

通脉方化学成分

王付荣¹, 葛喜珍², 杨秀伟^{1*}

(1. 北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室 药学院天然药物学系, 北京 100191;

2. 北京联合大学 生物化学工程学院生物医药系, 北京 100023)

【摘要】 目的: 研究通脉方(葛根、丹参、川芎)的化学成分, 为中药复方物质基础研究提供示范。方法: 采用大孔吸附树脂、硅胶、Sephadex LH-20、反相高效液相色谱等柱色谱法进行分离、纯化, 根据化合物的理化性质和谱学数据鉴定其结构。结果: 从通脉方水提取物中分离得到 34 个化合物, 分别鉴定为: 丹参酮 I (1)、隐丹参酮 (2)、二氢丹参酮 I (3)、芒柄花素 (4)、原儿茶醛 (5)、大豆苷元 (6)、反式-阿魏酸 (7)、芒柄花苷 (8)、5-羟基芒柄花苷 (9)、洋川芎内酯 H (10)、葛根苷 D (11)、染料木苷 (12)、大豆苷 (13)、3'-甲氧基葛根素 (14)、芒柄花素-8-C- β -D-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (15)、芒柄花素-7-O- β -D-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (16)、澳白檀苷 (17)、5,7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮-7-O- β -D-木糖基-(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (18)、鹰嘴豆芽素 A-8-C- β -D-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (19)、葛根素 (20)、蔗糖 (21)、腺嘌呤核苷 (22)、葛根素芹菜糖苷 (23)、3'-羟基葛根素 (24)、3'-甲氧基大豆苷元-7-A'-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (25)、大豆苷元-7-A'-O-葡萄糖苷 (26)、3'-甲氧基大豆苷 (27)、芒柄花素-8-C- β -D-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (28)、染料木素-7-O- β -D-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (29)、染料木素-8-C-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (30)、大豆苷元-7-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (31)、大豆苷元-7-O- β -D-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 (32)、3'-羟基葛根素芹菜糖苷 (33)、6"-O-D-木糖基葛根素 (34)。结论: 综合以上及葛根、丹参、川芎单味药材化学成分的研究结果, 判断通脉方主要化学成分为异黄酮类, 来源于组方中的葛根; 3 个丹参酮类化合物来源于组方中的丹参; 洋川芎内酯 H 来源于组方中的川芎。虽然单味药材的化学成分在复方中皆有体现, 但主要是君药葛根的化学成分。16, 17, 29 为首次从葛根及葛属中分离得到。

【关键词】 通脉方; 化学成分; 异黄酮

【中图分类号】 R283.6 **【文献标识码】** A **【文章编号】** 1005-9903(2011)20-0061-09

【DOI】 CNKI:11-3495/R.20110823.1118.010 **【网络出版时间】** 2011-08-23 11:18

【网络出版地址】 <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110823.1118.010.html>

Chemical Constituents of Tongmai Formula

WANG Fu-rong¹, GE Xi-zhen², YANG Xiu-wei^{1*}

(1. State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China; 2. Bio-pharmaceutical Department, Biochemical Engineering College, Beijing Union University, Beijing 100023, China)

【Abstract】 Objective: To study the chemical constituents of Tongmai formula and set an example for its bioactive substances foundation investigation. **Method:** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography of macroporous resin, silica gel, Sephadex LH-20 and reversed phase high-performance liquid chromatography, and their structures were identified by physico-chemical properties and spectrum analysis. **Result:** Thirty-four compounds were separated and identified as tanshinone I (1), cryptotanshinone (2),

【收稿日期】 20110506(012)

【基金项目】 国家科技重大新药创制专项(2009ZX09502-006)

【第一作者】 王付荣, 博士, 从事生物活性天然物质和中药复方研究

【通讯作者】 * 杨秀伟, 教授, Tel: 010-82805106, E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn

dihydrotanshinone I (3) , formononetin (4) , protocatechuic aldehyde (5) , daidzein (6) , *trans*-ferulic acid (7) , ononin (8) , 5-hydroxyononin (9) , senkyunolide H (10) , (4*R*) -3-[2-hydroxy-4-methoxyphenyl]-4-(4- β -D-glucopyranosyloxybenzyl)-but-2-en-4-olide (pueroside D , 11) , genistin (12) , daidzin (13) , 3'-methoxypuerarin (14) , formononetin-8-C- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside (15) , formononetin-7-O- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside (16) , lanceolarin (17) , kakkannin (18) , biochanin A-8-C- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside (19) , puerarin (20) , sucrose (21) , adenosine (22) , mirificin (23) , 3'-hydroxypuerarin (24) , 3'-methoxydaidzein-7,4'-di-O- β -D-glucopyranoside (25) , daidzein-7,4'-O-glucoside (26) , 3'-methoxydaidzin (27) , formononetin-8-C- β -D-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside (28) , genistein-7-O- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside (ambocin , 29) , genistein-8-C- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside (30) , daidzein-7-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-glucopyranoside(31) , daidzein-7-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-O- β -D-glucopyranoside(32) , 3'-hydroxymirificin (33) , 6''-O-D-xylosylpuerarin (34) . **Conclusion:** On the basis of the above mentioned results and previously reported chemical studies on the *Puerariae Lobatae Radix* , *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma* , and *Chuanxiong Rhizoma* , it was suggested that the main chemical components were isoflavanoid compounds rised from the *Puerariae Lobatae Radix* , and the secondary components were tanshinones rised from the *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma* , and senkyunolide H rised from the *Chuanxiong Rhizoma* in the Tongmai formula. Compounds 16 , 17 , 29 were isolated from *Puerariae Lobatae Radix* and the genus *Pueraria* DC. for the first time.

