

羽叶三七根茎的三萜皂甙成分及其化学分类学意义

王谷祺¹ 樊娟¹ 李淑蓉¹ 汪夕彬¹ 冯宝树*¹
杨崇仁*² 周俊² 宁永成³ 冯玉萍³ 陶家海³

(¹西安植物园, 西安)

(²中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

(³清华大学分析测试中心, 北京)

关键词 羽叶三七; 皂甙; 化学分类学

羽叶三七 (*Panax japonicus* C. A. Meyer var. *bipinnatifidus* (Seem.) Wuct Feng) 又称疙瘩七, 产我国西北部至西南部山区, 是人参属植物中分布海拔和纬度均较高的一个种类。在陕西省秦岭地区主要产于南北坡海拔2100—2900米的针叶林下阴湿处。民间以其根茎入药, 具有清热解毒、顺气健胃、活血祛瘀、滋补强壮之效^[1]。作为国产人参属植物皂甙成分系统研究的一个部分, 本文报告秦岭产羽叶三七根茎的皂甙成分, 并讨论其化学分类学意义。

陕西省秦岭产的羽叶三七根茎的85%乙醇提取物, 以大孔吸附树脂柱处理得粗皂甙, 用硅胶柱层析、大孔吸附树脂柱层析及反相柱层析反复分离, 得到10个皂甙成分, 经测定¹³C NMR、MS及熔点, 并与已知标准品对照, 分别鉴定为竹节参甙 (*chikusetsu-saponin*) V (即人参甙R₀)、IV、IV_a, 姜状三七甙 (*zingibroside*) R₁ 以及人参甙 (*ginsenoside*) Rb₁、Rd、Re、Rg₁、Rg₂和24(s)-假人参甙F₁₁ [24(s)-pseudoginsenoside F₁₁]。各皂甙的得率如表1。

羽叶三七是竹节参 (*P. japonicus* C.A. Meyer) 的一个变种, 除以叶片羽状分裂为特征外, 其分布地区偏于整个种分布区西部的较高海拔和较高纬度。陕西秦岭产的羽叶三七根茎的皂甙成分与竹节参的各变种是很相似的, 均以含齐墩果烷型的五环三萜皂甙为主, 并含有微量的达马烷型四环三萜皂甙, 皂甙的组成也较类似 (见表1)^[2-5]。显然, 羽叶三七作为竹节参的一个变种是适宜的。羽叶三七的根茎与珠子参 (*P. japonicus* var. *major*) 相似, 以节间伸延纤细、节膨大为球形的念珠状根茎为特征, 且在一些居群中二者常混生, 但是羽叶三七的分布上线要偏高、偏北。我们曾讨论过, 认为珠子参是竹节参分布区西部的较高海拔和较高纬度的地理替代类型^[1]。羽叶三七根茎的皂甙成分与珠子参根茎最为相似 (表1), 二者均以齐墩果烷型的竹节参甙V含量最高。并含有较多的竹节参甙IV_a, 但微量的达马烷型皂甙的组成仍有差异。似乎可以认

为, 羽叶三七是珠子参在更高海拔和更高纬度的环境条件下形成的地理替代类型。

有趣的是, 从横断山脉向北延伸至秦岭甚至青海、甘肃的这一类群植物, 包括狭叶竹节参 (*P. japonicus* var. *angustifolius*)、竹节参、珠子参和羽叶三七, 虽然它们之间在地理分布上都表现了明显的海拔和纬度的地理替代现象 (虽然在个别地区有一定

