

秦岭产珠子参根茎的皂甙成分

王荅祺 樊娟 汪夕彬 冯宝树*

(西安植物园)

杨崇仁* 周俊 宁永成 陶家洵

(中国科学院昆明植物研究所)

(清华大学)

摘 要

从陕西省秦岭产珠子参 (*Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng) 的根茎中分离得到 7 个皂甙, 经 ^{13}C NMR 快速原子轰击质谱 (FAB-MS) 等测定, 并与标准品对照, 其中 6 个分别鉴定为已知竹节参甙 (*chikusetsusaponin*) V (即人参甙 R_0)、IV_a、齐墩果酸-28-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (*oleanolic acid* 28-O- β -D-glucopyranoside)、人参甙 (*ginsenoside*) Rg₂、Re 以及三七甙 (*notoginsenoside*) R₂。另一皂甙为竹节参甙 IV_a 甲酯 (*chikusetsusaponin* IV_a methyl ester)、即齐墩果酸-(3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖醛酸甲酯)-28-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (*oleanolic acid*-(3-O- β -D-glucuronopyranosyl-methylate)-28-O- β -D-glucopyranoside), 系首次从植物中分离得到。对陕西省秦岭产和云南丽江产的珠子参根茎的皂甙成分进行了比较和讨论。

关键词 珠子参; 三萜皂甙; 竹节参甙 IV_a 甲酯

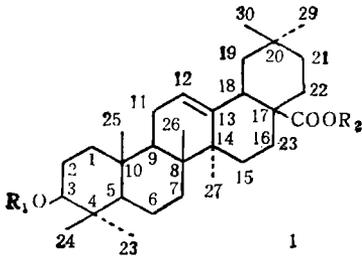
珠子参 (*Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng) 为竹节参的一个变种, 在我国主要分布于秦岭和西南一带山地。全草入药, 民间用其根茎治疗跌打损伤、活血化瘀等^[1]。杨崇仁等曾对云南省丽江产珠子参根茎和叶的皂甙成分进行了研究^[4,5]。从陕西省秦岭山区产珠子参叶中我们分离鉴定了若干新的达马烷型皂甙^[2,3]。本文报道陕西省秦岭产珠子参根茎的三萜皂甙成分。

陕西省秦岭产珠子参干燥根茎的 70% 乙醇提取物经大孔吸附树脂处理后得到粗皂甙, 再经硅胶柱层析、大孔吸附树脂柱层析及反相柱层析反复分离, 得到 7 个皂甙成分, 其中 6 个与已知标准品对照薄层层析检查, 并经 ^{13}C NMR、FAB-MS 等测定, 分别鉴定为竹节参甙 (*chikusetsusaponin*) V (即人参甙 R_0) (3)、IV_a(2)、齐墩果酸-28-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (*oleanolic acid*-28-O- β -D-glucopyranoside) (1)、人参甙 (*ginsenoside*) Rg₂ (4)、Re(5) 及三七甙 (*notoginsenoside*) R₂(6)。各皂甙的得率见表 2。

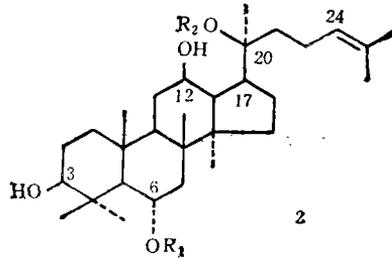
皂甙 7 为无定形白色粉末, 其快速原子轰击质谱 (FAB-MS) 与 2 相比较, 二者均有 m/z 189、203、393 等齐墩果酸甙元的特征碎片峰, 但 7 的分子束离子峰 ($\text{M} + \text{Na}$)⁺ 为

