

## 水烛香蒲叶的化学成分研究

梁晶晶<sup>1,2</sup>, 孙连娜<sup>1,2</sup>, 陶朝阳<sup>1,2</sup>, 李彬<sup>1,2</sup>, 郑水庆<sup>1,2</sup>, 陈万生<sup>2,3\*</sup>, 张汉明<sup>1</sup> (1. 第二军医大学药学院生药学教研室, 上海 200433; 2. 第二军医大学现代中药研究中心, 上海 200433; 3. 第二军医大学长征医院药学部, 上海 200003)

**摘要** 目的: 对水烛香蒲 (*Typha angustifolia* L.) 叶的化学成分进行研究, 分离并鉴定化合物。方法: 采用现代色谱分离技术进行化学成分的分离, 运用光谱方法确定所分离化合物的结构。结果: 从中分离得到 6 个化合物, 分别为槲皮素-3,3'-二甲醚-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (I), 异鼠李素-4'-O-β-D-吡喃葡萄糖苷 (II), 槲皮素-3,3'-二甲醚 (III), 正二十六烷酸 (IV), 谷甾醇 (V), 胡萝卜苷 (VI)。结论: 化合物 I、II、IV 均为首次从水烛香蒲叶中分得。

**关键词** 水烛香蒲; 化学成分; 黄酮

中图分类号: R282.71 R927.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-0111(2007)03-0150-03

## Studies on the chemical constituents from the leaves of *Typha angustifolia*

LIANG Jingjing<sup>1,2</sup>, SUN Lian-na<sup>1,2</sup>, TAO Zhaoyang<sup>1,2</sup>, LI Bin<sup>1,2</sup>, ZHENG Shuqing<sup>1,2</sup>, CHEN Wan-sheng<sup>2,3\*</sup>, ZHANG Han-ming<sup>1</sup> (Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China; 2. Modern Research Centre for Traditional Chinese Medicine, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China; 3. Department of Pharmacodynamics, Changzheng Hospital, Second Military Medical University, Shanghai 200003, China)

**ABSTRACT Objective** To study the chemical components from dried leaves of *Typha angustifolia* L. and to find out the active constituents of the plant. **Methods** Modern chromatography was used to isolate chemical components and the compounds isolated from *Typha angustifolia* L. were identified by spectral methods. **Results** Six compounds were isolated and identified as quercetin-3,3'-dimethyl ether-4'-O-β-D-glucoside (I), 5,7-dihydroxy-3'-methoxy-flavonoid-4'-O-β-D-glucoside (II), quercetin-3,3'-dimethyl ether (III), hexacosanoic acid (IV), sitosterol (V), sitosterol-3-O-β-D-glucopyranoside (VI). **Conclusion** Compound I, II and IV were isolated from the leaves of the plant for the first time.

**KEY WORDS** *Typha angustifolia* L.; chemical constituents; flavonoid

香蒲科植物水烛香蒲 (*Typha angustifolia* L.) 的干燥花粉 (蒲黄) 作为活血化瘀的常用中药<sup>[1]</sup> 应用甚广。而水烛香蒲的叶没有应用的报道, 为了更好地利用水烛香蒲, 扩大药用资源, 笔者对水烛香蒲叶进行了化学成分研究, 以探明其有效成分。现报告其中 6 个化合物的分离和鉴定结果。

### 1 材料和方法

**1.1 仪器和试剂** ZMD83-1 型电热熔点测定仪 (温度未校正); Hitachi 275-50P 红外分析仪; Varian MAT-212 型质谱仪; Bruker-spekospin AC-300P 型核磁共振仪 (300 MHz); 低压柱色谱硅胶和 HPTLC 板为青岛海洋化工厂生产。

**1.2 提取和分离** 水烛香蒲于 2001 年 9 月采自江

苏淮阴, 经第二军医大学长征医院陈万生教授鉴定为香蒲科植物水烛香蒲 (*Typha angustifolia* L.)。取干燥叶 15 kg 粉碎, 85% 乙醇冷浸, 渗漉, 浓缩至无醇味后以甲醇溶解, 拌样, 进行反复低压硅胶柱色谱分离, 石油醚: 乙酸乙酯 (10: 1~1: 1)、氯仿: 甲醇 (15: 1~1: 1) 和甲醇梯度洗脱, 合并相同部分, 得到化合物 III (41 mg), IV (28 mg), V (94 mg), VI (327 mg), 馏分 107~135 合并后再进行反复低压硅胶柱色谱和凝胶醇化, 得化合物 I (114 mg), II (207 mg)。

