

人参茎叶皂苷的 *Fusarium sacchari* 转化产物成分研究

王 丹¹, 赵余庆²

1. 沈阳市第二中医医院, 辽宁 沈阳 110101

2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016

摘 要: 目的 利用甘蔗镰孢 *Fusarium sacchari* 对人参茎叶皂苷进行生物转化。方法 转化产物通过硅胶柱色谱进行分离, 经理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从人参茎叶皂苷的 *Fusarium sacchari* 转化产物中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为 20(S)-人参二醇 (1)、20(S)-原人参二醇 (2)、20(R)-原人参二醇 (3)、20(S)-人参三醇 (4)、20(S)-原人参三醇 (5)、20(R)-原人参三醇 (6)、20(S)-原人参二醇-20-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (CK) (7)、人参皂苷 F₁ (8)、人参皂苷 Rh₁ (9) 和人参皂苷 Rg₁ (10)。结论 化合物 1~10 为首次从人参茎叶皂苷的 *Fusarium sacchari* 生物转化产物中分离得到, 且 *Fusarium sacchari* 可转化人参茎叶皂苷生成稀有抗肿瘤皂苷, 是一种具有开发价值的稀有活性菌株。

关键词: 甘蔗镰孢; 生物转化; 人参茎叶皂苷; 20(S)-人参二醇; 20(S)-原人参二醇; 人参皂苷 F₁

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)04-0648-05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.04.006

Chemical constituents in transformation product of *Fusarium sacchari* from leaves saponin of *Panax ginseng*

WANG Dan¹, ZHAO Yu-qing²

1. Shenyang Second Hospital of Chinese Medicine, Shenyang 110101, China

2. Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of transformed products by *Fusarium sacchari* from the leaves saponin of *Panax ginseng*. **Methods** Transformation products separated by the process of silica gel column, compounds were identified and elucidated by spectral and chemical methods. **Results** Ten compounds were isolated from transformed products of *Fusarium sacchari* from the leaves saponin of *P. ginseng* and identified as 20 (S)-panaxadiol (1), 20 (S)-protopanoxa-diol (2), 20 (R)-protopanoxa-diol (3), 20 (S)-panaxatriol (4), 20 (S)-protopanaxatriol (5), 20 (R)-protopanaxatriol (6), 20 (S)-protopanaxadiol-20-O-β-D-glucopyranose (7), ginsenoside-F₁ (8), ginsenoside Rh₁ (9), and ginsenoside Rg₁ (10). **Conclusion** Compounds 1—10 are the compounds of ginsenosides, isolated from transformed products of *F. sacchari* from the leaves saponin of *P. ginseng* for the first time. *F. sacchari* could transform leaves saponin of *P. ginseng* to rare antitumor saponin, which is a rare active microbial strain with exploitation value.

Key words: *Fusarium sacchari*; biotransformation; leaves saponin of *Panax ginseng*; 20(S)-panaxadiol; 20(S)-protopanoxa-diol; ginsenoside F₁

人参皂苷是人参属植物的主要有效成分^[1]。近代研究发现人参属植物中抗癌活性与低极性、稀有或微量人参皂苷直接相关, 并探讨了高效的提取方法^[2-4]。国内外学者研究证明可以通过水解、酶解等方式得到抗癌活性更强的次级皂苷或苷元, 如 Rh₂^[5]、CK^[6]、人参二醇 (PD) 和人参三醇^[7-8]、原人参二醇 (PPD)^[9]。利用生物转化技术对人参皂苷的结构进行转化, 既可以保持原有皂苷母核的结

构不变, 又可以获得活性更高的次生苷。本课题组从种植人参的土壤中分离、筛选出一种活性菌株, 经鉴定为甘蔗镰孢 *Fusarium sacchari*, 其对人参茎叶皂苷具有较强的转化作用^[10]。本实验将转化后的产物通过硅胶柱色谱进行分离, 得到 10 个单体化合物, 通过理化常数测定和光谱数据分析, 分别鉴定为 20(S)-人参二醇 [20(S)-panaxadiol, 1]、20(S)-原人参二醇 [20(S)-protopanoxa-diol, 2]、20(R)-原人

