

• 化学成分 •

艾迪注射液的化学成分研究

张苗苗, 刘艳丽, 陈 重, 李笑然, 许琼明*, 杨世林

苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123

摘 要: 目的 研究艾迪注射液的化学成分。方法 利用反相半制备液相色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等方法分离纯化, 并通过光谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到 22 个化合物, 分别鉴定为 3-*O*-(3', 4'-二乙酰氧基)- β -D-吡喃木糖基-6-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-环黄芪醇 (1)、黄芪甲苷 (2)、黄芪皂苷 II (3)、黄芪皂苷 I (4)、异黄芪皂苷 I (5)、乙酰黄芪皂苷 I (6)、人参皂苷 Re (7)、人参皂苷 Rf (8)、人参皂苷 Rg₁ (9)、人参皂苷 Rb₃ (10)、三七皂苷 R₄ (11)、人参皂苷 Rb₁ (12)、人参皂苷 Rc (13)、人参皂苷 Rb₂ (14)、人参皂苷 Rd (15)、丝瓜苷 H (16)、3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-*O*- α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷 (17)、3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖 [β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)]-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-*O*- α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷 (18)、紫丁香苷 (19)、刺五加皂苷 E (20)、4-(1, 2, 3-三羟基丙基)-2, 6-二甲氧基苯-1-*O*- β -D-葡萄糖苷 (21)、松柏苷 (22)。结论 经 LC-MS 分析检测, 化合物 1~6 为黄芪中的化学成分, 化合物 7~18 为人参中的化学成分, 化合物 19~22 为刺五加中的化学成分, 其中化合物 1 为新化合物, 命名为新黄芪皂苷 I。

关键词: 艾迪注射液; 新黄芪皂苷 I; 3-*O*-(3', 4'-二乙酰氧基)- β -D-吡喃木糖基-6-*O*- β -D-吡喃葡萄糖基-环黄芪醇; 丝瓜苷 H; LC-MS 分析

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253 - 2670(2012)08 - 1462 - 09

Studies on chemical constituents from Aidi Injection

ZHANG Miao-miao, LIU Yan-li, CHEN Zhong, LI Xiao-ran, XU Qiong-ming, YANG Shi-lin

College of Pharmacy, Soochow University, Suzhou 215123, China

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from Aidi Injection. **Methods** The chemical constituents were isolated by chromatography on Sephadex LH-20 gel columns and reverse phase semi-preparation HPLC repeatedly, and their structures were identified by spectral data. **Results** Twenty-two compounds were isolated and identified as 3-*O*-(3', 4'-diacetyl)- β -D-xylopyranosyl-6-*O*- β -D-glucopyranosyl-cycloastragenol (1), astragaloside IV (2), astragaloside II (3), astragaloside I (4), isoastragaloside I (5), acetylastragaloside I (6), ginsenoside-Re (7), ginsenoside-Rf (8), ginsenoside-Rg₁ (9), ginsenoside-Rb₃ (10), notoginsenoside-R₄ (11), ginsenoside-Rb₁ (12), ginsenoside-Rc (13), ginsenoside-Rb₂ (14), ginsenoside-Rd (15), lucyoside H (16), 3-*O*- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl oleanolic acid 28-*O*- α -L-rhamnopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (17), 3-*O*- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 3)- α -L-rhamnopyranosyl [β -D-glucopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 4)]-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-arabinopyranosyl oleanolic acid 28-*O*- α -L-arabinopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (18), syringin (19), elentheroside E (20), 4-(1, 2, 3-trihydroxypropyl)-2, 6-dimethoxyphenyl-1-*O*- β -D-glucopyranoside (21), and coniferin (22). **Conclusion** LC-MS analysis shows that compounds 1—6 are originated from *Astragalus membranaceus*, compounds 7—18 from *Panax ginseng*, and compounds 19—22 from *Acanthopanax senticosi*. Compound 1 is a new compound named neoastragaloside I.

Key words: Aidi Injection; neoastragaloside I; 3-*O*-(3', 4'-diacetyl)- β -D-xylopyranosyl-6-*O*- β -D-glucopyranosyl-cycloastragenol; lucyoside H; LC-MS analysis

收稿日期: 2012-04-05

基金项目: 重大新药创制国家科技重大专项资助项目 (2009ZX09308-003, 2011ZX09201-201-16)

作者简介: 张苗苗, 女, 在读硕士研究生。

*通讯作者 许琼明 Tel: (0512)69561421 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn

网络出版时间: 2012-07-06 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120706.1737.009.html>

艾迪注射液是由斑蝥、人参、黄芪和刺五加组成的纯中药制剂,属国家基本药物,收载于部颁标准^[1]。目前关于艾迪注射液的临床应用的研究甚多,但是国内外对艾迪注射液中除斑蝥以外的其他化学成分研究较少,缺乏作用物质基础研究。因此本实验对艾迪注射液的化学成分进行了系统的分离,最终从中共分离得到 22 个化合物,其中化合物 3-*O*-(3', 4'-二乙酰氧基)- β -*D*-吡喃木糖基-6-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-环黄芪醇(**1**)为新化合物,命名为新黄芪皂苷 I。经 LC-MS 分析检测,化合物 **1**~**6** 为黄芪中的化学成分,化合物 **7**~**18** 为人参中的化学成分,化合物 **19**~**22** 为刺五加中的化学成分。

1 仪器与材料

WZZ 自动旋光仪(上海光学仪器厂); 50X—FI 型红外光谱仪测定; Unity Inova 500 核磁共振仪(美国瓦里安公司); LC—10AB 高效液相色谱仪(日本岛津公司); ELSD—LT II 蒸发光散射检测器(日本岛津公司); Eyela 旋转蒸发仪(上海爱郎仪器有限公司); LC-MS (DAD-TOF 质谱检测器,安捷伦公司,美国)。

