

不同生长年限鲜参与生晒参多类型 化学成分差异分析与评价

高芳芳, 施亚宁, 李玉琴, 张喆, 尚尔鑫, 宿树兰*, 郭盛, 段金廛*

(南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心 中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心
国家中医药管理局中药资源循环利用重点实验室 江苏省方剂高技术研究重点实验室, 南京 210023)

摘要 目的:探讨不同生长年限鲜参与生晒参中多类型成分的差异,为人参质量控制及开发利用提供科学依据。方法:采用高效液相色谱-蒸发光散射检测器法(HPLC-ELSD法)对人参中皂苷类化学成分组成与含量进行分析;分析条件:采用 Dimaonsil® ODS C₁₈(250 mm×4.6 mm,5 μm)色谱柱,以乙腈(A)-水(B)为流动相,梯度洗脱,流速 1.0 mL·min⁻¹,蒸发光散射检测器漂移管温度 100 ℃,气体流量 2.8 L·min⁻¹。采用紫外-可见分光光度法测定人参中可溶性多糖含量,以葡萄糖与葡萄糖醛酸为对照品测定中性多糖与酸性多糖含量,检测波长分别为 490、512 nm。采用超高效液相色谱-三重四极杆质谱串联法(UPLC-TQ MS法)对人参中氨基酸类与核苷类化学成分组成与含量进行分析;分析条件:采用 ACQUITY UPLC BEH Amide(100 mm×2.1 mm,1.7 μm)色谱柱,以含有 5 mmol·L⁻¹甲酸铵、5 mmol·L⁻¹乙酸铵和 0.2% 甲酸的水溶液为流动相 A,以含有 1 mmol·L⁻¹甲酸铵、1 mmol·L⁻¹乙酸铵和 0.2% 甲酸的乙腈溶液为流动相 B,梯度洗脱,流速 0.40 mL·min⁻¹,柱温为 30 ℃,进样量为 2 μL;电喷雾(ESI)离子源,正离子模式多反应监测采集。结果:在相同生长年限下,生晒参中 8 个皂苷类成分(人参皂苷 Re、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rf、人参皂苷 Rb₁、人参皂苷 Rc、人参皂苷 Rb₂、人参皂苷 Rb₃、人参皂苷 Rd)与 7 个核苷类成分(胸腺嘧啶、胸苷、尿苷、腺苷、胞苷、鸟苷、腺嘌呤)平均总量分别为 7.10~12.75、0.194 9~0.878 4 mg·g⁻¹,均高于鲜参;鲜参中可溶性多糖(中性多糖与酸性多糖)与 15 个氨基酸类成分(L-亮氨酸、L-苯丙氨酸、L-色氨酸、γ-氨基丁酸、L-异亮氨酸、L-缬氨酸、L-脯氨酸、L-酪氨酸、β-丙氨酸、L-苏氨酸、L-谷氨酰胺、L-天冬酰胺、L-天冬氨酸、L-精氨酸、L-赖氨酸)平均总量分别为 11.03%~18.29%、7.51~13.58 mg·g⁻¹,均高于生晒参。比较 3~6 年生鲜参与生晒参,发现在 6 年生人参中可溶性多糖、8 个人参皂苷类成分、15 个氨基酸类成分与 7 个核苷类成分的平均总量最高,分别为 18.29%、12.75 mg·g⁻¹、13.58 mg·g⁻¹、0.878 4 mg·g⁻¹。结论:不同生长年限鲜参与生晒参多类型成分含量具有差异性,且随生长年限的延长,其可溶性多糖、8 个人参皂苷类成分、15 个氨基酸类成分与 7 个核苷类成分总量呈增加趋势。研究结果为鲜参与生晒参药效差异物质基础与质量控制提供科学依据。

关键词:鲜参;生晒参;生长年限;皂苷类成分;多糖类成分;氨基酸类成分;核苷类成分;含量测定

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793(2024)10-1722-19

doi: 10.16155/j.0254-1793.2024-0413

* 通信作者 宿树兰 Tel:(025)85811917;E-mail:sushulan1974@163.com

段金廛 Tel:(025)85811116;E-mail:dja@njutcm.edu.cn

第一作者 Tel:(025)85811916;E-mail:gaofangfang18@163.com

Differential analysis and evaluation of multiple types of chemical components in fresh and white ginseng with different growth years

GAO Fang – fang, SHI Ya – ning, LI Yu – qin, ZHANG Zhe,
SHANG Er – xing, SU Shu – lan^{*}, GUO Sheng, DUAN Jin – ao^{*}

(Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, State Administration of Traditional Chinese Medicine Key Laboratory of Chinese Medicinal Resources Recycling Utilization, National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China)

Abstract Objective: To explore the differences of multiple types of chemical constituents in fresh and white ginseng with different growth years, which provided reference for the quality control and comprehensive exploitation of *Panax ginseng*. **Methods:** The saponins in ginseng was determined by HPLC – ELSD; Analytical conditions: a Di-maonsil[®] ODS C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) column was used with (A) – water (B) (gradient elution) as the mobile phase at a flow rate of 1.0 mL · min⁻¹, the temperature of the drift tube was 100 °C, the gas flow rate was 2.8 L · min⁻¹. The UV – Vis spectrophotometric was used to determine the soluble polysaccharides. Glucose and glucuronic acid were used as reference substances of the neutral polysaccharide and acidic polysaccharide with detection wavelengths of 490 nm and 512 nm, respectively. UPLC – TQ MS was used for analyzing amino acids and nucleosides of *Panax ginseng*. Analytical conditions: an ACQUITY UPLC BEH Amide (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm) column was used with an aqueous solution containing 5 mmol · L⁻¹ ammonium formate, 5 mmol · L⁻¹ ammonium acetate, and 0.2% formic acid as mobile phase A, and an acetonitrile solution containing 1 mmol · L⁻¹ ammonium formate, 1 mmol · L⁻¹ ammonium acetate, and 0.2% formic acid as mobile phase B with gradient elution at the flow rate of 0.40 mL · min⁻¹. Column temperature was 30 °C, and injection volume was 2 μL. Electrospray ion source was adopted with positive ion modes and multi – reaction monitoring and acquisition. **Results:** Under the same growth years, the content of 8 ginsenosides (ginsengside Re, ginsengside Rg₁, ginsengside Rf, ginsengside Rb₁, ginsengside Rc, ginsengside Rb₂, ginsengside Rb₃, ginsengside Rd) and 7 nucleosides (thymine, thymidine, uridine, adenosine, cytidine, guanosine, adenine) in white ginseng were higher than that in fresh ginseng, with the average content of 7.10 – 12.75 mg · g⁻¹ and 0.195 0 – 0.878 4 mg · g⁻¹, respectively. The soluble polysaccharides (neutral polysaccharide, acid polysaccharide) and 15 amino acids (*L* – leucine, *L* – phenylalanine, *L* – tryptophan, gamma – aminobutyric, *L* – isoleucine, *L* – valine, *L* – proline, *L* – tyrosine, β – alanine, *L* – threonine, *L* – glutamine, *L* – asparagine, *L* – aspartic acid, *L* – arginine, *L* – lysine) in fresh ginseng were higher than that in white ginseng, with the average contents of 11.03% – 18.29% and 7.61 – 13.58 mg · g⁻¹, respectively. Comparison of 3 – 6 years old with fresh ginseng and white ginseng revealed that the highest average total amounts of soluble polysaccharides, 8 ginsenosides, 15 amino acids and 7 nucleosides were found in the 6 years old ginseng, which were 18.29%, 12.75 mg · g⁻¹, 13.58 mg · g⁻¹, 0.878 4 mg · g⁻¹. **Conclusion:** The contents of multiple types of components in fresh ginseng and white ginseng from different growth years were different. The total amount of soluble polysaccharides, 8 ginsenosides, 15 amino acids and 7 nucleosides all increased with growth years. The results provide scientific basis for efficacy differences and the quality control of fresh ginseng and white ginseng. **Keywords:** fresh ginseng; white ginseng; growth years; ginsenosides; polysaccharides; amino acids; nucleosides; content determination

人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 为五加科人参属植物,以根、根茎为主要药用部位。人参素有“草药之王”的美誉,最早可见于《神农本草经》,列为上品。味甘、微苦,性微温,归脾、肺、心、肾经,具有大补元气、补脾益肺、生津养血、延年益寿、益智安神等功效。主产于我国东北地区^[1],富含人参皂苷、多糖、蛋白质、核苷、挥发油、脂肪酸、氨基酸、维生素及微量元素等多种活性成分^[2]。人参为多年生草本植物,不同生长年限对其药效成分的累积有直接影响,并与人参药材质量密切相关^[3]。作为药食同源药材,人参广泛应用于食品、药品与保健品中。其中,鲜参与生晒参是目前市场上最常见的2种商品规格^[4]。鲜参入药时有助于发挥补气、滋阴生津功效,生晒参是鲜参经过低温晒干或烘干制成^[5],方便储存和运输,具有大补元气、复脉固脱、补益脾肺等功效,但现代研究并未对不同生长年限鲜参与生晒参差异性物质进行深入分析。

2020年版《中华人民共和国药典》将人参皂苷类成分作为人参质量控制的标准^[6],但是仅对3个皂苷类成分定量分析,并不能完全反映出人参药材品质。本试验分别采用高效液相色谱-蒸发光散射检测器法(HPLC-ELSD法)^[7]、紫外-可见分光光度法^[8]、超高效液相色谱-三重四极杆质谱串联法(UPLC-TQMS法)^[9]对来自不同生长年限鲜参与生晒参中皂苷、多糖、氨基酸与核苷等化学成分进行差异分析,以期探讨多类型成分在不同生长年限人参中的含量变化规律,为鲜参与生晒参的药效物质差异和构建人参质量控制指标体系奠定理论基础。

1 仪器与试剂

Agilent 1290 Infinity II 高效液相色谱仪(安捷伦公司);Agilent 1290 Infinity II 蒸发光散射检测器(安捷伦公司);Waters ACQUITY UPLC 系统、Xevo TQ 检测器、Mass Lynx™ 质谱工作站软件(Waters公司);BP211D 十万分之一电子天平(赛多利斯科学有限公司);ML204 万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);UV-5100 紫外-可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);Enspire 多功能酶标仪(PerkinElmer公司);KH-500DV 超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司);D1524R 高速冷冻离心机(大龙兴创实验仪器股份有限公司);M67013 涡旋震荡器(北京克格仪器有限公司);

对照品人参皂苷 Re(批号 52286-59-6)、人参

皂苷 Rg₁(批号 22427-39-0)、人参皂苷 Rf(批号 52286-58-5)、人参皂苷 Rb₁(批号 41753-43-9)、人参皂苷 Rc(批号 11021-14-0)、人参皂苷 Rb₂(批号 11021-13-9)、人参皂苷 Rb₃(批号 68406-26-8)、人参皂苷 Rd(批号 52705-93-8)购于上海源叶生物科技有限公司,葡萄糖醛酸(批号 B1611057)、葡萄糖(批号 E1407052)、D-无水葡萄糖对照品(批号 110833-202305)购于阿拉丁试剂公司,苯酚(批号 20231026)购于天津市光复精细化工研究所,腺苷(批号 110869)、酪氨酸(批号 110927)、尿苷(批号 1001290895)、胸腺嘧啶(批号 1000735415)、胸苷(批号 1001182662)、胞苷(批号 101056866)、 γ -氨基丁酸(批号 BCBD3661V)、腺嘌呤(批号 A8626)、鸟苷(批号 119K15841V)、L-天冬酰胺(批号 A-8381)、L-甲硫氨酸(批号 F20230927)均购于 Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO),L-天冬氨酸(批号 C11512944)、L-苏氨酸(批号 C11584158)、 β -丙氨酸(批号 C10788055)、L-谷氨酰胺(批号 C11144809)、L-异亮氨酸(批号 C11435950)、L-赖氨酸(批号 C1091480)购于上海麦克林生化科技有限公司,L-色氨酸(批号 C11475362)、L-亮氨酸(批号 C11495324)、L-苯丙氨酸(批号 20220316)、L-缬氨酸(批号 20230318)、L-脯氨酸(批号 20200522)、L-精氨酸(批号 20220318)购于惠兴生化试剂有限公司,所有对照品纯度均>98%。

