

海洋红树林植物木榄化学成分研究

李 昉^{1,2}, 李晓明¹, 王斌贵¹

(1. 中国科学院 海洋研究所 实验海洋生物学重点实验室, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用多种柱层析方法从红树植物木榄(*Bruguiera gymnorhiza* (L.) Lam.)中分离获得9个单体成分, 综合运用现代波谱技术鉴定了所有成分的化学结构, 分别为格榄酮(I)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(II)、黄芪苷(III)、芦丁(IV)、3-*O*-甲基槲皮素(V)、羽扇豆醇(VI)、羽扇豆酮(VII)、蒲公英赛酮(VIII)和胡萝卜苷(IX), 其中化合物 II~V 为首次从木榄属植物中分离得到。

关键词: 木榄 *Bruguiera gymnorhiza* (L.) Lam.; 红树科(Rhizophoraceae); 黄酮; 三萜

中图分类号: Q58

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)10-0024-04

木榄 *Bruguiera gymnorhiza* (L.) Lam.系红树科(Rhizophoraceae)木榄属(*Bruguiera* Lam.)植物, 主要分布于非洲大陆、东南亚、美洲的加勒比等沿海地区, 在中国主要分布于广西、广东、台湾和福建^[1]。木榄的果和叶具有治疗腹泻、疟疾、高血压、糖尿病和便秘的功效, 还具有抗癌作用^[2]。在海南琼山市民间还利用木榄胚轴来治疗糖尿病^[3]。研究表明木榄植物的花、果、叶、根、皮及木部等的化学成分主要为长链脂肪酸、二萜、三萜、甾醇、黄酮、二硫化合物以及鞣质等^[1]。本文报道从该种植物茎叶的氯仿/甲醇提取物中经硅胶柱层析、凝胶 Sephadex LH-20 柱层析、反相硅胶柱层析、制备薄层层析以及重结晶等手段分离纯化得到的9个化合物, 经现代波谱技术分别鉴定为格榄酮(I)、槲皮素-3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷(II)、黄芪苷(III)、芦丁(IV)、3-*O*-甲基槲皮素(V)、羽扇豆醇(VI)、羽扇豆酮(VII)、蒲公英赛酮(VIII)和胡萝卜苷(IX)。其中化合物 II~V 为首次从木榄属植物中分离得到。

1 材料与方法

1.1 材料

木榄茎叶于2005年12月采集于海南岛, 经中国科学院昆明植物研究所彭华研究员鉴定为红树科木榄属植物木榄(*Bruguiera gymnorhiza* (L.) Lam.)。标本现存放于中国科学院海洋研究所实验海洋生物学重点实验室。

1.2 仪器与试剂

NMR 用 Bruker Avance 500 MHz 核磁共振仪测

定(TMS 为内标); HPLC 采用戴安(Dionex)高压液相色谱仪系统 [Dionex P680 输液泵、ASI-100 自动进样器、C18 柱(5 μ m, 8.0 mm $\times$ 250 mm)、UVD340U 二极管阵列检测器]。分析、制备 HPLC 使用溶剂为色谱纯有机溶剂; 柱色谱用硅胶和薄层层析硅胶板均为青岛海洋化工厂生产; 凝胶 Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech AB 公司生产; 显色剂为茴香醛-硫酸显色剂。

1.3 提取与分离

木榄干燥茎、叶共计 3.2 kg 粉碎后用氯仿/甲醇(*V/V*)1:1 浸提 3 次, 每次浸提 6 d, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 247 g。浸膏水分散后, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。分别得到石油醚相、乙酸乙酯相、正丁醇相浸膏 94、80、25 g。正丁醇相经过硅胶(200~300 目)柱层析, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 经 TLC 检测、合并相同组分, 得到 4 个组分。各组分经进一步硅胶柱层析、凝胶柱层析和反相柱层析分离纯化, 得到化合物 II(9.8 mg), 化合物 III(5.4 mg), 化合物 IV(11.8 mg)和化合物 V(4.1 mg)。石油醚相、乙酸乙酯相经过硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 经 TLC 检测、合并相同组分。各组分经反复柱色谱, 得到化合物 I(7.7 mg), 化合物 VI(66.0

收稿日期: 2009-12-08; 修回日期: 2010-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(30770234, 30910103914); 山东省科技发展计划项目(2006GG2205023)

作者简介: 李昉(1975-), 女, 博士生, 山东菏泽人, 主要从事天然产物研究, 电话: 0532-82898890, E-mail: iceli_2003@163.com; 王斌贵, 通信作者, 电话: 0532-82898553, E-mail: wangbg@ms.qdio.ac.cn

mg), 化合物 VII(11.2 mg), 化合物 VIII(10.3 mg)和化合物 IX(138.6 mg), 化合物结构见图 1。

2 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末(氯仿/甲醇); mp: 272~273 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3423, 1629, 1558, 1501, 1454, 1345, 1267, 1204, 1168, 1111, 1060, 837; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.07 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-2'), 7.06 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6'), 6.55 (1H, s, H-3), 6.51

