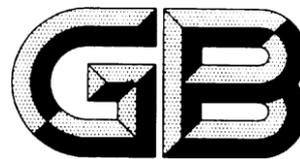


ICS\*\*\*\*  
B\*\*



# 中华人民共和国国家标准

GB/T \*\*\*\*\*. 1—20\*\*

## 人参单体皂苷检验方法

Test method for monomer ginsenoside

(征求意见稿)

202#-##-##发布

202#-##-##实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会

发布



## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1 给出的规则起草。

本标准由全国参茸产品标准化技术委员会（SAC/TC 403）提出并归口。

本标准起草单位：吉林人参研究院、杭州胡庆余堂国药号有限公司、辽宁省参茸产品质量监督检验中心、通化市产品质量检验所、白山市产品质量检验所、浙江寿仙谷医药股份有限公司、吉林省园艺特产总站、吉林省标准院、国家标准研究院、通化师范学院人参学院、国家参茸产品监督检验中心。

本标准起草人：曹志强、徐芳菲、杨仲英、刘立凤、慈慧、唐崇明、李振皓、李蕾、冯家、张红杰、初桥、谢丽娟、武伦鹏、徐靖、马清书、单纪平、田景鑫、蒋玲霞、杨怀雷、席兴军、张宏桂、胡彦武、娄子恒、孙本昌、解增友、龙研、王国明、郭畅冰、岳乐乐、宋莹莹、康辰凯

## 引 言

本标准为人参单体皂苷定性、定量检验方法标准，涵盖多种常见人参单体皂苷，包括：20(S)-原人参二醇；人参二醇；20(S)-原人参三醇；人参三醇；人参皂苷Rg<sub>1</sub>；人参皂苷Re；人参皂苷Rb<sub>1</sub>；人参皂苷Rb<sub>2</sub>；人参皂苷Rb<sub>3</sub>；人参皂苷Rc；人参皂苷Rd；人参皂苷F<sub>1</sub>；人参皂苷F<sub>2</sub>；人参皂苷Rf；20(S)-人参皂苷Rh<sub>1</sub>；20(R)-人参皂苷Rh<sub>1</sub>；20(S)-人参皂苷Rg<sub>2</sub>；20(R)-人参皂苷Rg<sub>2</sub>；20(S)-人参皂苷Rh<sub>2</sub>；20(R)-人参皂苷Rh<sub>2</sub>；人参皂苷CK；人参皂苷Ro；拟人参皂苷F<sub>11</sub>；20(S)-人参皂苷Rg<sub>3</sub>；20(R)-人参皂苷Rg<sub>3</sub>等。随着科学技术的不断普及和提高，本标准将适时增加新的人参单体皂苷品种。

# 人参单体皂苷检验方法

## (征求意见稿)

### 1 范围

本标准规定了人参单体皂苷检验方法中的术语和定义、方法原理、试验条件、试剂、仪器和设备、样品制备、样品应满足的条件、定性检验方法和定量检验方法。

本标准适用于人参单体皂苷的定性鉴别和定量检测。

### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

《中华人民共和国药典》

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

《美国化学文摘社登记手册》-1974 美国化学摘要服务社(chemical abstracts service)

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1 定性检验方法 Qualitative test method

利用熔点、比旋光度、薄层色谱、核磁以及质谱等技术方法，对所测物质分子量、化学式以及化学结构进行确定的方法。

#### 3.2 定量检验方法 Quantitative test method

利用高效液相色谱法对所测物质的纯度进行测定的方法。

### 4 方法原理

#### 4.1 人参单体皂苷的基本性质

人参单体皂苷的基本信息见表1。

表1 人参单体皂苷的基本信息

类型	名称	分子式	分子量	化学名称	CAS 号	溶解性
原 人 参 二 醇 型	人参皂苷Rb <sub>1</sub> Ginsenoside Rb <sub>1</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub>	1108	3-O-[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-24-烯-3β,12β,20S-三醇	41753-43-9	易溶于甲醇、乙醇， 可溶于水，不溶于 乙醚、苯
	人参皂苷Rb <sub>2</sub> Ginsenoside Rb <sub>2</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1078	3-O-[β-D-吡喃葡萄糖基 -(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖 基]-20-O-[α-L-吡喃阿拉伯糖基 -(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达 玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇	11021-13-9	易溶于甲醇、乙醇， 可溶于水，不溶于 乙醚、苯
	人参皂苷Rb <sub>3</sub> Ginsenoside Rb <sub>3</sub>	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1078	3-O-[β-D-吡喃葡萄糖基 -(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖 基]-20-O-[β-D-吡喃木糖基 -(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达 玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇	68406-26-8	易溶于甲醇、乙醇， 可溶于水，不溶于 乙醚、氯仿、苯
	人参皂苷Rc Ginsenoside Rc	C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub>	1078	3-O-[β-D-吡喃葡萄糖基 -(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖 基]-20-O-[α-L-呋喃阿拉伯糖基	11021-14-0	易溶于甲醇、乙醇， 可溶于水，不溶于 乙醚、苯

				-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇		
	人参皂苷 Rd Ginsenoside Rd	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	946	3-O-[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-达玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇	52705-93-8	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	人参皂苷 F <sub>2</sub> Ginsenoside F <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784	3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-20-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇	62025-49-4	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(S)人参皂苷 Rg <sub>3</sub> 20(S)-Ginseosid Rg <sub>3</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784	3-O-[β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇	14197-60-5	易溶于甲醇、乙醇,不溶于石油醚
	20(R)人参皂苷 Rg <sub>3</sub> 20(R)-Ginseosid Rg <sub>3</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784	3-O-[β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达玛-24-烯-3β,12β,20R-三醇	38243-03-7	易溶于吡啶,微溶于甲醇、乙醇,不溶于水、乙醚、苯
	人参皂苷 CK Ginsenoside CK	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub>	622	20-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇	39262-14-1	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(S)人参皂苷 Rh <sub>2</sub> 20(S)-Ginseosid Rh <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub>	622	3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,12β,20S-三醇	67400-17-3	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(R)人参皂苷 Rh <sub>2</sub> 20(R)-Ginseosid Rh <sub>2</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub>	622	3-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,12β,20R-三醇	112246-15-8	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(S)-原人参二醇 20(S)-protopanaxadiol	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub>	460	达玛-24-烯-3β,12β,20(S)-三醇	30636-90-9	易溶于甲醇、乙醇等有机溶剂,不溶于水
原 人 参 三 醇 型	人参皂苷 Re Ginsenoside Re	C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub>	946	6-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖基]-20-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20S-,四醇	52286-59-6	易溶于甲醇、乙醇,微溶于乙酸乙酯,不溶于乙醚、苯
	人参皂苷 Rg <sub>1</sub> Ginsenoside Rg <sub>1</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	800	6-O-β-D-吡喃葡萄糖基-20-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20S-四醇	22427-39-0	易溶于甲醇、乙醇,微溶于乙酸乙酯,不溶于乙醚、苯
	人参皂苷 Rf Ginsenoside Rf	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub>	800	6-O-[β-D-吡喃葡萄糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20S-四醇	52286-58-5	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	人参皂苷 F <sub>1</sub> Ginsenoside F <sub>1</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	638	20-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20S-四醇	53963-43-2	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>2</sub> 20(S)-Ginseosid Rg <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784	6-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20S-四醇	52286-74-5	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(R)-人参皂苷Rg <sub>2</sub> 20(R)-Ginseosid Rg <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub>	784	6-O-[α-L-吡喃鼠李糖基-(1→2)-β-D-吡喃葡萄糖基]-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20R-四醇	80952-72-3	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>1</sub> 20(S)-Ginseosid Rh <sub>1</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	638	6-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20S-四醇	63223-86-9	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(R)-人参皂苷Rh <sub>1</sub> 20(R)-Ginseosid Rh <sub>1</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub>	638	6-O-β-D-吡喃葡萄糖基-达玛-24-烯-3β,6α,12β,20R-四醇	80952-71-2	易溶于甲醇、乙醇,可溶于水,不溶于乙醚、苯
	20(S)-原人参三醇 20(S)-Protopanaxtriol	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>4</sub>	476	达玛-24-烯-3β,6α,12β,20S-四醇	34080-08-5	易溶于甲醇、乙醇等有机溶剂,不溶于水