乙腈和甲酸(HPLC级)购自 Merck (Darmstadt),超纯水由 Milli-Q 超纯水仪自制,甲酸铵和乙酸铵(HPLC级)购自国药控股化学试剂有限公司(中国上海),其他化学试剂均为分析纯。

2017—2020年在吉林省抚松县进行批量栽培人参,并于2023年9月统一采集。生晒参样品是由洗净后的同一生长年限鲜参经40~50℃烘干而成,其含水量低于12%。所有人参样品经南京中医药大学段金廛教授鉴定为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的根与根茎。将所有鲜参样品洗晒晾干后,切片,用打粉机打成糊状,于-20℃保存备用;所有生晒参样品粉碎,过4号筛,于阴凉干燥处保存备用。

2 方法与结果

2.1 水分测定

按照2020年版《中华人民共和国药典》四部通则<2832>第二法进行所有样品含水量测定,含水

量结果见表1。结果显示不同生长年限生晒参含水量值均 $<12.00\%$,符合2020年版《中华人民共和国药典》对生晒参含水量要求,样品的含量计算按干重计。

表1 不同生长年限鲜参与生晒参含水量

Tab. 1 Moisture content of fresh ginseng and white ginseng with different growth years

样品编号 (sample No.)	生长年限及规格 (growth years and specification)	含水量 (moisture content)/%
X1	3年生鲜参(3 years old fresh ginseng)	74.20
S1	3年生晒参(3 years old white ginseng)	11.89
X2	4年生鲜参(4 years old fresh ginseng)	73.80
S2	4年生晒参(4 years old white ginseng)	11.80
X3	5年生鲜参(5 years old fresh ginseng)	74.90
S3	5年生晒参(5 years old white ginseng)	10.90
X4	6年生鲜参(6 years old fresh ginseng)	74.10
S4	6年生晒参(6 years old white ginseng)	11.50

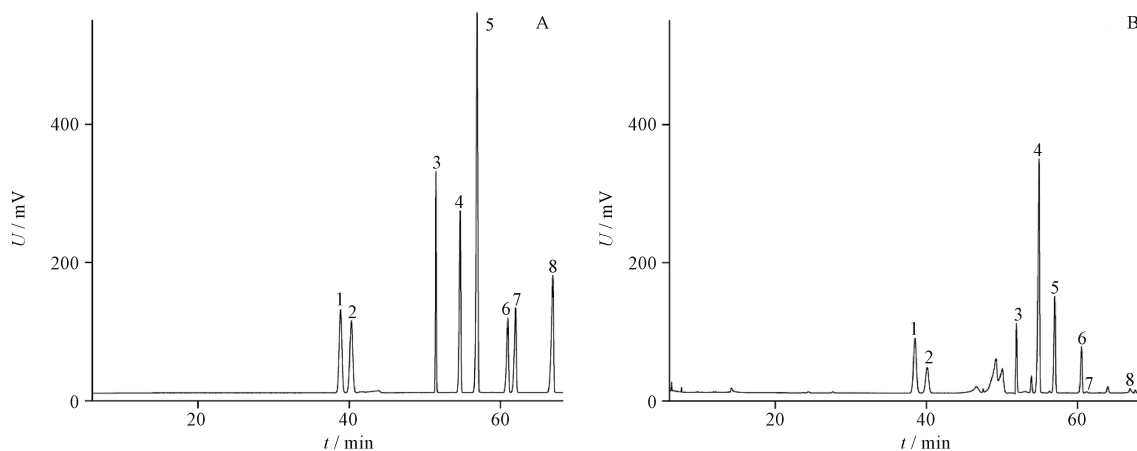
2.2 皂苷类成分分析

2.2.1 对照品溶液制备 精密称取人参皂苷 Re、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rf、人参皂苷 Rb₁、人参皂苷

Rc、人参皂苷 Rb₂、人参皂苷 Rb₃、人参皂苷 Rd 的对照品适量,加甲醇溶解并配制上述成分质量浓度分别为 969.50、1 000.10、546.60、834.60、397.50、695.10、105.00、198.70 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的混合溶液,即得。

2.2.2 供试品溶液制备 精密称取人参样品 1.0 g,置于 25 mL 圆底烧瓶中,加 10 倍量的 75% 乙醇加热回流 1 h,重复提取 2 次,合并提取液,摇匀,过滤,减压浓缩滤液至 2 mL,取浓缩液 1.0 mL,13 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min,取上清液,过 0.22 μm 微孔滤膜,即得。

2.2.3 色谱条件 采用 Dimaonsil[®] ODS C₁₈ (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm) 色谱柱,以乙腈(A)–水(B)为流动相,梯度洗脱(0~10 min, 5%A \rightarrow 20%A; 10~35 min, 20%A; 35~37 min, 20%A \rightarrow 24%A; 37~42 min, 24%A \rightarrow 26%A; 42~45 min, 26%A \rightarrow 31%A; 45~55 min, 31%A \rightarrow 32%A; 55~65 min, 32%A \rightarrow 34%A; 65~67 min, 34%A \rightarrow 36%A),流速 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,蒸发光散射检测器漂移管温度 100 $^{\circ}\text{C}$,气体流量 2.8 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$,进样 10 μL 。对照品及 6 年生晒参样品色谱图见图 1,不同生长年限鲜参与生晒参样品色谱见图 2。



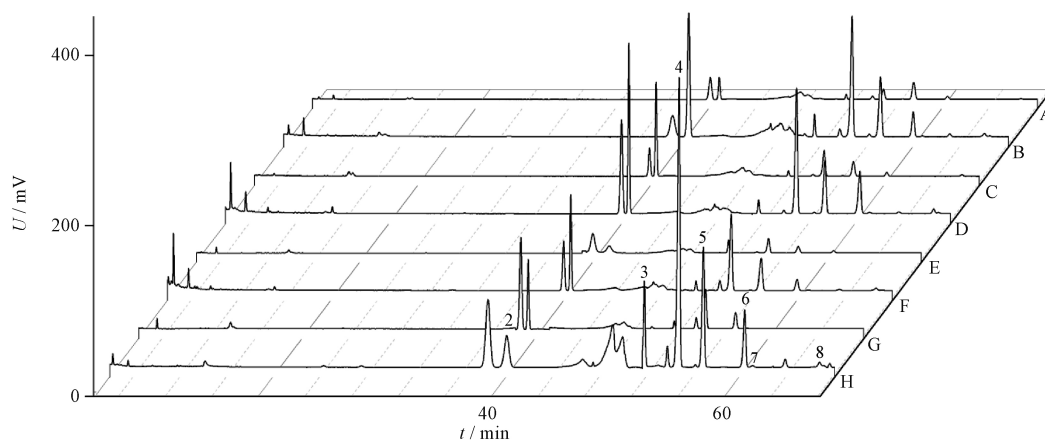
1. 人参皂苷 Re (ginsengside Re) 2. 人参皂苷 Rg₁ (ginsengside Rg₁) 3. 人参皂苷 Rf (ginsengside Rf) 4. 人参皂苷 Rb₁ (ginsengside Rb₁)
5. 人参皂苷 Rc (ginsengside Rc) 6. 人参皂苷 Rb₂ (ginsengside Rb₂) 7. 人参皂苷 Rb₃ (ginsengside Rb₃) 8. 人参皂苷 Rd (ginsengside Rd)

图1 混合对照品(A)与6年生晒参样品(B)的HPLC色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of mixed reference substances(A) and sample of 6 yrs old white ginseng (B)

2.2.4 线性关系考察 精密吸取“2.2.1”项下制备的混合对照品溶液 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL,分别置于 1 mL 量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀,制成系列线性对照品溶液。精密吸取系列线性对照品溶

液 10 μL ,按“2.2.3”项色谱条件测定峰面积,以峰面积自然对数值(Y)为纵坐标,进样量自然对数值(X)为横坐标,用最小二乘法进行线性回归,得到回归方程和相关系数,结果见表 2。



A. 3年生鲜参(3 years old fresh ginseng) B. 3年生晒参(3 years old white ginseng) C. 4年生鲜参(4 years old fresh ginseng) D. 4年生晒参(4 years old white ginseng) E. 5年生鲜参(5 years old fresh ginseng) F. 5年生晒参(5 years old white ginseng) G. 6年生鲜参(6 years old fresh ginseng) H. 6年生晒参(6 years old white ginseng)

图2 不同生长年限鲜参与晒参 HPLC 色谱图

Fig. 2 HPLC chromatograms of fresh ginseng and white ginseng with different growth years

表2 人参皂苷类成分回归方程、线性范围及相关系数

Tab. 2 Regression equations, linear ranges and correlation coefficient of ginsenosides

成分(component)	回归方程(regression equation)	线性范围(linear range)/ μg	r
人参皂苷 Re(ginonoside Re)	$Y = 1.707X + 7.331$	0.970 ~ 9.70	0.999 2
人参皂苷 Rg ₁ (ginonoside Rg ₁)	$Y = 1.3587X + 7.2835$	1.00 ~ 10.00	0.999 0
人参皂苷 Rf(ginonoside Rf)	$Y = 1.6732X + 7.9736$	0.547 ~ 5.47	0.999 4
人参皂苷 Rb ₁ (ginonoside Rb ₁)	$Y = 1.6236X + 7.7971$	0.835 ~ 8.35	0.999 4
人参皂苷 Rc(ginonoside Rc)	$Y = 1.5835X + 8.8623$	0.398 ~ 3.98	0.999 5
人参皂苷 Rb ₂ (ginonoside Rb ₂)	$Y = 1.6355X + 7.4041$	0.695 ~ 6.95	0.999 0
人参皂苷 Rb ₃ (ginonoside Rb ₃)	$Y = 1.5983X + 7.656$	0.105 ~ 1.05	0.999 3
人参皂苷 Rd(ginonoside Rd)	$Y = 1.5927X + 7.5304$	0.199 ~ 1.99	0.999 5

2.2.5 精密度试验 取“2.2.1”项下制备的混合照品溶液,按“2.2.3”项条件连续进样6次,记录各化合物色谱峰峰面积并计算其RSD。结果人参皂苷Rb₁、人参皂苷Rb₂、人参皂苷Rb₃、人参皂苷Rc、人参皂苷Rd、人参皂苷Re、人参皂苷Rg₁、人参皂苷Rf峰面积的RSD分别为2.0%、1.9%、1.8%、1.3%、1.4%、1.1%、2.1%、1.5%,RSD均<2.5%,表明仪器精密度良好。

2.2.6 重复性试验 取3年生晒参样品(S2),按“2.2.2”项下方法,平行制备6份供试品溶液,依次进样测定,记录样品中各化合物色谱峰峰面积并计算含量及其RSD。结果人参皂苷Rb₁、人参皂苷Rb₂、人参皂苷Rb₃、人参皂苷Rc、人参皂苷Rd、人参皂苷Re、人参皂苷Rg₁和人参皂苷Rf平均含量分别为1.57、1.34、0.096 82、0.530 1、0.226 4、1.51、1.70

