

• 化学成分 •

西洋参中 2 个新型丙二酰人参皂苷的分离鉴定

崔颖, 武建发, 屈春园, 李嘉星, 李泽文, 刘志*

吉林农业大学中药材学院, 吉林 长春 130118

摘要: 目的 对西洋参 *Panax quinquefolius* 鲜根中丙二酰人参皂苷化学成分进行研究。方法 采用 80%乙醇水超声提取, 依次用石油醚和正丁醇萃取, 用 D101 大孔吸附树脂、硅胶干柱、ODS 硅胶柱和半制备型高效液相色谱对提取物进行分离纯化; 利用高分辨质谱和核磁共振波谱等谱学技术对化合物结构进行解析与鉴定。结果 从西洋参鲜根 80%乙醇提取物的 D101 大孔树脂 60%乙醇水洗脱部位中分离鉴定出 2 个丙二酰人参皂苷, 分别鉴定为 3-*O*-[6-*O*-丙二酰基- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖基]-20-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖基]-达玛-23-烯-3 β ,12 β ,20(*S*),25-四醇 (1) 和 3-*O*-[6-*O*-丙二酰基- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖基]-20-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖基]-达玛-22-烯-3 β ,12 β ,20(*S*),25-四醇 (2)。结论 化合物 1 和 2 为新化合物, 分别命名为丙二酰三七皂苷 A (malonyl notoginsenoside A) 和丙二酰高丽人参皂苷 R₂ (koryoginsenoside R₂)。

关键词: 西洋参; 丙二酰三七皂苷 A; 丙二酰高丽人参皂苷 R₂; 丙二酰人参皂苷; 丙二酰基团

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2023)21-6940-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.21.002

Isolation and identification of two new malonyl ginsenosides from *Panax quinquefolius*

CUI Ying, WU Jian-fa, QU Chun-yuan, LI Jia-xing, LI Ze-wen, LIU Zhi

College of Chinese Medicine Materials, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

Abstract: Objective To investigate the chemical compositions of malonyl ginsenosides from the fresh roots of *Panax quinquefolius*. **Methods** The *P. quinquefolius* extracts were extracted by ultrasonic extraction with 80% ethanol, followed by petroleum ether and *n*-butanol, and separated and purified using D101 macroporous sorbent resin, silica gel dry column, ODS silica gel column and semi-preparative high performance liquid chromatography. The structures of the compounds were resolved and identified using spectroscopic techniques such as high-resolution mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Results** Two malonyl ginsenosides were isolated and identified from the 60% ethanol water elution site of D101 macroporous resin of 80% ethanol extracts of the fresh root of *P. quinquefolium*. The structures of the new compounds were identified as 3-*O*-[6-*O*-malonyl- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl]-20-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-dammar-23-ene-3 β ,12 β ,20(*S*),25-tetraol (1), and 3-*O*-[6-*O*-malonyl- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl]-20-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-dammar-22-ene-3 β ,12 β ,20(*S*),25-tetraol (2), respectively. **Conclusion** Compound 1 and 2 are new compounds named as malonyl notoginsenoside A and malonyl koryoginsenoside R₂.

Key words: *Panax quinquefolius* L.; malonyl notoginsenoside A; malonyl koryoginsenoside R₂; malonyl ginsenoside; malonyl group

西洋参 *Panax quinquefolius* L. 为五加科多年生草本植物, 在中国、美国、加拿大和法国均有种植^[1-3]。现代药理学研究表明, 西洋参具有抗糖尿病、抗氧化、抗炎和抗肿瘤的活性^[4-7]。作为世界性的畅销药

材之一, 西洋参已广泛应用于临床用药和保健食品, 在《中国药典》、*United States Pharmacopoeia* 和 *European Pharmacopoeia* 等药典中均有收录。植物化学研究表明, 中性人参皂苷 (如人参皂苷 Rb₁、

收稿日期: 2023-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31770378); 吉林省自然科学基金资助项目 (20180101183JC); 吉林省科技发展计划项目 (20200301037RQ)