齐墩果酸型	人参皂苷Ro Ginsenoside Ro	$C_{48}H_{76}O$ 19	956	齐墩果酸-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖醛酸 -28-O- $\beta$ -D 吡喃葡萄糖苷	34367-04-9	易溶于水、甲醇， 乙醇，不易溶于氯仿、 乙醚、苯
奥克梯隆型	拟人参皂苷F <sub>11</sub> Pseudoginsenoside F <sub>11</sub>	$C_{42}H_{72}O$ 14	800	(20S,24R)6-O-[ $\alpha$ -L-吡喃鼠李糖 基-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖基]- 达玛-20,24-环氧-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,12 $\beta$ ,25-四 醇	69884-00-0	易溶于甲醇、乙醇， 不易溶于氯仿、乙 醚、苯
其他类型	人参二醇 Panaxadiol	$C_{30}H_{52}O$ 3	460	达玛-20,25-环氧-3 $\beta$ ,12 $\beta$ ,20R-二 醇	19666-76-3	易溶于甲醇，乙醇 等有机溶剂，不溶 于水
	人参三醇 panaxatriol	$C_{30}H_{52}O$ 4	476	达玛-20,25-环氧-3 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,12 $\beta$ ,20R- 三醇	32791-84-7	易溶于甲醇，乙醇 等有机溶剂，不溶 于水

#### 4.2 人参单体皂苷的化学结构式

原人参二醇型化学结构式见图1、图2，表2；原人参三醇型化学结构式见图3、图4，表3；齐墩果酸型化学结构式见图5；奥克梯隆型化学结构式见图6；其他类型化学结构式见图7、图8；

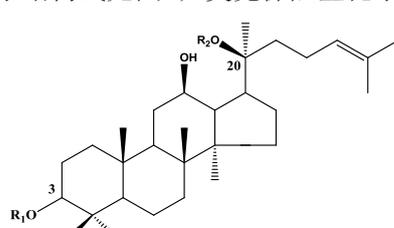


图1 20(S)-原人参二醇型

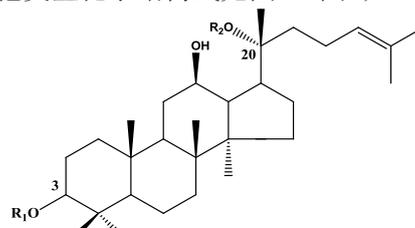


图2 20(R)-原人参二醇型

表2 原人参二醇型糖链

原人参二醇型	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C <sub>20</sub>
人参皂苷Rb <sub>1</sub>	3-glc(2 $\rightarrow$ 1)-glc	20-glc(6 $\rightarrow$ 1)-glc	S
人参皂苷Rb <sub>2</sub>	3-glc(2 $\rightarrow$ 1)-glc	20-glc(6 $\rightarrow$ 1)-ara(p)	S
人参皂苷Rb <sub>3</sub>	3-glc(2 $\rightarrow$ 1)-glc	20-glc(6 $\rightarrow$ 1)-xyl	S
人参皂苷Rc	3-glc(2 $\rightarrow$ 1)-glc	20-glc(6 $\rightarrow$ 1)-ara(f)	S
人参皂苷Rd	3-glc(2 $\rightarrow$ 1)-glc	20-glc	S
20(S)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	3-glc(2 $\rightarrow$ 1)-glc	20-H	S
20(R)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	3-glc(2 $\rightarrow$ 1)-glc	20-H	R
人参皂苷F <sub>2</sub>	3-glc	20-glc	S
20(S)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	3-glc	20-H	S
20(R)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	3-glc	20-H	R
人参皂苷CK	3-H	20-glc	S
20(S)-原人参二醇	3-H	20-H	S

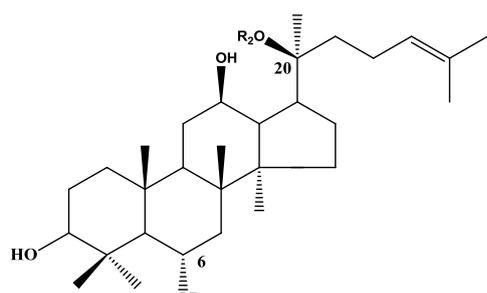


图3 20(S)-原人参三醇型

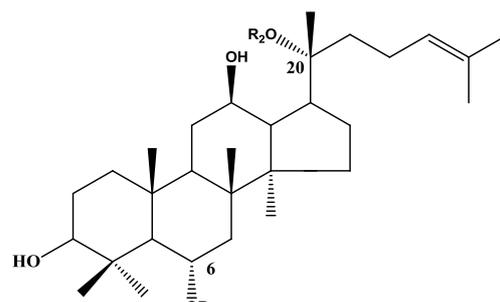


图4 20(R)-原人参三醇型

表3 原人参三醇型糖链

原人参三醇型	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	C <sub>20</sub>
人参皂苷Re	6-glc(2→1)-glc	20-H	S
人参皂苷Rf	6-glc(2→1)-glc	20-H	S
人参皂苷R <sub>g1</sub>	6-glc	20-glc	S
20(S)-人参皂苷R <sub>g2</sub>	6-glc(2→1)-rha	20-H	S
20(R)-人参皂苷R <sub>g2</sub>	6-glc(2→1)-rha	20-H	R
20(S)-人参皂苷R <sub>h1</sub>	6-glc	20-H	S
20(R)-人参皂苷R <sub>h1</sub>	6-glc	20-H	R
人参皂苷F <sub>1</sub>	6-H	20-glc	S
20(S)-原人参三醇	6-H	20-H	S

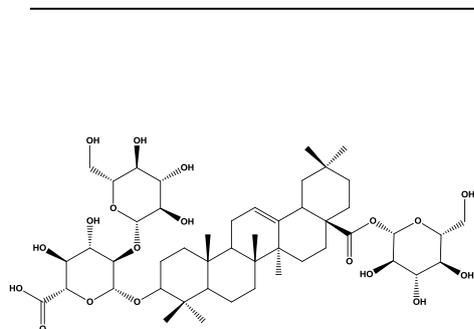


图5 人参皂苷 Ro (齐墩果酸型)

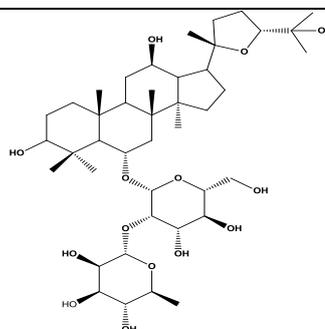
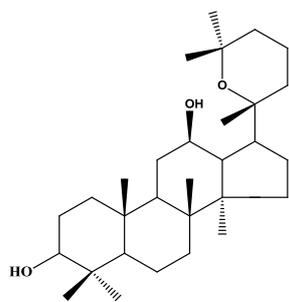
图6 拟人参皂苷 F<sub>11</sub> (奥克梯隆型)

图7 人参二醇 (其他类型)

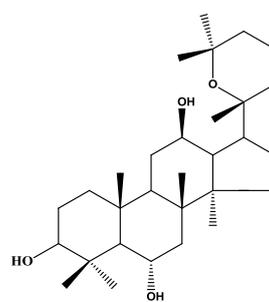


图8 人参三醇 (其他类型)

