人参蒸晒过程中不同部位化学成分与抗氧化活性的变化研究

姜　芯[1]，李茗晞[1]，王　艳[1,2,3]*，郭若曦[4]，李　雪[5]

（1. 天津中医药大学中药制药工程学院，天津 301617；2. 天津市中药智能制药与绿色制药重点实验室，天津 301617；3. 现代中医药海河实验室，天津 301617；4. 天津尚美化妆品有限公司，天津 300385；5. 天津医科大学总医院核医学科，天津 300052）

摘要：为探究九蒸九晒炮制方法对人参不同部位的化学成分和抗氧化活性的影响，该试验采用超高效液相色谱法测定在九蒸九晒炮制过程中人参不同部位的 10 种人参皂苷和 5- 羟甲基糠醛（5-HMF）的含量，并测定其抗氧化活性，结合主成分分析（PCA）、聚类分析（HCA）和正交偏最小二乘判别分析法（OPLS-DA）进行质量评价。结果显示，人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd、Rc、Rb_2 的含量先升高后降低；人参皂苷 Rg_3、Rk_1、Rg_5、Rh_1 的含量逐渐升高；5-HMF 的含量先升高后降低。PCA 结果共提取到 2 个主成分，HCA 结果将须根部位与其他部位进行区分，OPLS-DA 结果确定了人参皂苷 Rg_5、Rk_1、Rg_1 和 Re、Rg_3、Rh_1 为主要差异性成分。不同蒸晒次数的人参的抗氧化活性具有一定差异，其中，人参第二次蒸晒的须根样品对羟自由基清除能力最强。本研究通过九蒸九晒的炮制和化学计量学模式的识别，揭示了人参不同根部部位化学成分和抗氧化活性之间的规律，即稀有人参皂苷与抗氧化活性呈现负相关性。此结果可为人参的进一步开发利用提供科学依据。

关键词：人参；九蒸九晒；根部的不同部位；化学计量学；抗氧化

中图分类号：R917；R283.1；R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1001-8255(2024)07-0994-09

引用：姜　芯，李茗晞，王　艳，等．人参蒸晒过程中不同部位化学成分与抗氧化活性的变化研究［J］．中国医药工业杂志，2024, 55(7): 994-1002．DOI：10.16522/j.cnki.cjph.2024.07.013

Study on the Changes of Chemical Composition and Antioxidant Activity in Different Parts of *Ginseng* during Steaming and Drying

JIANG Xin[1], LI Mingxi[1], WANG Yan[1,2,3]*, GUO Ruoxi[4], LI Xue[5]

(*1. College of Pharmaceutical Engineering of Traditional Chinese Medicine, Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 301617; 2. Tianjin Key Lab. of TCM Intelligent Pharmaceutical and Green Pharmaceutical, Tianjin 301617; 3. Haihe Lab. of Modern Chinese Medicine, Tianjin 301617; 4. Tianjin Shangmei Cosmetics Co., Ltd., Tianjin 300385; 5. Dept. of Nuclear Medicine, General Hospital of Tianjin Medical University, Tianjin 300052*)

ABSTRACT: In order to investigate the effects of the processing method on the chemical composition and antioxidant activity of different parts of *Ginseng*, the contents of 10 kinds of ginsenosides and 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) of different parts of *Ginseng* during the processing were determined by ultra-high performance liquid chromatography, and their antioxidant activities were determined. Principal component analysis (PCA), cluster analysis (HCA) and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) were combined to evaluate the quality. The results showed that the contents of ginsenosides Rg_1, Re, Rb_1, Rd, Rc and Rb_2 increased first and then decreased, while the contents of ginsenosides Rg_3, Rk_1, Rg_5 and Rh_1 increased gradually. The content of 5-HMF increased first and then decreased. Two principal components were extracted by PCA, the fibrous root parts were distinguished from other parts by HCA, and ginsenosides Rg_5, Rk_1, Rg_1+Re, Rg_3 and Rh_1 were identified by OPLS-DA as the main difference components. The antioxidant activity of *Ginseng* varied with different steaming times. Among them, *Ginseng* fibrous root samples steamed and sun-cured for the second time had the strongest scavenging ability of hydroxyl free radicals. This study revealed the relationship between chemical components and antioxidant activities in different parts of *Ginseng* root through the processing method named "nine steaming and nine drying" and the stoichiometric pattern recognition, that is, rare ginsenosides showed a negative correlation with antioxidant activity, which provided a scientific basis for further development and utilization of *Ginseng*.

Key Words: *Ginseng*; nine steaming and nine drying; different parts of the root; chemometrics; antioxidant

人参为五加科植物人参的干燥根和根茎。人参皂苷是人参的主要活性成分，具有抗氧化、抗衰老、抗肿瘤等作用[1]。人参按照加工工艺的不同，可分为生晒参、红参和黑参。生晒参和红参收录于ChP 2020年版，黑参则是将鲜人参通过“九蒸九晒”的传统炮制方法加工制得。人参可分为芦头、主根和须根。一些医书和本草著作中记载芦头具有催吐作用[2]，故一些人参在产地加工时就被除去芦头；须根是红参加工的副产物。相较于人参主根而言，芦头和须根的售价较低廉。但现代研究[3]表明，芦头和须根所含皂苷量高于人参主根，具有较高的活性。

