

三七化学成分的研究历程和概况

夏鹏国^{1,2}, 张顺仓³, 梁宗锁^{1,2*}, 齐志鸿⁴

1. 西北农林科技大学生命科学院, 陕西 杨凌 712100

2. 陕西省中药指纹图谱与天然产物库研究中心 中药指纹图谱国家地方联合工程研究中心, 陕西 杨凌 712100

3. 扬州大学生物科学与技术学院, 江苏 扬州 225009

4. 天津天士力现代中药资源有限责任公司, 天津 300402

摘要: 三七 *Panax notoginseng* 为五加科人参属植物, 在我国已有 400 多年的栽培历史, 其作为一种名贵中药, 具有化瘀止血、消肿止痛等功效。三七复杂的化学成分是其良好功效的基础。目前已从三七中发现了百余种化合物, 其中有效成分以皂苷类成分和三七素为主。对三七中皂苷类和非皂苷类成分的研究历程和概况进行了综述, 并根据不同化合物的特点, 探讨了各类化合物今后的研究方向, 以期对三七的进一步研究提供有益参考。

关键词: 三七; 皂苷类; 黄酮类; 多糖; 研究历程

中图分类号: R284 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2014)17-2564-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2014.17.026

Research history and overview of chemical constituents of *Panax notoginseng*

XIA Peng-guo^{1,2}, ZHANG Shun-cang³, LIANG Zong-suo^{1,2}, QI Zhi-hong⁴

1. College of Life Sciences, Northwest Agriculture & Forestry University, Yangling 712100, China

2. Shaanxi Research Center in TCM Fingerprint & NP Library Local Joint National Engineering Research Center of TCM Fingerprint, Yangling 712100, China

3. College of Bioscience and Biotechnology, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China

4. Tianjin Tasly Modern Traditional Chinese Medicine Resources Co., Ltd., Tianjin 300402, China

Abstract: *Panax notoginseng* is a plant of the Araliaceae ginseng species. As a valuable medicine, it has a cultural history of more than 400 years with the effects of circulation to stop bleeding, swelling, pain, etc. The complex chemical composition in *P. notoginseng* is closely related to the effects. Currently, more than 100 compounds have been found in *P. notoginseng*, among which the active ingredients are mainly saponins and dencichine. The chemical compositions of *P. notoginseng* were divided into two parts, saponins and non saponins, and the paper gave an overview of the research process about them. In addition, according to the characteristics of different compounds, we discussed the future research directions of various types of compounds in order to provide a useful reference for the further study of *P. notoginseng*.

Key words: *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen; saponins; flavonoids; polysaccharides; research history

三七 *Panax notoginseng* (Burk.) f. H. Chen 又名田七、滇三七、参三七、血参、田三七等, 为五加科人参属植物^[1]。三七已有 600 年以上的药用历史^[2], 其根、茎、叶、花均可入药, 是复方丹参滴丸、云南白药、片仔癀、复方三七口服液等常见中药制剂的主要成分之一, 目前以三七为配方进入《国家基本药物目录》和《国家中药保护品种目录》的制剂达 20 余种。作为我国传统的名贵药材, 三七生物学

特性方面的研究也已十分详实^[3]。近年来, 每年有关三七的文献报道在 700 篇左右, 内容主要集中在三七中化学成分的分离提取和药效药理方面。三七的药理作用主要体现在对血液系统、心血管系统、脑血管系统、神经系统、代谢、免疫调节系统等的影 响^[4-5]。三七的药理作用与其本身的化学成分是密不可分的, 而文献中关于三七化学成分的报道, 时间跨度大、成分分散, 不利于研究者对已知成分和新

收稿日期: 2014-02-28

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划资助项目(2008BAD98B08); 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTCL02-07)

作者简介: 夏鹏国(1987—), 男, 博士研究生, 主要从事药用植物栽培和次生代谢方面的研究。E-mail: xpg_xpg@126.com

*通信作者 梁宗锁, 教授, 博士生导师, 主要从事中药材的规范化栽培的理论与技术研究。E-mail: liangzs@ms.iswc.ac.cn

化合物的研究。本文对三七化学成分的研究历程和现阶段概况展开论述。

1 皂苷类成分

皂苷类化合物是三七的主要化学成分，也是三七中公认的主要有效成分之一。迄今为止，已从三七中发现了 80 多种皂苷类化合物，而且不断有新的化合物被发现。三七中的皂苷类成分均为达玛烷型的四环三萜，未发现含有齐墩果酸型皂苷。从苷元角度分类，三七中的皂苷可分为 20(S)-原人参二醇型 [20(S)-protopanaxadiol] 皂苷 (PDS) 和 20(S)-原人参三醇型 [20(S)-protopanaxatriol] 皂苷 (PTS)；从皂苷角度分类，三七中皂苷大致可分为人参皂苷、三七皂苷和七叶胆皂苷等。三七中皂苷量以人参皂苷 Rg₁ 和 Rb₁ 最高，质量标准中也是根据人参皂苷 Rg₁、Rb₁ 和三七皂苷 R₁ 的量总和不少于 5.0% 作为衡量三七质量的标准^[6]。