#### 4.3 定性、定量方法原理

利用色谱、质谱、核磁等技术手段确定化合物的化学性质和纯度。

## 5 试验条件

5.1 温度：23℃±5℃

5.2 相对湿度：25%~75%

## 6 试剂

6.1 分析纯试剂：三氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯、正丁醇、乙醚、吡啶

6.2 色谱纯试剂：色谱甲醇、色谱乙腈、氘代吡啶、甲酸（LC-MS）

## 7 仪器设备

7.1 核磁共振谱仪500、600MHz

7.2 高分辨液相色谱质谱联用仪

7.3 高效液相色谱仪

7.4 GF254硅胶板

7.5 熔点测定仪

7.6 旋光度仪

## 8 样品

### 8.1 样品的制备：

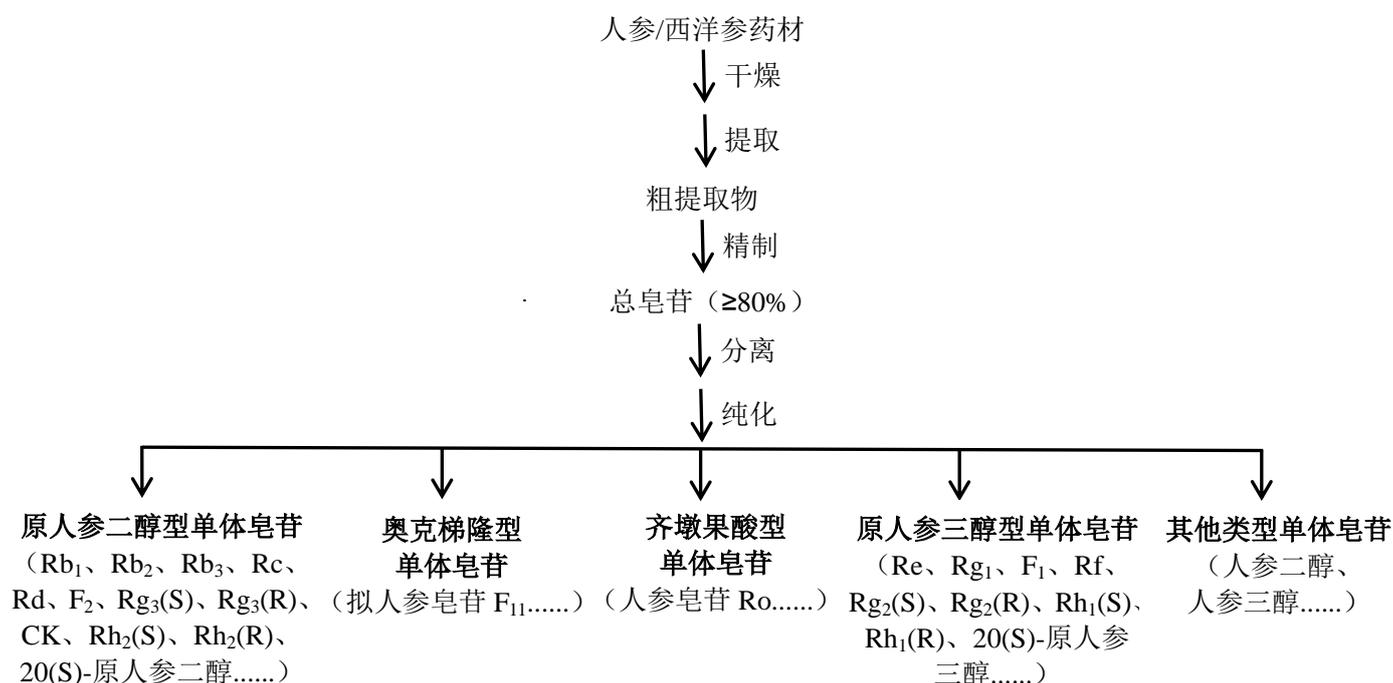


图9 样品制备工艺图

### 8.2 样品应满足的条件

#### 8.2.1 感官要求

##### 8.2.1.1 色泽

自然光下，肉眼观察为无色针状、簇状结晶或白色粉末。

##### 8.2.1.2 性状

常温下固体，无定形粉末。

## 8.2.1.3 气味

鼻嗅，无气味。

## 8.2.1.4 杂质

自然光下，肉眼观察无可见的外来杂质。

## 8.2.2 熔点

样品测定的熔点应与表 4 中的数据基本一致。

检测方法：依《中华人民共和国药典》第四部 通则 0600 物理常数测定法-0612 熔点测定法。

表4 人参单体皂苷的熔点

类别	名称	熔点	名称	熔点
原人参二醇型	人参皂苷Rb <sub>1</sub>	205~208℃	人参皂苷Rb <sub>2</sub>	205~208℃
	人参皂苷Rb <sub>3</sub>	208~211℃	人参皂苷Rc	193~195℃
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	209~212℃	20(R)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	307~309℃
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	185~188℃	20(R)-人参皂苷 Rh <sub>2</sub>	308~311℃
	人参皂苷Rd	207~209℃	人参皂苷 F <sub>2</sub>	193~195℃
	20(S)-原人参二醇	200~203℃	人参皂苷 CK	160~162℃
原人参三醇型	人参皂苷Re	203~205℃	人参皂苷Rg <sub>1</sub>	200~203℃
	人参皂苷Rf	194~197℃	人参皂苷 F <sub>1</sub>	182~184℃
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	192~194℃	20(R)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	217~220℃
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	177~180℃	20(R)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	186~188℃
	20(S)-原人参三醇	148~150℃		
齐墩果酸型			人参皂苷Ro	248~252℃
奥克梯隆型			拟人参皂苷F <sub>11</sub>	239~241℃
其他类型			人参二醇	245~248℃
			人参三醇	239~241℃

## 8.2.3 比旋光度

样品测定的比旋光度应与表 5 中的数据基本一致。

检测方法：依《中华人民共和国药典》第四部 通则 0600 物理常数测定法-0621 旋光度测定法。

表5 人参单体皂苷的比旋光度

类别	名称	比旋光度	名称	比旋光度
原人参二醇型	人参皂苷Rb <sub>1</sub>	+12.4° (c=1.003, MeOH)	人参皂苷Rb <sub>2</sub>	+14.4° (c=1.022, MeOH)
	人参皂苷Rb <sub>3</sub>	+18.2° (c=0.099, MeOH)	人参皂苷Rc	+0.7° (c=1.003, MeOH)
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	+17.5° (c=0.365, MeOH)	20(R)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	-16.3° (c=0.730, 吡啶)
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	+29.6° (c=0.101, MeOH)	20(R)-人参皂苷 Rh <sub>2</sub>	-8.6° (c=0.185, 吡啶)

原 人 参 三 醇 型	人参皂苷Rd	+23.3° (c=1.012, MeOH)	人参皂苷 F <sub>2</sub>	+47.9° (c=0.100, MeOH)
	20(S)-原人参二醇	+48.3° (c=0.102, MeOH)	人参皂苷 CK	+41.2° (c=0.102, MeOH)
	人参皂苷Re	-2.8° (c=1.001, MeOH)	人参皂苷Rg <sub>1</sub>	+37.2° (c=0.102, MeOH)
	人参皂苷Rf	+15.4° (c=1.000, MeOH)	人参皂苷 F <sub>1</sub>	+62.1° (c=0.102, MeOH)
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	-11.7° (c=0.565, MeOH)	20(R)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	-26.2° (c=0.358, 吡啶)
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	+37.7° (c=0.101, MeOH)	20(R)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	+22.9° (c=0.187, 吡啶)
	20(S)-原人参三醇	+67.5° (c=0.101, MeOH)		
齐墩果酸型			人参皂苷Ro	+7.1° (c=0.365, MeOH)
奥克梯隆型			拟人参皂苷F <sub>11</sub>	-18.8° (c=0.950, MeOH)
其他类型			人参二醇	+27.6° (c=0.101, MeOH)
			人参三醇	+39.2° (c=0.102, MeOH)

## 9 定性检验方法

### 9.1 定性原则

同时满足色谱、质谱和核磁定性后方可确定为单一物质，并以此确定其分子式、分子量、化学结构等。

### 9.2 薄层色谱法

样品在三种展开剂的薄层色谱中，应均为一个斑点，无明显杂质斑点。

检测方法：依《中华人民共和国药典》第四部 通则 0500 色谱法-0502 薄层色谱法。

9.2.1 采用三种不同的展开剂展开（展开剂条件见表 6），10%硫酸乙醇溶液喷雾显色，105℃加热至显色清晰。

表6 人参单体皂苷薄层色谱展开剂条件

类别	名称	展开剂	名称	展开剂
原 人 参 二 醇 型	人参皂苷Rb <sub>1</sub>	氯仿：甲醇：水（65：35：10）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	人参皂苷Rb <sub>2</sub>	氯仿：甲醇：水（65：35：10）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	人参皂苷Rb <sub>3</sub>	氯仿：甲醇：水（65：35：10）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	人参皂苷Rc	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	20(R)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	20(R)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	人参皂苷Rd	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	人参皂苷 F <sub>2</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	20(S)-原人参二醇	氯仿：乙醚（2：1） 氯仿：丙酮（4：1） 氯仿：石油醚：乙酸乙酯（2：2：1）	人参皂苷 CK	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：甲醇：乙酸乙酯：水（3：2：4：1）下层； 氯仿：石油醚：乙酸乙酯（2：2：1）
原 人 参	人参皂苷Re	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	人参皂苷Rg <sub>1</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层

三醇型	人参皂苷Rf	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	人参皂苷 F <sub>1</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	20(R)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层	20(R)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（15：40：22：10）下层； 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
	20(S)-原人参三醇	氯仿：乙醚（2：1） 氯仿：丙酮（4：1） 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（3：4：2：1）下层		
齐墩果酸型			人参皂苷Ro	氯仿：甲醇：水（65：35：10）下层； 氯仿：甲醇：乙酸乙酯：水（1：3：4：1） 正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层
奥克梯隆型			拟人参皂苷F <sub>11</sub>	正丁醇：乙酸乙酯：水（4：1：5）上层； 氯仿：乙酸乙酯：甲醇：水（2：4：2：1）下层； 氯仿：甲醇：水（7：3：1）下层
其他类型			人参二醇	氯仿：乙醚（2：1） 氯仿：丙酮（4：1） 氯仿：石油醚：乙酸乙酯（2：2：1）
			人参三醇	氯仿：乙醚（2：1） 氯仿：丙酮（4：1） 氯仿：石油醚：乙酸乙酯（2：2：1）

