

# 高效液相色谱法测定红参中 12 种人参皂苷的含量

高天阳<sup>1,2</sup>, 蒋亚奇<sup>1,2</sup>, 李启艳<sup>1,2</sup>, 胡德福<sup>1,2</sup>, 谢强胜<sup>1,2\*</sup>, 王慧<sup>3\*</sup>

(1. 山东省食品药品检验研究院, 济南 250101; 2. 山东省中药标准创新与质量评价工程实验室, 济南 250101;  
3. 中国食品药品检定研究院, 北京 102629)

**摘要: 目的** 建立高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测定红参中 12 种人参皂苷含量的方法。**方法** 样品提取后, 经 Thermo Hypersil C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)分离, 以乙腈-0.1% 磷酸水溶液为流动相进行梯度洗脱, 流速为 1.0 mL/min, 柱温 40 °C, 检测波长 203 nm, 外标法定量。**结果** 12 种人参皂苷在一定质量浓度范围内线性关系良好( $r \geq 0.9999$ ), 平均回收率为 95.9%~99.4%, 相对标准偏差为 0.10%~1.30%。29 批红参药材均含 12 种人参皂苷。批次间比较分析, 12 种人参皂苷含量差异较大, 说明红参质量参差不等。**结论** 该方法准确度高, 重复性好, 可为红参的质量评价提供参考。

**关键词:** 红参; 高效液相色谱法; 人参皂苷

## Determination of 12 ginsenosides in red ginseng by high performance liquid chromatography

GAO Tian-Yang<sup>1,2</sup>, JIANG Ya-Qi<sup>1,2</sup>, LI Qi-Yan<sup>1,2</sup>, HU De-Fu<sup>1,2</sup>, XIE Qiang-Sheng<sup>1,2\*</sup>, WANG Hui<sup>3\*</sup>

(1. Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250101, China; 2. Shandong Engineering Laboratory for Standard Innovation and Quality Evaluation of TCM, Jinan 250101, China; 3. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 102629, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of 12 ginsenosides in red ginseng by high performance liquid chromatography. **Methods** After extraction, the samples were separated by Thermo Hypersil C<sub>18</sub> column (250 mm×4.6 mm, 5 μm) using acetonitrile-0.1% phosphoric acid solution as the mobile phase for gradient elution. The flow rate was 1.0 mL/min, the column temperature was 40 °C, and the detection wavelength was 203 nm. The samples were quantified by external standard method. **Results** The 12 ginsenosides had good linear relationships within the certain mass concentration range ( $r \geq 0.9999$ ), the average recovery rates were 95.9%~99.4%, and the relative standard deviations were 0.10%~1.30%. Totally 29 batches of red ginseng medicinal materials all contained 12 kinds of ginsenosides. Comparative analysis between batches showed that the content of 12 ginsenosides was quite different, indicating that the quality of red ginseng varied. **Conclusion** This method has high accuracy and good repeatability, which can provide reference for the quality evaluation of red ginseng.

**KEY WORDS:** red ginseng; high performance liquid chromatography; ginsenoside

\*通信作者: 谢强胜, 副主任药师, 主要研究方向为食品、药品和化妆品质量控制。E-mail:xie\_qsh@163.com

王慧, 硕士, 主任药师, 主要研究方向为保健食品、化妆品质量分析。E-mail:479348393@qq.com

\*Corresponding author: XIE Qiang-Sheng, Associate Chief Pharmacist, Shandong Institute for Food and Drug Control, No 2749, Xinluo Street, Jinan 250101, China. E-mail: xie\_qsh@163.com

WANG Hui, Master, Chief Pharmacist, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 102629, China. E-mail: 479348393@qq.com

## 0 引言

红参是由五加科植物人参(*Panax ginseng* C.A.Mey.)的栽培品种经蒸制后的干燥根和根茎<sup>[1]</sup>。人参皂苷类成分是红参的主要活性成分<sup>[2~4]</sup>, 是评价红参质量优劣的重要指标, 《中国药典》2020年版以人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、Re 和 Rb<sub>1</sub> 的含量作为红参的质量控制指标<sup>[1]</sup>。研究发现, 人参皂苷 Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub> 是在人参蒸制过程中产生的, 人参皂苷 Rd 经脱糖化反应生成人参皂苷 Rg<sub>3</sub>, 人参皂苷 Rg<sub>3</sub> 经脱糖化反应生成人参皂苷 Rh<sub>2</sub>, 人参皂苷 Rg<sub>3</sub> 经过脱水反应生成人参皂苷 Rg<sub>5</sub><sup>[5]</sup>, 这3种皂苷是红参中特有的人参皂苷, 含量较低, 但具有较高的药理活性<sup>[6~9]</sup>。文献研究除测定药典中3种人参皂苷外, 均以人参皂苷 Rc、Rf 等含量较高的皂苷类成分作为评价指标<sup>[10~14]</sup>, 对红参特有皂苷 Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub> 的含量研究报道鲜少。

