一化处理,根据鲜人参中各人参皂苷的响应值建立  $t_R$ -A( $t_R$ :保留时间;A:峰面积)数据集。每个峰面积测定结果取 3 次平均值,以主根为参照,计算峰面积差异率  $\omega(\%)$ <sup>[10]</sup>。

$$\omega = |A_X - A_Y| / A_X \times 100\%$$

$A_X$  为  $t_R$  下主根峰面积数值;  $A_Y$  为  $t_R$  下侧根、须根、芦头峰面积数值。

### 3.2 人参皂苷类成分的结构鉴定

筛选  $\omega \geq 10\%$  的色谱峰作为差异色谱峰<sup>[10]</sup>, 共筛选出 68 个差异峰。结果显示, 鲜人参不同部位中人参皂苷类成分差异大, 且各部位中以侧根及须根中所含成分较为丰富。结合色谱保留行为、分子量、结构式、碎片裂解规律、特征碎片离子及对照品信息, 并参考相关文献, 最终从鲜人参不同部位中共鉴定出 68 种人参皂苷, 其中主根 44

种, 侧根 47 种, 须根 52 种, 芦头 37 种, 见表 1。

负离子模式下, 人参皂苷大多产生 [M-H]<sup>-</sup> 的准分子离子峰。其质谱裂解途径一般表现为脱掉一系列糖残基, 例如脱掉一分子葡萄糖残基 (Glc, 162 Da)、一分子木糖残基 (Xyl, 132 Da)、一分子果糖残基 (Fru, 162 Da) 等。由于人参皂苷苷元及所连糖基不同, 所产生的一系列特征碎片离子也有所不同。

表 1 人参皂苷在不同部位的成分差异 (n=3)

Tab. 1 Composition differences of ginsenosides in different parts (n=3)

峰	保留时间/min	分子式	理论相对分子量	测定相对分子量	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	碎片离子	结构鉴定	所属类型	主根	侧根	须根	芦头
1	7.20	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>15</sub>	841.495 5	841.496 0	1.94	475, 161	越南人参皂苷 R <sub>1</sub> 同分异构体	PPT		+++	+++	+++
2	7.62	C <sub>42</sub> H <sub>70</sub> O <sub>13</sub>	781.474 4	781.474 7	1.87	161, 475, 131	人参皂苷 R <sub>g<sub>s</sub></sub>	PPT	√	+		
3	8.07	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	799.484 9	799.485 4	1.90	475, 161, 131	人参皂苷 A <sub>2</sub> /Ia	PPT	√	--		
4	8.09	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>15</sub>	841.495 5	841.495 7	1.58	475, 391, 637	越南人参皂苷 R <sub>1</sub> 同分异构体	PPT	√	+++	++	+++
5	8.49	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	799.484 9	799.484 1	0.37	475, 161, 131	人参皂苷 A <sub>2</sub> /Ia	PPT	√	--		
6	9.14	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	961.537 8	961.538 6	1.99	161, 475	越南人参皂苷 R <sub>4</sub>	PPT			+++	
7	9.31	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 107.595 7	1 107.596 4	1.69	475, 391, 637	人参皂苷 R <sub>b1</sub> 同分异构体	PPT			+++	
8	9.98	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	931.527 2	931.527 9	1.93	475, 161, 191, 149	人参皂苷 R <sub>e<sub>4</sub></sub>	PPT	√	-	+++	--
9	10.07	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 077.585 1	1 077.585 7	1.57	161, 475, 391	人参皂苷 R <sub>c</sub> 同分异构体	PPT			+++	
10	10.27	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	961.537 8	961.537 8	1.17	475, 961, 637	三七皂苷 N/M	PPT	√	--	+++	--
11	10.38	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	961.537 8	961.538 3	1.68	475, 961, 637, 161	三七皂苷 N/M	PPT	√	--		---
12	10.49	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>20</sub>	977.532 7	977.533 3	1.80	161, 475, 637	人参皂苷 I	PPT	√	--	+++	--
13	10.53	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	799.484 9	799.485 1	1.52	491, 391, 161	拟人参皂苷 F <sub>11</sub>	OCO	√		+	--
14	10.65	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 077.585 1	1 077.586 4	2.26	191, 475, 161, 637	人参皂苷 R <sub>c</sub> 的同分异构体	PPT		+++	+++	
15	10.75	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	931.527 2	931.527 6	1.61	569, 613, 475	人参皂苷 R <sub>1</sub>	PPT	√	+++	+++	++
16	11.06	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	961.537 8	961.538 6	2.06	161, 131, 475	越南人参皂苷 R <sub>5</sub>	PPT	√		+	
17	11.23	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>18</sub>	931.527 2	931.528 3	2.39	637, 475, 391	三七皂苷 R <sub>1</sub>	PPT			+++	
18	11.60	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 107.595 7	1 107.597 2	2.35	475, 637, 391	人参皂苷 R <sub>b1</sub> 同分异构体	PPT			+++	
19	11.83	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	799.484 9	799.485 1	1.52	475, 161	人参皂苷 R <sub>g<sub>1</sub></sub> 同分异构体	PPT	√	-	+++	--
20	11.91	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	945.542 8	945.542 7	0.97	475, 622, 391	人参皂苷 R/B <sub>2</sub>	PPT	√	--		--
21*	12.13	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	799.484 9	799.485 5	2.05	475, 161	人参皂苷 R <sub>g<sub>1</sub></sub>	PPT	√	---	--	--
22*	12.18	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	945.542 8	945.543 1	1.43	475, 161, 619	人参皂苷 R <sub>e</sub>	PPT	√	--	-	---
23	12.35	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	945.542 8	945.543 3	1.62	161, 475, 131	人参皂苷 R/B <sub>2</sub>	PPT	√	-		+
24	12.42	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>15</sub>	841.495 5	841.496 2	2.08	475, 131, 161	越南人参皂苷 R <sub>1</sub> 同分异构体	PPT	√	+++		---
25	13.06	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 107.595 7	1 107.597 5	2.68	475, 391, 637, 945	人参皂苷 R <sub>b1</sub> 同分异构体	PPT			+++	
26	14.72	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>14</sub>	825.500 6	825.501 3	2.25	475, 161, 131, 391	人参皂苷 R <sub>s3</sub> 同分异构体	PPT		+++		+++
27	15.56	C <sub>62</sub> H <sub>102</sub> O <sub>30</sub>	1 325.638 3	1 325.638 9	1.28	161, 621, 459	丙二酰三七皂苷 Fa 同分异构体	PPD			+++	
28*	16.28	C <sub>48</sub> H <sub>76</sub> O <sub>19</sub>	955.490 8	955.490 9	1.26	955, 793, 523, 731, 613	人参皂苷 R <sub>o</sub>	OLE	√	--	+	+
29	17.90	C <sub>62</sub> H <sub>102</sub> O <sub>30</sub>	1 325.638 3	1 325.638 3	0.82	459, 945, 621, 783	丙二酰三七皂苷 Fa 同分异构体	PPD	√	+++	++	+
30	18.69	C <sub>47</sub> H <sub>74</sub> O <sub>18</sub>	925.480 2	925.481 3	2.29	925, 763, 455, 775, 630	拟人参皂苷 RT <sub>1</sub>	OLE		+++		
31	19.86	C <sub>42</sub> H <sub>66</sub> O <sub>14</sub>	793.438 0	793.438 7	2.32	455, 587, 569, 613, 631	竹节皂苷 IVa	OLE				+++
32	21.19	C <sub>57</sub> H <sub>94</sub> O <sub>26</sub>	1 193.596 1	1 193.596 7	1.44	945, 783, 621, 459	人参皂苷 mR <sub>b1</sub>	PPD	√	+++	+	++
33	21.43	C <sub>56</sub> H <sub>94</sub> O <sub>24</sub>	1 149.606 2	1 149.606 7	1.36	221, 783, 621, 459	西洋参皂苷 R <sub>1</sub> 同分异构体	PPD	√	--	--	---
34*	21.85	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	799.484 9	799.485 1	1.60	475, 161, 391	人参皂苷 R <sub>f</sub>	PPT	√	+++	+++	---
35	22.26	C <sub>62</sub> H <sub>102</sub> O <sub>30</sub>	1 325.638 3	1 325.638 7	1.10	621, 459, 945, 783	丙二酰三七皂苷 Fa	PPD	√	+++	--	---
36	22.39	C <sub>56</sub> H <sub>94</sub> O <sub>24</sub>	1 149.606 2	1 149.606 6	1.25	221, 783, 459	西洋参皂苷 R <sub>1</sub> 同分异构体	PPD	√	--	++	--
37	23.54	C <sub>62</sub> H <sub>102</sub> O <sub>30</sub>	1 325.638 3	1 325.637 8	0.45	783, 945, 459	丙二酰三七皂苷 Fa 同分异构体	PPD		+++	+++	
38	23.65	C <sub>56</sub> H <sub>94</sub> O <sub>24</sub>	1 149.606 2	1 149.606 5	1.15	221, 621, 459	西洋参皂苷 R <sub>1</sub> 同分异构体	PPD		+++	+++	+++
39	24.20	C <sub>57</sub> H <sub>94</sub> O <sub>26</sub>	1 193.596 1	1 163.585 7	1.11	783, 621, 915, 459	人参皂苷 mR <sub>c</sub>	PPD	√	+++	+++	+++