### 2 结果和讨论

**2.1 化合物 I 的鉴定** 浅黄色粉末状结晶 (甲醇), mp 218~220 °C。盐酸-镁粉反应阳性。IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 中, 3400 提示有羟基, 1680 说明有羰基, 1500, 1410 为苯环信号。EI-MS m/z 330 (M-glc+H), 315 (M-glc+H-CH<sub>3</sub>), 299, 287。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 中, δ 6.49 (1H, d, J = 2 Hz),

作者简介: 梁晶晶 (1975-), 女, 硕士, 药师。

通讯作者: 陈万生 (1968-), 男, Tel (021) 63610109 × 73711

E-mail: chenws12@126.com

86 21(1H, d J= 2 0Hz)为 1组间位偶合苯环质子, 87 65 (1H, d J= 2 1 Hz), 87 63 (1H, dd J= 8 6, 2 1 Hz), 87 26(1H, d J= 8 6Hz)为 1组邻间位偶合苯环质子, 83 85(3H, s), 83 80 (3H, s)为 2个甲氧基信号, 812 63处为 5位羟基信号, 10 81为 7位羟基, 以上信号表明 I 为黄酮醇结构。85 05(1H, J= 7. 8Hz)为葡萄糖的端基氢, 且为  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)中, 8156 4(2-C), 8138 2(3-C)表明 3位应连有甲氧基<sup>[2]</sup>。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  177. 9(4-C), 164 3(7-C), 161. 2(5-C), 156 4(2-C), 155 0 (9-C), 148 9(3'-C), 148 6(4'-C), 138 2(3-C), 123 3(1'-C), 121. 6(6'-C), 114 9(5'-C), 112 1(2'-C), 104 3(10-C), 99 6(glu-1C), 98 6(6-C), 93 9(8-C), 77. 1(glu-5C), 76. 8(glu-3C), 73 1(glu-2C), 69 6(glu-4C), 60. 6(glu-6C), 59 8(3-OCH<sub>3</sub>), 55 8(3'-OCH<sub>3</sub>)。根据以上数据, 结合文献<sup>[2]</sup>确定为槲皮素-3, 3'-二甲醚-4'-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。

**2.2 化合物II的鉴定** 浅黄色粉末状结晶(甲醇), mp 227~ 229 °C。盐酸-镁粉反应阳性。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>)中, 3 410提示有羟基, 1 680说明有羰基, 1 510 1 410为苯环信号。EI-MS m/z 316(M-glc), 301, 287 273, <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)中, 86 45(1H, d J= 2 0Hz), 86 21(1H, d J= 2 0Hz)为 1组间位偶合苯环质子, 88 02(1H, d J= 2 1 Hz), 87 50(1H, dd J= 2 1, 8 6 Hz), 86 89(1H, d J= 8 6Hz)为 1组邻间位偶合苯环质子。83 85(3H, s)为 1个甲氧基信号, 12 63处为 5位羟基信号, 10 88为 7位羟基, 9 77是 3位羟基, 以上信号表明II为黄酮醇结构。85 51(1H, J= 8 0Hz)为葡萄糖的端基氢, 且为  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)中, 8147 8(2-C), 8133 6(3-C)参照化合物, 表明 3位连的是羟基。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  177. 8(4-C), 164 6(7-C), 161 7(5-C), 156 7(9-C), 149 8(3'-C), 147. 8(2-C), 147. 5(4'-C), 133 6(3-C), 122 3(1'-C), 121. 5(6''-C), 115 6(5-C), 114 0(2'-C), 104 5(10-C), 102 0(glu-1C), 99 1(6-C), 94 1(8-C), 76 4(glu-5C), 73 6(glu-3C), 71. 7(glu-2C), 68 4(glu-4C), 60 8(glu-6C), 56 4(3-OCH<sub>3</sub>)。根据以上数据, 结合文献<sup>[3]</sup>确定为异鼠李素-4'-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷。其结构见图 1。

**2.3 化合物III的鉴定** 黄色结晶(甲醇), mp 227~ 229 °C。盐酸-镁粉反应阳性。R(KBr, cm<sup>-1</sup>)中, 3 410提示有羟基, 1 675说明有羰基, 1 505 1 400为苯环信号。EI-MS m/z 330(M-glc+H), 315(M-glc+H