因此，本试验基于人参“九蒸九晒”的炮制方法，采用多变量统计分析方法考察蒸晒次数对人参芦头、主根和须根中部分原型人参皂苷、稀有人参皂苷和5-羟甲基糠醛（5-hydroxymethylfurfural，5-HMF）含量的影响，同时考察上述样品的抗氧化活性，揭示人参芦头、主根和须根在反复蒸晒过程中主要化学成分与抗氧化活性之间的规律，以期为综合利用人参药材资源提供理论依据。

1 仪器与试药

1290 Infinity Ⅱ型超高效液相色谱仪（美国安捷伦科技有限公司）；AB135-S型电子天平（瑞士梅特勒-托利多公司）。

6年生鲜人参，购自吉林延边朝鲜族，经天津中医药大学胡静副教授鉴定为五加科人参属植物人参的根及根茎，标本（No.PG-20220904）存放于天津中医药大学现代中医药海河实验室；人参皂苷Rg_1（批号RFS-R01502203016）、人参皂苷Re（批号RFS-R02002008019）、人参皂苷Rb_1（批号RFS-R01201907001）、人参皂苷Rc（批号RFS-R00802204012）、人参皂苷Rd（批号RFS-R00911804002）、人参皂苷Rb_2（批号RFS-R01302107001）、人参皂苷Rh_1（批号RFS-R01702103016）、人参皂苷Rg_3（批号RFS-R01011812017）、人参皂苷Rk_1（批号RFS-R05402011013）、人参皂苷Rg_5（批号RFS-R02502106022），上述对照品含量均>98%，且均购于成都瑞芬思生物科技有限公司；$FeSO_4·7H_2O$（天津渤化化学试剂有限公司，含量99.0%～101.0%，批号20231022）；水杨酸（含量99.0%，批号Y25F12C139862）、5-HMF对照品（含量98%，批号H12M9Z61023）（上海源叶生物科技有限公司）；过氧化氢溶液（天津市江天化工技术有限公司，含量30%，批号20230901）；甲醇、乙腈、甲酸均为色谱纯，无水乙醇为分析纯，水为纯化水。

2 方法与结果

2.1 人参不同蒸晒次数样品的制备

以鲜人参为原料，净制后通风晾干，于100 ℃蒸制3 h，于50 ℃干燥24 h，重复上述操作，反复9次[4—5]，分别得到人参不同蒸晒次数的样品，依次记为G_1～G_9。炮制结果如图1所示，鲜人参长28 cm，经过1次蒸制和干燥后参长25 cm，9次蒸制和干燥后参长17 cm。随着蒸晒次数的增加，人参颜色由灰黄色逐渐变为深棕色或黑色，外皮无明显破裂，用手按压不变形，具有特殊香气。

2.2 人参皂苷含量的测定[6]

2.2.1 色谱条件

色谱柱Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18}柱（2.1 mm×100 mm，1.7 mm）；流动相A为0.1%甲酸水溶液，B为0.1%甲酸-乙腈溶液，梯度洗脱（0—3 min，A 81%—73%；3—12 min，A 73%—59%；12—20 min，A 59%—48%；20—26 min，A 48%—38%；26—36 min，A 38%—36%）；流速0.3 mL/min；柱温30 ℃；检测波长203 nm；进样量3 μL。

2.2.2 溶液配制

混合对照品溶液：分别称取人参皂苷Rg_1、Re、Rb_1、Rd、Rg_3、Rk_1、Rg_5、Rc、Rb_2、Rh_1对照品各约1 mg，精密称定，分别置1 mL量瓶中，加甲醇定容，制成对照品贮备液，摇匀；分别精密吸取上述对照品贮备液200 μL，置量瓶中，摇匀，用0.22 mm微孔滤膜过滤，即得混合对照品溶液。

供试品溶液：分别称取人参不同蒸晒次数样品的芦头、主根和须根粉末，各约3.0 g，过四号筛（孔

收稿日期：2023-11-29

基金项目：国家自然科学基金项目（81602773）、现代中医药海河实验室科技计划项目—具有皮肤靶向性的人参祛皱抗衰面霜开发、天津市技术创新引导专项（基金）企业科技特派员项目（23YDTPJC00590）、中国工程院项目—中医药产业高质量发展战略研究项目（2023-XBZD-11-01）

作者简介：姜 芯（1997—），女，硕士研究生，专业方向：中药学。

通信作者：王 艳（1977—），女，教授，硕士生导师，从事中药新药和化妆品开发研究。

E-mail：paozhijiaoxue@126.com



图 1 蒸晒不同次数的人参样品

Fig.1 *Ginseng* Samples Treated by Steaming and Drying with Different Times

径 250 μm），精密称定，置圆底烧瓶中，加入 75% 乙醇 30 mL，加热至回流，提取 1 h，共提取 3 次；合并后精密移取适量，水浴蒸干，所得残渣加甲醇溶解，摇匀，用 0.22 mm 微孔滤膜过滤，即得供试品溶液。