C₁₈ 半制备色谱柱(250 mm×10 mm, 5 μ m, 美国 Kromasil 公司); ODS(粒径 50 μ m, 孔径 12 nm, 北京绿百草科技发展有限公司); 大孔吸附树脂(AB-8, 安徽辽源新材料有限公司); 小孔树脂(河北华龙化工建材有限公司); 甲醇、乙腈(色谱级, 国药集团化学试剂有限公司); 黄芪甲苷(astragaloside IV)、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rf、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rb₁、人参皂苷 Rc、人参皂苷 Rb₂、人参皂苷 Rd 对照品(江西本草天工科技有限责任公司, 质量分数均大于 95%)。

艾迪注射液中试产品由贵州益佰药液股份有限公司提供(批号 20100801); 黄芪药材(批号 100805, 产地: 甘肃)、人参药材(批号 0902072, 产地: 辽宁)、刺五加药材(批号 100501, 产地: 辽宁), 均由贵州益佰药液股份有限公司提供, 苏州大学药学院刘春宇鉴定, 分别按照艾迪注射液工艺制备相应的注射用提取物。

2 提取与分离

取艾迪注射液 10 L 浓缩得浸膏, 经 AB-8 大孔吸附树脂上样, 用乙醇-水梯度洗脱浓缩后分别得到浸膏 A~C。浸膏 B 经中压 ODS 柱色谱上样, 用甲醇-水梯度洗脱(65:35→85:15)后得到流份 Fr.1~4。流份 Fr.1 和 Fr.2 经反复半制备液相(流动相为 55%

乙腈)分离得到化合物 **2** (104 mg)、**3** (31 mg)、**4** (13 mg)、**5** (22 mg)。Fr.3 经半制备液相(流动相为 52%乙腈), 结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 分离得到化合物 **1** (23 mg); Fr.4 经半制备液相分离得到化合物 **6** (8 mg)、**7** (15 mg)、**8** (12 mg)、**9** (78 mg)。浸膏 B 经中压 ODS 柱色谱及反复半制备液相分离得到化合物 **10** (12 mg)、**11** (14 mg)、**12** (14 mg)、**13** (156 mg)、**14** (35 mg)、**15** (123 mg)、**16** (156 mg)、**17** (17 mg)、**18** (15 mg)。浸膏 A 用小孔树脂上样, 收集 30%甲醇洗脱部分浓缩后经反复中压 ODS 柱色谱及半制备液相, 分离得到化合物 **19** (210 mg)、**20** (304 mg)、**21** (25 mg) 和 **22** (22 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, 易溶于甲醇等有机溶剂。 $[\alpha]_D^{18} + 18.1$ (c 0.05, MeOH), Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰为 m/z 891.471 8 $[M+Na]^+$, 结合 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱(表 1)确定分子式为 C₄₅H₇₂O₁₆, 不饱和度为 10。其 IR 光谱在 3 410, 1 740, 1 230, 1 050 cm⁻¹ 有强吸收峰, 说明结构具有羟基和羰基。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 谱在高场区域给出 7 个甲基单峰质子信号, 分别位于 δ 1.00 (30-CH₃), 1.01 (29-CH₃), 1.12 (27-CH₃), 1.19 (28-CH₃), 1.24 (18-CH₃), 1.25 (21-CH₃), 1.27 (26-CH₃), 此外还给出了 2 个双峰质子信号, 分别位于 δ 0.26 (d, J = 4.0 Hz, H-19 α) 和 δ 0.59 (d, J = 4.0 Hz, H-19 β), 此信号与环阿屯烷型三萜皂苷特征的 19 位两个质子信号相吻合, 提示该化合物可能是环阿屯烷型三萜类化合物。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 谱给出了两个连氧碳信号, 分别位于 δ 88.9 (C-20) 和 δ 83.1 (C-24), 提示分子中存在 1 个四氢呋喃侧链, 同时碳谱还显示信号 δ 75.1 (C-16), 提示分子中还存在 1 个 16 β -OH, 以上信息进一步确认化合物 **1** 为环阿屯烷型三萜类化合物。¹³C-NMR 谱中显示 C-3 位和 C-6 位分别向低场位移至 δ 90.6 和 δ 80.6, 提示化合物 **1** 为双糖链苷, 2 个糖链分别连接在 C-3 位和 C-6 位。¹H-NMR 谱中给出 2 个糖端基质子信号, 分别位于 δ 4.43 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1') 和 δ 4.32 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1''), 结合糖的端基碳信号 δ 107.4 (C-1') 和 δ 105.4 (C-1'') 及其余连氧碳信号, 推测化合物 **1** 为 1 个双糖苷。此外, ¹³C-NMR 谱还给出了 2 个乙酰氧基碳信号, 分别位

表 1 化合物 1 的 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 和 ^1H -NMR 数据 (500 MHz, CD_3OD)
Table 1 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) and ^1H -NMR data of compound 1 (500 MHz, CD_3OD)