[Key words] Tongmai formula; chemical constituents; isoflavone

由葛根、丹参、川芎 3 味中药组成的“通脉方”，其制剂有《中华人民共和国卫生部药品标准·中药成方制剂》第 4 册刊载的“通脉冲剂”^[1]和第 20 册刊载的“通脉口服液”^[2]等。“通脉方”3 味药合用能活血、行气、升阳，协同作用相得益彰，共奏活血通脉之功效。对通脉方水提取物进行化学成分研究，依次用环己烷、乙酸乙酯、正丁醇萃取，综合运用各种色谱技术和多种溶剂系统，分离纯化得到 34 个化合物。结合化合物的理化性质，通过 1D-NMR，2D-NMR 和 MS 等谱学手段，鉴定了它们的结构，包括 25 个异黄酮类化合物，3 个丹参酮类化合物（丹参酮 I、隐丹参酮和二氢丹参酮 I），2 个苯丙素类化合物（反式-阿魏酸和葛根苷 D），1 个藁本内酯类衍生物（洋川芎内酯 H），3 个其他类型的化合物。3 味药对反式-阿魏酸、原儿茶醛、腺嘌呤核苷、蔗糖的存在可能都有贡献。根据本文结果和前文报道^[3]，尽管单味药材的化学成分在复方中皆有体现，但主要是君药葛根的化学成分。从本文各类型化合物的收率和已有生物活性及药代动力学报道^[4-7]，推断葛根异黄酮类化合物在“通脉方”中可能起主导作用，决定了其君药地位。异黄酮类化合物 16，17，29 为首次从葛根及葛属中分离得到。

1 仪器与试剂

• 62 •

Bruker-400 和 JEOL AL-300 OV 型超导核磁共振波谱仪（TMS 为内标），MDS SCIEX API QSTAR 型质谱仪（ESI-TOF-MS），Finnigan TRACE 2000 型质谱仪（EI-MS）。

北京创新通恒科技有限公司半制备型高效液相色谱仪（包括 P3050 二元梯度泵，UV3000 检测器-Z），Daisogel C₁₈ 色谱柱（30 mm × 250 mm，10 μm），CXTH-3000 工作站。

薄层色谱硅胶 GF254（青岛海洋化工厂）、C₁₈ 硅胶薄层色谱板（Merck，Darmstadt，Germany）、聚酰胺薄膜（浙江省台州市路桥甲生化塑料厂）；柱色谱（CC）用硅胶（100 ~ 200 目，200 ~ 300 目，青岛海洋化工厂）、聚酰胺（200 目，江苏省无锡县电化教具厂）、Sephadex LH-20（Pharmacia，Fine Chemicals，Inc.，Piscataway，N. J.，USA）、AB-8 大孔吸附树脂（天津市海光化工有限公司）。

乙醇（EtOH）、甲醇（MeOH）、环己烷（CHA）、三氯甲烷（CHCl₃）、乙酸乙酯（EtOAc）、正丁醇（BuOH）、石油醚、丙酮等均为北京化工厂产品。水为本校医药卫生分析测试中心实验室制超纯水。

薄层色谱检识用 5% H₂SO₄ 乙醇溶液、10% H₂SO₄ 乙醇溶液和 AlCl₃ 乙醇溶液为喷雾剂，紫外灯 254，365 nm 下观察。

葛根、丹参、川芎和通脉方水提浸膏(3种单味药材按照质量比1:1:1混和,加水煎煮2次,第1次1.5h,第2次1h,合并煎液,滤过,滤液浓缩至相对密度1.08,趁热滤过,滤液浓缩至相对密度1.38~1.40的浸膏)均由神威药业有限公司提供。葛根、丹参、川芎药材经北京大学药学院杨秀伟教授鉴定,分别为豆科植物野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 的干燥根、唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根和根茎、伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎。所有凭证标本存放于北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

2 提取与分离

称取通脉方水提浸膏10kg,加水适量,调密度1.18~1.22,加EtOH使含醇量达65%。静置24h,滤过,滤液回收EtOH至无醇味,依次用3倍量CHA,EtOAc,BuOH萃取至最后1次萃取物量很少,得CHA萃取物15.0g,EtOAc萃取物637g,BuOH萃取物720g和残余水层3448g。

取CHA萃取物15g经硅胶CC分离,CHA-EtOAc(10:1~1:1)梯度洗脱,得组分Fr. C1~C5。Fr. C2(1.5g)经硅胶CC纯化,CHA-CHCl₃-EtOAc(10:2:1)洗脱,得化合物1(12mg)。Fr. C3(2.0g)经硅胶CC纯化,CHA-CHCl₃-EtOAc(10:2:1)洗脱,得化合物2(16mg)。Fr. C4(0.5g)和Fr. C5(0.3g)分别经MeOH重结晶,得化合物3(9mg)和4(5mg)。

EtOAc萃取物500g经硅胶CC分离,依次用CHCl₃,CHCl₃-MeOH(30:1~1:1)、MeOH洗脱,得到Fr. E1~E7。Fr. E1(10g)经硅胶CC分离,CHA-EtOAc(3:1)洗脱,MeOH重结晶,得化合物4(23mg)。Fr. E2(16g)经硅胶CC分离,CHA-EtOAc(2:1),EtOAc,MeOH依次洗脱,得到化合物5(39mg)、6(612mg)和7(21mg)。Fr. E4(19g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(10:1)洗脱,得化合物8(142mg)和9(17mg)。Fr. E5(26g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(8:1)洗脱,得Fr. E5-1,E5-2,E5-3。Fr. E5-1(1.5g)经硅胶CC分离,CHA-EtOAc(1:1)洗脱,再分别经Sephadex LH-20 CC和半制备HPLC纯化,得化合物10(9mg);Fr. E5-2(7.5g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(10:1)洗脱,得主色带,主色带再经Sephadex LH-20 CC纯化,MeOH洗脱,得化合物11(117mg);Fr. E5-3经MeOH重结晶,得化合物12