作者简介: 崔颖, 硕士生, 研究方向为中药化学。E-mail: cuiying626@163.com

*通信作者: 刘志, 副教授, 硕士生导师, 主要从事中药药效物质基础与作用机制。E-mail: lzhiu@126.com

Rb₂、Rc、Rd、Rg₃、Rh₂ 和 CK) 和丙二酰人参皂苷 (malonyl ginsenoside, MG, 如 MG-Rb₁、MG-Rb₂、MG-Rc、MG-Rd、MG-Rg₁ 和 MG-Re) 是西洋参中的主要生物活性成分^[8]。MG 是西洋参中的天然原生苷, 约占人参皂苷含量的 50%, 具有抗糖尿病、调血脂和保护神经系统等作用^[9-10]。然而, 与中性人参皂苷不同, MG 因具有热不稳定性而难以分离、鉴定和检测, 导致西洋参中 MG 测定的不准确, 严重影响了西洋参的质量评价及其药理作用研究。因此, 为了充分利用西洋参的药用资源并扩大其应用范围, 本课题组对西洋参根中的化学成分进行了深入研究, 并从其鲜根的 80%乙醇提取物的 D101 大孔树脂 60%乙醇水洗脱部位中分离鉴定了 2 个新化合物, 分别为 3-*O*-[6-*O*-丙二酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]-20-*O*-[β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]-达玛-23-烯-3β, 12β, 20(*S*), 25- 四醇 {3-*O*-[6-*O*-malonyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranosyl]-20-*O*-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranosyl]-dammar-23-ene-3β, 12β, 20(*S*), 25-tetraol, **1**} 和 3-*O*-[6-*O*-丙二酰基-β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]-20-*O*-[β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖基]-达玛-22-烯-3β, 12β, 20(*S*), 25- 四醇 {3-*O*-[6-*O*-malonyl-β-*D*-glucopyranosyl-(1→2)-β-*D*-glucopyranosyl]-20-*O*-[β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)-β-*D*-glucopyranosyl]-dammar-22-ene-3β, 12β, 20(*S*), 25-tetraol, **2**}。化合物 **1** 和 **2** 为新化合物, 分别命名为丙二酰三七皂苷 A (malonyl notoginsenoside A) 和丙二酰高丽人参皂苷 R₂ (koryoginsenoside R₂)。

1 仪器与材料

Bruker AV III 600 型核磁共振波谱仪 (德国 Bruker 公司), LCMS-IT-TOF 型质谱仪 (析迈科学仪器有限公司), COSMOSIL 5C18-MS-II 型色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm, 日本 Nacalai Tesque 公司), KQ-250DB 型数控超声波清洗器 (昆山超声波仪器公司), LC-20AT 型高效液相色谱仪 (日本岛津公司), ELSD-UM5800 Plus 型蒸发光检测器 (上海通微分析技术有限公司), Telstar*LyoQuest 型冷冻干燥机 (北京昊诺斯科技有限公司), METTLER TOLEDO 型电子分析天平 (梅特勒-托利多国际贸易有限公司), D101 大孔树脂 (青岛海洋化工厂), ODS 反相硅胶色谱柱 (日本 YMC 公司), 薄层硅胶板 (青岛海洋化工厂), 200~300 目柱色谱硅胶 (青

岛海洋化工厂); 色谱纯乙腈 (美国 Fisher 公司), 分析纯甲醇、无水乙醇、三氯甲烷、正丁醇、醋酸、醋酸乙酯 (北京化工厂)。

西洋参于 2021 年采购自吉林省抚松县, 经吉林农业大学中药材学院郑毅男教授鉴定为 4 年生西洋参 *P. quinquefolius* L. 的新鲜根部。

2 方法

2.1 提取与分离

取 5 kg 西洋参鲜根切碎, 用 10 倍量的 80%乙醇水超声提取 5 次, 每次 1 h; 将滤液合并浓缩至干, 加入适量水溶解后用等体积的石油醚反复萃取 4~5 次, 再用水饱和的正丁醇反复萃取 4~5 次后得到正丁醇层和水层部分。水层部分浓缩后, 用 D101 大孔树脂柱进行柱色谱, 依次以水、30%乙醇水和 60%乙醇水为流动相梯度洗脱, 收集洗脱液浓缩得到水相、30%乙醇水相和 60%乙醇水相。