碳位	δ_{C}	δ_{H}	碳位	δ_{C}	δ_{H}
1	34.6	1.69 (1H, m); 1.62 (1H, m)	23	27.5	1.90 (1H, m); 1.36 (1H, m)
2	33.4	1.61 (1H, m); 1.36 (1H, m)	24	83.1	3.65 (1H, t, $J = 6.5$ Hz)
3	90.6	3.24 (1H, m)	25	72.9	—
4	43.6	—	26	29.0	1.27 (3H, s)
5	53.7	1.62 (1H, m)	27	27.2	1.12 (3H, s)
6	80.6	3.42 (1H, m)	28	29.0	1.19 (3H, s)
7	35.9	2.61 (2H, dd, $J = 10.5, 4.5$ Hz)	29	17.1	1.01 (3H, s)
8	47.2	1.83 (1H, m)	30	20.7	1.00 (3H, s)
9	22.6	—	Xyl-1'	107.4	4.43 (1H, d, $J = 7.5$ Hz)
10	30.8	—	2'	73.8	3.42 (1H, m)
11	30.4	1.91 (1H, m); 1.69 (1H, m)	3'	76.3	5.00 (1H, t, $J = 8.5$ Hz)
12	35.6	1.84 (2H, m)	4'	71.6	4.80 (1H, m)
13	46.5	—	5'	63.6	3.98 (1H, m); 3.35 (1H, m)
14	47.6	—	3'-OAc	172.6	—
15	46.7	2.02 (1H, s); 1.4 (1H, m)		21.4	2.07 (1H, s)
16	75.1	4.64 (1H, m)	4'-OAc	172.2	—
17	59.4	2.35 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)		21.1	1.98 (1H, s)
18	21.9	1.24 (3H, s)	Glc-1''	105.4	4.32 (1H, d, $J = 7.5$ Hz)
19	30.2	0.26 (1H, d, $J = 4.0$ Hz) 0.59 (1H, d, $J = 4.0$ Hz)	2''	76.1	3.18 (1H, m)
20	88.9	—	3''	79.1	3.38 (1H, m)
21	28.1	1.25 (3H, s)	4''	72.3	3.29 (1H, m)
22	43.3	—	5''	78.2	3.30 (1H, m)
			6''	63.5	3.84 (1H, m); 3.64 (1H, m)

于 δ 172.2, 21.1 和 δ 172.6, 21.4。将化合物 1 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 信号与异黄芩皂苷 I 相比较, 发现苷元信号一致, 因此推测 2 个乙酰氧基连在糖链上。与异黄芩皂苷 I 相比, C-3' 位向低场位移至 δ 76.3, C-2' 位向高场位移至 δ 73.8, C-4' (δ 71.6) 与异黄芩皂苷 I 相近, 因此 C-2' 位没有取代基取代, 推测 2 个乙酰氧基分别连接在 C-3' 和 C-4'。HMBC 谱 (图 1) 中苷元 H-3 同时与 28 位及 29 位角甲基存在远程相关, 而木糖的 H-1' (δ 4.43) 和苷元的 C-3 (δ 90.6) 存在远程相关, 提示木糖连接在苷元的 3 位, 而葡萄糖的 H-1'' (δ 4.32) 和苷元的 C-6 (δ 80.6) 存在远程相关, 提示葡萄糖连接在苷元的 6 位。HMBC 谱上还可以看到羰基碳信号 δ 172.6 和木糖的 H-3' (δ 5.00) 存在远程相关, 另一个羰基碳信号 δ 172.2 和木糖的 H-4' (δ 4.80) 存在远程相关, 提示 2 个乙酰氧基分别连在木糖的 C-3' 和 C-4' 位上。在 ^1H - ^1H -COSY 谱中木糖的 H-4' (δ 4.80) 同时与 H-3' (δ 5.00) 和 H-5' (2H, δ 3.98, 3.35) 相关, 进一步证实木糖的 C-4' 位上有乙酰氧基取代。化合物 1 的结构式及主要 HMBC 相关见图 1。经文献检索, 化合物 1 鉴定为 3-O-(3', 4'-二乙酰氧基)- β -D-吡喃木糖基-

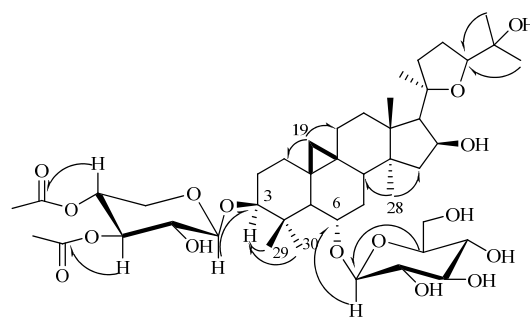


图 1 化合物 1 的结构与主要 HMBC 相关图

Fig. 1 Structure and key HMBC correlations of compound 1

6-O- β -D-吡喃葡萄糖基-环黄芩醇, 为新化合物, 命名为新黄芩皂苷 I。该化合物已以快报形式发表^[2]。

化合物 2: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{41}\text{H}_{68}\text{O}_{14}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫红色, 推测化合物 2 为三萜皂苷类。经 TLC 及 HPLC-MS 检测得出化合物 2 与黄芩甲苷对照品色谱行为一致, 故鉴定化合物 2 为黄芩甲苷。

化合物 3: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{43}\text{H}_{70}\text{O}_{15}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳

性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 推测化合物 **3** 为三萜皂苷类。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.12 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.20 (3H, s) 为 7 个高场角甲基信号; 0.26 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-19 α), 0.59 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-19 β) 为环阿屯烷型特征氢质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **3** 为黄芪皂苷 II。

化合物 **4**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{45}\text{H}_{72}\text{O}_{16}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 推测化合物 **4** 为三萜皂苷类。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.12 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.20 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.26 (3H, s) 为 7 个高场角甲基信号; 0.26 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19 α), 0.59 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19 β) 为环阿屯烷型特征质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 **4** 为黄芪皂苷 I。

化合物 **5**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{45}\text{H}_{72}\text{O}_{16}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.95 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.12 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.25 (3H, s) 为 7 个高场角甲基信号; 0.26 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19 α), 0.57 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19 β) 为环阿屯烷型特征氢质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **5** 为异黄芪皂苷 I。

化合物 **6**: 无色针状结晶, 分子式为 $\text{C}_{47}\text{H}_{74}\text{O}_{17}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (3H, s), 1.00 (3H, s), 1.11 (3H, s), 1.19 (3H, s), 1.24 (3H, s), 1.25 (3H, s), 1.28 (3H, s) 为 7 个高场角甲基信号, δ 0.26 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-19 α), 0.57 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-19 β) 为环阿屯烷型特征氢质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 2。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **6** 为乙酰黄芪皂苷 I。

化合物 **7**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{18}$ 。TLC 硫酸显紫色斑点, 紫外灯下 (254 nm) 无暗斑, 经 TLC 及 HPLC-MS 检测得化合物 **2** 与人参皂苷 Re 对照品色谱行为一致, 故鉴定化合物 **7** 为人参皂苷 Re。