和0.309 1 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,RSD分别为1.9%、2.0%、1.6%、1.3%、2.2%、2.4%、1.5%和2.2%,RSD均<2.5%,表明方法重复性良好。

2.2.7 稳定性试验 精密吸取3年生晒参样品(S2)的供试品溶液10 μL ,分别于0、2、4、8、12、24 h按“2.2.3”项色谱条件进行测定,记录各化合物的峰面积并计算其RSD。结果人参皂苷Rb₁、人参皂苷Rb₂、人参皂苷Rb₃、人参皂苷Rc、人参皂苷Rd、人参皂苷Re、人参皂苷Rg₁、人参皂苷Rf峰面积的RSD分别为1.6%、1.4%、1.8%、2.0%、2.1%、1.5%、1.7%、1.9%,RSD均<2.5%,表明供试品溶液在24 h内基本稳定。

2.2.8 加样回收率试验 精密称取已知含量的3年生晒参样品(S2)各6份,每份0.5 g,分别精密加入0.796 9 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷Rb₁、0.671 1

$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 Rb_2 、0.048 64 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 Rb_3 、0.266 0 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 Rc 、0.113 8 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 Rd 、0.760 9 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 Re 、0.872 4 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 Rg_1 、0.155 1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 人参皂苷 Rf 的混合对照品溶液 1 mL, 按“2.2.2”项方法制备供试溶液, 按“2.2.3”项色谱条件测定, 结果见表 3, 表明该方法测定结果准确可靠。

表 3 8 个人参皂苷类成分加样回收率

Tab. 3 Recoveries of eight ginsenosides

成分 (component)	称样量 (sample)/g	样品含量 (sample content)/mg	加入量 (added)/mg	实测量 (measured)/mg	回收率 (recovery)/%	平均回收率 (average recovery)/%	RSD/ %
人参皂苷 Rb_1 (ginsenoside Rb_1)	0.512 3	0.814 6	0.814 6	1.573 8	96.6	100.2	1.9
	0.502 1	0.798 3	0.798 3	1.627 1	101.9		
	0.503 1	0.799 9	0.799 9	1.607 6	100.5		
	0.500 1	0.795 2	0.795 2	1.585 9	99.7		
	0.499 8	0.794 7	0.794 7	1.611 0	101.4		
	0.496 9	0.789 9	0.789 9	1.595 7	101.0		
人参皂苷 Rb_2 (ginsenoside Rb_2)	0.512 3	0.686 5	0.686 5	1.322 2	96.3	101.2	1.2
	0.502 1	0.672 8	0.672 8	1.350 9	100.4		
	0.503 1	0.674 2	0.674 2	1.339 0	99.3		
	0.500 1	0.670 1	0.670 1	1.367 7	102.0		
	0.499 8	0.669 7	0.669 7	1.342 9	100.3		
	0.496 9	0.665 7	0.665 7	1.377 9	103.5		
人参皂苷 Rb_2 (ginsenoside Rb_2)	0.512 3	0.0496 7	0.0496 7	0.093 38	94.0	99.0	1.7
	0.502 1	0.048 68	0.048 68	0.095 22	97.8		
	0.503 1	0.048 78	0.048 78	0.093 70	96.0		
	0.500 1	0.048 49	0.048 49	0.095 70	98.7		
	0.499 8	0.048 46	0.048 46	0.094 65	97.7		
	0.496 9	0.048 17	0.048 17	0.092 93	96.5		
人参皂苷 Rc (ginsenoside Rc)	0.512 3	0.272 0	0.272 0	0.516 2	94.9	100.9	1.8
	0.512 3	0.266 6	0.266 6	0.537 2	100.8		
	0.502 1	0.267 1	0.267 1	0.548 7	102.7		
	0.503 1	0.265 5	0.265 5	0.535 5	100.8		
	0.500 1	0.265 3	0.265 3	0.533 2	100.5		
	0.499 8	0.263 8	0.263 8	0.542 6	102.9		
人参皂苷 Rd (ginsenoside Rd)	0.512 3	0.116 2	0.116 2	0.222 2	95.6	99.3	1.0
	0.502 1	0.113 9	0.113 9	0.220 7	96.9		
	0.503 1	0.114 2	0.114 2	0.219 2	96.0		
	0.500 1	0.113 5	0.113 5	0.225 9	99.6		
	0.499 8	0.113 4	0.113 4	0.222 7	98.2		
	0.496 9	0.112 7	0.112 7	0.227 3	100.8		
人参皂苷 Re (ginsenoside Re)	0.512 3	0.778 7	0.778 7	1.463 9	94.0	98.7	1.2
	0.502 1	0.763 2	0.763 2	1.482 4	97.1		
	0.503 1	0.764 7	0.764 7	1.505 2	98.4		
	0.500 1	0.760 2	0.760 2	1.529 5	100.6		
	0.499 8	0.759 7	0.759 7	1.508 5	99.3		
	0.496 9	0.755 1	0.755 1	1.490 8	98.7		

表 2(续)

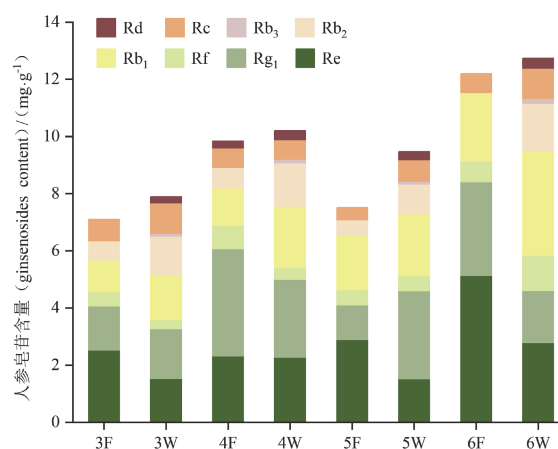
成分 (component)	称样量 (sample)/g	样品含量 (sample content)/mg	加入量 (added)/mg	实测量 (measured)/mg	回收率 (recovery)/%	平均回收率 (average recovery)/%	RSD/ %
人参皂苷 R _{g₁} (ginsenoside R _{g₁})	0.512 3	0.891 4	0.891 4	1.658 2	93.0	99.1	1.9
	0.502 1	0.873 7	0.873 7	1.680 7	96.2		
	0.503 1	0.875 4	0.875 4	1.637 3	93.5		
	0.500 1	0.870 2	0.870 2	1.671 6	96.0		
	0.499 8	0.869 7	0.869 7	1.665 0	95.7		
	0.496 9	0.864 4	0.864 4	1.746 1	101.0		
人参皂苷 R _f (ginsenoside R _f)	0.512 3	0.158 7	0.158 7	0.298 6	44.5	100.3	2.1
	0.502 1	0.155 5	0.155 5	0.297 2	45.2		
	0.503 1	0.155 8	0.155 8	0.301 7	45.8		
	0.500 1	0.154 9	0.154 9	0.306 5	46.8		
	0.499 8	0.154 8	0.154 8	0.301 8	46.1		
	0.496 9	0.153 9	0.153 9	0.307 2	47.2		

2.2.9 样品含量测定结果与分析 精密称取 3~6 年生鲜参与生晒参样品各 1.0 g, 分别按“2.2.2”项方法制备供试品溶液, 并依照“2.2.3”项色谱条件进样分析, 结果见图 3。结果显示 3~6 年生鲜参与生晒参中 8 个皂苷类成分(人参皂苷 R_{b₁}、人参皂苷 R_{b₂}、人参皂苷 R_{b₃}、人参皂苷 R_c、人参皂苷 R_d、人参皂苷 R_e、人参皂苷 R_{g₁}、人参皂苷 R_f) 含量均有差异性, 在相同加工方式下, 6 年生人参中 8 个皂苷类成分总量最高, 3 年生最低, 并且人参皂苷 R_{b₁} 含量随着生长年限延长而增加, 表明人参栽培年限与皂苷紧密相关^[10]。同一生长年限下, 生晒参中 8 个皂苷成分总含量大于鲜参; 生晒参中含量较高的皂苷类成分有人参皂苷 R_{b₁}、人参皂苷 R_{g₁}、人参皂苷 R_e, 其平均含量之和在 4.83~10.81 mg·g⁻¹。

2.3 可溶性多糖含量测定

2.3.1 对照品溶液制备 精密称取干燥至恒重的葡萄糖、葡萄糖醛酸的对照品适量, 分别置于 10 mL 量瓶中, 用超纯水溶解并定容, 制得质量浓度为 0.973 9 mg·mL⁻¹ 的葡萄糖对照品溶液和质量浓度为 9.637 μg·mL⁻¹ 的葡萄糖醛酸对照品溶液。

2.3.2 供试品溶液制备 按照水提醇沉法^[11] 提取多糖, 制备人参可溶性多糖供试品溶液。精密称取人参样品 2.0 g, 置于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入超纯水 20 mL, 加热回流提取 1 h, 重复 2 次, 合并提取液, 过滤, 减压浓缩滤液至约 10 mL, 加入 3 倍体积 95% 乙醇, 充分搅拌, 放置 24 h, 抽滤, 滤渣用无水乙醇 20 mL 洗涤 2 次, 真空冷冻干燥, 得人参粗多糖。



3F. 3 年生鲜参 (3 years old fresh ginseng) 4F. 4 年生鲜参 (4 years old fresh ginseng) 5F. 5 年生鲜参 (5 years old fresh ginseng) 6F. 6 年生鲜参 (6 years old fresh ginseng)
3W. 3 年生晒参 (3 years old white ginseng) 4W. 4 年生晒参 (4 years old white ginseng) 5W. 5 年生晒参 (5 years old white ginseng) 6W. 6 年生晒参 (6 years old white ginseng)

图 3 不同生长年限鲜参与生晒参人参皂苷类成分含量分析结果

Fig. 3 Analytical results of ginsenosides in fresh ginseng and white ginseng with different growth years

分别精密称取干燥人参粗多糖适量, 用超纯水溶解并定容至 0.2 g·mL⁻¹, 即得。

2.3.3 线性关系考察 中性多糖: 采用苯酚-硫酸法^[12] 测定 3~6 年生鲜参与生晒参中性多糖含量。精密吸取 0.973 9 mg·mL⁻¹ 葡萄糖对照品溶液 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL, 分别置于 15 mL 具塞试管中, 加超纯水至 2.0 mL, 加 5% 苯酚溶

液 0.5 mL, 摇匀后加入浓硫酸 2.5 mL, 等待冷却后, 涡旋; 100 °C 水浴 15 min, 取出立即进行冰水浴; 于 490 nm 波长下测定吸收度, 以吸收度 (Y) 为纵坐标, 溶液质量浓度 (X) 为横坐标绘制标准曲线, 得到回归方程

$$Y = 2.7418X + 0.0344 \quad r = 0.9951$$

线性范围 0.09739 ~ 0.9739 mg · mL⁻¹。

酸性多糖: 采用咪唑-硫酸法^[9]测定 3~6 年生鲜参与生晒参酸性多糖含量。精密称取 9.637 μg · mL⁻¹ 葡萄糖醛酸对照品溶液 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL, 分别置于 15 mL 具塞试管中, 加超纯水至 1.0 mL, 加入 12.5 mmol · L⁻¹ 四硼酸钠溶液 5 mL, 置于 100 °C 水浴 10 min; 趁热加入 0.125% 咪唑无水乙醇 0.2 mL, 涡旋混匀, 置于 100 °C 水浴 15 min, 冷却后于 512 nm 波长下测定吸收度, 以吸收度 (Y) 为纵坐标, 溶液质量浓度 (X) 为横坐标绘制标准曲线, 得到回归方程

$$Y = 33.176X + 0.0626 \quad r = 0.9981$$

线性范围 0.9637 ~ 9.637 μg · mL⁻¹。

2.3.4 精密度试验 精密吸取按“2.3.1”项方法制备的葡萄糖对照品溶液、葡萄糖醛酸对照品溶液各 1.0 mL, 分别按照“2.3.3”项方法连续进行 6 次吸收度测定, 计算中性多糖与酸性多糖吸收度的 RSD 分别为 2.2%、2.4%, 表明该仪器精密度良好。

