

基于 UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS 分析 2 种西洋参炮制品中皂苷类成分

荆野¹, 梁力文², 戴雨霖¹, 郑飞¹, 王洋¹,
黄鑫¹, 郭云龙¹, 越皓¹

(1. 长春中医药大学, 吉林省人参科学研究院, 吉林长春 130117; 2. 长春中医药大学药学院, 吉林长春 130117)

摘要: 采用超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱(UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS)技术对生晒西洋参和红西洋参中皂苷类成分进行分析,并结合主成分分析、正交偏最小二乘法判别分析和差异成分分析比较 2 种西洋参炮制品中差异性皂苷。采用 Supelco C18 色谱柱(3.0 mm×50 mm, 2.7 μm),以 0.1%甲酸水溶液-乙腈作为流动相进行梯度洗脱,在电喷雾离子源正、负离子模式下进行全扫描和二级质谱扫描。本实验鉴定了生晒西洋参和红西洋参中 66 种皂苷类成分,其中包括 31 种差异性皂苷。基于实验结果,通过总结 4 种类型皂苷的质谱碎裂规律,列举了部分皂苷可能的转化过程。该方法准确、高效,可为西洋参及其炮制品的药效物质基础研究和质量评价提供理论依据。

关键词: 高分辨质谱; 生晒西洋参; 红西洋参; 皂苷类成分

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2025)02-0160-15

DOI: [10.7538/zpxb.2024.0124](https://doi.org/10.7538/zpxb.2024.0124) CSTR: [32365.14.zpxb.2024.0124](https://cstr.zjcb.com.cn/zjcb/2024/0124)

Analysis of Saponins in Two Processed American Ginseng Products Based on UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS

JING Ye¹, LIANG Li-wen², DAI Yu-lin¹, ZHENG Fei¹, WANG Yang¹,
HUANG Xin¹, GUO Yun-long¹, YUE Hao¹

(1. Jilin Ginseng Academy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China;

2. College of Pharmacy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

Abstract: Ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole-electrostatic field orbital trap high-resolution mass spectrometry (UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS) was used to analyze the saponin components in sun-dried American ginseng and red American ginseng. The principal component analysis, orthogonal partial least squares discriminant analysis, and differential component analysis were employed to compare the differential saponins in these two processed products of ginseng. A Supelco C18 column (3.0 mm×50 mm, 2.7 μm) was used with 0.1% formic acid in water and acetonitrile as the mobile phase for gradient elution. Full primary MS scan and secondary MS scan were performed by an electrospray ionization source under both positive and negative ion modes. A total of 66 saponin components are identified in sun-dried American ginseng and red American

ginseng, among which 31 are differential saponins, including 14 PPD-type, 11 PPT-type, and 6 other types. Among the 14 PPD-type differential saponins identified by screening, 3 ginsenosides are higher in sun-dried American ginseng, including ginsenoside Rc, malonyl ginsenoside Rb₂, and acetyl ginsenoside Rg₁, while 11 ginsenosides are higher in red American ginseng, including prototypical saponins, such as ginsenoside Rd, ginsenoside Rb₂, and some rare saponins (ginsenoside Rg₃, ginsenoside Rs₃, ginsenoside Rh₂, and others). Among the 11 PPT-type differential saponins, 3 ginsenosides are found with high content in sun-dried American ginseng, including malonyl ginsenoside Rg₁, malonyl ginsenoside Re and acetyl ginsenoside Re, while 8 ginsenosides are found with high content in red American ginseng, including prototypic saponins, such as ginsenoside Rg₂, American ginsenoside R₂ and some rare saponins (ginsenoside Rh₁, ginsenoside Rg₄). Additionally, 6 other types of ginsenosides, all of which are rare saponins and more abundant in red ginseng. Acetyl- and malonyl-substituted ginsenosides are more abundant in sun-dried American ginseng, while most of the rare saponins are more abundant in red American ginseng. Based on the results of the tandem MS scans of the identified compounds, the mass spectrometric fragmentation pathways of the four types of saponins were summarized, and the possible transformation processes of some saponins were enumerated. Due to the effect of temperature, the sugar group at the C-20 position is prone to hydrolysis and deglycosylation, followed by isomerization or dehydration. Some of the prototypical saponins are converted into rare saponins, in addition to high temperature promoted chemical reactions, such as deacetylation and depropanediylation. This method is accurate and efficient, and can provide a theoretical basis for the pharmacological material basis and quality evaluation of American ginseng.

Key words: high resolution mass spectrometry; sun-dried American ginseng; red American ginseng; saponins

西洋参为五加科植物西洋参 *Panax quinquefolium* L. 的干燥根, 性甘、微苦、凉, 归心、肺、肾经, 有补气养阴、清热生津之功效^[1-2]。现代研究表明, 西洋参具有多种生物活性, 如抗氧化、抗糖尿病、抗炎、抗癌等^[3-7]。《本草纲目拾遗》记载: “洋参似辽参之白皮炮丁, 味类人参, 惟性寒, 宜糯米饭上蒸用, 甘苦, 补阴退热, 姜制, 益元扶正气。”人参皂苷作为西洋参的主要活性成分^[8-10], 是其发挥独特药理作用的物质基础。目前, 常见的西洋参炮制品有生晒西洋参、红西洋参等, 其中, 鲜西洋参蒸制干燥 1 次制得红西洋参^[11]。已有研究表明, 在红西洋参的加工过程中, 由于温度影响, 会发生皂苷间的生物转化^[12], 主要为原型皂苷到稀有皂苷的转化、脱乙酰基和去丙二酰基等化学反应^[13]。

本研究基于超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱 (UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS) 技术, 通过高分辨质谱数据及二级质谱, 并结合文献^[14-18]分析, 鉴定生晒西洋参与红西洋参中的皂苷类成分, 总结不同类型皂苷的质谱裂解规

律, 结合主成分分析和正交偏最小二乘法判别分析法分析 2 种西洋参炮制品中的差异性皂苷, 以为西洋参资源的开发和合理利用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Ultimate 3000 超高效液相色谱仪、Thermo Q-Exactive Orbitrap 质谱仪: 美国 Thermo Fisher 公司产品; 电子分析天平: 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品; KM-5200DE 型超声清洗仪: 昆山市超声仪器有限公司产品。

人参皂苷 Re、Rd、Rb₁、Rg₁、Rg₅、Rk₁、20(R)-Rg₂、20(S)-Rg₃、20(R)-Rg₃、20(S)-Rh₁、20(R)-Rh₁、20(S)-Rh₂ 及拟人参皂苷 F₁₁ 对照品(批号 B21055、B21054、B21050、B21057、B21044、B21065、B21727、B21059、B21759、B21061、B21728、B21062、B20902, 纯度均大于 98%); 上海源叶生物科技有限公司产品; 乙腈、甲醇(色谱纯): 美国 Thermo Fisher 公司产品; 甲酸: 美国 Sigma 公司产品; 水为超纯水。

1.2 生晒西洋参和红西洋参的炮制

生晒西洋参的制备: 取鲜参, 在 50 ℃ 烘箱中干燥。

红西洋参的制备: 取鲜参, 置于 100 ℃ 人参蒸柜中蒸制 3 h, 取出后置于 50 ℃ 烘箱中烘干。

1.3 对照品溶液与供试品溶液的配制

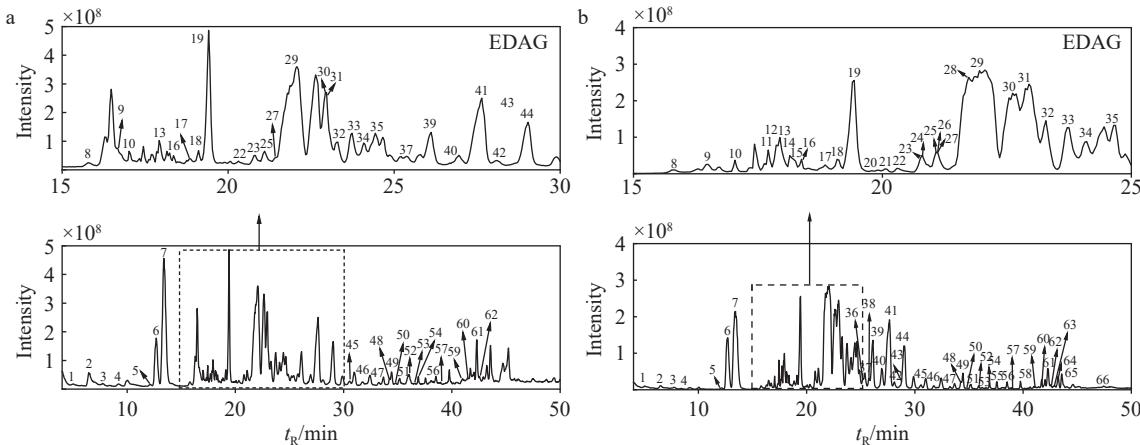
精密称取适量的人参皂苷 Re、Rd、Rb₁、Rg₁、Rg₅、Rk₁、20(R)-Rg₂、20(S)-Rg₃、20(R)-Rg₃、20(S)-Rh₁、20(R)-Rh₁、20(S)-Rh₂ 及拟人参皂苷 F₁₁ 对照品, 加入 70% 甲醇, 定容至 5 mL 容量瓶中, 超声溶解, 即得对照品溶液。