收稿日期: 2016-08-01

作者简介: 王 丹 (1982—), 女, 主管中药师, 从事新药研发、中药制剂研究。Tel: 13889319482 E-mail: 3516588@qq.com

参二醇 [20(*R*)-protopanoxa-diol, 3]、20(*S*)-人参三醇 [20(*S*)-panaxatriol, 4]、20(*S*)-原人参三醇 [20(*S*)-protopanaxatriol, 5]、20(*R*)-原人参三醇 [20(*R*)-protopanaxatriol, 6]、20(*S*)-原人参二醇-20-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 (CK) [20(*S*)-protopanaxadiol-20-*O*-β-*D*-glucopyranose, 7]、人参皂苷 F_1 (ginsenoside F_1 , 8)、人参皂苷 Rh_1 (ginsenoside Rh_1 , 9) 和人参皂苷 Rg_1 (ginsenoside Rg_1 , 10), 均为达玛烷型稀有抗肿瘤皂苷^[11-12]。化合物 1~10 为首次从人参茎叶总皂苷的 *Fusarium sacchari* 生物转化产物中分离得到。

1 材料与方法

1.1 菌株

实验菌株从辽宁省抚顺市新宾县人参栽培基地种植人参的土壤中分离获得, 经中国科学院微生物研究所鉴定为甘蔗镰孢 *Fusarium sacchari*。

1.2 药品及试剂

人参茎叶皂苷 (质量分数大于 80%), 由抚顺鑫泰人参保健品有限公司提供; 薄层色谱硅胶 G 和柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); Pharmadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech 公司, 中国); 5415-R 高速冷冻离心机 (Eppendorf 公司, 德国); ZP-96 旋转摇瓶机 (四川省长征制药厂); SCS-24 恒温振荡培养箱 (上海离心机械研究所); 其他所用试剂均为分析纯。

1.3 转化产物的制备

250 mL 三角瓶中加入 100 mL PDB 培养基, 121 °C × 30 min 条件下灭菌后加入 10% *Fusarium sacchari* 种子液 (*Fusarium sacchari* 接入 PDB 培养基中, 在 160 r/min、28~30 °C 气浴振荡器培养 1 d), 在同样条件下继续培养 3 d 后再加入 5 mL 150 mg/mL 无菌人参茎叶皂苷水溶液, 同样条件下再继续培养, 7 d 后取出培养液。培养液用高速冷冻离心机离心, 上清液用水饱和的正丁醇萃取 3 次, 合并正丁醇萃取部分, 浓缩得转化产物 A。菌丝体用正丁醇浸泡 24 h, 回收正丁醇得到转化产物 B, 合并 A、B 两部分转化产物, 得到总转化产物 10 g。

1.4 转化产物的分离

在产物分离过程中, 用薄层色谱法 (TLC) 进行检测。将样品点于薄层板上在展开剂中展开后, 挥干溶剂, 喷 10% H_2SO_4 -乙醇溶液于 105 °C 显色。

人参茎叶皂苷转化产物 10 g 用硅胶柱色谱法分离, 石油醚-丙酮 (8:1→1:2) 梯度洗脱, 共得到 130 个流分, 经 TLC 检查合并得到 11 个流分 Fr. 1~

11。Fr. 2、4、6 经丙酮反复重结晶分别得到化合物 1 (210 mg)、2 (15 mg)、4 (80 mg); Fr. 5 经硅胶柱色谱法再次分离, 石油醚-丙酮 (3:1), 经 TLC 检查合并得到 4 个流分 Fr. 5-1~5-4, 其中 Fr. 5-3 经丙酮反复重结晶, 得到化合物 3 (10 mg); Fr. 8 经制备液相分离, 乙腈-水 (50:50) 洗脱, 分别得到化合物 5 (96 mg)、6 (54 mg)。Fr. 10 经硅胶柱色谱法分离, 氯仿-甲醇 (10:1→3:1) 梯度洗脱, 经 TLC 检查合并得到 8 个流分 Fr. 10-1~10-8, 流分 Fr. 10-2、10-7 经反复重结晶得到化合物 7 (120 mg)、10 (20 mg); 流分 Fr. 10-5 经制备液相进行分离, 乙腈-水 (40:60) 洗脱, 得到化合物 8 (60 mg)、9 (32 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1: 白色针晶 (丙酮), mp 257~259 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。 ^{13}C -NMR (75 MHz, C_5D_5N) 给出 30 个碳信号, 无烯碳信号; δ 56.2、18.7 分别为 C-5、C-6 的碳信号, 提示母核为人参二醇型皂苷元。 δ 77.9 (C-3)、70.1 (C-12) 为连氧碳信号; δ 76.8 (C-20)、72.9 (C-25) 提示为人参二醇型六元含氧环的特征连氧碳信号。根据 δ 54.9 (C-17)、19.5 (C-21)、35.7 (C-22), 提示 C-20 的构型为 S 型。与文献报道^[13]数据基本一致, 其余数据见表 1。故鉴定化合物 1 为 20 (*S*)-人参二醇。