鉴于此, 本研究在考察红参含量较高皂苷的基础上, 增加了对红参中特有皂苷 Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub> 含量的研究, 可以更全面反映红参的质量, 为红参的质量评价提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

Shimadzu LC-20A型高效液相色谱仪(日本岛津公司); KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声波清洗器); MS105DU型电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司); HH-S8 水浴锅(欧莱博科技有限公司)。

### 1.2 材料

人参皂苷 Rg<sub>1</sub>(92.4%, 批号: 110703-201832)、人参皂苷 Re(97.4%, 批号: 110754-201626)、人参皂苷 Rb<sub>1</sub>(93.7%, 批号: 110704-201424)、人参皂苷 Rb<sub>2</sub>(93.8%, 批号: 111715-201203)、人参皂苷 Rb<sub>3</sub>(97.0%, 批号: 111686-201504)、人参皂苷 Rd(92.1%, 批号: 111818-201603)、人参皂苷 Rg<sub>3</sub>(99.5%, 批号: 110804-201504)、人参皂苷 Rh<sub>2</sub>(100%, 批号: 111748-200501)对照品(中国食品药品检定研究院); 人参皂苷 Rf(99.62%, 批号: ZZS18061907)、人参皂苷 Rg<sub>2</sub>(99.31%, 批号: ZZS18051111)、人参皂苷 Rc(99.65%, 批号: ZZS18051110)、人参皂苷 Rg<sub>5</sub>(99.4%, 批号: ZZS18112306)对照品(上海甄准生物科技有限公司)。甲醇、乙腈(色谱纯, 德国 Merker 公司); 磷酸(优级纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 乙醇、正丁醇、三氯甲烷、石油醚(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。

实验用 29 批红参分别来自吉林、辽宁、黑龙江等主产地, 均由山东中医药大学田景振教授鉴定为《中国药典》2015 年版收载的红参品种, 样品经粉碎并过四号筛, 阴凉

干燥条件下保存备用。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 对照品溶液的制备

分别精密称取人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、Re、Rf、Rg<sub>2</sub>、Rb<sub>1</sub>、Rc、Rb<sub>2</sub>、Rb<sub>3</sub>、Rd、Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub>、Rh<sub>2</sub> 对照品约 10 mg 置于同一 10 mL 容量瓶中, 加甲醇溶解并稀释至刻度, 摆匀, 作为混合对照品储备液, 质量浓度约为 1 mg/mL。

#### 1.3.2 供试品溶液的制备

取本品粉末(过四号筛)约 1 g, 精密称定, 置索氏提取器中, 加石油醚加热回流 3 h, 弃去石油醚液, 药渣挥干溶剂, 连同滤纸筒移入 100 mL 锥形瓶中, 精密加水饱和正丁醇 50 mL, 密塞, 放置过夜, 超声处理(功率 250 W, 频率 50 kHz) 30 min, 过滤后弃去初滤液, 精密度取续滤液 25 mL, 置蒸发皿中蒸干, 残渣加甲醇溶解并转移至 5 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 摆匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

#### 1.3.3 色谱条件

采用 Thermo Hypersil C<sub>18</sub> 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈(A)-0.1%磷酸溶液(B), 梯度洗脱(0~30 min, 20%A; 30~50 min, 20%~29%A; 50~65 min, 29%A; 65~80 min, 29%~35%A; 80~90 min, 35%~60%A; 90~102 min, 60%~60%A; 102~103 min, 60%~90%A; 103~107 min, 90%~90%A; 107~108 min, 90%~20%A; 108~120 min, 20%~20%A); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 40 °C; 进样量: 10 μL; 二极管阵列检测器, 检测波长: 203 nm。