2.2.3 方法学考察

2.2.3.1 线性试验

精密吸取“**2.2.2**”项下的混合对照品溶液，分别加甲醇稀释至质量浓度分别为 20、30、40、50、70、80、90、100 μg/mL，按“**2.2.1**”项下色谱条件进样测定，以质量浓度（*c*）为横坐标、峰面积（*A*）为纵坐标进行线性回归。结果如表 1 所示，可见混合对照品溶液在相应质量浓度范围内，线性关系良好。ChP 2020 年版中规定了人参皂苷 Rg_1 和 Re 的总量，故本试验将人参皂苷 Rg_1 与 Re 视为一个物质。

2.2.3.2 精密度试验

精密称取“**2.2.2**”项下混合对照品溶液，按“**2.2.1**”项下色谱条件连续进样测定 6 次，记录峰面积并计算 RSD。结果显示，人参皂苷 Rg_1 与 Re、Rb_1、Rh_1、Rc、Rb_2、Rd、Rg_3、Rk_1、Rg_5 峰面积的 RSD 值（n=6）分别为 1.07%、0.43%、0.64%、1.27%、0.52%、2.45%、0.82%、0.91%、0.48%，说明本方法精密度良好。

2.2.3.3 重复性试验

分别称取人参药材粉末共 6 份，过四号筛（孔径 250 μm），每份约 3.0 g，精密称定，按“**2.2.2**”项下方法制备供试品溶液，再按“**2.2.1**”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算 RSD。结果显示，人参皂苷 Rg_1 与 Re、Rb_1、Rh_1、Rc、Rb_2、Rd、Rg_3、Rk_1、Rg_5 含量的 RSD 值（n=6）分别为 0.55%、1.26%、2.45%、1.11%、2.55%、1.59%、2.94%、1.53%、4.13%，说明本方法重复性良好。

2.2.3.4 稳定性试验

精密吸取“**2.2.2**”项下供试品溶液适量，分别于室温下放置 0、2、4、6、8、10、12、24 h，按“**2.2.1**”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算 RSD。

表 1 10 种人参皂苷成分的线性考察结果

Tab.1 Linear Investigation Results of 10 Ginsenosides

组分	线性范围 /(mg·mL^{-1})	回归方程	r
Rg_1、Re	18.73 ～ 100.32	A=6.552 4c+30.845 0	0.999 0
Rb_1	19.56 ～ 101.01	A=2.993 2c+4.939 4	0.999 2
Rh_1	20.46 ～ 100.73	A=4.447 5c+18.931 0	0.999 2
Rc	20.70 ～ 101.16	A=2.272 8c+5.943 1	0.999 4
Rb_2	20.02 ～ 100.51	A=3.200 3c+7.360 4	0.999 4
Rd	21.43 ～ 100.43	A=2.870 4c+17.970 0	0.999 3
Rg_3	17.24 ～ 98.79	A=3.565 9c - 2.698 3	0.999 2
Rk_1	20.27 ～ 101.17	A=4.620 1c - 11.473 0	0.999 1
Rg_5	20.09 ～ 100.80	A=6.525 8c - 11.726 0	0.999 0

结果显示，人参皂苷 Rg_1 与 Re、Rb_1、Rh_1、Rc、Rb_2、Rd、Rg_3、Rk_1、Rg_5 峰面积的 RSD 值分别为 1.70%、0.79%、2.07%、2.04%、1.01%、2.81%、1.45%、2.41%、2.35%，说明供试品溶液于室温放置 24 h 内稳定性较好。

2.2.3.5 加样回收率试验

精密吸取 6 份已知含量的供试品溶液，置 10 mL 量瓶中，分别精密吸取不同体积的混合对照品溶液，加甲醇定容，按“**2.2.1**”项下色谱条件进样测定，记录峰面积并计算回收率和 RSD 值。结果显示，人参皂苷 Rg_1 与 Re、Rb_1、Rh_1、Rc、Rb_2、Rd、Rg_3、Rk_1、Rg_5 的平均加样回收率（n=6）分别为 100.51 %、100.10 %、100.51 %、101.98 %、100.92 %、100.14 %、100.99 %、102.36 %、99.56%，RSD 值（n=6）分别为 3.69%、2.40%、2.69%、1.26%、3.31%、1.32%、2.98%、0.77%、3.57%。

2.2.4 人参皂苷含量的测定

将不同蒸晒次数所得人参样品的芦头、主根和须根，按“**2.2.2**”项下方法制备供试品溶液，再按“**2.2.1**”项下色谱条件测定，记录峰面积值。人参皂苷的液相色谱图如图 2 所示，测定结果如图 3 所示，全药材、芦头、主根和须根中人参皂苷含量由高到低的顺序为：须根 > 芦头 > 全药材 > 主根。随着蒸晒次数的增加，原型人参皂苷 Rg_1 与 Re、Rb_1、Rc、Rb_2、Rd 的含量整体呈现先升高后降低的趋势，稀有人参皂苷 Rh_1、Rg_3、Rk_1、Rg_5 的含量整体呈现升高的趋势。

2.3 5-HMF 含量的测定

2.3.1 色谱条件

色谱柱 Waters ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱（2.1 mm×100 mm，1.7 mm）；流动相 水和甲醇（体积比 92 ∶ 8）；检测波长 254 nm；流速 0.2 mL/min；柱温 30 ℃；进样量 2 μL。