化合物 2: 白色针晶 (醋酸乙酯), mp 197~198 °C, 醋酐-硫酸反应呈红色。 ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) 表明有 30 个碳, 包括 8 个甲基、9 个亚甲基、7 个次甲基和 6 个季碳, 并可确定 C-3、C-12 和 C-20 的 3 个连化合物羟基碳信号分别为 δ 78.0、71.0 和 72.9, 由此推断该化合物为 20 (*R*)-或 20 (*S*)-原人参二醇。其碳谱数据与文献报道^[14]一致, 其余数据见表 1。故鉴定化合物 2 为 20 (*S*)-原人参二醇。

化合物 3: 无色针晶 (丙酮), mp 245~247 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应呈阴性。 ^{13}C -NMR (150 MHz, C_5D_5N) 给出 30 个碳信号, δ 126.0 (C-24)、130.8 (C-25) 为 2 个烯碳信号; δ 77.9 (C-3)、70.8 (C-12)、72.9 (C-20) 为 3 个连氧碳信号, 提示为原人参二醇型皂苷元。根据 C-17、C-21、C-22 的化学位移值分别 δ 50.6、22.5、43.2, 可确定 C-20 的构型为 R 型。 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[15]基本一致, 与已知对照品共薄层, 二者 R_f 值一致, 故鉴定化合物 2 为 20(*R*)-原人参二醇。其余数据见表 1。

表 1 化合物 1~10 的 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds 1—10 for aglycone moieties

碳位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	39.3	39.3	39.3	38.9	39.4	39.2	39.4	39.4	39.3	39.7
2	28.2	28.2	28.1	27.7	28.2	28.0	28.3	28.1	28.1	28.0
3	77.9	78.0	77.9	78.0	78.4	78.2	78.3	78.3	78.5	78.7
4	39.5	40.0	39.5	39.9	40.3	40.2	39.6	40.4	40.4	40.4
5	56.2	56.3	56.3	61.3	61.8	61.6	56.4	61.8	61.5	61.4
6	18.7	18.7	18.7	67.3	67.7	67.6	18.8	67.8	78.2	78.2
7	35.1	35.9	35.2	47.1	47.5	47.4	35.2	47.5	45.3	45.1
8	40.0	37.4	37.3	40.7	41.2	41.0	40.1	41.2	41.1	41.1
9	51.2	50.5	50.5	49.4	50.1	50.0	50.3	49.9	50.3	50.0
10	37.3	39.5	37.3	38.9	39.4	39.2	37.4	39.4	39.5	39.5
11	31.2	31.3	32.1	31.5	32.1	32.0	30.8	30.9	32.1	30.7
12	70.1	71.0	70.8	71.0	71.0	70.8	70.2	70.2	71.0	70.2
13	49.8	48.6	49.1	49.0	48.2	48.7	49.5	49.1	48.4	49.2
14	50.2	51.7	51.7	50.8	51.7	51.6	51.4	51.4	51.7	51.4
15	31.2	32.1	31.4	30.8	31.4	31.2	31.0	30.9	31.2	31.0
16	25.3	26.8	26.6	24.9	26.9	26.5	26.7	26.7	27.0	26.6
17	54.9	54.8	50.6	54.5	54.8	50.5	51.6	51.6	54.8	51.5
18	16.4	16.4	16.4	16.8	17.5	17.3	16.4	17.5	17.4	17.6
19	16.5	16.3	16.2	17.1	17.4	17.4	16.1	17.5	17.7	17.6
20	76.8	72.9	72.9	72.6	73.0	72.9	83.3	83.3	72.9	83.3
21	19.5	25.8	22.5	19.1	27.1	22.4	22.4	22.4	26.9	22.3
22	35.7	35.2	43.2	35.1	35.9	43.1	36.2	36.1	35.8	36.2
23	16.4	22.9	22.7	16.1	23.0	22.6	23.2	23.2	22.9	23.2
24	36.5	126.3	126.0	36.1	126.3	125.9	126.0	126.0	126.3	126.0
25	72.9	130.7	130.8	76.4	130.8	130.7	130.9	131.0	130.7	131.0
26	33.1	27.1	26.6	32.7	25.8	25.7	25.8	25.8	25.8	25.8
27	27.2	17.7	17.6	26.9	17.7	17.6	17.8	17.8	17.7	17.8
28	28.6	28.7	28.6	30.8	32.0	31.8	28.7	32.0	31.8	31.8
29	15.8	15.9	15.8	16.1	16.5	16.4	16.4	16.6	16.4	16.4
30	17.2	17.0	17.3	17.0	17.0	17.2	17.4	17.6	17.0	17.2

