野山参中 1 个新的聚炔类化合物

牛雪妮，罗　文，吕重宁，路金才*

沈阳药科大学中药学院，辽宁 沈阳　110016

摘　要：目的　研究野山参 *Panax ginseng* 根与根茎的化学成分。**方法**　利用 HPD-400 大孔吸附树脂和反相硅胶柱色谱以及半制备高效液相色谱等方法进行分离纯化，通过质谱、核磁共振波谱（^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 以及 HSQC、HMBC 实验）等手段鉴定化合物结构。**结果**　从野山参 70%乙醇提取物经 HPD-400 大孔吸附树脂 90%乙醇洗脱部位分离得到 5 个化合物，分别鉴定为 8*Z*-癸烷-4,6-二炔-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷（**1**）、三七皂苷 Rt（**2**）、20(*E*)-人参皂苷 F_4（**3**）、人参皂苷 Rg_6（**4**）、20(*E*)-人参皂苷 Rg_9（**5**）。**结论**　化合物 **1** 为新的聚炔类化合物，命名为人参炔氧苷 A；化合物 **2**～**5** 为首次从野山参中分离得到。

关键词：野山参；人参；人参炔氧苷 A；聚炔类化合物；人参皂苷；三七皂苷 Rt；20(*E*)-人参皂苷 F_4；人参皂苷 Rg_6

中图分类号：R284.1　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0253 - 2670(2021)01 - 0023 - 05

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2021.01.004

A new polyacetylene from wild ginseng

NIU Xue-ni, LUO Wen, LYU Chong-ning, LU Jin-cai

School of Traditional Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China

Abstract: Objective　To study the chemical constituents from the root and rhizome of wild ginseng (*Panax ginseng*). **Methods** HPD-400 macroporous resin column chromatography, reversed phase silica gel column chromatography, semi-preparative HPLC methods were used for separation and purification, and mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, HSQC and HMBC) were analyzed to identify compound structures. **Results**　Five compounds were isolated from the 90% ethanol fraction of the 70% ethanol extract eluated by HPD-400 macroporous absorption resin from the root and rhizome of wild ginseng, and elucidated as 8*Z*-decane-4,6-diyn-1-*O*-β-*D*- glucopyranosyl-(1-2)-β-*D*-glucopyranoside (**1**), notoginsenoside Rt (**2**), 20(*E*)-ginsenoside F_4 (**3**), ginsenoside Rg_6 (**4**) and 20(*E*)-ginsenoside Rg_9 (**5**). **Conclusion**　Compound **1** is a new polyacetylene, named as panaxyneoside A. Compounds **2**—**5** are isolated from wild ginseng for the first time.

Key words: wild ginseng; *Panax ginseng* C. A. Meyer; panaxyneoside A; polyacetylenes; ginsenosides; notoginsenoside Rt; 20(*E*)-ginsenoside F_4; ginsenoside Rg_6

人参系五加科（Araliaceae）人参属植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的干燥根及根茎[1]。根据其生长环境与生长模式，人参可分为野生人参、林下山参和园参。自然传播、生长于深山密林的原生态人参为“野生人参”。播种在深山密林中自然生长的为“林下山参”，多于播种后 10 年以上采收。按《野山参鉴定及分等质量》GBT18765-2015 规定，生长年限达 15 年以上的林下山参称为“野山参”。栽培者为“园参”，多于播种后 3～6 年采收[2-4]。目前市场上流通的人参多为林下山参与园参，然而人参相关研究大多集中在园参及其加工品，对林下山参（含野山参）的研究相对较少[5-6]。研究表明人参的化学成分主要为三萜及其苷类[7]、聚炔类[8-10]、倍半萜类[11]以及氨基酸、生物碱、寡糖等其他类型化合物。其中，三萜及其苷类主要是以达玛烷型、齐墩果烷型为母核的三萜及其苷类化合物，目前分离得到的人参皂苷绝大多数为达玛烷型和齐墩果烷型，是人参的主要活性成分[12-13]。另外，从人参中