取 0.1 g 西洋参粉末(过 3 号筛), 精密称定, 置于具塞锥形瓶中, 精密加入 5 mL 70% 甲醇, 密封, 称定质量; 超声提取 45 min, 放冷, 再次称定质量; 用 70% 甲醇补足失重, 摆匀, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 取续滤液, 即得供试品溶液。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件 Supelco C18 色谱柱(3.0 mm×50 mm, 2.7 μm); 流动相: 0.1% 甲酸水溶液(A)-乙腈(B); 梯度洗脱程序: 0~12 min(82%~80%A), 12~14 min(80%~70%A), 14~24 min(70%~68%A), 24~29 min(68%~67%A), 29~49 min(67%~25%A), 49~55 min(25%~0%A), 55~55.01 min(0%~82%A), 55.01~60 min(82%A); 柱温 35 ℃, 进样量 5 μL; 流速 0.3 mL/min。

1.4.2 质谱条件 电喷雾离子源(ESI), 正、负离子模式, 鞘气流速 10.5 L/min, 辅助气流速 3 L/min, 离子导入射频电平(S-lens RF level)为 55, 毛细管电压±3.5 kV, 毛细管温度 350 ℃。全扫描参数设置: 质量扫描范围 m/z 150~2 000, 分辨率 70 000,



注: EDAG 为生晒西洋参乙醇提取物

图 1 正(a)、负(b)离子模式下, 生晒西洋参的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of sun-dried American ginseng under positive (a) and negative (b) ion modes

自动增益控制(AGC) 3×10^6 , 最大进样时间(IT) 100 ms。二级质谱扫描参数设置: 分辨率 17 500, AGC 1×10^5 , IT 50 ms, 环数为 5, 分离窗口 m/z 4.0, 归一化碰撞能(NCE) 25~55。

1.5 数据处理与分析

采用 Analysis Base File Converter 软件对 UHPLC-Q-Orbitrap MS/MS 原始数据进行文件格式转换, 通过 MS-DIAL 软件对数据进行峰提取、识别、对齐和归一化等预处理, 得到包含质荷比、保留时间和峰面积的数据集。使用 MetaboAnalyst-6.0 进行主成分分析(PCA), 使用 SIMCA-14.0 进行正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA), 根据投影变量重要性(VIP)大于 1 和 student-t 检验结果 P 值小于 0.05 筛选差异皂苷, 并通过 GraphPad Prism 9 软件对比生晒西洋参和红西洋参中差异皂苷的相对含量。

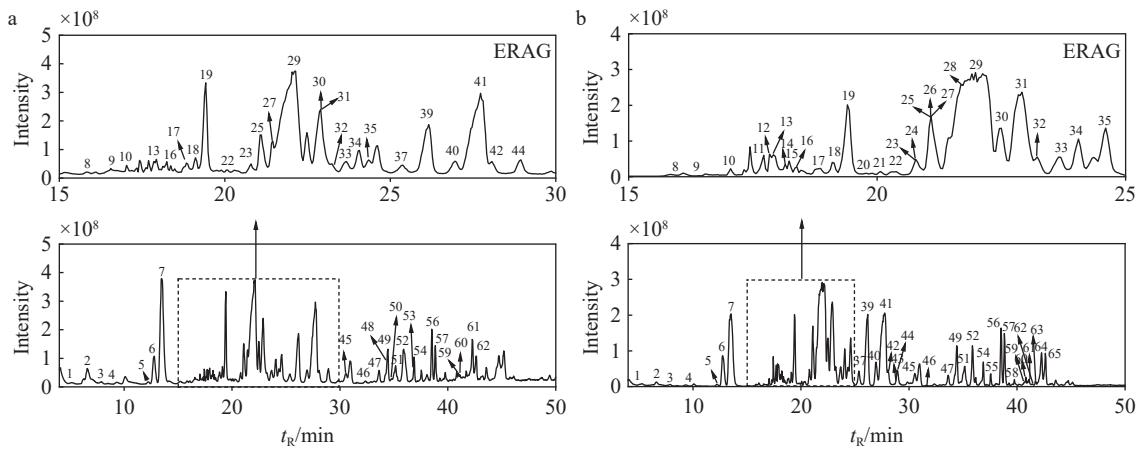
2 结果与讨论

2.1 生晒西洋参和红西洋参皂苷类成分鉴定

在正、负离子模式下, 共鉴定出生晒西洋参和红西洋参中 66 种皂苷类成分, 包括 33 种原人参二醇型(PPD)、18 种原人参三醇型(PPT)、4 种齐墩果烷型(OA)、4 种奥克梯隆型(OT)和 7 种其他类型人参皂苷。提取的生晒西洋参和红西洋参的总离子流图分别示于图 1、2, 每种皂苷的详细信息列于表 1。

2.2 人参皂苷的裂解规律

2.2.1 PPD 型和 PPT 型人参皂苷的裂解规律 按四环母核上 C-3、C-6、C-12、C-20 4 个羟基中有



注: ERAG 为红西洋参乙醇提取物

图2 正(a)、负(b)离子模式下,红西洋参的总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatograms of red American ginseng under positive (a) and negative (b) ion modes

无 C6-OH, 可将人参皂苷分为 PPD 型和 PPT 型, 其苷元上常连有 1~6 个糖基。PPD 型人参皂苷的糖基一般以 β -OH 的形式连接在 C-3、C-20 位; PPT 型人参皂苷的糖基通常以 α -OH 的形式连接在 C-6 位或以 β -OH 的形式连接在 C-20 位。在负离子模式下, 人参皂苷一般以准分子离子 $[M-H]^-$ 和 $[M+HCOO]^-$ 的形式存在。对于 PPD 型人参皂苷, $[M-H]^-$ 离子竞争丢失 C-20、C-3 位上的糖基; 对于 PPT 型人参皂苷, $[M-H]^-$ 离子竞争丢失 C-20、C-6 位上的糖基。人参皂苷中具有不同连接形式的己糖(葡萄糖, glucose, Glc)、脱氧己糖(鼠李糖, rhamnose, Rha)和果糖(阿拉伯糖, arabinose, Ara; 木糖, xylose, Xyl), 当皂苷的糖苷键断裂时, 所丢失的糖基类型可以通过 m/z 162(-Glc)、146(-Rha)、132(-Ara 或-Xyl) 的损失来确定。正离子模式下, 人参皂苷一般以准分子离子 $[M+Na]^+$ 和 $[M+H]^+$ 的形式存在。

以人参皂苷 Rc 为例分析 PPD 型人参皂苷的主要裂解途径, 其二级质谱图示于图 3a。在负离子模式下, 一级质谱出现准分子离子峰 m/z 1123.591 4 $[M+HCOO]^-$ 和 1077.586 7 $[M-H]^-$, 在二级质谱中, C-20 位上丢失 1 分子阿拉伯糖残基生成 m/z 945.543 8 $[M-H-Ara]^-$, 丢失 1 分子阿拉伯糖残基和 1 分子葡萄糖残基生成 m/z 783.490 9 $[M-H-Ara-Glc]^-$ 。 m/z 621.438 1 $[M-H-Ara-2Glc]^-$ 和 459.384 5 $[M-H-Ara-3Glc]^-$ 碎片离子是 C-20、C-3 位上丢失葡萄糖和阿拉伯糖产生的。此外, 还检测到一些糖链末端交叉环断裂生成的碎片离子, 如 m/z 221 对应的 Glc-Glc 末端的交叉环断裂。正离子模式下, 人参皂苷 Rc 一级质谱出现准分

子离子峰 m/z 1101.582 9 $[M+Na]^+$, m/z 789.478 8 和 m/z 335.096 0 作为 1 对互补离子, 分别代表失去 C-20 位上 1 分子葡萄糖和 1 分子阿拉伯糖的 $[M+Na-Glc-Ara]^+$ 碎片离子和二糖的钠加合离子。

PPT 型人参皂苷 Re 的二级质谱图示于图 3b。在负离子模式下, 一级质谱出现准分子离子峰 m/z 991.549 7 $[M+HCOO]^-$ 和 945.544 1 $[M-H]^-$, 在二级质谱中, m/z 783.490 5 $[M-H-Glc]^-$ 碎片离子为 C-20 位上丢失 1 分子葡萄糖残基生成的, 继续丢失 C-6 位上 1 分子鼠李糖残基生成 m/z 637.432 9 $[M-H-Glc-Rha]^-$, 进而丢失 1 分子鼠李糖残基和 1 分子葡萄糖残基生成 m/z 475.379 9 $[M-H-2Glc-Rha]^-$ 。此外, 在二级质谱中还检测到 Glc-Rha 糖链的交叉环断裂生成的 m/z 205 碎片离子。在正离子模式下, 人参皂苷 Re 的一级质谱图出现准分子离子峰 m/z 969.538 1 $[M+Na]^+$, 其失去 1 分子葡萄糖和 1 分子甲基生成 m/z 789.477 1 $[M+Na-Glc-CH_3]^+$ 碎片离子, m/z 349.111 1 $[2Glc+Na]^+$ 和 203.053 8 $[Glc+Na]^+$ 为葡萄糖的钠加合离子。