三七不同部位所含的皂苷种类和量不同。三七

的根中主要含有 PDS 和 PTS，如人参皂苷 Rb₁、Rb₂、Rd、Re、Rg₁、Rg₂、Rh₁ 和三七皂苷 R₁、R₂、R₃、R₄、R₆ 以及七叶胆皂苷 XVII 等^[7-8]；而三七叶和三七花中则主要含有 PDS。

三七的块根作为三七的主要药用部位含有多种皂苷类成分。三七皂苷的研究最早可以追溯到 20 世纪 30 年代，我国中药化学研究的先驱者赵承嘏教授首先从三七的根中分离出了 2 种皂苷成分，但受到当时实验条件的限制，未能给出化合物的具体结构；直到 20 世纪 70 年代以后，随着现代分离手段及测试仪器的广泛应用，三七化学成分的研究才取得显著进展，国内外学者从三七中提取分离、鉴定了多种皂苷类成分 (表 1)。如伍明珠^[11]首次从三七根中分离鉴定了人参皂苷 Rg₁ 和 Rb₂。虽然已从三七中分离出多种皂苷类成分，但是随着科技和分离提取技术的不断进步，三七中一些微量的新皂苷类化合物也将会不断被发现。

表 1 三七部分皂苷的发现历程

Table 1 Discovery process of some saponins in *P. notoginseng*

时间 / 年	发现者	皂苷成分	主要特性
1937	赵承嘏等 ^[9]	三七皂苷元 A 和三七皂苷元 B	三七皂苷类成分的最早报道
1977	Hiedaki 等 ^[10]	人参皂苷 Rg ₁ 、Rc、Rb ₁	三七中较早报道的 3 种皂苷
1979	伍明珠 ^[11]	人参皂苷 Rg ₁ 、Rb ₂	我国学者首次报道的具体皂苷
1981	Zhou 等 ^[12]	三七皂苷 R ₁ 、R ₂ 和人参皂苷 Rg ₂ 、Rh ₁	4 种新的皂苷化合物
1983	Yang 等 ^[13]	三七皂苷 Fa、Fc、Fe	三七叶中 3 种新皂苷化合物
1983	Matsuura 等 ^[14]	三七皂苷 R ₃ 、R ₄ 、R ₆ ，人参皂苷 Rb ₁ 、Rb ₂ 、Rd、Re、Rg ₁	三七皂苷 R ₃ 、R ₄ 、R ₆ 为新发现的皂苷化合物
1985	魏均娴等 ^[8]	三七皂苷 B ₁ 、人参皂苷 Rh ₁	我国学者首次发现新皂苷元
1985	杨崇仁等 ^[15]	已知的 9 种皂苷单体	首次报道三七芦头中皂苷成分
1996	Zhao 等 ^[16]	三七皂苷 R ₈ 、R ₉	互为差向异构体，量分别仅为 0.000 11% 和 0.000 03%
1997	Yoshikawa 等 ^[17]	23 种皂苷成分，其中有三七皂苷 A、B、C、D、E、G、H、I、J	9 种新的三七皂苷成分
1999	Wei 等 ^[18]	14 种抑菌皂苷，其中有三七皂苷 K、L、M	从抑菌活性入手，报道 3 种新的三七皂苷成分
2001	Yoshikawa 等 ^[19]	三七皂苷 L、M、N	3 种新的三七皂苷成分
2001	Li 等 ^[20]	三七皂苷 R ₁₀	1 种新的三七皂苷成分
2003	Yoshikawa 等 ^[21]	三七皂苷 O、P、Q、S、T	从三七的花蕾中得到 5 种新的三七皂苷成分
2004	Teng 等 ^[22]	20 种皂苷，其中有三七皂苷 T1~T5	在弱酸条件下，分离到 5 种新的三七皂苷成分
2004	Liu 等 ^[23]	41 种皂苷，其中有野三七皂苷 H、E，竹节参皂苷 L ₅ ，丙二酰基人参皂苷 Rg ₁ 等	利用 HPLC-UV-MS 法，首次从三七中检测到 10 种皂苷类化合物
2006	Chen 等 ^[24]	三七皂苷 Ft ₁ 、Ft ₂ 和 Ft ₃	3 种新的皂苷化合物
2006	Komakine 等 ^[25]	23 种皂苷，其中有 notopanaxoside A	1 种新的皂苷成分
2007	周家明等 ^[26]	8 种皂苷，其中有韩国人参皂苷 R ₁ 、20(R/S)-人参皂苷 Rg ₃	3 种新的皂苷化合物
2007	曾江等 ^[27]	8 种皂苷，其中有人参皂苷 Rh ₄ 和三七皂苷 S、T	3 种新的皂苷化合物
2008	Wang 等 ^[28]	24 种皂苷，其中有三七皂苷 FP ₁ 和 FP ₂	从三七果梗中得到 2 种新皂苷化合物
2008	Liao 等 ^[29]	27 种皂苷，其中有三七皂苷 ST-1~ST-3 和 ST-5	4 种新的三七皂苷化合物
2009	Wang 等 ^[30]	三七花皂苷 A、B、C、D	从三七花中得到 4 种新的皂苷化合物
2011	刘利民等 ^[31]	10 个化合物，其中有 vinaginsenoside R ₁₅ 和 pseudoginsenoside RT ₃ 等	6 种新的化合物，其中 2 种是自然界首先发现