-CH<sub>3</sub>), 299 287 <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)中, 86 45(1H, d J= 2 1Hz), 86 23(1H, d J= 2 1Hz)为 1组间位偶合苯环质子, 87 78(1H, d J= 2 1Hz), 87 49(1H, dd J= 2 1 8 4Hz), 6 95(1H, d J= 8 4Hz)为 1组邻间位偶合苯环质子, 83 86(3H, s), 83 80(3H, s)为 2个甲氧基信号, 12 67处为 5位羟基信号, 10 83为 7位羟基, 9 90(1H, br)是 4'位羟基, 以上信号表明III为黄酮醇结构。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)中, 8156 3(2-C), 8137. 7(3-C)表明 3位应连有甲氧基<sup>[2]</sup>。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  177 9(4-C), 164 0(7-C), 161 2(5-C), 156 3(2-C), 155 4(9-C), 149 7(3'-C), 147. 4(4'-C), 137. 7(3-C), 122 2(1'-C), 120 8(6'-C), 115 6(5'-C), 112 0(2'-C), 104 2(10-C), 98 5(6-C), 93 8(8-C), 60 8(3-OCH<sub>3</sub>), 56 4(3'-OCH<sub>3</sub>)。根据以上数据, 结合文献<sup>[2]</sup>确定为槲皮素-3, 3'-二甲醚。其结构见图 1。

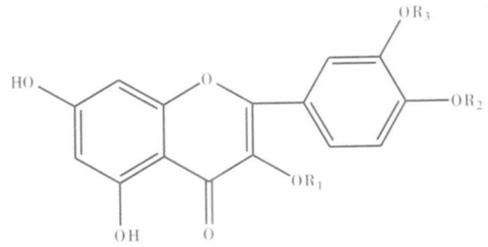


图 1 化合物 I, II, III 的结构

I: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Glu, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>

II: R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Glu, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>

III: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>

**2.4 化合物IV的鉴定** 白色粉末, mp 111~ 113 °C。R(KBr, cm<sup>-1</sup>)中, 3 500提示有羟基, 1 710提示有羰基存在; EI-MS m/z 396(M<sup>+</sup>), 382 368 348 332 304 290, 提示化合物 3 为典型的脂肪酸类的结构; 根据分子量表明是个二十六烷酸, <sup>1</sup>H-NMR中, 82 53(2H, t)是连在羧基上的亚甲基信号, 80. 83(3H, t)是长链端基的甲基信号, <sup>13</sup>C-NMR中, 8176 0示有羧基, 814 3是 1个甲基, 结合及其他碳的化学位移和化学类型, 化合物 3 是直链脂肪酸, 结合文献<sup>[4]</sup>确定为正二十六烷酸。

**2.5 化合物V的鉴定** 白色针状结晶(EtOAc), mp 140~ 142 °C。EI-MS提示分子量为 414 R, R值与-谷甾醇标准品一致, 混合熔点不下降, 确定为-谷甾醇。

**2.6 化合物VI的鉴定** 白色粉末, mp 287~ 289 °C。水解后检出  $\beta$ -D-葡萄糖和  $\beta$ -谷甾醇。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>)示有 3 450(OH); 2 950 2 890(饱和CH), 1 380 1 390(异丙基)。(下转第 183页)

蛋白 (CRP)水平和降钙素原 (PCT)的监测等<sup>[3]</sup>。

**3.2 联合应用抗生素**也应严格掌握应用指征,如病原菌尚不明确的重症感染,单一抗生素不能控制的混合或严重感染,较长时间使用药物产生耐药可能者,以及免疫缺陷伴有感染者。本次调查中联合用药主要品种为:左氧氟沙星针、泰能针、氟康唑针、阿米卡星、头孢他啶、头孢哌酮/舒巴坦钠。常见联用方式为:万古霉素类药物+左氧氟沙星针、万古霉素类药物+泰能针+氟康唑针。相关文献报道注射用去甲万古霉素与头孢哌酮存在配伍禁忌<sup>[4]</sup>,调查中有 18例注射用去甲万古霉素与头孢哌酮联用,为了患者的安全应尽量避免两药续用,在无法避免的情况下,两药可插输其他液体来避免潜在的或直接的配伍反应。在调查中发现万古霉素类药物与氨基糖苷类药物(阿米卡星、西索米星),含铂抗肿瘤药物(卡铂针),抗组胺药(西替利嗪、异丙嗪针、西米替丁、雷尼替丁)联合用药的例数分别为 29例、1例、14例。万古霉素类药物本身具一定肾、耳毒性,在联合使用氨基糖苷类药物、含铂抗肿瘤药物时可引起肾功能、听觉的损害及加重;与抗组胺药合用时可掩盖耳鸣、头昏、眩晕等耳毒性症状,因其有潜在的不安全因素,应避免联用。