化合物 **4**: 白色针晶 (丙酮), Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应呈阴性。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 给出 30 个碳信号, 无烯碳信号; δ 78.0 (C-3)、67.3 (C-6)、69.8 (C-12) 分别为 3 个连氧碳信号, 提示母核为人参三醇型皂苷元; δ 72.6 (C-20)、76.4 (C-25) 为六元含氧环的特征连氧碳信号; 由 δ 19.1 (C-21)、35.1 (C-22)、16.1 (C-23)、36.1 (C-24), 可进一步确定为六元含氧环。根据 C-17、C-21、C-22 的化学位移值分别为 δ 54.5、19.1、35.1, 提示 C-20 的构型为 *S* 型。与文献报道^[16]的数据基本一致, 其余数据见表 1。故鉴定化合物 **4** 为 20(*S*)-人参三醇。

化合物 **5**: 白色针晶 (甲醇), mp 261~263 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴

性, 提示为三萜皂苷元化合物。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱中无糖端基碳信号存在, 有 2 个烯碳信号 δ 126.3、130.8; δ 78.4 (C-3)、67.7 (C-6)、1.0 (C-12)、73.0 (C-20), 4 个连氧碳信号以及 C-5 位信号 δ 61.8, 结合其他碳信号, 推测其为原人参三醇; 根据 C-17、C-21 和 C-22 位的化学位移值 δ 54.8、27.1、35.9 推测 C-20 为 *S* 构型。与文献报道^[17]的数据基本一致, 其余数据见表 1。故鉴定化合物 **5** 为 20(*S*)-原人参三醇。

化合物 **6**: 白色针晶 (甲醇), mp 261~263 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, 提示为三萜皂苷元化合物。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 谱中无糖端基碳信号存在, 有 2 个烯碳信号 δ 125.9、130.7; 4 个连氧碳信号 δ 78.2 (C-3)、67.6

(C-6)、70.8 (C-12)、72.9 (C-20), 以及 C-5 位信号 δ 61.6, 结合其他碳信号, 推测其为原人参三醇; 根据 C-17、C-21 和 C-22 位的化学位移值 δ 50.5、22.4、43.1 推测 C-20 为 *R* 构型。化合物 **6** 的 ^{13}C -NMR 谱与 20(*R*)-原人参三醇的碳谱数据^[18]比较, 二者基本一致, 与已知对照品共薄层, R_f 值对照, 二者基本一致, 故鉴定该化合物 **6** 为 20 (*R*)-原人参三醇。其余数据见表 1。