收稿日期：2020-08-27

基金项目：国家重点研发计划项目（2017YFC1702302）

作者简介：牛雪妮，博士研究生在读，研究方向为生药学。E-mail: niuxueni@outlook.com

***通信作者：**路金才，博士研究生导师，教授，主要研究方向为药用植物资源开发及创新药物研究。E-mail: jincailu@126.com

分离得到的以人参炔醇、人参环氧炔醇为代表的聚炔类化合物具有营养及保护神经细胞、抗肿瘤和预防心脑血管系统疾病等药理作用[14]。因此，林下山参作为目前商品人参的重要来源，对其进行深入研究十分必要，本研究选取野山参对其化学成分进行系统研究。

本研究利用 HPD-400 大孔吸附树脂柱色谱、硅胶开放柱色谱、半制备高效液相色谱对野山参的根及根茎进行了系统的分离纯化研究，得到 5 个单体化合物，并通过质谱、核磁共振波谱等手段分别鉴定为 8*Z*-癸烷-4,6-二炔-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [8*Z*-decane-4,6-diyn-1-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranoside，**1**]、三七皂苷 Rt（notoginsenoside Rt，**2**）、20(*E*)-人参皂苷 F_4 [20(*E*)-ginsenoside F_4，**3**]、人参皂苷 Rg_6（ginsenoside Rg_6，**4**）、20(*E*)-人参皂苷 Rg_9 [20(*E*)-ginsenoside Rg_9，**5**]。化合物 **1** 为新的聚炔类化合物，命名为人参炔氧苷 A；化合物 **2**～**5** 为首次从野山参中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker ARX-600 核磁共振波谱仪（Bruker Co.，Billerica，MA，USA）；Shimadzu ftir-8400s 红外光谱仪（Shimadzu Corporation，Tokyo，Japan）；Micro TOF 质谱（Bruker Co.，Karlsruhe，Germany）；L5S 紫外可见分光光度计（上海棱光科技技术有限公司）；LC-10A 制备 HPLC（Shimadzu，Kyoto，Japan）配置 SPD-10A 检测器（Shimadzu，Kyoto，Japan）；半制备高效液相色谱柱为 YMC Pack ODS-A 色谱柱（250 mm×10 mm，5 μm；YMC Co.，Ltd.，Kyoto，Japan）。

薄层色谱用硅胶 G 和柱色谱用硅胶（100～200、200～300 目）购自青岛海洋化工有限公司分厂；柱色谱用 ODS（20 μm）购自 YMC 上海代表处；分析级甲醇、乙醇、二氯甲烷购买自天津市永大化学试剂有限公司；色谱级甲醇和乙腈购自天津市富宇精细化工有限公司；纯净水购自杭州娃哈哈集团有限公司；氘代试剂均购买自西格玛奥德里奇（上海）贸易有限公司。

野山参采自辽宁省桓仁满族自治县，经沈阳药科大学中药学院路金才教授鉴定为五加科人参属植物野山参 *P. ginseng* C. A. Meyer 的根及根茎。标本（MCG-20190830）存放于沈阳药科大学中药学院标本室。

2 提取与分离

取野山参干燥药材约 5 kg，切成约 0.5 mm 的薄片，水煎煮提取 3 次，水用量分别为 75、60、50 L，提取时间分别为 3、3、2 h。提取完毕后，滤过，合并滤液，减压浓缩至 15 L，浓缩液以 HPD-400 大孔吸附树脂柱色谱初步纯化，再依次以水及 60%、90%乙醇溶液洗脱，90%乙醇洗脱液减压浓缩得浸膏约 217.8 g，用于本实验的分离。

将上述干燥后的粗提物经硅胶柱色谱，以二氯甲烷-甲醇-水系统（15∶1∶0→9∶1∶0.1→5∶1∶0.1→4∶1∶0.1→6∶2∶0.2→6∶4∶0.4→0∶1∶0）梯度洗脱得到 15 个组分（Fr. 1～15）。Fr.6 经 ODS 开放柱色谱梯度洗脱（18%→30%→40%→50%→76%→90%→100%甲醇梯度洗脱）得到 6 个亚组分（Fr. 6-1～6-6），Fr. 6-2 经半制备 HPLC（45%甲醇水溶液洗脱）得到化合物 **1**（20 mg，t_R＝77 min）；Fr. 6-3 经半制备 HPLC（28%乙腈洗脱）得到化合物 **2**（6 mg，t_R＝27 min）；Fr. 6-4 经半制备 HPLC（70%甲醇洗脱）得到化合物 **3**（18 mg，t_R＝95 min）、**4**（9 mg，t_R＝106 min）、**5**（7 mg，t_R＝116 min）。