续表 1

峰	保留时间/min	分子式	理论相对分子量	测定相对分子量	误差 ( $\times 10^{-6}$ )	碎片离子	结构鉴定	所属类型	主根	侧根	须根	芦头
40	24.28	C <sub>55</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 119.595 7	1 119.596 2	1.45	161, 459, 621	人参皂苷 Rs <sub>1</sub>	PPD	√	+++	+++	
41	24.77	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	783.490 0	783.490 2	1.67	475, 161, 131	人参皂苷 Rg <sub>2</sub> 同分异构体	PPT	√			
42*	24.84	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	783.490 0	783.490 2	1.67	475, 391, 131	人参皂苷 Rg <sub>2</sub>	PPT	√		+++	
43	25.51	C <sub>55</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 119.595 7	1 119.596 7	1.89	161, 459, 621	人参皂苷 Rs <sub>2</sub>	PPD		+++	+++	
44	25.64	C <sub>58</sub> H <sub>98</sub> O <sub>26</sub>	1 209.627 4	1 209.628 4	1.79	1 077, 323, 783, 621, 915, 459	人参皂苷 Ra <sub>1</sub>	PPD	√			
45	25.83	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 107.595 7	1 107.596 6	2.00	459, 945, 621, 783	人参皂苷 B <sub>1</sub>	PPD	√			+++
46*	25.97	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1 107.595 7	1 107.596 6	1.80	161, 621, 459	人参皂苷 Rb <sub>1</sub>	PPD	√		+++	---
47	26.50	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 077.585 1	1 077.585 0	0.89	459, 621, 944	人参皂苷 C/C <sub>2</sub>	PPD	√		--	+++
48	26.75	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 077.585 1	1 077.585 2	1.12	459, 621, 783	人参皂苷 C/C <sub>2</sub>	PPD	√		+	--
49	26.77	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>24</sub>	1 123.590 6	1 123.590 9	1.30	621, 459, 783, 1 077	人参皂苷 V 同分异构体	PPD	√	---	--	--
50*	26.87	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 077.585 1	1 077.585 1	1.00	131, 161, 621, 459	人参皂苷 Rc	PPD	√	+++	+++	---
51	27.11	C <sub>58</sub> H <sub>98</sub> O <sub>26</sub>	1 209.627 4	1 209.628 9	2.19	323, 459, 483, 621, 1 077	三七皂苷 Fc	PPD	√	++	+++	
52*	27.65	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 077.585 1	1 077.585 2	1.12	1 077, 783, 945, 621, 450	人参皂苷 Rb <sub>2</sub>	PPD	√	+	+	--
53	27.68	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>24</sub>	1 123.590 6	1 123.591 3	1.63	149, 621, 783, 459	人参皂苷 V 同分异构体	PPD	√	+	+	
54*	27.99	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1 077.585 1	1 077.585 3	1.23	1 077, 783, 945, 621, 459	人参皂苷 Rb <sub>3</sub>	PPD	√	+++	+++	+++
55	28.25	C <sub>58</sub> H <sub>98</sub> O <sub>26</sub>	1 209.627 4	1 209.628 8	2.08	1 077, 1 209, 783, 621, 323, 459	人参皂苷 Ra <sub>2</sub>	PPD	√	+++	+++	
56	28.72	C <sub>56</sub> H <sub>94</sub> O <sub>24</sub>	1 149.606 2	1 149.607 7	2.21	1 107, 161, 783, 221, 621	西洋参皂苷 R <sub>1</sub> 同分异构体	PPD	√			
57	28.91	C <sub>42</sub> H <sub>66</sub> O <sub>14</sub>	793.438 0	793.438 4	1.85	455, 221	竹节参皂苷 Iva 同分异构体	OLE		+++	+++	
58*	29.48	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	945.542 8	945.543 5	1.82	945, 783, 621, 161, 459	人参皂苷 Rd	PPD	√	++	---	
59	29.71	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	945.542 8	945.543 6	1.94	161, 131, 459	绞股蓝苷 XVII	PPD	√	+++	+++	
60	29.94	C <sub>44</sub> H <sub>74</sub> O <sub>14</sub>	825.500 6	825.501 7	2.70	459, 161	人参皂苷 Rs <sub>3</sub>	PPD		+++	+++	+++
61	32.41	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>17</sub>	915.532 3	915.533 1	2.14	621, 783, 915, 161	人参皂苷 Rd <sub>2</sub> /长春花皂苷 R <sub>16</sub> /三七皂苷 Fd/三七皂苷 Ft <sub>1</sub> /三七皂苷 Fe	PPD		+++	+++	+++
62	32.53	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>17</sub>	915.532 3	915.533 1	2.08	621, 915, 783, 459	人参皂苷 Rd <sub>2</sub> /长春花皂苷 R <sub>16</sub> /三七皂苷 Fd/三七皂苷 Ft <sub>1</sub> /三七皂苷 Fe	PPD		+++		+++
63	32.60	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>19</sub>	961.537 8	961.538 7	2.13	131, 161, 459, 621	人参皂苷 M6a/人参皂苷 III	PPD	√	--	+++	+
64	32.76	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>17</sub>	915.532 3	915.533 5	2.48	621, 915, 783, 459	人参皂苷 Rd <sub>2</sub> /长春花皂苷 R <sub>16</sub> /三七皂苷 Fd/三七皂苷 Ft <sub>1</sub> /三七皂苷 Fe	PPD			+++	
65	32.90	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>17</sub>	915.532 3	915.533 3	2.28	621, 459, 915	人参皂苷 Rd <sub>2</sub> /长春花皂苷 R <sub>16</sub> /三七皂苷 Fd/三七皂苷 Ft <sub>1</sub> /三七皂苷 Fe	PPD			+++	
66	33.06	C <sub>47</sub> H <sub>80</sub> O <sub>17</sub>	915.532 3	915.533 3	2.28	621, 161, 459	人参皂苷 Rd <sub>2</sub> /长春花皂苷 R <sub>16</sub> /三七皂苷 Fd/三七皂苷 Ft <sub>1</sub> /三七皂苷 Fe	PPD			+++	
67*	37.48	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	783.490 0	783.490 8	2.45	459, 161, 131	(20S)-人参皂苷 Rg <sub>3</sub>	PPD		+++	+++	
68	37.53	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	783.490 0	783.490 6	2.15	459, 161, 131	(20R)-人参皂苷 Rg <sub>3</sub>	PPD		+++	+++	