化合物 **8**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 推测化合物 **8** 为三萜皂苷类。经 TLC 及 HPLC-MS 检测, 该化合物与人参皂苷 Rf 对照品色谱行为一致, 故鉴定化合物

表 2 化合物 3~6 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (125 MHz, CD_3OD)
Table 2 $^{13}\text{C-NMR}$ of compounds 3—6 (125 MHz, CD_3OD)

碳位	3	4	5	6	碳位	3	4	5	6
1	34.5	34.5	34.5	34.4	23	27.3	27.3	27.3	27.3
2	33.1	33.1	33.1	33.1	24	82.9	82.9	82.9	82.9
3	90.5	90.6	90.5	90.6	25	72.8	72.8	72.8	72.8
4	43.1	43.1	43.1	43.1	26	28.8	28.8	28.8	28.8
5	53.5	53.4	53.5	53.4	27	28.7	28.7	28.7	28.7
6	80.4	80.4	80.4	80.4	28	30.0	30.1	30.1	30.1
7	35.8	35.8	35.8	35.8	29	16.9	16.9	16.9	16.9
8	47.1	47.1	47.1	47.1	30	20.5	20.5	20.5	20.5
9	22.4	22.4	22.4	22.4	Xyl-1'	105.5	105.0	105.2	104.6
10	30.6	30.5	30.6	30.5	2'	76.5	74.0	75.8	73.4
11	27.0	27.0	27.0	27.0	3'	76.0	77.3	73.5	73.9
12	35.5	35.6	35.5	35.5	4'	71.6	69.7	73.3	70.5
13	46.3	46.3	46.3	46.3	5'	67.2	66.8	63.7	63.3
14	46.5	46.5	46.5	46.5	2'-OAc	172.3	172.5	172.3	171.9
15	47.4	47.4	47.4	47.4	3'-OAc		171.8		171.8
16	75.0	75.0	75.0	75.0	4'-OAc			172.0	171.5
17	59.3	59.3	59.3	59.2	Glc-1"	105.2	105.2	105.3	105.2
18	21.7	21.7	21.5	21.7	2"	76.0	76.0	76.0	76.0
19	30.2	30.2	30.2	30.2	3"	78.9	78.9	78.9	79.0
20	88.7	88.7	88.7	88.7	4"	72.1	72.1	72.1	72.1
21	27.3	27.9	27.9	27.9	5"	78.0	78.0	78.0	78.0
22	43.1	43.1	43.1	43.1	6"	63.3	63.3	63.3	63.4

8 为人参皂苷 Rf。

化合物 **9**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 推测化合物 **9** 为三萜皂苷类。经 TLC 及 HPLC-MS 检测, 该化合物与人参皂苷 Rg₁ 对照品色谱行为一致。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 40.5 (C-1), 31.3 (C-2), 80.2 (C-3), 42.2 (C-4), 62.1 (C-5), 81.2 (C-6), 45.5 (C-7), 42.2 (C-8), 52.7 (C-9), 40.9 (C-10), 31.8 (C-11), 71.5 (C-12), 50.9 (C-13), 53.4 (C-14), 31.7 (C-15), 24.5 (C-16), 52.7 (C-17), 18.1 (C-18), 17.9 (C-19), 85.2 (C-20), 23.1 (C-21), 40.7 (C-22), 26.1 (C-23), 126.1 (C-24), 132.6 (C-25), 27.5 (C-26), 18.3 (C-27), 36.9 (C-28), 16.4 (C-29), 17.4 (C-30), 105.3 (Glc-1'), 77.9 (Glc-2'), 72.2 (Glc-3'), 78.5 (Glc-4'), 63.2 (Glc-5'), 62.6 (Glc-6') 98.6 (Glc-1''), 75.8 (Glc-2''), 78.2 (Glc-3''), 72.1 (Glc-4''), 75.7 (Glc-5'')。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **9** 为人参皂苷 Rg₁。

化合物 **10**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.85 (3H, s), 0.91

(6H, s), 1.00 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.36 (3H, s), 1.63 (3H, s), 1.69 (3H, s) 为 8 个甲基氢信号。 δ 4.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-1'''), 4.58 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1''), 4.67 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, Glc-1'), 5.14 (1H, brs, Xyl-1') 为 4 个糖端基氢质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 40.6 (C-1), 27.5 (C-2), 91.6 (C-3), 41.3 (C-4), 57.9 (C-5), 18.4 (C-6), 36.2 (C-7), 40.9 (C-8), 51.4 (C-9), 37.1 (C-10), 31.8 (C-11), 71.9 (C-12), 40.4 (C-13), 52.7 (C-14), 31.2 (C-15), 28.7 (C-16), 53.2 (C-17), 57.0 (C-18), 16.7 (C-19), 85.3 (C-20), 19.6 (C-21), 38.2 (C-22), 24.2 (C-23), 126.4 (C-24), 132.5 (C-25), 26.3 (C-26), 17.7 (C-27), 26.3 (C-28), 17.0 (C-29), 22.9 (C-30), 104.8 (Glc-1'), 81.4 (Glc-2'), 78.8 (Glc-3'), 72.2 (Glc-4'), 78.6 (Glc-5'), 63.2 (Glc-6'), 105.7 (Glc-1''), 78.2 (Glc-2''), 78.0 (Glc-3''), 75.6 (Glc-4''), 78.0 (Glc-5''), 63.4 (Glc-6''), 98.4 (Glc-1'''), 76.6 (Glc-2'''), 72.0 (Glc-3'''), 71.9 (Glc-4'''), 75.6 (Glc-5'''), 69.4 (Glc-6'''), 106.4 (Xyl-1'), 74.7 (Xyl-2'), 78.2 (Xyl-3'), 71.2 (Xyl-4'), 67.4 (Xyl-5')。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **10** 为人参皂苷 Rb_3 。

