

进口红参与国产红参皂苷类成分含量及鉴别成分研究

王京辉, 陈晶, 郭洪祝*, 范妙璇, 王萌萌, 傅欣彤, 陈有根, 杨文良* (北京市药品检验所, 中药成分分析与生物评价北京市重点实验室, 北京 102206)

摘要: 目的 建立 HPLC-UV 测定红参中人参皂苷 R_{g_1} 、Re、Rf、 R_{b_1} 、Rc、 R_{b_2} 含量测定方法, 以及 R_{b_3} 和 Rd 的定性鉴别方法, 用于区别国产红参与进口红参。方法 采用 YMC-Pack ODS-A(4.6 mm × 100 mm β μ m) 色谱柱, 以乙腈-0.1% 磷酸为流动相梯度洗脱, 流速 0.6 mL · min⁻¹, 检测波长 203 nm, 柱温 30 °C。结果 方法学验证结果良好, 并采用 *t* 检验和主成分分析方法对测定数据进行分析, 得到区分高丽红参和国产红参的主要因素为人参皂苷 R_{g_1} 和 Rd。结论 确定人参皂苷 R_{g_1} 和 Rd 峰面积比为区分二者的质控指标, 为区分高丽红参与国产红参提供了可行的方法。

关键词: 人参皂苷; 定量分析; 主成分分析; *t* 检验

doi: 10.11669/cpj.2018.13.007 中图分类号: R284 文献标志码: A 文章编号: 1001-2494(2018)13-1070-07

Quantitative Determination and Differentiated Component of Ginsenosides between the Imported Red Ginseng and China Red Ginseng

WANG Jing-hui, CHEN Jing, GUO Hong-zhu*, FAN Miao-xuan, WANG Meng-meng, FU Xin-tong, CHEN You-gen, YANG Wen-liang* (Beijing Key Laboratory of Analysis and Evaluation on Chinese Medicine, Beijing Institute for Drug Control, Beijing 102206, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish an HPLC-UV method for the quantitative determination of ginsenosides R_{g_1} , Re, Rf, R_{b_1} , Rc, R_{b_2} and the qualitative determination of ginsenosides R_{b_3} and Rd in Red Ginseng. This method is used to make different between the imported Red Ginseng and China Red Ginseng. **METHODS** The analysis were performed on a YMC-Pack ODS-A column (4.6 mm × 100 mm β μ m), the mobile phase was acetonitrile-0.1% phosphoric acid at the flow rate of 0.6 mL · min⁻¹, the detection wavelength was set at 203 nm, the column temperature was maintained at 30 °C. **RESULTS** The method herein is effective. The data of samples was subjected to *t* test and principal component analysis(PCA) in order to find the marker constituents. According to the information of *t* test and PCA, ginsenoside R_{g_1} and ginsenoside Rd were the main factor to classify Korean Red Ginseng and Chinese Red Ginseng. **CONCLUSION** The peak area ratio of ginsenoside R_{g_1} to ginsenoside Rd is used as the quality control parameters. This method is suitable to classify Korean Red Ginseng and Chinese Red Ginseng.

KEY WORDS: ginsenoside; quantitative analysis; principal component analysis; *t* test

我国是世界上最早应用人参,并有文字记载的国家。最早的药学专著《神农本草经》,将人参列为上品,认为其具有“补五脏、安精神、定魂魄、止惊悸、除邪气、明目、开心、益智、久服轻身延年”的功效。作为人参的主要炮制品种^[1],红参因其药效缓和、便于储藏而得到广泛的应用。目前,红参的主产地包括中国东北、朝鲜和韩国,在称谓上将我国产的红参称为“红参”,朝鲜出产的为“朝鲜红参”,韩国出产的为“高丽红参”。对于3种不同

产地红参的鉴别,以性状特征为主,如“宽肩膀”、“黄马褂”、“支根粗壮”等,其准确性和可靠性均不理想。近年来,随着市场需求的增加,高丽红参进口量逐年上升。传统的外观性状已很难区分,见图1,因此研究更加科学有效的区分方法是当前迫切解决的一个难题。

现代研究表明,红参中含有以皂苷类和挥发性化合物为主的多种化学成分,文献报道挥发性成分采用电子鼻检测^[2-3],皂苷类成分以 LC-ELSD^[4]、

基金项目: 国家食品药品监督管理局课题资助项目(JKYC2012-4)

作者简介: 王京辉,女,副主任药师 研究方向: 中药质量控制 * 通讯作者: 郭洪祝,男,主任药师 研究方向: 天然药物物质基础研究及中药质量控制 Tel: 18010281003 E-mail: guohz@bidc.org.cn; 杨文良,男,副主任药师 研究方向: 药品质量研究 Tel: 18010280101 E-mail: yangwenliang@bidc.org.cn

