

RRLC-Q-TOF MS 法分析鲜人参与 仙人掌果配伍发酵前后人参皂苷成分的变化

郑 飞, 张 琰, 韩铭鑫, 乔梦丹, 戴雨霖, 越 皓, 刘淑莹

(长春中医药大学, 吉林省人参科学研究院, 吉林 长春 130117)

摘要:采用高分离度快速液相色谱-四极杆飞行时间质谱 (RRLC-Q-TOF MS) 法对鲜人参与仙人掌果配伍发酵过程中的人参皂苷进行定性和定量分析。采用 Agilent Zorbax SB-C18 柱 (2.1 m×150 mm×3.5 μm), 以 0.1% 甲酸和乙腈作为流动相进行梯度洗脱, 在电喷雾离子源负离子模式下进行质谱检测。结果表明, 在发酵液中共鉴别了 27 种人参皂苷, 通过其总离子流图比较了发酵前后人参皂苷成分的差异, 对发酵后含量明显增加的人参皂苷 Rh1、Rg2、F2、Rg3、Rh2、CK 进行了定量分析, 确定其含量分别为 6.345 2、20.452 2、6.255 9、27.452 8、55.384 6、30.472 9 mg/L。利用该方法能够快速发现人参配伍后产生的新化合物, 并依据人参皂苷类化合物的质谱裂解规律对其进行鉴定。

关键词:高分离度快速液相色谱-四极杆飞行时间质谱 (RRLC-Q-TOF MS); 鲜人参; 仙人掌果; 配伍; 人参皂苷

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)05-0532-08

doi: 10.7538/zpxb.2017.0173

Study on the Change of Ginsenosides in Fermenting Fresh Ginseng and Prickly Pear by RRLC-Q-TOF MS

ZHENG Fei, ZHANG Yan, HAN Ming-xin, QIAO Meng-dan,

DAI Yu-lin, YUE Hao, LIU Shu-ying

(Jilin Ginseng Academy, Changchun University of Chinese Medicine, Changchun 130117, China)

Abstract: Ginseng and Radix Acanthopanax (*Panax ginseng* C. A. Mey.) are dry roots, which are widely used in the field of medicine and food. The cactus fruit flesh contain polysaccharides and flavonoids, showing that it can activate blood, eliminate dampness cooling, improve immunity. Therefore, this study focused on the quantitative analysis of rare ginsenoside Rh1, Rg2, F2, Rg3, Rh2 and CK in the fermentation broth. This research was designed to evaluate the effect of ginseng and cactus fruit as raw material and fermented health wine on health functions such as improving immuni-

收稿日期: 2017-10-30; 修回日期: 2018-04-09

基金项目: 参景五味颗粒抗疲劳保健食品的开发项目 (No. 2017161); 人参皂苷 Rb3 在人肠内菌中代谢机制的研究项目 (JJKH20181270KJ) 资助

作者简介: 郑 飞 (1987—), 女 (汉族), 吉林通化人, 助理研究员, 从事中药化学研究。E-mail: zhengfei@ccucm.edu.cn

通信作者: 越 皓 (1977—), 男 (汉族), 吉林长春人, 研究员, 从事中药分析研究。E-mail: jlsrskxyjy@126.com

网络出版时间: 2018-07-30; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180727.1112.006.html>

ty, anti fatigue and preventing senile dementia. In order to discover new compounds produced by the compatibility of ginseng, rapid resolution liquid chromatography coupled with quadruple-time-of-flight tandem mass spectrometry (RRLC-Q-TOF MS) was used for the qualitative and quantitative analysis of the content of ginsenosides in the fermentation liquid of fresh ginseng with cactus pear fruit. The analysis was carried out on an Agilent Zorbax SB-C18 column ($2.1\text{ m}\times 150\text{ mm}\times 3.5\text{ }\mu\text{m}$) by gradient elution with acetonitrile-water (0.1% formic acid) as mobile phase, and was detected by RRLC-Q-TOF MS with negative electrospray ionization mode. Twenty-seven ginsenosides were identified, and the contents of ginsenoside Rh1, Rg2, F2, Rg3, Rh2 and CK increased obviously, which reached to 6.345 2, 20.452 2, 6.255 9, 27.452 8, 55.384 6, 30.472 9 mg/L in the fermentation liquid, respectively. The findings suggested that 19 kinds of ginsenosides are detected before fermentation, while 27 kinds of ginsenosides are detected after fermentation. The method will be applied to find new compounds after being compatibility and to identify ginsenosides based on fragment pathway.