2.3.2 溶液配制

对照品溶液：称取 5-HMF 对照品适量，精密称定，加甲醇溶解，摇匀，过 0.22 mm 微孔滤膜过滤，即得对照品溶液。

供试品溶液：取不同蒸晒次数人参样品的芦头、主根和须根粉末各约 1.5 g，过四号筛（孔径 250 μm），精密称定，置 50 mL 烧杯中，加甲醇 10 mL，超声（250 W，20 kHz）20 min，过滤；重复超声 3 次，合并滤液，用 0.22 mm 微孔滤膜过滤，即得供试品溶液。

2.3.3 方法学考察

2.3.3.1 线性试验

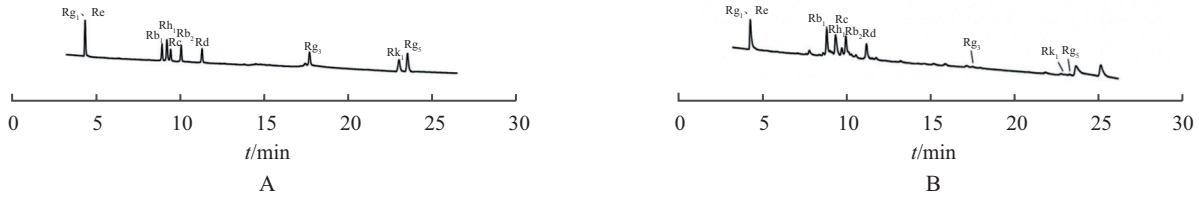
精密吸取“**2.3.2**”项下 5-HMF 对照品溶液，分别加甲醇稀释至质量浓度为 10、20、40、80、140、180、200、300 μg/mL，再按“**2.3.1**”项下色谱条件进样测定，以质量浓度（c）为横坐标、峰面积（A）为纵坐标进行线性回归。结果显示，回归方程为 A=10.211c − 28.476，r=0.999 8，表明对照品溶液在 10 ～ 300 mg/mL 内线性关系良好。

2.3.3.2 精密度试验

精密吸取“**2.3.2**”项下 5-HMF 对照品溶液，按“**2.3.1**”项下色谱条件连续进样测定 6 次。结果显示，5-HMF 峰面积的 RSD（n=6）为 0.75%。说明本方法精密度良好。

2.3.3.3 重复性试验

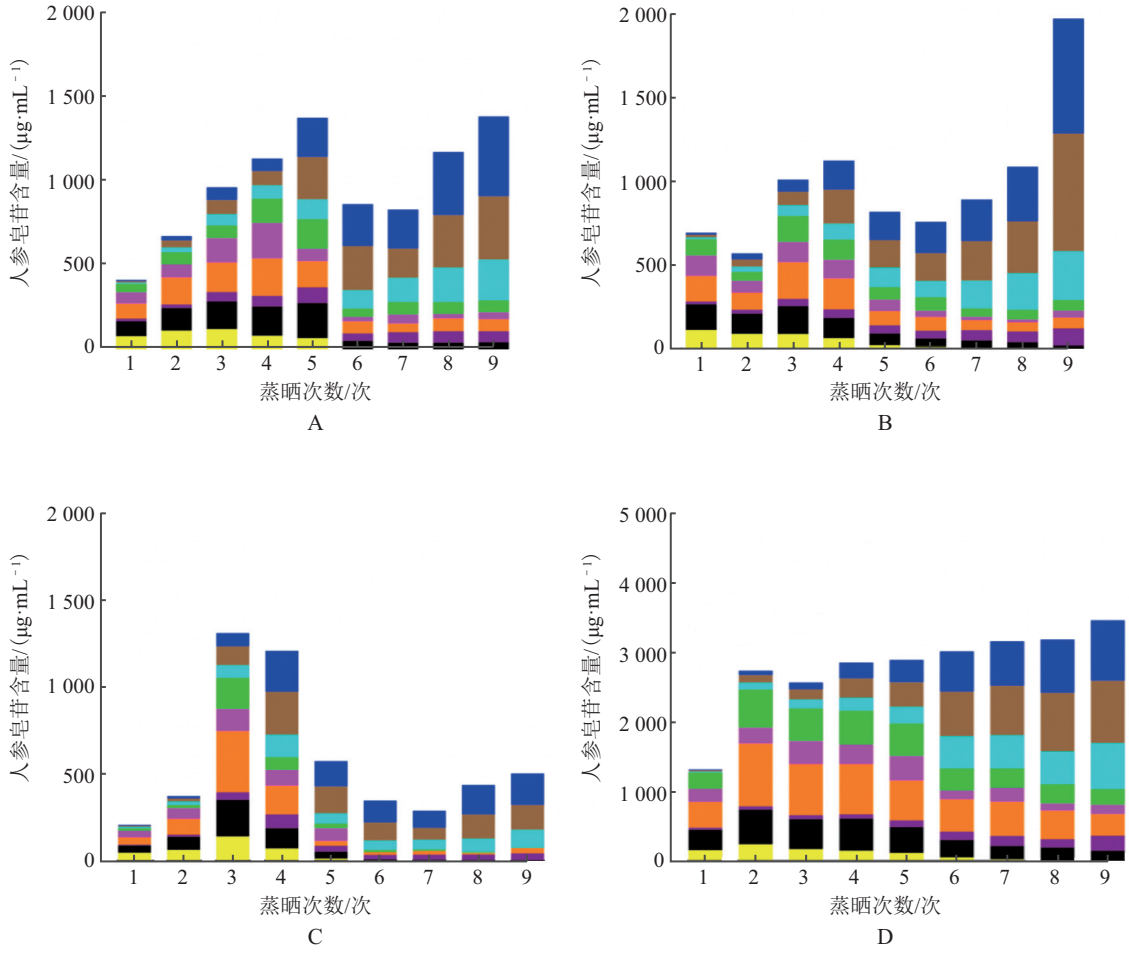
分别称取人参药材粉末共 6 份，过四号筛（孔径 250 μm），每份约 1.5 g，精密称定，按“**2.3.2**”项下方法制备供试品溶液，按“**2.3.1**”项下色谱条件进样测定。结果显示，含量的 RSD（n=6）为 1.82%。