## 9.3 质谱法

样品测定的质谱数据应与表7中数据基本一致。

检测方法：依《中华人民共和国药典》第四部 通则 0400 光谱法-0431 质谱法。

## 9.3.1 人参单体皂苷质谱数据给出的分子式、分子量见表7

表7 人参单体皂苷的质谱数据

类别	名称	质谱数据	名称	质谱数据
原人参二醇型	人参皂苷Rb <sub>1</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>54</sub> H <sub>92</sub> O <sub>23</sub> ，分子量1108.6	人参皂苷Rb <sub>2</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub> ，分子量1078.6
	人参皂苷Rb <sub>3</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub> ，分子量1078.6	人参皂苷Rc	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>53</sub> H <sub>90</sub> O <sub>22</sub> ，分子量1078.6
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub> ，分子量为784.5	20(R)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub> ，分子量为784.5
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub> ，分子量622.4	20(R)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub> ，分子量622.4
	人参皂苷Rd	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub> ，分子量为946.5	人参皂苷 F <sub>2</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub> ，分子量784.5
	20(S)-原人参二醇	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O <sub>3</sub> ，分子量460.4	人参皂苷 CK	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>8</sub> ，分子量622.4
原人参三醇型	人参皂苷Re	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>48</sub> H <sub>82</sub> O <sub>18</sub> ，分子量946.5	人参皂苷Rg <sub>1</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub> ，分子量800.5
	人参皂苷Rf	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>14</sub> ，分子量：800.5	人参皂苷 F <sub>1</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub> ，分子量638.4
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub> ，分子量785.01	20(R)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>42</sub> H <sub>72</sub> O <sub>13</sub> ，分子量784.5
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub> ，分子量638.87	20(R)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	通过质谱数据，给出其分子式为C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>9</sub> ，分子量638.4

	20(S)-原人参三醇	通过质谱数据, 给出其分子式为 $C_{30}H_{52}O_4$ , 分子量476.4		
	齐墩果酸型		人参皂苷Ro	通过质谱数据, 给出其分子式为 $C_{48}H_{76}O_{19}$ , 分子量956.5
	奥克梯隆型		拟人参皂苷F <sub>11</sub>	通过质谱数据, 给出其分子式为 $C_{42}H_{72}O_{14}$ , 分子量为800.5
	其他类型		人参二醇	通过质谱数据, 给出其分子式为 $C_{30}H_{52}O_3$ , 分子量460.4
			人参三醇	通过质谱数据, 给出其分子式为 $C_{30}H_{52}O_4$ , 分子量476.4

## 9.4 核磁共振法

样品测定的  $^{13}C$ NMR、 $^1H$ NMR 谱数据应与以下数据基本一致。

检测方法：依《中华人民共和国药典》第四部 通则 0400 光谱法-0441 核磁共振波谱法。

### 9.4.1 原人参二醇型单体皂苷的 $^1H$ -NMR、 $^{13}C$ -NMR 数据

#### 9.4.1.1 人参皂苷 Rb<sub>1</sub>

$^1H$ NMR (600MHz,  $C_5D_5N$ ) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  1.67 (3H, s, H-27), 1.67 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-26), 1.30 (3H, s, H-28), 1.12 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-30), 0.83 (3H, s, H-19);  $\delta$  3.28 (1H, dd, J=11.7, 4.4Hz) H-3质子信号, 5.33 (1H, t, J=6.1Hz, H-24) 1个烯氢质子信号; 以及4组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.39 (1H, d, J=7.7Hz, H-1''), 5.33 (1H, d, J=6.1Hz, H-1'''), 5.15 (1H, d, J=7.8Hz, H-1'''), 5.12 (1H, d, J=7.7Hz, H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为 $\beta$ -构型。

$^{13}C$ NMR(150MHz,  $C_5D_5N$ )谱数据见表8。

表 8 人参皂苷 Rb<sub>1</sub>  $^{13}C$ NMR 谱数据

$^{13}C$ -NMR							
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.6	16	27.0	3-glc-1'	105.5	20-glc-1'''	98.5
2	27.1	17	51.8	2'	83.8	2'''	75.2
3	89.3	18	16.6	3'	78.7	3'''	78.8
4	40.4	19	16.4	4'	72.1	4'''	72.0
5	56.8	20	83.9	5'	78.3	5'''	77.5
6	18.8	21	22.8	6'	62.2	6'''	70.5
7	35.5	22	36.6	2-glc-1''	106.5	6''' glc-1''''	105.8
8	40.1	23	23.6	2''	77.6	2''''	75.6
9	50.6	24	126.3	3''	78.5	3''''	78.7
10	37.3	25	131.4	4''	72.0	4''''	72.0
11	31.2	26	26.2	5''	78.6	5''''	79.7
12	70.6	27	18.3	6''	62.2	6''''	63.1
13	49.9	28	28.5				
14	52.0	29	17.0				
15	31.8	30	17.8				

9.4.1.2 人参皂苷 Rb<sub>2</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出8个甲基质子信号δ 1.66 (3H, s, H-27), 1.65 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-26), 1.29 (3H, s, H-28), 1.11 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-30), 0.82 (3H, s, H-19); δ 3.27 (1H, dd, J=11.7, 4.4Hz) H-3质子信号, 5.33 (1H, t, J=6.2Hz, H-24) 1个烯氢质子信号; 以及3组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为 δ 5.38 (1H, d, J=7.7Hz, H-1''), 5.14 (1H, d, J=7.8Hz, H-1'''), 4.93 (1H, d, J=7.6Hz, H-1'), 1组阿拉伯糖质子信号, 其中糖端基质子信号为δ 5.01 (1H, d, J=6.0Hz, H-1'''), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为β-构型, 阿拉伯糖为α-构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表9。

表9 人参皂苷 Rb<sub>2</sub><sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR							
序号	δ	序号	δ	序号	δ	序号	δ
1	39.6	16	27.0	3-glc-1'	105.5	20-glc-1'''	98.5
2	27.1	17	51.8	2'	83.9	2''	75.3
3	89.3	18	16.6	3'	78.7	3''	78.7
4	40.1	19	16.4	4'	72.2	4''	72.0
5	56.8	20	83.9	5'	78.3	5''	77.1
6	18.8	21	22.7	6'	63.3	6''	69.6
7	35.5	22	36.6	2-glc-1''	106.5	6'' ara-1''''	105.0
8	40.4	23	23.6	2''	77.6	2'''	72.5
9	50.6	24	126.3	3''	79.6	3''''	74.5
10	37.3	25	131.5	4''	72.0	4''''	69.0
11	31.2	26	26.2	5''	78.5	5''''	66.0
12	70.5	27	18.3	6''	63.1		
13	49.9	28	28.5				
14	52.0	29	17.0				
15	31.1	30	17.8				

9.4.1.3 人参皂苷 Rb<sub>3</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出8个甲基质子信号δ 1.66 (3H, s, H-27), 1.66 (3H, s, H-21), 1.61 (3H, s, H-26), 1.29 (3H, s, H-28), 1.11 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19); δ 3.27 (1H, dd, J=11.7, 4.4Hz) H-3质子信号, 5.32 (1H, t, J=6.8Hz, H-24) 1个烯氢质子信号; 以及3组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为 δ 5.38 (1H, d, J=7.7Hz, H-1''), 5.14 (1H, d, J=7.8Hz, H-1'''), 4.93 (1H, d, J=7.6Hz, H-1'), 1组木糖基质子信号, 其中糖端基质子信号为 δ 4.99 (1H, d, J=7.5Hz, H-1'''), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖和木糖均为β-构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表10。

表10 人参皂苷 Rb<sub>3</sub><sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR							
序号	δ	序号	δ	序号	δ	序号	δ
1	39.6	16	27.2	3-glc-1'	105.5	20-glc-1'''	98.5
2	27.0	17	52.0	2'	83.8	2''	75.2
3	89.3	18	16.6	3'	78.4	3''	78.7
4	40.1	19	16.4	4'	72.0	4''	72.0

5	56.8	20	83.9	5'	78.5	5'''	77.6
6	18.8	21	22.7	6'	63.1	6'''	70.5
7	35.5	22	36.5	2-glc-1''	106.5	6'''-xyl-1''''	106.2
8	40.4	23	23.5	2''	77.3	2''''	75.3
9	50.6	24	126.4	3''	78.7	3''''	78.3
10	37.3	25	131.4	4''	72.0	4''''	71.5
11	31.1	26	26.2	5''	79.7	5''''	67.4
12	70.4	27	18.3	6''	63.3		
13	49.9	28	28.5				
14	51.8	29	17.0				
15	31.2	30	17.8				