Key words: rapid resolution liquid chromatography coupled with quadruple-time-of-flight tandem mass spectrometry (RRLC-Q-TOF MS); fresh ginseng; prickly pear; compatibility; ginsenosides

人参是五加科植物人参(*Panax ginseng* C. A. Mey.)的干燥根,具有多种药理活性,广泛应用于药品、保健品和食品等领域。人参的主要有效成分是人参皂苷,根据皂苷元母核6位取代基的不同^[1-5],可分为原人参二醇型和原人参三醇型人参皂苷。有研究表明,去糖基化的人参皂苷更易进入血液循环并发挥作用,药理活性和药用价值优于天然含量较高的人参皂苷 Rb1、Rb2、Rc、Rd、Rg1、Re^[6-7]。

仙人掌果为仙人掌科植物仙人掌的果实,果肉微酸甜,含有多糖类、黄酮类、三萜化合物等物质^[8-10]。研究表明,仙人掌果具有行气活血、祛湿退热、提高免疫力、抗肿瘤、降低血糖血脂血压、清除自由基等作用^[11]。

以人参和仙人掌果为原料,经发酵制得的保健酒仙参果酒,具有提高免疫力、抗疲劳、防治老年性痴呆等保健功能。在酸性和微生物发酵等条件下,人参皂苷可失去1~5个糖基,转化生成小分子质量的稀有人参皂苷,具有更好的生物利用度和药效活性。

本研究拟采用高分离度快速液相色谱-四极杆飞行时间质谱(RRLC-Q-TOF MS/MS)联用技术分析鲜人参与仙人掌果配伍发酵过程中的人参皂苷成分,鉴定其中的化合物,并进行定量分析,推测发酵过程中人参皂苷的转化规律,

希望建立基于生物技术的人参配伍主要化学成分分析方法,为质量控制提供监测数据,并为药品和保健食品开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Agilent Zorbax C18 色谱柱($2.1\text{ m}\times 150\text{ mm}\times 3.5\text{ }\mu\text{m}$); 6520 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS(配有电喷雾离子源 ESI), Mass hunter Qualitative Analysis B.03.01 数据处理系统:美国 Agilent 公司产品。

仙人掌果:海南富汇达农业开发有限公司产品;人参:购于吉林省抚松县万良人参市场;人参皂苷 Rh1、Rg2、F2、Rg3、Rh2、CK 对照品:纯度均不低于98%,南京泽朗医药生物有限公司产品;甲醇、乙腈、甲酸:均为色谱纯,美国 Tedia 公司产品。

1.2 溶液的制备

1.2.1 对照品溶液的制备 分别各取约10 mg 人参皂苷对照品 Rh1、Rg2、F2、Rg3、Rh2、CK 于10 mL 量瓶中,精密称定,用甲醇溶解并定容至刻度,配制成标准品储备液,备用。不同浓度的对照品溶液由储备液稀释制得。

1.2.2 鲜人参和仙人掌果发酵液的制备 按照仙参果酒的制备工艺,将清洗后的鲜人参与仙人

掌果分别打浆混合,经调整糖度与 pH 值,接种发酵,经 2 次发酵,过滤后灭菌灌装。

1.2.3 样品溶液的制备 精密量取各 10 mL 3 批发酵液,平行测定,于 60 °C 水浴挥干后,用 10 mL 水溶解,再用同体积的饱和正丁醇萃取 4 次,合并上清液,于 60 °C 挥干,用甲醇溶解于 10 mL 量瓶中,稀释并定容,摇匀,待测。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱: Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 柱 (2.1 m × 150 mm × 3.5 μm); 流动相: A 为 0.1% 甲酸水溶液, B 为乙腈; 梯度洗脱程序: 0~5 min (15%~17% B), 5~10 min (17%~19% B), 10~20 min (19%~21% B), 20~26 min (21%~28% B), 26~37 min (28%~30% B), 37~45 min (30%~36% B), 45~50 min (36%~45% B), 50~58 min (45%~65% B), 58~60 min (65%~80% B); 柱温 35 °C;

流速 0.3 mL/min; 进样量 5 μL。

1.3.2 质谱条件 电喷雾负离子扫描模式 (ESI⁻); 干燥气 (N₂) 流速 9 L/min, 温度 300 °C; 雾化气压力 2.41×10^5 Pa; 毛细管电压为 3.5 kV; 碎裂电压 175 V; 锥孔电压 65 V; 质量扫描范围 m/z 100~2 000。

2 结果与讨论

2.1 RRLC-Q-TOF MS 化学成分分析

利用 RRLC-Q-TOF MS/MS 法对鲜人参与仙人掌果发酵前后溶液中人参皂苷成分进行比较分析,其总离子流图示于图 1。RRLC 可以较好地分离溶液中皂苷类化合物,高分辨质谱和串联质谱可获得化合物的分子质量和结构信息,在负离子模式一级质谱图中,人参皂苷准分子离子以 $[M-H]^-$ 和 $[M+HCOO-H]^-$ 形式存在。在相同条件下,通过对照品的保留时