化合物 **11**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{65}\text{H}_{112}\text{O}_{27}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.86 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.92 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.36 (3H, s), 1.63 (3H, s), 1.69 (3H, s) 为 8 个甲基氢信号; 4.37 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1'''), 4.44 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1'), 4.58 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-1''), 4.68 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1''), 5.06 (1H, s, Xyl-1') 为 5 个糖端基氢质子信号; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 40.2 (C-1), 29.2 (C-2), 90.9 (C-3), 40.6 (C-4), 57.4 (C-5), 19.7 (C-6), 35.2 (C-7), 41.0 (C-8), 49.4 (C-9), 38.2 (C-10), 24.3 (C-11), 128.1 (C-12), 145.1 (C-13), 43.2 (C-14), 27.4 (C-15), 24.8 (C-16), 48.4 (C-17), 42.8 (C-18), 47.5 (C-19), 31.8 (C-20), 33.6 (C-21), 34.2 (C-22), 26.6 (C-23), 17.4 (C-24), 16.4 (C-25), 18.1 (C-26), 28.9 (C-27), 178.4 (C-28), 33.8 (C-29), 24.4 (C-30), 104.6 (Glc-1'), 85.0 (Glc-2'), 78.8 (Glc-3'), 72.2 (Glc-4'), 79.0 (Glc-5'), 63.1 (Glc-6'), 104.6 (Glc-1''), 78.2 (Glc-2''), 81.4 (Glc-3''), 72.1 (Glc-4''), 78.2 (Glc-5''), 63.4 (Glc-6''), 98.3 (Glc-1'''), 75.6 (Glc-2'''), 78.6 (Glc-3'''), 72.1 (Glc-4'''), 78.0 (Glc-5'''), 71.5 (Glc-6'''), 105.7 (Glc-1'''), 76.6 (Glc-2'''), 77.6 (Glc-3'''), 71.9 (Glc-4'''), 76.8 (Glc-5'''), 70.4 (Glc-

6'''), 108.6 (Xyl-1'), 75.2 (Xyl-2'), 79.0 (Xyl-3'), 71.9 (Xyl-4'), 68.4 (Xyl-5')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **11** 为三七皂苷 R_4 。

化合物 **12**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{O}_{23}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 推测化合物 **12** 为三萜皂苷类。经 TLC 及 HPLC-MS 检测, 该化合物与人参皂苷 Rb_1 对照品色谱行为一致。故鉴定化合物 **12** 为人参皂苷 Rb_1 。

化合物 **13**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 推测化合物 **13** 为三萜皂苷类。经 TLC 及 HPLC-MS 检测, 该化合物与人参皂苷 Rc 对照品色谱行为一致。故鉴定化合物 **13** 为人参皂苷 Rc 。

化合物 **14**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{53}\text{H}_{90}\text{O}_{22}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 同时经 TLC 及 HPLC-MS 检测, 该化合物与人参皂苷 Rb_2 对照品 Rf 值一致, 故鉴定化合物 **14** 为人参皂苷 Rb_2 。

化合物 **15**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{18}$ 。Molish 反应呈阳性, Libermann-Burchard 反应呈阳性, 10%硫酸乙醇溶液显紫红色, 同时经 TLC 及 HPLC-MS 检测, 该化合物与人参皂苷 Rd 对照品 Rf 值一致, 故鉴定化合物 **15** 为人参皂苷 Rd 。

化合物 **16**: 白色粉末, 分子式为 $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{13}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.79 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.92 (3H, s), 0.94 (3H, s), 1.06 (3H, s), 1.14 (3H, s) 为 7 个角甲基氢信号。 δ 4.67 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-1''), 5.38 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, Glc-1') 为 2 个 β -D-葡萄糖的端基氢信号, δ 3.82 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, 12-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ : 40.2 (C-1), 29.2 (C-2), 91.6 (C-3), 40.7 (C-4), 57.3 (C-5), 19.6 (C-6), 35.2 (C-7), 41.0 (C-8), 49.5 (C-9), 38.2 (C-10), 24.3 (C-11), 124.2 (C-12), 145.1 (C-13), 43.2 (C-14), 27.3 (C-15), 24.9 (C-16), 48.4 (C-17), 42.9 (C-18), 47.5 (C-19), 31.8 (C-20), 33.5 (C-21), 34.3 (C-22), 26.6 (C-23), 17.2 (C-24), 16.4 (C-25), 18.1 (C-26), 28.8 (C-27), 178.4 (C-28), 33.8 (C-29), 24.3 (C-30), 105.0 (Glc-1'), 75.8 (Glc-2'), 77.2 (Glc-3'), 70.9 (Glc-4'), 77.6 (Glc-5'), 62.4 (Glc-6'), 96.0 (Glc-1''), 74.3 (Glc-2''), 78.7 (Glc-3''), 71.5 (Glc-4''), 79.0 (Glc-5''), 62.8 (Glc-6'')。以上数据

与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **16** 为丝瓜苷 H。

化合物 **17**: 白色粉末, 分子式为 $C_{71}H_{116}O_{34}$ 。

1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.79 (3H, s), 0.84 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.15 (3H, s) 为 7 个角甲基氢信号。 δ 1.22 (3H, d), 1.26 (3H, d) 为 2 个鼠李糖甲基氢信号。 δ 5.33 (1H, d, $J=9.0$ Hz), 5.15 (1H, s), 4.54 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 4.47 (1H, d, $J=7.5$ Hz) 为 4 个 β -D-葡萄糖的端基氢信号, δ 5.25 (1H, s), 4.70 (1H, s) 为 2 个鼠李糖的端基氢信号, 4.40 (1H, d, $J=8.0$ Hz) 为 1 个阿拉伯糖的端基氢信号。 ^{13}C -NMR 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **17** 为 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡

萄糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物 **18**: 白色粉末, 分子式为 $C_{71}H_{116}O_{34}$ 。