(83mg)。Fr. E6(36g)经硅胶CC纯化,CHCl₃-MeOH(6:1)洗脱,得化合物13(1358mg)和14(362mg)。Fr. E7(95g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(4:1)洗脱,得Fr. E7-1~Fr. E7-3。Fr. E7-2(40g)经聚酰胺CC分离,CHCl₃-MeOH(4:1)洗脱,得到Fr. E7-2-1~Fr. E7-2-2。Fr. E7-2-1(3g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(5:1)洗脱,得主色带,将主色带经Sephadex LH-20 CC分离,MeOH洗脱,分成2个主要组分Fr. E7-2-1-1和Fr. E7-2-1-2。Fr. E7-2-1-1再经半制备HPLC纯化,得化合物15(126mg)、16(17mg)和17(15mg)。Fr. E7-2-1-2经半制备HPLC纯化,得化合物18(8mg)和19(15mg)。Fr. E7-2-2经Sephadex LH-20 CC纯化,MeOH洗脱,得化合物20(1279mg)。

BuOH萃取物520g加水1L溶解,经AB-8大孔吸附树脂CC分离,分别用水,20%,30%,95%EtOH水溶液洗脱,得水洗脱部分(335g)、20%EtOH洗脱部分(120g)、30%EtOH洗脱部分(38g)和95%EtOH洗脱部分(25g)。水洗脱部分(30g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH-水(3:2:0.2)洗脱,得到Fr. BW-1和Fr. BW-2两个组分。Fr. BW-1(19g)经Sephadex LH-20 CC分离,MeOH洗脱,得化合物21(53mg)。Fr. BW-2(2g)经Sephadex LH-20 CC分离,半制备HPLC纯化,得化合物22(7mg)。20%EtOH水溶液洗脱部分(20g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH-水(3:1:0.1)洗脱,得到Fr. BE2-1~Fr. BE2-4四个组分。Fr. BE2-1(7g)经聚酰胺CC纯化,CHCl₃-MeOH(3:1)洗脱,得化合物23(773mg)和24(809mg)。Fr. BE2-2(3g)经聚酰胺CC纯化,CHCl₃-MeOH(3:1)洗脱,得化合物25(18mg)。Fr. BE2-3(2g)经聚酰胺CC纯化,CHCl₃-MeOH(3:1)洗脱,得化合物26(16mg)。30%乙醇水溶液洗脱部分(38g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH-水(3:1:0.1)洗脱,得到Fr. BE3-1~Fr. BE3-4四个组分。Fr. BE3-1(4g)经Sephadex LH-20 CC纯化,MeOH洗脱,得化合物27(39mg)。Fr. BE3-2(8g)经Sephadex LH-20 CC分离,半制备HPLC纯化,得化合物28(63mg)和29(64mg)。Fr. BE3-3(5g)经Sephadex LH-20 CC分离,半制备HPLC纯化,得化合物30(32mg)。Fr. BE3-4(12g)经半制备HPLC纯化,得化合物31(130mg)、32(13mg)。

残余水层经AB-8大孔吸附树脂CC分离,分别

用水 20%、95% EtOH 水溶液洗脱,得水(3 250 g), 20% EtOH (110 g) 和 95% EtOH (80 g) 等洗脱部分。20% EtOH 水溶液洗脱部分(110 g) 经硅胶 CC 分离, CHCl₃-MeOH-水(3:1:0.5) 洗脱,得到 Fr. RW1 ~ Fr. RW 3 三个组分。Fr. RW1 (17 g) 经半制备 HPLC 纯化,得化合物 26(56 mg)、33(103 mg)、20(422 mg)、34(48 mg) 和 23(211 mg)。

3 结果和讨论

通过与对照品的 NMR、MS 共 TLC 分析,化合物 5、7、21、22 分别鉴定为原儿茶醛(protocatechuic aldehyde)、反式-阿魏酸(*trans*-ferulic acid)、蔗糖(sucrose)、腺嘌呤核苷(adenosine)。化合物 19、25、31、32 分别鉴定为鹰嘴豆芽素 A-8-C-β-D-呋喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(biochanin A-8-C-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside)、3'-甲氧基大豆苷元-7,4'-二-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(3'-methoxydaidzein-7,4'-di-O-β-D-glucopyranoside)、大豆苷元-7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(daidzein-7-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-O-β-D-glucopyranoside) 和大豆苷元-7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(daidzein-7-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-O-β-D-glucopyranoside)^[8]。

化合物 1 棕红色针晶(MeOH); EI-MS *m/z* 276 [M]⁺, 248 [M-CO]⁺, 219 [M-2CO-H]⁺, 205 [M-2CO-CH₃]⁺, 191 [M-2CO-CH₃-CH₂]⁺, 189 [M-2CO-2CH₃-H]⁺, 176, 165, 152, 139, 124, 94; ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 9.28 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-1), 7.57 (1H, dd, *J* = 7.2, 8.8 Hz, H-2), 7.37 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-3), 8.34 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 7.86 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-7), 7.32 (1H, s, H-16), 2.30 (3H, s, H₃-17), 2.71 (3H, s, H₃-18)。以上数据与文献[9]一致,鉴定为丹参酮 I (tanshinone I)。