本文于 1987 年 1 月收到, 同年 12 月收到修改稿。

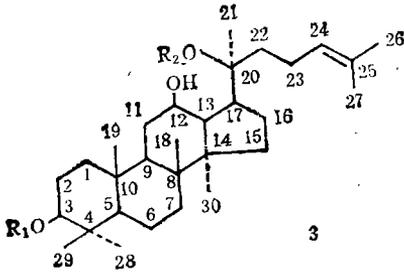
* 通讯联系人。



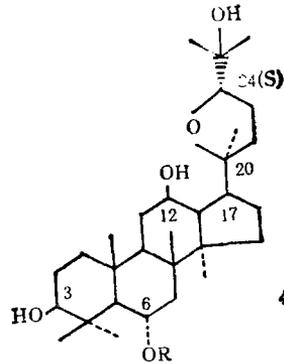
R1	R2
1 -H	-glu
2 -gluUA,	-glu
3 -gluUA ¹ ---glu	-glu
7 -gluUA ⁶ ---CH ₃	-glu



R1	R2
4 -glu ² ---rha	-H
5 -glu ⁴ ---rha	-glu
6 -glu ⁴ ---xyl	-H
8 -glu ² ---glu	-glu



R1	R2
12 -glu ² ---glu	-glu



2	
14 R =	-glu ² ---glu
15 R =	-glu ² ---xyl

M/z 831, 比 2 多 14 质量数, 即多一个 $-CH_2$ 基; 此外, 尚有分子离子失去一个甲氧基 (m/z 777) 和失去一个葡萄糖醛酸甲酯 (m/z 601) 的特征碎片峰存在 (图 1)。7 的 ^{13}C 核磁共振谱与 2 相比较, 各碳的化学位移亦基本吻合, 仅其葡萄糖醛酸的羧基碳原子的化学位移由 $\delta 175.0$ 向高磁场位移至 $\delta 170.6$, 表明该羧酸已被酯化; 此外, 在 $\delta 51.9$ 还多一个共振峰, 这正是甲酯中甲基碳的讯号 (表 1)。据此, 7 应为竹节参甙 IV, 甲酯, 即齐墩果酸-(3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖醛酸甲酯)-28-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙 (oleanolic acid-[3-O- β -D-glucuronopyranosyl-methylate]-28-O- β -D-glucopyranoside) (7), 系首次从植物中分离得到, 也可能是在提取分离过程中由 2 甲酯化形成的产物。

陕西省秦岭产珠子参与云南省横断山脉(丽江)产珠子参的根茎都以含齐墩果烷型五环三萜皂甙为主, 同时均含有较微量的达马烷型四环三萜皂甙, 这是它们的基本共同点。但是, 二者在主要皂甙的含量和微量皂甙的组成上却有明显的差异。相对而言, 秦岭产珠子参根茎中齐墩果烷型皂甙含量较高, 而达马烷型皂甙含量较低, 组成较简单, 仅有原人参三醇型的皂甙存在; 反之, 横断山脉产珠子参根茎中达马烷型皂甙的含量较高、组成较复杂, 在达马烷型皂甙中以原人参二醇型的人参甙 $R_d(12)$ 为主, 并含有侧链环化了的珠子参甙 (majoroside) $R_1(14)$ 和 $R_2(15)$ 。二者的地上部分虽均只含有达马烷型皂甙,

表 1. 皂甙 2 和 7 的 ^{13}C 核磁共振化学位移
 Table 2. ^{13}C NMR chemical shifts of saponins 2 and 7 (δ value in $\text{C}_2\text{D}_2\text{N}$)
 甙元部分 Aglycone moieties

碳位 Carbon	2	7	碳位 Carbon	2	7
1	38.5	38.6	16	23.6	23.6
2	26.0	26.1	17	46.7	46.8
3	88.0	88.1	18	41.5	41.6
4	39.3	39.4	19	46.0	46.0
5	55.6	55.7	20	30.5	30.7
6	18.3	18.4	21	33.9	33.7
7	33.0	33.1	22	32.5	32.3
8	39.7	39.9	23	28.0	28.1
9	47.8	47.9	24	16.7	16.9
10	36.8	36.9	25	15.4	15.5
11	23.6	23.6	26	17.2	17.4
12	122.9	122.9	27	26.0	26.1
13	143.8	144.1	28	176.0	176.3
14	41.9	42.0	29	33.1	33.1
15	28.0	28.1	30	23.6	23.6