2.3.5 重复性试验 精密称取 6 年生生晒参样品 (S4) 6 份各 2.0 g, 按照“2.3.2”项方法制备供试品

溶液, 吸取供试品溶液 0.4 mL 于 15 mL 具塞试管中, 加超纯水至 2.0 mL, 按“2.3.3”项自“加入 5% 苯酚溶液 0.5 mL”起操作, 于 490 nm 波长下测定吸收度, 计算人参中性多糖含量及其 RSD。精密吸取上述供试品溶液 0.8 mL 于 15 mL 具塞试管中, 加超纯水至 1.0 mL, 按“2.3.3”项自“加入 12.5 mmol · L⁻¹ 四硼酸钠溶液 5 mL”起操作, 于 512 nm 波长下测定吸收度, 计算人参酸性多糖含量及其 RSD。中性多糖与酸性多糖平均含量分别为 13.10% 和 1.20%, RSD 分别为 1.9%、2.2%, 表明该方法重复性良好。

2.3.6 稳定性试验 精密称取 6 年生生晒参样品 (S4) 6 份各 2.0 g, 按照“2.3.2”项方法制备供试品溶液, 分别吸取 0.4 mL 和 0.8 mL 置于 15 mL 具塞试管中, 用于测定中性多糖与酸性多糖。按“2.3.5”项下方法操作, 分别于 0、20、40、60、80、100、120 min 测定吸收度, 计算人参中性多糖与酸性多糖含量, RSD 分别为 2.2%、2.0%, 表明供试品溶液在 120 min 内稳定。

2.3.7 加样回收率试验 精密称取已知多糖含量的 6 年生生晒参样品 (S4) 6 份, 每份 1.0 g, 精密加入与样品中等量的葡萄糖对照品, 按“2.3.2”项下方法制备供试溶液, 依法测定吸收度。结果见表 4。另取已知多糖含量 6 年生生晒参样品 (S4) 6 份, 每份 1.0 g, 精密加入与样品中等量的葡萄糖醛酸对照品, 按“2.3.2”项下方法制备供试溶液, 依法测定吸收度。结果见表 4, 表明该方法测定结果准确可靠。

表 4 多糖类成分加样回收率

Tab. 4 Recoveries of polysaccharides

成分 (component)	称样量 (sample)/g	样品含量 (sample content)/mg	加入量 (added)/mg	实测量 (measured)/mg	回收率 (recovery)/%	平均回收率 (average recovery)/%	RSD/ %
中性多糖 (neutral polysaccharide)	1.00	130.80	130.80	255.78	100.7	98.3	2.4
	1.02	133.42	133.42	254.96	95.2		
	1.05	137.34	137.34	258.11	98.6		
	0.9901	129.49	129.49	248.65	100.8		
	1.12	146.50	146.50	258.95	96.0		
	0.9914	129.49	129.49	266.89	98.6		
酸性多糖 (acid polysaccharide)	1.02	12.38	12.38	24.79	100.1	101.3	2.1
	1.11	13.48	13.48	27.10	100.5		
	1.06	12.87	12.87	26.30	102.2		
	0.9900	12.02	12.02	25.13	104.6		
	1.04	12.63	12.63	24.90	98.6		
	1.02	12.38	12.38	25.27	102.2		

2.3.8 样品含量测定结果与分析 精密称取3~6年生鲜参与生晒参样品2.0 g,分别按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,并依照“2.3.3”项下方法进行中性多糖与酸性多糖的含量测定,结果见图4。不同生长年限鲜参与生晒参中性多糖含量范围10.36%~16.16%,酸性多糖含量范围0.67%~2.13%;在同一生长年限下,鲜参的中性多糖和酸性多糖含量均高于生晒参,这与万瑾毅等^[13]测定结果一致,可能是鲜参在加工成生晒参过程中一些多糖水解为单糖与低聚糖。不同生长年限中,6年生鲜参中性多糖和酸性多糖含量较高,质量分数分别达到16.16%、2.13%。除了4年生鲜参与生晒参的可溶性多糖含量略高于5年生,其余生长年限人参可溶性多糖含量随着生长年限逐年递增。

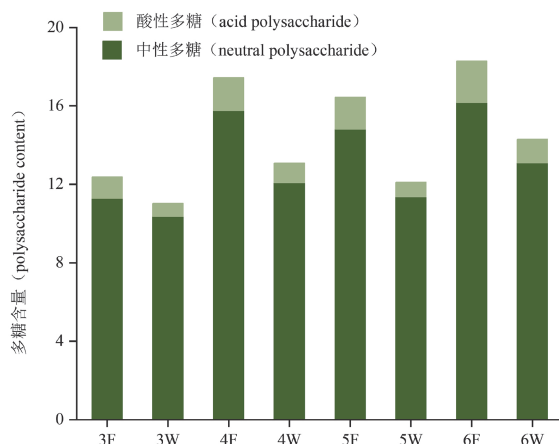


图4 不同生长年限鲜参与生晒参中性多糖、酸性多糖的含量分析结果
Fig. 4 Analytical results of neutral polysaccharides and acidic polysaccharides in fresh ginseng and white ginseng with different growth years

2.4 核苷和氨基酸类成分分析

2.4.1 混合对照品溶液制备 分别称取干燥至恒定质量的各核苷类和氨基酸类对照品适量,加超纯水溶解,配制成L-亮氨酸、L-苯丙氨酸、L-色氨酸、 γ -氨基丁酸、L-异亮氨酸、L-缬氨酸、L-脯氨酸、L-酪氨酸、 β -丙氨酸、L-苏氨酸、L-谷氨酰胺、L-天冬酰胺、L-天冬氨酸、L-精氨酸、L-赖氨酸、胸腺嘧啶、胸苷、尿苷、腺苷、胞苷、鸟苷、腺嘌呤的混合对照品溶液,质量浓度分别为188.62、71.63、49.49、484.56、124.23、82.86、228.36、223.11、291.97、120.56、389.44、398.95、408.98、4692.15、

124.09、19.79、30.04、179.93、152.89、17.78、123.67、202.68 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.4.2 供试品溶液制备 精密称取人参样品1.0 g,置于100 mL具塞锥形瓶中,加入超纯水40 mL,称定质量,室温静置30 min,25 $^{\circ}\text{C}$ 超声(300 W,40 kHz)提取30 min,用超纯水补足失量,摇匀,过滤,取滤液13 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心10 min,取上清液过0.22 μm 微孔滤膜,即得。

2.4.3 色谱条件 采用ACQUITY UPLC BEH Amide (100 \times 2.1 mm, 1.7 μm)色谱柱,以含有5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸铵、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵和0.2%甲酸的水溶液为流动相A,以含有1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸铵、1 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸铵和0.2%甲酸的乙腈溶液为流动相B,梯度洗脱(0~3 min,10% A;3~9 min,10%A \rightarrow 18%A;9~15 min,18%A \rightarrow 20%A;15~16 min,20%A \rightarrow 46%A;16~18 min,46%A),流速0.40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温30 $^{\circ}\text{C}$,进样量2 μL 。

2.4.4 质谱条件 离子化模式为ESI⁺,检测方式为多反应监测(MRM),毛细管电压3.0 kV,离子源温度120 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气温度550 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气流速1 000 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$,碰撞气流速0.15 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,锥孔气流速50 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 。各成分的锥孔电压、碰撞电压等见表5,各待测成分UPLC-TQMS图见图5。

2.4.5 线性关系考察 取“2.4.1”项下制备的混合对照品溶液,用超纯水分别稀释1、5、10、50、100、500倍,经0.22 μm 微孔滤膜过滤,依次按“2.4.3”项色谱条件和“2.4.4”项下质谱条件进行分析,以峰面积(Y)为纵坐标,对照品溶液质量浓度(X)为横坐标,进行线性回归,绘制标准曲线。以S/N=10计算LOQ,结果见表6。

2.4.6 精密度试验 取“2.4.1”项下制备的混合对照品溶液,按“2.4.3”项色谱条件和“2.4.4”项下质谱条件连续进样6次,记录各化合物色谱峰,并计算峰面积。结果 β -丙氨酸、 γ -氨基丁酸、L-脯氨酸、L-缬氨酸、L-苏氨酸、L-异亮氨酸、L-天冬酰胺、L-天冬氨酸、L-赖氨酸、L-谷氨酰胺、L-亮氨酸、L-苯丙氨酸、L-酪氨酸、L-色氨酸、L-精氨酸、胸苷、胞苷、尿苷、腺苷、鸟苷、胸腺嘧啶、腺嘌呤峰面积的RSD分别为1.1%、1.9%、1.0%、4.5%、1.8%、2.9%、3.7%、3.1%、1.6%、4.3%、2.4%、2.5%、3.1%、3.0%、1.6%、3.8%、2.6%、2.0%、3.9%、3.6%、1.7%、1.7%,RSD均<5.0%,表明仪器精密度良好。

表 5 15 个氨基酸类成分及 7 个核苷类成分的质谱参数
 Tab. 5 Mass spectrometric parameters of nucleosides and amino acids

成分 (component)	t_R / min	电离模式 (ionization mode)	母离子 (precursor ion) m/z	定量离子 (quantitative ion) m/z	锥孔电压 (cone voltage)/V	碰撞能量 (collision energy)/eV	定性离子 (qualitative ion) m/z	锥孔电压 (cone voltage)/V	碰撞能量 (collision energy)/eV
胸腺嘧啶(thymine)	1.18	[M+H] ⁺	126.86	53.90	32	22	56.25	32	14
胸苷(thymidine)	1.19	[M+H] ⁺	243	126.97	10	18	109.85	10	28
腺嘌呤(adenine)	1.81	[M+H] ⁺	135.96	91.37	34	20	87.91	36	16
尿苷(uridine)	1.92	[M+H] ⁺	245.04	112.92	10	6	74.32	10	6
腺苷(adenosine)	2.01	[M+H] ⁺	268.08	118.96	22	44	135.96	18	10
胞苷(cytidine)	4.02	[M+H] ⁺	244.05	111.94	12	10	94.87	12	38
L-亮氨酸(L-leucine)	4.41	[M+H] ⁺	132.06	86.02	14	6	43.74	14	22
L-苯丙氨酸(L-phenylalanine)	4.46	[M+H] ⁺	165.97	76.90	16	32	102.98	16	26
L-色氨酸(L-tryptophan)	4.69	[M+H] ⁺	205	117.94	14	24	145.95	14	18
γ-氨基丁酸(gamma-aminobutyric acid)	4.77	[M+H] ⁺	103.9	68.69	14	12	42.88	14	12
L-异亮氨酸(L-isoleucine)	4.81	[M+H] ⁺	132.06	86.02	13	6	68.95	16	10
鸟苷(guanosine)	4.86	[M+H] ⁺	284.08	151.92	14	12	173.94	36	16
L-缬氨酸(L-valine)	5.86	[M+H] ⁺	118.13	72.00	13	8	55.00	13	8
L-脯氨酸(L-proline)	5.93	[M+H] ⁺	115.97	70.20	20	8	70.20	20	36
L-酪氨酸(L-tyrosine)	6.43	[M+H] ⁺	182.1	136.1	19	16	123.00	19	16
β-丙氨酸(β-alanine)	7.77	[M+H] ⁺	89.93	43.96	14	6	42.1	30	20
L-苏氨酸(L-threonine)	8.46	[M+H] ⁺	119.96	73.90	16	10	55.97	16	8
L-谷氨酰胺(L-glutamine)	9.83	[M+H] ⁺	147.02	83.99	14	14	55.97	14	16
L-天冬酰胺(L-asparagine)	10.25	[M+H] ⁺	133.02	73.94	13	14	86.98	13	14
L-天冬氨酸(L-aspartic acid)	10.91	[M+H] ⁺	133.94	73.90	18	14	87.91	18	8
L-精氨酸(L-arginine)	15.96	[M+H] ⁺	175.11	69.96	22	18	115.98	22	14
L-赖氨酸(L-lysine)	16.22	[M+H] ⁺	147.03	83.94	16	14	55.98	16	12

