

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)、溴白檀苷(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-7,4'-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(25)、大豆苷元-7,4'-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:xyyang@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 → 6)-*O*-β-*D*-glucopyranoside (15), formononetin-7-*O*-β-*D*-apiofuranosyl-(1 → 6)-*O*-β-*D*-glucopyranoside (16), lanceolarin (17), kakkannin (18), biochanin A-8-*C*-β-*D*-apiofuranosyl-(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*-apiofuranosyl-(1 → 6)-*O*-β-*D*-glucopyranoside (ambocin, 29), genistein-8-*C*-apiofuranosyl-(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. 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 册收录的“通脉冲剂”^[1]和第 20 册收录的“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 个藁苯内酯类衍生物(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

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。

薄层色谱检视用 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 chuansiong* 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. 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*-呋喃糖基-(1 \rightarrow 6)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (biochanin A-8-*C*- β -*D*-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 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 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (daidzein-7-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-glucopyranoside) 和大豆苷元-7-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-(1 \rightarrow 4)-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 (daidzein-7-*O*- β -*D*-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 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 \rightarrow 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷 [formononetin-8-C- β -D-apiofuranosyl-(1 \rightarrow 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-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-*d*₆) 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-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(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-*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'-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-*d*₆) 和 ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) 数据与文献 [13] 报道的大豆昔元-7,4'-*O*-葡萄糖苷 (daidzein-7,4'-*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-*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→6)-*O*-β-*D*-葡萄糖苷 [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-*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→6)-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [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-*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→6)-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷 [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-*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 (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-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-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, 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-apiofuranosyl-(1→6)-O-β-D-glucopyranoside, 16]、澳白檀苷 (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-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, 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-apiofuranosyl-(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-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
藜本内酯类	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] 陈荔焜, 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 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]