表1 竹节参各变种根茎的皂甙成分

Tab. 1 Saponins of rhizomes of some varieties of *Panax japonicus*

	<i>var. japonicus</i> [33]		<i>var. major</i>		<i>var. angustifolius</i> [45]		<i>var. bipinnatifidus</i>
	Japan (C)	China (S) (Yunnan)	China [33] (Yunnan)	China [33] (Shaanxi)	China (Yunnan)	China (Shaanxi)	
oleanane type							
C-V	5.4	2.2	3.1	0.95	1.48	7.3	
C-IV	0.4	1.4	3.4	-	-	1.34	2.22
C-IVa	+	-	2.8	0.19	1.72	0.72	0.022
C-Ib	+	-	-	-	-	-	0.20
Me-C-V	-	-	0.04	-	-	-	-
28-O	-	-	-	-	-	0.94	-
3-O	-	-	-	-	-	0.07	-
Z-R ₁	-	-	-	-	-	0.07	-
Me-D-IVa	-	-	-	-	+	-	0.026
20(s)-ppd type							
G-Rb ₁	-	0.7	-	-	-	-	0.122
G-Rc	-	0.1	-	-	-	-	-
G-Rd	-	-	0.04	0.67	-	0.06	0.085
N-R ₄	-	0.02	-	-	-	-	-
GY-XVII	-	0.02	-	-	-	-	-
C-Ia	+	-	-	-	-	-	-
C-III	1.2	-	-	-	-	-	-
20(s)-ppi type							
G-Re	-	0.1	0.12	-	0.08	-	0.06
G-Rg ₁	-	0.4	0.15	-	-	0.38	0.085
G-Rg ₂	+	-	0.05	-	0.02	-	0.058
G-Rh ₁	-	-	-	-	-	0.006	-
N-R ₁	-	0.05	-	-	-	0.16	-
N-R ₂	-	0.3	0.02	0.03	0.02	-	-
ocotillol type							
M-R ₁	-	-	-	0.07	-	-	-
M-R ₂	-	-	-	0.11	-	-	-
P-F ₁₁	-	-	0.24	-	-	-	0.016

G, ginsenoside N, notoginsenoside C, chikusetsusaponin P, pseudoginsenoside M, majoroside 3-O, oleanolic acid 3-O-β-D-glucuronopyranoside 28-O, 28-O-β-D-glucopyranosyl oleanolate Me-C-V, methyl ester of C-V(63) Z, zingibrosid S, stipuleanoside (C), chikusetsu-ninjin (S), satsuma-ninjin

交叉)，且在植物形态特征上以叶片形状或根茎形状的一定隔离作为表征（虽然相互之间有一些过渡类型），但它们根茎的皂甙成分却没有明显的差异。这说明了它们之间有着十分密切的亲缘关系，也表明形态进化与化学进化的速率在这一类群植物中是不一致的。而它们在皂甙成分上的相似性，为这些植物在民间往往有共同的医疗作用提供了依据。

实 验 部 分

^{13}C 核磁共振谱用FX90Q. JEOL. Japan或WH-90, Bruker仪, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂, TMS为内标; 质谱用Finnigan-4510仪测定; 柱层析硅胶用上海五四农场化工厂产品, 100—200目或200—300目; 反相层析用Lobar Lichroprep Rp-8 (E. Merck), 含水甲醇洗脱。硅胶G (青岛海洋化工厂) 薄层层析, 展开剂: 氯仿-甲醇-水 (7 : 3 : 0.5), 反相薄层层析 (HPTLC, Rp-8, Merck) 展开剂为含水甲醇。显色剂: 10% 硫酸。

皂甙的提取和分离

羽叶三七根茎干粉837 g用85%乙醇提取4次, 提取液减压蒸干得292 g, 经大孔吸附树脂 (D-101, 天津制胶厂) 处理, 得粗皂甙80 g, 得率为9.4%。

粗皂甙80 g以硅胶柱层析分离, 氯仿-甲醇-水 (50 : 10 : 1 → 20 : 10 : 1) 梯度洗脱, 用硅胶G薄层层析指导合并得九个洗脱部分 (Fr. 1—9)。

Fr. 2 (4.5 g) 经D-101大孔吸附树脂柱和Lobar Rp-8反相柱层析分离纯化, 60% 甲醇洗脱, 得人参甙 Rg_1 (486mg), mp 192—194°C (dec.) 和 24(s)-假人参甙 F_{11} (113 mg), mp 193—196°C (dec.)。