## 9.4.1.4 人参皂苷 Rc

$^1\text{H}$ NMR (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  1.66 (3H, s, H-27), 1.64 (3H, s, H-21), 1.62 (3H, s, H-26), 1.28 (3H, s, H-28), 1.11 (3H, s, H-29), 0.96 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-19) 质子信号;  $\delta$  3.27 (1H, dd,  $J=11.7, 4.4\text{Hz}$ ) H-3 质子信号, 5.32 (1H, t,  $J=6.3\text{Hz}$ , H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 3 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  4.93 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ , H-1'), 5.38 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ , H-1''), 5.15 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ , H-1'''), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为  $\beta$ -构型, 1 组阿拉伯糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.67 (1H, d,  $J=1.2\text{Hz}$ , H-1'''), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为  $\beta$ -构型, 阿拉伯为  $\alpha$ -构型。

$^{13}\text{C}$ NMR(150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表11。

表 11 人参皂苷 Rc $^{13}\text{C}$ NMR 谱数据

$^{13}\text{C}$ -NMR							
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	40.1	16	27.0	3-glc-1'	105.5	20-glc-1'''	98.5
2	27.1	17	52.0	2'	83.7	2''	75.4
3	89.3	18	17.0	3'	78.3	3''	78.7
4	39.5	19	16.3	4'	72.0	4''	72.5
5	56.7	20	83.7	5'	78.5	5''	77.6
6	18.8	21	22.7	6'	63.2	6''	68.9
7	35.5	22	36.5	2'-glc-1''	106.5	6'''-ara-1''''	110.5
8	40.4	23	23.5	2''	76.9	2''''	83.9
9	50.5	24	126.4	3''	79.2	3''''	79.6
10	37.3	25	131.4	4''	72.0	4''''	86.4
11	31.2	26	26.1	5''	78.6	5''''	63.0
12	70.6	27	18.2	6''	63.0		
13	49.8	28	28.5				
14	51.8	29	16.6				
15	31.1	30	17.7				

9.4.1.5 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>3</sub>

$^1\text{H}$ NMR (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  1.66 (3H, s, H-26), 1.63 (3H, s, H-27),

1.43 (3H, s, H-21), 1.30 (3H, s, H-28), 1.11 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-19);  $\delta$  3.29 (1H, dd,  $J=11.8, 4.4\text{Hz}$ ) H-3 质子信号, 5.32 (1H, t,  $J=7.1\text{Hz}$ , H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 2 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.38 (1H, d,  $J=7.7\text{Hz}$ , H-1''), 4.94 (1H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为  $\beta$ -构型。

$^{13}\text{C}$ NMR(150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表12。

表 12 20(S)-人参皂苷  $\text{Rg}_3$   $^{13}\text{C}$ NMR 谱数据

$^{13}\text{C}$ -NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.5	16	27.2	3-glc-1'	105.5
2	27.1	17	55.2	2'	83.8
3	89.3	18	16.2	3'	78.3
4	40.1	19	16.7	4'	72.0
5	56.7	20	73.3	5'	78.6
6	18.8	21	27.5	6'	63.2
7	35.5	22	36.2	2'-glc-1''	106.5
8	40.4	23	23.4	2''	77.5
9	50.7	24	126.7	3''	78.7
10	37.3	25	131.1	4''	72.0
11	32.4	26	26.2	5''	78.5
12	71.4	27	17.4	6''	63.1
13	48.9	28	28.5		
14	52.1	29	17.0		
15	31.7	30	18.0		

#### 9.4.1.6 20(R)-人参皂苷 $\text{Rg}_3$

$^1\text{H}$ NMR (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  1.71 (3H, s, H-26), 1.67 (3H, s, H-27), 1.41 (3H, s, H-21), 1.32 (3H, s, H-28), 1.13 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-30), 1.00 (3H, s, H-18), 0.84 (3H, s, H-19);  $\delta$  3.30 (1H, dd,  $J=11.7, 4.1\text{Hz}$ ) H-3 质子信号, 5.34 (1H, t,  $J=6.8\text{Hz}$ , H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 2 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.39 (1H, d,  $J=7.6\text{Hz}$ , H-1''), 4.95 (1H, d,  $J=7.6\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为  $\beta$ -构型。

$^{13}\text{C}$ NMR(150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表13。

表 13 20(R)-人参皂苷  $\text{Rg}_3$   $^{13}\text{C}$ NMR 谱数据

$^{13}\text{C}$ -NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.5	16	27.1	3-glc-1'	105.5
2	27.0	17	51.0	2'	83.9
3	89.3	18	16.2	3'	78.3
4	40.1	19	16.8	4'	72.0
5	56.8	20	73.3	5'	78.5

6	18.8	21	23.2	6'	63.2
7	35.6	22	43.7	2'-glc-1"	106.5
8	40.4	23	23.0	2"	77.6
9	50.8	24	126.5	3"	78.7
10	37.3	25	131.2	4"	72.0
11	32.6	26	26.2	5"	78.7
12	71.3	27	18.1	6"	63.1
13	49.6	28	28.5		
14	52.2	29	17.0		
15	31.8	30	17.7		

9.4.1.7 20(S)-人参皂苷 Rh<sub>2</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  1.67 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-27), 1.44 (3H, s, H-21), 1.34 (3H, s, H-28), 1.01 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-18), 0.99 (3H, s, H-30), 0.82 (3H, s, H-19) 质子信号;  $\delta$  3.40 (1H, dd,  $J=11.8, 4.4\text{Hz}$ ) H-3 质子信号, 5.33 (1H, t,  $J=7.1\text{Hz}$ , H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 1 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  4.97 (1H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为  $\beta$ -构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表4。

表 14 20(S)-人参皂苷 Rh<sub>2</sub><sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.5	16	27.2	3-glc-1'	107.4
2	27.5	17	55.2	2'	76.2
3	89.1	18	17.2	3'	79.1
4	40.4	19	16.7	4'	72.2
5	56.7	20	73.3	5'	78.8
6	18.8	21	27.1	6'	63.5
7	36.3	22	35.5		
8	37.3	23	23.4		
9	50.8	24	126.7		
10	40.1	25	131.1		
11	32.4	26	26.2		
12	71.4	27	18.1		
13	49.0	28	28.5		
14	52.1	29	16.2		
15	31.7	30	17.4		

9.4.1.8 20(R)-人参皂苷 Rh<sub>2</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  1.72 (3H, s, H-26), 1.67 (3H, s, H-27), 1.41 (3H, s, H-21), 1.35 (3H, s, H-28), 1.04 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-29), 1.02 (3H, s, H-19), 0.85 (3H, s, H-18) 质子信号;  $\delta$  3.41 (1H, dd,  $J=11.8, 4.4\text{Hz}$ ) H-3 质子信号, 5.34 (1H, t,  $J=7.1\text{Hz}$ , H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 1 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  4.98 (1H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为  $\beta$ -构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表15。

表 15 20(R)-人参皂苷 Rh<sub>2</sub><sup>3</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR					
序号	δ	序号	δ	序号	δ
1	39.5	16	27.1	3-glc-1'	107.4
2	27.0	17	50.8	2'	76.2
3	89.2	18	17.2	3'	79.2
4	40.4	19	16.8	4'	72.3
5	56.8	20	73.4	5'	78.8
6	18.9	21	23.2	6'	63.5
7	35.6	22	43.7		
8	37.4	23	23.0		
9	51.1	24	126.5		
10	40.1	25	131.2		
11	32.6	26	26.2		
12	71.3	27	18.1		
13	49.6	28	28.6		
14	52.2	29	16.2		
15	31.8	30	17.7		

#### 9.4.1.9 人参皂苷 Rd

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出 8 个甲基质子信号 δ 1.63 (3H, s, H-21), 1.59 (3H, s, H-26), 1.59 (3H, s, H-27), 1.29 (3H, s, H-28), 1.11 (3H, s, H-29), 0.97 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19) 质子信号; δ 3.27 (1H, dd, *J*=11.7, 4.4Hz) H-3 质子信号, 5.24 (1H, t, *J*=7.1Hz, H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 3 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为 δ 5.38 (1H, d, *J*=7.7Hz, H-1''), 5.20 (1H, d, *J*=7.8Hz, H-1'''), 4.93 (1H, d, *J*=7.6Hz, H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为 β-构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表16。

表 16 人参皂苷 Rd<sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR							
序号	δ	序号	δ	序号	δ	序号	δ
1	39.6	16	27.0	3-glc-1'	105.5	20-glc-1'''	98.6
2	27.1	17	51.8	2'	83.9	2'''	75.5
3	89.3	18	16.6	3'	79.7	3'''	78.6
4	40.1	19	16.3	4'	77.5	4'''	72.0
5	56.7	20	83.7	5'	78.7	5'''	78.5
6	18.8	21	22.7	6'	63.3	6'''	63.2
7	35.5	22	36.5	2'-glc-1''	106.5		
8	40.4	23	23.6	2''	72.0		
9	50.6	24	126.3	3''	78.7		
10	37.3	25	131.3	4''	72.1		
11	31.3	26	26.1	5''	78.3		
12	70.5	27	18.1	6''	63.1		
13	49.9	28	28.5				
14	51.9	29	17.0				