1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 0.80 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.95 (3H, s), 1.03 (3H, s), 1.15 (3H, s) 为 7 个角甲基氢信号。 δ 1.22 (3H, d), 1.26 (3H, d) 为 2 个鼠李糖甲基氢信号。 δ 5.34 (1H, d, $J=8.5$ Hz), 5.23 (1H, s), 4.54 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 4.47 (1H, s) 为 4 个 β -D-葡萄糖的端基氢信号, 5.15 (1H, s), 4.20 (1H, s) 为 2 个鼠李糖的端基氢信号。4.42 (1H, d, $J=6.0$ Hz) 为 1 个阿拉伯糖的端基氢信号。 ^{13}C -NMR 数据见表 3。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **18** 为 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基 (1 $\rightarrow$ 3)- α -L-吡喃鼠李糖 [β -D-吡喃葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)]-(1 $\rightarrow$ 2)- α -L-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-O- α -L-吡喃鼠李糖 (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-吡喃葡萄糖 (1 $\rightarrow$ 6)- β -

表 3 化合物 17 和 18 的 ^{13}C -NMR 数据 (125 MHz, CD_3OD)

Table 3 ^{13}C -NMR data of compounds 17 and 18 (125 MHz, CD_3OD)

碳位	17	18	碳位	17	18	碳位	17	18
1	40.3	40.2	3-Ara-1'	104.5	104.8	28-Glc-1'	96.1	96.1
2	29.2	29.2	2'	75.3	77.1	2'	74.1	74.0
3	90.9	90.9	3'	74.3	75.2	3'	78.1	78.1
4	40.6	40.6	4'	69.7	80.4	4'	70.9	70.9
5	57.4	57.4	5'	65.1	65.0	5'	77.0	77.0
6	19.7	19.7	2'-Rha-1''	101.9	101.9	6'	69.2	69.3
7	35.2	35.2	2''	71.3	71.6	6'-Glc-1''	103.2	104.4
8	41.0	41.0	3''	81.3	83.13	2''	74.2	74.1
9	49.5	49.4	4''	72.7	72.6	3''	76.5	76.7
10	38.2	38.2	5''	69.4	69.7	4''	79.9	79.9
11	24.3	24.3	6''	18.4	18.4	5''	76.4	76.4
12	124.1	128.1	3''-Glc-1'''	105.7	105.9	6''	62.0	61.8
13	145.2	145.1	2'''	75.6	75.4	4''-Rha-1'''	103.1	103.1
14	43.2	43.2	3'''	77.0	78.4	2'''	72.5	72.5
15	27.4	27.4	4'''	81.9	71.3	3'''	72.1	72.7
16	24.9	24.8	5'''	77.1	78.5	4'''	73.8	73.8
17	48.4	48.3	6'''	62.2	62.7	5'''	70.3	70.3
18	42.8	42.8	4'''-Glc-1''''	105.1		6'''	18.4	18.3
19	47.5	47.5	2''''	75.2				
20	31.9	31.8	3''''	78.5				
21	33.6	33.6	4''''	71.6				
22	34.2	34.2	5''''	78.4				
23	26.6	26.6	6''''	62.2				
24	17.5	17.4	Ara-4'-Glc-1''		105.7			
25	16.4	16.4	2''		75.8			
26	18.2	18.1	3''		78.5			
27	29.0	28.9	4''		71.6			
28	178.4	178.4	5''		78.1			
29	33.8	33.8	6''		62.2			
30	24.4	24.4						

D-吡喃葡萄糖酯苷。

化合物 **19**: 白色针晶, 分子式为 $C_{17}H_{24}O_9$ 。

1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.74 (2H, s, H-3, 5), 6.56 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7), 6.33 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 3.85 (6H, s, 2, 6- OCH_3), 4.22 (1H, d, $J = 4.5$ Hz, β -Glc-1')。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 4。与文献报道基本一致^[12], 鉴定化合物 **19** 为紫丁香苷。

化合物 **20**: 无色针晶, 分子式为 $C_{34}H_{46}O_{18}$ 。

1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 3.22 (2H, m, H-7, 10), 3.87 (12H, s, 4 $\times$ - OCH_3), 3.96, 4.32 (4H, m, H-9, 12), 6.69 (4H, s, Ar-H)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) 数据见表 4。以上数据与文献报道基本一致^[13], 确定化合物 **20** 为刺五加皂苷 E。

化合物 **21**: 白色结晶。分子式为 $C_{17}H_{26}O_{11}$ 。

1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 6.64 (2H, s, H-3, 5), 3.76 (6H, s, 2, 6- OCH_3), 4.67 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-7), 3.09 (2H, m, H-8), 4.18 (1H, dd, $J = 11.5, 2.5$ Hz, H-9 α), 3.81 (1H, dd, $J = 14.5, 3.5$ Hz, H-9 β), 4.89 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, Glc- β -1')。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) 数据见表 4。以上数据与文献报道基本一致^[13], 故鉴定化合物 **21** 为 4-(1, 2, 3-三羟基丙基)-2, 6-二甲氧基苯-1- O - β -D-葡萄糖苷。

化合物 **22**: 白色粉末, 分子式为 $C_{16}H_{22}O_8$ 。

1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$) δ : 3.78 (3H, s, - OCH_3), 4.88 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-1'), 6.28 (1H, dt, $J = 10.5, 5.5$ Hz, H-8), 6.48 (1H, d, $J = 16.0$ Hz), 6.88 (1H, dd, $J = 2.0, 1.5$ Hz, H-6), 7.05 (1H, d, $J = 2.0$ Hz,