糖基部分 Sugar moieties

碳位 Carbon	2	7
3-gluUA 1	106.7	107.1
2	75.1	75.2
3	78.5	77.7
4	73.7	72.9
5	78.8	77.0
6	175.0	170.6
-OCH ₃		51.9
28-glc 1	96.2	95.6
2	73.1	73.9
3	78.8	79.1
4	70.8	70.9
5	78.5	78.7
6	62.0	62.2

gluUA = β -D-glucuronopyranosyl

glu = β -D-glucopyranosyl

但横断山脉产者其甙元仅为 20(s)-原人参二醇 (20(s)-protopanaxadiol), 秦岭产者其甙元氧化程度较高, 且较复杂^[2-4]。这一由于地理差异而引起的化学成分的多态现象 (chemical polymorphism), 联系到达马烷型三萜和齐墩果烷型三萜的生源途径, 似可认为珠子参中三萜成分的化学进化 (chemical evolution) 是与这一植物的种系演化过程和从其起源地向外扩散分布的过程相适应的, 是与生境条件的变化相适应的。与秦岭相比较, 横断山脉地区应更接近于珠子参的种系形成和分化的中心。如能进而将珠子参的分布区内各种生态条件下的不同居群的三萜皂甙成分加以比较, 探讨化学进化与种系演

化和生态因子的相关性,将有利于进一步阐明珠子参这一变种的形成过程及其变异和扩散的趋势,并为这一药用植物资源的合理开发和利用提供依据。

表 2 陕西和云南产珠子参根茎皂甙成分比较(得率%,按生药计算)

Table 2 The saponins of rhizome of *P. japonicus* var. *major* (Yield % from materials)

皂甙 Saponin	根茎 Rhizome	
	陕西 Shaanxi	云南 Yunnan
齐墩果烷型 oleanane type		
竹节参甙 (chikusetsusaponin) IVa (2)	1.72	0.19
齐墩果酸 28-O- β -D-葡萄糖甙 (oleanolic acid 28-O- β -D-glucoside) (1)	0.11	—
人参甙 (ginsenoside) Ro (3)	1.48	0.95
竹节参甙 VIa 甲酯 chikusetsusaponin IVa methylester (7)	minor	—
达玛烷型 dammarane type		
人参甙 (ginsenoside) Rg2 (4)	0.02	—
人参甙 (ginsenoside) Re (5)	0.08	—
三七甙 (notoginsenoside) R2 (6)	0.02	0.03
20(s)-葡萄糖基人参甙 Rf [20(s)-glucosylginsenoside Rf] (8)	—	0.01
人参甙 (ginsenoside) Rd (12)	—	0.67
珠子参甙 (majoroside) R1 (14)	—	0.07
珠子参甙 (majoroside) R2 (15)	—	0.11

实 验 部 分

质谱用 ZAB-HS 仪,核磁共振谱用 JEOL-FX90 仪(重氢吡啶为溶剂, TMS 为内标)测定;柱层析硅胶为 200—300 目(上海五四农场化工厂);大孔吸附树脂为 D-101(天津制胶厂);反相层析柱为 Lichroprep Rp-8 (Lobar) 层析柱 (E. Merck);硅胶 G 薄层层析(青岛海洋化工厂)展开剂为氯仿-甲醇-水 (7:3:0.5);反相薄层层析 (HPTLC, Rp-8, Rp-18; E. Merck) 展开剂为含水甲醇;显色剂为 10% 硫酸。