A—对照品溶液；B—供试品溶液。

图 2 人参皂苷色谱图

Fig.2 Chromatograms of Ginsenosides



A—全药材；B—芦头；C—主根；D—须根。

—Rg_1、Re；—Rb_1；—Rh_1；—Rc；—Rb_2；—Rd；—Rg_3；—Rk_1；—Rg_5。

图 3　不同蒸晒次数人参样品中 10 种人参皂苷的含量变化

Fig.3　Changes of 10 Ginsenosides in *Ginseng* Samples Treated by Steaming and Drying with Different Times

说明本方法重复性良好。

2.3.3.4　稳定性试验

精密吸取“**2.3.2**”项下供试品溶液适量，分别于室温下放置 0、2、4、6、8、10、12、24 h，再按“**2.3.1**”项下色谱条件进样测定。结果显示，峰面积的 RSD（n=6）为 1.12%，说明供试品溶液于室温放置 24 h 内稳定性较好。

2.3.3.5　加样回收率试验

精密吸取“**2.3.2**”项下供试品溶液，共 6 份，并分别精密“**2.3.2**”项下吸取适当体积的对照品溶液，加甲醇定容，按“**2.3.1**”项下色谱条件进样测定。结果显示，峰面积的 RSD（n=6）为 1.64%，说明本方法回收率良好，结果可靠。

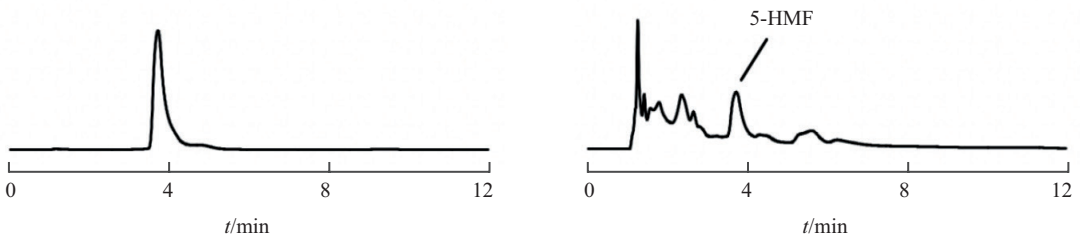
2.3.4　5-HMF 的含量测定

分别称取不同蒸晒次数人参样品的芦头、主根和须根粉末约 3.0 g，过四号筛（孔径 250 μm），精密称定，按“**2.3.2**”项下方法制备供试品溶液，再按“**2.3.1**”项下色谱条件测定，记录峰面积值。5-HMF 的液相色谱图如图 4 所示，测定结果如图 5 所示。5-HMF 均在第 3 次蒸晒后产生，并在第 9 次蒸晒后降低。全药材、芦头、主根和须根中 5-HMF 含量由高到低的顺序为全药材 > 主根 > 芦头 > 须根。

2.4　化学计量学分析[7—9]

2.4.1　主成分分析

将蒸晒次数与不同部位的 36 个样品中 10 种人参皂苷的峰面积导入 SPSS 26.0 软件，进行主成分分

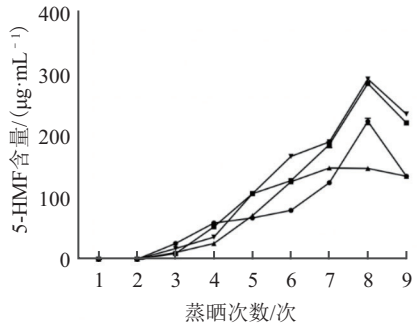


A—对照品色谱图；B—供试品色谱图。

图 4 5-HMF 色谱图

Fig.4 Chromatograms of 5-HMF

析。分析结果如表 2、3 所示，提取到 2 个特征值 >1 的成分，累积贡献率表明此结果可以解释原始数据的 95.209%。以绝对值为依据，对成分 1 贡献较大的是人参皂苷 Rd、Rc、Rb_1、Rb_2，对成分 2 贡献较大的是人参皂苷 Rg_5、Rg_1 与 Re、Rg_3、Rk_1、Rh_1。



▼—全药材；●—芦头；■—主根；▲—须根。

图 5 人参不同蒸晒次数的样品中 5-HMF 的含量变化

Fig.5 Changes of 5-HMF Content in *Ginseng* Samples Treated by Steaming and Drying with Different Times

2.4.2 聚类分析

将 36 个样品中 10 种人参皂苷的峰面积导入 SPSS 26.0 软件，以平方欧式距离，组间连接法作为度量标准进行聚类分析。分析结果如图 6 所示。可见，36 个样品可分为 3 类。