时间以文献发表的时间为准

Time subject to the published time of paper

三七中皂苷成分的量受多种因素的影响。首先是干燥方法影响三七中有效成分的积累,马妮等^[32]通过研究不同干燥方法对三七切片皂苷量的影响,发现日光照晒和 50 °C 烘干更适于三七切片加工;随着干燥技术的发展,高明菊等^[33]采用微波干燥法对三七进行干燥,结果表明不同强度的微波辐射均导致三七中主要皂苷成分的量降低,均低于《中国药典》2010 年版标准。由此可见,传统的晾晒方法可以很好地保持三七根部有效成分的量,但是耗时较长,这就促使研究者探索新的、快速的干燥三七的方法应用于大规模生产实践。此外,三七根中的皂苷成分还受到病害的影响,其中,根腐病是三七最主要也是最致命的病害之一,孙玉琴等^[34]研究证明三七皂苷的量随根部腐烂程度的增加而减少,根部腐烂对三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 和 R_{b1} 的比例无显著影响。所以,为了保证高品质三七的生产,病虫害的防治在实际的生产过程中就显得尤为重要。

一般情况下,三七生长 2 年及 2 年以上才会开花,三七花在民间常作茶饮用,具有清凉、平肝、降压之功效。现代研究表明,花蕾是三七全株的精华,总皂苷量高达 13% 以上(主要为 PDS),是皂苷量最高的部位。关于三七花蕾中皂苷成分的报道最早见于 20 世纪 80 年代,Taniyasu 等^[35]和左国营等^[36]报道了三七花蕾中含有多多种皂苷:三七皂苷 Fe 、 R_1 ,绞股蓝皂苷 IX 和人参皂苷 F_2 、 R_{g1} 、 R_c 、 R_{b3} 、 R_d 、 R_{b1} 、 R_{b2} 、 R_{g2} 、 R_{h1} 等。张媛等^[37]建立了三七花蕾中 8 种皂苷 HPLC 测定方法,并表明花蕾是三七中人参皂苷 R_c 和 R_{b3} 高含量部位。魏莉等^[38]利用比色法和 HPLC 法证明了不同产地和生长年限三七花蕾中总皂苷和单体皂苷的量有显著差异性。三七花作为三七生产的主要产品之一,目前的利用率很低,仅仅作为茶饮用,可以考虑利用三七花中的皂苷成分生产其他高价值产品。

此外,三七的果实中也有皂苷类成分的报道。三七果成分的研究开始于 20 世纪 90 年代,魏均娴等^[39-40]从三七果梗入手,分离得到了 11 种皂苷,分别为人参皂苷 R_c 、 R_e 、 R_{b1} 、 R_{b3} ,三七皂苷 Fe 、 Re 、 Fa 、 Fc 和绞股蓝皂苷 IX、XV、XVII,其中相对量最高的绞股蓝皂苷 IX 达到了 29.6%。近年来,时圣明等^[41]采用硅胶色谱和凝胶色谱以及重结晶等方法,从三七果的 70% 乙醇提取物中分离得到 14 个化合物,其中 9 种为皂苷,分别为人参皂苷 R_{h1} 、 R_{h2} 、 R_{g1} 、 R_{g2} 、 R_{g3} 、 Re 、 R_d 、 R_{b1} 、 R_{b3} 。目前,

对于三七果的研究报道较少,而且在新方法、新仪器的应用方面也有欠缺,这就给三七果的研究提供了很大的空间。

三七的不同部位所含的皂苷种类不尽相同,而且不同部位皂苷的量也存在差异。崔翰明等^[42]通过 HPLC 比较了三七不同部位 4 种皂苷的量,实验表明三七不同药用部位含三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 、 Re 和 R_{b1} 总量顺序为剪口>主根>筋条>花>叶;而主根含上述 4 种皂苷总量的顺序为 80 头>60 头>20 头>40 头>100 头。而王其华等^[43]利用改进的方法得出的结论则为三七不同药用部位含三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 和 R_{b1} 总量顺序为剪口>病三七(绿臭)>筋条>绒根,不同规格三七含 3 种皂苷总量顺序:40 头>80 头>200 头>120 头>无数头,患病的三七其皂苷总量无明显降低。不同的研究者得出的结论有差异,这可能与选取的材料、方法和测定误差有关,这就促使研究者们应该进行更全面、更有说服力的研究来得出更准确的结论。

2 非皂苷类成分

2.1 氨基酸与蛋白质

除皂苷类成分外,三七中另一种重要的有效成分是三七的特征性成分——三七素,一种非蛋白的氨基酸成分。三七素又名田七氨酸,是三七的主要止血活性成分。1980 年,Kosuge 等^[44]率先从三七的水溶性成分中分离提取出一种具有止血活性的氨基酸,经化学降解和光谱分析证明了三七素的化学结构为 β -草酰基- L - α , β -二氨基丙酸(β - N -oxalo- L - α - β -diaminopropionic acid),其物理性质为无色板状结晶,分子式为 $C_5H_8N_2O_5$,同时还分离得到其旋光异构体;之后,国内的鲁岐等^[45]也从三七中分离得到了三七素,并测定了不同规格三七中三七素的量平均为 0.87%。随着三七素结构的确定,更多学者利用氨基酸自动分析仪展开了对三七素的研究,崔秀明等^[46]指出产地、采收期、规格、药用部位对三七中三七素的量都具有重要影响。随着分析方法的进步,三七素的测定方法已由 HPLC 逐渐替代原来的氨基酸分析仪,近年来多名学者建立了 HPLC 测定三七中三七素的方法^[47-50]。