2.4.7 重复性试验 精密吸取 6 年生生晒参样品 (S4) 的供试品溶液 10 μL, 分别于 0、2、4、8、12、24 h 按“2.4.3”项下色谱条件和“2.4.4”项下质谱条件进行测定, 记录各化合物的峰面积并计算含量及其 RSD。结果 β-丙氨酸、γ-氨基丁酸、L-脯氨酸、L-缬氨酸、L-苏氨酸、L-异亮氨酸、L-天冬酰胺、L-天冬氨酸、L-赖氨酸、L-谷氨酰胺、L-亮氨酸、L-苯丙氨酸、L-酪氨酸、L-色氨酸、L-精氨酸、胸苷、胞苷、尿苷、腺苷、鸟苷、胸腺嘧啶和腺嘌呤的平均含量分别为 0.381 6、0.629 9、0.301 5、0.108 7、0.159 7、0.165 7、0.517 5、0.521 8、0.099 25、0.512 7、0.245 8、0.094 552、0.292 7、0.051 12、6.17、0.005 785、0.022 79、0.231 5、0.198 3、0.158 2、0.261 4 和 0.001 925 mg · g⁻¹, RSD 分别为 4.3%、1.8%、2.8%、4.1%、4.1%、2.3%、3.4%、3.5%、3.0%、3.8%、4.1%、3.5%、1.6%、4.2%、1.6%、2.4%、3.5%、

4.2%、3.2%、2.0%、4.3% 和 4.2%, RSD 均 < 5.0%, 表明供试品溶液在 24 h 内基本稳定。

2.4.8 稳定性试验 取 6 年生生晒参样品 (S4), 按“2.4.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液, 依次进样测定, 记录样品中各化合物色谱峰峰面积并计算 RSD。结果 β-丙氨酸、γ-氨基丁酸、L-脯氨酸、L-缬氨酸、L-苏氨酸、L-异亮氨酸、L-天冬酰胺、L-天冬氨酸、L-赖氨酸、L-谷氨酰胺、L-亮氨酸、L-苯丙氨酸、L-酪氨酸、L-色氨酸、L-精氨酸、胸苷、胞苷、尿苷、腺苷、鸟苷、胸腺嘧啶和腺嘌呤峰面积的 RSD 分别为 3.6%、3.2%、3.7%、2.3%、3.6%、1.3%、1.9%、1.9%、4.0%、2.2%、2.1%、3.4%、3.4%、3.4%、1.7%、1.6%、1.3%、1.7%、4.0%、3.3%、3.1%、3.1%, RSD 均 < 5.0%, 表明方法重复性良好。

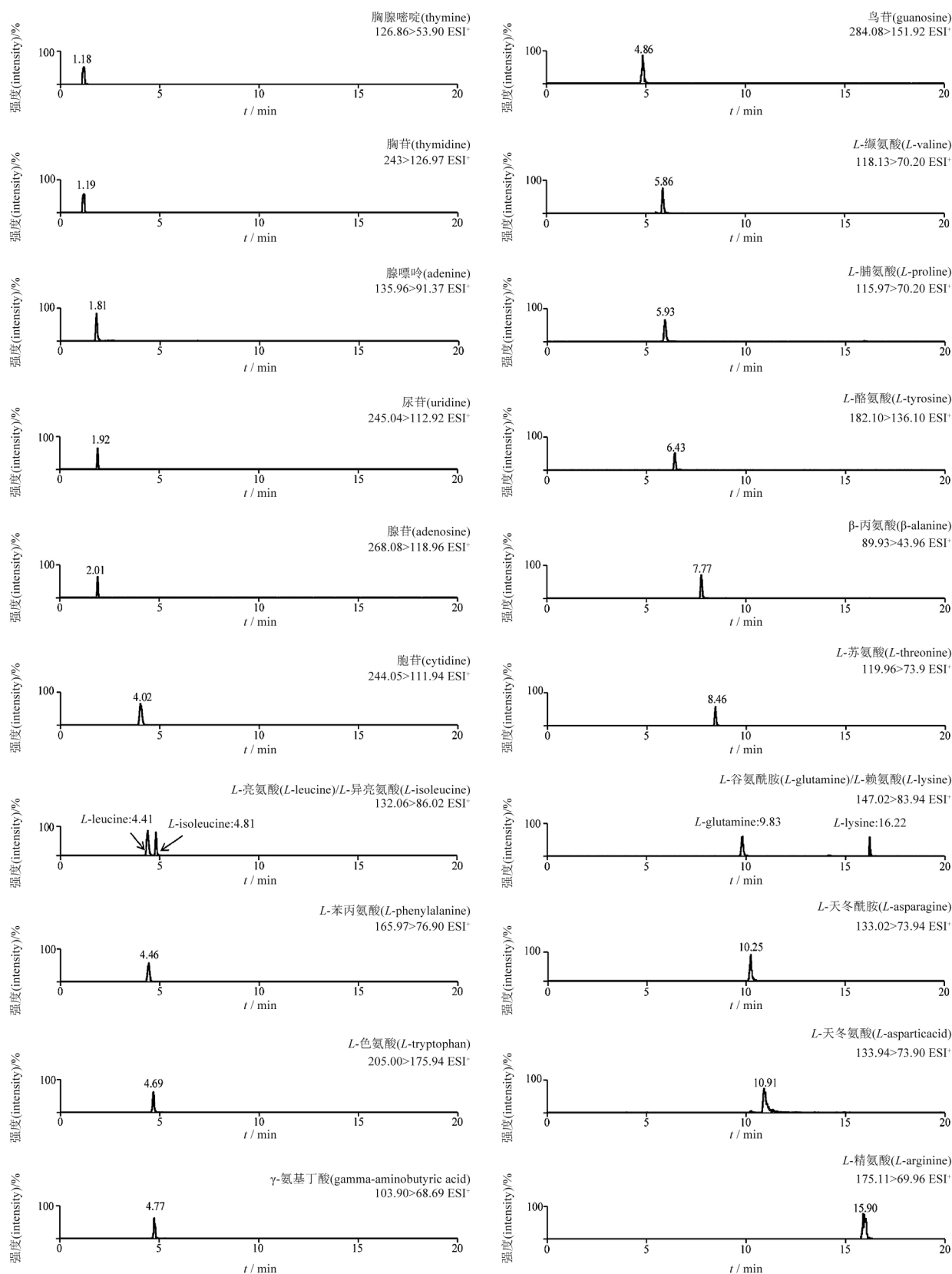


图 5 氨基酸类成分及核苷类成分 UPLC - T Q MS 图

Fig. 5 UPLC - T Q MS chromatograms of amino acids and nucleosides

表 6 氨基酸类成分及核苷类成分回归方程、线性范围及 *r*

Tab. 6 Regression equations, linear ranges and correlation coefficients of amino acids and nucleosides

成分 (component)	回归方程 (regression equation)	线性范围 (linear range)/(μg · mL ⁻¹)	<i>r</i>	LOQ/ (μg · mL ⁻¹)
β-丙氨酸(β-alanine)	$Y = 55.449X + 31.357$	0.584 ~ 291.97	0.999 4	0.162
γ-氨基丁酸(gamma-aminobutyric acid)	$Y = 51.748X + 288.51$	0.969 ~ 484.56	0.999 7	0.251
L-脯氨酸(L-proline)	$Y = 136.12X + 183.15$	0.457 ~ 228.36	0.997 2	0.134
L-缬氨酸(L-valine)	$Y = 370.44X + 55.472$	0.166 ~ 82.86	0.999 0	0.124
L-苏氨酸(L-threonine)	$Y = 199.21X + 188.3$	0.241 ~ 120.56	0.999 0	0.093 0
L-异亮氨酸(L-isoleucine)	$Y = 149.02X + 144.82$	0.248 ~ 124.23	0.999 2	0.084 0
L-天冬酰胺(L-asparagine)	$Y = 81.653X - 46.24$	0.798 ~ 398.95	0.999 0	0.159
L-天冬氨酸(L-aspartic acid)	$Y = 27.93X - 112.91$	0.818 ~ 408.98	0.999 1	0.243
L-赖氨酸(L-lysine)	$Y = 76.655X - 506.81$	0.248 ~ 124.09	0.998 6	0.106
L-谷氨酰胺(L-glutamine)	$Y = 141.67X + 290.53$	0.779 ~ 389.44	0.999 5	0.226
L-亮氨酸(L-leucine)	$Y = 157.03X + 90.251$	0.377 ~ 188.62	0.999 6	0.127
L-苯丙氨酸(L-phenylalanine)	$Y = 582.22X + 69.557$	0.143 ~ 71.63	0.998 3	0.079 0
L-酪氨酸(L-tyrosine)	$Y = 110.07X + 47.766$	0.446 ~ 223.11	0.999 5	0.168
L-色氨酸(L-tryptophan)	$Y = 506.24X + 286.84$	0.099 0 ~ 49.49	0.998 2	0.061 0
L-精氨酸(L-arginine)	$Y = 110.42X - 224.18$	9.38 ~ 4 692.15	0.999 4	0.319
胸苷(thymidine)	$Y = 277.87X - 700.83$	0.060 0 ~ 30.04	0.999 4	0.064 0
胞苷(cytidine)	$Y = 400.42X + 13.455$	0.035 6 ~ 17.78	0.999 5	0.053 0
尿苷(uridine)	$Y = 30.985X + 10.037 7$	0.360 ~ 179.93	0.999 4	0.147
腺苷(adenosine)	$Y = 837.97X + 1 029.2$	0.306 ~ 152.89	0.999 3	0.135
鸟苷(guanosine)	$Y = 149.77X + 372.75$	0.247 ~ 123.67	0.998 2	0.142
胸腺嘧啶(thymine)	$Y = 246.13X + 336.12$	0.039 6 ~ 19.79	0.999 0	0.059 0
腺嘌呤(adenine)	$Y = 65.99X + 71.868$	0.405 ~ 202.68	0.999 5	0.193