将 60%乙醇水相减压回收至无醇味后冷冻干燥, 称取 10 g 冻干粉末, 甲醇溶解, 采用 ODS 反相硅胶柱, 以甲醇-水 (20%~80%) 梯度洗脱, 得到 3 个流分 Fr. 1~3。取流分 Fr. 1 (0.68 g) 采用硅胶干柱色谱, 以三氯甲烷-甲醇-水 (6:4:1) 为流动相等度洗脱, 得到 4 个组分 Fr. 1-1~1-4。组分 Fr. 1-1 采用半制备高效液相制备纯化 (203 nm, 35%乙腈, COSMOSIL 5C18-MS-II, 2.5 mL/min), 得到化合物 **1** (15 mg, *t_R*=12.4 min, 2 mL/min) 和 **2** (17 mg, *t_R*=13.6 min, 2 mL/min)。

2.2 化合物的酸水解反应

称取待测化合物 2 mg, 加浓度为 2 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液 2 mL, 90 °C 回流反应 2 h, 然后用 NaOH 溶液中和至 pH 7, 用等体积的醋酸乙酯萃取 3 次。收集水层浓缩至干, 采用 HPLC-ELSD 测定糖的种类。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色无定形粉末, 熔点 197~200 °C, 极易溶于甲醇, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, 与 10% 的浓硫酸-乙醇溶液于薄层色谱硅胶板上加热后显紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷类化合物。由高分辨质谱得 *m/z* 1249.561 1 [M+K]⁺ (理论值 1249.562 0, C₅₇H₉₄KO₂₇), 结合其 ¹H- 和 ¹³C-NMR 谱图, 确定其分子式为 C₅₇H₉₄O₂₇。

化合物 **1** 的 ¹³C-NMR (100 MHz, Pyr-*d*₅) 谱共给出 57 个碳信号, 低场区观察到 δ 142.58 和 123.72 特征双键碳信号, 提示分子中可能存在双键, 以及

羰基的特征碳信号 δ 172.90 和 171.28, 同时还观察到 δ 105.46、106.29、98.68、105.30, 推测为糖基的端基碳信号; 结合 DEPT 谱图, 在低场区观察到 8 个甲基碳信号 δ 16.83、17.13、17.37、17.94、24.13、28.90、30.89 和 31.17。结合 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyr-d_5) 谱中高场区给出的 8 个特征单峰甲基质子信号 δ 0.91 (3H, s)、0.98 (3H, s)、1.11 (3H, s)、1.16 (3H, s)、1.36 (3H, s)、1.71 (3H, s)、1.70 (6H, s), 根据 HMQC 和 HMBC 谱, 将其分别归属于 C-18 (δ 16.83)、C-30 (δ 17.94)、C-29 (δ 17.37)、C-19 (δ 17.13)、C-28 (δ 28.90)、C-21 (δ 24.13)、C-26 (δ 31.17)、C-27 (δ 31.17), 综上推测该化合物为含有 2 个羰基和 1 个碳碳双键的达玛烷型四环三萜四糖苷。

与文献对比后, 化合物 **1** 与三七皂苷 A (notoginsenoside A) [11] 的碳信号基本一致, 但多出 3 个碳信号 δ 171.2、5.60 和 172.90, 与 MG-Rb₁ [12] 对比后发现, 这些信号为丙二酰基的特征碳信号。酸水解实验结果表明分子中有葡萄糖的存在, 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 $^1\text{H-NMR}$ 低场区的 4 个端基质子信号 δ 4.96 (1H, d, $J = 7.2$ Hz), 5.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz), 5.26 (1H, d, $J = 7.6$ Hz), 5.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz), 进一步确定结构中存在 4 个葡萄糖基 (Glc), 且根据偶合常数判断其端基质子均为 β 构型。由 HMBC 谱 (图 1) 可知, 葡萄糖基 (Glc') 的端基质子信号 δ 4.96 (1H, d, $J = 7.2$ Hz) 与母核 C-3 (δ 90.56) 存在远程相关, 因此判断该糖基连接在皂苷元母核的 C-3 位; 另一葡萄糖基 (Glc'') 的端基质子信号 δ 5.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz) 与 Glc' 的 C-2' (δ 84.16) 存在远程相关, 推测其连接方式为 C-1'' $\rightarrow$ C-2'; 同时由于丙二酰基的影响, C-6'' 的