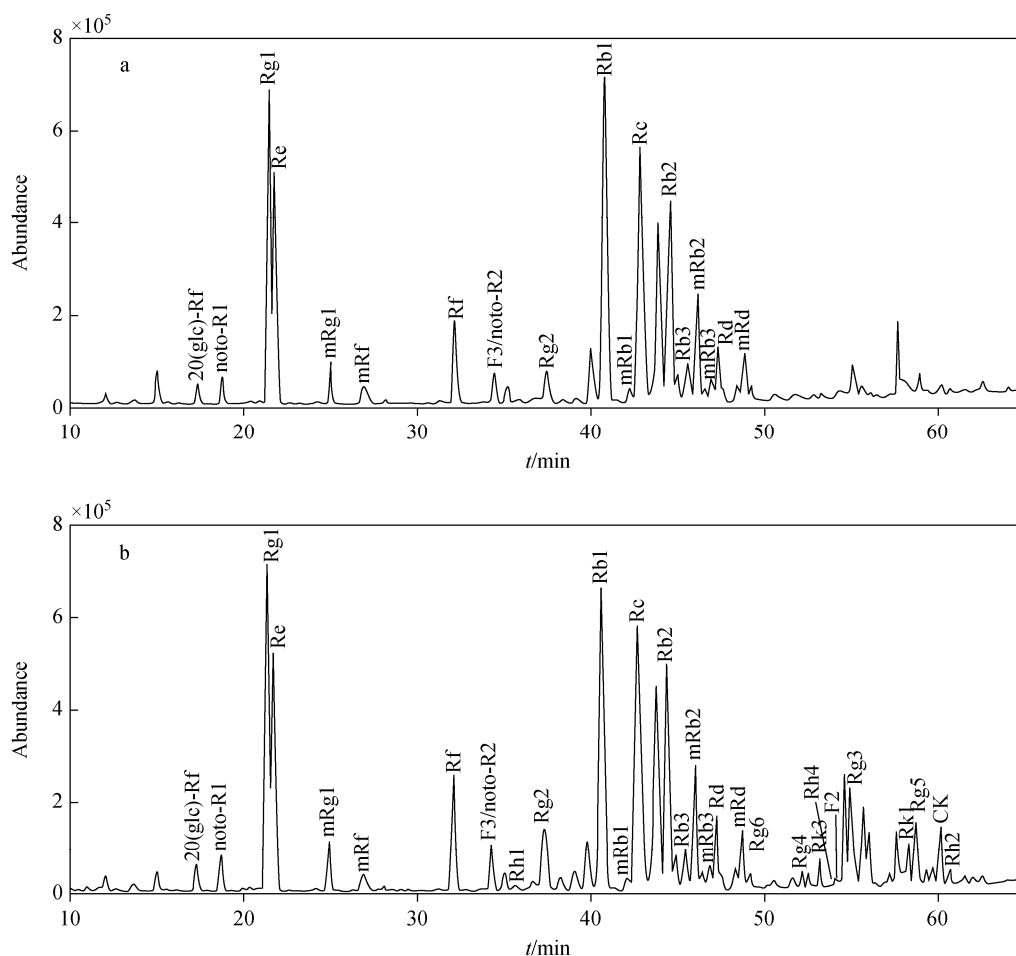


图 1 鲜人参与仙人掌果发酵前(a)与发酵后(b)人参皂苷总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of ginsenosides before (a) and after (b) fermentation process

间、一级质谱中分子质量信息以及二级串联质谱图中碎片离子信息,可以确定皂苷的类型及结构^[12]。

以人参皂苷 Rb2 为例,阐述人参皂苷的裂解规律。人参皂苷 Rb2 为原二醇型人参皂苷,其 C-3 位取代是 2 分子葡萄糖侧链,C-20 位取代为 1 分子葡萄糖和 1 分子吡喃型阿拉伯糖侧链。在负离子模式下,人参皂苷 Rb2 主要以准分子离子 $[M-H]^-$ (m/z 1 077.585 1) 的形式存在。在一定的碰撞能量下, $[M-H]^-$ 进一步碎裂,产生相应的结构碎片信息。人参皂苷 Rb2 的二级串联质谱图示于图 2。其中, m/z 459 离子是原人参二醇皂苷元的特征离子,主要碎片离子 m/z 945.54、783.48、621.43、459.38 是 m/z 1 077 通过丢失 1 分子阿拉伯糖残基(132 u)和 3 分子葡萄糖残基(162 u)产生的,这与文献^[13-15]报道一致。由此推测,该物质为人参皂苷 Rb2。使用同样的方法^[16],可以推断其他人参皂苷的 RRLC-MS/MS 数据,结果列于表 1。

