

水菖蒲化学成分研究进展

王和宇¹, 孙长波², 张晶^{2*}

(1. 吉林农业大学 中药材学院, 长春 130118; 2. 长春科技学院, 长春 130600)

[摘要] 水菖蒲 *Acorus calamus* 为我国传统中药, 具有开窍, 化痰, 健胃, 益智等功效。其化学成分研究近几年一直备受国内外学者的关注。作者在前人综述的基础上, 通过查阅国内外水菖蒲化学成分近 10 年的文献报道, 对水菖蒲化学成分相关文献进行整理、分析和归纳, 系统的综述了水菖蒲中近 10 年来分离鉴定出的化学成分。研究表明, 水菖蒲中化学成分类别较多, 包括萜类, 苯丙素类, 黄酮类, 甾类及生物碱类等活性成分, 其中以单萜及倍半萜成分居多, 且研究部位多集中于水菖蒲的挥发油上。本文对水菖蒲近 10 年的化学成分进行了系统的综述, 旨在为水菖蒲化学成分进一步研究提供参考。

[关键词] 水菖蒲; 化学成分; 研究进展

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)08-0219-03

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2015080219

Research Progress on Chemical Composition of Calamus WANG He-yu¹, SUN Chang-bo², ZHANG Jing^{2*}
(1. College of Chinese Medicine, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China; 2. Changchun University of Science and Technology, Changchun 130600, China)

[Abstract] As traditional Chinese medicine, *Acorus calamus* exerts the function of understanding, eliminating phlegm, jianwei and educational effect. The study on its chemical composition has gained much attention. Based on the reviews by predecessors, we referred to the literatures on the chemical compositions of *A. calamus* by both domestic and abroad scholars, to systematically review the chemical components isolated from calamus, including terpenoids, styrene acrylic element class, flavonoids, steroid and alkaloids, with monoterpenoids and sesquiterpenoids as the most, mainly focusing on volatiles. This article systematically reviews the study on chemical components of *A. calamus* in the past decade, aiming to provide a reference for the further study on the chemical composition of *A. calamus*.

[Key words] *Acorus calamus*; chemical composition; research progress

水菖蒲 *Acorus calamus* 为天南星科 Araceae 多年水生草本植物, 别名菖蒲, 臭菖蒲, 白菖蒲等^[1]。以根茎入药, 具有开窍, 化痰, 健胃, 益智, 散风, 活血等功效。生于海拔 2 600 m 以下的水边、沼泽湿地或湖泊浮岛上, 在南北两半球的温带、亚热带, 与我国各省均有分布^[1]。我国水菖蒲的化学研究始于 20 世纪 90 年代, 近年来, 水菖蒲的化学成分研究一直是学者们的研究热点, 与其相关的化学成分研究的报道相对较多。研究表明, 水菖蒲中主要含有萜类, 苯丙素, 黄酮, 生物碱和少量其他类成分^[2]。本文通过查阅国内外大量文献, 着重对水菖蒲的化学成分进行了总结, 以期对其进一步研究提供参考。

1 化学成分

1.1 萜类 萜类成分是水菖蒲中发现的种类最多的一类化合物。目前, 从水菖蒲中发现的萜类成分多达 83 个, 主要存在于水菖蒲的挥发油中。按其结构的不同, 分为单萜和倍半萜 2 类, 其中以倍半萜为主。

1.1.1 单萜类 根据杨晓燕^[3]的综述以及赵超等^[4-7]的研究可知, 水菖蒲中成分明确的单萜有 14 个。其中链状单萜: 芳樟醇 (linalool), 桂叶烯 (myrcene), 罗勒烯 (ocimene); 单环单萜: 孜然芹烯 (*p*-cymene), 异松油烯 (terpinolene), 柠檬烯 (limonene), β -水芹烯 (β -phellandrene), α -萜品醇 (α -terpineol), 萜品-4-醇 (terpinen-4-ol); 双环单萜有: 樟烯

[收稿日期] 20140801(004)

[基金项目] 吉林省科技厅项目(20120236)

[第一作者] 王和宇, 硕士, 从事天然产物化学研究, E-mail: heyu2006@163.com

[通讯作者] * 张晶, 教授, 从事天然产物化学与新药开发研究, E-mail: zhjing0701@163.com

(camphene), 樟脑 (camphor), 桉油精 (1,8-cineole), α -蒎烯 (α -pinene), β -蒎烯 (β -pinene)。