化学位移向高场移动至 δ 65.47, 说明其丙二酰化位点位于连接 Glc'' 的 C-6''-OH 处; 此外, 葡萄糖基 (Glc''') 的端基质子信号 δ 5.26 (1H, d, $J = 7.6$ Hz) 与母核 C-20 (δ 84.66) 存在远程相关, 因此判断 Glc''' 连接在皂苷元母核的 C-20 位, 另一葡萄糖基 (Glc''') 的端基质子信号 δ 5.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz) 与 Glc''' 的 C-6''' (δ 71.29) 存在远程相关, 推测其连接方式为 C-1'''' $\rightarrow$ C-6'''。

因此, 化合物 **1** 被确定为 3-*O*-[6-*O*-丙二酰基- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖基]-20-*O*-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖基]-达玛-23-烯-3 β , 12 β , 20(*S*), 25-四醇 {3-*O*-[6-*O*-malonyl- β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranosyl]-20-*O*-[β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl]-dammar-23-ene-3 β , 12 β , 20(*S*), 25-tetraol}。因其与三七皂苷 A (notoginsenoside A) 仅相差 1 个丙二酰基, 因此命名为丙二酰三七皂苷 A (malonyl notoginsenoside A), 结构如图 1 所示。

化合物 **2**: 白色无定形粉末, mp 195~202 $^{\circ}\text{C}$, 极易溶于甲醇, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, 与 10% 的浓硫酸-乙醇溶液于薄层色谱硅胶板上加热后显紫红色, 提示该化合物可能为三萜皂苷类化合物。由高分辨质谱得 m/z 1249.5609 [$\text{M} + \text{K}$] $^{+}$ (理论值 1249.5620, $\text{C}_{57}\text{H}_{94}\text{KO}_{27}$), 结合其 ^1H -和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图, 确定其分子式为 $\text{C}_{57}\text{H}_{94}\text{O}_{27}$ 。

化合物 **2** 的 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Pyr-d_5) 谱共给出 57 个碳信号, 低场区观察到 δ 138.67 和 127.62 特征双键碳信号, 提示分子中可能存在双键, 以及羰基的特征碳信号 δ 171.96 和 173.60, 同时还观察到 δ 105.41、106.21、98.73、105.49, 推测为糖基的端基碳信号; 结合 DEPT 谱图, 在低场区观察到 8 个甲基碳信号 δ 16.89、17.18、17.43、17.99、24.18、25.86、26.30 和 28.96。结合 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Pyr-d_5) 谱中高场区给出的 8 个特征单峰甲基质子信号 δ 0.91 (3H, s)、1.01 (3H, s)、1.14 (3H, s)、1.00 (3H, s)、1.74 (3H, s)、1.35 (3H, s)、1.72 (6H, s), 根据 HMQC 和 HMBC 谱, 将其分别归属于 C-19 (δ 16.89)、C-18 (δ 17.18)、C-29 (δ 17.43)、C-30 (δ 17.99)、C-21 (δ 24.18)、C-28 (δ 28.96)、C-26 (δ 26.30)、C-27 (δ 25.86), 综上推测该化合物为含有 2 个羰基和 1 个碳碳双键的达玛烷型四环三萜四糖苷。

与文献对比后发现, 化合物 **2** 与高丽人参皂苷 R₂ (koryoginsenoside R₂) [13] 的碳信号基本一致, 仅

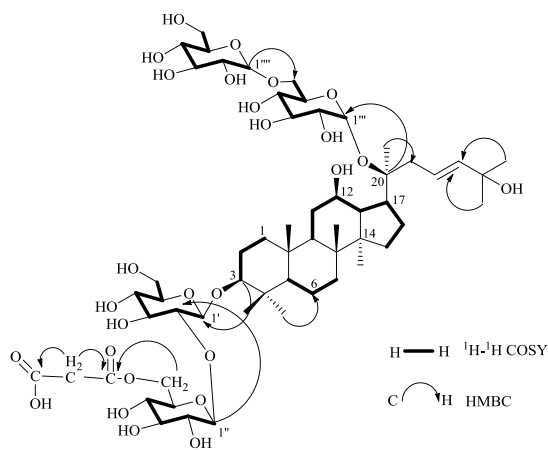


图 1 化合物 **1** 的主要 HMBC 和 $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY 相关