由表 1 可知,溶液发酵前检测到 19 种人参皂苷,而发酵后检测到 27 种人参皂苷,与发酵前相比,人参皂苷 Rg1、Re、Rb1、Rc 的含量明显减少,人参皂苷 Rb2、Rd 的含量相对增加,同时生成了 Rh1、Rg2、Rg4/Rg6、F2、Rk3/Rh4、Rg3、Rh2、CK、Rk1/Rg5 等稀有人参皂苷。有研究报道^[17-19],糖苷类化合物由于极性大、分子

质量较大,口服吸收生物利用度相对较低,难以直接发挥药效作用。该类化合物在肠道中被肠道菌群代谢生成次级代谢产物或苷元,这些代谢产物可能是人参在体内发挥药效作用的活性物质。因此,本研究重点对发酵液中相对含量较高的稀有人参皂苷 Rh1、Rg2、F2、Rg3、Rh2、CK 进行定量分析。

2.2 方法学考察

2.2.1 线性关系考察 按 1.2.1 节方法制备各对照品储备液,用甲醇稀释,配制成系列梯度质量浓度的对照品混合溶液。进样 5 μ L,记录峰面积。以峰面积(y)对分析物质浓度(x)做线性回归,绘制标准曲线,得到回归方程和相关系数,并以 3 倍信噪比($S/N=3$)计算检测限,10 倍信噪比($S/N=10$)计算定量限^[20],结果列于表 2。

2.2.2 回收率和精密度 精密吸取 6 份已知含量的供试品溶液,加入近似等量混标含量的对照品溶液进行含量测定。Rh1、Rg2、F2、Rg3、Rh2、CK 的回收率分别为 98.37%、99.57%、101.12%、100.77%、99.71%、98.80%,RSD 分别为 1.25%、1.35%、1.11%、1.67%、1.43%、1.25%。结果表明,该方法的回收率和精密度较好,可以满足分析要求。

2.3 样品测定

采用该方法检测自制的 3 批发酵液,采用外标法以峰面积进行定量分析。3 批样品中人参皂苷 Rh1、Rg2、F2、Rg3、Rh2、CK 的平均含量分别为 6.345 2、20.452 2、6.255 9、27.452 8、55.384 6、30.472 9 mg/L。

2.4 转化途径分析

2.4.1 原人参二醇型人参皂苷转化途径 在发酵过程中,原二醇型人参皂苷主要有两种转化途径,示于图 3。初步推断,Rb1 脱掉 C-20 位的 1 分子葡萄糖、Rb2 脱掉 C-20 位的 1 分子阿拉伯糖、Rb3 脱掉 C-20 位的 1 分子木糖、Rc 脱掉 C-20 位的 1 分子阿拉伯糖转化为 Rd。第一种转化方式为:Rd 脱掉 C-20 位的 1 分子葡萄糖转化为 Rg3,Rg3 进一步脱水转化为 Rg5/Rk1;第二种转化方式为:Rd 脱掉 C-3 位的 1 分子葡萄糖转化为 F2,F2 脱掉 C-3 位的 1 分子葡萄糖直接转化成 CK,也可脱掉 C-20 位的 1 分子葡萄糖转化为 Rh2。

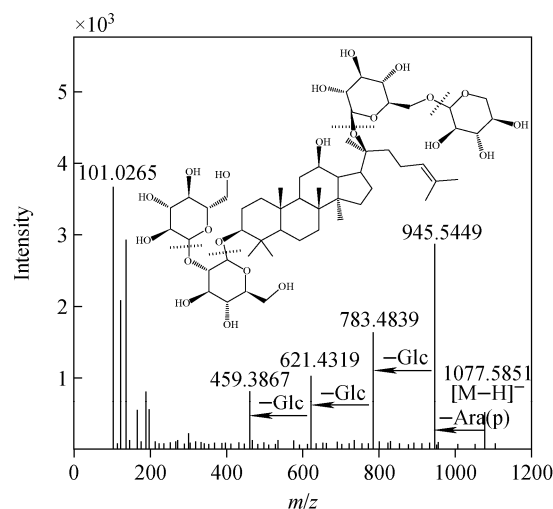


图 2 人参皂苷 Rb2 的二级质谱图

Fig. 2 MS/MS spectrum of ginsenoside Rb2

表 1 鲜人参与仙人掌果发酵液中人参皂苷的 MS/MS 数据 (n=3)

Table 1 MS/MS data of ginsenosides in fermentation process of fresh ginseng and prickly pear (n=3)