1.1.2 倍半萜类 水菖蒲挥发油中含有倍半萜类化合物69个,按倍半萜类结构将其分为8大类。其中蛇床烷型 (selinane-type) 有菖蒲新酮 (acalamone)^[8], 异菖蒲新酮 (isoacalamone)^[8], α -芹子烯 (α -selinene), acorusnol^[9], acorusdiol^[9]; 牻牛儿烷型 (germacrane-type) 有菖蒲香酮 (acoragermacrone)^[8], 环氧异菖蒲大牻牛儿酮 (epoxyisocoragermacrone)^[8], 前异菖蒲烯二醇 (preisocalamendiol)^[10], 大根香叶烯 (germacrene D); 愈创烷型 (guaiane-type) 有雪松醇 (cedrol)^[3], 斯巴醇 (sphthulenol)^[3], 菖蒲烯酮 (+ calamusenone) 及异构体 (- calamusenone)^[8], β -古芸烯 (β -gurjunene), 绿化白千层烯 (viridiflorene), 愈创木萹 (guaiazulene), calamusin I ~ O^[8]; 榄香烯型 (elemene-type) 有菖蒲酮 (Shyobunone)^[8,10], 榄香醇 (elemol)^[3], 表菖蒲酮 (epishyobunone)^[8], 异菖蒲酮 (isoshyobunone)^[8], 异菖蒲二醇 (isocalamendiol)^[8,11], γ -榄香烯 (γ -elemene); 杜松烷型 (cadinane-type) 有菖蒲烯二醇 (calamendiol)^[12], 异菖蒲烯二醇 (isocalamendiol)^[12], 6β , 10β -cadinene-6,10-diol^[13], α -去二氢菖蒲烯 (α -calacorene), δ -杜松烯 (δ -cadinene), (-)-cadala-1,4,9-triene^[8], acrofurane^[14], (1R,4R,6S,10R)-1-hydroxy-7(11)-cadinene-5,8-dione^[15], (2R,6R,7S,9S)-1(10),4-cadinadiene-2,9-diol^[15], calamusin E ~ H^[8]; 没药烷型 (bisabolane-type) 有 β -姜黄烯 (β -curcumene), β -没药烯 (β -bisabolene), calamusin P(46)^[8]; 菖蒲烷型 (acorane-type) 有 epiacorone A^[9], 菖蒲螺酮烯 (acoronene)^[9], 1-hydroxyacoronene^[9], 菖蒲酮 (acorone)^[9,16], 异菖蒲酮 (isoacorone), α -菖蒲二烯 (α -acoradiene), β -菖蒲二烯 (β -acoradiene), 菖蒲烯酮 (acorenone)^[10], 菖蒲酸 (acoric acid), cryptoacorone^[10], 菖蒲醇酮 (calamenone)^[17], 2-hydroxyacorenone^[9], 2-acetylacorenone^[9], epiacorone B^[9], 1-hydroxyepiacorone^[9], calamenone A^[12], calamenone B^[8], calamusin A ~ D^[8]; 其他类型有甜旗酮 (calacone), calamusin Q^[8]。

1.1.3 三萜类 从水菖蒲中分离鉴定了2种三萜化合物: 1β , 2α , 3β , 19α -tetrahydroxyurs-12-en-28-oic acid-28-O- $\{\beta$ -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2) $\}$ - β -D-galactopyranoside^[18], 3β , 22α , 24 , 29 -tetrahydroxyolean-12-en-3-O- $\{\beta$ -D-arabinosyl(1 \rightarrow 3) $\}$ - β -D-arabinopyranoside^[18]。

1.2 苯丙素及木脂素类 从水菖蒲中分离鉴定了21种苯丙素化合物。分别为2,4,5-三甲氧基-苯基丙酮 (2,4,5-trimethoxy-phenyl) acetone^[3], 2,4,5-三甲氧基-苯基丙酮 2,4,5-trimethoxy-propiofenone^[3], α -细辛醚 (α -asarone)^[8], β -细辛醚 (β -asarone)^[8], 细辛酮 (acoramone)^[8], 细辛醛 (asarylaldehyde)^[8], E-甲基-异丁子香酚 (E-methyl-isoeugenol)^[8], γ -细辛醚 (γ -asarone)^[17], 1-(对-羟基苯酚)-1-(氧-乙酰基)丙-2-烯^[17], Z-3-(2,4,5-三甲氧基苯基)-2-丙烯醛^[8], 2,3-二氢-4,5,7-三甲氧基-3-(2,4,5-三甲氧基苯