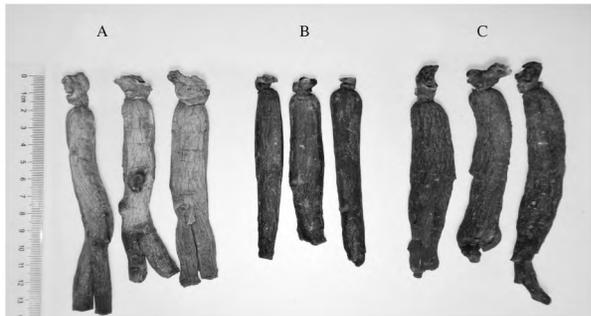


图1 3种红参性状比较图

A - 高丽红参; B - 朝鲜红参; C - 中国红参

Fig. 1 The character of three kinds Red Ginseng

A - Korean Red Ginseng; B - North Korean Red Ginseng; C - Chinese Red Ginseng

LC-DAD^[5]及 LC-Q-TOF 方法检测^[6-7],此外红参还有其所谓特征成分^[8]—麦芽酚。皂苷类成分具有多方面药理活性,如抗疲劳、改善微循环、抑制血小板聚集等多种^[9-11],针对主要皂苷成分,如人参皂苷 Rg₁、Re、Rf、Rb₁、Rc、Rb₂、Rd、Rg₂、Rb₃ 等含量测定^[12-16]以及指纹图谱研究^[17-18]已有报道。关于红参、高丽红参或朝鲜红参之间异同的研究早有开展,主要从外观性状上区分^[19],但在化学成分、药理药效方面均未见明显差别^[20-21]。近年来,Yu 等^[22]报道,采用 LC-MS-TOF-MS^E结合主成分分析法对红参中复杂样品组分进行分析,比较不同样品间成分的差异性;谢国祥等^[23-24]报道,采用 LC/TOF MS 检测 5 种人参属中药中 36 种皂苷及其他类成分,PCA 等方法分析区分不同人参属药材,但这些报告均未确定可用于鉴别的成分和方法。本实验收集了 103 批次高丽红参、35 批次朝鲜红参和 23 批次国产红参样品,利用所建立的 HPLC-UV 方法,测定了高丽红参、朝鲜红参和国产红参中人参皂苷 Rg₁、Re、Rf、Rb₁、Rc、Rb₂、Rb₃ 和 Rd 等 8 种常见人参皂苷类成分含量,通过数据分析,发现人参皂苷 Rg₁、Rd 可用于区分高丽红参和国产红参,具有较强鉴别意义。

1 仪器与试剂

高效液相色谱 Waters e2695 型(Waters 公司, USA); 十万分之一电子天平 XA205 (Mettler Toledo 公司, USA); 超声波清洗器 SB25-12D 型(宁波新芝生物科技股份有限公司)。

人参皂苷 Rg₁ 对照品(批号 110703-201027, 纯度为 96.3%), 人参皂苷 Re 对照品(批号 110754-201123, 纯度为 89.1%), 人参皂苷 Rb₁ 对照品(批

号 110704-201123, 纯度为 95.9%), 人参皂苷 Rf 对照品(批号 110719-200501, 供鉴别用, 纯度为 86.3%), 人参皂苷 Rb₂ 对照品(批号 110715-200802, 纯度为 94.8%), 人参皂苷 Rb₃ 对照品(批号 111686-200501, 纯度大于 98%, 供含量测定用), 人参皂苷 Rd 对照品(批号 111818-201001, 纯度为 94.4%), 均由中国食品药品检定研究院提供, 人参皂苷 Rc 对照品(批号 RM0303FB14, 纯度 > 98%), 由上海源叶生物科技有限公司提供。共收集高丽红参 103 批次, 源于 6 个生产厂家; 朝鲜红参 35 批次, 源于 1 个生产厂家; 国产红参样品 23 批次, 购自北京、吉林等地。

乙腈为色谱纯, 磷酸为优级纯, 水为超纯水; 其他试剂为分析纯。

2 试验方法与结果

2.1 色谱条件

YMC-Pack ODS-A(4.6 mm × 100 mm 3 μm) 色谱柱; 流动相: 乙腈(A) - 0.1% 磷酸(B) 梯度洗脱程序: 0 ~ 15 min 20% A; 15 ~ 21 min 20% ~ 26% A; 21 ~ 23 min 20% ~ 26% A; 23 ~ 46 min 30% ~ 36% A; 检测波长为 203 nm; 流速为 0.6 mL · min⁻¹ 柱温为 30 °C。色谱图见图 2。

2.2 对照品溶液的制备

精密称取人参皂苷 Rg₁、Re、Rb₁、Rf、Rc、Rb₂ 对照品, 加甲醇制成每 1 mL 分别含 0.50、0.15、0.60、0.10、0.23、0.23 mg 的混合溶液, 摇匀, 即得; 精密称取人参皂苷 Rb₃、Rd 对照品, 加甲醇制成每 1 mL 各含 0.10 mg 的混合溶液, 摇匀, 即得。