2.4.3 正交偏最小二乘判别分析[10—11]

将 36 个样品中 10 种人参皂苷的峰面积导入

表 3 36 个人参样品中 10 种人参皂苷的主成分得分系数矩阵

Tab.3 Principal Component Score Coefficient Matrix of 10 Ginsenosides in 36 Ginseng Samples

人参皂苷	成分 1	成分 2
Rg_1、Re	0.483	－0.829
Rb_1	0.834	－0.538
Rh_1	0.670	0.688
Rc	0.912	－0.363
Rb_2	0.825	－0.447
Rd	0.934	－0.299
Rg_3	0.642	0.752
Rk_1	0.576	0.802
Rg_5	0.492	0.859

表 2 总方差解释

Tab.2 Total Variance Interpretation

成分	初始特征值			提取载荷平方和[1)]		
	总计	方差 /%	累积贡献率 /%	总计	方差 /%	累积贡献率 /%
1	4.749	52.771	52.771	4.749	52.771	52.771
2	3.819	42.439	95.209	3.819	42.439	95.209
3	0.176	1.950	97.16			
4	0.127	1.412	98.572			
5	0.067	0.750	99.322			
6	0.035	0.386	99.707			
7	0.014	0.150	99.857			
8	0.010	0.110	99.967			
9	0.003	0.033	100.000			

注：[1)] 仅提取到 2 个特征成分，因此成分 3 ～ 9 的提取载荷平方和无数据。

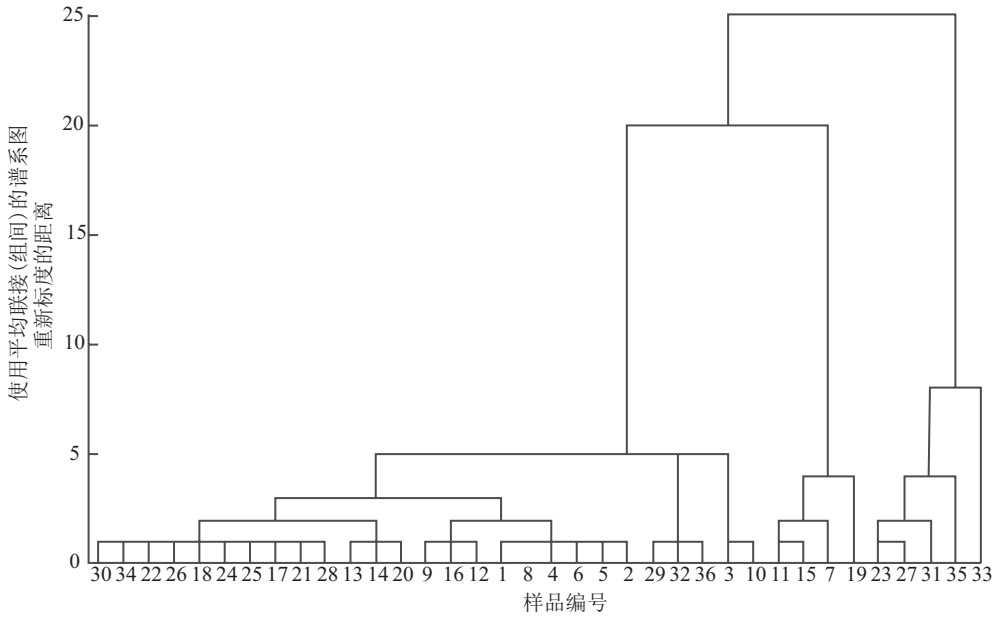


图 6　36 个人参样品中 10 种人参皂苷含量的聚类分析

Fig.6　Clustering Analysis of 10 Ginsenosides in 36 *Ginseng* Samples

SIMCA 14.1 软件，以蒸晒次数与不同部位作为自变量，10 个人参皂苷组分作为因变量，进行正交偏最小二乘判别分析。分析结果如图 7 所示，变量重要性投影（variable importance in the projection，VIP）值 >1 的成分分别为人参皂苷 Rg_5、Rk_1、Rg_1 与 Re、Rg_3、Rh_1，自变量拟合指数（R_x^2）为 0.402，因变量拟合指数（R_y^2）为 0.089 7。经过 200 次置换检验，分析结果如图 8 所示，Q^2 回归线与 y 轴的相交点位于负半轴，说明模型不存在过拟合，模型验证有效，认为该结果可用于人参九蒸九晒样品的分析。