3 结构鉴定

化合物 **1**：白色粉末；UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 239, 252, 266, 282，提示其为聚炔类化合物[15-16]；HR-ESI-MS 给出准分子离子峰为 *m*/*z* 490.228 8 $[M+NH_4]^+$（计算值 490.228 3），结合 ^{13}C-NMR，推断其分子式为 $C_{22}H_{32}O_{11}$。^{1}H-NMR 谱（表 1）在高场区显示 1 个甲基质子信号 δ_H 1.84 (3H, dd, *J* = 6.9, 1.7 Hz, H-10)；低场区可见 1 对顺式双键质子信号 δ_H 6.22 (1H, dq, *J* = 10.8, 6.9 Hz, H-9), δ_H 5.62 (1H, m, H-8)，根据其偶合常数，推断甲基连在顺式双键一侧；中场区可见 2 个糖端基质子信号 δ_H 4.27 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1′), δ_H 4.36 (1H, d, *J* = 7.7 Hz, H-1″)。化合物 **1** 经酸水解、HPLC 分析，结合端基质子偶合常数确定其糖链部分为 2 个 β-*D*-吡喃葡萄糖苷。^{13}C-NMR 谱显示 22 个碳信号，结合 HSQC 谱可知，δ_C 85.9 (C-4)、78.6 (C-6), 72.1 (C-7), 64.8 (C-5) 为炔键上的季碳信号，表明化合物 **1** 中存在 2 个炔键[17-19]；δ_C 108.8 (C-8), 143.1 (C-9) 为双键上的 2 个碳信号；δ_C 101.3 (C-1′), 104.4 (C-1″) 为糖端基碳信号。HMBC 谱（图 1）显示，δ_H 1.84 与 δ_C 78.6, 72.1 相关；δ_H 5.62 与 δ_C 64.8, 78.6 相关；δ_H 4.27 与 δ_C 67.2 (C-1) 相关；δ_H 4.36 与 δ_C 82.5 (C-2′) 相关；提示双键与炔键相连，

表 1　化合物 1 的 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱数据 (600/150 MHz, DMSO-d_6)

Table 1　^{1}H- and ^{13}C-NMR spectroscopy data of compound 1 (600/150 MHz, DMSO-d_6)

碳位	δ_C	δ_H	碳位	δ_C	δ_H
1	67.2 t	3.81 (dt, *J* = 9.7, 5.9 Hz), 3.50 (m)	2′	82.5 d	3.20 (dd, *J* = 9.1, 7.7 Hz)
2	28.2 t	1.73 (m)	3′	76.0 d	3.36 (m)
3	15.6 t	2.50 (t, *J* = 7.0 Hz)	4′	69.8 d	3.10 (m)
4	85.9 s		5′	76.7 d	3.10 (m)
5	64.8 s		6′	60.9 t	3.43 (m), 3.65 (m)
6	78.6 s		Glu		
7	72.1 s		1″	104.4 d	4.36 (d, *J* = 7.7 Hz)
8	108.8 d	5.62 (m)	2″	75.0 d	2.98 (m)
9	143.1 d	6.22 (dq, *J* = 10.8, 6.9 Hz)	3″	76.1 d	3.15 (m)
10	16.3 q	1.84 (dd, *J* = 6.9, 1.7 Hz)	4″	69.8 d	3.10 (m)
Glu			5″	77.1 d	3.07 (m)
1′	101.3 d	4.27 (d, *J* = 7.7 Hz)	6″	60.8 t	3.48 (m), 3.65 (m)

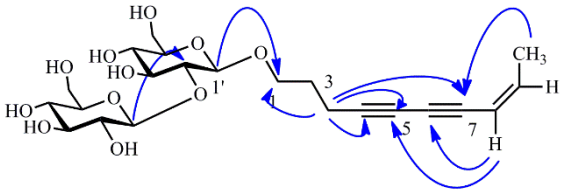

图 1　化合物 1 主要的 HMBC 相关图

Fig. 1　Key HMBC correlations of compound 1

糖链连在 1 位，末端 β-*D*-吡喃葡萄糖基连在上一个葡萄糖基的 2 位。最终，化合物 **1** 的结构确定为 8*Z*-癸烷-4,6-二炔-1-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖苷，为未见文献报道的新化合物，命名为人参炔氧苷 A（panaxyneoside A）。化合物 **1** 的 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱信号归属见表 1。