化合物 2 橙红色针晶(MeOH); EI-MS *m/z* 296 [M]⁺, 281 [M-CH₃]⁺, 268 [M-CO]⁺, 253 [M-CH₃-CO]⁺ (100), 235, 225, 211, 195, 185, 171, 165, 152, 128, 115, 105, 89; ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 3.22 (2H, t, *J* = 6.0, 6.6 Hz, H₂-1), 1.78 (2H, m, H₂-2), 1.66 (2H, m, H₂-3), 7.64 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 7.50 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-7), 3.61 (1H, m, H-15), 4.89 (1H, t, *J* = 9.3

Hz, H_a-16), 4.37 (1H, dd, *J* = 9.3, 6.0 Hz, H_b-16), 1.36 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H₃-17), 1.31 (6H, s, H₃-18, H₃-19)。以上数据与文献[10]一致,鉴定为隐丹参酮(cryptotanshinone)。

化合物 3 棕红色针晶(MeOH); EI-MS *m/z* 278 [M]⁺, 263 [M-Me]⁺, 250 [M-2CH₂]⁺, 235 [M-CH₂-CH-O]⁺, 222, 207, 189, 179, 169, 152, 139, 89; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 9.30 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-1), 7.58 (1H, dd, *J* = 8.8, 7.2 Hz, H-2), 7.41 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-3), 8.31 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 7.76 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-7), 3.66 (1H, m, H-15), 4.98 (1H, t, *J* = 9.6 Hz, H_a-16), 4.44 (1H, dd, *J* = 9.6, 6.4 Hz, H_b-16), 1.42 (3H, d, *J* = 6.4 Hz, H₃-17), 2.71 (3H, s, H₃-18)。以上数据与文献[11]一致,鉴定为二氢丹参酮 I (dihydrotanshinone I)。

化合物 4 白色针晶(MeOH); EI-MS *m/z* 268 [M]⁺, 267 [M-H]⁺, 253 [M-CH₃]⁺, 132, 108; ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[12]芒柄花素(formononetin)一致。

化合物 6 白色针晶(MeOH); EI-MS *m/z* 254 [M]⁺, 253 [M-H]⁺, 137, 118, 108; ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[13]大豆苷元(daidzein)一致。

化合物 8 白色粉末(MeOH); ESI-MS *m/z* 453 [M + Na]⁺, 431 [M + H]⁺, 269 [M + H-Glc]⁺; ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[12]芒柄花苷(ononin)一致。

化合物 9 白色粉末(MeOH); ESI-MS *m/z* 469 [M + Na]⁺, 447 [M + H]⁺, 285 [M + H-Glc]⁺; ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[14]报道的 5-羟基芒柄花苷(5-hydroxyononin)一致。

化合物 10 黄色油状; EI-MS *m/z* 224 [M]⁺, 180, 151; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 5.26 (1H, t, *J* = 8.0 Hz, H-8), 4.54 (1H, d, *J* = 3.1 Hz, H-7), 3.91 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 2.60 (1H, dt, *J* = 18.4, 5.2 Hz, H-4), 2.37 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-4), 2.29 (2H, dt, *J* = 7.6, 7.6 Hz, H-9), 1.97 ~ 2.03 (1H, m, H-5), 1.79 ~ 1.82 (1H, m, H-5), 1.45 (2H, tq, *J* = 7.6, 7.2 Hz, H-10), 0.90 (3H, t, *J* = 7.6 Hz, H-11); ¹³C-NMR(100

MHz, CDCl₃) δ: 169.3 (C-1), 153.8 (C-3), 148.2 (C-3a), 19.2 (C-4), 25.0 (C-5), 68.3 (C-6), 62.5 (C-7), 125.9 (C-7a), 114.2 (C-8), 28.0 (C-9), 22.2 (C-10), 13.7 (C-11)。以上数据与文献[15]一致,鉴定为洋川芎内酯 H (senkyunolide H)。

化合物 11 白色针晶 (MeOH); ESI-MS m/z 497 [M + Na]⁺, 475 [M + H]⁺, 313 [M + H-Glc]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.34 (1H, s, H-2), 6.02 (1H, dd, $J = 2.4, 8.0$ Hz, H-4), 6.90 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.73 (1H, dd, $J = 2.4, 8.4$ Hz, H-5'), 7.57 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-6'), 6.95 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2'', H-6''), 6.63 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3'', H-5''), 3.05 (1H, dd, $J = 2.4, 12.4$ Hz, H-4a₁), 2.56 (1H, dd, $J = 8.0, 12.4$ Hz, H-4a₂), 3.84 (3H, s, -OCH₃), 5.06 (1H, d, $J = 6.4$ Hz, H-1'''), 4.68 ~ 5.46 (4H, Glc-OH), 3.17 ~ 3.78 (6H, m, Glc-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 172.5 (C-1), 113.3 (C-2), 165.9 (C-3), 83.6 (C-4), 112.1 (C-1'), 156.4 (C-2'), 101.2 (C-3'), 162.9 (C-4'), 108.6 (C-5'), 131.3 (C-6'), 126.6 (C-1''), 130.4 (C-2'', C-6''), 114.8 (C-3'', C-5''), 155.9 (C-4''), 38.7 (C-4a), 55.5 (-OCH₃), 100.2 (C-1'''), 73.1 (C-2'''), 76.5 (C-3'''), 69.9 (C-4'''), 77.4 (C-5'''), 60.8 (C-6''')。以上数据与文献[16]一致,鉴定为葛根苷 D{ (4*R*)-3-[2-hydroxy-4-methoxyphenyl]-4-(4-β-*D*-glucopyranosyloxybenzyl)-but-2-en-4-olide = pueroside D}。

化合物 12 白色粉末 (MeOH); ESI-MS m/z 455 [M + Na]⁺, 433 [M + H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[17]报道的染料木苷 (genistin) 一致。