2.3 供试品溶液的制备

取本品 2 ~ 4 g 粉碎成粗粉, 取 0.5 g 置具塞锥形瓶中, 精密称定, 加水 2 mL 浸润 10 min, 再加水饱和的正丁醇 60 mL, 摇匀, 冷浸过夜, 置水浴中加热回流 1.5 h, 滤过, 用少量水饱和的正丁醇洗涤残渣及锥形瓶, 合并滤液, 蒸干, 残渣加甲醇溶解并转移至 5 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系考察 分别精密吸取对照品溶液(人参皂苷 Rg₁ 0.568 6 mg · mL⁻¹, Re 0.163 8 mg · mL⁻¹, Rb₁ 0.618 6 mg · mL⁻¹, Rf 0.112 5 mg · mL⁻¹, Rc 0.239 4 mg · mL⁻¹, Rb₂ 0.230 2 mg · mL⁻¹) 1、2、3、4、6、8、10、12 μL 注入液相色谱仪, 记录色谱图, 以进样量为横坐标, 峰面积为

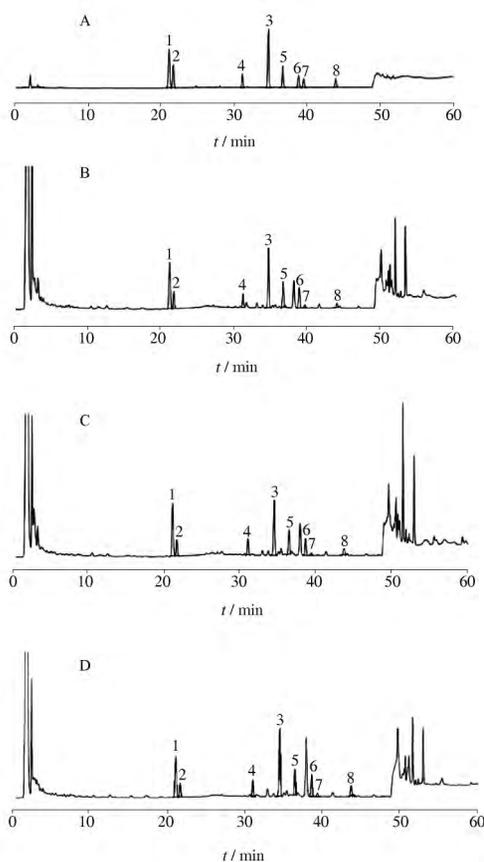


图2 3种红参 HPLC 色谱图

A - 对照品; B - 高丽红参; C - 朝鲜红参; D - 中国红参; 1 - 人参皂苷 R_{g1}; 2 - 人参皂苷 Re; 3 - 人参皂苷 R_{b1}; 4 - 人参皂苷 Rf; 5 - 人参皂苷 Rc; 6 - 人参皂苷 R_{b2}; 7 - 人参皂苷 R_{b3}; 8 - 人参皂苷 Rd

Fig. 2 HPLC Chromatogram of three kinds Red Ginseng

A - reference substances; B - Korean Red Ginseng; C - North Korean Red Ginseng; D - Chinese Red Ginseng; 1 - ginsenoside R_{g1}; 2 - ginsenoside Re; 3 - ginsenoside R_{b1}; 4 - ginsenoside Rf; 5 - ginsenoside Rc; 6 - ginsenoside R_{b2}; 7 - ginsenoside R_{b3}; 8 - ginsenoside Rd

纵坐标, 计算回归方程。结果表明, 各对照品在相应的线性范围内线性关系良好。

2.4.2 精密度、稳定性与重复性 精密吸取同一供试品溶液(高丽红参, 良 20) 连续进样 6 次, 人参皂苷 R_{g1}、Re、R_{b1}、Rf、Rc、R_{b2} 峰面积的 RSD 均小于 2.0%。取同一供试品溶液, 分别于样品配制后 0、2、4、8、16、24、48 h 测定 1 次, 各成分峰面积的 RSD 均小于 1.0%。结果显示, 供试品溶液在 48 h 内基本稳定(表 1)。对同一批次样品(高丽红参, 良 20) 按“2.3”项下方法平行 6 份操作, 各成分重复性的 RSD 均小于 2.0%。

2.4.3 准确度及范围试验 采用加样回收法, 分别精密称取已知含量的同一批次样品(高丽红参, 良 20, 人参皂苷 R_{g1} 含量为 6.121 2 mg · g⁻¹, Re 含量

为 1.379 9 mg · g⁻¹, R_{b1} 含量为 5.588 0 mg · g⁻¹, Rf 含量为 1.029 3 mg · g⁻¹, Rc 含量为 2.030 1 mg · g⁻¹, R_{b2} 含量为 2.072 0 mg · g⁻¹) 0.1、0.25、0.5 g, 置具塞锥形瓶中, 精密称定, 加水 2 mL 浸润 10 min, 分别精密加入对照品溶液(人参皂苷 R_{g1} 0.568 6 mg · mL⁻¹, Re 0.163 8 mg · mL⁻¹, R_{b1} 0.618 6 mg · mL⁻¹, Rf 0.112 5 mg · mL⁻¹, Rc 0.239 4 mg · mL⁻¹, R_{b2} 0.230 2 mg · mL⁻¹) 1.0、2.5、5.0 mL, 再加水饱和的正丁醇 60 mL, 照“2.3”项下方法制备供试品溶液, 各平行制备 3 份, 依法测定。结果表明, 本方法具有良好的准确度。结果人参皂苷 R_{g1}、Re、R_{b1}、Rf、Rc、R_{b2} 低、中、高浓度的回收率 (n=9) 分别为 98.51%、101.47%、98.57%、98.64%、97.59% 和 98.47%, RSD 分别为 2.23%、1.68%、1.45%、1.48%、1.36% 和 1.82%。

