

珠子参化学成分研究进展

张海元, 李小辉, 梅双喜, 杨立国*

云南省药物研究所 云南白药集团创新研发中心 云南省中药和民族药新药创制企业重点实验室, 云南 昆明 650111

摘要: 珠子参为五加科人参属植物, 在我国有悠久的药用历史, 以其根茎入药。其化学成分多样, 主要包括三萜及其皂苷类、挥发油类、甾体及其皂苷类、黄酮类及微量元素等。综述了近30年国内外有关珠子参化学成分的研究现状, 重点对其中三萜及其皂苷类进行了较为详细的分类, 以期为该种植物的深入研究与开发利用提供参考。

关键词: 珠子参; 三萜类; 三萜皂苷类; 挥发油类; 甾体; 甾体皂苷类; 黄酮类

中图分类号: R282.71 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)14-2997-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.14.031

Research progress on chemical constituents of *Panacis Majoris Rhizoma*

ZHANG Hai-yuan, LI Xiao-hui, MEI Shuang-xi, YANG Li-guo

Yunnan Institute of Materia Medica, Yunnan Bai Yao Group Innovation and R&D Center, Yunnan Province Company Key Laboratory for TCM and Ethnic Drug of New Drug Creation, Kunming 650111, China

Abstract: Belonging to *Panax* L. species, the roots of *Panacis Majoris Rhizoma* have been widely used for a long history in China. The species has a variety of chemical constituents, which mainly concludes triterpenes and triterpenoids, essential oil, steroid and steroid saponins, flavonoids and trace elements. The writer makes a systematic summary about research on the chemical constituents of *Panacis Majoris Rhizoma* in China and abroad for 30 years, especially on the classification of triterpenes and triterpenoids, and provides the references for further studies.

Key words: *Panacis Majoris Rhizoma*; triterpenes; triterpenoids; essential oil; steroid; steroid saponins; flavonoids

珠子参为五加科植物珠子参 *Panax japonicus* C. A. Mey. var. *major* C. Y. Wu et K. M. Feng 或羽叶三七 *Panax japonicas* C. A. Mey. var. *bipinnatifidus* (Seem.) C. Y. Wu et K. M. Feng 的干燥根茎。五加科人参属共有7种^[1], 珠子参为其中竹节参的变种, 生长于阔叶灌木林、竹叶林、针阔叶林以及杂灌丛的阴湿处, 主要分布于我国云南、陕西、四川、湖北、甘肃、贵州等省, 其中云南为其主产地^[2]。20世纪70年代初, 昆明植物研究所将珠子参和羽叶三七2种植物确定为竹节参的变种, 这2种植物以根茎节间纤细、节膨大成球形念珠状为特征, 其根茎的化学成分相似, 医疗用途基本一致, 将其统称为“珠子参”^[3-4]。珠子参味苦、甘, 性微寒, 归肝、肺、胃经, 具有补肺养阴、祛瘀止痛、止血的功效^[5]。药理研究表明珠子参具有镇痛、镇静^[6]、抗炎^[7]、增强免疫力^[8]、抗肿瘤^[9]等功效。自20世纪80年代起,

珠子参根茎及其叶中的化学成分被广泛研究, 结果显示其主要化学成分为三萜皂苷类成分, 此外, 还含有挥发油、多糖、微量元素、氨基酸及蛋白质等成分^[10-14]。本文对近30年珠子参化学成分的相关研究进行综述, 以期为珠子参药材的深入研究与开发利用提供参考。

1 三萜及其皂苷类

国内外对珠子参植物中的皂苷类成分进行了系统研究, 主要集中在对珠子参根茎及叶的研究。珠子参根茎及叶中的皂苷类成分量较高, 达10%左右, 其中的主要化学成分是三萜皂苷, 同时也是主要的活性成分。珠子参中所含的皂苷苷元主要为四环三萜类的达玛烷型(dammarane type)和五环三萜类的齐墩果烷型(oleanene type)。达玛烷型三萜皂苷按四环母核上无或有C₆-OH, 可分为原人参二醇型(protopanaxadiol type)和原人参三醇型

收稿日期: 2016-12-24

基金项目: 云南省科技领军人才培养计划项目(2014HA001)

作者简介: 张海元, 女, 云南人, 初级工程师, 硕士, 主要从事天然药物化学研究。Tel: 18313802063 E-mail: 18313802063@163.com

*通信作者 杨立国, 男, 河北人, 工程师, 博士, 主要从事天然药物化学研究。Tel: 18388021665 E-mail: yangliguo5366@163.com

(protopanaxatriol type) 皂苷, 根据这2种类型皂苷C-20位手性碳构型的差异, 又进一步分为20(S)和20(R)型。珠子参中绝大多数的达玛烷型三萜皂苷以20(S)-原人参三醇型和20(S)-原人参二醇型为主, 苷元所连接糖基的类型主要有葡萄糖(glc)、木糖(xyl)、阿拉伯糖(ara)。