化合物 13 白色针晶 (MeOH); ESI-MS m/z 439 [M + Na]⁺, 417 [M + H]⁺, 255 [M + H-Glc]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[14]报道的大豆苷 (daidzin) 一致。

化合物 14 白色粉末 (MeOH); ESI-MS m/z 469 [M + Na]⁺, 447 [M + H]⁺, 237; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.68 (1H, s, 7-OH), 9.06 (1H, s, 4'-OH), 8.40 (1H, s, H-2), 7.94 (1H,

d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.99 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 7.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.81 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 7.04 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 3.80 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.81 (1H, d, $J = 9.2$ Hz, H-1'), 4.49 ~ 4.94 (4H, glc-OH), 3.21 ~ 4.02 (6H, m, glc-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 152.9 (C-2), 122.9 (C-3), 174.8 (C-4), 126.2 (C-5), 115.1 (C-6), 161.0 (C-7), 112.6 (C-8), 157.1 (C-9), 116.8 (C-10), 55.6 (4'-OCH₃), 123.0 (C-1'), 113.0 (C-2'), 147.2 (C-3'), 146.4 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.5 (C-6'), 73.4 (C-1''), 70.8 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.1 (C-4''), 81.8 (C-5''), 61.1 (C-6'')。以上数据与文献[18]一致,鉴定为 3'-甲氧基葛根素 (3'-methoxypuerarin)。

化合物 15 白色粉末 (MeOH); ESI-MS m/z 585 [M + Na]⁺, 563 [M + H]⁺, 561 [M-H]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.38 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 7.00 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 7.52 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-2', H-6'), 6.98 (2H, d, $J = 8.8$ Hz, H-3', H-5'), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 4.81 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-1''), 4.78 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1'''), 4.42-5.07 (glc, api-OH), 3.16-4.03 (m, glc, api-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 152.9 (C-2), 124.2 (C-3), 174.8 (C-4), 126.2 (C-5), 113.6 (C-6), 161.1 (C-7), 112.5 (C-8), 158.9 (C-9), 113.6 (C-10), 122.8 (C-1'), 130.0 (C-2', C-6'), 113.6 (C-3', C-5'), 158.9 (C-4'), 55.1 (4'-OCH₃), 73.4 (C-1''), 70.5 (C-2''), 78.6 (C-3''), 70.5 (C-4''), 80.1 (C-5''), 68.3 (C-6''), 109.0 (C-1'''), 75.7 (C-2'''), 78.7 (C-3'''), 73.2 (C-4'''), 63.0 (C-5''')。以上数据与文献[19]一致,鉴定为芒柄花素-8-*C*-β-*D*-呋喃芹糖基-(1 → 6)-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-8-*C*-β-*D*-apiofuranosyl-(1 → 6)-*O*-β-*D*-glucopyranoside]。

化合物 16 白色粉末 (MeOH); ESI-MS m/z 585 [M + Na]⁺, 563 [M + H]⁺, 269 [M + H-Api-Glc]⁺, 561 [M-H]⁺, 267 [M-H-Api-Glc]⁺; ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.39 (1H, s, H-2), 8.07 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 7.15 (1H, dd, $J = 9.0, 2.1$ Hz, H-6), 7.24 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.53

(2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', H-6'), 7.00 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', H-5'), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 5.06 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.81 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1'''), 4.52 ~ 5.48 (Glc, api-OH), 3.12 ~ 3.91 (m, Glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 153.7 (C-2), 123.3 (C-3), 174.7 (C-4), 127.6 (C-5), 115.5 (C-6), 161.4 (C-7), 103.6 (C-8), 157.3 (C-9), 118.5 (C-10), 124.1 (C-1'), 130.1 (C-2'), C-6'), 113.6 (C-3', C-5'), 159.0 (C-4'), 55.2 (4'-OCH₃), 100.0 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 70.0 (C-4''), 75.6 (C-5''), 67.8 (C-6''), 109.4 (C-1'''), 75.9 (C-2'''), 78.7 (C-3'''), 73.3 (C-4'''), 63.2 (C-5'''). 以上数据与文献[20]一致, 鉴定为芒柄花素-7-*O*- β -D-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-7-*O*- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -D-glycopyranoside]。

化合物 17 白色粉末 (MeOH); ESI-MS m/z 601 [M + Na]⁺, 579 [M + H]⁺, 447 [M + H-Api]⁺, 285 [M + H-Api-Glc]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 12.84 (1H, s, 5-OH), 8.42 (1H, s, H-2), 6.46 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.73 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.51 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', H-6'), 7.00 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', H-5'), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 5.03 (1H, d, $J = 7.2$ Hz, H-1''), 4.81 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-1'''), 4.52 ~ 5.43 (Glc, Api-OH), 3.12 ~ 3.93 (m, glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.9 (C-2), 122.7 (C-3), 180.4 (C-4), 161.6 (C-5), 99.6 (C-6), 162.9 (C-7), 94.6 (C-8), 157.3 (C-9), 106.1 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.2 (C-2', C-6'), 113.8 (C-3', C-5'), 159.2 (C-4'), 55.2 (4'-OCH₃), 99.8 (C-1''), 73.0 (C-2''), 76.4 (C-3''), 69.9 (C-4''), 75.6 (C-5''), 67.7 (C-6''), 109.4 (C-1'''), 75.9 (C-2'''), 78.7 (C-3'''), 73.3 (C-4'''), 63.3 (C-5'''). 以上数据与文献[21]一致, 鉴定为澳白檀苷 (lanceolarin)。