三七素作为三七的一种特征性成分,其是否存在于其他人参属的植物中,赵毅男等^[51]比较了三七、人参及西洋参中三七素的量,结果显示,这 3 种常见的人参属植物均含有三七素,以三七中的量最高(0.90%),人参次之(0.50%),西洋参最低

(0.31%), 这说明通过近源种研究化学成分是一条很好的途径。三七素可能是人参属植物特征性成分, 该化合物容易检出, 因此可以考虑将三七素作为人参属植物化学分类的标准之一。

三七中除了其特有的氨基酸成分三七素以外, 还含有其他的氨基酸成分。关于三七中氨基酸成分的报道, 最早的是我国学者鲁歧等^[52]利用氨基酸自动分析仪, 对不同规格三七中的氨基酸进行了分析测试, 共检测到 17 种氨基酸, 其中 7 种为人体必需氨基酸, 总氨基酸的平均量为 7.73%, 而且证明三七素的量与总氨基酸量的累积呈正相关。李聪等^[53]用氨基酸分析仪研究三七不同部位的氨基酸组分, 研究表明三七块根中含有 18 种氨基酸, 三七花中的氨基酸量最高但未检出精氨酸, 三七的侧根中未检出精氨酸和蛋氨酸。陈中坚等^[54]通过比较不同产地三七氨基酸的量及特征, 从三七中检测出 19 种氨基酸, 首次测到了鸟氨酸和 β -丙氨酸, 并得出了精氨酸、天门冬氨酸、谷氨酸量最高的结论。鉴于色氨酸不稳定, 在通常情况下易被氧化分解的特性, 李琦等^[55]采用多种方法及 2 种型号氨基酸自动分析仪从三七中检测到了结合色氨酸。

三七中除了氨基酸成分, 也含有一些蛋白质类成分。目前对于三七中蛋白质的相关报道很少, Lam 等^[56]应用阳离子交换色谱和亲和色谱的技术, 从三七根中首次分离到一种抗真菌蛋白质, 此蛋白的相对分子质量为 1.5×10^4 , 且 N 端序列类似于几丁质酶, 之后又利用同样的技术, 在三七根中又得到一种相对分子质量为 3.5×10^4 且具有抗真菌活性的蛋白 pananotin。由此可见, 在三七的蛋白质研究方面还处于起步阶段, 三七中还有很多有活性的蛋白质需要去发现。

2.2 多糖

三七中另一类主要成分为糖类, 主要含有鼠李糖、木糖、葡萄糖、低聚糖和多糖, 其总多糖量平均为 9.45%^[57]。三七多糖的研究始于 20 世纪 80 年代, 1987 年, Ohtani 等^[58]采用多种分离技术从三七中分得一种多糖 sanchinan A, 并报道了其构成, 其具有活化网状内皮组织系统效应; 之后, Hua 等^[59]在三七极性部分通过凝胶柱色谱分离得到 4 个多糖类成分, 分别为 PF3111、PF3112、PBGA11 和 PBGA12, 这些相对分子质量为 $3.7 \times 10^4 \sim 7.6 \times 10^5$ 的杂多糖是由葡萄糖、半乳糖、阿拉伯糖、甘露糖和木糖组成。近年来, 盛卸晃等^[60]成功从三七中分

离纯化得到 2 种多糖 PNPSI 和 PNPSII, 并对其结构进行了初步解析。三七中多糖的量也是有差异的, 崔秀明等^[61]指出产地、采收期和规格是影响三七多糖量的重要因素。为了提高三七的利用率, 赵嵩月等^[62]从三七皂苷副产物(废渣、废液)中提取三七多糖, 并测定其量: 废渣中提取物的收率为 1.71%, 多糖量为 56.70%, 废液中提取物的收率为 0.45%, 多糖量为 21.08%。

2.3 黄酮类

黄酮类成分是广泛存在于自然界的一大类化合物。三七黄酮能明显增加心肌冠脉流量, 而且三七黄酮与皂苷合用生理活性加强, 但是目前从三七中得到黄酮类化合物较少, 大多以黄酮醇类化合物的形式存在。三七中黄酮类化合物的研究开始的较早, 魏均娴等^[7]首次从三七的绒根中分离得到三七黄酮 A 和 B, 经鉴定分别为槲皮素和槲皮素苷; 之后, 魏均娴等^[63]又从三七叶中得到了一种黄酮苷槲皮素-3-O-槐糖苷。Hua 等^[59]也从三七绒根分离得到槲皮素、山柰酸, 从叶中得到槲皮素-3-O-槐糖苷。随后, 郑莹等^[64]从三七茎叶中分离得到 6 个黄酮类化合物, 分别鉴定为山柰酚、槲皮素、山柰酚-7-O- α -L-鼠李糖苷、山柰酚-3-O- β -D-半乳糖苷、山柰酚-3-O- β -D-半乳糖 (2 $\rightarrow$ 1) 葡萄糖苷、槲皮素-3-O- β -D-半乳糖 (2 $\rightarrow$ 1) 葡萄糖苷, 其中除山柰酚、槲皮素之外, 其余 4 个化合物皆首次从三七中分离得到。崔秀明等^[65]指出产地、规格和采收期对三七中黄酮的量都有重要影响。由此可见, 关于三七根茎中黄酮类成分的研究相对较少, 研究者可以在原来研究的基础上分离更多的黄酮类化合物并进行相关的药理研究。