基) 茛^[8], 二聚细辛醚 (acoradin)^[8], 1-(2,4,5-三甲氧基苯基)-1,2-二酮^[9], 1-(2,4,5-三甲氧基苯基)-1-甲氧基丙-2-醇^[9], 2,4,5-三甲氧基-7-O-(1- α -阿洛吠喃糖基)-8-羟基苯丙烷^[8], 2,4,5-三甲氧基-7-O-(1- β -呋喃果糖基)-8-羟基苯丙烷^[8], 3,4-二甲氧基-7-O-(1- α -阿洛吠喃糖基)-8-羟基苯丙烷^[8], 3,4,6-三甲氧基-7-O-(1- β -呋喃果糖基)-8-羟基苯丙烷^[8], 4,7,8-三羟基-苯丙酸甲酯^[8], (+)-7R,8S,4,3',4'-三羟基-3,5-二甲氧基-9'-降碳-7,8'-氧新木脂素-8,9-二醇^[8], (+)-4-羟基-3,5'-二甲氧基-4,7'-环氧-8,3'-新木脂烯-9-醇-9'-酸甲酯^[8]。

1.3 黄酮类 黄酮类化合物在植物的生长、发育、开花、结果以及抗菌防病等方面起着重要的作用。从水菖蒲中分离鉴定了11个黄酮类化合物,分别为芹菜素 apigenin^[19], 芹菜素-7-氧葡萄糖苷 apigenin-7-O-diglucoside^[19], 木犀草素-7-O-葡萄糖苷 luteolin-7-O-diglucoside^[19], 香叶木素-7-氧苷 diosmetin-7-O-diglucoside^[19], 木犀草素-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷^[20], galangin-3-O- β -D-glucopyranosyl-7-O- α -L-rhamnopyranoside^[20], 5-羟基-7,8,3',4'-四甲氧基黄酮^[11], 5,4'-二羟基-7,8-二甲氧基黄酮^[11], 高良姜素 (galangin)^[3], luteolin 6,8-C-diglycolides^[8], 4,5,8-terimethoxy-xanthone-2-O- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 2)-O- β -D-galactopyranoside^[21]。

1.4 甾体类 甾体类化合物广泛存在于自然界中,结构中都具有环戊烷骈多氢菲的甾体母核。从水菖蒲中分离鉴定了7个甾体类化合物, β -谷甾醇^[11], β -胡萝卜苷^[11], 4'-O-docosanoyl-3-O- β -D-glucosyl-sitosterol^[22], 6β -hydroxystigmast-4-en-3-one^[22], 6β -hydroxystigmast-4,22-dien-3-one^[22], 7α -hydroxysitosterol^[22], 7β -hydroxysitosterol^[22]。

1.5 生物碱类 生物碱是一类含氮的天然碱性有机化合物,是中药中重要的有效成分之一。郝志友^[8]从水菖蒲中分离得到了14种生物碱,分别为 calamusine A ~ E, 4-pyrazin-2-yl-but-3-ene-1,2-diol, 2-oxo-1-pyrrolidineacetic acid, N-ethoxycarbonyl-methylpyrrolidin-2-one, α -pyrrolidone acetic methyl ester, tatarine A, telitoxine, paprazine, N-trans-feruloyl tyramine, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-N-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-methoxyethyl] acrylamide。

1.6 其他类 水菖蒲中还含有些其他类成分。2-糠醛^[3], 2-正戊基呋喃^[3], 5-甲基-2-糠醛^[3], 2,4,5-trimethoxy benzaldehyde^[23], 2,4,5-trimethoxybenzoic acid^[3], palmitic acid^[11], picidic acid 1-methyl-5-ethyl ester^[8], 2'R-2-acetoxy-3-(2,3-dihydroxypropoxy) furan^[8]。

2 展望

水菖蒲作为传统中药,拥有开窍化痰,辟秽杀虫等功效^[1],具有降血压,降血脂,平滑肌解痉,抑菌,抗惊厥等广泛的药理作用^[3],近年来一直深受国内外学者的广泛重视,但研究的重点还主要集中于挥发油部分,非挥发性成分还有待进一步研究,因此,有必要进一步加强水菖蒲活性成分分离、筛选、鉴定。

水菖蒲叶中还含有查耳酮合成酶^[5],这提示了水菖蒲

中还可能还含有查耳酮和其他黄酮类物质,为水菖蒲在抗氧化,阻止细胞衰老,改善血液循环等方面拓宽了新的研究方向。

[参考文献]

[1] 中科院《中国植物志》编委会. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社, 1979:5.