2.2.2 OT 型和 OA 型人参皂苷的裂解规律

OT 型人参皂苷是西洋参区别于其他人参属药用植物的特征成分, 拟人参皂苷 F₁₁ 是其典型代表, 二级质谱图示于图 4a。负离子模式下, 一级质谱图中出现准分子离子峰 m/z 845.488 3 $[M+HCOO]^-$ 和 799.486 5 $[M-H]^-$, 二级质谱图中 m/z 799.486 5 $[M-H]^-$ 离子丢失 C-6 位上 1 分子鼠李糖残基生成 m/z 653.428 5 $[M-H-Rha]^-$ 碎片离子, 丢失 C-6 位上 1 分子鼠李糖残基和 1 分子葡萄糖生成 m/z 491.375 6 $[M-H-Rha-Glc]^-$ 碎片离子, 该离子为 OT 型皂苷苷元的特征碎片离子。正离子模

表1 生晒西洋参和红西洋参中66种人参皂苷成分信息

Table 1 Chemical composition information of 66 kinds of ginsenosides in sun-dried American ginseng and red American ginseng

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Molecular formula	理论分子质量 Theoretical molecular weight	加合形式 Calculated mass		MS/MS碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)		类型 Type
					ESI ⁻ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁺ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁻	ESI ⁺	
1	三七皂苷ST ₅	4.56	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₈	932.5345	977.5334 ^b (1.86)	955.5226 ^c (-1.10)	931.5280, 799.4772	ND	PPD
2	人参皂苷Re ₁ /Re ₂ /Re ₃	7.57	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₉	962.5450	1007.5482 ^b (5.97)	985.5362 ^c (1.97)	799.4854, 637.4335, 475.3801	805.4760	PPT
3	西洋参皂苷F ₆	7.82	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₈	932.5345	977.5338 ^b (2.29)	955.5280 ^c (4.53)	931.5286, 799.4862, 637.4338	335.0962	PPT
4	三七皂苷 R ₁	9.23	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₈	932.5345	977.5341 ^b (2.25)	955.5234 ^c (-0.26)	931.5278, 799.4800, 637.2721	755.4648, 498.6733, 335.0963	PPT
5	西洋参皂苷 IV	12.23	C ₅₄ H ₉₀ O ₂₄	1122.5822	1167.5837 ^b (3.37)	1145.5714 ^c (-0.01)	1121.5767, 959.5218, 797.4675	803.4565, 365.1081	PPD
6	人参皂苷Rg ₁ [*]	12.67	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄	800.4922	845.4899 ^b (0.73)	823.4806 ^c (-1.02)	799.4868, 637.4335, 475.3806	643.4205, 543.0381, 415.7682, 385.9017, 203.0533	PPT
7	人参皂苷 Re [*]	13.44	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	946.5501	991.5497 ^b (2.48)	969.5381 ^c (-1.29)	945.5441, 783.4905, 637.4329, 475.3799	789.4771, 462.3381, 415.7650, 349.1111, 203.0538, 163.6655	PPT
8	西洋参皂苷L ₁₁	15.83	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄	800.4922	845.4918 ^b (2.97)	801.5035 ^d (5.07)	799.4860, 653.4277, 491.3752	783.4868, 457.3693, 143.1072	OT
9	丙二酰人参皂苷Rg ₁	16.73	C ₄₅ H ₇₄ O ₁₇	886.4926	885.4900 ^a (5.27)	909.4856 ^c (4.16)	799.4861, 637.4329, 475.3797	729.4198, 685.4243, 415.7838, 203.0533	PPT
10	丙二酰人参皂苷Re	17.05	C ₅₁ H ₈₄ O ₂₁	1032.5505	1031.5488 ^a (5.43)	1055.5402 ^c (0.41)	945.5393, 637.3092, 475.2528, 637.3076	875.4814	PPT
11	人参皂苷 F ₅	17.62	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₃	770.4816	815.4802 ^b (1.73)	ND	769.4763, 637.4321, 475.3821	ND	PPT
12	西洋参皂苷 L ₁₄	17.87	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₇	916.5396	961.5415 ^b (5.03)	ND	915.5330, 783.4910, 799.4828	ND	PPD
13	乙酰人参皂苷 Rg ₁	17.95	C ₄₄ H ₇₄ O ₁₅	842.5028	887.5034 ^b (3.39)	865.4952 ^c (3.69)	841.4962, 637.4326, 475.3801	415.8132, 163.6590	PPD
14	珠子参皂苷 R ₁	18.14	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₅	816.4871	861.4855 ^b (1.44)	ND	815.4813, 491.3762	ND	OT
15	乙酰人参皂苷 Re	18.18	C ₅₀ H ₈₄ O ₁₉	988.5607	1033.5627 ^b (4.79)	ND	987.5535, 945.5436, 783.4848, 621.4312	ND	PPT
16	珠子参皂苷 F ₅	18.37	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₉	962.5450	1007.5471 ^b (4.94)	985.5385 ^c (4.26)	961.5370, 815.4803, 799.4754, 653.3394	805.4730	PPD

续表

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Molecular formula	理论分子质量 Theoretical molecular weight	加合形式 Calculated mass		MS/MS碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)		类型 Type
					ESI ⁻ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁺ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁻	ESI ⁺	
17	珠子参苷F ₁	18.82	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₉	962.5450	1007.5472 ^b (5.06)	985.5392 ^c (5.00)	961.5378, 637.3096	805.4749	PPD
18	珠子参苷R ₂	19.09	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₄	786.4766	831.4728 ^b (-0.99)	809.4670 ^c (1.56)	785.4708, 653.4283, 491.3757	567.4276	OT
19	拟人参皂苷 F ₁₁ [*]	19.47	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄	800.4922	845.4883 ^b (-1.22)	801.5019 ^d (3.01)	799.4865, 653.4285, 491.3756	457.3687, 439.3589, 143.1072, 125.0967	OT
20	人参皂苷Ra ₃	19.79	C ₅₉ H ₁₀₀ O ₂₇	1240.6452	1285.6447 ^b (1.83)	ND	1239.6400, 1107.5972, 783.4885, 621.4404, 459.3879	ND	PPD
21	三七皂苷 R ₂	20.08	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₃	770.4816	815.4817 ^b (3.61)	ND	769.4758, 637.4335, 475.3796	ND	PPT
22	三七皂苷 Fa	20.31	C ₅₉ H ₁₀₀ O ₂₇	1240.6452	1285.6447 ^b (1.83)	1263.6364 ^c (1.53)	1239.6396, 1107.5961, 945.5437, 783.4904, 459.3881	497.1496, 335.0959	PPD
23	人参皂苷 F ₃	20.79	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₃	770.4816	815.4785 ^b (-0.28)	793.4725 ^c (2.03)	637.4329, 475.3797	335.0960	PPT
24	西洋参皂苷 L ₆	20.82	C ₄₈ H ₈₀ O ₁₈	944.5345	989.5327 ^b (1.09)	ND	943.5281, 781.4756, 619.4228, 457.3706	ND	PPD
25	20(S)-人参皂苷 Rg ₂	21.10	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	784.4973	829.4966 ^b (2.70)	807.4859 ^c (-0.76)	783.4906, 637.4335, 475.3796, 459.3859	543.0711, 458.1806, 349.1121, 204.0869	PPT
26	20(S)-人参皂苷Rh ₁ [*]	21.19	C ₃₆ H ₆₂ O ₉	638.4394	683.4368 ^b (0.50)	ND	637.4329, 475.3793	ND	PPT
27	20(R)-人参皂苷Rg ₂ [*]	21.46	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	784.4973	829.4946 ^b (0.28)	807.4863 ^c (-0.30)	783.4906, 637.4335, 475.3796, 459.3859	726.0026, 543.0608, 415.7874, 349.1113	PPT
28	20(R)-人参皂苷Rh ₁ [*]	21.85	C ₃₆ H ₆₂ O ₉	638.4394	683.4388 ^b (3.44)	ND	637.4324, 475.3793	ND	PPT
29	人参皂苷Rb ₁ [*]	22.03	C ₅₄ H ₉₂ O ₂₃	1108.6029	1153.6027 ^b (2.27)	1131.5933 ^c (0.97)	1107.5975, 945.5433, 621.4377, 459.3855	789.4785, 365.1067	PPD
30	人参皂苷 Rc	22.90	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	1078.5924	1123.5914 ^b (1.74)	1101.5829 ^c (1.17)	1077.5867, 945.5438, 783.4909, 621.4381, 459.3845	789.4788, 335.0960	PPD
31	人参皂苷 Ro	22.95	C ₄₈ H ₇₆ O ₁₉	956.4981	955.4927 ^a (1.97)	979.4856 ^c (-1.74)	793.4391, 613.3743, 569.3880, 455.3588	641.4042, 379.0863, 361.0767	OA
32	丙二酰人参皂苷Rb ₁	23.21	C ₅₇ H ₉₄ O ₂₆	1194.6033	1193.5964 ^a (0.32)	1217.5989 ^c (5.20)	1107.5963, 945.5438, 783.4908, 621.4366	789.4747, 451.1075	PPD