此外, 也有报道三七的花蕾中分离得到一些黄酮类化合物。张冰等^[66]从三七的花蕾中首次分离得到黄酮类物质山柰酚-3-O- β -D-半乳糖 (2 $\rightarrow$ 1) 葡萄糖苷和槲皮素-3-O- β -D-半乳糖 (2 $\rightarrow$ 1) 葡萄糖苷。Huang 等^[67]从三七的花蕾中也分离得到了 2 种新的化合物, 经鉴定分别为山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖苷和山柰酚-3-O-(2'', 3''-二反式对羟基桂皮酰基)- α -L-鼠李糖苷。三七中黄酮类成分的量比较低, 单独以黄酮类成分作为目标产物单一的开发, 会使研究成本大幅度提高, 而且会造成资源浪费, 因此, 要考虑在开发三七皂苷的同时来开发三七黄酮类成分。

2.4 炔、醇类

有关三七脂溶性成分的报道比较早, 1980 年我

国学者从三七绒根的乙醇提取物的石油醚部分得到 β -谷甾醇,乙醇提取物的乙醚部分得到 β -谷甾醇-D-葡萄糖苷,即胡萝卜苷^[7]。时圣明等^[41]和李冰等^[66]分别从三七的果和花蕾中也分离得到了 β -谷甾醇。炔烃类化合物在三七中的分布较少,主要存在于三七的脂溶性成分中。近些年来,从三七中首次分离得到了一些已知的化合物,林琦等^[68]以金黄色葡萄球菌的生长抑制实验为导向,对三七脂溶性部位进行化学成分分析,在三七石油醚部位得到3个化合物,其中人参炔醇和人参环氧炔醇首次从三七中分离得到,其收率分别为0.01%和0.033%,并对金黄色葡萄球菌有强烈的抑制作用。段贤春等^[69]应用超临界CO₂萃取法从三七中得到高纯度(>98%)、高得率(0.077%)的人参炔醇。周建良等^[70]对三七不同药用部位的聚炔类成分进行气质联用分析,结果表明聚炔类成分的总量在三七主根、花、剪口中较高,在茎叶中较低,而在三七花中人参炔醇的量很高,但几乎未能检测到人参环氧炔醇。虽然,三七中的炔醇类化合物在三七中的量不高,但是对于三七在抗肿瘤、抗氧化和治疗脑缺血方面的疗效有重要意义。

2.5 挥发油

三七具有气微,味苦回甜的特性,这与其挥发油成分是分不开的。目前已从三七的根和花中分离出了多种挥发油成分。鲁岐等^[71]从三七的根中分离鉴定出34种化合物,包括有倍半萜类、脂肪酸、苯取代物、萘取代物、烷烃、环烷烃、烯烃、酮等;其中, γ -依兰油烯和莎草烯在人参中尚未发现。李丽明等^[72]通过研究不同规格三七的挥发油成分,鉴定了83种化合物,并发现不同规格三七的挥发油成分在种类和量上不尽相同,但是,相同的是萜烯类化合物所占的比重较大, α -愈创木烯量较高。三七的特殊气味与三七中的挥发油成分是密切相关的,三七中挥发油成分的研究有助于建立一套从气味上快速辨别三七药材真伪的新方法。

植物的花是挥发油成分的高含量部位,三七的花中也含有多种挥发油成分。帅绯等^[73]在国内首先研究了不同产地三七花中的挥发油成分,从三七花中分离得到了 β -榄香烯,人参挥发油中的 β -榄香烯具有抗癌作用,由此推测三七挥发油也有抗癌作用。胥聪等^[74]从三七花的挥发油中检测出了59个化合物并鉴定了其中37种成分,同样也是以倍半萜类化合物为主。近年来,吕晴等^[75]利用采用自制的蒸馏萃取装置从三七花的挥发油中分离出了91个成分,并

鉴定了其中53个化合物,主要也是以萜烯类及其含氧衍生物为主。由此可见,三七花的挥发油成分会受到产地的影响,但是主要成分是萜烯类及其衍生物。鉴于萜类成分具有多种生物学活性,推测三七挥发性成分在药理方面的研究也将有一定的突破。

2.6 微量元素

微量元素是生命活动不可缺少的,三七也和其他植物一样,含有一定量的微量元素。黄淑萍等^[76]利用电感耦合等离子原子发射光谱法(ACP-AES)分析了三七中的微量元素,三七中含有Zn、Cu、Cr、Co、Ni、Mo、Sr、Cd、Ba 9种微量元素。郝南明等^[77]对三七生长初期不同部位中的微量元素进行测定分析,发现三七的根、茎、叶中含有丰富的人体必需微量元素Mg、P、Ca、Mn、Na、Fe、Co、Cu、Zn、Mo、Ge、Se等,且P、Ca、Mg、Fe量较高。可见,三七作为一种药用植物,含有丰富的微量元素。