序号 No.	名称 Name	分子式 Molecular formula	相对误差 Relative error/ 10^{-6}	$[M-H]^{-}/$ $[M+HOOCH-H]^{-}$ (m/z)	MS/MS 碎片离子 MS/MS fragment ions(m/z)	发酵前 Before fermentation	发酵后 After fermentation
1	20-glc-Rf	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₉	9.3	—/1007.5354	799,637,475	++	++
2	noto-R1	C ₄₇ H ₈₀ O ₁₈	8.5	931.5108/977.5195	799,637,475	++	++
3	Rg1	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄	8.7	—/845.4829	637,475	+	+
4	Re	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	5.2	—/991.5399	799,783,637,475	+++	++
5	mRg1	C ₄₅ H ₇₄ O ₁₇	5.6	885.4745/—	781,637,475	++	++
7	mRf	C ₄₅ H ₇₄ O ₁₇	10.1	885.4771/—	781,619,475	+	+
8	Rf	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₄	6.2	799.4760/845.4846	637,475	+	+
9	F3/noto-R2	C ₄₁ H ₇₀ O ₁₃	6.4	—/815.5674	637,475	++	++
10	Rg2	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	6.3	—/829.4856	637,475	+	++
11	Rh1	C ₃₆ H ₆₂ O ₉	3.1	—/683.4264	459	—	+
12	Rb1	C ₅₄ H ₉₂ O ₂₃	9.0	1107.5802/—	945,783,621,459	++++	+++
13	mRb1	C ₅₇ H ₉₄ O ₂₆	6.6	1193.5797/—	1107,945,783,621,459	+++	+++
14	Rc	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	8.3	—/1123.5720	945,783,621,459	++	+
15	Rb2	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	10.1	1077.5478/1123.5793	945,783,621,459	++	+++
16	mRb2	C ₅₆ H ₉₂ O ₂₅	6.8	1163.5718/—	1077,915,783,621,459	++	++
17	mRb3	C ₅₆ H ₉₂ O ₂₅	9.4	1163.5473/—	1077,915,783,621,459	++	++
18	Rb3	C ₅₃ H ₉₀ O ₂₂	5.5	1077.5746/1123.5816	945,783,621,459	++	++
19	Rd	C ₄₈ H ₈₂ O ₁₈	6.3	945.5336/991.5436	783,621,459	++	+++
20	mRd	C ₅₁ H ₈₄ O ₂₁	9.6	1031.5297/—	945,783,765,621,459	+++	+++
21	Rg4/Rg6	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	10.4	—/811.4637	619,457	—	+
22	F2	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	8.9	—/829.4879	621,459	—	+
23	Rk3/Rh4	C ₃₆ H ₆₀ O ₈	9.6	—/665	457	—	+
24	Rg3	C ₄₂ H ₇₂ O ₁₃	10.3	—/829.4851	621,459	—	+
25	Rh2	C ₃₆ H ₆₂ O ₈	6.4	—/667.8727	459	—	++
26	CK	C ₃₆ H ₆₂ O ₈	9.6	—/667.7274	459	—	++
27	Rk1/Rg5	C ₄₂ H ₇₀ O ₁₂	6.5	—/811.4638	603,441	—	+

注:“—”代表未检测到;“+”代表峰面积小于 10^6 ;“++”代表峰面积为 $(1\sim 5)\times 10^6$;“+++”代表峰面积为 $(5\sim 10)\times 10^6$;“++++”代表峰面积为 $(1\sim 5)\times 10^7$

表 2 人参皂苷对照品的回归方程、线性范围、线性相关系数、检出限和定量限 (n=3)

Table 2 Regression equations, linear ranges, correlation coefficients (r), limits of detection(LODs) and limits of quantification (LOQs) of ginsenosides (n=3)

编号 No.	人参皂苷 Ginsenosides	回归方程 Regression equations	线性范围 Linear ranges/(mg/L)	线性相关系数 Correlation coefficients(r)	检出限 LODs/ (mg/L)	定量限 LOQs/ (mg/L)
1	Rh1	$y=596.91x+152.73$	4.28~21.40	0.9995	0.10	0.33
2	Rg2	$y=6857.90x+6052.25$	8.32~41.60	0.9992	0.15	0.39
3	F2	$y=12918.01x-2059.51$	4.00~20.00	0.9994	0.09	0.29
4	Rg3	$y=8623.50x+1336.50$	6.06~30.30	0.9995	0.12	0.41
5	Rh2	$y=166.58x-16.45$	15.56~75.80	0.9997	0.08	0.21
6	CK	$y=660.72x+112.01$	7.28~36.40	0.9992	0.21	0.51