1.1 齐墩果烷型三萜皂苷

从20世纪80年代至今, 已从珠子参植物中分离得到齐墩果烷型三萜皂苷18个, 糖基的取代位置主要在C-3位或C-28位, 分离鉴定的化合物有oleanolic acid(1)、oleanolic acid 28-O- β -D-glucopyranoside(2)、3-O-[β -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-glucopyranosyl]-oleanolic acid 28-O- β -D-glucopyranosid(3)、拟人参皂苷RT₁丁酯(pseudoginsenoside RT₁ butyl ester, 4)、taibaienoside I(5)、竹节参皂苷IV(chikusetsusaponin IV, 6)、竹节参皂苷IV甲酯(chikusetsusaponin IV methyl ester, 7)、竹节参皂苷IVa(chikusetsusaponin IVa, 8)、竹节参皂苷IVa甲酯(chikusetsusaponin IVa methyl ester, 9)、竹节参皂苷IVa丁酯(chikusetsusaponin IVa butyl ester, 10)、屏边三七皂R₂(stipuleanose R₂, 11)、竹节参皂苷V(chikusetsusaponin V, 12)、竹节参皂苷Ib

(chikusetsusaponin Ib, 13)、拟人参皂苷RT₁(pseudoginsenoside RT₁, 14)、拟人参皂苷RT₁甲酯(pseudoginsenoside RT₁ methyl ester, 15)、oleanolic acid 3-O-[β -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-glucuronopyranosyl-6'-O-n-butyl ester](16)、oleanolic acid 3-O- β -D-(6'-methyl ester)-glucuronopyranoside(17)、3-O-[β -D-(6'-methyl ester)-glucuronopyranoside]-oleanolic acid-28-O- β -D-glucopyranoside(18), 化合物结构见图1及表1。

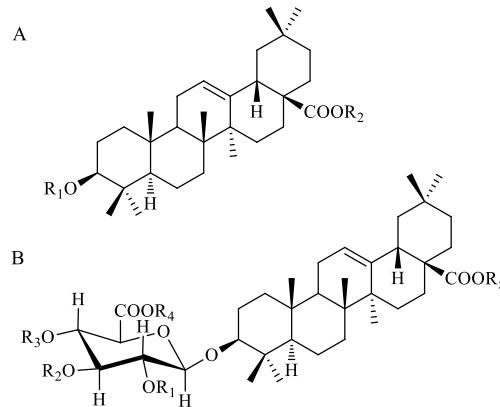


图1 珠子参中的齐墩果烷型三萜及其皂苷类化合物结构母核

Fig. 1 Skeletons of oleanane-type triterpenes and their glycosides in *Panacis Majoris Rhizoma*

表1 珠子参植物中的齐墩果烷型三萜皂苷

Table 1 Oleanane-type triterpenes and their glycosides in *Panacis Majoris Rhizoma*

| 编号 | 母核类型 | 取代基 | 来源部位 | 文献 |
|----|------|--|------|----|
| 1 | A | R ₁ =R ₂ =H | 根 | 15 |
| 2 | A | R ₁ =H, R ₂ =glc | 根 | 15 |
| 3 | A | R ₁ =glc ²⁻¹ glc, R ₂ =glc | 未知 | 16 |
| 4 | B | R ₁ =xyl, R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =n-Bu, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 5 | B | R ₁ =R ₂ =H, R ₃ =ara(f), R ₄ =n-Bu, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 6 | B | R ₁ =R ₂ =R ₄ =H, R ₃ =ara(f), R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 7 | B | R ₁ =R ₂ =H, R ₃ =ara(f), R ₄ =Me, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 8 | B | R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₄ =H, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 9 | B | R ₁ =R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =Me, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 10 | B | R ₁ =R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =n-Bu, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 11 | B | R ₁ =R ₄ =H, R ₂ =glc, R ₃ =ara(f), R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 12 | B | R ₁ =glc, R ₂ =R ₃ =R ₄ =H, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 13 | B | R ₁ =ara(f), R ₂ =R ₃ =R ₄ =H, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 14 | B | R ₁ =xyl, R ₂ =R ₃ =R ₄ =H, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 15 | B | R ₁ =xyl, R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =Me, R ₅ =glc | 根 | 15 |
| 16 | B | R ₁ =glc, R ₂ =R ₃ =R ₅ =H, R ₄ =n-Bu | 根 | 17 |
| 17 | B | R ₁ =R ₂ =R ₃ =R ₅ =H, R ₄ =Me | 未知 | 16 |
| 18 | B | R ₁ =R ₂ =R ₃ =H, R ₄ =Me, R ₅ =glc | 未知 | 16 |

f-呋喃型糖

f-furanose

1.2 达玛烷型三萜

1.2.1 原人参二醇型皂苷与原人参三醇型皂苷 除五环三萜类皂苷外, 珠子参中另一类主要皂苷成分是四环三萜达玛烷型皂苷, 由于珠子参为人参属植物, 大部分达玛烷型皂苷属于人参属植物中的人参皂苷类成分, 其中 20 (S)-型较为常见, 近年文献报道了 14 个 20 (S)-原人参二醇型皂苷 (20~33) 和 12 个 20 (S)-原人参三醇型皂苷 (34~45)^[15,18-25], 而 20 (R)-型相对较少, 目前在珠子参中仅发现 1 个 20 (R)-原人参二醇型皂苷为 20 (R)-ginsenoside Rg₃ (19)。结构如图 2、3, 具体化合物名称及来源见表 2、3。