## 2 结果与分析

### 2.1 条件优化

#### 2.1.1 流动相的考察

方法采用的色谱条件参照了《中国药典》2015 年版红参, 流动相考察了乙腈-水、乙腈-0.1%磷酸水溶液两种洗脱系统, 结果发现以乙腈-0.1%磷酸水溶液为流动相时, 各成分与杂质的分离效果更好, 且峰形均较好, 故选择以乙腈-0.1%磷酸水溶液为流动相。此外, 本方法的梯度洗脱条件在药典方法基础上有所改变, 以实现各成分的分离。混合对照品及供试品的色谱图见图 1。

#### 2.1.2 提取方法考察

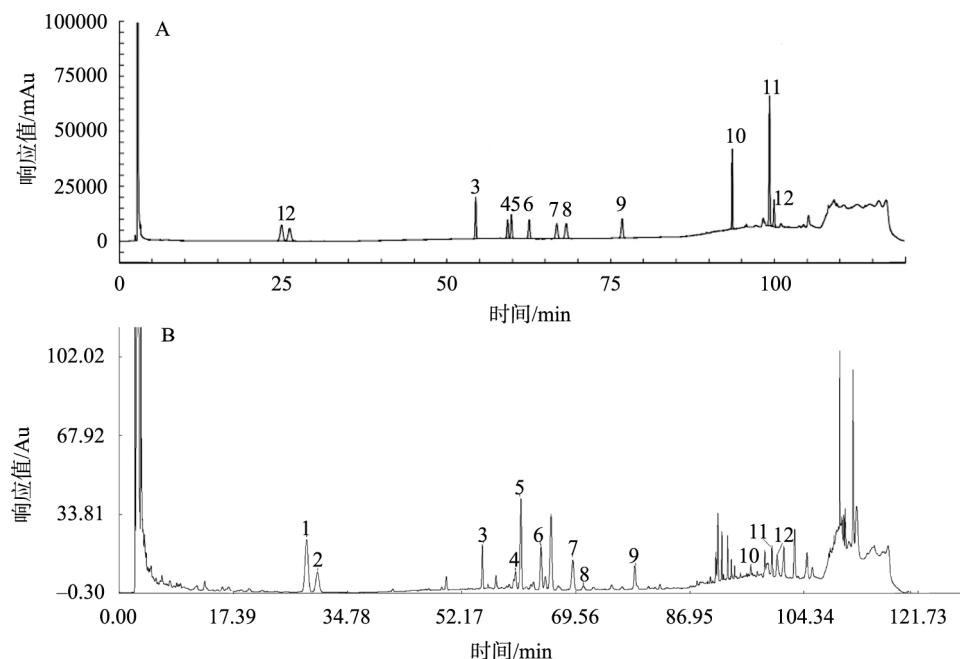
本研究考察了超声提取、回流提取和索氏脱脂后超声提取(药典处理方法)3 种提取方法, 发现未经脱脂处理的供试品超声提取和回流提取后杂质成分较多, 对目标成分的测定产生干扰, 而采用索氏脱脂后超声提取的供试品干扰成分显著减少。此外, 药典中采用三氯甲烷为脱脂溶剂, 由于其毒性较大, 本方法改用毒性小的石油醚为脱脂溶剂, 发现两者脱脂效果基本无差异, 故采用石油醚索氏脱脂后超声提取作为红参供试品的提取方法。

为优化提取溶剂, 本研究分别以水、甲醇、乙醇和水饱和正丁醇为溶剂对红参中人参皂苷的提取效果进行了研究。研究发现, 以水为提取溶剂时, 人参皂苷 Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub> 的提取效率低且与杂质分离效果不好; 以甲醇和乙醇为提取溶剂时, 各人参皂苷的提取效率均较低; 以水饱和正丁醇为提取溶剂时, 各人参皂苷提取效率较高, 且各组分的分离度更好。因此, 本方法选择水饱和正丁醇为提取溶剂。

## 2.2 方法学验证

### 2.2.1 线性关系考察

分别精密吸取混合对照品储备液 0.05、0.10、0.50、1.0、2.0、5.0 mL 至 10 mL 容量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 摆匀, 作为混合对照系列溶液, 按“1.3.3”项下色谱条件进样测定, 记录峰面积, 以各对照品溶液的浓度(μg/mL)为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 各对照品在其相应的浓度范围内线性关系均良好, 结果见表 1。