化合物 18 白色粉末 (MeOH); ESI-MS m/z 601 [M + Na]⁺, 579 [M + H]⁺, 577 [M-H]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.43 (1H, s, H-2), 6.48 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 6.77 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 7.51 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2', H-6'),

7.00 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3', H-5'), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 5.02 (1H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 4.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1'''), 2.96 ~ 3.92 (m, Glc, Xyl-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.9 (C-2), 122.7 (C-3), 180.4 (C-4), 161.6 (C-5), 99.7 (C-6), 163.0 (C-7), 94.6 (C-8), 157.3 (C-9), 106.1 (C-10), 122.2 (C-1'), 130.2 (C-2', C-6'), 113.8 (C-3', C-5'), 159.2 (C-4'), 55.2 (4'-OCH₃), 99.8 (C-1''), 73.0 (C-2''), 75.6 (C-3''), 69.6 (C-4''), 76.5 (C-5''), 69.4 (C-6''), 104.1 (C-1'''), 73.4 (C-2'''), 76.3 (C-3'''), 68.5 (C-4'''), 65.6 (C-5'''). 以上数据与文献[22]一致, 鉴定为 5,7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮-7-*O*- β -D-木糖(1 \rightarrow 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷 (kakkannin)。

化合物 20 白色针晶 (MeOH); ESI-MS m/z 439 [M + Na]⁺, 417 [M + H]⁺, 297; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[14]报道的葛根素 (puerarin) 一致。

化合物 23 白色针晶 (MeOH); ESI-MS m/z 571 [M + Na]⁺, 549 [M + H]⁺, 417 [M + H-Api]⁺, 301; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[13]报道的葛根素芹菜糖苷 (mirificin) 一致。

化合物 24 色粉末 (MeOH); ESI-MS m/z 455 [M + Na]⁺, 433 [M + H]⁺, 313; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.98 (1H, s, 4'-OH), 8.93 (1H, s, 3'-OH), 8.28 (1H, s, H-2), 7.93 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-5), 6.97 (1H, d, $J = 8.8$ Hz, H-6), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.75 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.78 (1H, dd, $J = 8.4, 2.0$ Hz, H-6'), 4.81 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-1''), 4.50 ~ 4.97 (4H, glc-OH), 3.15 ~ 4.01 (6H, m, glc-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 152.6 (C-2), 123.0 (C-3), 174.9 (C-4), 126.2 (C-5), 115.3 (C-6), 161.0 (C-7), 112.6 (C-8), 157.1 (C-9), 116.8 (C-10), 123.0 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.7 (C-3'), 145.2 (C-4'), 116.8 (C-5'), 119.7 (C-6'), 73.4 (C-1''), 70.7 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.5 (C-4''), 81.8 (C-5''), 61.4 (C-6''). 以上数据与文献[14]一致, 鉴定为 3'-羟基葛根素 (3'-hydroxy-puerarin)。

化合物 26 白色针晶 (MeOH-水); ESI-MS m/z

601 [M + Na]⁺, 579 [M + H]⁺, 417 [M + H-Glc]⁺, 255 [M + H-2Glc]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[13]报道的大豆苷元-7-*A'*-*O*-葡萄糖苷(daidzein-7-*A'*-*O*-glucoside)一致。

化合物 27 白色粉末(MeOH); ESI-MS *m/z* 469 [M + Na]⁺, 447 [M + H]⁺, 285 [M + H-Glc]⁺, 283 [M-H-Glc]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献[23]报道的 3'-甲氧基大豆苷(3'-methoxydaidzin)一致。

化合物 28 白色粉末(MeOH); ESI-MS *m/z* 585 [M + Na]⁺, 563 [M + H]⁺, 431 [M + H-Xyl]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.37 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 6.99 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 7.52 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2', H-6'), 6.98 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3', H-5'), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 4.80 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-1''), 4.11 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'''), 2.92 ~ 4.05 (m, Glc, Xyl-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.9 (C-2), 124.3 (C-3), 174.8 (C-4), 126.2 (C-5), 113.6 (C-6), 161.5 (C-7), 112.5 (C-8), 158.9 (C-9), 113.6 (C-10), 122.8 (C-1'), 130.1 (C-2', C-6'), 113.6 (C-3', C-5'), 158.9 (C-4'), 55.2 (4'-OCH₃), 73.4 (C-1''), 70.5 (C-2''), 78.6 (C-3''), 70.7 (C-4''), 80.2 (C-5''), 69.5 (C-6''), 103.9 (C-1'''), 73.1 (C-2'''), 76.6 (C-3'''), 69.3 (C-4'''), 65.6 (C-5''')。以上数据与文献[19]一致, 鉴定为芒柄花素-8-*C*- β -*D*-吡喃木糖基-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-葡萄糖苷[formononetin-8-*C*- β -*D*-xylopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-glucopyranoside]。

化合物 29 白色粉末(MeOH); ESI-MS *m/z* 587 [M + Na]⁺, 565 [M + H]⁺, 433 [M + H-Api]⁺, 271 [M + H-Api-Glc]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.94 (1H, 5-OH), 8.35 (1H, s, H-2), 6.45 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6), 6.70 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 7.38 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', H-6'), 6.83 (2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', H-5'), 5.02 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 4.82 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1'''), 3.11 ~ 3.94 (m, glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.5 (C-2), 122.6 (C-3), 180.5 (C-4), 161.8 (C-5), 99.7 (C-6), 162.9 (C-7), 94.5 (C-8), 157.3 (C-9), 106.3 (C-10),