1.2.2 17β 位侧链变化的达玛烷型皂苷 从珠子参植物中还分离得到 17β 位侧链变化的达玛烷型皂苷 17 个 (图 4), 与人参皂苷类成分对比发现, 此类皂苷大多在 17β 侧链中的 C-24 或 C-25 有羟基取代, 原 C-24 与 C-25 的双键位置移动到侧链的其他位置, 如冯宝树等^[19,26]从珠子参叶中分离得到 6 个珠子参皂苷 majoroside F₁~F₆ (46~51)。Chan 等^[15]从云南产珠子参根茎中获得皂苷类成分人参皂苷 Rg₅ (ginsenoside Rg₅, 52), 王答祺等^[25]从羽叶三七叶中分离得到 2 个羽叶三七皂苷, 分别为 bipinnatifidusoside F₁、F₂ (53、54)。赵东东等^[24]

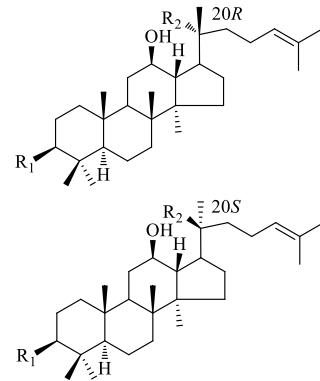


图 2 珠子参中 20 (R)、20 (S)-原人参二醇型皂苷类化合物结构母核

Fig. 2 Skeletons of 20 (R) and 20 (S)-protopanaxadiol type and their glycosides in *Panacis Majoris Rhizoma*

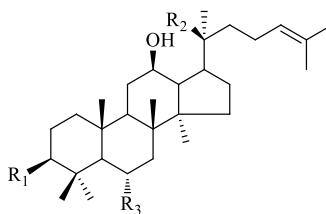


图 3 珠子参中 20 (S)-原人参三醇型皂苷类化合物结构母核

Fig. 3 Skeletons of 20 (S)-protopanaxatriol and their glycosides in *Panacis Majoris Rhizoma*

表 2 珠子参中 20 (R)、20 (S)-原人参二醇型皂苷类化合物

Table 2 20 (R) and 20 (S)-protopanaxadiol and their glycosides from *Panacis Majoris Rhizoma*

| 序号 | 化合物 | R ₁ | R ₂ | 来源 | 文献 |
|----|---|--|------------------------------|----|----|
| 19 | 20 (R)-人参皂苷 Rg ₃ [20 (R)-ginsenoside Rg ₃] | -Oglc ²⁻¹ glc | -OH | 根 | 15 |
| 20 | 20 (S)-人参皂苷 Rg ₃ [20 (S)-ginsenoside Rg ₃] | -Oglc ²⁻¹ glc | -OH | 根 | 15 |
| 21 | 人参皂苷 Rd (ginsenoside Rd) | -Oglc ²⁻¹ glc | -Oglc | 根 | 15 |
| 22 | 人参皂苷 Rb ₁ (ginsenoside Rb ₁) | -Oglc ²⁻¹ glc | -Oglc ⁶⁻¹ glc | 根 | 15 |
| 23 | 人参皂苷 Rb ₂ (ginsenoside Rb ₂) | -Oglc ²⁻¹ glc | -Oglc ⁶⁻¹ Ara (p) | 叶 | 18 |
| 24 | 人参皂苷 Rb ₃ (ginsenoside Rb ₃) | -Oglc ²⁻¹ glc | -Oglc ⁶⁻¹ xyl | 叶 | 18 |
| 25 | 人参皂苷 Rc (ginsenoside Rc) | -Oglc ²⁻¹ glc | -Oglc ⁶⁻¹ Ara (f) | 叶 | 18 |
| 26 | 人参皂苷 F ₂ (ginsenoside F ₂) | -Oglc | -Oglc | 叶 | 19 |
| 27 | 6"-乙酰基人参皂苷 Rd (6"-acetyl-ginsenosid Rd) | -Oglc ²⁻¹ glc ⁶⁻¹ Ac | -Oglc | 根 | 20 |
| 28 | 人参皂苷 Rs ₂ (ginsenoside Rs ₂) | -Oglc ²⁻¹ glc ⁶⁻¹ Ac | -Oglc ⁶⁻¹ Ara (f) | 叶 | 21 |
| 29 | 人参皂苷 R ₁ (quinquenoside R ₁) | -Oglc ²⁻¹ glc ⁶⁻¹ Ac | -Oglc ⁶⁻¹ glc | 叶 | 21 |
| 30 | 人参皂苷 Rs ₁ (ginsenoside Rs ₁) | -Oglc ²⁻¹ glc ⁶⁻¹ Ac | -Oglc ⁶⁻¹ Ara (f) | 叶 | 21 |
| 31 | 三七皂苷 Fe (notoginsenoside Fe) | -Oglc | -Oglc ⁶⁻¹ Ara (f) | 叶 | 21 |
| 32 | 人参皂苷 Rd ₂ (ginsenoside Rd ₂) | -Oglc | -Oglc ⁶⁻¹ Ara (p) | 叶 | 21 |
| 33 | 七叶胆皂苷 IX (gypenoside IX) | -Oglc | -Oglc ⁶⁻¹ xyl | 叶 | 21 |

p-吡喃型糖 f-呋喃型糖, 下同

p-pyranose f-furanose, same as below

表 3 珠子参中 20(S)-原人参三醇型皂苷类化合物

Table 3 20(S)-protopanaxatriol and their glycosides from *Panacis Majoris Rhizoma*