续表

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Molecular formula	理论分子质量 Theoretical molecular weight	加合形式 Calculated mass		MS/MS碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)		类型 Type
					ESI ⁻ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁺ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁻	ESI ⁺	
33	丙二酰人参皂苷Rb ₃	23.67	C ₅₆ H ₉₂ O ₂₅	1164.5928	1163.5911 ^a (4.81)	1187.5830 ^c (0.86)	1077.5863, 945.5436, 783.4908, 621.4380	1143.5768, 875.4791, 789.4797, 335.0960	PPD
34	人参皂苷 Rb ₃	24.07	C ₅₅ H ₉₀ O ₂₂	1078.5924	1123.5942 ^b (4.24)	1101.5877 ^c (5.49)	1077.5856, 945.5426, 783.4324, 621.3091, 459.1932	789.4786, 509.1430, 335.0961	PPD
35	人参皂苷 Rb ₂	24.60	C ₅₅ H ₉₀ O ₂₂	1078.5924	1123.5931 ^b (3.26)	1101.5823 ^c (0.62)	1077.5858, 945.5091, 783.4170, 621.8104	789.4790, 335.0961	PPD
36	丙二酰人参皂苷Rb ₂	25.16	C ₅₆ H ₉₂ O ₂₅	1164.5928	1163.5924 ^a (5.95)	ND	1077.5865, 945.5439, 783.4908, 621.4379	ND	PPD
37	拟人参皂苷 Rt ₁	25.38	C ₄₇ H ₇₄ O ₁₈	926.4875	925.4824 ^a (2.29)	949.4771 ^c (0.33)	793.4405, 763.4315	641.4077, 331.0646	OA
38	丙二酰人参皂苷Rc	25.77	C ₅₆ H ₉₂ O ₂₅	1164.5928	1163.5894 ^a (3.35)	ND	1119.5964, 1077.5863, 945.5417, 783.4899	ND	PPD
39	西洋参皂苷R ₁	26.13	C ₅₆ H ₉₄ O ₂₄	1150.6135	1195.6134 ^b (2.33)	1173.6050 ^c (1.93)	1149.6074, 1107.5969, 987.5587, 945.5435, 783.4909	831.4890, 365.1068	PPD
40	竹节参皂苷Iva	26.96	C ₄₂ H ₆₆ O ₁₄	794.4453	793.4425 ^a (5.70)	817.4377 ^c (3.99)	631.3857, 613.3774, 569.3871, 455.3549	641.3996	OA
41	人参皂苷Rd [*]	27.72	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	946.5501	991.5499 ^b (2.73)	969.5399 ^c (0.60)	945.5444, 783.4909, 621.4381, 459.3856	789.4791, 365.1070	PPD
42	乙酰人参皂苷Fc	28.12	C ₅₅ H ₉₂ O ₂₃	1120.6029	1165.6003 ^b (0.26)	1143.5956 ^c (2.99)	1077.5861, 945.5433, 783.4906, 621.4382	831.4890, 335.0961	PPD
43	人参皂苷Rs ₁ /Rs ₂	28.73	C ₅₅ H ₉₂ O ₂₃	1120.6029	1119.5966 ^a (0.80)	ND	1077.5962, 945.5447, 783.4910, 621.4382	ND	PPD
44	丙二酰人参皂苷Rd	28.95	C ₅₁ H ₈₄ O ₂₁	1032.5505	1031.5447 ^a (1.41)	1055.5436 ^c (3.65)	987.5536, 945.5439, 783.4908, 621.4379, 459.3860	1011.5564, 875.4794, 831.4880	PPD
45	野三七皂苷F	30.63	C ₅₆ H ₉₄ O ₂₄	1150.6135	1195.6130 ^b (2.03)	1173.6054 ^c (2.24)	1107.5968, 1089.5859, 927.5335, 825.5055, 793.4407, 781.4738, 663.4514	831.4891, 365.1068	PPT

续表

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 <i>t_R</i> /min	分子式 Molecular formula	理论分子质量 Theoretical molecular weight	加合形式 Calculated mass		MS/MS碎片离子 Fragment ion (<i>m/z</i>)		类型 Type
					ESI ⁻ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁺ <i>m/z</i> (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁻	ESI ⁺	
46	PPD-Glc-(Glc-Glc)-2malonyl	31.74	C ₅₄ H ₈₆ O ₂₄	1118.5509	1117.5472 ^a (3.23)	1141.5454 ^c (4.63)	945.5442, 783.4901, 621.4377, 459.3857	875.4787, 831.4874	Other
47	竹节参皂苷Ⅲ	33.63	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₇	916.5396	961.5367 ^b (0.02)	939.5314 ^c (2.83)	915.5336, 783.4921, 621.4384, 459.3856	335.0960	PPD
48	乙酰人参皂苷Fe	34.27	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₇	916.5396	961.5388 ^b (2.18)	939.5337 ^c (5.24)	915.5345, 783.4912, 621.4384	789.4823, 415.9040	PPD
49	西洋参皂苷Ⅲ	34.44	C ₅₀ H ₈₄ O ₁₉	988.5607	1033.5609 ^b (3.02)	1011.5552 ^c (5.22)	987.5546, 945.5442, 783.4908, 621.4387, 459.3867	831.4900, 598.4606, 415.9045	PPD
50	绞股蓝皂苷IX	34.80	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₇	916.5396	961.5382 ^b (1.61)	939.5339 ^c (5.43)	961.5371, 783.4907, 621.4388	789.4823, 335.0962	PPD
51	人参皂苷Rg ₆	35.14	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	766.4867	811.4868 ^b (3.68)	789.4797 ^c (4.80)	765.4771, 619.3341, 457.2831, 654.8112	543.3770, 488.2852, 416.0153, 365.1076	Other
52	人参皂苷Rg ₄	35.89	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	766.4867	811.4871 ^b (3.98)	789.4759 ^c (-0.08)	765.4808, 619.4227, 457.3726	349.1119	PPT
53	绞股蓝皂苷X	36.57	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₇	930.5552	975.5533 ^b (1.06)	953.5494 ^c (5.26)	929.5496, 783.4897, 767.4971, 621.4386, 459.3862	687.2725, 543.1977, 163.6961	PPD
54	人参皂苷F ₂	36.88	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	784.4973	829.4948 ^b (0.42)	807.4857 ^c (-0.98)	783.4890, 621.4366	627.4250, 451.2794, 203.0534	PPD
55	竹节参皂苷Ib	37.51	C ₄₇ H ₇₄ O ₁₈	926.4875	925.4796 ^a (-0.75)	ND	793.4396, 731.4383, 569.3860, 455.3539	ND	OA
56	20(R)-人参皂苷Rg ₃ [*]	38.51	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	784.4973	829.4952 ^b (0.96)	807.4855 ^c (-1.21)	783.4913, 621.4379, 459.3858	545.2290, 365.1067	PPD
57	20(S)-人参皂苷Rg ₃ [*]	38.84	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	784.4973	829.4959 ^b (1.81)	807.4904 ^c (4.84)	783.4915, 621.4383, 459.3857	415.9317, 365.1083	PPD
58	拟人参皂苷Rp ₁	39.79	C ₄₁ H ₆₄ O ₁₃	764.4347	763.4320 ^a (5.93)	ND	631.3867, 613.3767, 469.3870	ND	PPT
59	20(S)-人参皂苷Rs ₃	40.80	C ₄₄ H ₇₄ O ₁₄	826.5079	871.5085 ^b (4.04)	849.4991 ^c (2.35)	783.4913, 621.4383, 459.3855	746.0770, 543.3107	PPD
60	20(R)-人参皂苷Rs ₃	41.10	C ₄₄ H ₇₄ O ₁₄	826.5079	871.5079 ^b (3.41)	849.4993 ^c (2.58)	783.4846, 621.1266, 459.2041	768.5690	PPD
61	人参皂苷Rk ₁ [*]	42.22	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	766.4867	811.4867 ^b (3.52)	767.4935 ^d (-0.69)	765.4813, 603.4219, 161.0459	543.3455, 425.3788, 407.3678	Other

续表

序号 No.	化合物名称 Compound name	保留时间 t_R /min	分子式 Molecular formula	理论分子质量 Theoretical molecular weight	加合形式 Calculated mass		MS/MS碎片离子 Fragment ion (m/z)		类型 Type
					ESI ⁻ m/z (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁺ m/z (误差/ $\times 10^{-6}$)	ESI ⁻	ESI ⁺	
62	人参皂苷 Rg ₅ *	42.61	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	766.4867	811.4862 ^b (2.92)	789.4792 ^c (4.10)	765.4813, 603.4219, 161.0459	626.3196, 365.1070	Other
63	人参皂苷 Rg ₅	42.68	C ₄₄ H ₇₂ O ₁₃	808.4973	807.4919 ^a (2.23)	ND	765.4807, 603.4272	ND	Other
64	人参皂苷 Rg ₄	43.08	C ₄₄ H ₇₂ O ₁₃	808.4973	807.4932 ^a (3.98)	ND	765.4818, 853.4967, 603.3398	ND	Other
65	人参皂苷 Rh ₂ *	43.53	C ₃₆ H ₆₂ O ₈	622.4445	667.4457 ^b (6.25)	ND	621.4360, 459.3851, 304.9165	ND	PPD
66	人参皂苷 Rk ₂	47.56	C ₃₆ H ₆₀ O ₇	604.4339	649.4343 ^b (5.02)	ND	161.0464	ND	Other