注: \*参照对照品鉴定; +/-与主根相比含量高/低 10%~30%; +/+/-与主根相比含量高/低 30%~60%; +++/--与主根相比含量高/低>60%; √-主根中检测到该成分; PPD-原人参二醇型; PPT-原人参三醇型; OLE-齐墩果酸型; OCO-奥克梯隆型。

Note: \*Identification with reference to standard material; +/- compared with the main root, the content was 10%~30% higher/lower; +/+/- compared with the main root, the content was 30%~60% higher/lower; +++/-- compared with the main root, the content was >60% higher/lower; √-component was detected in the main root; PPD-protopanaxadiol type; PPT-protopanaxatriol type; OLE-oleanolic acid type; OCO-ocotillol type.

人参皂苷主要有原人参二醇型 (protopanaxadiol, PPD)、原人参三醇型 (protopanaxatriol, PPT)、齐墩果酸型 (oleanolic acid, OLE) 以及奥克梯隆型 (ocotillol, OCO) 4 种常见类型<sup>[11-12]</sup>, 见图 1。其中, PPD 型与 PPT 型同属达玛烷型四环三萜人参皂苷, OLE 型则属齐墩果烷型五环三萜, OCO 型则在 C-17 位侧链连

接有 1 个含氧五元环的四环三萜型皂苷, 且通常被认为是西洋参区别于人参的标志性成分<sup>[13]</sup>。然而, 目前对于人参中是否存在拟人参皂苷 F11 (OCO 型) 一直存在争议。Li 等<sup>[14]</sup>通过深入研究, 证实人参中存在微量的拟人参皂苷 F11, 这与本研究从鲜人参中检测到拟人参皂苷 F11 (峰 13) 的结果一致。

**3.2.1 PPD 型人参皂苷的结构鉴定**(峰 27, 29, 32, 33, 35~40, 43~56, 58~68) 在负离子检测模式下, PPD 型皂苷主要发生 C3-R1、C20-R2 的断裂, 从而产生去糖基化皂苷元。以峰 58 与峰 59 为例, 二者的准分子离子峰分别为  $m/z$  945.543 5[M-H]<sup>-</sup> 和  $m/z$  945.543 6[M-H]<sup>-</sup>, 二者保留时间分别为 29.48 min 与 29.94 min, 预测它们的分子式为 C<sub>48</sub>H<sub>82</sub>O<sub>18</sub>, 误差分别为  $1.82 \times 10^{-6}$  与  $1.94 \times 10^{-6}$ 。其中, 峰 58 的准分子离子峰脱掉 1 个以及 2 个葡萄糖残基(Glc, 162 Da)后产生丰度较高的碎片离子  $m/z$  783 [M-H-Glc]<sup>-</sup> 与  $m/z$  621 [M-H-2Glc]<sup>-</sup>, 在脱去 3 个葡萄糖残基后, 产生了  $m/z$  459[M-H-3Glc]<sup>-</sup> 的母核碎片。与对照品信息比对后, 峰 58 可准确鉴定为人参皂苷 Rd, 其质谱信息及可能的裂解途径见图 2。峰 59 中也出现  $m/z$  459 的母核碎片, 同时结合碎片裂解行为与相关参考文献, 并利用 ChemDraw18.0 绘图软件进行裂解规律分析, 推测峰 59 为峰 58 的同分异构体绞股蓝苷 XVII<sup>[13]</sup>。同样的, 根据  $m/z$  459 的 PPD 母核碎片离子, 以及  $m/z$  783,  $m/z$  945,  $m/z$  621 等脱去糖残基所产生的碎片离子, 结合精确分子质量、ClogP 值以及相关参考文献对其他 PPD 成分进行了鉴定, 具体鉴定结果见表 1。