表 4 化合物 19~22 的 ^{13}C -NMR 数据

Table 4 ^{13}C -NMR data of compounds 19—22

碳位	19	20	21	22
C-1, 1'	136.2	139.5 $\times$ 2	137.1	145.7
C-2, 2'	154.7	154.4 $\times$ 2	152.6	115.2
C-3, 3'	105.8	105.8 $\times$ 2	104.2	118.9
C-4, 4'	135.6	135.8 $\times$ 2	133.7	128.9
C-5, 5'	105.8	105.8 $\times$ 2	104.2	109.9
C-6, 6'	154.7	154.4 $\times$ 2	152.6	149.0
C-7, 10	130.3	87.2 $\times$ 2	85.0	130.8
C-8, 11	131.6	55.8 $\times$ 2	53.6	128.4
C-9, 12	78.7	73.2 $\times$ 2	71.3	61.6
C-1, 1'-Glc-1'', 1'''	105.6	104.9 $\times$ 2	102.7	100.0
Glc-2'', 2'''	76.0	75.7 $\times$ 2	74.1	76.2
Glc-3'', 3'''	78.1	78.3 $\times$ 2	77.2	76.8
Glc-4'', 4'''	71.7	71.3 $\times$ 2	69.9	69.6
Glc-5'', 5'''	76.0	77.8 $\times$ 2	76.5	76.9
Glc-6'', 6'''	62.9	62.8 $\times$ 2	60.9	60.6
2, 6/2', 6'- OCH_3	57.3 $\times$ 2	57.3 $\times$ 4	56.4 $\times$ 2	55.6

H-5), 6.89 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$) 数据见表 4。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **22** 为松柏苷。

4 黄芪、人参与刺五加提取物的 LC-MS 分析结果

4.1 色谱条件及质谱主要参数

黄芪、人参与刺五加提取物均在同一色谱条件下分析。色谱柱: Kromasil C_{18} (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5.0 μ m); 流动相: 乙腈 (A)-水 (B), 梯度洗脱, 0~10 min, 5%~20% A; 10~35 min, 20% A; 35~55 min, 20%~29% A; 55~70 min, 29% A; 70~100 min, 29%~47% A; 100~130 min, 47%~80% A; 130~131 min, 80%~5% A; 131~150 min, 5% A。体积流量: 1 mL/min; 柱温: 35 $^{\circ}C$; 进样量: 20 μ L。检测器: DAD (203 nm)/ESI-MS (+/-p); 干燥气: N_2 ; 碰撞气: He; 干燥气体积流量: 10.0 L/min; 干燥气温度: 330 $^{\circ}C$; 喷雾电压: 3.5 kV; 碰撞电压: 15 V。

4.2 黄芪提取物的 LC-MS 数据分析结果

从图 2 及表 5 中可以看出, 由对照品的相对保留时间及准分子离子峰的结果推断, 1~6 号峰分别鉴定为黄芪甲苷、黄芪皂苷 II、黄芪皂苷 I、异黄芪皂苷 I、3- O -(3', 4'-二乙酰氧基)- β -D-吡喃木糖基-6- O - β -D-吡喃葡萄糖基-环黄芪醇以及乙酰黄芪皂苷 I, 因此化合物 1~6 来自于黄芪。

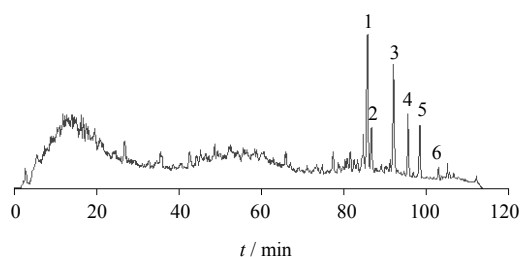


图 2 黄芪负离子模式下总离子流图

Fig. 2 TIC of *Astragali Radix* under negative mode

表 5 黄芪的 HPLC/DAD/ESI-MS 数据分析

Table 5 HPLC/DAD/ESI-MS data analysis of *Astragali Radix*

峰号	t/min	$[M+HAc-H]^-$ m/z	化合物鉴定
1	86.9	843	黄芪甲苷
2	87.9	885	黄芪皂苷 II
3	92.1	927	黄芪皂苷 I
4	95.5	927	异黄芪皂苷 I
5	98.9	927	3- O -(3', 4'-二乙酰氧基)- β -D-吡喃木糖基-6- O - β -D-吡喃葡萄糖基-环黄芪醇
6	102.4	969	乙酰黄芪皂苷 I

4.3 人参提取物的 LC-MS 数据分析结果

从图 3 及表 6 中可以看出, 由对照品的相对保留时间及准分子离子峰的结果可以推断, 1~12 号峰分别鉴定为人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Re、人参皂

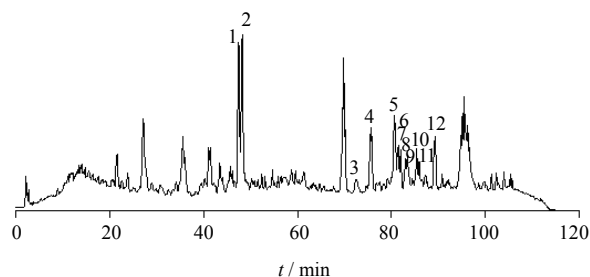


图 3 人参负离子模式下总离子流图

Fig. 3 TIC of *Ginseng Radix* under negative mode

表 6 人参的 HPLC/DAD/ESI-MS 数据分析

Table 6 HPLC/DAD/ESI-MS data analysis of *Ginseng Radix*

峰号	<i>t</i> / min	[M-H] ⁻ <i>m/z</i>	化合物鉴定
1	46.9	799	人参皂苷 Rg ₁
2	47.6	945	人参皂苷 Re
3	73.1	1077	人参皂苷 Rb ₃
4	76.2	799	人参皂苷 Rf
5	81.4	1107	人参皂苷 Rb ₁
6	82.1	1323	三七皂苷 R ₄
7	82.9	1077	人参皂苷 Rc
8	83.3	781	丝瓜苷 H
9	83.8	1511	3- <i>O</i> -β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖基 (1→4)-β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖基 (1→3)-α- <i>L</i> -吡喃鼠李糖 (1→2)-α- <i>L</i> -吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28- <i>O</i> -α- <i>L</i> -吡喃鼠李糖 (1→4)-β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖 (1→6)-β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖酯苷
10	84.5	1511	3- <i>O</i> -β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖基 (1→3)-α- <i>L</i> -吡喃鼠李糖 [β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖基-(1→4)]-(1→2)-α- <i>L</i> -吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28- <i>O</i> -α- <i>L</i> -吡喃鼠李糖 (1→4)-β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖 (1→6)-β- <i>D</i> -吡喃葡萄糖酯苷
11	85.5	1077	人参皂苷 Rb ₂
12	88.9	945	人参皂苷 Rd