注: *表示对照品验证的成分; a、b、c、d分别代表[M-H]⁻、[M+HCOO]⁻、[M+Na]⁺、[M+H]⁺加合形式

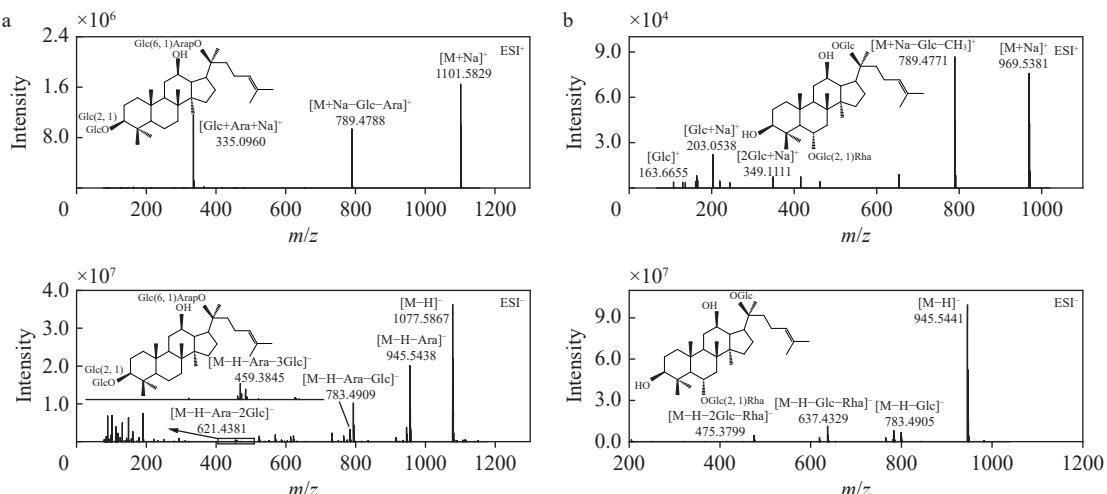


图3 正、负离子模式下, 人参皂苷 Rc(a)与人参皂苷 Re(b)的二级质谱图

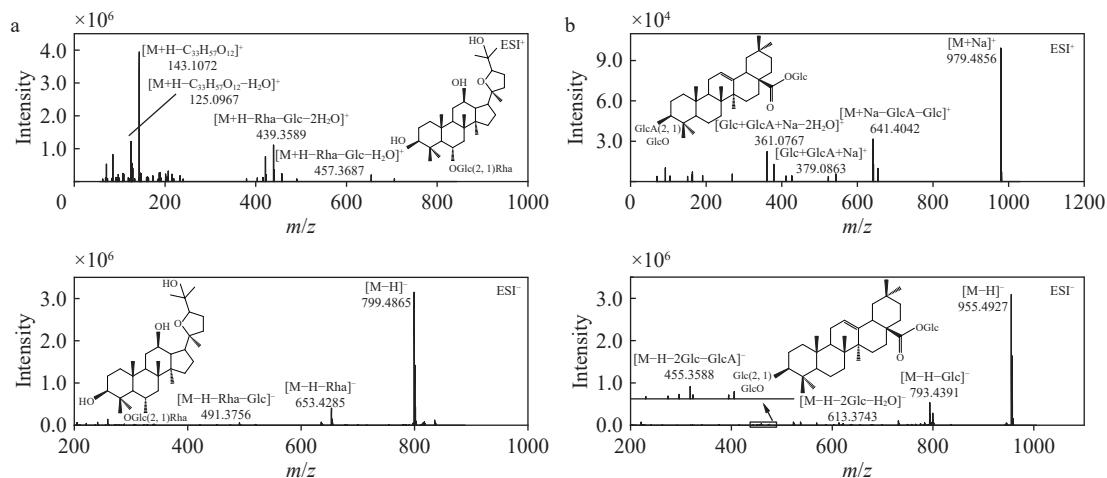
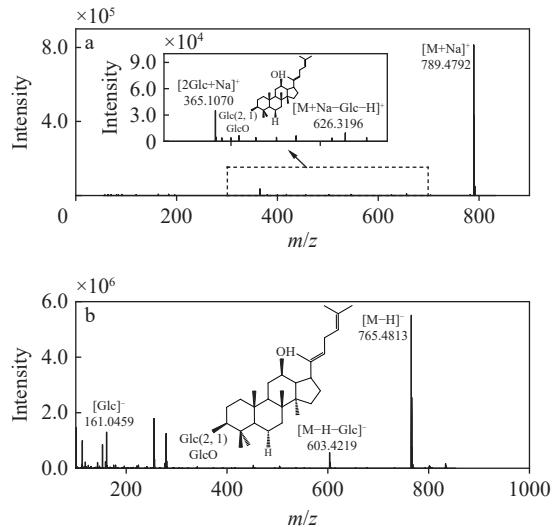
Fig. 3 MS/MS spectra of ginsenoside Rc (a) and ginsenoside Re (b) under positive and negative ion modes

式下, 拟人参皂苷 F₁₁的一级质谱图中出现准分子离子峰 m/z 801.5019[M+H]⁺, 二级质谱图中, 由于 Glc、Rha 和水分子的丢失, 产生 m/z 457.3687 [M+H-Rha-Glc-H₂O]⁺ 和 m/z 439.3589 [M+H-Rha-Glc-2H₂O]⁺ 碎片离子, m/z 143.1072 [M+H-C₃₃H₅₇O₁₂]⁺ 和 125.0967 [M+H-C₃₃H₅₇O₁₂-H₂O]⁺ 为侧链断裂产生的碎片离子。

人参皂苷 Ro 作为 OA 型人参皂苷, 在西洋参和人参中含量丰富, 其二级质谱图示于图 4b。负离子模式下, 一级质谱出现准分子离子峰 m/z 955.4927[M-H]⁻, 二级质谱中, 由于 Glc、Glc、GlcA(葡萄糖醛酸)和水分子的丢失, 产生了典型的碎片离子 m/z 793.4391[M-H-Glc]⁻、 m/z 613.3743[M-H-2Glc-H₂O]⁻ 和 m/z 455.3588[M-H-2Glc-GlcA]⁻,

其中 m/z 455.3588 为 OA 型皂苷元的特征碎片离子。正离子模式下, 一级质谱出现准分子离子峰 m/z 979.4856[M+Na]⁺, m/z 641.4042 和 m/z 379.0863 作为 1 对互补离子, 分别为脱去 1 分子葡萄糖和 1 分子葡萄糖醛酸的 [M+Na-Glc-GlcA]⁺ 碎片离子和二糖的钠加合离子 [Glc+GlcA+Na]⁺, m/z 361.0767 为 [Glc+GlcA+Na-2H₂O]⁺ 碎片离子。

2.2.3 其他人参皂苷 以人参皂苷 Rg₅ 为例分析裂解规律, 其二级质谱图示于图 5。负离子模式下, 一级质谱图出现准分子离子峰 m/z 811.4862 [M+HCOO]⁻, 二级质谱中 m/z 765.4813 为 [M-H]⁻ 离子, 丢失 1 分子葡萄糖残基生成 m/z 603.4219 [M-H-Glc]⁻ 碎片离子, 此外, 还出现 m/z 161.0459 [Glc]⁻ 碎片离子。正离子模式下, 人参皂苷 Rg₅ 一

图4 正、负离子模式下,拟人参皂苷F₁₁(a)与人参皂苷Ro(b)的二级质谱图Fig. 4 MS/MS spectra of pseudo-ginsenoside F₁₁ (a) and ginsenoside Ro (b) under positive and negative ion modes图5 正(a)、负(b)离子模式下,人参皂苷Rg₅的二级质谱图Fig. 5 MS/MS spectra of ginsenoside Rg₅ under positive (a) and negative (b) ion modes

级质谱出现准分子离子峰 m/z 789.4792 [$M+Na$]⁺, m/z 626.3196 为 $[M+Na-Glc-H]$ ⁺ 碎片离子, m/z 365.1070 为二糖的钠加合离子 $[2Glc+Na]$ ⁺。

2.3 多元统计学分析

2.3.1 主成分分析 在正、负离子模式下,生晒西洋参和红西洋参的PCA得分图示于图6。可见,2组样本完全分离,表明生晒西洋参和红西洋参之间存在显著差异;QC样本相对集中,表明仪器稳定性良好。