2.4.9 加样回收率试验 精密称取已知含量的 6 年生晒参样品(S4)6 份,每份 0.5 g,分别精密加入与样品中相应待测成分含有量相当的混合对照品溶液

1 mL,按“2.4.2”项下方法制备供试溶液,按“2.4.3”项下色谱与“2.4.4”项下质谱条件测定,结果见表 7,表明该方法测定结果准确可靠。

表 7 氨基酸类成分及核苷类成分加样回收率

Tab. 7 Recoveries of amino acids and nucleosides

成分 (component)	称样量 (sample)/g	样品含量 (sample content)/mg	加入量 (added)/mg	实测量 (measured)/mg	回收率 (recovery)/%	平均回收率 (recovery)/%	RSD/ %
β-丙氨酸(β-alanine)	0.502 8	0.191 5	0.191 5	0.384 1	100.3	100.2	2.2
	0.514 8	0.196 1	0.196 1	0.377 6	96.3		
	0.491 9	0.187 3	0.187 3	0.376 5	100.5		
	0.512 7	0.195 3	0.195 3	0.399 8	102.4		
	0.496 7	0.189 2	0.189 2	0.385 1	101.8		
	0.508 8	0.193 8	0.193 8	0.387 3	99.9		
γ-氨基丁酸(gamma-aminobutyric acid)	0.502 8	0.321 2	0.321 2	0.647 9	100.9	98.7	1.4
	0.514 8	0.328 8	0.328 8	0.652 9	99.3		
	0.491 9	0.314 2	0.314 2	0.620 6	98.8		

表 7(续)

成分 (component)	称样量 (sample)/g	样品含量 (sample content)/mg	加入量 (added)/ mg	实测量 (measured)/ mg	回收率 (recovery)/ %	平均回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
<i>L</i> -脯氨酸(<i>L</i> -proline)	0.512 7	0.327 5	0.327 5	0.633 7	96.7	99.9	2.2
	0.496 7	0.317 3	0.317 3	0.622 8	98.1		
	0.508 8	0.325 0	0.325 0	0.638 4	98.2		
	0.502 8	0.151 4	0.151 4	0.305 9	101.0		
	0.514 8	0.155 0	0.155 0	0.305 0	98.4		
	0.491 9	0.148 1	0.148 1	0.294 2	99.3		
	0.512 7	0.154 3	0.154 3	0.304 7	98.7		
<i>L</i> -缬氨酸(<i>L</i> -valine)	0.496 7	0.149 5	0.149 5	0.309 9	103.6	101.0	2.4
	0.508 8	0.153 2	0.153 2	0.300 5	98.1		
	0.502 8	0.054 92	0.054 92	0.110 3	100.4		
	0.514 8	0.056 23	0.056 23	0.114 0	101.3		
	0.491 9	0.053 73	0.053 73	0.112 6	104.8		
	0.512 7	0.056 00	0.056 00	0.109 2	97.5		
	0.496 7	0.054 26	0.054 26	0.110 8	102.1		
<i>L</i> -苏氨酸(<i>L</i> -threonine)	0.508 8	0.055 57	0.055 57	0.111 3	100.2	100.3	3.4
	0.502 8	0.079 91	0.079 91	0.166 3	104.0		
	0.514 8	0.081 81	0.081 81	0.157 9	96.5		
	0.491 9	0.078 17	0.078 17	0.163 5	104.6		
	0.512 7	0.081 48	0.081 48	0.159 2	97.7		
	0.496 7	0.078 94	0.078 94	0.157 8	99.9		
	0.508 8	0.080 85	0.080 85	0.159 8	98.8		
<i>L</i> -异亮氨酸(<i>L</i> -isoleucine)	0.502 8	0.082 34	0.082 34	0.167 7	101.8	99.4	2.3
	0.514 8	0.084 31	0.084 31	0.162 9	96.6		
	0.491 9	0.080 56	0.080 56	0.161 6	100.3		
	0.512 7	0.083 96	0.083 96	0.162 3	96.6		
	0.496 7	0.081 35	0.081 35	0.164 4	101.0		
	0.508 8	0.083 32	0.083 32	0.166 5	99.9		
	0.502 8	0.264 4	0.264 4	0.523 5	99.0		
<i>L</i> -天冬酰胺(<i>L</i> -asparagine)	0.514 8	0.270 7	0.270 7	0.525 9	97.1		
	0.491 9	0.258 7	0.258 7	0.545 7	105.5		
	0.512 7	0.269 6	0.269 6	0.547 6	101.5		
	0.496 7	0.261 2	0.261 2	0.511 1	97.8		
	0.508 8	0.267 6	0.267 6	0.511 0	95.5		
	0.502 8	0.271 1	0.271 1	0.549 1	101.3	99.3	3.4
	<i>L</i> -天冬氨酸(<i>L</i> -asparticacid)	0.514 8	0.277 6	0.277 6	0.523 0		
0.491 9		0.265 2	0.265 2	0.551 0	103.9		
0.512 7		0.276 4	0.276 4	0.536 8	97.1		
0.496 7		0.267 8	0.267 8	0.535 7	100.0		
0.508 8		0.274 3	0.274 3	0.543 6	99.1		
0.502 8		0.049 31	0.049 31	0.099 09	100.5		
<i>L</i> -赖氨酸(<i>L</i> -lysine)		0.514 8	0.050 49	0.050 49	0.098 98	98.0	
	0.491 9	0.048 24	0.048 24	0.096 85	100.4		

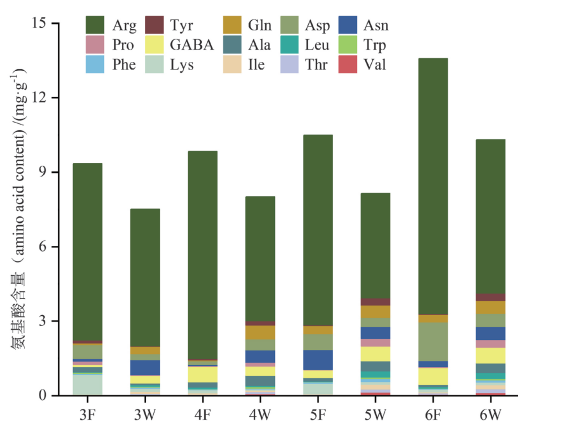
表 7(续)

成分 (component)	称样量 (sample)/g	样品含量 (sample content)/mg	加入量 (added)/ mg	实测量 (measured)/ mg	回收率 (recovery)/ %	平均回收率 (recovery)/ %	RSD/ %
<i>L</i> -谷氨酰胺(<i>L</i> -glutamine)	0.512 7	0.050 28	0.050 28	0.102 7	102.1	101.3	2.9
	0.496 7	0.048 71	0.048 71	0.092 71	95.2		
	0.508 8	0.049 89	0.049 89	0.093 00	93.2		
	0.502 8	0.258 1	0.258 1	0.551 4	106.8		
	0.514 8	0.264 3	0.264 3	0.534 3	101.1		
	0.491 9	0.252 5	0.252 5	0.514 6	101.9		
	0.512 7	0.263 2	0.263 2	0.519 8	98.7		
<i>L</i> -亮氨酸(<i>L</i> -leucine)	0.496 7	0.255 0	0.255 0	0.510 2	100.0	100.2	3.2
	0.508 8	0.261 2	0.261 2	0.519 6	99.5		
	0.502 8	0.125 0	0.125 0	0.257 9	103.1		
	0.514 8	0.128 0	0.128 0	0.264 8	103.4		
	0.491 9	0.122 3	0.122 3	0.240 1	98.2		
	0.512 7	0.127 5	0.127 5	0.242 6	95.1		
	0.496 7	0.123 5	0.123 5	0.250 4	101.4		
<i>L</i> -苯丙氨酸(<i>L</i> -phenylalanine)	0.508 8	0.126 5	0.126 5	0.252 7	99.9	98.6	3.5
	0.502 8	0.047 48	0.047 48	0.097 01	102.2		
	0.514 8	0.048 61	0.048 61	0.097 55	100.3		
	0.491 9	0.046 45	0.046 45	0.092 47	99.5		
	0.512 7	0.048 41	0.048 41	0.094 19	97.3		
	0.496 7	0.046 90	0.046 90	0.093 63	99.8		
	0.508 8	0.048 04	0.048 04	0.088 67	92.3		
<i>L</i> -酪氨酸(<i>L</i> -tyrosine)	0.502 8	0.147 9	0.147 9	0.298 1	100.8	99.2	1.7
	0.514 8	0.151 4	0.151 4	0.293 5	96.9		
	0.491 9	0.144 7	0.144 7	0.289 6	100.1		
	0.512 7	0.150 8	0.150 8	0.295 2	97.9		
	0.496 7	0.146 1	0.146 1	0.294 2	100.7		
	0.508 8	0.149 6	0.149 6	0.295 1	98.6		
	0.502 8	0.025 74	0.025 74	0.0534 1	103.8		
0.514 8	0.026 35	0.026 35	0.0530 2	100.6			
0.491 9	0.025 18	0.025 18	0.0503 0	99.9			
0.512 7	0.026 24	0.026 24	0.0512 6	97.7			
0.496 7	0.025 42	0.025 42	0.0518 4	101.9			
0.508 8	0.026 04	0.026 04	0.0522 3	100.3			
0.502 8	3.110 1	3.110 1	6.439 1	103.5	99.1	3.2	
0.514 8	3.184 3	3.184 3	5.987 7	94.0			
0.491 9	3.042 7	3.042 7	6.116 1	100.5			
0.512 7	3.171 3	3.171 3	6.280 1	99.0			
0.496 7	3.072 5	3.072 5	6.104 5	99.3			
0.508 8	3.146 9	3.146 9	6.197 9	98.5			
0.502 8	0.002 986	0.002 986	0.005 618	94.1			100.4
0.514 8	0.003 058	0.003 058	0.006 300	103.0			

表 7(续)

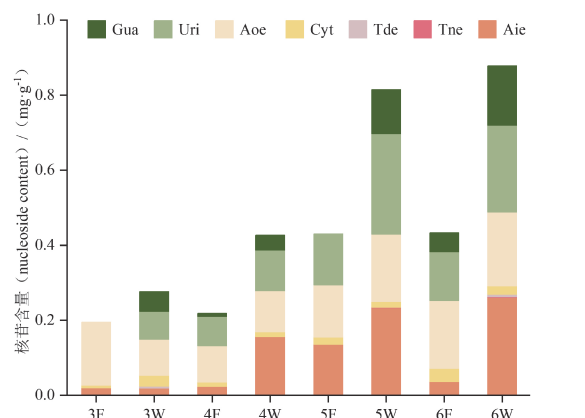
成分 (component)	称样量 (sample)/g	样品含量 (sample content)/mg	加入量 (added)/ mg	实测量 (measured)/ mg	回收率 (recovery)/ %	平均回收率 (recovery)/ %	RSD/ %		
胞苷(cytidine)	0.491 9	0.002 922	0.002 922	0.005 776	98.8	98.9	4.0		
	0.512 7	0.003 045	0.003 045	0.006 108	100.3				
	0.496 7	0.002 950	0.002 950	0.006 217	105.4				
	0.508 8	0.003 022	0.003 022	0.006 085	100.7				
	0.502 8	0.011 79	0.011 79	0.024 71	104.8				
	0.514 8	0.012 07	0.012 07	0.023 41	97.0				
	0.491 9	0.011 53	0.011 53	0.023 17	100.5				
	0.512 7	0.012 02	0.012 02	0.022 49	93.5				
尿苷(uridine)	0.496 7	0.011 64	0.011 64	0.023 44	100.6	99.8	2.5		
	0.508 8	0.011 93	0.011 93	0.023 10	96.9				
	0.502 8	0.119 3	0.119 3	0.236 7	99.2				
	0.514 8	0.122 1	0.122 1	0.234 8	96.1				
	0.491 9	0.116 7	0.116 7	0.228 9	98.1				
	0.512 7	0.121 6	0.121 6	0.243 7	100.2				
	0.496 7	0.117 8	0.117 8	0.241 8	102.6				
	0.508 8	0.120 7	0.120 7	0.246 8	102.3				
腺苷(adenosine)	0.502 8	0.101 3	0.101 3	0.197 7	97.6	99.7	3.7		
	0.514 8	0.103 8	0.103 8	0.200 5	96.6				
	0.491 9	0.099 1	0.099 1	0.200 0	100.9				
	0.512 7	0.103 3	0.103 3	0.198 5	96.1				
	0.496 7	0.100 1	0.100 1	0.210 9	105.3				
	0.508 8	0.102 5	0.102 5	0.208 9	101.9				
	0.502 8	0.081 97	0.081 97	0.157 3	95.9			99.0	2.4
	0.514 8	0.083 93	0.083 93	0.163 2	97.2				
胸腺嘧啶(thymine)	0.491 9	0.080 20	0.080 20	0.163 6	102.0	99.9	2.6		
	0.512 7	0.083 59	0.083 59	0.167 2	100.0				
	0.496 7	0.080 98	0.080 98	0.163 8	101.1				
	0.508 8	0.082 94	0.082 94	0.162 4	97.9				
	0.502 8	0.000 983 9	0.000 983 9	0.001 930	98.1				
	0.514 8	0.001 007	0.001 007	0.002 016	100.1				
	0.491 9	0.000 962 6	0.000 962 6	0.001 951	101.4				
	0.512 7	0.001 003	0.001 003	0.001 927	96.0				
腺嘌呤(adenine)	0.496 7	0.000 972 0	0.000 972 0	0.001 954	100.5	98.5	3.6		
	0.508 8	0.000 995 6	0.000 995 6	0.002 055	103.2				
	0.502 8	0.134 3	0.134 3	0.254 0	94.6				
	0.514 8	0.137 5	0.137 5	0.266 5	96.9				
	0.491 9	0.131 4	0.131 4	0.274 7	104.5				
	0.512 7	0.137 0	0.137 0	0.275 2	100.5				
	0.496 7	0.132 7	0.132 7	0.259 5	97.8				
	0.508 8	0.135 9	0.135 9	0.262 9	96.7				