注: A. 混合对照品; B. 供试品; 1~12 分别代表人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、Re、Rf、Rg<sub>2</sub>、Rb<sub>1</sub>、Rc、Rb<sub>2</sub>、Rb<sub>3</sub>、Rd、Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub>、Rh<sub>2</sub>。

图 1 红参的高效液相色谱图  
Fig.1 High performance liquid chromatography of red ginseng

表 1 红参中 12 种人参皂苷线性关系  
Table 1 Linear relationships of 12 ginsenosides in red ginseng

成分	回归方程	线性范围/(μg/mL)	r	检出限/%
人参皂苷 Rg <sub>1</sub>	$Y=4343.56X-8447.68$	5.035~503.5	0.9999	0.0015
人参皂苷 Re	$Y=3519.27X-7384.61$	5.200~520.0	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rf	$Y=4071.92X-6304.69$	5.390~539.0	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rg <sub>2</sub>	$Y=2704.16X-6325.69$	4.455~445.5	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rb <sub>1</sub>	$Y=2987.52X-5369.25$	4.935~493.5	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rc	$Y=2833.84X-4514.29$	5.125~512.5	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rb <sub>2</sub>	$Y=3211.94X-6538.19$	4.780~478.0	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rb <sub>3</sub>	$Y=3133.61X-6845.16$	5.215~521.5	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rd	$Y=3547.27X-6112.3$	4.860~486.0	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rg <sub>3</sub>	$Y=4445.51X-5280.28$	5.305~530.5	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rg <sub>5</sub>	$Y=12328.7X-22833.7$	5.200~520.0	0.9999	0.0015
人参皂苷 Rh <sub>2</sub>	$Y=2764.51X-7945.89$	5.200~520.0	0.9999	0.0015

### 2.2.2 精密度实验

取混合对照溶液(浓度约为 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 按“1.3.3”项下色谱条件连续进样测定 6 次, 记录峰面积。计算得到 12 种人参皂苷峰面积的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 0.21%~0.65%之间, 表明仪器精密度良好。

### 2.2.3 稳定性实验

取同一红参供试品, 制备供试品溶液, 室温下放置 0、4、8、12、24、36 h, 按“1.3.3”项下色谱条件进样测定, 记录峰面积。计算得到 12 种人参皂苷峰面积的 RSD 在 1.1%~1.9%之间, 表明供试品溶液在 36 h 内稳定性良好。

### 2.2.4 重复性实验

精密称取同一红参供试品 6 份, 制备供试品溶液, 按“1.3.3”项下色谱条件进样测定, 记录峰面积计算得到 12 种人参皂苷峰面积的 RSD 在 0.43%~1.9%之间, 表明该方法

重复性良好。

### 2.2.5 加样回收率实验

精密称取已知含量的同一批红参供试品 9 份, 每份约 0.5 g, 分低、中、高 3 个水平加标, 3 个水平供试品分别精密加入对照品混合溶液(含人参皂苷  $\text{Rg}_1$  1.007 mg/mL、人参皂苷  $\text{Re}$  1.040 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rf}$  1.078 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rg}_2$  0.891 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rb}_1$  0.987 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rc}$  1.025 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rb}_2$  0.956 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rb}_3$  1.043 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rd}$  0.972 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rg}_3$  1.061 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rg}_5$  1.040 mg/mL、人参皂苷  $\text{Rh}_2$  1.040 mg/mL)0.8、1.0、1.2 mL, 按“1.3.2”项下方法制备供试品溶液, 按“1.3.3”项下色谱条件进样测定, 记录峰面积。计算得到 12 种人参皂苷的平均回收率范围为 95.9%~99.4%, RSD 范围为 0.10%~1.30%, 表明该方法准确度良好, 结果见表 2。

表 2 红参中 12 种人参皂苷的加样回收率实验( $n=3$ )  
Table 2 Recoveries test of twelve ginsenosides in red ginseng( $n=3$ )