(1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, 5'-OMe), 3.79 (3H, s, 5-OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 159.9 (C-2), 106.4 (C-3), 175.5 (C-4), 160.6 (C-5), 96.4 (C-6), 162.3 (C-7), 95.1 (C-8), 159.0 (C-9), 107.2 (C-10), 120.8 (C-1'), 106.9 (C-2'), 145.8 (C-3'), 137.7 (C-4'), 148.6 (C-5'), 101.8 (C-6'), 55.8 (C-5-OMe), 56.1 (C-5'-OMe)。经与文献[4] 比对, 结合 HSQC、HMBC 归属相应的碳、氢信号, 确定化合物 I 为格榄酮。

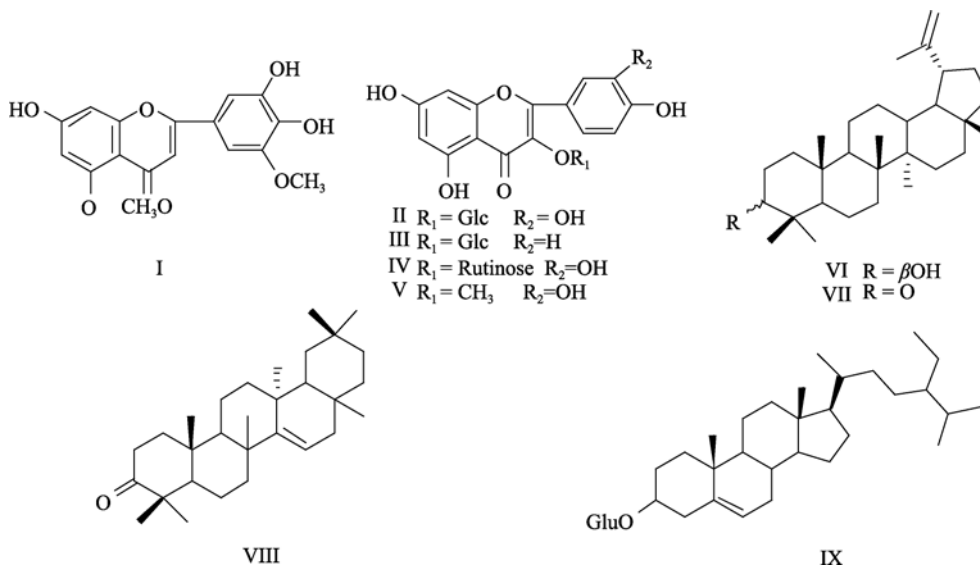


图 1 化合物 I~IX 的结构

Fig. 1 Structures of compounds I~IX

化合物 II: 黄色针状晶体(甲醇); mp: 246~247 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3424, 1655, 1608, 1506, 1446, 1364, 1304, 1259, 1205, 1172, 1090, 1022, 998, 826; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ 7.84 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J = 2.2, 8.5$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.16 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1''), 3.47~3.85 (6H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ 158.5 (C-2), 135.8 (C-3), 179.6 (C-4), 163.0 (C-5), 100.0 (C-6), 166.2 (C-7), 94.8 (C-8), 158.9 (C-9), 105.5 (C-10), 123.0 (C-1'), 116.1 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.9 (C-4'), 117.8 (C-5'), 122.9 (C-6'), 105.6 (C-1''), 73.2 (C-2''), 75.1 (C-3''), 70.1 (C-4''), 77.2 (C-5''), 62.0 (C-6'')。以上数据与文献[5]报道的槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷数据基本一致, 故确定化合物 II 为槲皮素-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 III: 黄色针状晶体(氯仿); mp: 252~253 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3448, 1656, 1606, 1560, 1492, 1363, 1305, 1264, 1208, 1187, 1136, 1089, 1072, 1018, 895, 848; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 8.09 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-2', H-6'), 6.91 (2H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3', H-5'), 6.47 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.23 (1H, d, $J = 2.0$ Hz,

H-6), 5.14 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.43~3.82 (6H, m, H-2''~6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 158.6 (C-2), 135.7 (C-3), 179.7 (C-4), 163.1 (C-5), 94.8 (C-6), 166.1 (C-7), 100.0 (C-8), 159.2 (C-9), 105.7 (C-10), 122.8 (C-1'), 132.4 (C-2', C-6'), 116.1 (C-3', C-5'), 161.6 (C-4'), 105.1 (C-1''), 73.1 (C-2''), 75.1 (C-3''), 70.1 (C-4''), 77.2 (C-5''), 62.1 (C-6'')。以上数据与文献[6]报道的黄芪苷的数据基本一致, 故确定化合物 III 为黄芪苷。

化合物 IV: 黄色粉末(氯仿/甲醇); mp: 196~197 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3416, 1655, 1603, 1505, 1456, 1362, 1296, 1204, 1169, 1065, 1014, 880, 809; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 7.68 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-2'), 7.64 (1H, dd, $J = 2.1, 8.4$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.22 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.12 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-Glu-1), 4.54 (1H, s, H-Rha-1), 3.29~3.92 (10H, m, sugar protons), 1.14 (3H, d, $J = 6.2$ Hz, H-Rha-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ 158.5 (C-2), 135.6 (C-3), 179.4 (C-4), 162.9 (C-5), 100.0 (C-6), 166.0 (C-7), 94.9 (C-8), 159.3 (C-9), 105.7 (C-10), 123.6 (C-1'), 116.1 (C-2'), 145.8 (C-3'), 149.8 (C-4'), 117.7