| 序号 | 化合物名称 | R ₁ | R ₂ | R ₃ | 来源 | 文献 |
|----|---|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|----|----|
| 34 | 人参皂苷 Rg ₁ (ginsenoside Rg ₁) | -OH | -Oglc | -Oglc | 根 | 15 |
| 35 | 三七皂苷 R ₂ (notoginsenoside R ₂) | -OH | -OH | -Oglc ²⁻¹ xyl | 根 | 22 |
| 36 | 20-O-葡萄糖基-人参皂苷 Rf (20-O-glucoside ginsenoside Rf) | -OH | -Oglc | -Oglc ²⁻¹ glc | 根 | 22 |
| 37 | 人参皂苷 Rf (ginsenoside Rf) | -OH | -OH | -Oglc ²⁻¹ glc | 根 | 22 |
| 38 | 人参皂苷 Rg ₂ (ginsenoside Rg ₂) | -OH | -OH | -Oglc ²⁻¹ rha | 根 | 23 |
| 39 | 人参皂苷 Re (ginsenoside Re) | -OH | -Oglc | -Oglc ²⁻¹ rha | 根 | 23 |
| 40 | 越南参皂苷 R ₄ (vina-ginsenoside R ₄) | -Oglc ²⁻¹ glc | -Oglc | -OH | 叶 | 24 |
| 41 | 三七皂苷 R ₁ (notoginsenoside R ₁) | -OH | -Oglc | -Oglc ²⁻¹ Xyl | 叶 | 24 |
| 42 | 人参皂苷 Rf ₁ (ginsenoside Rf ₁) | -OH | -Oglc | -OH | 叶 | 16 |
| 43 | 人参皂苷 F ₁ (ginsenoside F ₁) | -OH | -Oglc | -OH | 叶 | 25 |
| 44 | 人参皂苷 F ₃ (ginsenoside F ₃) | -OH | -Oglc ⁶⁻¹ Ara(p) | -OH | 叶 | 25 |
| 45 | 6-O-[β-D-glucopyranosyl (1→2)-β-D-glucopyranosyl (1→4)-β-D-glucopyranosyl]-20(S)-protopanaxatriol | -OH | -Oglc ⁴⁻¹ glc | -Oglc ²⁻¹ glc | 根 | 20 |

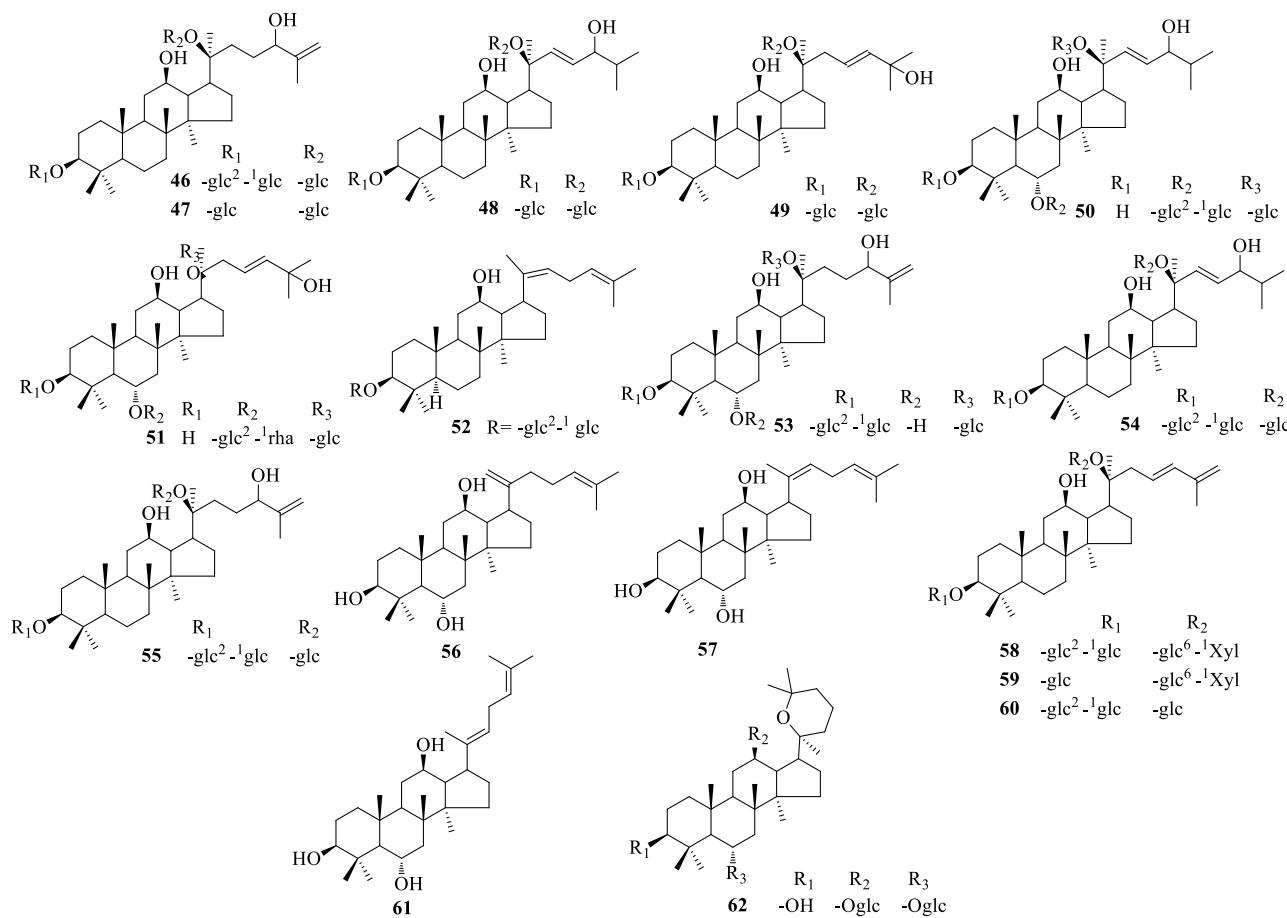


图 4 珠子参中的四环三萜皂苷类化合物结构

Fig. 4 Structures of tetracyclic triterpenoid saponins from *Panacis Majoris Rhizoma*