3 主成分分析

本实验将 3 种红参 161 批次样本中 8 个皂苷类成分的含量, 提取数据的主要信息, 采用 PCA 进行数据处理(表 1 2)。

表 1 中国红参、高丽红参和朝鲜红参质量的主成分方差贡献

Tab. 1 Total variance explained of quality traits of Chinese Red Ginseng, Korean Red Ginseng and North Korean Red Ginseng

Component	Initial eigenvalues		
	Total	Variance/%	Cumulative/%
1	4.679	58.488	58.488
2	1.098	13.725	72.213
3	0.814	10.171	82.384
4	0.600	7.506	89.890
5	0.331	4.140	94.029
6	0.242	3.019	97.049
7	0.146	1.824	98.873
8	0.090	1.127	100.00

表 2 旋转变换后的因子载荷矩阵

Tab. 2 Rotated component matrix

Component	1	2
Ginsenoside R _{g1}	0.933	-0.054
Ginsenoside Re	0.671	0.202
Ginsenoside R _{b1}	0.667	0.440
Ginsenoside Rf	0.888	0.000
Ginsenoside Rc	0.865	0.324
Ginsenoside R _{b2}	0.684	0.474
Ginsenoside R _{b3}	0.610	0.473
Ginsenoside Rd	0.007	0.918

前 2 个主成分特征值大于 1, 累积贡献率 72.213%, 基本保留了原变量的信息, 故提取前 2 个主成分进行分析。表 2 和图 3 是方差最大正交旋转后的矩阵数据和因子负荷图, 因子 1 中人参皂苷 R_{g_1} 载荷 0.933, 高度正相关, 所以因子 1 主要反映人参皂苷 R_{g_1} ; 因子 2 中人参皂苷 R_d 载荷 0.918, 高度正相关, 人参皂苷 R_{g_1} 载荷 -0.054 , 负相关, 故因子 2 主要反映人参皂苷 R_d , 且人参皂苷 R_{g_1} 与 R_d 成反比关系, 提示人参皂苷 R_{g_1} 、 R_d 可以反映 3 种红参的差异, 其余 6 种成分则体现了红参的共性。计算得到 2 个因子的得分, 见图 4, 中国红参与高丽红参有显著的差异, 但与朝鲜红参不能明显的区分开来。

4 t 检验

本实验同时将收集到的 103 批次高丽红参, 35 批次朝鲜红参, 23 批次国产红参样品 8 种皂苷类成分含量结果进行了 t 检验, 平均值和偏差见表 3, t 检验结果见表 4。

结果表明, 高丽红参与朝鲜红参人参皂苷 R_e 含量有显著差异; 高丽红参与国产红参人参皂苷 R_{g_1} 、 R_f 、 R_{g_1} 与 R_e 、 R_{b_1} 3 者之和, 3 项含量有显著差异; 朝鲜红参与国产红参人参皂苷 R_{g_1} 有显著差异, R_{g_1} 与 R_e 、 R_{b_1} 3 者之和有差异。其中, 高丽红参与国产红参人参皂苷 R_{g_1} P 值为 9.89×10^{-5} , 说明

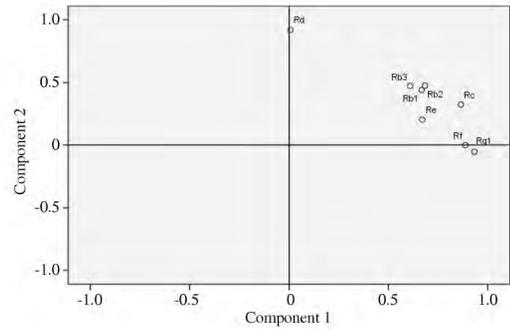


图 3 3 种红参中 8 种皂苷类成分旋转变换后因子 1、2 的成分分布图

Fig. 3 Component plot of factors 1, 2 of eight Ginsenosides in three kinds Red Ginseng

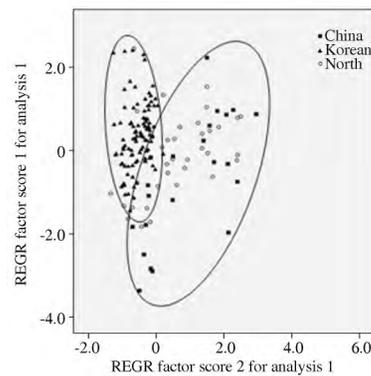


图 4 161 批 3 种红参旋转变换后因子分析散点图

Fig. 4 PCA Case scores of 161 batches of three species red ginseng

表 3 3 种红参含量的均值和标准偏差结果

Tab. 3 The mean and standard deviation result analysis of ginsenosides in three kinds Red Ginseng