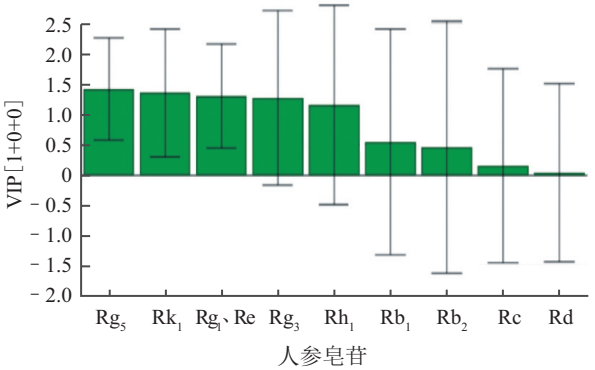


图 7　36 个人参样品中 10 种人参皂苷的 VIP 值贡献图

Fig.7　VIP Value Contribution Map of 10 Ginsenosides in 36 *Ginseng* Samples

2.5　羟自由基清除能力的测定

根据 Fenton 反应体系配制不同浓度样品，依次在 10 mL 离心管中加入待测样液 0.5 mL、$FeSO_4$ 溶液（9 mmol/L）0.5 mL、水杨酸 - 乙醇溶液（9 mmol/L）0.5 mL 和过氧化氢溶液（8.8 mmol/L）0.5 mL，摇匀，于 37 ℃恒温水浴 30 min，然后以超纯水作空白参比，在 510 nm 下测定吸光度值，并记作为 OD_1。另，以不加样品溶液时吸光度值为 OD_0，以超纯水代替过氧化氢的样液吸光度值为 OD_2。照下式计算羟自由基的清除率。测定结果如表 4 所示，全药材、芦头、主根和须根对羟自由基的清除能力总体呈现出先上升后下降的趋势，说明在九蒸九晒炮制过程中，不同蒸晒次数和不同部位对其抗氧化能力均具有一定影响。

$$清除率 = [OD_0 - (OD_1 - OD_2)]/OD_0 \times 100\%$$

2.6　相关性研究

将 36 个样品中 10 种人参皂苷和 5-HMF 的峰面积与羟自由基清除数据导入 SPSS 26.0 软件，进行双变量相关分析。分析结果如表 5 所示，5-HMF 与羟自由基清除能力呈高度相关，人参皂苷含量与羟自由基清除能力相关性由强到弱的顺序为 Rg_1+Re> Rb_1>Rg_5>Rb_2>Rc>Rk_1。

3 讨论

本试验通过对不同蒸晒次数人参样品中 6 种原型人参皂苷和 4 种稀有人参皂苷进行定量分析，发现人参在九蒸九晒炮制过程中存在成分之间的复杂转化。随着蒸晒次数的增加，原型人参皂苷（人参皂苷 Rg_1、Re、Rb_1、Rd、Rc、Rb_2）含量先升高后降低，稀有人参皂苷（人参皂苷 Rg_3、Rk_1、Rg_5、Rh_1）含量逐渐升高。丙二酸单酰基 - 人参皂苷 Rb_1、-Rb_2、-Rc、-Rd 受热分解为相对应的人参皂苷，并进一步转化为人参皂苷 Rg_3、Rk_1、Rg_5、Rh_1 等。人参的芦头、主根和须根中 10 种人参皂苷含量之和由高到低的顺序为须根 > 芦头 > 主根。主要是因为须根的比表面积大于芦头，芦头的比表面积大于主根，而人参皂苷主要分布于木栓层[12]，故比表面积越大，人参皂苷含量越高。

5-HMF 是人参炮制过程中的中间产物，主要由糖类和氨基酸类化合物在高温条件下催化脱水形成，在一定剂量下具有一定降血糖和抗心肌缺血的作用，但超出一定剂量范围则具有毒性[13]。本试验结果显示，5-HMF 在第 3 次蒸晒后产生，并且其含量随蒸晒次数的增加而逐渐升高，在第 9 次蒸晒后出现降低，主要是因为人参炮制过程中糖类化合物分解为 5-HMF 并进一步转化为其他化合物[13]。已有研究[14]证明 5-HMF 的含量与加热时间和温度密切相关，因此在九蒸九晒炮制过程中应将其作为炮制终点的指标之一。

不同蒸晒次数人参样品的抗氧化活性结果显示，芦头、主根和须根部位对羟自由基的清除能力均先增强后减弱，人参须根部位在第 2 次蒸晒时抗氧化活性最好，推测人参对羟自由基的清除能力与人参皂苷的结构有关。

利用化学计量学对试验结果进行区分，通过分析主成分提取到原型人参皂苷和稀有人参皂苷 2 个特征性成分，结果可行。聚类分析结果显示，将 36

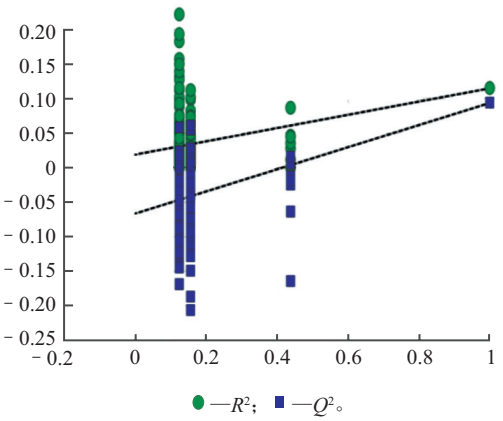


图 8 36 个人参样品中 10 种人参皂苷的置换保留度

Fig.8 Replacement Retention of 10 Ginsenosides in 36 *Ginseng* Samples

表 5 5-HMF、10 种人参皂苷与羟自由基清除能力相关性分析

Tab.5 Correlation Analysis of 10 Ginsenosides, 5-HMF and Hydroxyl Radical Scavenging Ability

化合物	*r* 值	*P*	相关性强度
5-HMF	0.825**	0	高度相关
Rg_1+Re	- 0.634**	0	显著相关
Rb_1	- 0.491**	0.002	低相关
Rh_1	0.219	0.199	弱相关
Rc	- 0.368*	0.027	低相关
Rb_2	- 0.447**	0.006	低相关
Rd	- 0.302	0.074	低相关
Rg_3	0.323	0.055	低相关
Rk_1	0.352*	0.035	低相关
Rg_5	0.464**	0.004	低相关