15	31.1	30	17.7			
----	------	----	------	--	--	--

9.4.1.10 人参皂苷F<sub>2</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  1.63 (3H, s, H-21), 1.59 (3H, s, H-26), 1.59 (3H, s, H-27), 1.31 (3H, s, H-28), 1.00 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-18), 0.82 (3H, s, H-19) 质子信号;  $\delta$  3.37 (1H, dd,  $J=11.7, 4.3$ Hz) H-3质子信号, 5.24 (1H, t,  $J=6.7$ Hz, H-24) 1个烯氢质子信号; 以及2组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.20 (1H, d,  $J=6.7$ Hz, H-1''), 4.95 (1H, d,  $J=7.8$ Hz, H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为 $\beta$ -构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表17。

表 17 人参皂苷 F<sub>2</sub> <sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.6	16	27.0	3-glc-1'	107.3
2	27.1	17	51.8	2'	76.2
3	89.2	18	16.3	3'	79.1
4	40.0	19	16.7	4'	72.3
5	56.7	20	83.7	5'	78.7
6	18.8	21	22.7	6'	63.5
7	35.5	22	36.5	20-glc-1''	98.6
8	40.4	23	23.6	2''	75.5
9	50.6	24	126.3	3''	79.7
10	37.3	25	131.3	4''	72.0
11	31.3	26	26.1	5''	78.7
12	70.5	27	18.1	6''	63.3
13	49.9	28	28.5		
14	52.0	29	17.2		
15	31.1	30	17.8		

## 9.4.1.11 20(S)-原人参二醇

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  1.67 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-27), 1.44 (3H, s, H-21), 1.25 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-19) 质子信号;  $\delta$  3.45 (1H, m) H-3 质子信号, 5.34 (1H, t,  $J=7.1$ Hz, H-24) 1 个烯氢质子信号。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表18。

表 18 20(S)-原人参二醇 <sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR			
序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	27.3
2	28.7	17	55.2
3	78.4	18	16.3
4	40.0	19	16.9
5	56.8	20	73.3
6	19.2	21	27.5
7	35.6	22	36.3
8	40.4	23	23.4

9	50.9	24	126.7
10	37.8	25	131.2
11	32.5	26	26.2
12	71.4	27	18.1
13	49.0	28	29.1
14	52.1	29	16.7
15	31.8	30	17.4

## 9.4.1.12 人参皂苷 CK

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  1.64 (3H, s, H-21), 1.60 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-26), 1.24 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-19) 质子信号;  $\delta$  3.43 (1H, d,  $J=7.1\text{Hz}$ ) H-3质子信号, 5.26 (1H, t,  $J=6.5\text{Hz}$ , H-24) 1个烯氢质子信号; 以及1组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.20 (1H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为 $\beta$ -构型。

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表19。

表 19 人参皂苷 CK  $^{13}\text{C-NMR}$  谱数据

$^{13}\text{C-NMR}$					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	27.0	20-glc-1'	98.6
2	28.7	17	52.0	2'	75.5
3	78.4	18	16.7	3'	79.7
4	39.9	19	16.4	4'	72.1
5	56.7	20	83.7	5'	78.4
6	19.2	21	22.7	6'	63.3
7	35.6	22	36.6		
8	40.5	23	23.6		
9	50.7	24	126.4		
10	37.7	25	131.3		
11	31.2	26	26.1		
12	70.5	27	18.1		
13	49.9	28	29.1		
14	51.8	29	16.7		
15	31.4	30	17.8		

9.4.2 原人参三醇型单体皂苷的  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  数据

## 9.4.2.1 人参皂苷 Re

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  2.12 (3H, s, H-28), 1.61 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 1.59 (3H, s, H-21), 1.37 (3H, s, H-29), 1.19 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-19), 0.96 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.47 (1H, dd,  $J=14.1\text{Hz}$ , 8.6Hz) H-3质子信号, 5.25 (1H, s, H-24) 1个烯氢质子信号; 以及2组葡萄糖、1组鼠李糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.27 (1H, d,  $J=7.5\text{Hz}$ , H-1'), 6.50 (1H, brs, H-1''), 5.18 (1H, d,  $J=8.0\text{Hz}$ , H-1'''), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为 $\beta$ -构型, 鼠李糖为 $\alpha$ -构型。

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表20。

表 20 人参皂苷 Re  $^{13}\text{C-NMR}$  谱数据

<sup>13</sup> C-NMR							
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	27.0	6-glc-1'	102.2	20-glc-1'''	98.6
2	28.1	17	52.0	2'	79.6	2'''	75.5
3	78.8	18	18.1	3'	78.6	3'''	79.8
4	40.4	19	17.9	4'	72.7	4'''	72.0
5	61.2	20	83.6	5'	78.7	5'''	79.0
6	74.5	21	22.7	6'	63.4	6'''	63.2
7	46.3	22	36.4	2'-rham-1''	102.3		
8	41.6	23	23.6	2''	72.8		
9	49.9	24	126.4	3''	72.9		
10	40.0	25	131.3	4''	74.9		
11	31.1	26	26.1	5''	69.8		
12	70.5	27	18.0	6''	19.1		
13	49.5	28	32.6				
14	51.8	29	17.7				
15	31.3	30	17.6				

#### 9.4.2.2 人参皂苷 Rg<sub>1</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  2.07 (3H, s, H-28), 1.62 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-29), 1.59 (3H, s, H-21), 1.16 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.52 (1H, m) H-3 质子信号, 5.25 (1H, t,  $J=7.0$ Hz, H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 2 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.18 (1H, d,  $J=7.8$ Hz, H-1''), 5.03 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为  $\beta$ -构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表21。

表 21 人参皂苷 Rg<sub>1</sub> <sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	27.0	6-glc-1'	106.3
2	28.3	17	51.8	2'	75.8
3	79.0	18	17.9	3'	80.5
4	40.7	19	17.9	4'	72.0
5	61.8	20	83.6	5'	79.7
6	78.5	21	22.6	6'	63.4
7	45.5	22	36.5	20-glc-1''	98.6
8	41.5	23	23.5	2''	75.5
9	50.4	24	126.3	3''	80.0
10	40.0	25	131.3	4''	72.2
11	31.3	26	26.1	5''	78.6
12	70.5	27	18.1	6''	63.3
13	49.5	28	32.1		
14	51.7	29	16.7		
15	31.0	30	17.5		

#### 9.4.2.3 人参皂苷 Rf

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  2.09 (3H, s, H-28), 1.66 (3H, s, H-26), 1.63 (3H, s, H-27), 1.47 (3H, s, H-29), 1.40 (3H, s, H-21), 1.16 (3H, s, H-18), 0.96 (3H,

s, H-19), 0.81 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.48 (1H, dd,  $J=11.6\text{Hz}$ , 4.7Hz) H-3质子信号, 5.33 (1H, t,  $J=7.1\text{Hz}$ , H-24) 1个烯氢质子信号; 以及2组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.92 (1H, d,  $J=7.4\text{Hz}$ , H-1''), 4.93 (1H, d,  $J=7.6\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为 $\beta$ -构型。

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表22。

表22 人参皂苷Rf  $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据

$^{13}\text{C-NMR}$							
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	27.2	6-glc-1'	104.3	2'-glc-1''	104.2
2	28.1	17	55.1	2'	80.2	2''	76.4
3	79.0	18	18.0	3'	80.2	3''	78.4
4	40.6	19	17.8	4'	72.1	4''	72.7
5	61.8	20	73.3	5'	78.8	5''	78.2
6	80.0	21	27.4	6'	63.7	6''	63.3
7	45.4	22	36.2				
8	41.5	23	23.4				
9	50.5	24	126.7				
10	40.0	25	131.1				
11	32.4	26	26.2				
12	71.4	27	18.0				
13	48.6	28	32.4				
14	52.0	29	17.2				
15	31.6	30	17.1				

#### 9.4.2.4 人参皂苷F<sub>1</sub>

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  1.99 (3H, s, H-28), 1.63 (3H, s, H-27), 1.60 (3H, s, H-26), 1.60 (3H, s, H-21), 1.46 (3H, s, H-29), 1.10 (3H, s, H-18), 1.02 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.53 (1H, m) H-3质子信号, 5.25 (1H, t,  $J=7.0\text{Hz}$ , H-24) 1个烯氢质子信号; 以及1组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.21 (1H, d,  $J=7.2\text{Hz}$ , H-1') 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为 $\beta$ -构型。

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表23。

表23 人参皂苷F<sub>1</sub>  $^{13}\text{C-NMR}$ 谱数据

$^{13}\text{C-NMR}$					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	27.0	20-glc-1'	98.6
2	28.5	17	51.7	2'	75.5
3	78.8	18	17.8	3'	79.7
4	40.7	19	18.0	4'	72.1
5	62.1	20	83.6	5'	78.7
6	68.1	21	22.7	6'	63.3
7	47.9	22	36.5		
8	41.6	23	23.6		
9	50.3	24	126.3		
10	39.7	25	131.3		