2.7 其他成分

随着对三七中化学成分研究的不断深入,三七中一些特殊的成分也被分离出来。李琦等^[78]在三七水溶液中分离得到一个多羟基吡嗪衍生物,经过光谱学分析鉴定为2-(1',2',3',4'-四羟基丁基)-6-(2'',3'',4''-三羟基丁基)-吡嗪,并进行体外抗癌活性的研究,结果表明,该化合物对肝癌细胞最敏感,其次为胃癌细胞,对肺癌细胞作用较差。张冰等^[66]首次从三七的花蕾中分离出了鸟嘌呤核苷和腺嘌呤核苷,这也是首次从三七中得到这2种化合物。

3 结语与展望

经过国内外研究者们近80年的努力,已从三七中分离、提取、鉴定了百余种化合物,基本阐明了三七中主要化合物的结构组成。其中,三七中主要以皂苷类成分为主,并已经从三七的各个部位中鉴定了80多种皂苷类成分,并在此基础上探讨了影响其主要皂苷量的因素。三七素作为三七止血活性的主要活性物质,在三七的药理学研究中占据了重要位置,因此,笔者建议将三七素的量也作为评价三七质量标准的因素之一。三七中多糖、黄酮类、炔醇类以及挥发油等成分的研究相对缓慢,应考虑尽量使用一些前沿、创新的研究思路去探索新的化合物。

此外,随着科技的进步和新分离提取鉴定方法的出现,还将不断有新化合物从三七中分离出来。这将为进一步研究人参属植物中的化合物提供思路。同时,不能仅从单一化合物着手去研究三七的

药用价值,而是应该从一类化合物或多个化合物协同作用的角度着手去研究三七的现代药理学功效。

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 马金双, 于海英. 中国五加科药用植物资源 [J]. 中草药, 1989, 20(11): 43.
- [3] 夏鹏国, 崔秀明, 韦美瞳, 等. 三七的生物学特性研究进展 [J]. 中药材, 2012, 35(5): 831-835.
- [4] 冯陆冰, 潘西芬, 孙泽玲. 三七的药理作用研究进展 [J]. 中国药师, 2008, 11(10): 1185-1187.
- [5] 王楠, 万建波, 李铭源, 等. 三七治疗动脉粥样硬化的研究进展 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 787-789.
- [6] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [7] 魏均娴, 王秀芬, 张良玉, 等. 三七的化学研究 [J]. 药学学报, 1980, 15(6): 359-364.
- [8] 魏均娴, 王良安, 杜华. 三七绒根中皂苷B1和B2的分离和鉴定 [J]. 药学学报, 1985, 20(4): 288-293.
- [9] 赵承嘏, 朱任宏. 中药三七之两种皂苷 [J]. 中国生理学杂志, 1937, 12(1): 59-66.
- [10] Hideaki O, Yukio M, Yukio O, et al. The evaluation of ginseng and its congeners by droplet counter-current chromatography (DCC) [J]. *Planta Med*, 1977, 32(5): 9-17.
- [11] 伍明珠. 滇产植物的皂素成分研究 [J]. 云南植物研究, 1979, 1(1): 119-123.
- [12] Zhou J, Wu M Z, Taniyasu S, et al. Dammarane-Saponins of sanqi-ginseng, roots of *Panax notoginseng*: structures of new saponins, notoginsenosides-R₁ and-R₂, and identification of ginsenoside-Rg₂ and Rh₁ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29: 2844-2850.
- [13] Yang T R, Kasai R, Zhou J, et al. Dammarane saponins of leaves and seeds of *Panax notoginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(6): 1473-1478.
- [14] Matsuura H, Kasai R, Tanaka O, et al. Further studies on dammarane saponins of Sanchi Ginseng [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(7): 2281-2287.
- [15] 杨崇仁, 王国燕, 伍明珠, 等. 三七芦头的皂苷成分 [J]. 药学学报, 1985, 20(6): 337-338.
- [16] Zhao P, Liu Y Q, Yang C R. Minor dammarane saponins from *Panax notoginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1419-1422.
- [17] Yoshikawa M, Murakami T, Ueno T, et al. Bioactive saponins and glycosides. VIII. Notoginseng (1): new dammarane-type triterpene oligoglycosides, notoginsenosides-A, B, C, and D, from the dried root of *Panax notoginseng* (Burk.) f. H. Chen [J]. *Chem Pharm Bull*, 1997, 45(6): 1039-1045.
- [18] Wei G M, Masanori M, Karl E M, et al. Saponins from the root of *Panax notoginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52(6): 1133-1139.