陕西省秦岭产珠子参根茎 1kg, 粉碎后用 70% 乙醇于 60℃ 水浴上加热提取数次,直至抽提液中无皂甙(泡沫实验和醋酐-浓硫酸显色反应),合并抽提液,减压浓缩除去乙醇后以大孔吸附树脂柱层析分离,于 70% 乙醇洗脱得到粗皂甙 120g(得率为 12.0%)。

取粗皂甙 70.5g 以硅胶柱层析分离,氯仿-甲醇-水(50:10:1 → 20:10:1)梯度洗脱,分部收集,薄层层析检查合并同类部分,得 9 个组分。

组分 1(1.5g) 经大孔吸附树脂柱层析分离,用 85% 甲醇洗脱,得 1(660mg)。

组分 2(900mg) 经大孔吸附树脂柱层析分离,80% 甲醇洗脱,再经 Lobar 柱层析纯化,得 7(43mg)。

组分 3(450mg) 用大孔吸附树脂柱层析分离,75% 甲醇洗脱,再经 Lobar 柱层析纯化,得 6(110mg)。

组分 4(1.41g) 以大孔吸附树脂柱层析分离,70% 甲醇洗脱,再经 Lobar 柱层析分离纯化,得 4(115mg)。

组分 6 在甲醇水中得针状结晶 2(10.13g); 母液蒸干为 5.4g, 以大孔吸附树脂柱层析分离, 得 70% 甲醇洗脱物 1.8g, 取一半以 Lobar 柱层析纯化, 65% 甲醇洗脱, 得 5 (500mg)。