**3.2.2 PPT 型人参皂苷的结构鉴定**(峰 1~12, 14~26, 34, 41) PPT 型人参皂苷则主要在 C6 与 C20 位发生糖苷键的断裂, 脱掉一系列糖残基后会产生  $m/z$  475 的母核碎片。例如, 负离子模式下, 峰 3, 5, 21, 34 的准分子离子峰分别为  $m/z$  799.485 4[M-H]<sup>-</sup>、 $m/z$  799.484 1[M-H]<sup>-</sup>、 $m/z$  799.485 5[M-H]<sup>-</sup>、 $m/z$  799.485 1[M-H]<sup>-</sup>。根据精确分子量可预测它们的分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>, 误差分别为  $1.90 \times 10^{-6}$ ,  $0.37 \times 10^{-6}$ ,  $2.05 \times 10^{-6}$  和  $1.60 \times 10^{-6}$ 。峰 34 在负离子模式下, 其准分子离子峰脱掉二个葡萄糖残基(Glc, 162 Da)后产生碎片离子  $m/z$  475[M-H-

2Glc]<sup>-</sup>, 结合对照品的色谱保留行为, 特征碎片离子等信息, 可将其准确鉴定为人参皂苷 Rf, 其质谱信息及可能的裂解途径见图 3。同样地, 可根据对照品信息将峰 21 准确鉴定为人参皂苷 Rg<sub>1</sub>, 峰 3 和峰 5 则尝试性鉴定为其同分异构体人参皂苷 A<sub>2</sub> 或 Ia。

其他峰中同样出现  $m/z$  475 的碎片离子峰, 故而推测均为 PPT 型人参皂苷, 进一步的, 根据其类色谱峰的色谱保留行为、质谱裂解途径、ClogP 值以及相关文献报道鉴定了其他该类成分, 具体鉴定结果见表 1。

**3.2.3 OLE 型人参皂苷的结构鉴定**(峰 28, 30, 31, 57) OLE 型人参皂苷母核结构同样有异于 PPD 型与 PPT 型人参皂苷, 故而产生的母核碎片也有所不同, 该类成分通常在  $m/z$  455 处产生诊断离子。如, 峰 28 的准分子离子峰为  $m/z$  955.490 9[M-H]<sup>-</sup>, 保留时间为 16.28 min, 根据精确分子量可预测它的分子式为 C<sub>48</sub>H<sub>76</sub>O<sub>19</sub>, 误差为  $1.26 \times 10^{-6}$ 。在负离子模式下, 其准分子离子峰[M-H]<sup>-</sup> 脱掉 1 个葡萄糖残基(Glc, 162 Da)生成碎片离子  $m/z$  793 [M-H-Glc]<sup>-</sup>, 脱掉 2 个葡萄糖残基生成碎片离子  $m/z$  631 [M-H-2Glc]<sup>-</sup>, 脱掉 2 个葡萄糖残基与 1 个葡萄糖醛酸残基后产生母核碎片离子  $m/z$  455 [M-H-2Glc-GlcA]<sup>-</sup>。结合对照品的相关信息, 可将其准确鉴定为人参皂苷 Ro, 其质谱信息及可能的裂解途径见图 4。

根据各色谱峰的色谱保留行为、质谱裂解途径以及相关文献报道进一步鉴定了其他 OLE 型皂苷成分, 具体鉴定结果见表 1。

**3.2.4 OCO 皂苷的结构鉴定**(峰 13) OCO 型皂苷最常见于中药三七与西洋参中, 人参中较少报道。峰 13 的准分子离子峰为  $m/z$  799.485 1[M-H]<sup>-</sup>, 预测其分子式为 C<sub>42</sub>H<sub>72</sub>O<sub>14</sub>, 误差为  $1.52 \times 10^{-6}$ 。与其他型人参皂苷裂解方式相似, 在负离子模式下,

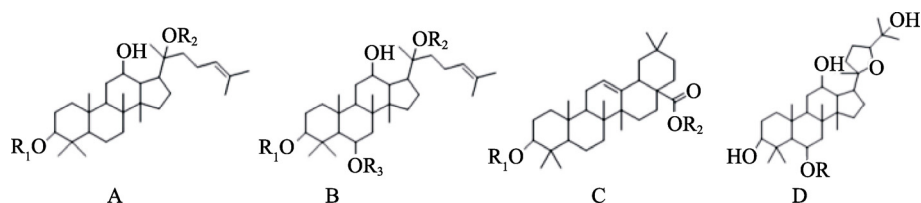


图 1 4 种人参皂苷母核结构图

A-原人参二醇型; B-原人参三醇型; C-齐墩果酸型; D-奥克梯隆型。

Fig. 1 Structure diagram of four kinds of ginsenoside nucleus

A-protopanaxadiol(PPD); B-protopanaxatriol(PPT); C-oleanolic acid(OLE); D-ocotillool(OCO).

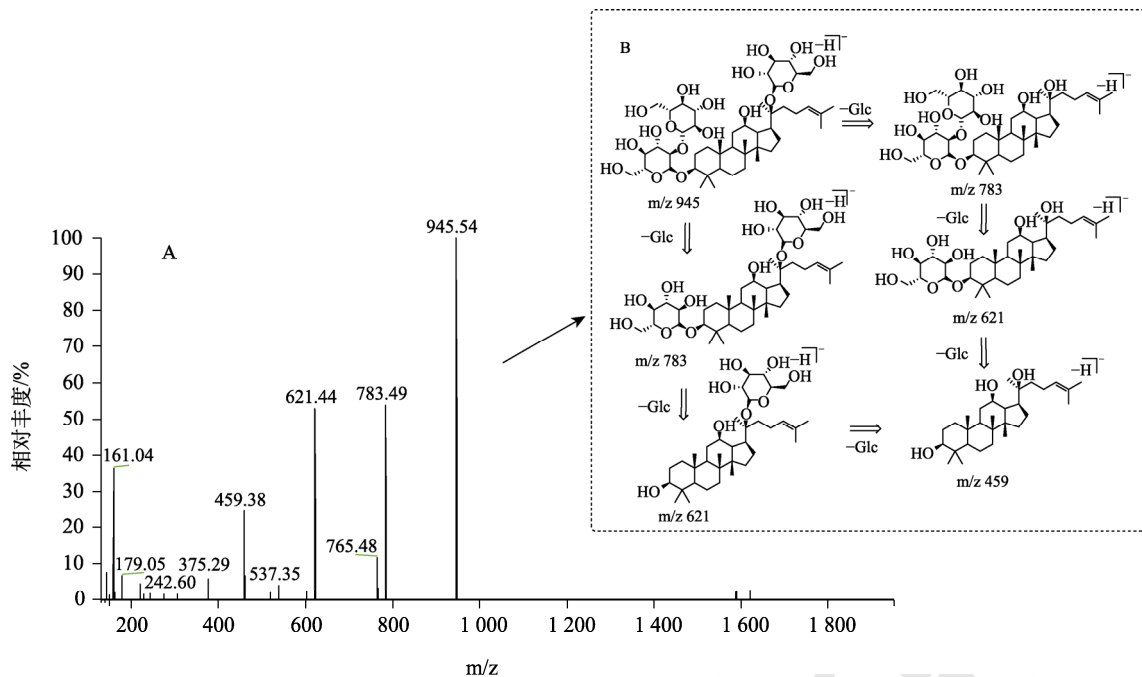


图2 人参皂苷Rd 色谱质谱信息及可能的裂解途径

A-二级质谱图; B-可能裂解途径。

Fig. 2 ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum and possible fragmentation pathway of ginsenoside Rd

A-ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum; B-possible fragmentation pathway.