注：** 表示在 0.01 级别，相关性显著；* 表示在 0.05 级别，相关性显著。

表 4 不同蒸晒次数人参样品的不同部位对羟自由基的清除作用

Tab.4 Scavenging Effects on Hydroxyl Free Radical of Different Parts of *Ginseng* Samples Treated by Steaming and Drying with Different Times on Hydroxyl Free Radical

不同部位	IC_{50}/(mg·mL^{-1})								
	G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	G_6	G_7	G_8	G_9
芦头	16.45	16.52	15.47	13.80	14.08	15.88	19.28	22.16	25.73
主根	22.47	19.21	16.86	16.77	18.34	21.65	23.92	25.65	28.31
须根	13.77	12.69	14.94	16.06	20.79	23.17	22.71	22.80	22.53
全药材	17.37	16.60	15.85	15.49	21.41	26.94	31.55	38.44	39.59

个样品分为3类，可以将须根与其他部分区分开，推测是因为不同蒸晒次数与不同部位样品中人参皂苷的含量不同。正交偏最小二乘判别分析筛选出对其贡献率较高的人参皂苷 Rg_5、Rk_1、Rg_1 与 Re、Rg_3、Rh_1，这些成分在人参须根中的含量明显高于芦头、主根和全药材，可作为人参九蒸九晒炮制过程中的质量控制指标。

人参在九蒸九晒炮制过程中，随着稀有人参皂苷的升高，抗氧化活性随之降低，呈现负相关性，与文献[15—16]报道的稀有人参皂苷的抗氧化活性较原型人参皂苷抗氧化活性低的结论相符合。在第6次蒸晒后，人参全药材对羟自由基清除能力的 IC_{50} 值显著高于其中任一部位，推测与5-HMF的含量相关联，第6～9次蒸晒后，全药材中5-HMF含量最高，其羟自由基清除能力最弱。这与5-HMF和羟自由基清除能力呈高度相关的结果相一致。因此，本试验结果可为人参的综合利用和后续研究提供参考依据。

参考文献：

[1] 高　健, 吕邵娃. 人参化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中医药导报, 2021, **27**(1): 127-130.

[2] 王志萍. 人参综合利用药理研究 [J]. 首都医药, 2014, **21**(16): 70.

[3] 刘春莹, 宋建国, 李鹏飞, 等. 3种人参中的皂苷的组成 [J]. 大连工业大学学报, 2011, **30**(2): 79-82.

[4] 韩红亮, 周修腾, GARRAN T A, 等. 黑人参的炮制方法、化学成分和药理作用的研究进展 [J]. 中草药, 2022, **53**(3): 912-920.

[5] METWALY A M, LIANLIAN Z, LUQI H, *et al*. Black ginseng and its saponins: preparation, phytochemistry and pharmacological effects [J]. *Molecules*, 2019, **24**(10): 1856.

[6] 毛英民, 李克强, 赵大庆, 等. 基于HPLC和化学计量法分析人参不同部位人参皂苷差异研究 [J]. 中药材, 2022, **45**(10): 2442-2447.

[7] 曾　琪, 刘杨波, 谌浩东, 等. 高效液相色谱指纹图谱及一测多评法评价黑参的质量 [J]. 中药新药与临床药理, 2021, **32**(11): 1710-1715.

[8] 荆文光, 张　权, 邓　哲, 等. 指纹图谱、多成分定量与化学计量学相结合的厚朴药材质量评价 [J]. 中国中药杂志, 2019, **44**(5): 975-982.

[9] 张晓灿, 罗丹丹, 陶爱恩, 等. 基于指纹图谱和化学计量学的丹参及紫丹参质量评价研究 [J]. 中药材, 2017, **40**(5): 1061-1065.

[10] 石敬依, 蔡文君, 林文栋, 等. 枳实肉和瓤的UPLC指纹图谱和多成分定量分析比较研究 [J]. 中国中药杂志, 2021, **46**(17): 4446-4455.

[11] 邵淑贤, 徐梦婷, 林燕萍, 等. 基于电子鼻与HS-SPME-GC-MS技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析 [J]. 食品科学, 2023, **44**(4): 232-239.

[12] 曲桂武, 夏学超, 潘丽丽, 等. 8种人参皂苷在人参全草中的分布情况 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, **21**(17): 52-55.

[13] 傅紫琴, 王明艳, 蔡宝昌. 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 在中药中的研究现状探讨 [J]. 中华中医药学刊, 2008, (3): 508-510.

[14] 王　梅, 王越欣, 武英茹, 等. 米炒党参炮制过程中党参炔苷、5-HMF和党参多糖含量动态变化研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, **12**(7): 2765-2772.

[15] 朱　爽, 韩燕燕, 姜　涛, 等. 人参皂苷Re抗UVB辐射作用研究进展 [J]. 吉林中医药, 2020, **40**(9): 1246-1249.

[16] 鲁文茜, 张斯琪, 沈尚竹, 等. 人参皂苷Rc药理作用和药动学研究进展 [J]. 中草药, 2018, **49**(24): 5961-5967.