121.1 (C-1'), 130.2 (C-2', C-6'), 115.2 (C-3', C-5'), 157.6 (C-4'), 99.9 (C-1''), 73.1 (C-2''), 76.5 (C-3''), 69.9 (C-4''), 75.6 (C-5''), 67.8 (C-6''), 109.5 (C-1'''), 76.0 (C-2'''), 78.8 (C-3'''), 73.4 (C-4'''), 63.3 (C-5''')。以上数据与文献[24]一致, 鉴定为染料木素-7-*O*- β -*D*-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[genistein-7-*O*- β -*D*-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-glucopyranoside = ambocin]。

化合物 30 白色粉末(MeOH); ESI-MS *m/z* 587 [M + Na]⁺, 565 [M + H]⁺, 433 [M + H-Api]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 13.18 (1H, s, 5-OH), 8.32 (1H, s, H-2), 6.24 (1H, s, H-6), 7.38 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-2', H-6'), 6.81 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-3', H-5'), 4.65 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1''), 4.77 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1'''), 3.11 ~ 3.99 (m, Glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 153.5 (C-2), 121.9 (C-3), 180.3 (C-4), 161.1 (C-5), 99.3 (C-6), 163.0 (C-7), 104.2 (C-8), 156.4 (C-9), 104.2 (C-10), 121.3 (C-1'), 130.1 (C-2', C-6'), 115.1 (C-3', C-5'), 157.4 (C-4'), 73.3 (C-1''), 70.7 (C-2''), 78.7 (C-3''), 70.6 (C-4''), 79.9 (C-5''), 68.4 (C-6''), 109.0 (C-1'''), 75.7 (C-2'''), 78.8 (C-3'''), 73.2 (C-4'''), 63.0 (C-5''')。以上数据与文献[13]一致, 鉴定为染料木素-8-*C*-呋喃芹糖基-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷[genistein-8-*C*-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-glucopyranoside]。

化合物 33 白色粉末(MeOH-水); ESI-MS *m/z* 587 [M + Na]⁺, 565 [M + H]⁺, 433 [M + H-Api]⁺, 563 [M-H]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 8.29 (1H, s, H-2), 7.94 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-5), 6.99 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-6), 7.04 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-2'), 6.76 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.81 (1H, dd, *J* = 8.0, 2.0 Hz, H-6'), 4.81 (1H, d, *J* = 8.8 Hz, H-1''), 4.78 (1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-1'''), 3.97 ~ 5.06 (m, glc, api-OH), 3.15 ~ 3.92 (m, glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 152.5 (C-2), 123.3 (C-3), 174.9 (C-4), 126.3 (C-5), 115.0 (C-6), 161.1 (C-7), 112.2 (C-8), 156.0 (C-9), 116.7 (C-10), 123.0 (C-1'), 115.3 (C-2'), 144.8 (C-3'), 145.3 (C-4'),

116.3 (C-5') , 120.0 (C-6') , 73.4 (C-1'') , 70.6 (C-2'') , 78.6 (C-3'') , 70.6 (C-4'') , 80.1 (C-5'') , 68.3 (C-6'') , 109.1 (C-1''') , 75.7 (C-2''') , 78.7 (C-3''') , 73.2 (C-4''') , 63.0 (C-5''') 。鉴定为 3'-羟基葛根素芹菜糖苷 (3'-hydroxymirificin) [25] 。

化合物 34 白色粉末 (MeOH-水) ; ESI-MS m/z 571 [M + Na]⁺ , 549 [M + H]⁺ , 417 [M + H-Xyl]⁺ , 547 [M-H]⁺ ; ¹H-NMR (400 MHz , DMSO-*d*₆) 和 ¹³C-

NMR (100 MHz , DMSO-*d*₆) 数据与文献 [26] 报道的 6''-O-D-木糖基葛根素 (6''-O-D-xylosylpuerarin) 一致。

综合以上化学成分的分鉴定结果及目前文献报道的葛根、丹参、川芎单味药材化学成分的研究结果 , 判断通脉方主要化学成分为异黄酮类 , 来源于组方中的葛根; 3 个丹参酮类化合物来源于组方中的丹参; 洋川芎内酯 H 来源于组方中的川芎 (表 1) 。

表 1 通脉方中主要成分的来源

类型	名称	来源
异黄酮类	芒柄花素 (formononetin , 4) 、大豆苷元 (daidzein , 6) 、芒柄花苷 (ononin , 8) 、5-羟基芒柄花苷 (5-hydroxylononin , 9) 、染料木苷 (genistin , 12) 、大豆苷 (daidzin , 13) 、3'-甲氧基葛根素 (3'-methoxypuerarin , 14) 、芒柄花素-8-C-β-D-吡喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-8-C-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside , 15] 、芒柄花素-7-O-β-D-吡喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-7-O-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside , 16] 、溴白檀苷 (lanceolarin , 17) 、5,7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮-7-O-β-D-木糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖苷 (kakkannin , 18) 、鹰嘴豆芽素 A-8-C-β-D-吡喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [biochanin A-8-C-β-D-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside , 19] 、葛根素 (puerarin , 20) 、葛根素芹菜糖苷 (mirificin , 23) 、3'-羟基葛根素 (3'-hydroxypuerarin , 24) 、3'-甲氧基大豆苷元-7-A'-二-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (3'-methoxydaidzein-7-A'-di-O-β-D-glucopyranoside , 25) 、大豆苷元-7-A'-葡糖苷 (daidzein-7-A'-O-glucoside , 26) 、3'-甲氧基大豆苷 (3'-methoxydaidzin , 27) 、芒柄花素-8-C-β-D-吡喃木糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-8-C-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside , 28] 、染料木素-7-O-β-D-吡喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [genistein-7-O-β-D-apiofuranosyl (1→6)-O-β-D-glucopyranoside = ambocin , 29] 、染料木素-8-C-吡喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [genistein-8-C-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside , 30] 、大豆苷元-7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [daidzein-7-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-O-β-D-glucopyranoside , 31] 、大豆苷元-7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [daidzein-7-O-β-D-glucopyranosyl-(1→4)-O-β-D-glucopyranoside , 32] 、3'-羟基葛根素芹菜糖苷 (3'-hydroxymirificin , 33) 、6''-O-D-木糖基葛根素 (6''-O-D-xylosylpuerarin , 34)	葛根
苯丙素类	葛根苷 D { (4R) -3-[2-hydroxy-4-methoxyphenyl] -4-(4-β-D-glucopyranosyloxybenzyl) -but-2-en-4-olide = pueroside D , 11 }	葛根
丹参酮类	丹参酮 I (tanshinone I , 1) 、隐丹参酮 (cryptotanshinone , 2) 、二氢丹参酮 I (dihydrotanshinone I , 3)	丹参
藁本内酯类	洋川芎内酯 H (senkyunolide H , 10)	川芎