成分	样品含量/(mg/g)	加标量/(mg/g)	测得量/(mg/g)	平均回收率/%	RSD/%
人参皂苷 $\text{Rg}_1$	2.66	1.61	4.21	95.9	0.75
		2.02	4.62	97.7	0.59
		2.42	5.02	98.3	0.84
人参皂苷 $\text{Re}$	1.28	1.66	2.88	96.4	0.44
		2.08	3.29	97.4	0.52
		2.50	3.71	98.3	0.35
人参皂苷 $\text{Rf}$	0.84	1.72	2.50	96.6	0.91
		2.16	2.92	96.9	0.10
		2.58	3.35	98.5	0.52
人参皂苷 $\text{Rg}_2$	0.45	1.43	1.83	96.7	0.51
		1.78	2.17	97.2	0.64
		2.14	2.52	97.9	0.52
人参皂苷 $\text{Rb}_1$	4.52	1.58	6.05	97.5	1.30
		1.97	6.43	97.3	1.04
		2.36	6.77	96.6	0.88
人参皂苷 $\text{Rc}$	2.11	1.64	3.69	96.3	1.27
		2.04	4.10	98.0	1.00
		2.46	4.48	97.6	0.83
人参皂苷 $\text{Rb}_2$	1.85	1.53	3.32	96.3	0.41
		1.91	3.71	97.6	0.47
		2.30	4.08	98.3	0.34
人参皂苷 $\text{Rb}_3$	0.27	1.67	1.93	99.4	0.24
		2.08	2.29	97.7	0.57
		2.50	2.73	99.4	0.81

表 2(续)

成分	样品含量/(mg/g)	加标量/(mg/g)	测得量/(mg/g)	平均回收率/%	RSD/%
人参皂苷 Rd	0.83	1.56	2.33	96.4	0.97
		1.94	2.72	98.0	1.10
		2.34	3.09	97.1	0.48
人参皂苷 Rg <sub>3</sub>	0.09	1.70	1.75	98.1	0.88
		2.12	2.16	98.2	0.55
		2.54	2.55	98.2	0.91
人参皂苷 Rg <sub>5</sub>	0.16	1.66	1.78	97.3	0.50
		2.08	2.16	96.6	0.57
		2.50	2.57	97.6	0.47
人参皂苷 Rh <sub>2</sub>	0.51	1.66	2.14	98.5	0.69
		2.08	2.54	98.3	0.54
		2.50	2.93	98.2	0.40

### 2.3 实际样品检测

取收集的 29 批红参样品按“1.3.2”项下方法制备供试品溶液, 按“1.3.3”项下色谱条件进样测定, 记录峰面积, 由标准曲线得到各成分的浓度, 计算样品中 12 种人参皂苷的含量, 结果见表 3。分析 29 批红参样品的测定结果可得, 29 批红参药材均含人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、Re、Rf、Rg<sub>2</sub>、Rb<sub>1</sub>、Rc、Rb<sub>2</sub>、Rb<sub>3</sub>、Rd、Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub>, 人参皂苷 Rg<sub>1</sub> 和人参皂苷 Re 总量在 0.169%~0.644% 之间, 有 1 批红参含量低于药典规定限值 0.25%; 人参皂苷 Rb<sub>1</sub> 含量在 0.210%~0.741% 之间, 均大于药典规定限值 0.20%; 人参皂苷 Rf、Rg<sub>2</sub>、Rc、Rb<sub>2</sub>、Rb<sub>3</sub>、Rd、Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub> 的含

量范围分别在 0.030%~0.120%、0.023%~0.123%、0.089%~0.323%、0.078%~0.253%、0.011%~0.039%、0.041%~0.155%、0.001%~0.027%、0.003%~0.031% 和 0.012%~0.101% 之间。批次间比较分析, 12 种人参皂苷含量差异较大, 说明红参质量参差不齐。

通过与相关文献研究结果对比, 不同批次间红参中人参皂苷的含量差异较大, 人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、Re、Rb<sub>1</sub> 等含量测定结果与文献报道基本一致, 含量差异与红参药材的产地、参龄、炮制工艺等因素有关, 吉林、辽宁、黑龙江等主产地的红参中皂苷含量较高, 不同的炮制工艺对红参中各种人参皂苷含量及皂苷成分转化有显著影响<sup>[12,15~16]</sup>。

表 3 红参样品中 12 种人参皂苷的含量测定(%)  
Table 3 Determination of twelve ginsenosides in red ginseng (%)