11	31.3	26	26.1		
12	70.5	27	18.1		
13	49.5	28	32.4		
14	51.9	29	16.9		
15	31.2	30	17.8		

#### 9.4.2.5 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>2</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  2.13 (3H, s, H-28), 1.68 (3H, s, H-27), 1.63 (3H, s, H-26), 1.40 (3H, s, H-21), 1.36 (3H, s, H-29), 1.20 (3H, s, H-18), 0.97 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.48 (1H,  $J=10.8$ Hz) H-3 质子信号, 5.34 (1H, t,  $J=7.1$ Hz, H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及 1 组葡萄糖和 1 组鼠李糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  6.50 (1H, s, H-1''), 5.27 (1H, d,  $J=7.1$  Hz, H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为  $\beta$ -构型, 鼠李糖为  $\alpha$ -构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表24。

表 24 20(S)-人参皂苷 Rg<sub>2</sub> <sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	40.0	16	27.2	6-glc-1'	102.3
2	28.1	17	55.1	2'	79.8
3	78.7	18	18.0	3'	78.9
4	40.4	19	18.0	4'	72.9
5	61.2	20	73.3	5'	78.8
6	74.6	21	27.4	6'	63.4
7	46.4	22	36.1	2'-rham-1''	102.2
8	41.5	23	23.3	2''	72.8
9	50.1	24	126.7	3''	72.6
10	39.7	25	131.1	4''	74.5
11	32.4	26	26.2	5''	69.8
12	71.4	27	17.5	6''	19.1
13	48.6	28	32.6		
14	52.0	29	18.0		
15	31.6	30	17.3		

#### 9.4.2.6 20(R)-人参皂苷 Rg<sub>2</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  2.01 (3H, s, H-28), 1.58 (3H, s, H-26), 1.52 (3H, s, H-27), 1.26 (3H, s, H-21), 1.25 (3H, s, H-29), 1.14 (3H, s, H-18), 0.88 (3H, s, H-19), 0.87 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.36 (1H, m) H-3质子信号, 5.19 (1H, t,  $J=6.9$ Hz, H-24) 1 个烯氢质子信号; 以及1组葡萄糖和1组鼠李糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  6.38 (1H, s, H-1''), 5.16 (1H, d,  $J=7.1$  Hz, H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为 $\beta$ -构型, 鼠李糖为 $\alpha$ -构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)谱数据见表25。

表 25 20(R)-人参皂苷 Rg<sub>2</sub> <sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR					
---------------------	--	--	--	--	--

序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	40.4	16	27.0	6-glc-1'	102.4
2	28.1	17	52.1	2'	78.9
3	78.8	18	19.1	3'	79.8
4	41.5	19	18.1	4'	73.0
5	61.2	20	73.4	5'	78.7
6	74.7	21	26.2	6'	63.5
7	46.4	22	39.7	2'-rham-1''	102.2
8	43.6	23	23.1	2''	72.8
9	50.1	24	126.4	3''	71.3
10	40.0	25	131.1	4''	74.6
11	32.6	26	26.2	5''	69.8
12	72.7	27	18.0	6''	23.0
13	49.2	28	32.6		
14	50.9	29	17.6		
15	31.8	30	17.6		

9.4.2.7 20(S)-人参皂苷 Rh<sub>1</sub>

<sup>1</sup>HNMR (600MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  2.08 (3H, s, H-28), 1.67 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-27), 1.61 (3H, s, H-29), 1.41 (3H, s, H-21), 1.20 (3H, s, H-18), 1.04 (3H, s, H-19), 0.83 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.54 (1H,  $J=11.6\text{Hz}$ ,  $J=4.1\text{Hz}$ ) H-3质子信号, 5.34 (1H, t,  $J=7.1\text{Hz}$ , H-24) 1个烯氢质子信号; 以及1组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.05 (1H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为 $\beta$ -构型。

<sup>13</sup>CNMR(150MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N) 谱数据见表 26。

表 26 20(S)-人参皂苷 Rh<sub>1</sub><sup>13</sup>CNMR 谱数据

<sup>13</sup> C-NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	27.4	6-glc-1'	106.4
2	28.3	17	55.1	2'	75.9
3	79.0	18	17.8	3'	80.4
4	40.7	19	18.0	4'	72.2
5	61.8	20	73.4	5'	80.0
6	78.5	21	27.2	6'	63.5
7	45.6	22	36.2		
8	41.5	23	23.4		
9	50.6	24	126.7		
10	40.0	25	131.1		
11	32.5	26	26.2		
12	71.4	27	18.1		
13	48.6	28	32.1		
14	52.0	29	16.8		
15	31.6	30	17.2		

9.4.2.8 20(R)-人参皂苷Rh<sub>1</sub>

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出8个甲基质子信号 $\delta$  2.09 (3H, s, H-28), 1.70 (3H, s, H-26), 1.65 (3H, s, H-27), 1.63 (3H, s, H-29), 1.40 (3H, s, H-21), 1.25 (3H, s, H-18), 1.07 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.54 (1H,  $J=7.4\text{Hz}$ ,  $J=4.2\text{Hz}$ ) H-3质子信号, 5.31 (1H, t,  $J=7.1\text{Hz}$ , H-24) 1个烯氢质子信号; 以及1组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.06 (1H, d,  $J=7.8\text{Hz}$ , H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为 $\beta$ -构型。

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 谱数据见表27。

表 27 20(R)-人参皂苷  $\text{Rh}_1$   $^{13}\text{C-NMR}$  谱数据

$^{13}\text{C-NMR}$					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	40.04	16	26.19	6-glc-1'	106.39
2	28.31	17	52.09	2'	75.85
3	78.94	18	17.77	3'	80.44
4	40.75	19	18.06	4'	72.23
5	61.8	20	73.38	5'	80.04
6	78.55	21	23.12	6'	63.47
7	45.58	22	43.59		
8	41.49	23	22.95		
9	50.57	24	126.4		
10	39.77	25	131.14		
11	32.6	26	26.99		
12	71.29	27	18.06		
13	49.27	28	31.7		
14	50.96	29	17.45		
15	32.1	30	16.75		

#### 9.4.2.9 20(S)-原人参三醇

$^1\text{H-NMR}$  (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  2.01 (3H, s, H-28), 1.67 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-27), 1.46 (3H, s, H-29), 1.43 (3H, s, H-21), 1.13 (3H, s, H-19), 1.02 (3H, s, H-18), 0.98 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.54 (1H, dd,  $J=11.7\text{Hz}$ ,  $J=4.7\text{Hz}$ ) H-3 质子信号, 5.34 (1H, t,  $J=7.1\text{Hz}$ , H-24) 1 个烯氢质子信号。

$^{13}\text{C-NMR}$ (150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表 28。

表 28 20(S)-原人参三醇  $^{13}\text{C-NMR}$  谱数据

$^{13}\text{C-NMR}$			
序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.7	16	27.2
2	28.5	17	55.2
3	78.8	18	17.8
4	40.8	19	18.0
5	62.2	20	73.4
6	68.1	21	27.5
7	47.9	22	36.2
8	41.6	23	23.4
9	50.5	24	126.7

10	39.7	25	131.2
11	32.5	26	26.2
12	71.4	27	18.1
13	48.6	28	32.4
14	52.0	29	16.9
15	31.7	30	17.5

### 9.4.3 齐墩果酸型单体皂苷的 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 数据

#### 9.4.3.1 人参皂苷 Ro

$^1\text{H}$ NMR (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 7 个甲基质子信号  $\delta$  1.28 (3H, s, H-23), 1.25 (3H, s, H-27), 1.10 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, s, H-25); 以及 3 组葡萄糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  5.36 (1H, d,  $J=7.1$  Hz, H-1'), 4.91 (1H, d,  $J=6.4$  Hz, H-1''), 4.48 (1H, d,  $J=7.1$  Hz, H-1'''), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖均为  $\beta$ -构型。

$^{13}\text{C}$ NMR(150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表29。

表 29 人参皂苷 Ro  $^{13}\text{C}$ NMR 谱数据

$^{13}\text{C}$ -NMR							
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.0	16	24.2	3-glc-1'	105.4	28-glc-1'''	96.2
2	26.8	17	47.4	2'	83.3	2'''	74.5
3	89.6	18	42.1	3'	78.2	3'''	79.7
4	39.9	19	46.6	4'	74.2	4'''	71.5
5	56.2	20	31.2	5'	75.8	5'''	79.3
6	18.9	21	34.4	6'	176.6	6'''	62.6
7	33.5	22	32.9	2'-glc-1''	106.4		
8	40.3	23	28.6	2''	77.6		
9	48.4	24	17.2	3''	78.5		
10	37.2	25	15.9	4''	72.0		
11	23.8	26	17.9	5''	78.6		
12	123.5	27	26.5	6''	63.1		
13	144.5	28	176.8				
14	42.5	29	24.1				
15	28.6	30	33.5				