2.4.2 原人参三醇型人参皂苷转化途径 在发酵过程中,原三醇型人参皂苷主要有两种转

化途径,示于图 4。初步推断,人参皂苷 Re 脱掉 C-20 位的 1 分子葡萄糖转化为 Rg2, Rg2 进

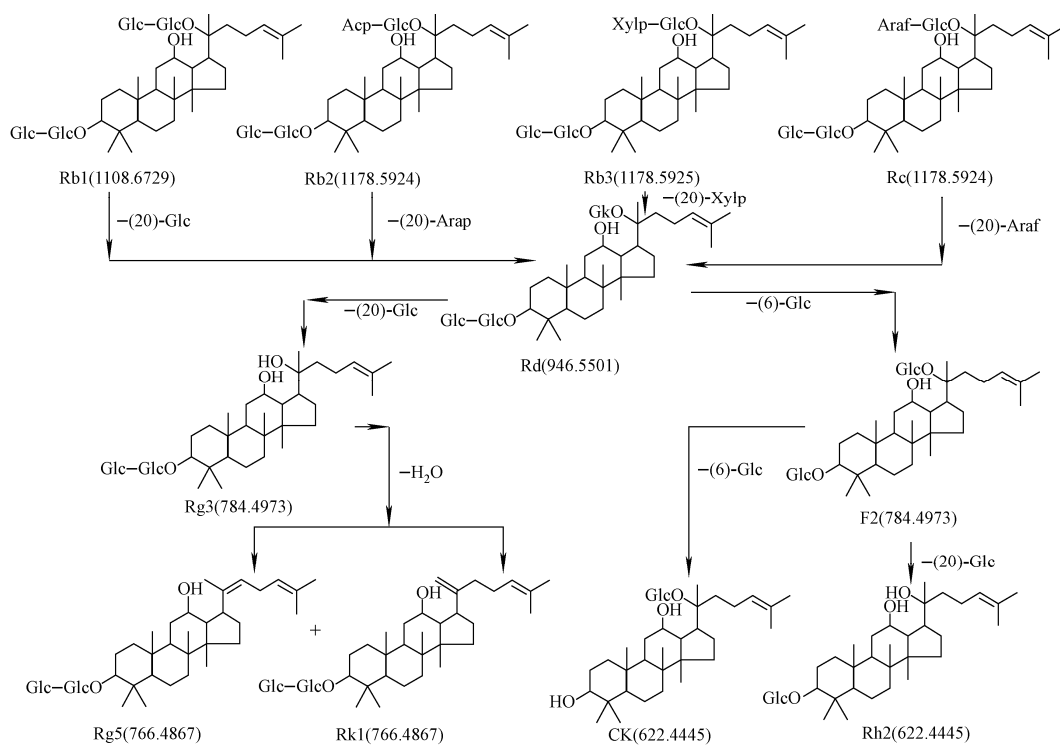


图 3 发酵过程中原人参二醇型皂苷的可能转化途径

Fig. 3 Possible pathways of protopanaxadiol ginsenosides in fermentation process

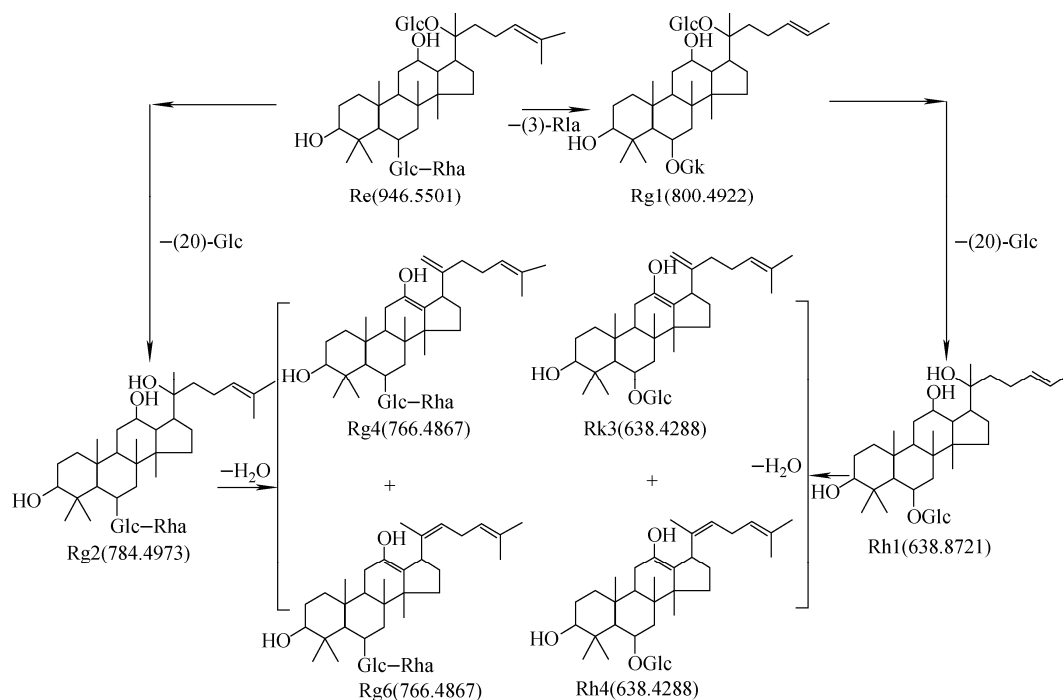


图 4 发酵过程中原人参三醇型皂苷的可能转化途径

Fig. 4 Possible pathways of protopanaxatriol ginsenosides in fermentation process