The source of sample	Ginsenoside R_{g_1}	Ginsenoside R_e	Ginsenoside R_{b_1}	Ginsenoside R_f	Ginsenoside R_c	Ginsenoside R_{b_2}	Ginsenoside R_{b_3}	Ginsenoside R_d	The sum of ginsenoside R_{g_1} , R_e and R_{b_1}	The sum of ginsenoside R_f , R_c and R_{b_2}	The peak area ratio of ginsenoside R_{g_1} and R_d
Korea	4.71 ± 1.06	1.33 ± 0.25	4.53 ± 1.10	0.76 ± 0.18	1.86 ± 0.36	1.82 ± 0.33	0.33 ± 0.10	0.34 ± 0.08	10.57 ± 2.27	4.43 ± 0.78	11.84 ± 3.01
North Korea	4.35 ± 1.23	1.06 ± 0.30	5.16 ± 1.77	0.73 ± 0.25	1.94 ± 0.58	2.00 ± 0.74	0.34 ± 0.11	0.66 ± 0.30	10.57 ± 2.98	4.66 ± 1.35	5.49 ± 1.74
China	3.21 ± 1.50	1.20 ± 0.56	4.14 ± 2.13	0.62 ± 0.27	1.66 ± 0.90	1.81 ± 1.05	0.36 ± 0.18	0.77 ± 0.40	8.27 ± 3.63	4.09 ± 2.14	3.72 ± 1.70

表 4 人参皂苷类成分 3 种来源红参的配对样本 t 检验结果

Tab. 4 The paired samples test result of three kinds Red Ginseng about the ginsenoside content

The comparison of difference area	Ginsenoside R_{g_1}	Ginsenoside R_e	Ginsenoside R_{b_1}	Ginsenoside R_f	Ginsenoside R_c	Ginsenoside R_{b_2}	Ginsenoside R_{b_3}	Ginsenoside R_d	The sum of ginsenoside R_{g_1} , R_e and R_{b_1}	The sum of ginsenoside R_f , R_c and R_{b_2}	The peak area ratio of ginsenoside R_{g_1} and R_d
Korea to North Korea	0.103	1.72×10^{-6} ²⁾	0.053	0.273	0.449	0.165	0.800	3.63×10^{-7} ²⁾	0.991	0.343	7.60×10^{-18} ²⁾
Korea to China	9.89×10^{-5} ²⁾	0.288	0.406	0.004 ²⁾	0.300	0.977	0.498	5.43×10^{-11} ²⁾	0.007 ²⁾	0.451	7.39×10^{-14} ²⁾
North Korea to China	0.002 ²⁾	0.305	0.053	0.129	0.191	0.423	0.609	0.273	0.011 ¹⁾	0.257	3.29×10^{-4} ²⁾

注: 具统计学差异, ¹⁾ $P < 0.05$; 具显著统计学差异, ²⁾ $P < 0.01$

Note: ¹⁾ $P < 0.05$, Statistic difference; ²⁾ $P < 0.01$, Significant difference

人参皂苷 R_{g_1} 是区分二者的一个重要因素;高丽红参与朝鲜红参,高丽红参与国产红参,人参皂苷 R_d P 值分别为 3.63×10^{-7} 、 5.43×10^{-11} ,说明人参皂苷 R_d 为又一区分二者的一个重要因素。结合主成分分析结果,人参皂苷 R_{g_1} 与 R_d 可以作为判别中国红参、韩国红参及朝鲜红参的重要依据。

5 人参皂苷 R_{g_1} 与 R_d 峰面积比值

根据主成分分析和 t 检验结果,得到初步结论是,人参皂苷 R_{g_1} 和 R_d 是导致差异的主要成分,考虑到在高丽红参中人参皂苷 R_d 含量较低,测定准确性低,因此选择人参皂苷 R_{g_1} 与 R_d 峰面积比作为质控指标。因此我们计算了所有样品 2 峰面积比,结果 10 批次高丽红参全部大于 7.0,35 批次朝鲜红参在 2.59 ~ 8.24 之间,23 批次中国红参全部小于 6.5,见图 5。

从图 5 中可以看出,人参皂苷 R_{g_1} 和人参皂苷 R_d 由高丽红参至朝鲜红参至中国红参依次递减,而 3 种红参生长环境的纬度依次递增,呈现一致的变化规律,高丽红参和国产红参在 6.5 ~ 7.0 这个区域之间二者没有交叉,朝鲜红参恰好位于两者之间。 t 检验的结果(表 4),高丽红参与中国红参、朝鲜红参与中国红参、高丽红参与朝鲜红参 P 值分别为 7.39×10^{-14} 、 3.29×10^{-4} 、 7.60×10^{-18} ,再次验证高丽红参与中国红参在人参皂苷 R_{g_1} 和 R_d 峰面积比存在非常显著差异。