从珠子参叶的乙醇提取部分分离得到 vina-ginsenoside R₉ (55)、dammar-20,24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol (56)、dammar-20 (22) Z,24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol (61)

(57)、majoroside Z (58)、quinquenoside L₁₁ (59)、quinquenoside L₁ (60)、dammar-20 (22) E,24-diene-3 β ,6 α ,12 β -triol (61)。徐虹等^[27]从珠子参叶的水提取

物中分离得到 20,25-epoxy-3-hydroxy-dammaran-6-O- α -D-glucopyranosyl-12-O- β -D-glucopyranoside (62)。

1.2.3 3 β ,6 α ,12 β ,25-四羟基 20(S) 或 24(R) 环氧达玛烷型皂苷 在对珠子参根茎及叶的研究中还进一步发现, 有少数的达玛烷型三萜皂苷在 17 β 位侧链的 C-20 与 C-25 位环合形成四氢呋喃环, 这类皂苷被认为是原人参三醇皂苷的衍生物, 目前分离得到 7 个该类成分, 见图 5。时晓磊等^[20]从珠子参根茎

中得到了 24(R)-majonoside R₁ (63)。Morita 等^[22]从珠子参根茎中分离得到 24(S)-majonoside R₁ (64) 和 24(S)-majonoside R₂ (65)、3 β ,6 α ,12 β ,25-tetrahydroxy-(20S,24S)-epoxy-dammarane (66)、pseudo-ginsenoside-F₁₁ (67)、24(R)-ocotillol F₁₁ (68)。徐虹等^[27]从珠子参叶的水提取物中分离得到 (20S)-20,24-epoxy-3 β ,6 α ,12 β -trihydroxy-dammaran-25-O- β -D-glucopyranoside (69)。

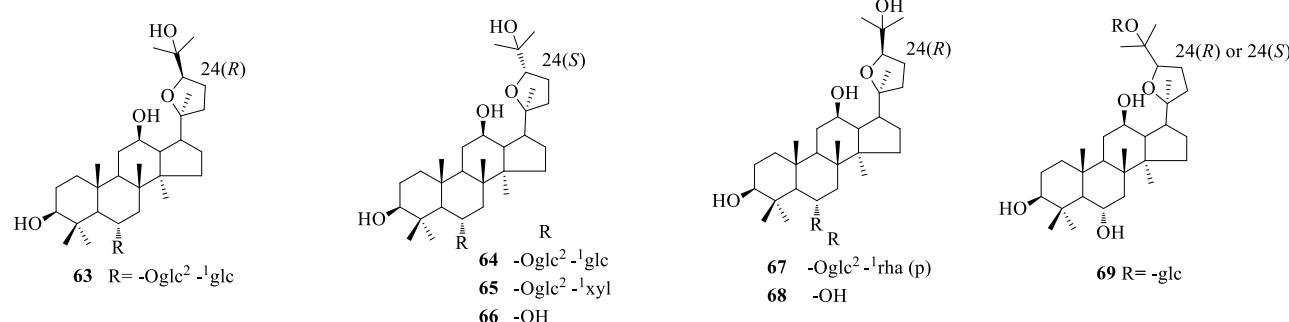


图 5 珠子参中 17 β 位侧链环合的达玛烷型皂苷结构

Fig. 5 Structures of dammarane saponins with cyclization at 17 β -side chain from *Panacis Majoris Rhizoma*

2 雉体及皂苷类

除三萜及其皂苷外, 珠子参中还分离得到少数甾体及其皂苷类化合物, 主要包括谷甾醇类、胆甾醇类和豆甾醇类, 目前文献报道共分离得到 11 个此类成分, 见图 6。包旭等^[28]从大叶珠子参的脂溶性部分分离得到 β -谷甾醇 (70)。彭树林等^[16]从川产珠子参中分离到 β -sitosteryl-3-O- β -D-glucoside (71)。刘朝霞等^[29]和赵东东等^[24]从珠子参挥发油部分鉴定出 9 个甾体皂苷, 分别为 β -sitosteryl acetate (72)、 γ -sitosterol (73)、cholesterol (74)、cholesteryl acetate (75)、cholesta-4,6-dien-3-ol (76)、cholesta-4,6-

dien-3-one (77)、stigmasterol (78)、stigmasta-3,5-dien-7-one (79)、6-hydroxystigmast-4-en-3-one (80)。

3 挥发油类

挥发油是珠子参植物的有效成分之一, 其化学成分为较为复杂, 主要有萜类、脂肪族类及芳香族类化合物, 目前, 从珠子参植物中分离得到的挥发油成分有 144 个^[9,29-33]。珠子参挥发油成分大多采用水蒸馏法进行提取, 利用气相色谱-质谱联用技术对其挥发油进行分离和结构确定。药理实验表明, 珠子参挥发油具有抗氧化、抗菌、消炎、清热解毒等生理活性^[34-35]。