编号	产地	Rg <sub>1</sub>	Re	Rf	Rg <sub>2</sub>	Rb <sub>1</sub>	Rc	Rb <sub>2</sub>	Rb <sub>3</sub>	Rd	Rg <sub>3</sub>	Rg <sub>5</sub>	Rh <sub>2</sub>	Rg <sub>1</sub> +Re
1	吉林	0.268	0.128	0.084	0.045	0.451	0.211	0.186	0.027	0.083	0.009	0.016	0.051	0.396
2	吉林万良	0.146	0.137	0.054	0.066	0.361	0.252	0.227	0.031	0.105	0.016	0.026	0.046	0.283
3	吉林万良	0.106	0.064	0.030	0.035	0.210	0.089	0.078	0.011	0.041	0.010	0.012	0.019	0.169
4	吉林通化	0.343	0.175	0.090	0.045	0.595	0.229	0.207	0.030	0.080	0.008	0.015	0.097	0.518
5	吉林万良	0.344	0.270	0.099	0.123	0.741	0.272	0.223	0.035	0.129	0.027	0.031	0.049	0.614
6	吉林万良	0.337	0.158	0.093	0.084	0.446	0.221	0.178	0.025	0.124	0.015	0.020	0.060	0.495
7	吉林万良	0.187	0.248	0.047	0.051	0.538	0.155	0.116	0.021	0.112	0.009	0.015	0.063	0.435
8	吉林万良	0.215	0.208	0.078	0.099	0.450	0.282	0.226	0.034	0.106	0.019	0.025	0.085	0.423
9	吉林	0.301	0.154	0.090	0.056	0.427	0.195	0.161	0.025	0.068	0.009	0.015	0.095	0.455
10	吉林	0.208	0.104	0.057	0.049	0.241	0.135	0.110	0.016	0.057	0.008	0.012	0.064	0.312
11	吉林	0.329	0.200	0.082	0.073	0.410	0.176	0.148	0.022	0.124	0.011	0.016	0.058	0.529

表 3(续)

编号	产地	Rg <sub>1</sub>	Re	Rf	Rg <sub>2</sub>	Rb <sub>1</sub>	Rc	Rb <sub>2</sub>	Rb <sub>3</sub>	Rd	Rg <sub>3</sub>	Rg <sub>5</sub>	Rh <sub>2</sub>	Rg <sub>1</sub> +Re
12	吉林	0.274	0.151	0.070	0.048	0.314	0.210	0.173	0.023	0.052	0.006	0.011	0.046	0.425
13	吉林	0.430	0.176	0.119	0.064	0.484	0.233	0.197	0.029	0.076	0.007	0.014	0.067	0.606
14	辽宁	0.363	0.209	0.094	0.072	0.461	0.228	0.192	0.028	0.087	0.010	0.016	0.055	0.572
15	辽宁	0.279	0.168	0.066	0.063	0.355	0.221	0.197	0.027	0.063	0.008	0.014	0.057	0.447
16	吉林	0.345	0.143	0.088	0.025	0.349	0.198	0.191	0.025	0.076	0.001	0.003	0.012	0.488
17	吉林	0.453	0.191	0.120	0.029	0.497	0.244	0.224	0.030	0.118	0.001	0.003	0.012	0.644
18	吉林汪清	0.250	0.153	0.063	0.056	0.378	0.192	0.166	0.025	0.085	0.010	0.016	0.062	0.403
19	吉林珲春	0.261	0.158	0.062	0.052	0.316	0.202	0.190	0.026	0.084	0.004	0.009	0.034	0.419
20	吉林抚松	0.238	0.132	0.060	0.050	0.266	0.157	0.119	0.016	0.067	0.007	0.012	0.057	0.370
21	吉林抚松	0.269	0.175	0.065	0.050	0.360	0.178	0.155	0.023	0.075	0.006	0.010	0.041	0.444
22	吉林集安	0.418	0.116	0.110	0.073	0.566	0.258	0.245	0.034	0.086	0.011	0.018	0.079	0.534
23	吉林长白	0.312	0.140	0.059	0.023	0.373	0.155	0.141	0.021	0.062	0.002	0.004	0.021	0.452
24	辽宁新宾	0.296	0.140	0.082	0.071	0.384	0.201	0.172	0.023	0.064	0.011	0.015	0.061	0.436
25	辽宁桓仁	0.349	0.178	0.084	0.066	0.474	0.242	0.200	0.028	0.086	0.012	0.018	0.073	0.527
26	黑龙江铁力	0.326	0.217	0.089	0.075	0.497	0.257	0.226	0.030	0.127	0.012	0.018	0.064	0.543
27	黑龙江铁力	0.191	0.118	0.050	0.046	0.259	0.151	0.132	0.020	0.046	0.008	0.013	0.069	0.309
28	吉林	0.248	0.209	0.069	0.070	0.453	0.265	0.227	0.034	0.107	0.012	0.019	0.051	0.456
29	吉林	0.334	0.275	0.098	0.077	0.675	0.323	0.253	0.039	0.155	0.012	0.018	0.033	0.609