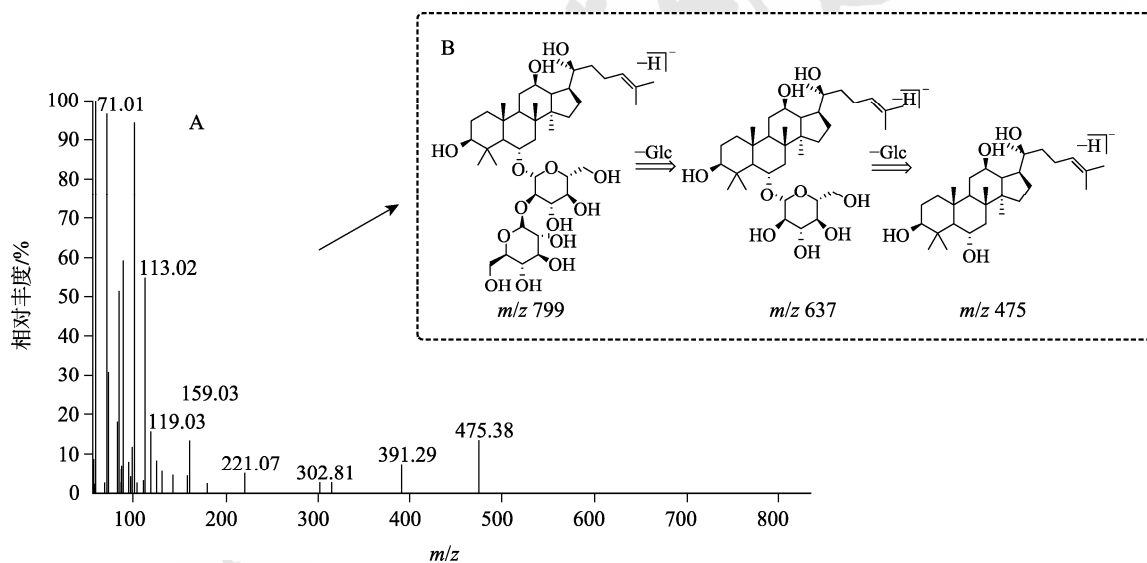


图3 人参皂苷Rf 色谱质谱信息及可能的裂解途径

A-二级质谱图; B-可能裂解途径。

Fig. 3 ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum and possible fragmentation pathway of ginsenoside Rf

A-ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum; B-possible fragmentation pathway.

其准分子离子峰脱掉 1 个葡萄糖残基与 1 个鼠李糖残基可得碎片离子  $m/z$  491[M-H-Glc-Rha]<sup>-</sup>, 该碎片离子为奥克梯隆型皂苷的特征碎片离子<sup>[15]</sup>, 结合碎片离子  $m/z$  589[M-H-Rha-2H<sub>2</sub>O-CO]<sup>-</sup>以及  $m/z$  391[M-H-Glc-Rha-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O]<sup>-</sup>, 同时根据相关文献报道<sup>[15]</sup>, 将其推断为拟人参皂苷 F11, 图 5 为其可能的裂解途径。

#### 4 讨论

鲜药是中国传统中医药不可或缺的组成部分, 其成分的种类、含量以及生物活性与干药相比往往存在较大差异<sup>[16]</sup>。同时, 现代保鲜技术的发展使得储藏不再是鲜药使用的限制条件, 使得目前鲜药的应用也逐渐得到重视<sup>[17]</sup>。

人参通常以根部入药, 而其根部又分为 4 个

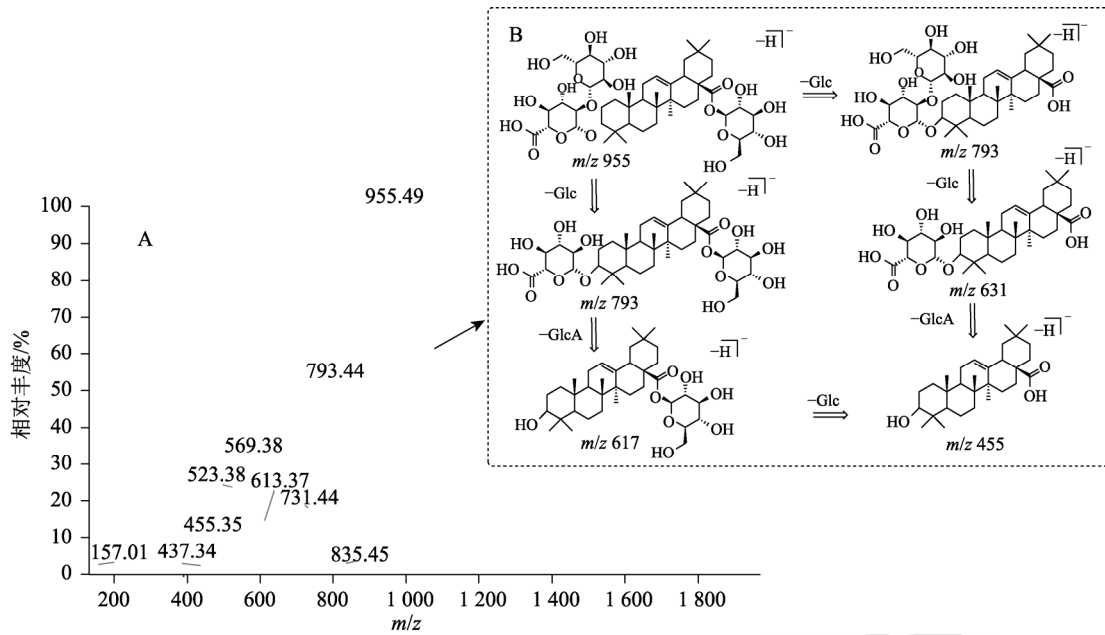


图4 人参皂苷 Ro 色谱质谱信息及可能的裂解途径  
A-二级质谱图; B-可能裂解途径。

Fig. 4 ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum and possible fragmentation pathway of ginsenoside Ro  
A-ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum; B-possible fragmentation pathway.