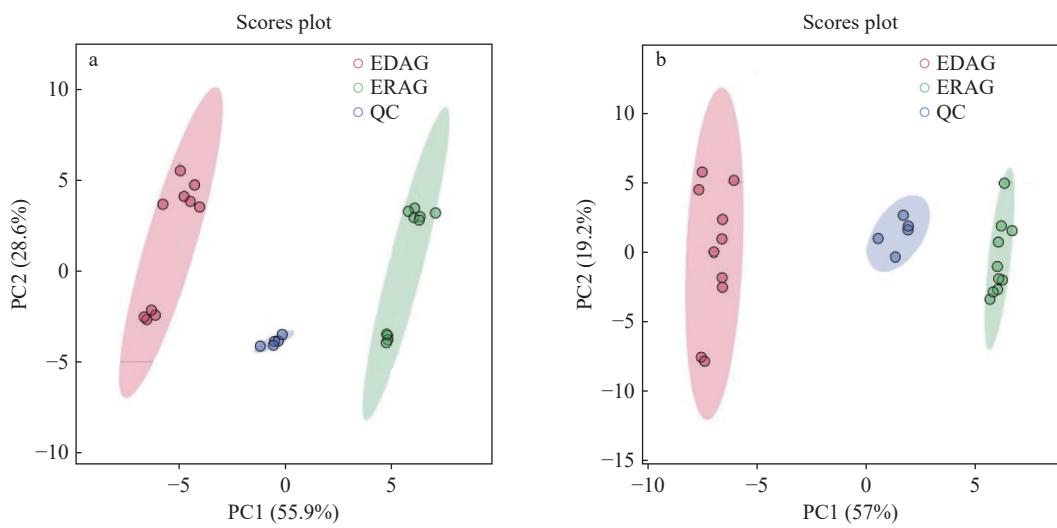
2.3.2 正交偏最小二乘法判别分析 为进一步分析2组间化合物的差异信息,对2组数据进行

有监督的OPLS-DA,结果示于图7。在正、负离子模式下,生晒西洋参和红西洋参均分离良好,分布在左右两侧,表明两者存在显著差异。OPLS-DA模型参数显示,正离子模式下, R^2Y 为0.997, Q^2 为0.992,负离子模式下, R^2Y 为0.996, Q^2 为0.986,表明所建立的模型具有良好的拟合度和较高的可预测性。置换检验($n=200$)结果示于图8, Q^2 回归线在Y轴上的截距均小于0,模型稳定,未出现过拟合。

2.4 生晒西洋参和红西洋参中差异性皂苷分析

正、负离子模式下,生晒西洋参和红西洋参的S-plot图示于图9,化合物越靠近右上角和左下角,表示其对样本分类贡献越大。保留 $VIP > 1$ 的化合物作为候选差异化合物,根据student-*t*检验结果,进一步筛选出 $P < 0.05$ 的化合物作为能够区分生晒西洋参和红西洋参的差异化合物。将保留时间、质荷比、碎片离子信息与多元统计学分析结果相匹配,对生晒西洋参和红西洋参中的差异性皂苷进行表征。通过筛选鉴定得到31种差异性皂苷,包括14种PPD型,11种PPT型,6种其他型。

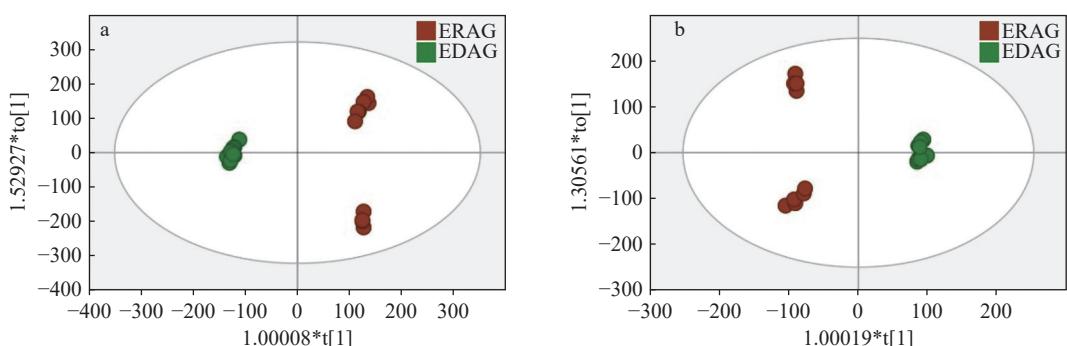
2.4.1 原人参二醇型 生晒西洋参和红西洋参中原人参二醇型差异皂苷相对含量柱形图示于图10。在筛选鉴定到的14种PPD型差异性皂苷中,人参皂苷Rc、丙二酰人参皂苷Rb₂和乙酰人参皂苷Rg₁在生晒西洋参中含量较高;11种人参皂苷在红西洋参中含量较高,包括人参皂苷Rd、Rb₂等原型皂苷和部分稀有皂苷(人参皂苷Rg₃、Rs₃、Rh₂等)。



注: EDAG 为生晒西洋参乙醇提取物, ERAG 为红西洋参乙醇提取物

图 6 正(a)、负(b)离子模式下,生晒西洋参和红西洋参的 PCA 得分图

Fig. 6 PCA score plots of sun-dried American ginseng and red American ginseng under positive (a) and negative (b) ion modes



注: EDAG 为生晒西洋参乙醇提取物, ERAG 为红西洋参乙醇提取物

图 7 正(a)、负(b)离子模式下,生晒西洋参和红西洋参的 OPLS-DA 得分图

Fig. 7 OPLS-DA score plots of sun-dried American ginseng and red American ginseng under positive (a) and negative (b) ion modes

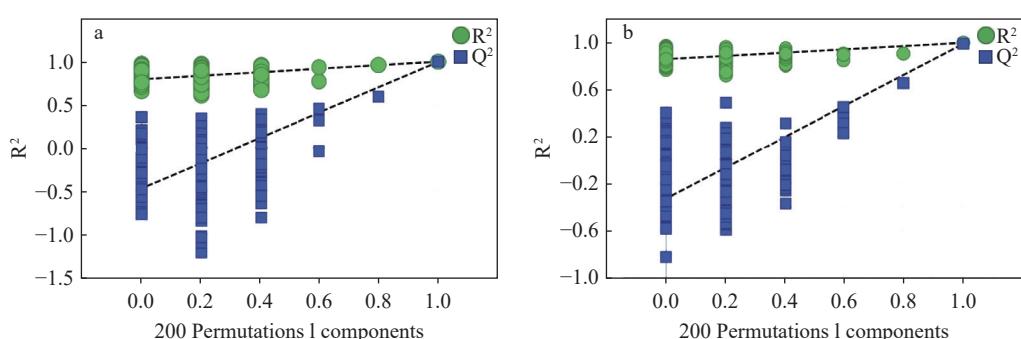


图 8 正(a)、负(b)离子模式下,生晒西洋参和红西洋参的 200 次置换检验图

Fig. 8 200 Permutation test plots of sun-dried American ginseng and red American ginseng under positive (a) and negative (b) ion modes

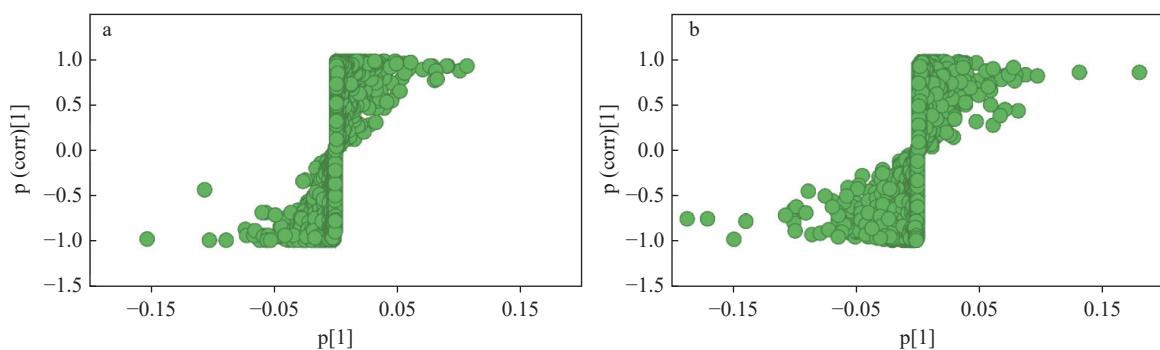
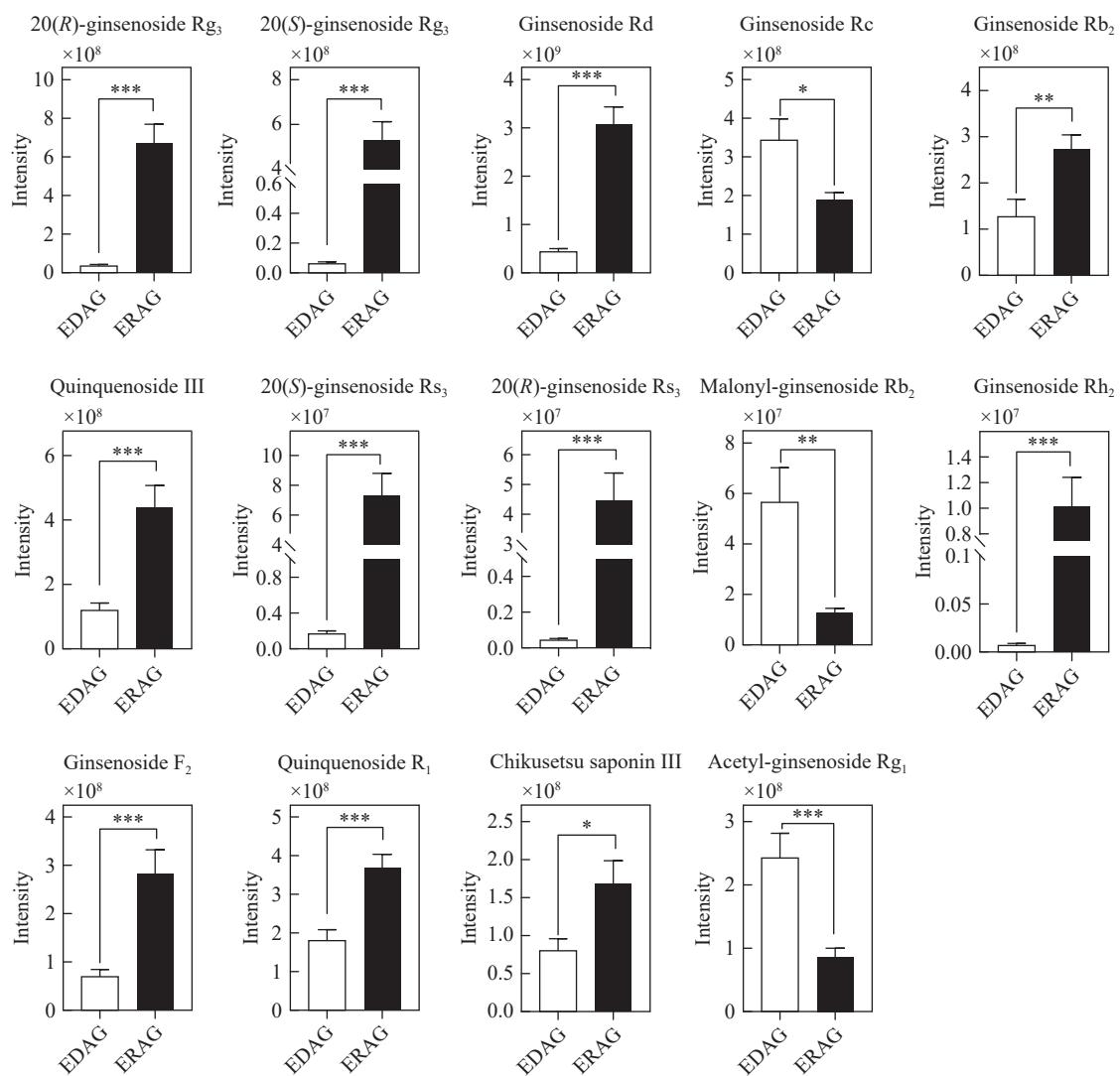