化合物 **2**：白色粉末；TLC 检测，喷雾 10%硫酸乙醇试液显紫红色。^{1}H-NMR (600 MHz, Py-d_5) 谱显示有 9 个角甲基的质子信号 δ_H 0.96 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.58 (3H, s), 1.60 (3H, s), 1.60 (3H, s), 1.65 (3H, s), 2.07 (3H, s), 2.09 (3H, s)；2 个糖基端基质子信号 δ_H 5.05 (1H, d, *J* = 7.7 Hz), 5.22 (1H, d, *J* = 7.7 Hz) 及 C-3 上的质子信号 δ_H 3.51 (1H, dt, *J* = 11.2, 5.1 Hz)；^{13}C-NMR (150 MHz, Py-d_5) 谱显示出 44 个碳信号，其中 δ_C 61.8 (C-5)为达玛烷母核取代羟基 C-6 的特征信号；δ_C 98.6 和 δ_C 106.3 为两个糖基端基碳信号；δ_C 126.3 和 131.3 为达玛烷母核侧链上的 2 个烯碳（C-24、C-25）信号；δ_C 171.3 为羰基碳信号。化合物 **2** 的 ^{1}H-NMR 谱及 ^{13}C-NMR 谱信号与文献报道一致[20]，故确定化合物 **2** 为三七皂苷 Rt，碳信号归属见表 2。

化合物 **3**：白色粉末，TLC 检测，喷雾 10%硫酸乙醇试液显紫红色。^{1}H-NMR (600 MHz, Py-d_5) 谱显示有 9 个甲基质子信号 δ_H: 0.98 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.27 (3H, s), 1.38 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.64 (3H, s), 1.80 (3H, s), 1.81 (3H, s), 2.14 (3H, s)；2 个糖基端基质子信号 δ_H 4.82 (1H, d, *J* = 3.7 Hz), 5.29 (1H, d, *J* = 6.9 Hz)；2 个烯烃质子信号 δ_H 5.48 (1H, t, *J* = 7.1 Hz), 5.23 (1H, t, *J* = 7.3 Hz) 及 C-3 上的质子信号 δ_H 3.50 (1H, dd, *J* = 11.0, 5.1 Hz)。^{13}C-NMR (150 MHz, Py-d_5) 谱显示出 40 个碳信号，其中 δ_C 61.2 (C-5) 为达玛烷母核 C-6 有羟基取代时的特征信号；δ_C 102.2 与 δ_C 102.3 为 2 个糖基端基碳信号；δ_C 131.6 和 140.5 为达玛烷母核侧链上的 2 个烯碳信号。将化合物 **3** 的 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱信号与文献报道对比[21]，发现除化合物 **3** 的 2 个烯碳信号被吡啶溶剂峰所掩盖外，其余数据基本一致，故鉴定化合物 **3** 为 20(*E*)-人参皂苷 F_4，碳信号归属见表 2。

化合物 **4**：白色粉末；TLC 检测，喷雾 10%硫酸乙醇试液显紫红色。^{1}H-NMR (600 MHz, Py-d_5) 谱显示有 8 个甲基的质子信号 δ_H: 0.99 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.27 (3H, s), 1.38 (3H, s), 1.61 (3H, s), 1.69 (3H, s), 1.81 (3H, s), 2.15 (3H, s)；2 个糖基端基质子信号 δ_H 4.82 (1H, d, *J* = 3.7 Hz), 5.29 (1H, d, *J* = 7.1 Hz)；3 个烯烃质子峰 δ_H 4.91 (1H, s), 5.13 (1H, s), 5.32 (1H, tt, *J* = 6.8, 1.4 Hz) 及 C-3 上的质子信号 δ_H 3.50 (1H, m)。^{13}C-NMR 谱 (150 MHz, Py-d_5) 显示

表 2　化合物 2～5 的 ^{13}C-NMR 谱 (150 MHz, Py-d_5) 数据

Table 2　^{13}C-NMR data of compounds 2—5 (150 MHz, Py-d_5)