Fig. 1 Key HMBC and $^1\text{H-}^1\text{H}$ COSY correlations plot of compound **1**

多出的 δ 171.96、45.77 和 173.60 信号与之不同,与 MG-Rb₁^[12]对比后发现,这些信号为丙二酰基的特征碳信号。酸水解实验结果表明分子中有葡萄糖基的存在,结合 ¹³C-及 ¹H-NMR 低场区的 4 个端基质子信号 δ 5.53 (1H, d, J = 8.2 Hz)、5.33 (1H, d, J = 7.1 Hz)、5.26 (1H, d, J = 7.0 Hz)、5.08 (1H, d, J = 7.1 Hz),进一步确定结构中存在 4 个 Glc 基,且根据耦合常数判断其端基质子均为 β 构型。由 HMBC 谱(图 2)可知, Glc' 的端基质子信号 δ 5.53 (1H, d, J = 8.2 Hz) 与母核 C-3 (δ 90.69) 存在远程相关,因此判断

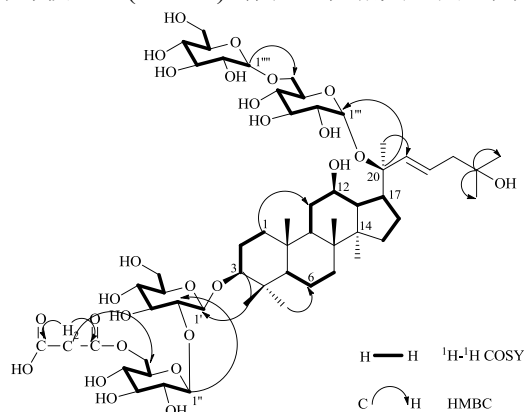


图 2 化合物 2 的主要 HMBC 和 ¹H-¹H COSY 相关
Fig. 2 Key HMBC and ¹H-¹H COSY correlations plot of compound 2

该糖基连接在皂苷元母核的 C-3 位; Glc'' 的端基质子信号 δ 5.33 (1H, d, J = 7.1 Hz) 与 Glc' 的 C-2' (δ 84.03) 存在远程相关,推测其连接方式为 C-1''→C-2'; 同时由于丙二酰基的影响, C-6'' 的化学位移向高场移动至 δ 65.40, 说明其丙二酰化位点位于连接 Glc'' 的 C-6''-OH 处; 此外, Glc''' 的端基质子信号 δ 5.26 (1H, d, J = 7.0 Hz) 与母核 C-20 (δ 84.75) 存在远程相关,因此判断 Glc''' 连接在皂苷元母核的 C-20 位, Glc'''' 的端基质子信号 δ 5.08 (1H, d, J = 7.1 Hz) 与 Glc''' 的 C-6''' (δ 70.61) 存在远程相关,推测其连接方式为 C-1''''→C-6'''。

因此,化合物 2 被确定为 3-O-[6-O-丙二酰基- β -D-吡喃葡萄糖基-(1→2)- β -D-吡喃葡萄糖基]-20-O-[β -D-吡喃葡萄糖基-(1→6)- β -D-吡喃葡萄糖基]-达玛-22-烯-3 β ,12 β ,20(S),25-四醇 {3-O-[6-O-malonyl- β -D-glucopyranosyl-(1→2)- β -D-glucopyranosyl]-20-O-[β -D-glucopyranosyl-(1→6)- β -D-glucopyranosyl]-dammar-22-ene-3 β ,12 β ,20(S),25-tetraol}。因其与高丽人参皂苷 R₂ (koryoginsenoside R₂) 仅相差 1 个丙二酰基,因此命名为丙二酰高丽人参皂苷 R₂ (malonyl koryoginsenoside R₂), 结构如图 2 所示。