图9 正(a)、负(b)离子模式下,生晒西洋参和红西洋参的S-plot图
Fig. 9 S-plots of sun-dried American ginseng and red American ginseng under positive (a) and negative (b) ion modes



注: EDAG 为生晒西洋参乙醇提取物, ERAG 为红西洋参乙醇提取物; *、**、***表示各组间存在显著差异
(* $P \leq 0.05$ 、** $P \leq 0.01$ 、*** $P \leq 0.001$)

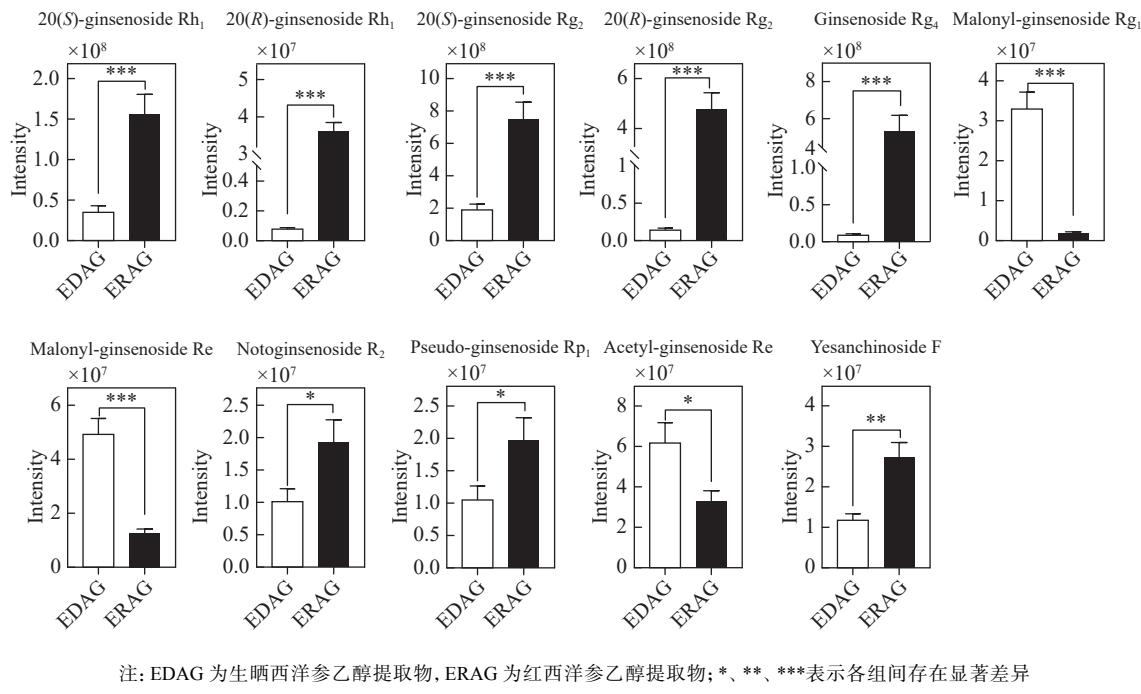
图10 生晒西洋参和红西洋参中原人参二醇型差异皂苷相对含量柱形图
Fig. 10 Bar charts of the relative contents of protopanaxadiol-type differential saponins in sun-dried American ginseng and red American ginseng

2.4.2 原人参三醇型 生晒西洋参和红西洋参
中原人参三醇型差异皂苷相对含量柱形图示于图11。在筛选鉴定到的11种PPT型差异性皂苷中,丙二酰人参皂苷Rg₁、丙二酰人参皂苷Re和乙酰人参皂苷Re在生晒西洋参中含量较高,8种人参皂苷在红西洋参中含量较高,包括人参皂苷Rg₂、西洋参皂苷R₂等原型皂苷和部分稀有皂苷。

2.4.3 其他类型 本研究筛选鉴定到的6种其他类型人参皂苷均为稀有皂苷,且均在红西洋参

中含量更高,示于图12。

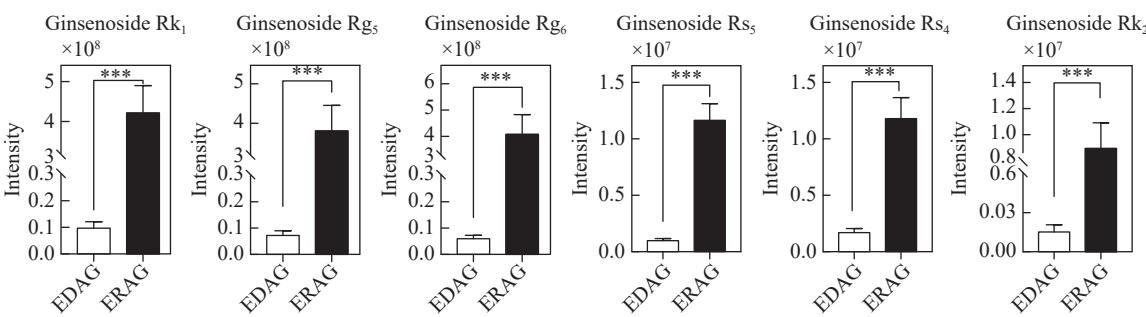
综上所述,乙酰基和丙二酰基取代的人参皂苷在生晒西洋参中含量更高,大部分稀有皂苷在红西洋参中含量更高,造成这种差异的原因是在红西洋参加工过程中,由于温度的影响,水解酶、淀粉酶、麦芽酶等被破坏,阻止皂苷水解,加速了原型皂苷的生物转化^[15-19],特别是C-20位上的糖基易发生水解和去糖基化,然后发生异构化或脱水,部分原型皂苷转化为稀有皂苷^[20]。此外,高温促进脱乙酰基和去丙二酰基等化学反



注: EDAG 为生晒西洋参乙醇提取物, ERAG 为红西洋参乙醇提取物; *、**、***表示各组间存在显著差异
(* P≤0.05、** P≤0.01、*** P≤0.001)

图 11 生晒西洋参和红西洋参中原人参三醇型差异皂苷相对含量柱形图

Fig. 11 Bar charts of the relative contents of protopanaxatriol-type differential saponins in sun-dried American ginseng and red American ginseng



注: EDAG 为生晒西洋参乙醇提取物, ERAG 为红西洋参乙醇提取物; *、**、***表示各组间存在显著差异
(* P≤0.05、** P≤0.01、*** P≤0.001)

图 12 生晒西洋参和红西洋参中其他类型差异皂苷相对含量柱形图

Fig. 12 Bar charts of the relative contents of other types differential saponins in sun-dried American ginseng and red American ginseng

应。丙二酰人参皂苷 Rb₂ 和 Rc 等可通过脱去 C-3 位上的丙二酰基和 C-20 位上的糖基转化为人参皂苷 Rg₃; 人参皂苷 Rg₃ 可通过脱去 C-3 位上