[2] 长白山植物药志编委会. 长白山植物药志[M]. 长春:吉林人民出版社, 1982:1306-1310.

[3] 杨晓燕,陈发奎. 菖蒲的化学成分研究概况[J]. 沈阳药科大学学报,1999,16(1):71-78.

[4] 赵超,杨再波,肖利强,等. 固相微萃取技术/气相色谱/质谱分析水菖蒲挥发性化学成分[J]. 中华中医药杂志,2009,24(4):464-467.

[5] 张延妮,岳宣峰,王喆之. 水菖蒲挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 中成药,2007,29(1):124-126.

[6] 龚先玲,典灵辉,张立坚,等. 水菖蒲根状茎与根挥发油化学成分研究[J]. 中国药房,2007,18(3):176-178.

[7] 李长纓,李东方. 水菖蒲根茎挥发油提取及含量测定[J]. 现代医药卫生,2013,29(6):842-844.

[8] 郝志友. 水菖蒲化学成分与生物活性研究[D]. 北京:北京协和医学院,2012.

[9] Nawamaki K, Kuroyanagi M. Sesquiterpenoids from *Acorus calamus* as germination inhibitors [J]. Phytochemistry,1996,43(6):1175-1182.

[10] Garneau F X, Collin G, Gagnon H, et al. Aromas from Quebec. I. composition of the essential oil of the rhizomes of *Acorus calamus* L [J]. J Essent Oil Res, 2008,20(3):250-254.

[11] 肖昌钱,翁林佳,张相宜,等. 水菖蒲的化学成分研究[J]. 中草药,2008,39(10):1463-1465.

[12] Wu L J, Sun L L, Li M X, et al. Studies on the Constituents of the Roots of *Acorus calamus* L. [J]. Yakugaku Zasshi,1994,114(3):182-185.

[13] Dong W W, Yu K B, Yue J M, et al. 6 β 10 β -cadinene-6, 10-diol: a sesquiterpenoid from the rhizome of *Acorus calamus* L. [J]. Acta Crystallogr E: Struct Rep, 2007, 63(8):3579-3583.

[14] Tkachev A V, Gur'ev A M, Yusubov M S. Acorafuran, a new sesquiterpenoid from *Acorus calamus* essential oil [J]. Chem Nat Comp, 2006, 42(6):696-698.

[15] Dong W, Li M, Yang D, et al. Two new sesquiterpenes from *Acorus calamus* [J]. Planta Med, 2010, 76(15):1742-1745.

[16] Yao Y J, Cai W L, Yang C J, et al. Isolation and characterization of the insecticidal constituent acorone from *Acorus calamus* (Araceae) [J]. Acta Entomol Sin, 2010, 53(9):985-992.

[17] 陈模,邓颖姣,冯芬,等. 水菖蒲药学研究概况[J]. 安徽农业科学,2013,41(19):8131-8133,8152.

[18] Rai R, Siddiqui I R, Singh J. Triterpenoid saponins from *Acorus calamus* [J]. Indian J Chem B, 1998, 37(5):473-476.

[19] Selcu S S. The flavonoid compounds from the leaves of *Acorus calamus* growing in Turkey [J]. Acta Pharma Sci, 2009, 51(1):83-85.

[20] Saxena P. Luteolin-8-C- β -D-glucopyranoside from the roots of the *Acorus calamus* (Linn.) [J]. J Inst Chem, 2009, 81(part-2):39-43.

[21] Rai R, Gupta A, Siddiqui I R, et al. Xanthone glycoside from rhizome of *Acorus calamus* [J]. Indian J Chem B, 1999, 38B(9):1143-1144.

[22] Dong W W, Jiao W, Deng M C, et al. A new steroid glycoside derivative from *Acorus calamus* L [J]. J Chin Chem Soc, 2008, 55(6):1277-1279.

[23] Hossain M S, Zaman S, Haque A B M H, et al. Chemical and pesticidal studies on *Acorus calamus* rhizomes [J]. J App Sci Res, 2008, 4(10):1261-1266.

[责任编辑 邹晓翠]