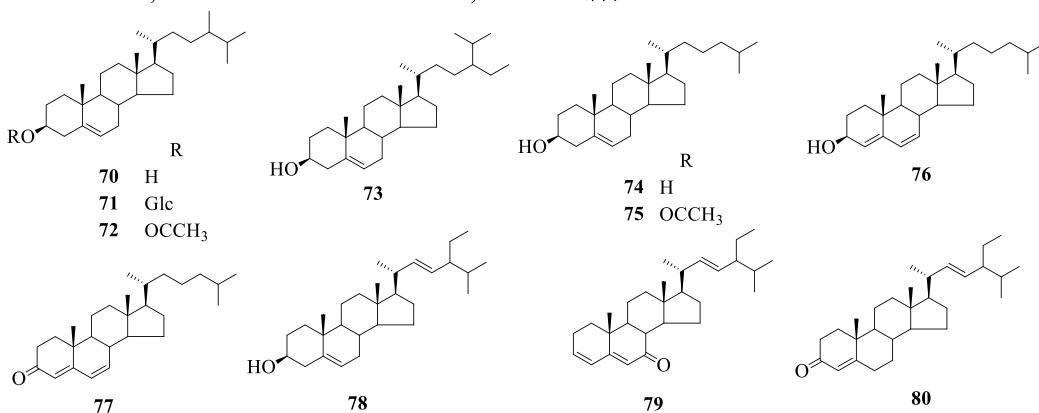


图 6 珠子参中甾体及其皂苷类化合物结构

Fig. 6 Structures of steroid and steroidal saponins from *Panacis Majoris Rhizoma*

3.1 芳香族类挥发油成分

从珠子参中发现芳香族类的挥发油 34 个^[9,29-30,32], 大多为苯取代类化合物, 这类化合物大多为不饱和双键化合物, 含不饱和双键的化合物大多表现出一系列的生理活性, 此类化合物中量较高的是 2,6-二特丁基苯酚 (20.99%)。

3.2 蒽类挥发油成分

倍半萜烯及倍半萜醇类化合物为珠子参中主要的挥发油成分, 从珠子参中共分离得到此类成分 51 个^[9,29-33], 占挥发油成分的 35.4%。刘朝霞等^[29]从珠子参根茎中发现了量较高的倍半萜醇类化合物斯巴醇 (spathulenol), 成分的挥发油占 9.22%, 其他量较高的倍半萜烯类化合物还有 α -紫罗兰酮、新植二烯、降姥鲛-2-酮、 β -芹子烯。仅人参根中还被鉴定出含少量的斯巴醇^[36], 同属其他植物中尚未发现, 因此斯巴醇

可作为珠子参参与人参属其他植物的主要鉴别成分。

3.3 脂肪族类挥发油成分

珠子参中脂肪族挥发油中的组分复杂多样, 文献报道^[9,29-33]共分离得到脂肪族类化合物 59 个。以烷烃、烯烃、醛、酮和羧酸及羧酸脂类化合物居多, 其中烷烃类有 17 个, 醇、醛各 5 个, 烯烃类 6 个, 酮类 3 个, 羧酸类 9 个, 酯类 7 个。其中棕榈酸和人参炔醇的量较高。Chan 等^[33]从珠子参中分离得到 7 个人参炔醇类化合物 (图 7), 分别为 panaxjapyne A (81)、(3R)-(-)-falcarinol (82)、panaxjapyne B (83)、(3S,10S)-panaxydiol (84)、panaxjapyne C (85)、(3S,9R,10R)-panaxytriol (86)、(3S,9R,10R)-gensenoyne C (87)。该类成分是五加科人参属植物中较为常见的成分, 药理研究表明, 该类成分具有较强的抗肿瘤^[37]、抗炎及抗血小板凝集等活性^[38]。

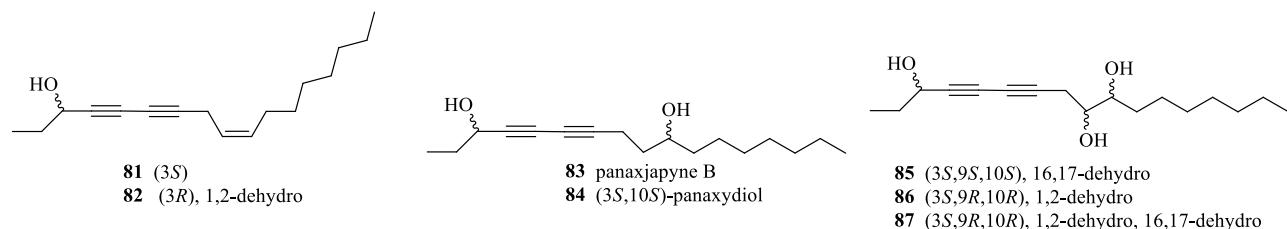


图 7 珠子参中的人参炔醇类化合物结构

Fig. 7 Structures of panaxynol compounds from *Panacis Majoris Rhizoma*

4 酚酸类化合物

赵东东等^[24]和王答祺等^[25]分离得到 2 个黄酮类化合物, 分别为人参黄酮苷 (panasenoside, 88) 和 5,7-二羟基-8-甲氧基黄酮 (5,7-dihydroxy-8-methoxylflavone, 89), 其他还分离得到苯甲酸 (benzoic acid)^[39] (90)、反式阿魏酸二十二烷基酯 (docosyl trans-ferulate, 91)^[15]、3,4,5-三甲氧基苯甲酸 (3,4,5-trimethoxybenzoic acid, 92)^[15]、2,6-