Fr. 3 (4 g) 经 D-101大孔吸附树脂柱和 Lobar Rp-8反相柱层析, 含水甲醇洗脱, 得人参甙 Rg_2 (480mg), mp 178—181°C (dec.)。

Fr. 4 (7 g) 经D-101大孔吸附树脂柱层析和Lobar Rp-8反相柱层析纯化, 得人参甙 Re (494mg), mp 178—181°C (dec.) 和人参甙 Rd (714mg), mp 203—206°C (dec.)。

Fr. 5 (7g) 用甲醇-水反复重结晶, 得竹节参甙 V_a (1.4g), mp 203—205°C (dec.)。

Fr. 6 (6.4 g) 用D-101大孔吸附树脂柱层析反复分离精制, 得竹节参甙 V_a (157mg) 和姜状三七甙 R_1 (215mg), mp 234—236°C (dec.)。

Fr. 7 (16.4 g) 经D-101大孔吸附树脂柱和Lobar Rp-8反相柱层析反复分离纯化, 得竹节参甙 V (174mg), mp 235—238°C (dec.)。人参甙 Rb_1 (573mg), mp 196—198°C (dec.)。

Fr. 8 (2.4 g) 经D-101大孔吸附树脂柱和Lobar Rp-8反相柱层析反复处理, 得人参甙 Rb_1 (434mg) 和竹节参甙 V (696 mg), mp 228—230°C (dec.)。

Fr. 9 (27.2 g) 用甲醇重结晶得竹节参甙 V (18.2 g)。

已知皂甙的鉴定

各皂甙与已知标准品对照薄层层析 R_f 值一致, 熔点一致, ^{13}C NMR 谱各碳化学位移一致; 用醋酐-吡啶常法制备乙酰化物测EI-MS谱, 各主要碎片峰相符。

参 考 文 献

- 1 云南植物研究所. 植物分类学报 1975; 13(2): 29
- 2 Morita T, Kasai R, Kohda H, et al. *Chem Pharm Bull* 1983; 31(9): 3205
- 3 Morita T, Kasai R, Tanaka O, et al. *Chem Pharm Bull* 1982, 30(12): 4341
- 4 王喆, 贾忠健, 朱子清等. 植物学报 1985; 27(6): 618
- 5 王答祺, 樊娟, 汪夕彬等. 植物学报 1988; 待发表。

SAPONINS OF THE RHIZOME OF PANAX JAPONICUS VAR. BIPINNATIFIDUS AND ITS SIGNIFICANCE OF CHEMOTAXONOMY

Wang Daqi¹, Fang Juan¹, Li Shurong¹, Wang Xibin¹, Feng Baoshu^{*1},
Yang Chongren^{*2}, Zhou Jun², Ning Yongcheng³, Feng Yuping³, Yao Jiaxun³

(¹Botanical Garden of Xian, Xian)

(²Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

(³Qinghua University, Beijing)

Abstract From the rhizome of *Panax japonicus* C.A.Meyer var. *bipinnatifidus* (Secm.) Wu et Feng, collected in Qinling Mountain Shaanxi, China, ten saponins were isolated. By means of ¹³C NMR, EI-MS and compare with authentic samples, which were identified with chikusetsusaponin V (yield: 2.20%), IV (0.022%), IVa (0.20%), zingibroside R₁ (0.026%), ginsenoside Rb₁ (0.122%), Rd (0.085%), Re (0.06%), Rg₁ (0.085%), Rg₂ (0.058%) and 24(s)-pseudoginsenoside F₁₁ (0.016%), respectively. From the similarity of saponin constituents between var. *bipinnatifidus* and other varieties of *P. japonicus*, there are suitable that var. *bipinnatifidus* as a variety of *P. japonicus* and as a geographic substitute form of var. *major* in more high elevation and more high latitude.

Key words *Panax japonicus* var. *bipinnatifidus*; Saponin; Chemotaxonomy

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