- [19] Yoshikawa M, Murakami T, Yashiro K, et al. Bioactive saponins and glycosides. XIX. Notoginseng (3): Immunological adjuvant activity of notoginsenosides and related saponins: Structures of notoginsenosides-L, M, and N from the roots of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(11): 1452-1456.
- [20] Li H Z, Teng R W, Yang C R. A novel hexanordammarane glycoside from the roots of *Panax notoginseng* [J]. *Chin Chem Lett*, 2001(1): 59-62.
- [21] Yoshikawa M, Morikawa T, Kashima Y, et al. Structures of new dammarane-type triterpene saponins from the flower buds of *Panax notoginseng* and hepatoprotective effects of principal ginseng saponins [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(7): 922-927.
- [22] Teng R W, Li H Z, Wang D Z, et al. Hydrolytic reaction of plant extracts to generate molecular diversity: new dammarane glycosides from the mild acid hydrolysate of root saponins of *Panax notoginseng* [J]. *Helv Chim Acta*, 2004, 87(5): 1270-1278.
- [23] Liu J H, Wang X, Cai S Q, et al. Analysis of the constituents in the Chinese drug notoginseng by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2004, 13(4): 225-237.
- [24] Chen J T, Li H Z, Wang D, et al. New dammarane monodesmosides from the acidic deglycosylation of notoginseng-leaf saponins [J]. *Helv Chim Acta*, 2006, 89(7): 1442-1448.
- [25] Komakine N, Okasaka M, Takaishi Y, et al. New dammarane-type saponin from roots of *Panax notoginseng* [J]. *J Nat Med*, 2006, 60(2): 135-137.
- [26] 周家明, 曾江, 崔秀明, 等. 三七根茎的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(4): 349-350.
- [27] 曾江, 崔秀明, 周家明, 等. 三七根茎的化学成分研究 [J]. 中药材, 2007, 30(11): 1388-1391.
- [28] Wang X Y, Wang D, Ma X X, et al. Two new dammarane-type bisdesmosides from the fruit pedicels of *Panax notoginseng* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91(1): 60-66.
- [29] Liao P Y, Wang D, Zhang Y J, et al. Dammarane-type glycosides from steamed notoginseng [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(5): 1751-1756.
- [30] Wang J R, Yamasaki Y, Tanaka T, et al. Dammarane-type triterpene saponins from the flowers of *Panax notoginseng* [J]. *Molecules*, 2009, 14(6): 2087-2094.
- [31] 刘利民, 张晓琦, 汪豪, 等. 三七主根的微量皂苷类成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 2011, 42(2): 115-118.
- [32] 马妮, 高明菊, 周家明, 等. 不同干燥方法对三七切片皂苷含量的影响 [J]. 特产研究, 2010(3): 40-43.
- [33] 高明菊, 冯光泉, 曾鸿超, 等. 微波干燥对三七皂苷有效成分的影响 [J]. 中药材, 2010, 33(2): 198-200.
- [34] 孙玉琴, 柯金虎, 马妮, 等. 根腐对三七的皂苷含量影响 [J]. 中药材, 2002, 27(2): 79-80.
- [35] Taniyasu S, Tanaka O, Yang T R, et al. Dammarane saponins of flower buds of *Panax notoginseng* (Sanchi Ginseng) [J]. *Planta Med*, 1982, 44(2): 124-125.
- [36] 左国营, 魏均娴, 杜元冲, 等. 三七花蕾皂苷成分的研究 [J]. 天然产物开发与研究, 1991, 3(4): 24-29.
- [37] 张媛, 崔荣, 杜洪建, 等. HPLC 测定三七花蕾中