### 9.4.4 奥克梯隆型单体皂苷的 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 数据

#### 9.4.4.1 拟人参皂苷 F<sub>11</sub>

$^1\text{H}$ NMR (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  2.11 (3H, s, H-28), 1.46 (3H, s, H-27), 1.34 (3H, s, H-29), 1.26 (3H, s, H-26), 1.25 (3H, s, H-21), 1.21 (3H, s, H-18), 0.95 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.48 (1H, m) H-3 质子信号;  $\delta$  3.71 (1H, td,  $J=10.3$  Hz,  $J=4.4$  Hz) H-12 质子信号; 以及 1 组葡萄糖和 1 组鼠李糖质子信号, 其中糖端基质子信号为  $\delta$  6.49 (1H, s, H-1''), 5.26 (1H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1'), 依据其偶合常数结合碳谱数据, 确定葡萄糖为  $\beta$ -构型, 鼠李糖为  $\alpha$ -构型。

$^{13}\text{C}$ NMR(150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表30。

表 30 拟人参皂苷  $\text{F}_{11}$   $^{13}\text{C}$ NMR 谱数据

$^{13}\text{C}$ -NMR					
序号	$\delta$	序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.9	16	25.8	6-glc-1'	102.3
2	28.0	17	49.8	2'	79.8
3	78.9	18	18.2	3'	78.8
4	40.4	19	17.9	4'	72.6
5	61.3	20	87.1	5'	78.7
6	74.6	21	27.3	6'	63.5
7	46.4	22	33.1	2'-rham-1''	102.1
8	41.4	23	29.1	2''	73.0
9	50.4	24	86.0	3''	72.8
10	39.8	25	70.7	4''	74.5
11	32.0	26	27.5	5''	69.8
12	71.5	27	28.1	6''	19.1
13	48.6	28	32.8		
14	52.5	29	17.2		
15	32.5	30	18.5		

#### 9.4.5 其他类型单体皂苷的 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR 数据

##### 9.4.5.1 人参二醇

$^1\text{H}$ NMR (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  1.29 (3H, s, H-26), 1.25 (3H, s, H-28), 1.24 (3H, s, H-27), 1.24 (3H, s, H-21), 1.06 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, s, H-19), 0.91 (3H, s, H-30) 质子信号;  $\delta$  3.45 (1H, m) H-3 质子信号, 3.78 (1H, dt,  $J=9.5\text{Hz}$ , 5.1Hz, H-12) H-12 质子信号。

$^{13}\text{C}$ NMR(150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表 31。

表 31 20(S)-人参二醇  $^{13}\text{C}$ NMR 谱数据

$^{13}\text{C}$ -NMR			
序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.5	16	25.4
2	28.1	17	55.0
3	79.5	18	16.7
4	39.5	19	16.5
5	56.6	20	76.9
6	19.0	21	19.7
7	35.6	22	35.8
8	40.4	23	16.6
9	50.6	24	36.7
10	37.8	25	73.0
11	31.2	26	28.1
12	70.6	27	33.2
13	49.8	28	16.5
14	51.9	29	27.1

15	31.8	30	17.3
----	------	----	------

#### 9.4.5.2 人参三醇

$^1\text{H}$ NMR (600MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) 给出 8 个甲基质子信号  $\delta$  2.00 (3H, s, H-28), 1.46 (3H, s, H-29), 1.28 (3H, s, H-26), 1.23 (3H, s, H-27), 1.23 (3H, s, H-21), 1.13 (3H, s, H-30), 1.04 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, s, H-18) 质子信号;  $\delta$  3.54 (1H, m) H-3 质子信号, 3.79 (1H, dt,  $J=10.2\text{Hz}$ , 5.3Hz, H-12) H-12 质子信号。

$^{13}\text{C}$ NMR(150MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )谱数据见表32。

表 32 人参三醇  $^{13}\text{C}$ NMR 谱数据

$^{13}\text{C}$ -NMR			
序号	$\delta$	序号	$\delta$
1	39.8	16	25.8
2	28.6	17	55.3
3	78.8	18	17.7
4	40.7	19	17.9
5	62.2	20	77.3
6	68.1	21	20.0
7	48.0	22	36.2
8	41.6	23	16.9
9	50.3	24	36.9
10	39.8	25	73.4
11	31.6	26	33.6
12	70.7	27	27.7
13	49.9	28	32.4
14	51.7	29	16.9
15	31.7	30	17.8

## 10 定量检测方法

采用面积归一化法, 去除溶剂峰计算, 纯度 $\geq 98\%$ , 符合含量测定用对照品的要求; 纯度 $\geq 95\%$ , 符合鉴别用对照品的要求。

检测方法: 应符合附录 A 的规定。

## 附录 A (规范性附录)

### 人参单体皂苷定量检测方法

#### A.1 原理

高效液相色谱法系采用高压输液泵将规定的流动相泵入装有填充剂的色谱柱,对供试品进行分离测定的方法。注入的供试品,由流动相带入色谱柱内,各组分在柱内被分离,并进入检测器检测,由积分仪或数据处理系统记录和处理色谱信号。

#### A.2 试剂及材料

- A.2.1 水: GB/T 6682, 一级水。  
 A.2.2 甲醇: 色谱纯试剂。  
 A.2.3 乙腈: 色谱纯试剂。  
 A.2.4 吡啶: 分析纯试剂。  
 A.2.5 磷酸: 分析纯试剂。  
 A.2.6 微孔滤膜(有机相): 13mm×0.45μm。

#### A.3 仪器

- A.3.1 高效液相色谱仪: 符合 GB/T 26792 的规定。  
 A.3.2 色谱柱: 以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂, 250mm×4.6mm, 5μm。  
 A.3.3 检测器: 紫外检测器(VWD)、蒸发光散射检测器(ELSD)。  
 A.3.4 分析天平: 感量为 0.001mg。

#### A.4 供试品溶液的制备

称取试样适量,加甲醇(人参皂苷R<sub>g3</sub>(R)加吡啶)制成每1mL含1mg的溶液,摇匀,过微孔滤膜(A.2.6),作为供试品溶液。

#### A.5 高效液相色谱分析

##### A.5.1 紫外检测

以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂, VWD 检测器; 流速 1.0mL/min; 检测波长 203nm, 柱温 30℃, 流动相条件见表 A.1。

表 A.1 流动相条件

类别	名称	流动相
原 人 参 二 醇 型	人参皂苷Rb <sub>1</sub>	乙腈-水=30: 70
	人参皂苷Rb <sub>2</sub>	
	人参皂苷Rb <sub>3</sub>	
	人参皂苷Rc	
	人参皂苷Rd	乙腈-水=33: 67
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	乙腈-水=45: 55
	20(R)-人参皂苷Rg <sub>3</sub>	
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	乙腈-水=50: 50
	20(R)-人参皂苷Rh <sub>2</sub>	
	人参皂苷 F <sub>2</sub>	乙腈-水=43: 57
20(S)-原人参二醇	甲醇-水=85: 15	

	人参皂苷 CK	乙腈-水=47: 53
原人参三醇型	人参皂苷Re	乙腈-水=20: 80
	人参皂苷Rg <sub>1</sub>	
	人参皂苷Rf	乙腈-水=30: 70
	人参皂苷 F <sub>1</sub>	乙腈-水=35: 65
	20(S)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	乙腈-水=30: 70
	20(R)-人参皂苷Rg <sub>2</sub>	
	20(S)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	
	20(R)-人参皂苷Rh <sub>1</sub>	
		20(S)-原人参三醇
齐墩果酸型	人参皂苷Ro	乙腈-0.1%磷酸水=31: 69

#### A. 5.2 蒸发光散射检测

以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂, ELSD 检测器; 流速 1.0mL/min; 柱温 40℃, 色谱条件见表 A.2。

表 A.2 色谱条件

类别	名称	流动相	气体流量 (L/min)	漂移管温度 (℃)
奥克梯隆型	拟人参皂苷F <sub>11</sub>	乙腈-水=30: 70	2.7	105
其他类型	人参二醇	甲醇-水=90: 10	1.8	75
	人参三醇	甲醇-水=80: 20	2.0	80

#### A. 6 测定法

吸取对照品溶液 10μL, 注入液相色谱仪, 测定。

#### A. 7 分析

采用面积归一化法, 去除溶剂峰计算, 纯度≥98%, 符合含量测定用对照品的要求; 纯度≥95%, 符合鉴别用对照品的要求。