上述结合 1D 和 2D (HSQC、HMBC 和 COSY) 核磁谱图,对化合物 1 和 2 进行碳氢归属,见表 1。

表 1 化合物 1 和 2 的 ¹H-NMR (400 MHz) 和 ¹³C-NMR (100 MHz) 数据 (C₅D₅N + D₂O)

Table 1 ¹H-NMR (400 MHz) and ¹³C-NMR (150 MHz) data of compounds 1 and 2 (C₅D₅N + D₂O)

碳位	1		notoginsenoside A		2		koryoginsenoside R ₂	
	δ_c	δ_H	δ_c	δ_c	δ_c	δ_H	δ_c	δ_c
1	39.9	0.82 (1H, m), 1.59 (1H, m)	39.2	39.7	40.0	0.83 (1H, m), 1.61 (1H, m)	39.3	39.3
2	27.5	1.59 (1H, m), 1.90 (1H, m)	26.8	27.1	27.5	1.72 (1H, m), 1.95 (1H, m)	26.8	26.8
3	90.6	3.35 (1H, dd, J = 3.7, 10.8 Hz)	89.1	89.7	90.7	3.35 (1H, dd, J = 2.4, 8.4 Hz)	89.2	89.2
4	40.5		39.7	40.2	40.5		40.2	40.2
5	57.3	0.74 (1H, m)	56.4	56.9	57.4	0.75 (1H, m)	56.6	56.6
6	19.3	1.47 (1H, m), 1.62 (1H, m)	18.5	18.9	19.3	1.14 (1H, m), 1.44 (1H, m)	18.6	18.6
7	35.9	1.26 (1H, m), 1.51 (1H, m)	35.1	35.6	35.9	1.28 (1H, m), 1.54 (1H, m)	35.2	35.2
8	40.9		40.1	40.5	40.9		40.2	40.2
9	50.9	1.42 (1H, m)	50.1	50.7	51.0	1.44 (1H, m)	50.3	50.3
10	37.7		36.9	37.4	37.8		37.1	37.1
11	31.5	1.59 (1H, m), 2.06 (1H, m)	30.8	31.3	31.5	1.14 (1H, m), 1.72 (1H, m)	31.0	31.0
12	70.6	4.41 (1H, m)	70.0	70.7	71.4	4.30 (1H, m)	70.6	70.6
13	49.9	2.11 (1H, m)	49.5	50.0	50.0	2.12 (1H, m)	49.7	49.7
14	52.4		51.5	52.1	52.5		51.6	51.6
15	31.2	1.67 (1H, m), 2.06 (1H, m)	30.6	31.2	31.2	1.72 (1H, m), 2.05 (1H, m)	30.7	30.7
16	27.2	1.61 (1H, m), 1.90 (1H, m)	26.4	27.3	27.2	1.61 (1H, m), 1.95 (1H, m)	26.4	26.4
17	53.0	2.51 (1H, m)	52.1	51.9	53.0	2.53 (1H, m)	52.2	52.2
18	16.8	0.91 (3H, s)	16.0	16.5	17.2	1.01 (3H, s)	16.3	16.3
19	17.1	1.16 (3H, s)	16.3	16.8	16.9	0.91 (3H, s)	16.1	16.1
20	84.7	4.22 (1H, m)	83.4	83.9	84.8	4.23 (1H, m)	83.5	83.5
21	24.1	1.71 (3H, s)	23.3	22.9	24.2	1.74 (3H, s)	23.5	23.5