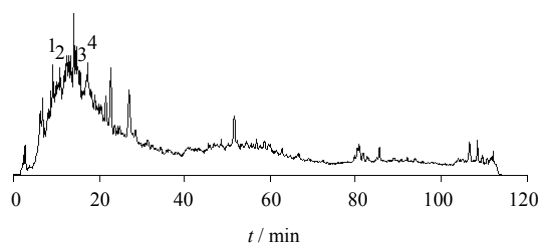


图 4 刺五加负离子模式下总离子流图

Fig. 4 TIC of *Acanthopanax Sentios Radix et Rhizoma sen Caulis* under negative model

苯-1-*O*-β-*D*-葡萄糖苷、刺五加皂苷 B、刺五加皂苷 E 以及松柏苷。因此化合物 19~22 来自于刺五加。

苷 Rb₃、人参皂苷 Rf、人参皂苷 Rb₁、三七皂苷 R₄、人参皂苷 Rc、丝瓜苷 H、3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基(1→4)-β-*D*-吡喃葡萄糖基(1→3)-α-*L*-吡喃鼠李糖(1→2)-α-*L*-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖(1→4)-β-*D*-吡喃葡萄糖(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖酯苷、3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖基(1→3)-α-*L*-吡喃鼠李糖[β-*D*-吡喃葡萄糖基-(1→4)]-(1→2)-α-*L*-吡喃阿拉伯糖-齐墩果酸-28-*O*-α-*L*-吡喃鼠李糖(1→4)-β-*D*-吡喃葡萄糖(1→6)-β-*D*-吡喃葡萄糖酯苷、人参皂苷 Rb₂以及人参皂苷 Rd, 因此化合物 7~18 来自于人参。

4.4 刺五加提取物的 LC-MS 数据分析结果

从图 4 及表 7 中可以看出, 由对照品的相对保留时间及准分子离子峰的结果推断, 1~4 号峰分别鉴定为 4-(1, 2, 3-三羟基丙基)-2, 6-二甲氧基

表 7 刺五加的 HPLC/DAD/ESI-MS 数据分析

Table 7 HPLC/DAD/ESI-MS data analysis of *Acanthopanax Sentios Radix et Rhizoma sen Caulis*

峰号	<i>t</i> / min	[M-H] ⁻ <i>m/z</i>	化合物鉴定
1	10.1	405	4-(1, 2, 3-三羟基丙基)-2, 6-二甲氧基苯-1- <i>O</i> -β- <i>D</i> -葡萄糖苷
2	11.1	371	刺五加皂苷 B
3	14.6	741	刺五加皂苷 E
4	17.8	341	松柏苷

5 讨论

本实验对艾迪注射液的化学成分进行了系统的分离纯化, 最终共分得 22 个单体化合物。其中化合

物 **1** 为新化合物, 结构为 3-*O*-(3', 4'-二乙酰氧基)- β -*D*-吡喃木糖基-6-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖基-环黄芪醇。同时本实验还按照艾迪注射液的制备工艺制备出黄芪、人参及刺五加注射液提取物, 并采用 LC-MS 分析方法进行检测, 结果表明化合物 **1**~**6** 来自于黄芪, 化合物 **7**~**18** 来自于人参, 化合物 **19**~**22** 来自于刺五加。这些单体化学成分在艾迪注射液复方制剂中药理及毒理活性评价还在进行中。

参考文献

- [1] 中国标准[WS3-B-3809-98]艾迪注射液部颁标准 [S]. 2004.
- [2] Zhang M M, Liu Y L, Chen Z, *et al.* A new triterpeniel saponin from Aidi Injection [J]. *Chin Herb Med*, 2012, 4(2): 84-86.
- [3] 刘 巍, 王志成, 梁菲菲, 等. 密炙黄芪的化学成分研究, [J]. 中国药物化学杂志 2008, 18(2): 142-146.
- [4] Kitagawa I, Wang H K, Takagi A, *et al.* Saponin and sapogenol. XXXVI—XXXVII [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(2): 689-722.
- [5] 王本祥, 王铁生, 徐东铭. 人参研究进展 [M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1991.
- [6] 江海鹏, 窦德强, 郭 娜, 等. 加拿大产西洋参根中的两个 C20 侧链变化的达玛烷型人参皂苷 [J]. 中国现代中药, 2006, 8(7): 12-14.
- [7] 赵 莹. 人参果三萜皂苷化学成分及其生物活性研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [8] Du Q Z, Gao S J. Preparative separation of saponins from the *Luffa cylindrica* (L.) Roem. by slow rotary counter current chromaography [J]. *J Liq Chromatogr Relat Technol*, 2006, 29: 2451-2456.
- [9] 夏忠庭, 刘大有, 王晓颖, 等. 两头尖的化学成分研究 (I) [J]. 化学学报, 2004, 62(19): 1935-1940.
- [10] Zhang Q W, Ye W C, Yan X Z, *et al.* Cernuosides A and B, two sucrase inhibitors from *Pulsatilla cernua* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63: 267-278.
- [11] 程木昆. 刺五加化学成分研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2007.
- [12] 孔德云, 罗思齐. 红毛五加化学成分研究 [J]. 中国医药工业杂志, 1990, 21(5): 203-204.
- [13] 李 彬, 陈万生, 赵 阳, 等. 四倍体板蓝根中得苯丙素类成分 [J]. 中草药, 2005, 36(3): 326-328.
- [14] 罗 兵, 邹 坤, 王 慧, 等. 简鞘蛇菰化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(8): 1929-1930.