碳位	2	3	4	5	碳位	2	3	4	5
1	39.8	39.8	39.8	39.9	24	126.3	a	125.7	a
2	28.3	28.1	28.1	29.2	25	131.3	131.6	131.6	131.6
3	79.0	78.8	78.8	78.4	26	26.1	26.1	26.1	26.0
4	40.7	40.4	40.4	40.6	27	18.1	18.0	18.0	18.1
5	61.8	61.2	61.2	61.7	28	31.9	32.5	32.5	32.1
6	80.2	74.7	74.7	79.8	29	16.9	17.3	17.2	18.1
7	45.8	46.5	46.6	45.5	30	17.8	17.5	17.5	17.1
8	41.6	41.8	41.7	41.7		6-Glc	6-Glc	6-Glc	6-Glc
9	50.4	50.5	50.6	50.9	1′	106.3	102.2	102.2	103.9
10	40.1	40.1	40.0	40.1	2′	75.8	79.8	79.8	80.3
11	31.4	32.6	33.1	32.7	3′	79.6	78.7	78.7	79.2
12	70.5	72.9	72.8	72.9	4′	71.8	72.8	72.8	71.7
13	49.7	50.7	52.5	51.0	5′	75.5	78.9	78.9	80.5
14	51.8	51.2	51.5	51.2	6′	65.6	63.5	63.5	63.3
15	31.2	33.0	32.9	32.9		20-Glc	2′-Rha	2′-Rha	2′-Xyl
16	26.9	27.8	31.1	28.2	1″	98.6	102.3	102.3	105.3
17	51.8	51.0	48.6	50.8	2″	75.5	73.0	73.0	76.2
18	17.9	18.1	18.1	17.7	3″	79.8	72.7	72.7	79.2
19	17.9	18.1	18.1	17.2	4″	72.1	74.5	74.6	72.1
20	83.6	140.5	155.8	140.5	5″	78.7	69.8	69.8	67.7
21	22.7	13.5	108.4	13.5	6″	63.3	19.1	19.1	
22	36.5	a	34.0	a	-C=O	171.3			
23	23.5	29.2	27.4	27.8	-CH_3	21.3			

a-表示信号峰被溶剂峰掩盖

a-covered by solvent signal

出 42 个碳信号，其中 δ_C 61.2 (C-5) 为达玛烷母核 C-6 有羟基取代时的特征信号；δ_C 108.4, 125.7, 131.6, 155.8 为达玛烷母核侧链上的 4 个烯碳（C-21、C-24、C-25、C-20）信号；δ_C 102.2, 102.3 为 2 个端基碳信号。以上波谱信号与文献报道基本一致[22]，故鉴定化合物 **4** 为人参皂苷 Rg_6，碳信号归属见表 2。

化合物 **5**：白色粉末；TLC 检测，喷雾 10%硫酸乙醇试液显紫红色。^{1}H-NMR (600 MHz, Py-d_5) 谱显示有 8 个角甲基的质子信号 δ_H: 0.83 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.23 (3H, s), 1.49 (3H, s), 1.59 (3H, s), 1.63 (3H, s), 1.83 (3H, s), 2.10 (3H, s)；2 个糖基端基质子信号 δ_H 4.97 (1H, d, J = 7.4 Hz) 和 5.80 (1H, d, J = 6.5 Hz)；^{13}C-NMR (150 MHz, Py-d_5) 谱显示出 39 个碳信号，其中 δ_C 61.7 (C-5) 为达玛烷母核 C-6 有羟基取代时的特征信号；δ_C 103.9、105.3 为 2 个糖端基碳信号；δ_C 131.6 和 140.5 为达玛烷母核侧链上的 2 个烯碳信号。将化合物 **5** 的 ^{1}H- 和 ^{13}C-NMR 谱信号与文献报道[23]对比，发现化合物 **5** 的 ^{13}C-NMR 谱中，除有 2 个烯碳信号峰被溶剂峰所掩盖外，其余数据基本一致，故确定化合物 **5** 为 20(*E*)-人参皂苷 Rg_9，碳信号归属见表 2。

4　讨论

本实验利用各种色谱分离及天然产物结构鉴定方法，对野山参 70%乙醇提取物经 HPD-400 大孔吸附树脂 90%乙醇洗脱部位进行了研究，得到 1 个新的聚炔类化合物和 5 个已知的人参皂苷类化合物。该结果对野山参化学成分的深入挖掘及其专属性成分的发现具有重要指导意义。

利益冲突　所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 8.