化合物 **7**: 白色粉末状结晶(乙醇-水), mp 177~178 °C, 易溶于甲醇、乙醇、正丁醇、吡啶等, 难溶于水。醋酐-硫酸反应呈红色。 ^{13}C -NMR (75 MHz, C₅D₅N) 谱中在 δ 98.3 处观察到葡萄糖的 C-1 信号, 并在 δ 79.4~62.9 处见到与甲基- β -D-葡萄糖吡喃糖一致的 5 个碳信号。 ^{13}C -NMR 中除了葡萄糖信号外, 其余各峰与 20 (*S*)-原人参二醇一致。C-20 位显著向低场位移至 δ 83.3, 说明葡萄糖与 C-20 相接。与文献报道^[19]的人参皂苷 C-K 数据基本相同。其余数据见表 1、2。因此, 化合物 **7** 被鉴定为 20 (*S*)-原人参二醇-20-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷, 即人参皂苷 CK。

化合物 **8**: 白色粉末, mp 170~171 °C, 难溶于甲醇、易溶于吡啶; Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性; ^{13}C -NMR (150 MHz, C₅D₅N) 谱中给出 36 个碳信号, 包括 1 组葡萄糖信号 98.3 (C-1'), 75.1 (C-2'), 79.3 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.5 (C-5'), 62.9

(C-6'), 1 个双键信号 126.0 (C-24), 131.0 (C-25), 4 个连氧碳信号 78.3 (C-3), 67.8 (C-6), 70.2 (C-12), 83.3 (C-20)。与 20 (*S*)-原人参三醇的波谱数据^[17]比较, C-20 的化学位移向低场移动, 说明糖连接在 C-20 位。以上数据与文献报道^[20]一致, 其余数据见表 1、2。故鉴定化合物 **8** 为人参皂苷 F₁。

化合物 **9**: 白色无定形粉末(甲醇); mp 190~190 °C; ^{13}C -NMR 谱中共出 36 个碳信号, δ_{C} 130.7 与 126.3 为 1 组双键碳信号, δ_{C} 106.1, 75.4, 80.2, 72.0, 79.7 和 63.1 为 1 组葡萄糖基的碳信号; ^{13}C -NMR 数据见表 1、2。参照文献报道^[21], 鉴定化合物 **9** 为 20(*S*)-人参皂苷 Rh₁。

化合物 **10**: 白色粉末(乙醇), mp 194~196 °C, Liebermann-Burchard 反应、Molish 反应均呈阳性, 提示为三萜皂苷类化合物。5%硫酸全水解, 检出葡萄糖。 ^1H -NMR (300 MHz, C₅D₅N) δ : 0.79~1.96 (各 3H, s, 18, 19, 21, 26, 27, 28, 29, 30-CH₃), 5.22 (1H, brs, H-24), 5.16 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, 6-glc-H-1'), 2 个端基质子信号 5.05 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, 20-glc-H-1'), 根据偶合常数结合化学位移说明分子中 2 个葡萄糖构型均为 β -构型。 ^{13}C -NMR (75 MHz, C₅D₅N) 给出 42 个碳信号, 数据见表 1、2。参考文献报道^[22], 鉴定化合物 **10** 为 20(*S*)-原人参三醇-6-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-20-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷, 即人参皂苷 Rg₁。

表 2 化合物 7~10 糖苷键的 ^{13}C -NMR 数据

Table 2 ^{13}C -NMR data of sugar moieties in compounds 7—10

碳位	7	8	9	10	碳位	7	8	9	10
20-Glc-1'	98.3	98.3		106.0	6-Glc-1'			106.1	98.3
2'	75.2	75.1		75.5	2'			75.4	75.1
3'	79.4	79.3		80.2	3'			80.2	79.7
4'	71.7	71.6		71.9	4'			72.0	71.7
5'	78.1	78.5		79.4	5'			79.7	78.3
6'	62.9	62.9		63.1	6'			63.1	62.9

3 讨论

文献报道^[14,23]人参皂苷 PPD 和 CK 都具有显著的抗肿瘤作用, 均为天然存在极少的达玛烷型次生皂苷。实验首次利用从种植人参的土壤中分离出的稀有菌种 *Fusarium sacchari* 对人参茎叶皂苷进行生物转化, 得到了抗肿瘤活性较强的达玛烷型次生皂苷化合物, 为人参茎叶皂苷的综合利用和抗肿瘤新药的研究提供依据, 而且 *Fusarium sacchari* 是一种极具开发价值的稀有活性菌株。