可见 , 尽管单味药材的化学成分在复方中皆有体现 , 但主要是君药葛根的化学成分。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国卫生部药品标准. 中药成方制剂. 第 4 册 [S]. 1991: 169.
[2] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国卫生部药品标准. 中药成方制剂. 第 20 册 [M]. 1991: 302.
[3] 李蓓佳, 向诚, 杨秀伟, 等. 应用高效液相色谱-质谱联用技术研究通脉颗粒的指纹图谱 [J]. 药学学报, 2010, 45 (11) : 1410.
[4] 陈荔焯, 陈树和, 刘焱文, 等. 葛根资源、化学成分和药理作用研究概况 [J]. 时珍国医国药, 2006, 17 (11) : 2305.

[5] 陈文杰. 葛根药理作用及临床应用研究进展 [J]. 中国现代医药杂志, 2008, 10 (12) : 142.
[6] Yan B , Wang W , Zhang L J , et al. Determination of puerarin in rat cortex by high-performance liquid chromatography after intravenous administration of Puerariae flavonoids [J]. Biomed Chromatogr , 2006 , 20 (2) : 180.
[7] Liu R N , Xing D M , Lu H , et al. Pharmacokinetics of puerarin and ginsenoside R_{g1} of CBN injection and the relation with platelet aggregation in rats [J]. Am J Chin Med , 2006 , 34 (6) : 1037.
[8] Wang F R , Yang X W , Zhang Y , et al. Three new isoflavone glycosides from Tongmai granules [J]. J Asian Nat Prod Res , 2011 , 13 (4) : 319.
[9] 董蕊, 郑毅男. 丹参中丹参酮成分的分与鉴定

- [J]. 吉林师范大学学报:自然科学版,2004,5(2):100,104.
- [10] 曹春泉,孙隆儒,娄红祥,等. 白花丹参的化学成分研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(3):636.
- [11] Tezuka Y, Kasimu R, Basnet P, et al. Aldose reductase inhibitory constituents of the root of *Salvia miltiorhiza* Bunge [J]. Chem Pharm Bull, 1997, 45(8):1306.
- [12] 向诚,成军,梁鸿,等. 丰城鸡血藤异黄酮类化合物的分离鉴定[J]. 药学学报,2009,44(2):158.
- [13] Junei K, Junich F, Junko B, et al. Studies on the constituents of *Pueraria lobata* [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(12):4846.
- [14] 迟霁菲,张国刚,李萍,等. 安徽产葛根的化学成分研究[J]. 中国药物化学杂志,2007,17(1):47.
- [15] Kobayashi M, Fujita M, Mitshuashi H. Studies on the constituents of umbelliferae plants. XV. Constituents of *Cnidium officinale*: occurrence of pregenolone, coniferylferulate and hydroxyphthalides [J]. Chem Pharm Bull, 1987, 35(4):1427.
- [16] 王彦志,冯卫生,石任兵,等. 野葛中的一个新化学成分[J]. 药学学报,2007,42(9):964.
- [17] 张晓璐,王明奎,彭树林,等. 葛根的化学成分研究[J]. 中草药,2002,33(1):11.
- [18] 罗娅君,肖新峰,王照丽,等. 大叶金花草化学成分的研究[J]. 中草药,2009,40(2):190.
- [19] Sun Y G, Wang S S, Feng J T, et al. Two new isoflavone glycosides from *Pueraria lobata* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2008, 10(8):719.
- [20] 黎雄,李剑芳,王东,等. 怀槐树皮异黄酮苷类化学成分研究[J]. 药学学报,2009,44(1):63.
- [21] 成军,王京丽,梁鸿,等. 丰城鸡血藤化学成分的研究[J]. 中国中药杂志,2009,34(15):1921.
- [22] Takeda T, Ishiguro I, Masegi M, et al. New isoflavone glycosides from the woods of *Sophora japonica* [J]. Phytochemistry, 1977, 16(5):619.
- [23] Hirakura K, Morita M, Nakajima K, et al. Phenolic glucosides from the root of *Pueraria lobata* [J]. Phytochemistry, 1997, 46(5):921.
- [24] Ma W G, Fukushi Y, Hostettmann K, et al. Isoflavonoid glycosides from *Eriosema tuberosum* [J]. Phytochemistry, 1998, 49(1):251.
- [25] Shibuya J, Nishizawa Y. Skin-lightening cosmetics containing isoflavone glucosides extracted from *Pueraria lobata* roots [D]. Kokai Tokkyo Koho, 1995:7.
- [26] Rong H, Stevens J F, Deinzer M L, et al. Identification of isoflavones in the roots of *Pueraria lobata* [J]. Planta Med, 1998, 64(7):620.

[责任编辑 邹晓翠]