

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)、大豆昔元(6)、反式-阿魏酸(7)、芒柄花昔(8)、5-羟基芒柄花昔(9)、洋川芎内酯 H(10)、葛根昔 D(11)、染料木昔(12)、大豆昔(13)、3'-甲氧基葛根素(14)、芒柄花素-8-C-β-D-呋喃糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(15)、芒柄花素-7-O-β-D-呋喃糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(16)、澳白檀昔(17)、5,7-二羟基-4'-甲氧基异黄酮-7-O-β-D-木糖基-(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖昔(18)、鹰嘴豆芽素 A-8-C-β-D-呋喃糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(19)、葛根素(20)、蔗糖(21)、腺嘌呤核昔(22)、葛根素芹菜糖昔(23)、3'-羟基葛根素(24)、3'-甲氧基大豆昔元-7-A'-二-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(25)、大豆昔元-7-A'-O-葡萄糖昔(26)、3'-甲氧基大豆昔(27)、芒柄花素-8-C-β-D-吡喃木糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(28)、染料木素-7-O-β-D-呋喃糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(29)、染料木素-8-C-呋喃糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(30)、大豆昔元-7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(31)、大豆昔元-7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-(1→4)-O-β-D-吡喃葡萄糖昔(32)、3'-羟基葛根素芹菜糖昔(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-hydroxylononin (9), senkyunolide H (10), (*4R*)- β -[2-hydroxy-4-methoxyphenyl]-4-(4- β -D-glucopyranosyloxybenzyl)-but-2-en-4-olate (pueroside D, 11), genistin (12), daidzin (13), 3'-methoxypuerarin (14), formononetin-8-C- β -D-apofuranosyl-(1→6)-O- β -D-glucopyranoside (15), formononetin-7-O- β -D-apofuranosyl-(1→6)-O- β -D-glucopyranoside (16), lanceolarin (17), kakkain (18), biochanin A-8-C- β -D-apofuranosyl-(1→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→6)-O- β -D-glucopyranoside (28), genistein-7-O- β -D-apofuranosyl-(1→6)-O- β -D-glucopyranoside (ambocin, 29), genistein-8-C-apofuranosyl-(1→6)-O- β -D-glucopyranoside (30), daidzein-7-O- β -D-glucopyranosyl-(1→4)-O- β -D-glucopyranoside (31), daidzein-7-O- β -D-glucopyranosyl-(1→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. Compaunds 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 册收载的“通脉冲剂”^[1] 和第 20 册收载的“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-阿魏酸和葛根素 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 仪器与试药

• 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1.5 h,第2次1 h,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10 kg,加水适量,调密度1.18~1.22,加EtOH使含醇量达65%。静置24 h,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15.0 g、EtOAc萃取物637 g、BuOH萃取物720 g和残余水层3 448 g。

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

EtOAc萃取物500 g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(10 g)经硅胶CC分离,CHA-EtOAc(3:1)洗脱,MeOH重结晶,得化合物4(23 mg)。Fr. E2(16 g)经硅胶CC分离,CHA-EtOAc(2:1)-EtOAc-MeOH依次洗脱,得到化合物5(39 mg)、6(612 mg)和7(21 mg)。Fr. E4(19 g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(10:1)洗脱,得化合物8(142 mg)和9(17 mg)。Fr. E5(26 g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(8:1)洗脱,得Fr. E5-1, E5-2, E5-3。Fr. E5-1(1.5 g)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(9 mg); Fr. E5-2(7.5 g)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(117 mg); Fr. E5-3经MeOH重结晶,得化合物12

(83 mg)。Fr. E6(36 g)经硅胶CC纯化,CHCl₃-MeOH(6:1)洗脱,得化合物13(1 358 mg)和14(362 mg)。Fr. E7(95 g)经硅胶CC分离,CHCl₃-MeOH(4:1)洗脱,得Fr. E7-1~Fr. E7-3。Fr. E7-2(40 g)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(3 g)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(126 mg)、16(17 mg)和17(15 mg)。Fr. E7-2-1-2经半制备HPLC纯化,得化合物18(8 mg)和19(15 mg)。Fr. E7-2-2经Sephadex LH-20 CC纯化,MeOH洗脱,得化合物20(1 279 mg)。

BuOH萃取物520 g加水1 L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(335 g)、20%EtOH洗脱部分(120 g)、30%EtOH洗脱部分(38 g)和95%EtOH洗脱部分(25 g)。水洗脱部分(30 g)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(19 g)经Sephadex LH-20 CC分离,MeOH洗脱,得化合物21(53 mg)。Fr. BW-2(2 g)经Sephadex LH-20 CC分离,半制备HPLC纯化,得化合物22(7 mg)。20%EtOH水溶液洗脱部分(20 g)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(7 g)经聚酰胺CC纯化,CHCl₃-MeOH(3:1)洗脱,得化合物23(773 mg)和24(809 mg)。Fr. BE2-2(3 g)经聚酰胺CC纯化,CHCl₃-MeOH(3:1)洗脱,得化合物25(18 mg)。Fr. BE2-3(2 g)经聚酰胺CC纯化,CHCl₃-MeOH(3:1)洗脱,得化合物26(16 mg)。30%乙醇水溶液洗脱部分(38 g)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(4 g)经Sephadex LH-20 CC纯化,MeOH洗脱,得化合物27(39 mg)。Fr. BE3-2(8 g)经Sephadex LH-20 CC分离,半制备HPLC纯化,得化合物28(63 mg)和29(64 mg)。Fr. BE3-3(5 g)经Sephadex LH-20 CC分离,半制备HPLC纯化,得化合物30(32 mg)。Fr. BE3-4(12 g)经半制备HPLC纯化,得化合物31(130 mg)、32(13 mg)。