### 3 结 论

本研究建立了可同时测定红参药材中 12 种皂苷成分(包括人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、Re、Rf、Rg<sub>2</sub>、Rb<sub>1</sub>、Rc、Rb<sub>2</sub>、Rb<sub>3</sub>、Rd、Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub>)的 HPLC 方法。在药典方法基础上, 考察了 4 种溶剂对 12 种人参皂苷的提取效果, 优选出提取效果好的水饱和正丁醇为提取溶剂。另外, 对供试品的提取方法进行了优化, 验证了脱脂处理的必要性, 并用毒性较小的石油醚代替了毒性较大的三氯甲烷作为脱脂溶剂。为实现各组分的良好分离, 在药典方法基础上, 对流动相和梯度洗脱条件进行了优化。方法学考察结果显示, 该方法准确度高, 重复性好, 可为红参的质量评价提供参考。

本研究除测定红参中人参皂苷 Rg<sub>1</sub>、Re、Rb<sub>1</sub> 3 种药典规定的皂苷类成分, 还测定了其他 9 种人参皂苷, 包括人参皂苷 Rg<sub>3</sub>、Rg<sub>5</sub> 和 Rh<sub>2</sub> 3 种红参中特有的皂苷类成分, 它们是人参中的皂苷类成分在蒸制过程中发生脱糖脱羧反应而产生的稀有皂苷, 这些小分子量、低极性皂苷生物利用度高, 并具有更丰富的生物活性, 如抗肿瘤、抗过敏等。因此, 测定红参中特有皂苷的含量对红参的质量控制具有重要意义, 综合控制红参中各种不同类型皂苷类成分的含量能更全面的评价红参的质量。

通过对 29 批红参中 12 种人参皂苷含量研究发现, 不同产地、不同批次间皂苷种类基本一致, 但含量存在明显差异。考虑造成这些差异的原因一方面可能是来自于人参原料的质量差异, 此外由于炮制过程中蒸参温度、干燥温度等因素对皂苷含量产生了较大影响<sup>[15]</sup>。因此, 为科学控制红参质量, 还需要选择多种检测指标和检测方法对红参与人参原料中皂苷成分的相互关系, 及红参中有效成分含量和炮制工艺的相互关系进行进一步的研究。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2020 年版(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.
- National Pharmacopoeia Committee. Pharmacopoeia of the People's Republic of China 2020 Edition (part one) [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Publishing House, 2020.
- [2] LI KK, YAO CM, YANG XW. Four new dammarane-type triterpene saponins from the stems and leaves of panax ginseng and their cytotoxicity on HL-60 cells [J]. Planta Med, 2012, 78(2): 189–192.
- [3] 于雪妮, 冯小刚, 张建民, 等. 人参化学成分与药理作用研究新进展 [J]. 人参研究, 2019, 31(1): 47–51.
- YU XN, FENG XG, ZHANG JM, et al. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Panax ginseng* [J]. Ginseng Res, 2019, 31(1): 47–51.