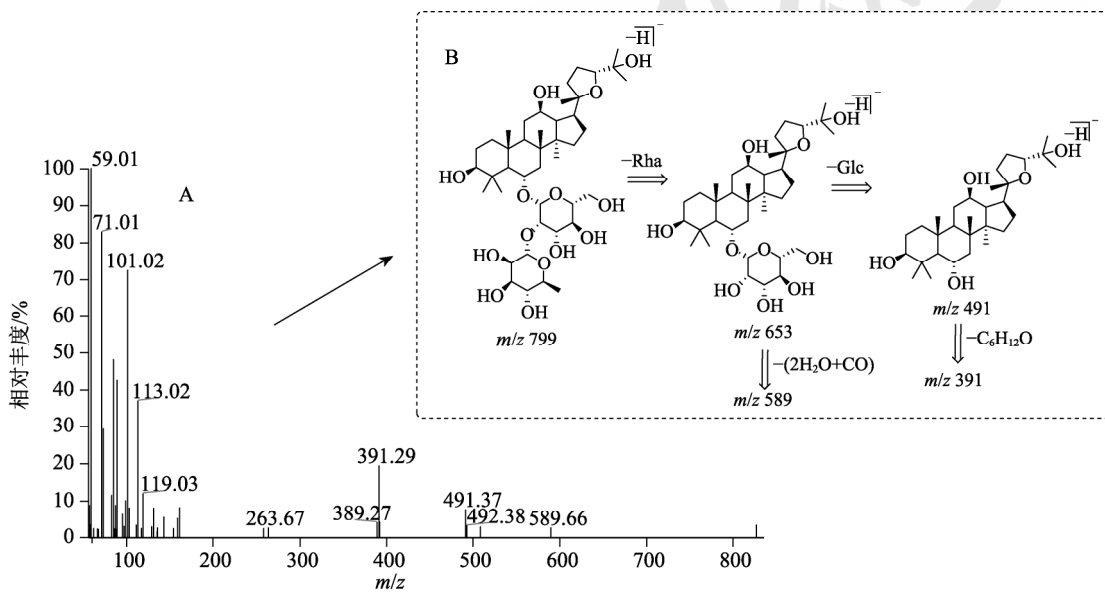


图5 拟人参皂苷 F11 色谱质谱信息及可能的裂解途径  
A-二级质谱图; B-可能裂解途径。

Fig. 5 ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum and possible fragmentation pathway of pseudo-ginsenoside F11  
A-ESI-MS<sup>2</sup> mass spectrum; B-possible fragmentation pathway.

部分(主根、侧根、须根及芦头)。已有研究表明,中药的药用部位不同,其成分与药效可能会具有一定差异<sup>[18-19]</sup>。因此本研究利用UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS/MS对鲜人参不同部位中的人参皂苷差异进行了全面分析,以其高灵敏度、高分辨率、质量范围宽、动态范围广的特点,实现了对人参皂苷的高效、快速、准确分析鉴定<sup>[20-21]</sup>。

鲜人参中的皂苷类成分以PPD型与PPT型为

主,见图6。这两类人参皂苷在鲜人参的主根、侧根、须根与芦头中均占主导地位,且已被大量研究证明具有良好的止血、抗肿瘤、止痛、抗糖尿病、诱导细胞分化、免疫调节、神经保护、抗氧化等活性<sup>[22-26]</sup>。值得一提的是,本研究发现人参中确实可能存在拟人参皂苷F11(OCO型),且该成分为主根、须根、芦头所共有,为人参中是否存在OCO型人参皂苷这一争议问题提供了答案。

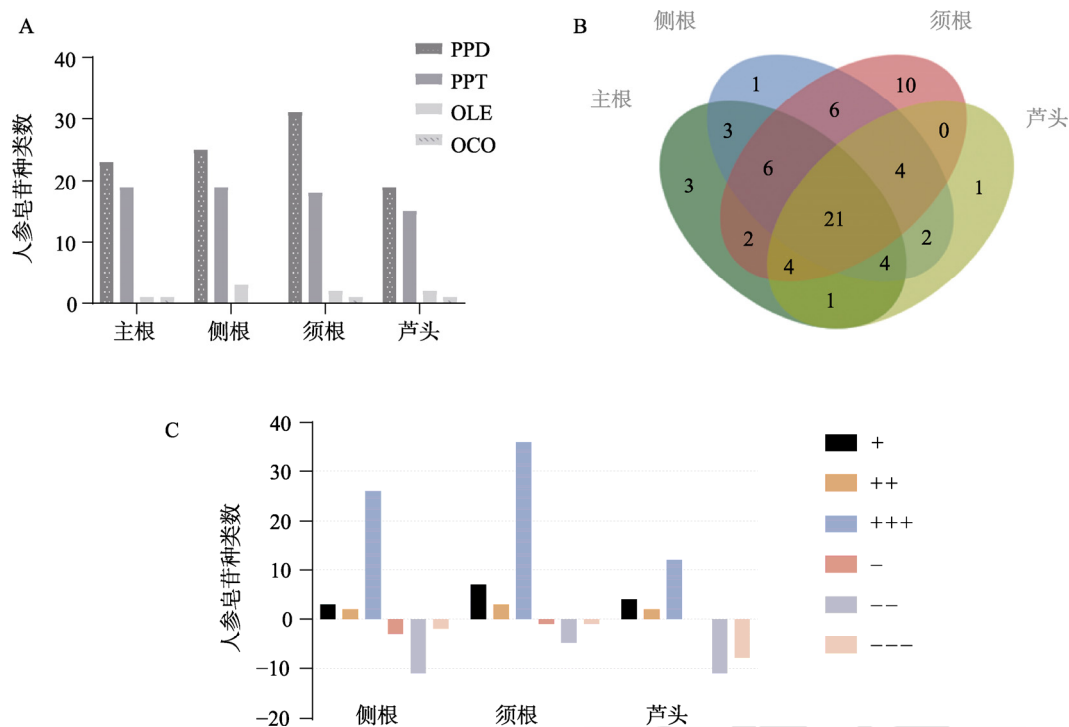


图6 鲜人参不同部位中皂苷类成分分布差异

A-不同类型人参皂苷分布; B-不同部位皂苷差异; C-不同部位人参皂苷相对含量差异(与主根相比); PPD-原人参二醇型; PPT-原人参三醇型; OLE-齐墩果酸型; OCO-奥克梯隆型; +/-与主根相比含量高/低 10%~30%; +/-与主根相比含量高/低 30%~60%; +++/--与主根相比含量高/低>60%。

Fig. 6 Distribution differences of saponins in different parts of fresh Ginseng Radix et Rhizoma

A-distribution of different types of ginsenosides; B-differences in saponins from different parts; C-differences in the relative content of ginsenosides in different parts(compared with the main root); PPD-protopanaxadiol type; PPT-protopanaxatriol type; OLE-oleanolic acid type; OCO-ocotillol type; +/-compared with the main root, the content was 10%~30% higher/lower; +/- compared with the main root, the content was 30%~60% higher/lower; +++/--compared with the main root, the content was >60% higher/lower.