2.4.10 样品含量测定结果与分析 精密称取3~6年生鲜参与生晒参样品各1.0 g,分别按“2.4.2”项下方法制备供试品溶液,并依照“2.4.3”与“2.4.4”项条件进样分析,结果见图6、7。随着生长年限延长,鲜参与生晒参中15个氨基酸类成分与7个核苷类成分总量呈现递增趋势,并且生晒参中苏氨酸、 γ -氨基丁酸、酪氨酸、腺嘌呤、腺苷以及鲜参中胞苷的含量变化与此趋势相同,这可能是由于生长期延长,有利于人参中氨基酸类与核苷类成分含量累积^[10]。在相同生长年限下,鲜参中15个氨基酸类成分总量高于生晒参,但是生晒参中7个核苷类成分总量高于鲜参,这与高坤等^[14]的测定结果一致,可能是鲜参在烘干过程中部分分解代谢物的酶仍存在一定的活性,有利于核苷类成分的积累。通过比较3~6年生鲜参与生晒参,发现6年生鲜参中氨基酸类成分平均总量最高,达 $13.57 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其中精氨酸、L-天冬氨酸、 γ -氨基丁酸含量较高,占6年生鲜参氨基酸类成分总量的92.27%,精氨酸可作为人参质量控制重要指标,它是所有氨基酸类成分中含量最高的,占15个氨基酸类成分总量的60.04%~84.83%。



Arg. L - 精氨酸 (L - arginine) Tyr. L - 酪氨酸 (L - tyrosine)
Gln. L - 谷氨酰胺 (L - glutamine) Asp. L - 天冬氨酸 (L - aspartic acid)
Asn. L - 天冬酰胺 (L - asparagine) Pro. L - 脯氨酸 (L - proline)
GABA. γ - 氨基丁酸 (gamma - aminobutyric) Ala. β - 丙氨酸 (β - alanine)
Leu. L - 亮氨酸 (L - leucine) Trp. L - 色氨酸 (L - tryptophan)
Phe. L - 苯丙氨酸 (L - phenylalanine) Lys. L - 赖氨酸 (L - lysine)
Ile. L - 异亮氨酸 (L - isoleucine) Thr. L - 苏氨酸 (L - threonine)
Val. L - 缬氨酸 (L - valine)

图6 不同生长年限鲜参与生晒参中氨基酸类成分含量分析结果
Fig. 6 Analytical results of amino acids in fresh ginseng and white ginseng with different growth years



Gua. 鸟苷 (guanosine) Uri. 尿苷 (uridine) Aoe. 腺苷 (adenosine)
Cyt. 胞苷 (cytidine) Tde. 胸苷 (thymidine) Tne. 胸腺嘧啶 (thymine)
Aie. 腺嘌呤 (adenine)

图7 不同生长年限鲜参与生晒参中核苷类成分含量分析结果
Fig. 7 Analytical results of nucleosides in fresh ginseng and white ginseng with different growth years

2.5 多类型成分含量测定结果分析

不同生长年限鲜参与生晒参多类型成分含量测定结果(表8)显示不同生长年限与加工方式对人参各类型成分影响趋势不尽相同。相同加工方式下,随着人参生长年限延长,其可溶性多糖、8个人参皂苷类成分、15个氨基酸类成分与7个核苷类成分总量呈增加趋势。相同生长年限下,鲜参中可溶性多糖与15个氨基酸成分总量高于生晒参,而5个皂苷成分与7个核苷成分总量呈现相反趋势,表明不同加工方式对人参有效组分影响存在差异。

3 讨论

目前在国内市场上流通的商品人参的采收期通常是3~6年^[15],但《中华人民共和国药典》并未规定人参采收年限,本研究测定了3~6年生鲜参与生晒参中皂苷、多糖、氨基酸、核苷类型成分含量,发现生长年限延长有利于人参活性成分积累^[16],鲜参与生晒参在上述4类成分中的总含量变化趋势是随着生长年限的延长而逐年升高。同时,发现了不同加工处理方式会影响人参不同活性成分的含量,从而影响人参的质量。在相同生长年限下,生晒参中的8个人参皂苷类成分与7个核苷类成分含量高于鲜参,而可溶性多糖与15个氨基酸类成分含量却呈现出相反的趋势。除以上2种因素,人参质量还受到产地、种植气候、土壤等多种因素影响^[17],本研究发现,与4年生相比,5年生人参中皂苷与多糖的

表 8 不同生长年限鲜参与生晒参多类型成分含量测定结果 ($n=3$)

Tab. 8 Contents of ginsenosides, polysaccharides, amino acids and nucleoside in fresh ginseng and white ginseng from different growth years

分类(class)	成分 (component)	含量(content)/(mg · g ⁻¹)							
		3 年生(3 years old)		4 年生(4 years old)		5 年生(5 years old)		6 年生(6 years old)	
		鲜参 (fresh ginseng)	生晒参 (white ginseng)	鲜参 (fresh ginseng)	生晒参 (white ginseng)	鲜参 (fresh ginseng)	生晒参 (white ginseng)	鲜参 (fresh ginseng)	生晒参 (white ginseng)
原人参二醇 (protopanaxadiol - type, I)	人参皂苷 Rb ₁ (ginsenoside Rb ₁)	1.11	1.58	1.31	2.14	1.89	2.10	2.40	3.62
	人参皂苷 Rb ₂ (ginsenoside Rb ₂)	0.667 8	1.34	0.725 7	1.52	0.554 0	1.00	ND	1.69
	人参皂苷 Rb ₃ (ginsenoside Rb ₃)	ND	0.096 96	ND	0.125 2	ND	0.095 42	ND	0.160 2
	人参皂苷 Rc (ginsenoside Rc)	0.760 0	0.530 9	0.676 9	0.677 1	0.439 1	0.760 5	0.676 4	1.06
	人参皂苷 Rd (ginsenoside Rd)	ND	0.226 9	0.245 0	0.327 0	ND	0.291 3	ND	0.356 0
原人参三醇 (protopanaxatriol - type, II)	人参皂苷 Re (ginsenoside Re)	2.52	1.52	2.32	2.27	2.89	1.47	5.13	2.79
	人参皂苷 Rg ₁ (ginsenoside Rg ₁)	1.55	1.73	3.74	2.73	1.22	2.98	3.28	1.83
	人参皂苷 Rf (ginsenoside Rf)	0.493 7	0.308 3	0.825 3	0.421 5	0.530 2	0.514 1	0.717 2	1.24
皂苷(ginsenoside)	8 个皂苷成分总量 (total 8 ginsenoside components)	7.10	7.33	9.84	10.21	7.52	9.21	12.20	12.75
	3 个人参皂苷(人参皂苷 Rb ₁ 、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rg ₁) 总量 (total 3 ginsenosides (ginsenoside Rb ₁ , ginsenoside Re, ginsenoside Rg ₁))	5.18	4.83	7.37	7.14	6.00	6.55	10.81	8.24
多糖(polysaccharide)	中性多糖(neutral polysaccharide)	112.80	103.60	157.60	120.80	148.00	113.50	161.60	130.80
	酸性多糖(acid polysaccharide)	11.00	6.69	16.90	10.10	16.40	7.46	21.30	12.10
	多糖总量(total polysaccharides)	123.80	110.29	174.50	130.90	164.40	120.96	182.90	142.90
必需氨基酸(essential amino acid)	β-丙氨酸(β-alanine)	0.212 4	0.063 24	0.208 8	0.397 2	0.142 6	0.398 7	0.080 71	0.380 9
	γ-氨基丁酸(gamma-aminobutyric acid)	0.085 09	0.311 7	0.621 9	0.376 6	0.305 9	0.603 2	0.690 1	0.638 8
	L-脯氨酸(L-proline)	0.136 1	0.020 28	0.029 99	0.149 4	0.022 66	0.307 4	0.036 19	0.301 1
	L-天冬酰胺(L-asparagine)	0.111 5	0.615 8	0.048 97	0.504 0	0.796 0	0.470 0	0.235 7	0.525 9
	L-天冬氨酸(L-aspartic acid)	0.552 7	0.23 78	0.140 1	0.440 9	0.653 0	0.376 8	1.56	0.539 2
	L-谷氨酰胺(L-glutamine)	0.063 31	0.292 4	0.0431 4	0.561 9	0.322 5	0.494 2	0.302 6	0.513 4
	L-精氨酸(L-arginine)	7.12	5.51	8.35	5.00	7.65	4.21	10.28	6.19
	L-酪氨酸(L-tyrosine)	0.121 5	0.025 41	0.060 73	0.176 7	0.019 64	0.283 8	0.037 51	0.294 1
	L-缬氨酸(L-valine)	0.038 56	0.043 88	0.034 85	0.064 52	0.030 85	0.131 8	0.045 48	0.109 2
非必需氨基酸 (nonessential amino acid)	L-苏氨酸(L-threonine)	ND	0.032 52	0.015 15	0.088 35	0.013 81	0.126 9	0.054 76	0.158 9
	L-异亮氨酸(L-isoleucine)	0.007 020	0.078 51	0.049 57	0.054 61	0.017 49	0.193 0	0.039 62	0.163 8
	L-赖氨酸(L-lysine)	0.801 8	0.135 0	0.127 6	0.051 94	0.423 6	0.109 8	0.103 2	0.098 07
	L-苯丙氨酸(L-phenylalanine)	0.032 40	0.044 29	0.032 68	0.024 07	0.055 1	0.112 4	0.036 76	0.094 43
	L-色氨酸(L-tryptophan)	0.055 33	0.026 40	0.008 520	0.067 33	0.017 40	0.064 57	0.009 530	0.051 18
L-亮氨酸(L-leucine)	0.012 73	0.070 78	0.070 65	0.051 91	0.016 98	0.251 7	0.067 16	0.248 6	
氨基酸(al amino acid)	15 个氨基酸成分总量 (total 15 amino acid components)	9.35	7.51	9.84	8.01	10.49	8.13	13.58	10.31
核苷(nucleoside)	腺嘌呤(adenine)	0.019 66	0.019 36	0.023 07	0.155 9	0.135 4	0.233 2	0.035 96	0.260 7
	胸腺嘧啶(thymine)	ND	ND	ND	ND	ND	0.000 724 7	ND	0.001 910
	胸苷(thymidine)	ND	0.004 630	ND	ND	ND	ND	ND	0.005 790
	胞苷(cytidine)	0.006 820	0.029 20	0.011 94	0.013 25	0.019 62	0.015 66	0.035 68	0.022 87
	腺苷(adenosine)	0.168 4	0.095 90	0.096 62	0.108 8	0.138 7	0.179 4	0.180 7	0.196 6
	尿苷(uridine)	ND	0.073 97	0.078 28	0.109 1	0.136 8	0.268 3	0.130 1	0.231 4
	鸟苷(guanosine)	ND	0.053 48	0.008 290	0.039 83	ND	0.117 9	0.050 81	0.159 1
	7 个核苷成分总量 (total 7 nucleoside components)	0.194 9	0.276 5	0.218 2	0.426 9	0.430 5	0.815 2	0.433 3	0.878 4