二甲氧基苯酚 (2,6-dimethoxyphenol, 93)^[15] (图 8)。

5 其他类

除以上化合物外, 杜良成等^[6]从珠子参根茎中分离得到 2 个蛋白质 ZP-1 和 ZP-2。杨芳等^[40]从珠子参地上部分茎、叶和花中测定出 17 种常见的氨基酸, 茎、叶和花中的氨基酸量分别为 3.73%、14.8%、8.72%, 17 种氨基酸分别为天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、胱氨酸、缬氨酸、

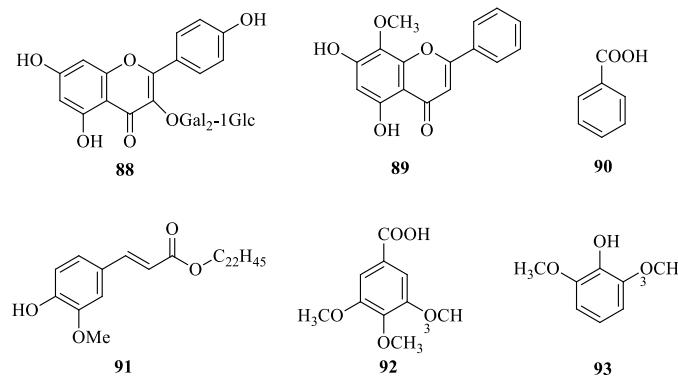


图 8 珠子参中的酚酸类化合物结构

Fig. 8 Structures of phenolic acid derivatives from *Panacis Majoris Rhizoma*

蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸、组氨酸、精氨酸、脯氨酸，另外还发现一种非蛋白氨基酸 γ -氨基丁酸，这些氨基酸可开发为纯天然绿色保健食品或功能性食品，具有较好的开发前景。

珠子参中还发现30种微量元素^[7-8,41-43]，分别为Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cu、Ca、Cd、Cr、Co、Ga、Fe、Hg、Li、Mn、Mg、Mo、Ni、Pb、Sb、Sn、Se、Sr、Ti、Tl、Zn、Na、V、K，其中，Ca、Mg、Fe量较高，现代研究表明，中药中的微量元素与疗效有密切的关系^[44]，珠子参中含有丰富的微量元素，有潜在的药用价值。

6 结语与展望

珠子参化学成分包括三萜及其皂苷类、挥发油类等，目前已报道的五环三萜及其皂苷类18个，四环三萜及其皂苷类51个，甾体及其皂苷类11个，挥发油类144个，酚酸类6个，氨基酸17种，微量元素30个。《中国药典》2015年版一部珠子参项下仅以竹节参皂苷IVa作为珠子参药材的指标成分，难以全面评价珠子参的质量和功效。另外，目前对于珠子参的药理活性研究多集中于三萜总皂苷，对具体哪一种单体化合物发挥作用鲜有涉及，因此有必要对其化学成分及其药理活性进行深入研究。