[2] 野山参鉴定及分等质量: GB/T 18765—2015 [S]. 2015: 1.

[3] Xu X F, Cheng X L, Lin Q H, *et al*. Identification of mountain-cultivated ginseng and cultivated ginseng using UPLC/oa-TOF MSE with a multivariate statistical sample-profiling strategy [J]. *J Ginseng Res*, 2016, 40(4): 344-350.

[4] 陈跃. 清代东北地区生态环境变迁研究 [D]. 济南: 山东大学, 2012 .

[5] 常相伟, 李德坤, 王彤, 等. 基于 UHPLC-QTOF/MS 的植物代谢组学技术鉴别林下山参的不同部位 [J]. 药学学报, 2016, 51(10): 1609-1615.

[6] 朱海林. 基于 NMR 和 UPLC-QTOF-MS/MS 技术的林下山参化学成分研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2017.

[7] Yang W Z, Hu Y, Wu W Y, *et al*. Saponins in the genus *Panax* L. (Araliaceae): A systematic review of their chemical diversity [J]. *Phytochemistry*, 2014, 106: 7-24.

[8] Murata K, Iida D, Ueno Y, *et al*. Novel polyacetylene derivatives and their inhibitory activities on acetylcholinesterase obtained from *Panax ginseng* roots [J]. *J Nat Med*, 2017, 71(1): 114-122.

[9] Poplawski J, Wrobel J T, Glinka T. Panaxydol, a new polyacetylenic epoxide from *Panax ginseng* roots [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(7): 1539-1541.

[10] Lee S W, Kim K, Rho M, *et al*. New polyacetylenes, DGAT inhibitors from the roots of *Panax ginseng* [J]. *Planta Med*, 2004, 70(3): 197-200.

[11] Richter R, Basar S, Koch A, *et al*. Three sesquiterpene hydrocarbons from the roots of *Panax ginseng* C.A. Meyer (Araliaceae) [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(23): 2708-2713.

[12] Li X, Chu S F, Lin M Y, *et al*. Anticancer property of ginsenoside Rh_2 from ginseng [J]. *Eur J Med Chem*, 2020, 203:112627.

[13] Shi Z Y, Zeng J Z, Wong A S T. Chemical structures and pharmacological profiles of ginseng saponins [J]. *Molecules*, 2019, 24(13): 2443.

[14] 赵岩, 王红, 蔡恩博, 等. 人参挥发油化学成分及其主要活性成分聚乙炔醇类药理作用研究进展 [J]. 中国药房, 2017, 28(13): 1856-1859.

[15] 李春彦, 孙振刚, 晏烽根, 等. 中药白术与苍术中聚炔类成分分析与质谱裂解规律研究 [J]. 中国新药杂志, 2017, 26(9): 1071-1078.

[16] Yeo C R, Yong J J, Popovich D G. Isolation and characterization of bioactive polyacetylenes *Panax ginseng* Meyer roots [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2017, 139: 148-155.

[17] Hirakura K, Morita M, Nakajima K, *et al*. Three acetylenic compounds from roots of *Panax ginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(3): 899-903.

[18] Zhang H J, Lu Z Z, Tan G T, *et al*. Polyacetyleneginsenoside-Ro, a novel triterpene saponin from *Panax ginseng* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(6): 973-977.

[19] Rho M C, Lee H S, Lee S W, *et al*. Polyacetylenic compounds, ACAT inhibitors from the roots of *Panax ginseng* [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(4): 919-922.

[20] 李霄, 石任兵, 刘斌, 等. 清脑宣窍方有效部位的两个新化合物研究 [J]. 中草药, 2007, 38(9): 1287-1289.

[21] Ryu J H, Park J H, Kim T H, *et al*. A genuine dammarane glycoside, (20*E*)-ginsenoside F4 from Korean red ginseng [J]. *Arch Pharm Res*, 1996, 19(4): 335-336.

[22] Ryu J H, Park J H, Eun J H, *et al*. A dammarane glycoside from Korean red ginseng [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(5): 931-933.

[23] Chen G T, Yang M, Lu Z Q, *et al*. Microbial transformation of 20(*S*)-protopanaxatriol-type saponins by *Absidia coerulea* [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(7): 1203-1206.

[责任编辑 王文倩]