组分 9(10.5g) 以大孔吸附树脂柱层析分离, 70% 甲醇洗脱, 含水甲醇结晶, 得针状结晶 3(8.7g)。

已知皂甙的鉴定 皂甙 1、2、3、4、5、6 分别与已知标准品对照薄层层析, 测定 FAB-MS 和 ^{13}C NMR 谱亦与已知标准品图谱一致。

皂甙 7 的鉴定 7 为白色无定形粉末, ^{13}C NMR (表 2)、FAB-MS 见下图。

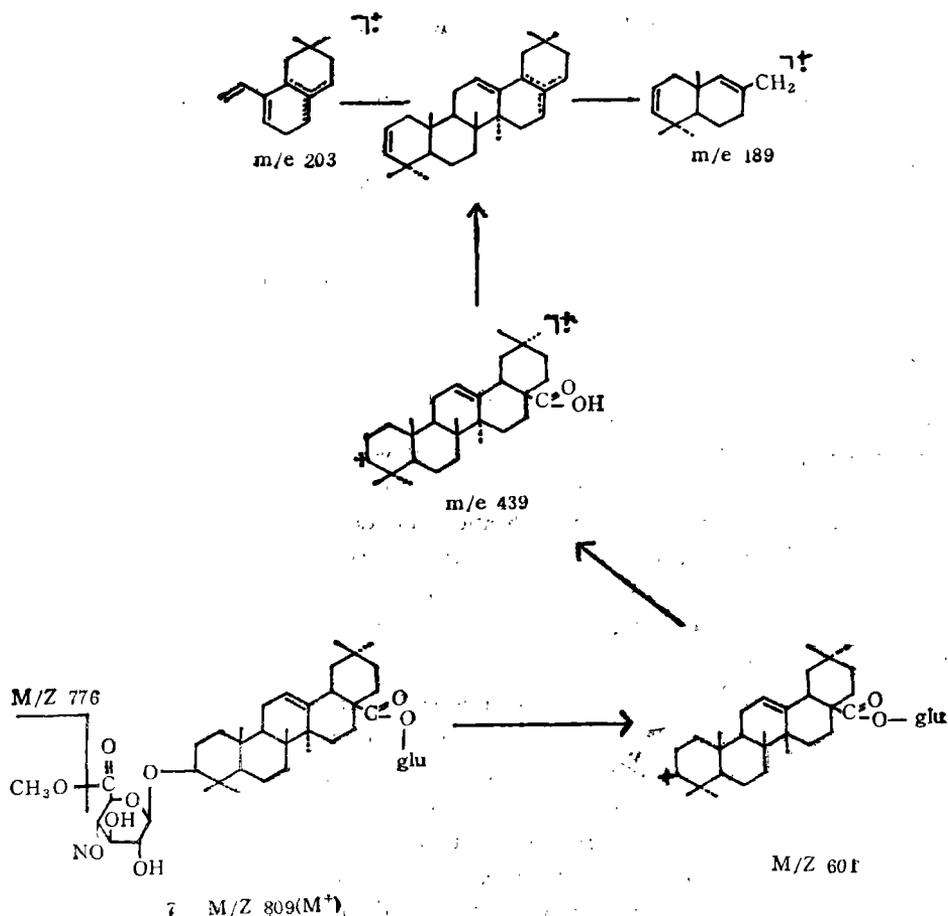


图 1 7 的 FAB-MS 裂解

Fig. 1 Fragment ions of FAB-MS of 7

参 考 文 献

- [1] 云南植物研究所, 1975: 人参属植物的三萜成分和分类系统、地理分布的关系。植物分类学报, 13(2): 29—45。
- [2] 冯宝树、汪夕彬、王荅祺、杨崇仁、周俊, 1987: 秦岭产珠子参叶的达玛烷型皂甙研究(1)。云南植物研究, 9: 477—484。
- [3] 杨崇仁、周俊、王荅祺、汪夕彬、冯宝树, 1988: 秦岭产珠子参叶中的达玛烷型皂甙研究(2)。云南植物研究, 10

(待发表)

- [4] 杨崇仁、伍明珠、周俊、森田俊信、笠井良次、田中治, 1984: 珠子参叶的三萜皂甙成分。云南植物研究, 6: 118-120。
- [5] Morita T. R. Kasai, O. Tanaka, J. Zhou, T. R. Yang and J. Shoji, 1982: Saponins of Zuziseng Rhizomes of *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng, collected in Yunnan, China. *Chem. Pharm. Bull.*, 30(12): 4341-4346.

SAPONINS OF THE RHIZOME OF *PANAX JAPONICUS* C. A. MEYER VAR. *MAJOR* (BURK.) WU ET FENG COLLECTED IN QINLING MOUNTAIN (SHAANXI)

Wang Da-qi, Fan Juan, Wang Xi-bin and Feng Bao-shu*

(Botanical Garden of Xian)

Yang Chong-ren* and Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Ning Yong-cheng and Tao Jia-xun

(Qinghua University, Beijing)

Abstract

From the rhizome of *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng, collected in Qinling Mountain (Shaanxi), seven saponins were isolated. By means of ^{13}C NMR, FAB-MS and comparison with authentic samples, six of them were identified with chikusetsusaponin V (= ginsenoside R₆), IV_a, oleanolic acid 28-O- β -D-glucoside, ginsenoside R₁, R₂ and notoginsenoside R₂. Another saponin was proved to be chikusetsusaponin IV_a methyl ester, and its structure was elucidated to be oleanolic acid (3-O- β -D-glucuronopyranosyl-methylate)-28-O- β -D-glucopyranoside.

A comparison of saponin constituents of this variety collected in Qinling Mountain (Shaanxi) and Hengduan Mountains (Yunnan) was provided. As a common characteristic of both rhizome, it has been proved that the saponins of oleanane type were main constituents and the saponins of dammarane type were minor constituents. But some differences also has been found in both materials (Tab. 1). From the relationship between the biosynthesis pathway of triterpenoids and plant phylogenetics, this is a phenomenon of chemical polymorphism in a variety, which followed in the train of geographical distribution, led to appearance of a chemical evolution in the process of evolution and of spread of this variety.

Key words *Panax japonicus* var. *major*; Triterpenoid saponins; Chikusetsusaponin IV_a methyl ester

* Correspondence should be addressed to C. R. Yang or E. S. Feng.