- [4] KIM SJ, KIM AK. Anti-breast cancer activity of fine black ginseng (*Panax ginseng* Meyer) and ginsenoside Rg5 [J]. *J Ginseng Res*, 2015, 39(2): 125.
- [5] 楚楚, 陈岑, 李行诺, 等. 红参炮制对质量影响的研究进展[J]. 中药材, 2014, 37(5): 901–905.
- CHU C, CHEN C, LI XN, et al. Research progress on quality effects of red ginseng processing [J]. *Chin Med Mat*, 2014, 37(5): 901–905.
- [6] 张颖, 郝颖, 杨立曼, 等. 不同蒸制工艺对红参中人参皂苷类成分的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(21): 16–20.
- ZHANG Y, HAO Y, YANG LM, et al. Effects of different steaming processes on ginsenosides from ginseng *Radix et Rhizoma rubra* [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2013, 19(21): 16–20.
- [7] KANG MS, BAEK SH, CHUN YS, et al. Modulation of lipid kinase PI4KII alpha activity and lipid raft association of presenilin 1 underlies gamma-secretase inhibition by ginsenoside (20S)-Rg3 [J]. *J Biol Chem*, 2013, 288(29): 20868.
- [8] 黄月云, 夏婷, 赵成国, 等. 人参皂苷 Rh2 和 Rg3 抗肿瘤作用研究进展 [J]. 实用中医药杂志, 2016, 32(8): 846–847.
- HUANG YY, XIA T, ZHAO CG, et al. Research progress on anti-tumor effects of ginsenoside Rh2 and Rg3 [J]. *J Pract Tradit Chin Med*, 2016, 32(8): 846–847.
- [9] 金哲浩, 于婷, 宋晓伟, 等. 人参皂苷 Rh2 抗肿瘤机制及药物递送研究进展 [J]. 国际药学研究杂志, 2018, 45(6): 416–420.
- JIN ZH, YU T, SONG XW, et al. Anti-tumor mechanism and drug delivery system of ginsenoside Rh2 [J]. *J Inter Pharm Res*, 2018, 45(6): 416–420.
- [10] 荆淑芹, 姜海平, 刘凤云, 等. 生晒参红参林下参中 7 种人参皂苷含量的比较[J]. 中华中医药学刊, 2009, 27(1): 207–209.
- JING SQ, JIANG HP, LIU FY, et al. Comparison of seven ginsenoside contents in Shengshaishen Hongshen and Linxiashen [J]. *Chin Arch Tradit Chin Med*, 2009, 27(1): 207–209.
- [11] WASHIDA D, KITANAKA S. Determination of polyacetylenes and ginsenosides in Panax species using high performance liquid chromatography [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(11): 1314–1317.
- [12] 王敏, 赵振霞, 刘永利, 等. 红参中 5 种人参皂苷含量的超高效液相色谱法同时测定[J]. 时珍国医国药, 2019, 30(1): 56–58.
- WANG M, ZHAO ZX, LIU YL, et al. Simultaneous determination of five ginsenosides in red ginseng by UPLC [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res*, 2019, 30(1): 56–58.
- [13] 刘丹, 潘社班, 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 D, PU SB, ZHU LY, et al. Simultaneous determination of six ginsenosides in red ginseng of different origins by RP-HPLC [J]. *Prog Pharm Sci*, 2011, 35(6): 278–281.
- [14] 王京辉, 陈晶, 郭洪祝, 等. 进口红参与国产红参皂苷类成分含量及鉴别成分研究[J]. 中国药学杂志, 2018, 53(13): 1070–1076.
- WANG JH, CHEN J, GUO HZ, et al. Quantitative determination and differentiated component of ginsenosides between the imported red ginseng and China red ginseng [J]. *Chin Pharm J*, 2018, 53(13): 1070–1076.
- [15] 张诗雯, 张凡, 臧彬如, 等. UPLC-QqQ-MS/MS 考察蒸制时长及压力对人参中皂苷类成分含量的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(8): 199–205.
- ZHANG SW, ZHANG F, ZANG BR, et al. Effect of steaming time and pressure on contents of six ginsenosides in ginseng *Radix et Rhizoma* by UPLC-QqQ-MS/MS [J]. *Chin J Exp Tradit Med Form*, 2020, 26(8): 199–205.
- [16] 冯伟红, 李春, 吉丽娜, 等. 基于高分离度和对照图谱的红参中 9 种人参皂苷成分“一测多评”质量评价研究[J]. 中国中药杂志, 2016, 41(18): 3389–3399.
- FENG WH, LI CH, JI LN, et al. Quantitative analysis of nine ginsenosides in red ginseng using QAMS method based on high-resolution and reference chromatography of red ginseng [J]. *Chin J Chin Mater Med*, 2016, 41(18): 3389–3399.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



高天阳, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品、药品和化妆品质量评价。

E-mail: gtyang\_3401@163.com



谢强胜, 副主任药师, 主要研究方向为食品、药品和化妆品质量控制。

E-mail: xie\_qsh@163.com



王慧, 硕士, 主任药师, 主要研究方向为保健食品、化妆品质量分析。

E-mail: 479348393@qq.com