此外,虽然OLE型与OCO型人参皂苷在人参中较少,但是其生物活性仍旧不可忽视<sup>[27-28]</sup>。在鲜人参的4个部位中,21种人参皂苷能够被同时检测到,主要为人参皂苷Rg<sub>1</sub>、人参皂苷Ro、人参皂苷Rf等成分。通过差异成分分析发现,鲜人参不同部位中须根含有最多的人参皂苷(52种),其次为侧根(47种)与主根(44种),芦头中所含最少(37种),且各部位均检测到其独有成分。例如,主根中的人参皂苷Ra<sub>1</sub>,侧根中的拟人参皂苷RT<sub>1</sub>,须根中的越南人参皂苷R<sub>4</sub>,芦头中的竹节参皂苷IVa等,均已被证明具有良好的生物活性<sup>[29-32]</sup>,也可作为不同部位潜在的标志性成分。

在人参不同部位的用药历史中,古代医书多记载了人参芦头的致呕作用,故而以人参配伍的药方多强调“去芦”<sup>[33]</sup>。本研究发现虽然芦头中的皂苷种类及相对含量在一定程度上不及主根、侧根和须根,但是首次在芦头中检测到对肥胖、炎症等具有一定干预作用<sup>[34-35]</sup>的竹节参皂苷IVa。此外,相关研究表明人参芦头的总多糖、核苷以

及氨基酸含量均较为丰富<sup>[36-37]</sup>。因此,芦头仍具有不可替代的作用以及资源利用价值,在入药的同时也同样可作为药物研发的重要原料及特殊人参皂苷提取的原料。目前,有厂家已开发了以红参芦头为主要原料的参芦颗粒,并被证明对II型糖尿病患者的内皮细胞具有较好的保护功能<sup>[38]</sup>。此外,传统名方参须麦冬汤与玉液汤等就以参须入药,现代则将参须与红花、丹参以及三七等组方制成心可宁胶囊用于治疗冠状动脉性心脏病<sup>[39]</sup>。本研究表明,须根中的人参皂苷非常丰富。同时,侧根中的皂苷类成分仅次于须根,提示鲜人参中除主根外,须根与侧根也具有较高的药用价值。

综上所述,鲜人参所含皂苷类成分非常丰富。本实验揭示了鲜人参不同的部位存在不同的化学成分组成,可为人参的资源化和多元化利用提供依据。

## 5 结论

鲜人参因其营养成分天然均衡,性更温和,不仅药用为上,更是养生佳品。研究发现其各部



位所含的皂苷类成分总体上是相似的,但是在人参皂苷的丰富程度以及某些人参皂苷的存在与否因部位不同而有所差异。本研究利用UHPLC-HRMS/MS对鲜人参中主根、侧根、须根以及芦头的人参皂苷成分及相对含量差异情况进行了深入分析,提供了鲜人参中多种皂苷类成分信息,并为侧根及芦头等部位的应用提供研究基础,也为鲜人参的食用、药用以及资源化利用提供了新的思路。