6 讨论

6.1 色谱柱的选择

在色谱柱的考察中发现,色谱柱 SUPELCO Discovery[®] C_{18} (4.6 mm × 250 mm 5 μ m) 等不同品

牌的色谱柱分离人参皂苷类成分效果较好,但是分析时间较长,时间 100 ~ 120 min,考虑减少分析时间,故选用了长度和内径为 4.6 mm × 100 mm,粒径小于 3 μ m 色谱柱。共考察 5 种品牌,结果其中 4 种色谱柱考察结果较为满意,4 根色谱柱分别为:① YMC-pack ODS-A s-3 μ m; ② SUPELCO Ascentis Express C_{18} 2.7 μ m; ③ CAPCELL CORE C_{18} 2.7 μ m; ④ Thermo SCIENTIFIC Accucore C_{18} 2.6 μ m。经试验,4 根色谱柱适当调整梯度的比例,样品均可达到相应的基线分离。

6.2 鉴别成分的分析

针对 3 种红参中主要皂苷类成分分析差异,寻找特征指标,亦比较了其他皂苷类成分峰面积比与含量比,见图 6。例如人参皂苷 R_{b_1} / R_d 峰面积比,高丽红参、中国红参各有 1 批次和 3 批次落于中间区域 8.0 ~ 9.0; ($R_{g_1} + R_{b_1}$) / R_d 峰面积比,高丽红参、中国红参各有 1 批次落于中间区域 15.0 ~ 17.0,高丽红参与国产红参均有交叉,所以未作为质控指标。测定的 6 个皂苷类成分含量的比值,3 种红参基本呈现均匀分布,高丽红参含量分布较为集中,朝鲜红参和国产红参含量分布较为分散,与韩国红参规模化生产有关。

6.3 小结

本实验通过样品含量 t 检验与主成分分析,深入探讨了高丽红参、朝鲜红参、国产红参中常见主要成分的差异,符合这 3 种红参“大同小异”的现状,同时分析人参皂苷 R_{g_1} 和 R_d 的含量变化情况,与生长环境有关,呈现与纬度分布一致的情况,二者峰面积比值可作为区分高丽红参与国产红参的指标。是否与加工方法等其他因素相关,有待后续积累样本量,连续分析、验证。