续表 1

碳位	1		notoginsenoside A		2		koryoginsenoside R ₂
	δ_c	δ_c	δ_c	δ_c	δ_c	δ_H	δ_c
22	40.5	3.09 (1H, m)	39.7	36.6	138.7	6.20 (2H, s)	138.2
23	123.7	6.19 (2H, s)	122.7	23.7	127.6	6.20 (2H, s)	126.7
24	142.6	6.19 (2H, s)	142.3	126.4	40.5	1.61 (2H, m)	39.8
25	70.6		70.0	131.5	82.8		81.4
26	31.2	1.70 (3H, s)	30.6	26.3	26.3	1.72 (6H, s)	25.5
27	31.5	1.70 (3H, s)	30.7	18.4	25.9	1.72 (6H, s)	25.2
28	28.9	1.36 (3H, s)	28.1	28.5	29.0	1.35 (3H, s)	28.2
29	17.4	1.11 (3H, s)	16.6	17.0	17.4	1.14 (3H, s)	16.7
30	17.9	0.98 (3H, s)	17.2	17.9	18.0	1.00 (3H, s)	17.3
3-Glc-1'	105.5	4.96 (1H, d, $J = 7.2$ Hz)	105.1	105.4	105.4	5.53 (1H, d, $J = 8.2$ Hz)	105.0
2'	84.2	4.22 (1H, m)	83.3	84.6	84.0	4.23 (1H, m)	83.3
3'	78.7	4.41 (1H, m)	78.3	78.5	78.4	4.42 (1H, m)	78.3
4'	72.2	4.30 (1H, m)	71.7	72.2	71.9	4.96 (1H, m)	71.8
5'	78.4	4.31 (1H, m)	78.1	78.3	78.6	4.36 (1H, m)	78.4
6'	63.1	4.30 (2H, m)	62.8	63.3	63.2	4.56 (2H, m)	63.0
3-Glc-1"	106.3	5.33 (1H, d, $J = 7.7$ Hz)	106.0	106.6	106.2	5.33 (1H, d, $J = 7.1$ Hz)	106.0
2"	77.3	4.42 (1H, m)	77.1	77.2	77.2	4.14 (1H, m)	77.1
3"	78.4	4.30 (1H, m)	77.9	79.7	78.9	4.43 (1H, m)	78.8
4"	72.2	4.22 (1H, m)	71.8	71.9	72.2	4.23 (1H, m)	71.9
5"	75.8	4.31 (1H, m)	78.2	75.9	75.7	4.36 (1H, m)	78.4
6"	65.5	4.57 (2H, m)	62.7	65.6	65.4	4.43 (2H, m)	63.0
20-Glc-1'''	98.7	5.26 (1H, d, $J = 7.6$ Hz)	98.1	98.6	98.7	5.26 (1H, d, $J = 7.0$ Hz)	98.2
2'''	75.5	4.20 (1H, m)	75.1	75.3	75.6	4.27 (1H, m)	75.3
3'''	78.8	4.03 (1H, m)	78.7	78.9	78.4	4.04 (1H, m)	78.0
4'''	71.8	4.30 (1H, m)	71.6	71.5	72.2	4.14 (1H, m)	71.9
5'''	77.3	4.03 (1H, m)	77.1	77.5	77.2	4.36 (1H, m)	77.1
6'''	71.3	4.03 (2H, m)	70.5	70.6	70.6	4.43 (2H, m)	70.1
20-Glc-1''''	105.3	5.10 (1H, d, $J = 7.8$ Hz)	104.8	105.8	105.5	5.08 (1H, d, $J = 7.1$ Hz)	105.1
2''''	75.7	4.14 (1H, m)	75.2	75.7	75.8	4.14 (1H, m)	75.3
3''''	78.7	4.41 (1H, m)	78.3	78.8	78.4	4.30 (1H, m)	78.3
4''''	71.8	4.30 (1H, m)	71.6	72.1	72.2	4.31 (1H, m)	71.9
5''''	78.7	4.40 (1H, m)	78.3	78.9	78.6	4.36 (1H, m)	78.4
6''''	63.1	4.41 (2H, m)	62.9	63.3	63.2	4.30 (2H, m)	63.0
-O-CO	171.3			169.4	172.0		
CH ₂	45.6	4.00 (2H, m)		44.2	45.7	4.04 (2H, m)	
OC-OH	172.9			171.0	173.2		