**3.3 在连续用药时间方面**,调查中有些病历万古霉素类药物用药时间较长,连用 10 d以上的有 43例 (17.0%),其中连用 14 d天以上的又有 13例 (5.14%),最长达 24 d超过抗生素合理用药时间。文献报道提示去甲万古霉素疗程  $\geq 14$  d比肝功能异常发生率  $< 14$  d者为高<sup>[5]</sup>,应用时宜密切随访肝功能。而有些患者用药时间过短,疗程少于 2 d者 22例 (8.70%),除因患者死亡或住院时间过短不能继续疗程等原因外,也存在着不合理的因素。

**3.4 调查结果中**,报告万古霉素类药物不良反应发生只有 5例,但实际发生率应该更高。万古霉素类

的不良反应以耳、肾毒性、静脉滴注相关性不良反应及血液系统毒性等,其发生率与药物浓度、患者年龄、输液速度及是否与有耳、肾毒性的药物合用有密切关系。尤其是老年人、新生儿及肾功能减退者应用万古霉素类药物时,进行血药浓度监测,调整给药剂量,将提高用药的安全性和有效性。

通过此次调查,对我院 2005年万古霉素类药物临床使用情况有了初步了解,与万古霉素类药物的使用标准相比,实际使用范围更广,在一些危重患者抗感染用药中成为首选,不合理用药问题时有发生。目前,糖肽类耐药性肠球菌的数量不断增多,2002年 7月美国 CDC确证并公布了世界第一例真正的 VRSA(万古霉素耐药金黄色葡萄球菌)<sup>[6]</sup>,保护性使用万古霉素类药物,延缓耐药菌株的出现和扩散,已经成为医药人士高度重视的一个问题。因此,根据卫生部颁布的《抗菌药物临床应用指导原则》结合本院实际情况制定并执行一个可行的万古霉素类药物临床使用标准,将有助于减少盲目的经验性用药,提高万古霉素类药物临床应用的合理性。

#### 参考文献:

- [1] 李 静. 抗菌药物发展及其细菌耐药性 [J]. 实用药物与临床, 2005, 8(5): 35.
- [2] 张 菁, 胡瑾瑜, 郁继诚, 等. 去甲万古霉素临床药代动力学及血药浓度监测 [J]. 中国抗感染化疗杂志, 2003, 3(4): 202
- [3] 陈亚红, 姚婉贞. 下呼吸道感染研究进展 2004年欧洲呼吸学会年会综述 [J]. 中华医院感染学, 2005, 15(2): 237
- [4] 张文英, 张士喜, 田立华. 注射用去甲万古霉素与头孢哌酮存在配伍禁忌 [J]. 临床医药实践杂志, 2005, 14(10): 776.
- [5] 刘 杨, 吴菊芳, 萧正伦, 等. 1031例患者应用去甲万古霉素不良反应观察 [J]. 中华内科杂志, 2004, 43(11): 815
- [6] 吕晓菊. VISA /VRSA - 抗感染领域的新挑战 [J]. 国外医药·抗生素分册, 2003, 24(3): 134

收稿日期: 2006-06-26

(上接第 151页)

其  $R_f$  值与胡萝卜苷标准品一致,与胡萝卜苷标准品混合熔点不下降,确定为胡萝卜苷。

化合物 I、II、IV均为首次从该植物中分得,本研究为探明水烛香蒲叶的化学成分提供了科学依据,并为进一步扩大蒲黄的药用资源积累了研究资料。

#### 参考文献:

- [1] 中国药典 2000年版,一部 [S]. 2000: 290.
- [2] 廖矛川, 刘永灏, 肖培根. 狭叶香蒲叶的黄酮类成分的研究 [J]. 植物学报, 1990, 32(2): 137.
- [3] Park YK, Lee CY. Identification of isochanetin 4'-glucoside in Onions [J]. J Agric Food Chem, 1996(44): 34
- [4] 陶朝阳, 陈万生, 郑水庆, 等. 刺异叶花椒化学成分研究 [J]. 药学学报, 2001, 36(7): 511.

收稿日期: 2007-02-08