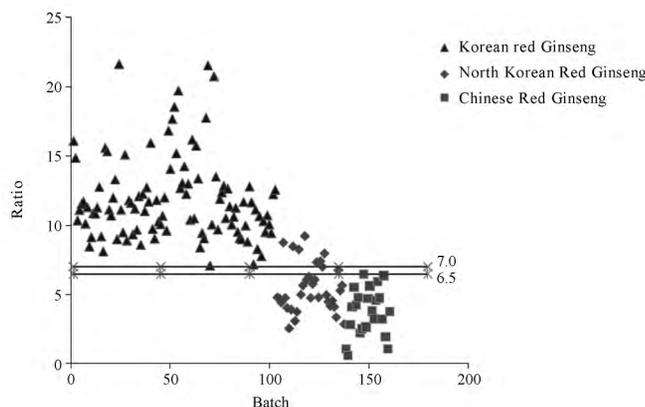


图 5 人参皂苷 R_{g_1} 与人参皂苷 R_d 峰面积比值散点图

Fig. 5 The scatter diagram of the peak area ratio of ginsenoside R_{g_1} to R_d

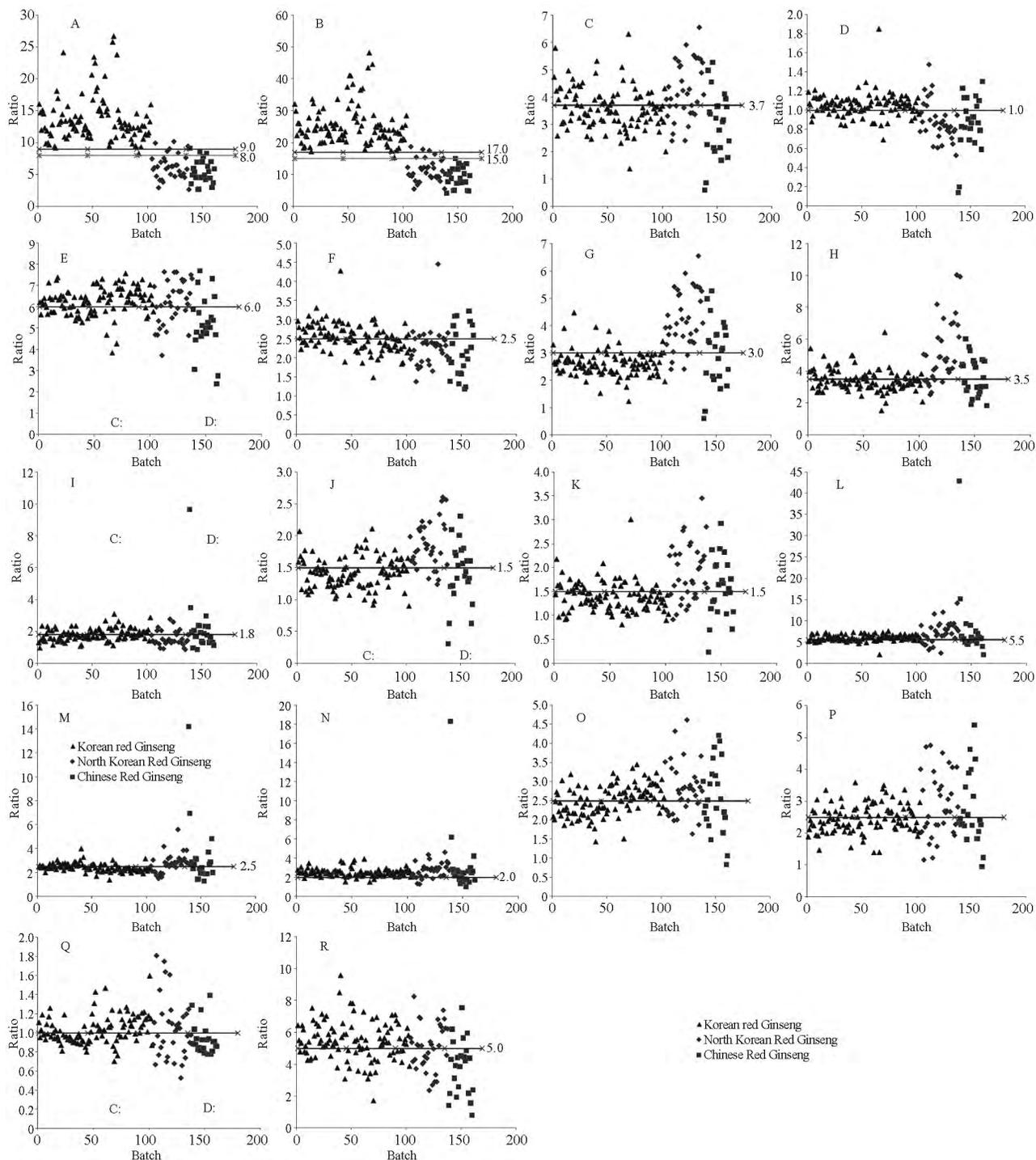


图6 皂苷类成分峰面积或含量比值散点图

A - 人参皂苷 Rb₁ 与 Rd 的峰面积比值; B - 人参皂苷 Rg₁ 与 Rb₁ 之和与 Rd 的峰面积比值; C - 人参皂苷 Rg₁ 与 Re 的含量比值; D - 人参皂苷 Rg₁ 与 Rb₁ 的含量比值; E - 人参皂苷 Rg₁ 与 Rf 的含量比值; F - 人参皂苷 Rg₁ 与 Rc 的含量比值; G - 人参皂苷 Rg₁ 与 Rb₂ 的含量比值; H - 人参皂苷 Re 与 Rb₁ 的含量比值; I - 人参皂苷 Re 与 Rf 的含量比值; J - 人参皂苷 Re 与 Rc 的含量比值; K - 人参皂苷 Re 与 Rb₂ 的含量比值; L - 人参皂苷 Rb₁ 与 Rf 的含量比值; M - 人参皂苷 Rb₁ 与 Rc 的含量比值; N - 人参皂苷 Rb₁ 与 Rb₂ 的含量比值; O - 人参皂苷 Rf 与 Rc 的含量比值; P - 人参皂苷 Rf 与 Rb₂ 的含量比值; Q - 人参皂苷 Rc 与 Rb₂ 的含量比值; R - 人参皂苷 Rg₁ 与 Rf 的含量比值

Fig. 6 The scatter diagram of the peak area or the content ratio

A - the peak area ratio of ginsenoside Rb₁ to Rd; B - the peak area ratio of ginsenoside the sum of Rg₁ and Rb₁ to Rd; C - the content ratio of ginsenoside Rg₁ to Re; D - the content ratio of ginsenoside Rg₁ to Rb₁; E - the content ratio of ginsenoside Rg₁ to Rf; F - the content ratio of ginsenoside Rg₁ to Rc; G - the content ratio of ginsenoside Rg₁ to Rb₂; H - the content ratio of ginsenoside Re to Rb₁; I - the content ratio of ginsenoside Re to Rf; J - the content ratio of ginsenoside Re to Rc; K - the content ratio of ginsenoside Re to Rb₂; L - the content ratio of ginsenoside Rb₁ to Rf; M - the content ratio of ginsenoside Rb₁ to Rc; N - the content ratio of ginsenoside Rb₁ to Rb₂; O - the content ratio of ginsenoside Rf to Rc; P - the content ratio of ginsenoside Rf to Rb₂; Q - the content ratio of ginsenoside Rc to Rb₂; R - the content ratio of ginsenoside Rg₁ to Rf