4 讨论

本研究从西洋参鲜根的 80%乙醇水提取液中分离出 2 个新型丙二酰人参皂苷。丙二酰人参皂苷是天然人参皂苷，存在于鲜西洋参和生晒西洋参中，以前发表的研究表明，西洋参中的丙二酰人参皂苷的含量占总皂苷的 50%^[14-15]。丙二酰人参皂苷是西洋参的主要活性成分，文献报道具有抗氧化、抗糖尿病、调血脂等药理活性^[9,16]。本研究为丙二酰基人参皂苷的提取分离纯化提供了基础数据，同时为合理开发和利用西洋参资源提供了科学的依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Hao M Z, Zhou Y H, Zhou J H, *et al.* Cold-induced ginsenosides accumulation is associated with the alteration in DNA methylation and relative gene expression in perennial American ginseng (*Panax quinquefolius* L.) along with its plant growth and development process [J]. *J Ginseng Res*, 2020, 44(5): 747-755.
- [2] Huang X, Liu Y, Zhang Y, *et al.* Multicomponent assessment and ginsenoside conversions of *Panax quinquefolius* L. roots before and after steaming by HPLC-MS(n) [J]. *J Ginseng Res*, 2019, 43(1): 27-37.
- [3] Yao H, Li X W, Liu Y, *et al.* An optimized microwave-assisted extraction method for increasing yields of rare ginsenosides from *Panax quinquefolius* L [J]. *J Ginseng Res*, 2016, 40(4): 415-422.
- [4] Attele A S, Wu J A, Yuan C S. Ginseng pharmacology: Multiple constituents and multiple actions [J]. *Biochem Pharmacol*, 1999, 58(11): 1685-1693.
- [5] Yuan C S, Wang C Z, Wicks S M, *et al.* Chemical and pharmacological studies of saponins with a focus on American ginseng [J]. *J Ginseng Res*, 2010, 34(3): 160-167.
- [6] Shao Z H, Xie J T, Vanden Hoek T L, *et al.* Antioxidant effects of American ginseng berry extract in

- cardiomyocytes exposed to acute oxidant stress [J]. *Biochim Biophys Acta*, 2004, 1670(3): 165-171.
- [7] Qi L W, Wang C Z, Yuan C S. Ginsenosides from American ginseng: Chemical and pharmacological diversity [J]. *Phytochemistry*, 2011, 72(8): 689-699.
- [8] Sun G Z, Li X G, Liu Z, *et al.* Isolation and structure characterization of malonyl-notoginsenoside-R₄ from the root of *Panax ginseng* [J]. *Chem J Chin Univ*, 2007, 28, 1316-1318.
- [9] Liu Z, Qu C Y, Li J X, *et al.* Hypoglycemic and hypolipidemic effects of malonyl ginsenosides from American ginseng (*Panax quinquefolius* L.) on type 2 diabetic mice [J]. *ACS omega*, 2021, 6(49): 33652-33664.
- [10] Abe K, Cho S I, Kitagawa I, *et al.* Differential effects of ginsenoside Rb1 and malonylginsenoside Rb1 on long-term potentiation in the dentate gyrus of rats [J]. *Brain Res*, 1994, 649(1/2): 7-11.
- [11] 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.
- [12] Wang Y S, Jin Y P, Gao W, *et al.* Complete (1)H-NMR and (13)C-NMR spectral assignment of five malonyl ginsenosides from the fresh flower buds of *Panax ginseng* [J]. *J Ginseng Res*, 2016, 40(3): 245-250.
- [13] Kim D S, Chang Y J, Zedk U, *et al.* Dammarane saponins from *Panax ginseng* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(5): 1493-1497.
- [14] Dai S, Hong Y, Xu J, *et al.* Ginsenoside Rb₂ promotes glucose metabolism and attenuates fat accumulation via AKT-dependent mechanisms [J]. *Biomed Pharmacother*, 2018, 100: 93-100.
- [15] 李嘉欣, 李梦瑶, 张单丽, 等. HPLC 法同时测定不同生长年限、部位西洋参中 2 类成分 [J]. *中成药*, 2020, 42(10): 2670-2674.
- [16] 张单丽, 李梦瑶, 王东升, 等. 不同加热方式对丙二酰基人参皂苷降解的影响及抗氧化活性的变化 [J]. *吉林农业大学学报*, 2023, doi:10.13327/j.jlau.2022.5604.

[责任编辑 王文倩]