## REFERENCES

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2020: 8.
- [2] ZHAO L C, WANG Y F, LIU J Y. Simultaneous determination of 28 ginsenosides in *Panax ginseng* by UPLC-MS/MS[J]. Lishizhen Med Mater Med Res(时珍国医国药), 2019, 30(9): 2099-2102.
- [3] 赵岩松, 崔炳南, 杨进. 议清燥救肺汤中人参的作用[J]. 北京中医药大学学报, 2006, 29(11): 739-740.
- [4] 陈勤, 雷君, 刘迪秋, 等. 人参属三萜皂苷骨架修饰的研究进展[J]. 中药材, 2020, 43(11): 2830-2836.
- [5] CHEN J T. Advances in ginsenosides[J]. Biomolecules, 2020, 10(5): 681.
- [6] ZHU G X, ZUO J L, XU L, et al. Ginsenosides in vascular remodeling: Cellular and molecular mechanisms of their therapeutic action[J]. Pharmacol Res, 2021(169): 105647.
- [7] LI Y, GUO H, MIAO M S. Pharmacological effects and clinical application analysis on fresh use of traditional Chinese medicine[J]. China J Tradit Chin Med Pharm(中华中医药杂志), 2019, 34(12): 5691-5695.
- [8] ZHANG Y N, HUI X X, QIN G. Data mining-based analysis of medication laws and characteristics of fresh herbs in *Ben Cao Gang Mu*(本草纲目)[J/OL]. Pharmacol Clin Chin Mater Med(中药药理与临床), (2021-12-07) [2022-05-07]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1188.R.20211206.1404.012.html>.
- [9] WANG H, CUI Y F, JIANG H Z, et al. Analysis of the effects of different drying methods on ginsenosides based on UHPLC-Q-Exactive Orbitrap MS technique[J/OL]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), (2022-01-08) [2022-05-13]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2272.R.20220107.1618.005.html>.
- [10] WANG F, SHANG Z P, MA Z G, et al. Influence of different drying methods on steroidal saponins and homoisoflavonoids in *Ophiopogon japonicus*[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2016, 41(23): 4393-4399.
- [11] MENG Q, ZHONG Y M, GUO X L, et al. Rapid identification and preliminary study of fragmentation regularity of saponins components of ginseng[J]. J Chin Med Mater(中药材), 2013, 36(2): 240-245.
- [12] PIAO X M, HUO Y, KANG J P, et al. Diversity of ginsenoside profiles produced by various processing technologies[J]. Molecules, 2020, 25(19): 4390.
- [13] HUANG X, LIU Y, ZHANG Y, et al. Multicomponent assessment and ginsenoside conversions of *Panax quinquefolium* L. roots before and after steaming by HPLC-MS<sup>n</sup>[J]. J Ginseng Res, 2019, 43(1): 27-37.
- [14] LI W, GU C, ZHANG H, et al. Use of high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to distinguish *Panax ginseng* C. A. Meyer (Asian ginseng) and *Panax quinquefolius* L. (North American ginseng)[J]. Anal Chem, 2000, 72(21): 5417-5422.
- [15] XU X F, CHENG X L, LIN Q H, et al. Identification of mountain-cultivated ginseng and cultivated ginseng using UPLC/oa-TOF MSE with a multivariate statistical sample-profiling strategy[J]. J Ginseng Res, 2016, 40(4): 344-350.
- [16] TIAN S, CHEN D D, HU Z D, et al. Application status of fresh medicinals and the mechanism from a new perspective [J/OL]. Pharmacol Clin Chin Mater Med(中药药理与临床), (2022-05-13) [2022-05-13]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1188.R.20220513.1313.002.html>.
- [17] SONG R J, HAN Y, SHEN D R, et al. Discussions on the application rules and characteristics of fresh medicines in ye tianshi's clinic guideline of medical records[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2019, 36(19): 2402-2404.
- [18] LUO L L, XUE G M, QI X F, et al. Analysis of bacteriostatic effect and metabolite differences by UPLC-MS/MS from different parts of dandelion[J]. J Nucl Agricult Sci(核农学报), 2022, 36(6): 1183-1192.
- [19] ZHANG H E, HOU J F, WANG J Y, et al. A differential study on *in vitro* antioxidant activity and extract composition of different parts of *Panax ginseng*[J]. Chin J Appl Chem(应用化学), 2021, 38(11): 1531-1540.
- [20] LE T H, LEE G J, VU H K L, et al. Ginseng saponins in different parts of *Panax vietnamensis*[J]. Chem Pharm Bull (Tokyo), 2015, 63(11): 950-954.
- [21] CHEN W, BALAN P, POPOVICH D G. Ginsenosides analysis of New Zealand-grown forest *Panax ginseng* by LC-QTOF-MS/MS[J]. J Ginseng Res, 2020, 44(4): 552-562.
- [22] SHOAI B R M, AHMAD K A, WANG Y X. Protopanaxadiol alleviates neuropathic pain by spinal microglial dynorphin A expression following glucocorticoid receptor activation[J]. Br J Pharmacol, 2021, 178(15): 2976-2997.
- [23] LU Z Y, SUI D Y, YU X F, et al. 20(S)-protopanaxadiol inhibits the invasion of colorectal cancer SW620 cells[J]. Ginseng Res(人参研究), 2021, 33(6): 2-4.
- [24] ZHANG X, ZHANG Y Y, DING Y, et al. 20-(S) Panoxadiol effects PI3K/Akt/GSK3 $\beta$  signaling pathway to induce platelets aggregation to participate in hemostatic process[J]. World Sci Technol Mod Tradit Chin Med(世界科学技术-中医药现代化), 2022, 24(1): 234-242.
- [25] YUE Z J, LIU R Y, YU L, et al. Ginsenoside Rg1 induces the proliferation and differentiation of bone marrow mesenchymal stem cells into nucleus pulposus-like cells through the miR-138-5p/SIRT1 axis[J]. Chin J Mod Appl Pharm(中国现代应用药理学), 2022, 39(1): 27-35.
- [26] CHEN X J, ZHANG X J, SHUI Y M, et al. Anticancer activities of protopanaxadiol- and protopanaxatriol-type ginsenosides and their metabolites[J]. Evid Based Complement

- Alternat Med, 2016(2016): 5738694.
- [27] JO H, OH J H, PARK D W, et al. Oleanolic acid 3-acetate, a minor element of ginsenosides, induces apoptotic cell death in ovarian carcinoma and endometrial carcinoma cells via the involvement of a reactive oxygen species-independent mitochondrial pathway[J]. J Ginseng Res, 2020, 44(1): 96-104.
- [28] PAN W L, XUE B L, YANG C L, et al. Biopharmaceutical characters and bioavailability improving strategies of ginsenosides[J]. Fitoterapia, 2018(129): 272-282.
- [29] LIU J Q, NILE S H, XU G L, et al. Systematic exploration of *Astragalus membranaceus* and *Panax ginseng* as immune regulators: Insights from the comparative biological and computational analysis[J]. Phytomedicine, 2021(86): 153077.
- [30] LIANG C, DING Y, NGUYEN H T, et al. Oleanane-type triterpenoids from *Panax stipuleanatus* and their anticancer activities[J]. Bioorg Med Chem Lett, 2010, 20(23): 7110-7115.
- [31] LEE D Y, CHA B J, LEE Y S, et al. The potential of minor ginsenosides isolated from the leaves of *Panax ginseng* as inhibitors of melanogenesis[J]. Int J Mol Sci, 2015, 16(1): 1677-1690.
- [32] LUO Y, JIANG Y, HE Y, et al. Vina-ginsenoside R4 from *Panax ginseng* leaves alleviates 6-OHDA-induced neurotoxicity in PC12 cells via the PI3K/Akt/GSK-3 $\beta$  signaling pathway[J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(51): 15239-15248.
- [33] LU K J, CAO H, BI X Y, et al. Study on processing standard of red ginseng in chinese pharmacopoeia based on historical evaluation of ginseng's processing[J]. Chin J Inf Tradit Chin Med(中国中医药信息杂志), 2020, 27(8): 27-29.
- [34] XU G R, LEI H Y, YUAN Q L, et al. Inhibition of chikusetsusaponin IVa on inflammatory responses in RAW<sub>264.7</sub> cell line via MAPK pathway[J]. Z Naturforsch C J Biosci, 2020, 76(3/4): 103-110.
- [35] QI L W, WANG C Z, YUAN C S. Ginsenosides from American ginseng: Chemical and pharmacological diversity[J]. Phytochemistry, 2011, 72(8): 689-699.
- [36] CHEN L X, QU D, HUA M, et al. A comparative study of effective components in ginseng samples from different parts and ages[J]. Food Sci(食品科学), 2019, 40(8): 124-129.
- [37] GAO K, GONG R Z, LI S S, et al. Determination of 13 nucleosides and nucleobases in different parts of different ginseng by ultra-high performance liquid chromatography[J]. Food Ind(食品工业), 2019, 40(9): 265-269.
- [38] 王津文, 张玉, 渠莉. 参芦颗粒对 2 型糖尿病合并冠心病患者血浆内皮素与一氧化氮水平的影响[J]. 中国现代药物应用, 2008, 2(5): 32-35.
- [39] LIANG X K, JIANG S X, LI M M. Quality evaluation and analysis of Xinkening Capsules[J]. Chin Pharmaceut Aff(中国药事), 2015, 29(8): 850-853.

收稿日期: 2022-03-21  
(本文责编: 陈怡心)