一步脱水转化为 Rg4/Rg6;另一途径为人参皂苷 Re 脱掉 C-6 位的 1 分子鼠李糖转化为 Rg1, Rg1 继续脱掉 C-20 位的 1 分子葡萄糖转化为 Rh1, Rh1 进一步脱水可转化为 Rk3/Rh4。

3 结论

长白山道地药材人参和热带植物仙人掌果配伍,经发酵工艺制得保健酒仙参果酒,不仅降低了人参的燥性,同时转化生成稀有人参皂苷,提高了抗氧化、增强免疫力等活性。本研究对参与仙人掌果配位发酵液中的人参皂苷 Re、Rb1、Rg1 进行测定,同时分析多种人参皂苷含量的变化及转化路径,经 RRLC-Q-TOF MS/MS 检测鉴定出 27 种人参皂苷,其中转化生成了相对含量较高的人参皂苷 Rh1、Rg2、F2、Rg3、Rh2、CK,该过程中人参皂苷的转化主要是由仙人掌果为发酵体系提供了酸性条件和糖。本研究不仅为仙参果酒的功能性提供了物质基础研究,同时还可对相关产品质量标准的制订提供依据。

参考文献:

- [1] 林彦萍,张美萍,王康宇,等. 人参皂苷生物合成研究进展[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(23): 4 292-4 302.
LIN Yanping, ZHANG Meiping, WANG Kangyu, et al. Research achievements on ginsenosides biosynthesis from *Panax ginseng* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2016, 41(23): 4 292-4 302(in Chinese).
- [2] XIAO D, YUE H, XIU Y, et al. Accumulation characteristics and correlation analysis of five ginsenosides with different cultivation ages from different regions[J]. Journal of Ginseng Research, 2015, 39(4): 338-344.
- [3] 李慧,许亮,温美佳,等. 不同产地人参皂苷成分含量 UPLC 法测定及质量评价[J]. 中华中医药杂志, 2015, (6): 1 963-1 968.
LI Hui, XU Liang, WEN Meijia, et al. Study on the content measurement and quality evaluation of ginsenoside constituent from different habitats with UPLC analysis method[J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2015, (6): 1 963-1 968(in Chinese).
- [4] CHEN Y J, ZHAO Z Z, CHEN H B, et al. Determination of ginsenosides in Asian and American ginsengs by liquid chromatography quadrupole time of flight MS; assessing variations based on morphological characteristics[J]. Journal of Ginseng Research, 2015, 41(1): 10-22.
- [5] 刘丹,濮社班,朱玲英,等. RP-HPLC 法同时测定不同产地红参中 6 种人参皂苷的含量[J]. 药学进展, 2011, 35(6): 278-281.
LIU Dan, PU Sheban, ZHU Lingying, et al. Simultaneous determination of six ginsenosides in red ginseng of different origins by RP-HPLC[J]. Progress in Pharmaceutical Sciences, 2011, 35(6): 278-281(in Chinese).
- [6] 郑志忠,明艳林. 人参皂苷体内代谢及其产物的生物活性[J]. 海峡药学, 2012, 24(1): 9-13.
ZHENG Zhizhong, MING Yanlin. Metabolism of ginsenoside in vivo and biological activities of metabolites[J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2012, 24(1): 9-13(in Chinese).
- [7] 杨婧娟. 三七总皂苷的发酵辅助提取及其活性评价[D]. 浙江:浙江大学, 2013.
- [8] FELKAI-HADDACHE L, DAHMOUNE F, REMINI H, et al. Microwave optimization of mucilage extraction from *Opuntia ficus indica* Cladodes[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 84(8): 24.
- [9] ORDAZOCHOA G, JUÁREZCARATACHEA A, PÉREZSÁNCHEZ R E, et al. Effect of spineless cactus intake (*Opuntia ficus-indica*) on blood glucose levels in lactating sows and its impact on feed intake, body weight loss, and weaning-estrus interval[J]. Tropical Animal Health & Production, 2017, 49(5): 1 025-1 033.
- [10] MSADDAK L, ABDELHEDI O, KRIDENE A, et al. *Opuntia ficus-indica*, cladodes as a functional ingredient: bioactive compounds profile and their effect on antioxidant quality of bread [J]. Lipids in Health & Disease, 2017, 16(1): 32.
- [11] 张嘉麟,徐文安,杨荫康,等. 三七中人参皂甙对老年鼠血液中抗氧化酶活力影响的研究[J]. 昆明医科大学学报, 2000, 21(2): 63-65.
ZHANG Jialin, XU Wen'an, YANG Yinkang, et al. A preliminary study on the relationship between the effect of *Panax notoginseng* Rb1 and Rg1 on the aging process[J]. Academic Journal