参考文献

- [1] Flora of China Editorial Committee of China Academy of Sciences. *Flora of China* [M]. Beijing and Sao Luis: Science Press and Missouri Botanical Garden Press, 2007.
- [2] 赵毅, 赵仁, 宋亮, 等. 珠子参药材品种概述及资源现状调查 [J]. 中国现代中药, 2011, 13(1): 11-17.
- [3] 云南省植物研究所. 人参属植物的三萜成分和分类系统、地理分布的关系 [J]. 植物分类学报, 1975, 13(2): 29-45.
- [4] 赵仁, 赵毅, 李东明, 等. 珠子参研究进展 [J]. 中国现代中药, 2008, 10(7): 3-6.
- [5] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [6] 李巧云, 赵恒, 岳松健, 等. 大叶珠子参总皂甙的镇痛镇静作用研究 [J]. 华西药学杂志, 1993, 8(2): 90-92.
- [7] 刘朝霞, 邹坤, 杨兴海, 等. 扣子七乙醇提取物抗炎与镇痛活性的实验研究 [J]. 时珍国医国药, 2004, 15(8): 465-466.
- [8] 李惠兰, 李存德. 珠子参总皂甙对白细胞介素-1白细胞介素-2的影响 [J]. 云南中医学院学报, 1994, 17(1): 27-29.
- [9] 陈涛, 陈龙飞, 金国琴, 等. 珠子参体外诱导人肝癌细胞凋亡效应及机制研究 [J]. 肿瘤, 2006, 26(2): 144-147.
- [10] 杜良成, 王世林, 李英, 等. 珠子参抗真菌糖蛋白的研究 [J]. 云南植物研究, 1992, 14(4): 430-436.
- [11] 池群, 郭建文. 珠子参的微量元素分析比较 [J]. 西北药学杂志, 1993, 8(2): 61-64.
- [12] 崔九成, 张旋, 杨新杰, 等. 不同产地珠子参中微量元素含量分析 [J]. 光谱实验室, 2011, 28(6): 2866-2870.
- [13] 田光辉. 大叶三七柄梗中挥发油成分分析及其生物活性的研究 [J]. 食品科技, 2011, 36(1): 188-191.
- [14] 许苗苗, 刘银环, 杨新杰, 等. 不同产地珠子参中多糖的含量测定 [J]. 现代中医药, 2014, 34(5): 73-75.
- [15] Chan H H, Hwang T L, Sun H D, et al. Bioactive constituents from the roots of *Panax japonicas* var. *major* and development of a LC-MS/MS method for distinguishing between natural and artifactual compounds [J]. *J Nat Prod*, 2011, 74(4): 796-802.
- [16] 彭树林, 肖蓉, 肖倬殷. 川产珠子参化学成分的研究 [J]. 华西药学杂志, 1986, 1(3): 178.
- [17] Zhao H, Shi L, Cao J Q, et al. A new triterpene saponin from *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) C. Y. Wu et K. M. Feng [J]. *Chin Chem Lett*, 2010, 21(10): 1216-1218.
- [18] 赵东东, 宋小妹, 汤海峰, 等. 珠子参叶的皂苷成分研究 [J]. 中南药学, 2013, 11(2): 85-88.
- [19] 冯宝树, 汪夕彬, 王答祺, 等. 秦岭产珠子参叶的达玛烷型皂甙研究 (I) [J]. 云南植物研究, 1987, 9(4): 477-484.
- [20] 时晓磊, 王加付, 姚华, 等. 珠子参化学成分分析 [J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(2): 381-385.
- [21] 何瑞, 刘琦, 刘银环, 等. 珠子参叶化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2014, 39(9): 1635-1638.
- [22] Morita T, Kasai R, Tanaka O, et al. Saponins of Zu-Tziseng, rhizomes of *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) C. Y. Wu et K. M. Feng, collected in Yunnan, China [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(12): 4341-4346.
- [23] 王答祺, 樊娟, 汪夕彬, 等. 秦岭产珠子参根茎的皂甙成分 [J]. *J Integr Plant Biol*, 1988, 30(4): 403-408.
- [24] 赵东东. 珠子参叶化学成分研究 [D]. 咸阳: 陕西医学院, 2013.
- [25] 王答祺, 樊娟, 冯宝树, 等. 羽叶三七叶中甙类成分的研究 [J]. 药学学报, 1989, 24(8): 593-599.
- [26] 王答祺, 冯宝树, 汪夕彬, 等. 秦岭珠子参叶的达玛烷型皂甙的进一步研究 [J]. 药学学报, 1989, 24(8): 633-636.
- [27] 徐虹. 珠子参叶化学成分及质量标准研究 [D]. 咸阳: 陕西中医学院, 2007.
- [28] 包旭, 詹常森, 黄静, 等. 大叶珠子参脂溶性化学

- 成分的研究 [J]. 华西药学杂志, 1991, 6(4): 220-222.
- [29] 刘朝霞, 潘家荣, 邹 坤, 等. 扣子七挥发油成分的研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(2): 301-302.
- [30] 施丽娜, 詹尔益, 张玉珠. 珠子参挥发油的化学成份 [J]. 昆明医学院学报, 1992, 13(1): 46-48.
- [31] 蓝正学, 赖普辉, 韩 森. 秦巴山区钮子七挥发油化学成份及药用价值的研究 [J]. 化学世界, 1995(12): 641-643.
- [32] 赖普辉, 田光辉, 高艳妮, 等. 钮子茎中石油醚提取物成分的 GC-MS 分析 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(23): 10026-10027.
- [33] Chan H H, Sun H D, Bhaskar Reddy M V, et al. Potent α -glucosidase inhibitors from the roots of *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(11/12): 1360-1364.
- [34] Jirovetz L, Buchbauer G, Stoyanova A S, et al. Composition quality control and antimicrobial activity of the essential oil of long-time Dill seeds from Bulgaria [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(13): 3854-3857.
- [35] 田光辉, 刘存芳. 野生糙苏籽挥发油化学成分的分析 [J]. 食品科学, 2009, 30(3): 39-42.
- [36] 阎吉昌, 张 宏, 卫永弟, 等. 人参挥发油的提取和分
析 [J]. 分析测试学报, 1994, 13(3): 46-50.
- [37] Shinji T, Denan J, Kazuyoshi K, et al. Effects of a lipoxygenase inhibitor, panaxynol, on vascular contraction induced by angiotensin II [J]. *Jpn J Pharmacol*, 1999, 80(1): 89-92.
- [38] Yohko F, Satoru S, Sawako K, et al. Inhibition of 15-hydroxyprostaglandin dehydrogenase activity in rabbit gastric antral mucosa by panaxynol isolated from oriental medicines [J]. *J Pharm Pharmacol*, 1998, 50(9): 1075-1078.
- [39] 刘 越, 宋小妹. 珠子参化学成分的研究 [D]. 咸阳: 陕西中医学院, 2010.
- [40] 杨 芳, 杨万林, 陈锦玉, 等. 珠子参地上部分氨基酸测定及营养评价 [J]. 氨基酸和生物资源, 2013, 35(2): 1-4.
- [41] 张 伟, 赖普辉. 秦巴山区钮子根茎、叶中微量元素的研究 [J]. 广东微量元素科学, 2008, 15(1): 39-45.
- [42] 朱小梅. 秦巴山区中草药钮子七中微量元素的测定 [J]. 光谱实验室, 2010, 27(5): 2026-2028.
- [43] 宋小妹, 李渊源, 宋 蕙. 珠子参不同药用部位微量元素分析 [J]. 西北药学杂志, 2011, 26(2): 79-80.
- [44] 魏彩霞, 杨 静. 浅析中药的作用与其所含微量元素的关系 [J]. 陕西中医, 2004, 25(6): 554-556.