参考文献

- [1] 王嘉亿, 赵余庆, 杨松松. 近十年来西洋参地上部分研究进展 [J]. 沈阳医药, 1992, 1(3): 18-20.
- [2] 杨 凌, 何克江. 具有抗肿瘤活性的低极性人参皂苷组合物 [J]. 科技开发动态, 2005, 1(5): 43.
- [3] 周武喜, 杨 宁, 赵余庆. 人参皂苷类化合物水溶性提升方法的研究进展 [J]. 药物评价研究, 2016, 39(2): 322-327.
- [4] Chen X P, Lin Y P, Hu Y Z, et al. Phytochemistry, metabolism, and metabolomics of ginseng [J]. *Chin Herb*

- Med*, 2015, 7(2): 98-108.
- [5] 万会达, 李 丹, 张 珏, 等. β -半乳糖苷酶选择性催化人参皂苷 Rg_3 水解制备 Rh_2 初探 [J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(8): 54-58.
- [6] 高 娟, 周安东, 原 野, 等. 黑曲霉降解人参皂苷 Rb_1 制备稀有皂苷 Compound K [J]. 生物技术进展, 2016, 6(2): 89-104.
- [7] 马丽媛, 杨秀伟. 人参茎叶总皂苷酸水解产物化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(17): 2522-2533.
- [8] 马丽媛, 杨秀伟. 人参茎叶总皂苷碱水解产物中的新人参皂苷 20 (*R*)-人参皂苷 Rh_{19} [J]. 中草药, 2016, 47(1): 6-14.
- [9] 李东霄, 常景玲, 张志宏. 微生物转化人参皂苷 Rc 和 Rd 的研究 [J]. 江苏农业科学, 2010, 38(4): 22-25.
- [10] Han Y, Sun B S, Zhao Y Q, *et al.* Transformation of bioactive compounds by *Fusarium sacchari* fungus isolated from the soil-cultivated ginseng [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(1): 9373-9379.
- [11] 张龙江, 周二付. 人参皂苷 Rg_1 对结肠癌肿瘤体外和体内的增殖抑制作用 [J]. 世界华人消化杂志, 2014, 22(30): 4599-4603.
- [12] 刘 珊, 蒋永新, 王 红, 等. 人参皂苷 CK 与顺铂联用对人肺腺癌 A549 细胞株的抑制作用及其机制探讨 [J]. 山东医药, 2015, 55(9): 24-26.
- [13] 杨延武, 何炳林. 二维核磁共振波谱归属人参二醇的 NMR 谱线 [J]. 波谱学杂志, 1994, 11(4): 427-429.
- [14] 李绪文, 金永日, 桂明玉, 等. 碱催化降解法制备抗癌活性化合物 20(*S*)-原人参二醇 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(3): 478-481.
- [15] 陈业高, 吕瑜平, 桂世鸿, 等. 三七叶苷制备原人参二醇及其差向异构体 [J]. 精细化工, 2003, 20(7): 425-426.
- [16] 杨延武, 何炳林. 二维核磁共振波谱归属人参二醇的 NMR 谱线 [J]. 波谱学杂志, 1994, 11(4): 427-429.
- [17] 马双刚, 姜永涛, 宋少江, 等. 西洋参茎叶总皂苷碱降解成分 [J]. 药学报, 2005, 40(10): 924-930.
- [18] 于 明, 赵余庆. 人参果中一对构型异构体的分离与鉴定 [J]. 中草药, 2002, 33(5): 404-405.
- [19] 姜彬慧, 王承志, 韩 颖, 等. 三七叶中微量活性皂苷的分离与鉴定 [J]. 中药材, 2004, 27(7): 489-491.
- [20] Ko S R, Choi K J, Suzuki K, *et al.* Enzymatic preparation of ginsenosides Rg_2 , Rh_1 and F_1 [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(4): 404-408.
- [21] 贾继明, 王宗权. 西洋参总皂苷乙酸水解产物的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2009, 40(8): 1204-1207.
- [22] 金建明, 李有海, 张海伦, 等. 西洋参总皂苷酶水解产物成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2014, 26(10): 1552-1556.
- [23] 王 红, 邓 晶, 刘 珊, 等. 人参皂苷 CK 对人肺腺癌 A549 细胞株的增殖抑制作用及其机制 [J]. 现代肿瘤医学, 2016, 24(4): 534-537.