- 的皂苷含量研究 [J]. 中国现代应用药学杂志, 2009, 26(1): 68-71.
- [38] 魏莉, 杜奕, 周浩. 不同产地和生长年限三七花蕾中总皂苷及单体皂苷的含量测定 [J]. 上海中医药杂志, 2008, 42(4): 76-78.
- [39] 魏均娴, 曹树明. 三七果梗皂苷成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 1992, 17(2): 96.
- [40] 魏均娴, 陈业高, 曹树明. 三七果梗皂苷成分的研究(续) [J]. 中国中药杂志, 1992, 17(9): 611.
- [41] 时圣明, 李巍, 曹家庆, 等. 三七果化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(8): 1249-1251.
- [42] 崔翰明, 张春光, 林海, 等. HPLC 法测定三七不同药用部位中有效成分含量 [J]. 中药材, 2009, 32(12): 1810-1813.
- [43] 王其华, 唐爱国, 濮存海. 三期不同药用部位及规格所含皂苷总量比较 [J]. 药学与临床研究, 2012, 20(6): 499-501.
- [44] Kosuge T, Yokota M, Ochiai A. Studies on antihemorrhagic principles in the crude drugs for hemostatics. II. On antihemorrhagic principle in Sanchi Ginseng Radix [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1981, 101(7): 629-632.
- [45] 鲁歧, 李向高. 三七止血成分的分离鉴定与含量测定 [J]. 中成药, 1988(9): 34-35.
- [46] 崔秀明, 徐洛珊, 王强, 等. 三七中三七素的含量测定 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(13): 1017-1019.
- [47] 谢国祥, 邱明丰, 赵爱华, 等. 三七中三七素的分离纯化与结构分析 [J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19(6): 1059-1061.
- [48] 张玉萍, 余琼. 三七中三七素的提取分离及含量测定 [J]. 山西中医, 2009, 25(10): 55-56.
- [49] 刘光, 刘云江, 胡炜彦. HPLC 法测定三七总皂苷提取废液中三七素的含量 [J]. 云南中医中药杂志, 2010, 31(2): 61-62.
- [50] 宋丽丽, 张玉萍. HPLC-ELSD 法测定三七中三七素的含量 [J]. 北京中医药, 2010, 29(3): 216-217.
- [51] 郑毅男, 李向高, 帅绯, 等. 人参属植物止血成分比较分析 [J]. 吉林农业大学学报, 1989, 11(1): 24-27.
- [52] 鲁歧, 李向高. 人参三七化学成分的研究 [A] // 庆祝吉林农业大学建校 40 周年人参研究论文集 [C]. 长春: 吉林农业大学, 1988.
- [53] 李聪, 张红, 马衡, 等. 三七中氨基酸的分析 [J]. 氨基酸杂志, 1992(4): 46.
- [54] 陈中坚, 孙玉琴, 董婷霞, 等. 不同产地三七的氨基酸含量比较 [J]. 中药材, 2003, 26(2): 86-88.
- [55] 李琦, 叶蕴华, 邢其毅, 等. 人参属植物中色氨酸及某些特殊氨基酸的组成与含量分析 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 1997, 33(6): 686-689.
- [56] Lam S K, Ng T B. Isolation of a small chitinase-like antifungal protein from *Panax notoginseng* (sanqi ginseng) root [J]. *Int J Biochem Cell Biol*, 2001, 33: 287-292.
- [57] 熊艺花, 李婧, 黄松, 等. DNS 法对三七总多糖含量测定 [J]. 亚太传统医药, 2011, 7(7): 7-9.
- [58] Ohtani K, Mizutani K, Hatono S, *et al.* Sanchinan-A, a aetculoendothelial system activating arabinogalactan from Sanchi-Ginseng (roots of *Panax notoginseng*) [J]. *Planta Med*, 1987, 53(2): 166-169.
- [59] Hua G, Fengzhen W, Eirc J L, *et al.* Immunostimulating polysaccharides form *Panax notoginseng* [J]. *Pharm Res*, 1996, 13(8): 1196-1200.
- [60] 盛卸晃, 王建, 郭建军, 等. 三七多糖的分离纯化及理化性质研究 [J]. 中草药, 2007, 38(7): 987-989.
- [61] 崔秀明, 董婷霞, 陈中坚, 等. 三七多糖成分的含量测定及其变化 [J]. 中国药学杂志, 2002, 37(11): 818-820.
- [62] 赵嵩月, 陈彤, 张要武, 等. 醇提三七总皂苷副产物中三七多糖的提取及含量测定 [J]. 华西药学杂志, 2011, 26(5): 481-483.
- [63] 魏均娴, 王菊芬. 三七叶黄酮类成分的研究 [J]. 中药通报, 1987, 12(11): 31-33.
- [64] 郑莹, 李绪文, 桂明玉, 等. 三七茎叶黄酮类成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2006, 41(3): 176-178.
- [65] 崔秀明, 董婷霞, 黄文哲, 等. 三七中黄酮成分的含量测定 [J]. 中草药, 2002, 33(7): 611-612.
- [66] 张冰, 陈晓辉, 毕开顺. 三七花蕾化学成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(10): 775-777.
- [67] Huang J, Wang H, Yang X F, *et al.* Isolation and dentification of flavonoids from buds of *Panax notoginseng* [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2012, 24: 1060-1062.
- [68] 林琦, 赵霞, 刘鹏, 等. 三七脂溶性化学成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(6): 490-492.
- [69] 段春贤, 汪永忠, 周安, 等. 三七中人参炔醇的提取、分离和鉴定 [J]. 安徽中医学院学报, 2008, 27(2): 50-52.
- [70] 周建良, 陆静娴, 谭春梅, 等. 三七不同药用部位聚炔类成分的 GC-MS 分析研究 [J]. 中成药, 2013, 35(1): 121-123.
- [71] 鲁歧, 李向高. 三七挥发油成分的研究 [J]. 药学通报, 1987, 22(9): 528-530.
- [72] 李丽明, 任斌, 郭洁文, 等. 不同规格三七挥发性成分研究 [J]. 中药材, 2013, 36(6): 934-938.
- [73] 帅绯, 李向高. 三七花中挥发油成分的比较研究 [J]. 药学通报, 1986, 21(9): 513-515.
- [74] 胥聪, 龙普明, 魏均娴, 等. 三七花挥发油的化学成分研究 [J]. 华西药学杂志, 1992, 7(2): 79-82.
- [75] 吕晴, 秦军, 章平, 等. 同时蒸馏萃取三七花挥发油成分的气相色谱-质谱分析 [J]. 药物分析杂志, 2005, 25(3): 284-287.
- [76] 黄淑萍, 陈亮. ICP-AES 技术测定人参等名贵药材中微量元素的初步研究 [J]. 山西大学学报: 自然科学版, 1994, 17(1): 56-59.
- [77] 郝南明, 田洪, 苟丽. 三七生长初期不同部位微量元素的含量测定 [J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 31-34.
- [78] 李琦, 叶蕴华, 闫爱新, 等. 三七中 2-(1', 2', 3', 4'-四轻基丁基)-6-(2'', 3'', 4''-三羟基丁基)-吡嗪的分离、鉴定及药理活性研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(11): 1824-1828.