1 分子葡萄糖转化为人参皂苷 Rh₂, 也可脱去 1 分子水转化为人参皂苷 Rk₁ 和 Rg₅ 等稀有皂苷, 转化过程示于图 13。

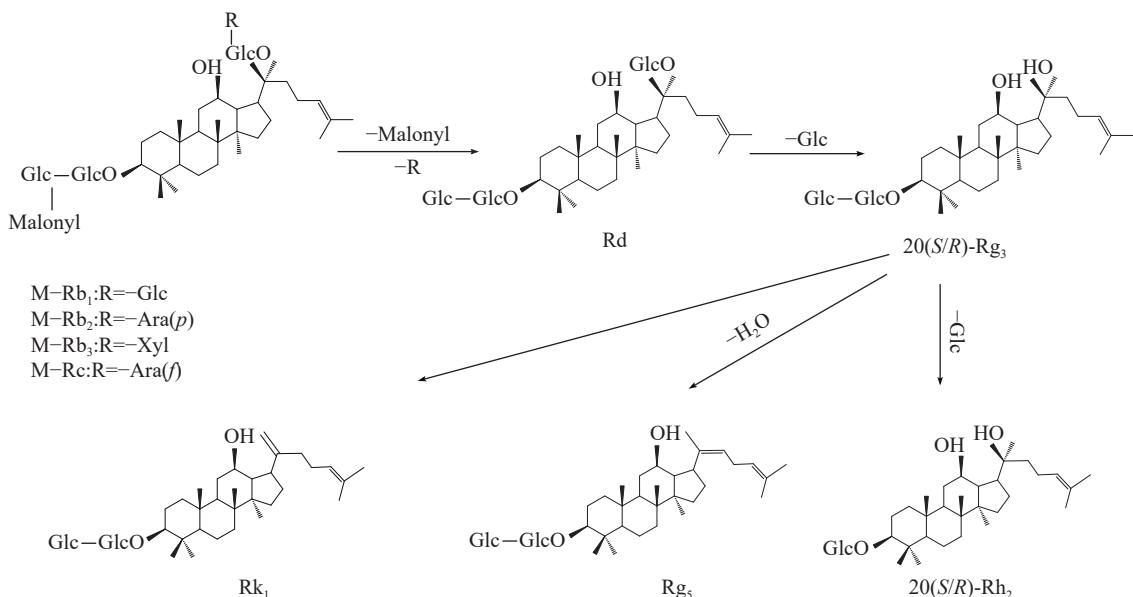


图 13 红西洋参炮制过程中部分人参皂苷可能的转化过程

Fig. 13 Possible transformation processes of some ginsenoside in the processing of red American ginseng

3 结论

本研究采用 UHPLC-Q-Orbitrap-MS/MS 技术对生晒西洋参和红西洋参中 66 种皂苷类成分进行表征, 总结正、负离子模式下 4 种典型皂苷的裂解规律, 并通过 OPLS-DA 模型筛选出生晒西洋参和红西洋参中 31 种差异性皂苷, 包括 14 种 PPD 型, 11 种 PPT 型, 6 种其他型。本研究可为西洋参中皂苷的发现提供技术支持, 同时为西洋参资源的开发提供理论依据。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典—一部 [M]. 2020 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- [2] PANG S, PIAO X, ZHANG X, CHEN X, ZHANG H, JIN Y, LI Z, WANG Y. Discrimination for geographical origin of *Panax quinquefolius* L. using UPLC Q-Orbitrap MS-based metabolomics approach[J]. Food Science & Nutrition, 2023, 11(8): 4 843-4 852.
- [3] 吴首蓉, 郭晓宇, 屠鹏飞, 姜勇. 西洋参化学成分、生物活性、品质评价及产品开发研究进展[J]. 药学学报, 2022, 57(6): 1 711-1 725.
WU Shourong, GUO Xiaoyu, TU Pengfei, JIANG Yong. Research progress on chemical constituents, biological activities, quality evaluation, and product development of *Panax quinquefolium*[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2022, 57(6): 1 711-1 725(in Chinese).
- [4] LIU L, XU F R, WANG Y Z. Traditional uses, chemical diversity and biological activities of *Panax* L. (Araliaceae): a review[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2020, 263: 112 792.
- [5] PUNJA Z K. American ginseng: research developments, opportunities, and challenges[J]. J Ginseng Res, 2011, 35(3): 368-374.
- [6] TIAN L, GAO R, CAI Y, CHEN J, DONG H, CHEN S, YANG Z, WANG Y, HUANG L, XU Z. A systematic review of ginsenoside biosynthesis, spatiotemporal distribution, and response to biotic and abiotic factors in American ginseng[J]. Food & Function, 2024, 15(5): 2 343-2 365.
- [7] WANG Y, CHOI H K, BRINCKMANN J A, JIANG X, HUANG L. Chemical analysis of *Panax quinquefolius* (north American ginseng): a review[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1 426: 1-15.
- [8] 梁力文, 郭娜, 刘小康, 黄鑫, 蔡广知, 郭云龙, 贡济宇. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap/MS 的不同产地西洋参皂苷类成分分析[J]. 中成药, 2023, 45(12): 4 017-4 024.
LIANG Liwen, GUO Na, LIU Xiaokang, HUANG Xin, CAI Guangzhi, GUO Yunlong, GONG Jiyu. UHPLC-Q-

- Orbitrap/MS-based analysis of saponins from Panacis Quinquefolii Radix of different origins[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2023, 45(12): 4 017-4 024(in Chinese).
- [9] GUO N, BAI Y, HUANG X, LIU X, CAI G, LIU S, GUO Y, GONG J. Comparison of the saponins in three processed American ginseng products by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole orbitrap tandem mass spectrometry and multivariate statistical analysis[J]. International Journal of Analytical Chemistry, 2022, 2022: 6 721 937.
- [10] WANG Y, LI H, LI Y, ZHU H, JIN Y. Identification of natural compounds targeting Annexin A2 with an anti-cancer effect[J]. Protein & Cell, 2018, 9(6): 568-579.
- [11] 黄鑫, 李帅坪, 张勇, 刘淑莹. UPLC-MS 考察西洋红参皂苷类成分对大鼠脑内神经化学物质的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(19): 111-117.
- HUANG Xin, LI Shuaiping, ZHANG Yong, LIU Shuying. Effect of saponins in red panacis quinquefolii radix on neurochemicals in rat brain by UPLC-MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2017, 23(19): 111-117(in Chinese).
- [12] QI L, WANG C, YUAN C. Ginsenosides from American ginseng: chemical and pharmacological diversity[J]. Phytochemistry, 2011, 72(8): 689-699.
- [13] 张单丽, 李梦瑶, 王东升, 温馨, 李嘉欣, 刘志. 不同加热方式对丙二酰基人参皂苷降解的影响及抗氧化活性的变化[J]. 吉林农业大学学报, 2023, 45(6): 773-780.
- ZHANG Danli, LI Mengyao, WANG Dongsheng, WEN Xin, LI Jiaxin, LIU Zhi. Effects of different heating methods on degradation of malonylginsenosides and changes in antioxidant activity[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2023, 45(6): 773-780(in Chinese).
- [14] 白敏, 毛茜, 徐金娣, 朱玲英, 朱贺, 王强, 李松林. 人参属药用植物地上部位皂苷类成分的化学和分析研究进展[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(3): 412-422.
- BAI Min, MAO Qian, XU Jindi, ZHU Lingying, ZHU
- He, WANG Qiang, LI Songlin. Advance in saponins of aerial parts of Panax species[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2014, 39(3): 412-422(in Chinese).
- [15] 李慧芝, 赵燕芳, 王岱杰, 李慧娟, 贺吉香, 陈相峰. 基于 UPLC-Q-TOF-MS/MS 和 MALDI-MSI 的多蒸西洋参皂苷成分识别及可视化分析[J]. 中国中药杂志, 2024, 49(6): 1 526-1 539.
- LI Huizhi, ZHAO Yanfang, WANG Daijie, LI Huijuan, HE Jixiang, CHEN Xiangfeng. Identification and visual analysis of ginsenosides in multi-steamed roots of *Panax quinquefolium* based on UPLC-Q-TOF-MS/MS and MALDI-MSI[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2024, 49(6): 1 526-1 539(in Chinese).
- [16] 林红强. 林下西洋参化学成分、抗 COPD 作用及新活性化合物药代动力学研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [17] 司雨. 国内外西洋参营养成分及功能因子的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [18] WEI W, LIU X, TAO Y, WANG Y, GONG J, LIU S. Saponin composition comparison of black ginseng and white ginseng by liquid chromatography-mass spectrometry combined with multivariate statistical analysis[J]. Natural Product Research, 2023, 37(19): 3 297-3 301.
- [19] 郭佳龙, 刘畅, 王瑤, 袁成福, 袁丁, 何毓敏. 稀有人参皂苷的应用基础与开发利用研究进展[J]. 中国中药杂志, 2024, 49(2): 304-314.
- GUO Jialong, LIU Chang, WANG Yao, YUAN Chengfu, YUAN Ding, HE Yumin. Research progress on development and utilization of minor ginsenosides[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2024, 49(2): 304-314(in Chinese).
- [20] CHEN L, ZHANG Y, YANG X, XU J, WANG Z, SUN Y, XU W, WANG Y. Application of UPLC-triple TOF-MS/MS metabolomics strategy to reveal the dynamic changes of triterpenoid saponins during the decocting process of Asian ginseng and American ginseng[J]. Food Chemistry, 2023, 424: 136 425.

(收稿日期: 2024-07-18; 修回日期: 2024-12-26)