REFERENCES

- [1] Ch. P(2015) Vol I (中国药典 2015 年版. 一部) [S]. 2015: 153-154.
- [2] LEE S K , KIM J H , SOHN H J , *et al.* Changes in aroma characteristics during the preparation of redginseng estimated by electronic nose , sensory evaluation and gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Sen Actuat B Chem* 2005 ,106(1) : 7-12.
- [3] LI S , LI X R , WANG G L , *et al.* Rapid discrimination of Chinese red ginseng and Korean ginseng using an electronic nose coupled with chemometrics [J]. *J Pharm Biomed Anal* ,2012 ,70(2) : 605-608.
- [4] IN G , AHN N G , BAE B S , *et al.* New method for simultaneous quantification of 12 ginsenosides in red ginseng powder and extract: in-house method validation [J]. *J Ginseng Res* ,2012 ,36(2) : 205-210.
- [5] LEE S I , KWON H J , LEE Y M , *et al.* Simultaneous analysis method for polar and non-polar ginsenosides in red ginseng by reversed-phase HPLC-PAD [J]. *J Pharm Biomed Anal* ,2012 ,60(4) : 80-85.
- [6] ZHANG H M , LI S L , ZHANG H , *et al.* Holistic quality evaluation of commercial white and red ginseng using a UPLC-QTOF-MS/MS-based metabolomics approach [J]. *J Pharm Biomed Anal* 2012 ,62(62) : 258-273.
- [7] CHU C , XU S J , LI X N , *et al.* Profiling the ginsenosides of three ginseng products by LC-Q-ToF/Ms [J]. *J Food Sci* ,2013 ,78(5) : 653-659.
- [8] DU Q Q , LIU S Y , XU R F , *et al.* Studies on structures and activities of initial maillard reaction products by electrospray ionisation mass spectrometry combined with liquid chromatography in processing of red ginseng [J]. *Food Chem* 2012 ,135(2) : 832-838.
- [9] YU K , XIN M T , PEREZ J G , *et al.* Using LC-MS^E with a multivariate statistical sample profiling strategy to distinguish Chinese Red Ginseng from Korean Red Ginseng [J]. *Mass Spectrometry* 2009 ,10: 1-9.
- [10] XIE G X , PLUMB R , SUM M , *et al.* Ultra-performance LC/TOF MS analysis of medicinal panax herbs for metabolomic research [J]. *Separation Science* 2008 ,31(6-7) : 1015-1026.
- [11] XIE G X , NI M Y , *et al.* Application of ultra-performance LC-TOF MS metabolite profiling techniques to the analysis of medicinal panax herbs [J]. *Metabolomics* 2008 ,4(3) : 246-260.
- [12] ZHAO Y , ZHANG F , QU S J , *et al.* The main component of pharmacological research about ginseng in the last three year [J]. *Asia-Pacific Tradit Chin Med*(亚太传统医药) ,2012 ,8(11) : 171-174.
- [13] ZHOU C Q , ZHOU P. Advances in studies on ginsenoside Rd [J]. *Chin Tradit Herbal Drugs*(中草药) ,2009 ,40(5) : 832-836.
- [14] CHENG H , SONG X B , ZHANG L J , *et al.* Advances in research on the ginsenoside Rg3 and ginsenoside Rh2 [J]. *Drug Eval Res*(药物评价研究) 2010 ,33(4) : 307-311.
- [15] JIN X , ZHU L Y , SHEN H , *et al.* Influence of sulphur-fumigation on the quality of white ginseng: a quantitative evaluation of major ginsenosides by high performance liquid chromatography [J]. *Food Chem* 2012 ,135(3) : 1141-1147.
- [16] JING S Q , JIANG H P , LIU F Y , *et al.* Comparison of seven ginsenoside contents in Shengshaishen, Hongshen and Linxiashen [J]. *Chin Arch Tradit Chin Med*(中华中医药学刊) 2009 ,27(1) : 207-209.
- [17] ZENG W J , LIANG S , GAO K W , *et al.* Fast determination of seven ginsenosides in abstract of Panax Ginseng by HPLC [J]. *Agricul Eng*(农业工程) 2013 ,2(3) : 47-50.
- [18] GAO Y G , HAO J X , ZANG P , *et al.* Content determination of 9 ginsenoside monomers in farmland ginseng by HPLC [J]. *Food Sci*(食品科学) 2012 ,33(2) : 189-193.
- [19] ZHANG C Y , DONG L , CHEN S L , *et al.* UPLC Fingerprint for quality assessment of ginsenosides of Ginseng Radix et Rhizoma [J]. *Acta Pharm Sin*(药学学报) 2010 ,45(10) : 1296-1300.
- [20] SUN G X , YANG H T , LIU W F , *et al.* Digitized fingerprints of panax ginseng rubra by HPLC [J]. *Chin Tradit Pat Med*(中成药) 2007 ,29(7) : 937-940.
- [21] LIU W F , XIONG Y , MU S X , *et al.* Study on the fingerprints of panax ginseng rubra by HPLC [J]. *Liaoning J Tradit Chin Med*(辽宁中医杂志) 2009 ,36(7) : 1178-1179.
- [22] JIANG Y L. True and false identification of korean red ginseng [J]. *J Jiangnan Univ*(*Med Ed*) (江汉大学学报: 医学版) , 2002 ,30(1) : 47-50.
- [23] WU J M , LIN H Y , ZHAO L H , *et al.* Comparative study on quality of Tongrentang red ginseng and korean red ginseng determination of ginsenosides and polysaccharides [J]. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志) ,2007 ,32(7) : 573-577.
- [24] ZHANG C , WANG Z H , JIN D Z. Comparative study on HPLC-FPS of Chinese Red Ginseng and korean ginseng [J]. *Chin Tradit Patent Med*(中成药) 2001 ,23(3) : 160-163.

(收稿日期: 2017-06-05)