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. RW3 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(protocatechic 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- β -D-呋喃糖基-(1→6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(biochanin A- β -D-apiofuranosyl-(1→6)-O- β -D-glucopyranoside)、3'-甲氧基大豆昔元-7,4'-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(3'-methoxydaidzein-7,4'-di-O- β -D-glucopyranoside)、大豆昔元-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)和大豆昔元-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-4), 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-4), 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-d₆) 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-d₆) 数据与文献[13]大豆昔元(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-d₆) 和 ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) 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-d₆) 和 ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) 数据与文献[14]报道的 5-羟基芒柄花苷(5-hydroxylononin)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-d₆) 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-4''), 4.68 ~ 5.46 (4H, Glc-OH), 3.17 ~ 3.78 (6H, m, Glc-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ: 172.5 (C-1), 113.3 (C-2), 165.9 (C-3), 83.6 (C-4), 112.1 (C-4'), 156.4 (C-2'), 101.2 (C-3'), 162.9 (C-4'), 108.6 (C-5'), 131.3 (C-6'), 126.6 (C-4''), 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-4''), 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, 鉴定为葛根昔 D{[(4R)-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-d₆) 和 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 数据与文献[17]报道的染料木昔 (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-d₆) 和 ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 数据与文献[14]报道的大豆昔 (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-d₆) 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-4'), 4.49 ~ 4.94 (4H, glc-OH), 3.21 ~ 4.02 (6H, m, glc-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 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-4'), 113.0 (C-2'), 147.2 (C-3'), 146.4 (C-4'), 115.2 (C-5'), 121.5 (C-6'), 73.4 (C-4''), 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-d₆) 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-3', H-5'), 3.78 (3H, s, 4'-OCH₃), 4.81 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-4''), 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-d₆) 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-4'), 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-4''), 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 葡萄糖昔 [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-d₆) 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-4") , 4.81 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-4") , 4.52 ~ 5.48 (Glc, api-OH) , 3.12 ~ 3.91 (m, Glc, api-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 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-4") , 73.1 (C-2") , 76.5 (C-3") , 70.0 (C-4") , 75.6 (C-5") , 67.8 (C-6") , 109.4 (C-4") , 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→6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-7-O- β -D-apiofuranosyl-(1 → 6)-O- β -D-glucopyranoside]。

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-d₆) δ 12.84 (1H, 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-4") , 4.81 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, H-4") , 4.52 ~ 5.43 (Glc, Api-OH) , 3.12 ~ 3.93 (m, glc, api-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 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-4") , 73.0 (C-2") , 75.6 (C-3") , 67.8 (C-6") , 109.4 (C-4") , 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-d₆) 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-4") , 4.16 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-4") , 2.96 ~ 3.92 (m, Glc, Xyl-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 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-4") , 73.0 (C-2") , 75.6 (C-3") , 69.6 (C-4") , 76.5 (C-5") , 69.4 (C-6") , 104.1 (C-4") , 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→6)- β -D-吡喃葡萄糖苷(kakkanin)。

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-d₆) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 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-d₆) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 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-d₆) 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-4") , 4.50 ~ 4.97 (4H, glc-OH) , 3.15 ~ 4.01 (6H, m, glc-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 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'-hydroxypuerarin)。

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-d₆) 和¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 数据与文献[13]报道的大豆昔元-7 α -O-葡萄糖昔(daidzein-7 α -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-d₆) 和¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 数据与文献[23]报道的3'-甲氧基大豆昔(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-d₆) 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-4''), 4.11(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4'''), 2.92 ~ 4.05(m, Glc, Xyl-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 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-4''), 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→6)-O- β -D-葡萄糖昔[formononetin-8-C- β -D-xylopyranosyl-(1→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-d₆) 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-4''), 4.82(1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-4'''), 3.11 ~ 3.94(m, glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 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→6)-O- β -D-吡喃葡萄糖昔[genistein-7-O- β -D-apiofuranosyl-(1→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-d₆) 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-4''), 4.77(1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-4'''), 3.11 ~ 3.99(m, Glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 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-4''), 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→6)-O- β -D-吡喃葡萄糖昔[genistein-8-C-apiofuranosyl-(1→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-d₆) 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-4''), 4.78(1H, d, *J* = 3.2 Hz, H-4'''), 3.97 ~ 5.06(glc, api-OH), 3.15 ~ 3.92(m, glc, api-H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) 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-d₆) 和 ¹³C-

NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 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离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-hydroxyononin, 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-呋喃芹糖基 (1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-8-C-β-D-apifuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside, 15]、芒柄花素-7-O-β-D-呋喃芹糖基 (1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-7-O-β-D-apifuranosyl-(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 (kakkanin, 18)、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-apifuranosyl-(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-7,4'-二-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (3'-methoxydaidzein-7,4'-di-O-β-D-glucopyranoside, 25)、大豆苷元-7,4'-O-葡萄糖苷 (daidzein-7,4'-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-呋喃芹糖基 (1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [genistein-7-O-β-D-apifuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside = ambocin, 29]、染料木素-8-C-呋喃芹糖基 (1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 [genistein-8-C-apifuranosyl-(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-olate = 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] 陈荔炬, 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 Rg₁ 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离与鉴定

- [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 miltiorrhiza* 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. Sutdies 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]