- of Kunming Medical College, 2000, 21(2): 63-65(in Chinese).
- [12] 郝颖,于珊珊,戴雨霖,等. RRLC-Q-TOF MS/MS法分析生晒参和大力参中的皂苷类成分[J]. 质谱学报,2014,35(4):311-316.
HAO Ying, YU Shanshan, DAI Yulin, et al. Study on ginsenosides in white ginseng and dali ginseng by RRLC-Q-TOF MS/MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2014, 35(4): 311-316(in Chinese).
- [13] SUN J, WU W, GUO Y, et al. Pharmacokinetic study of ginsenoside Rc and simultaneous determination of its metabolites in rats using RRLC-Q-TOF-MS[J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2014, 88: 16-21.
- [14] 张晓旭,王洪平,杨阳,等. 超高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法快速鉴别生晒参中的皂苷类成分[J]. 中国医药导报,2015,12(9):130-136.
ZHANG Xiaoxu, WANG Hongping, YANG Yang, et al. Rapid analysis of ginsenosides in dried fresh ginseng by ultra-performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. China Medical Herald, 2015, 12(9): 130-136(in Chinese).
- [15] YONG-KOOK K, SUK A M, SUK P J, et al. Discrimination of cultivation ages and cultivars of ginseng leaves using Fourier transform infrared spectroscopy combined with multivariate analysis [J]. Journal of Ginseng Research, 2014, 38(1): 52-58.
- [16] 郁杰,秦枫,洪伟鸣,等. HPLC-MS/MS法检测三七茎叶总皂苷中人参皂苷 Rb1 的含量[J]. 江苏农业科学,2010,(5):370-372.
YU Jie, QIN Feng, HONG Weiming, et al. Simultaneous determination of ginsenoside Rb1 in total saponins in leaves of *Panax notoginseng* by HPLC-MS/MS [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2010, (5): 370-372(in Chinese).
- [17] 金高娃,丁俊杰,陈雪,等. 反相/亲水色谱法分析糖苷类化合物[J]. 分析测试学报,2014,33(2): 133-137.
JIN Gaowa, DING Junjie, CHEN Xue, et al. Separation of glucoside compounds by reversed-phase and hydrophilic interaction liquid chromatography[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33(2): 133-137(in Chinese).
- [18] 刘欣. 人参皂苷 Rb 水解酶的分离纯化及其性质的研究[D]. 大连:大连医科大学,2003.
- [19] 杨宁,杨世林,赵余庆. 稀有人参皂苷糖苷化合物研究进展[J]. 现代药物与临床,2014, 29(5):574-582.
YANG Ning, YANG Shilin, ZHAO Yuqing. Research progress on glycosylation methods of rare ginsenosides[J]. Drugs & Clinic, 2014, 29(5): 574-582(in Chinese).
- [20] 刘莉,齐洋. 降糖宁胶囊中人参皂苷 Rg1、Re 的含量方法学考察[J]. 黑龙江医药,2014,(2): 304-306.
LIU Li, QI Yang. Methodological study on contents of ginsenoside Rg1, ginsenoside Re in Jiangtangning capsules[J]. Heilongjiang Medicine Journal, 2014, (2): 304-306(in Chinese).
- [21] 南国,张鹏,王萌,等. HPLC法测定稳心颗粒中三七皂苷 R1、人参皂苷 Rg1、Rb1、Rd 与党参炔苷的含量[J]. 天津中医药,2016,33(7): 434-436.
NAN Guo, ZHANG Peng, WANG Meng, et al. Determination of notoginsenoside R1, ginsenoside Rg1, Rb1, Rd and lobetyolin in Wenxin Keli by HPLC[J]. Tianjin Journal of Traditional Chinese Medicine, 2016, 33(7): 434-436(in Chinese).
- [22] 唐艳,闫述模,汪静静,等. 基于 UPLC 及多成分分析的西洋参质量评价[J]. 中国中药杂志, 2016,41(9):1 678-1 684.
TANG Yan, YAN Shumo, WANG Jingjing, et al. Quality evaluation of American ginseng using UPLC coupled with multivariate analysis [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2016, 41(9): 1 678-1 684(in Chinese).
- [23] 马帅,刘新瑶,林柯. 人参皂苷在人参发酵酒中变化规律的研究[J]. 农产品加工,2016,(11):9-13.
MA Shuai, LIU Xinyao, LIN Ke. Change law of ginseng saponins in *Panax ginseng* extraction research[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2016, (11): 9-13(in Chinese).