注 (notes): ND. 指在本方法的仪器检测限下, 未检出 (ND refers to not detected at the detection level of the method)

含量下降,这可能是与当地的种植气候变化相关,因此后续还需开展对影响人参药材质量控制相关因素的研究。

本试验研究结果表明不同生长年限鲜参与生晒参中皂苷、多糖、氨基酸与核苷类型成分含量差别明显,而化学成分差异与其发挥不同临床药效紧密相关。人参皂苷是人参主要有效成分,具有抗氧化、抗炎、降血糖、抗肿瘤等药理作用^[18]。人参皂苷主要分为酸性人参皂苷与中性人参皂苷,酸性人参皂苷包括丙二酰基人参皂苷和人参皂苷 Ro,在高温条件下易分解为相应中性皂苷^[19]。目前研究发现 200 多个人参皂苷,其中人参皂苷 Rb₁、人参皂苷 Rb₂、人参皂苷 Rc、人参皂苷 Rd、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rg₁ 占人参总皂苷含量的 90% 左右^[20]。本试验测得人参皂苷 Rb₁、人参皂苷 Rb₂、人参皂苷 Rc 等 8 个中性皂苷成分含量,发现在相同生长年限下生晒参中 8 个中性皂苷成分总量高于鲜参,使其在降血压、扩张血管、抗癌等方面优势明显^[21]。人参皂苷 Re 在鲜参中含量更高,使其抗氧化、降血糖等药理活性增加^[22]。人参皂苷主要分为酸性人参皂苷与中性人参皂苷,酸性人参皂苷包括丙二酰基人参皂苷和人参皂苷 Ro,在高温条件下易分解为相应中性皂苷。

人参多糖亦是人参重要活性成分,主要由人参果胶质和中性多糖构成^[23]。它具有一定的营养价值和多种生物活性,譬如抗肿瘤、抗炎、抗氧化,调节肠道微生态等^[24]。在相同生长年限下鲜参中可溶性多糖含量高于生晒参,但是糖类成分还包括单糖、寡糖等,后续需要进一步对人参糖类具体成分进行测定。人参富含氨基酸和多肽类物质,二者可作为商品人参的重要品质评价指标^[25]。精氨酸能够促进细胞更新,发挥抗衰老作用^[26]。鲜参中含有较高精氨酸,相比于生晒参,鲜参有较好的美容功效。

综上所述,本研究通过测定不同生长年限鲜参与生晒参多类型成分含量,初步探究了人参多类型成分含量与其采收年限的关系,明确了鲜参与生晒参含量差异,不仅为人参药材品质调控提供参考,还为其在临床上发挥药效作用的活性成分提供科学依据。

致谢:感谢黑龙江贵龙医药有限公司赵宪斌为本试验栽培及收集人参样品。

参考文献

[1] 贾春玲,张晓明,许光远,等. 人参本草源流与临床应用进展

[J]. 中国医院用药评价与分析, 2023, 23(1):123

JIA CL, ZHANG XM, XU GY, et al. Progress of origin and clinical application of ginseng[J]. Eval Anal Drug Use Hosp China, 2023, 23(1):123

[2] ZHAO B, LV C, LU J. Natural occurring polysaccharides from *Panax ginseng* C. A. Meyer; a review of isolation, structures, and bioactivities[J]. Int J Biol Macromol, 2019, 133: 324

[3] XIU Y, LI X, SUN X, et al. Simultaneous determination and difference evaluation of 14 ginsenosides in *Panax ginseng* roots cultivated in different areas and ages by high - performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometer in the multiple reaction - monitoring mode combined with multivariate statistical analysis[J]. J Ginseng Res, 2019, 43(4):508

[4] PIAO XM, HUO Y, KANG JP, et al. Diversity of ginsenoside profiles produced by various processing technologies [J]. Molecules, 2020, 25(19):4390

[5] 张森,秦昆明,李伟东,等. 人参炮制过程中化学成分变化及机制研究[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(19):3701

ZHANG M, QIN KM, LI WD, et al. Research on chemical reactions during ginseng processing [J]. China J Chin Mate Med, 2014, 39(19):3701

[6] 中华人民共和国药典 2020 年版. 一部[S]. 2020: 8
ChP 2020. Vol I [S]. 2020: 8

[7] 吉丽娜,冯伟红,王智民,等. HPLC - ELSD 测定人参首乌胶囊中人参皂苷 Rg₁ 等 8 种人参皂苷类成分[J]. 中国药学杂志, 2013, 48 (20):1770

JI LN, FENG WH, WANG ZM, et al. Determination of eight ginsenosides in Renshenshouwu capsules by HPLC - ELSD[J]. Chin Pharm J, 2013, 48 (20):1770

[8] 常相伟,魏丹丹,宿树兰,等. 9 个不同产地菊茎叶中多类型资源性化学成分的分析与评价[J]. 中国现代中药, 2020, 22 (4):564

CHANG XW, WEI DD, SU SL, et al. Analysis and evaluation of multiple types of chemical constituents in stems and leaves of *Chrysanthemum morifolium* from different geographical origins[J]. Mod Chin Med, 2020, 22 (4):564

[9] 徐卓,戴新新,宿树兰,等. 基于 UPLC - TQ - MS 的地黄中核苷类和氨基酸类成分动态积累研究[J]. 中草药, 2021, 52 (23):7323

XU Z, DAI XX, SU SL, et al. Analysis of dynamic accumulation of nucleosides and amino acids in *Rehmannia glutinosa* based on UPLC - TQ - MS[J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2021, 52 (23): 7323

[10] LIU Z, WANG CZ, ZHU XY, et al. Dynamic changes in neutral and acidic ginsenosides with different cultivation ages and harvest seasons: identification of chemical characteristics for *Panax ginseng* quality control[J]. Molecules, 2017, 22(5):734

[11] 王强雄,郭盛,申柯欣,等. 蒙古黄芪茎叶多类型资源性化学成分分析与价值评价[J]. 中国中药杂志, 2023, 48(24): 6600

- WANG QX, GUO S, SHEN KX, *et al.* Chemical composition analysis and value evaluation of stems and leaves of *Astragalus membranaceus* var. *mongholicus* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2023, 48(24):6600
- [12] 吴励萍, 卢有媛, 李海洋, 等. 不同干燥方法对枸杞子药材多类型功效成分的影响及其分析评价[J]. *中草药*, 2022, 53(7):2125
- WU LP, LU YY, LI HY, *et al.* Analysis and evaluation of different drying methods for *Lycii Fructus* based on multi-type functional components[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2022, 53(7):2125
- [13] WAN JY, FAN Y, YU QT, *et al.* Integrated evaluation of malonyl ginsenosides, amino acids and polysaccharides in fresh and processed ginseng[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2015, 107: 89
- [14] 高坤, 宫瑞泽, 李珊珊, 等. UPLC法同时测定人参中13种核苷类成分[J]. *食品工业*, 2019, 40(9):265
- GAO K, GONG RZ, LI SS, *et al.* Determination of 13 nucleosides and nucleobases in different parts of different ginseng by ultra-high performance liquid chromatography[J]. *Food Ind*, 2019, 40(9):265
- [15] 吕重宁, 路金才. 人参皂苷在不同商品人参中的分布研究进展[J]. *中草药*, 2021, 52(17):5329
- LÜ CN, LU JC. Research progress on the distribution of ginsenosides in different commercial ginseng [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2021, 52(17):5329
- [16] 张博, 孙秀丽, 郭云龙, 等. 液质联用技术分析不同产地不同年限人参的化学成分[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2020, 26(8):206
- ZHANG B, SUN XL, GUO YL, *et al.* Chemical constituents of *Ginseng Radix et Rhizoma* with different growth years and different origins based on LC-MS[J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2020, 26(8):206
- [17] SHAN SM, LUO JG, HUANG F, *et al.* Chemical characteristics combined with bioactivity for comprehensive evaluation of *Panax ginseng* C. A. Meyer in different ages and seasons based on HPLC-DAD and chemometric methods[J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2014, 89: 76
- [18] 李贵明, 李燕. 人参皂苷药理作用研究现状[J]. *中国临床药理学杂志*, 2020, 36(8):1024
- LI GM, LI Y. Research status of pharmacological effects of ginsenosides[J]. *Chin J Clin Pharmacol*, 2020, 36(8):1024
- [19] LIU Z, XIA J, WANG CZ, *et al.* Remarkable impact of acidic ginsenosides and organic acids on ginsenoside transformation from fresh ginseng to red ginseng[J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64: 5389
- [20] SHI ZY, ZENG JZ, WONG AST. Chemical structures and pharmacological profiles of ginseng saponins[J]. *Molecules*, 2019, 24(13):2443
- [21] 罗林明, 石雅宁, 姜懿纳, 等. 人参抗肿瘤作用的有效成分及其机制研究进展[J]. *中草药*, 2017, 48(3):582
- LUO LM, SHI YN, JIANG YN, *et al.* Advance in components with antitumor effect of *Panax ginseng* and their mechanisms[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2017, 48(3):582
- [22] GAO XY, LIU GC, ZHANG JX, *et al.* Pharmacological properties of ginsenoside Re[J]. *Front Pharmacol*, 2022, 13: 754191
- [23] 李珊珊, 金银萍, 姚春林, 等. 人参多糖的结构与活性研究进展[J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(24):4709
- LI SS, JIN YP, YAO CL, *et al.* Research achievements on structures and activities of polysaccharides from *Panax ginseng* [J]. *China J Chin Mater Med*, 2014, 39(24):4709
- [24] GUO M, SHAO S, WANG D, *et al.* Recent progress in polysaccharides from *Panax ginseng* C. A. Meyer [J]. *Food Funct*, 2021, 12(2):494
- [25] LIU L, XU FR, WANG YZ. Traditional uses, chemical diversity and biological activities of *Panax L.* (Araliaceae): a review[J]. *J Ethnopharmacol*, 2020, 263: 112792
- [26] DARBAND SG, SADIGHPARVAR S, YOUSEFI B, *et al.* Combination of exercise training and L-arginine reverses aging process through suppression of oxidative stress, inflammation, and apoptosis in the rat heart[J]. *Pflugers Arch*, 2020, 472(2):169

(本文于2024年6月24日收到)