(C-5'), 123.2 (C-6'), 104.7 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.2 (C-3''), 74.0 (C-4''), 77.2 (C-5''), 68.6 (C-6''), 102.4 (C-1'''), 72.3 (C-2'''), 71.4 (C-3'''), 72.1 (C-4'''), 69.7 (C-5'''), 17.8 (C-6'''). 以上数据与文献[7]报道的芦丁的数据基本一致, 故确定化合物 IV 为芦丁。

化合物 V: 黄色针状晶体(氯仿); mp: 258~259 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3442, 1655, 1607, 1564, 1505, 1441, 1362, 1296, 1275, 1216, 1171, 1120, 1018, 976, 832, 805; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.58 (1H, dd, $J = 2.1, 8.5$ Hz, H-6'), 7.00 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.48 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.25 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 3.86 (3H, s, H-3-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 156.8 (C-2), 139.4 (C-3), 179.6 (C-4), 163.3 (C-5), 99.4 (C-6), 164.9 (C-7), 94.5 (C-8), 157.9 (C-9), 106.0 (C-10), 123.2 (C-1'), 116.4 (C-2'), 145.9 (C-3'), 149.1 (C-4'), 116.3 (C-5'), 122.2 (C-6'), 60.2 (C-3-OCH₃)。以上波谱数据与文献[8]报道的 3-*O*-甲基槲皮素的数据基本一致, 故确定化合物 V 为 3-*O*-甲基槲皮素。

化合物 VI: 无色针状晶体(氯仿); mp: 172~173 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3424, 2943, 2851, 1638, 1454, 1380, 1043, 881; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 4.68 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-29a), 4.56 (1H, br s, H-29b), 3.19 (1H, dd, $J = 4.9, 11.4$ Hz, H-3 α), 2.37 (1H, dt, $J = 5.2, 16.3$ Hz, H-19), 1.68 (3H, br s, H-30), 1.03, 0.96, 0.94, 0.83, 0.79, 0.76 (各 3H, s, H-23~H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 39.0 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.8 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 25.1 (C-12), 38.0 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 151.0 (C-20), 29.8 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.5 (C-27), 18.3 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30)。以上数据与文献[9]报道的羽扇豆醇的数据基本一致, 故确定化合物 VI 为羽扇豆醇。

化合物 VII: 无色针状晶体(氯仿); mp: 182~183 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 2941, 2858, 1705, 1644, 1455, 1381, 870; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 4.66 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-29a), 4.54 (1H, d, $J = 1.7$ Hz, H-29b), 1.65 (3H, br s, H-30), 1.04, 1.03, 0.99, 0.90, 0.87, 0.78 (各 3H, s, H-23~H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 39.5 (C-1), 34.0 (C-2), 217.9 (C-3), 47.2 (C-4), 54.8 (C-5), 19.6 (C-6), 33.5 (C-7), 40.7 (C-8), 49.7 (C-9), 36.8 (C-10), 21.4 (C-11), 25.0 (C-12), 38.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.3 (C-15), 35.4 (C-16), 42.9 (C-17), 48.1 (C-18), 47.8 (C-19), 150.6 (C-20), 29.7 (C-21), 39.9 (C-22), 26.6 (C-23), 20.9 (C-24), 15.9 (C-25), 15.7 (C-26), 14.4 (C-27), 17.9 (C-28), 109.4 (C-29), 19.2 (C-30)。以上数据与文献[10]报道的羽扇豆酮的数据基本一致, 故确定化合物 VII 为羽扇豆酮。

化合物 VIII: 无色针状晶体(氯仿); mp: 182~183 ;

IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 2938, 2863, 1709, 1474, 1450, 1386, 1376, 996; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 5.56 (1H, dd, $J = 2.7, 8.2$ Hz, H-15), 2.57 (1H, m, H-2a), 2.37 (1H, m, H-2b), 1.13 (3H, s, H-26), 1.08 (6H, s, H-25, H-23), 1.07 (3H, s, H-24), 0.99 (3H, s, H-29), 0.93 (3H, s, H-27), 0.91 (3H, s, H-30), 0.90 (3H, s, H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ 38.4 (C-1), 34.1 (C-2), 217.4 (C-3), 47.6 (C-4), 55.8 (C-5), 20.0 (C-6), 40.7 (C-7), 38.9 (C-8), 48.7 (C-9), 37.6 (C-10), 17.5 (C-11), 33.6 (C-12), 35.7 (C-13), 157.7 (C-14), 117.2 (C-15), 37.7 (C-16), 29.9 (C-17), 48.9 (C-18), 36.7 (C-19), 28.8 (C-20), 33.1 (C-21), 35.2 (C-22), 21.5 (C-23), 26.2 (C-24), 14.8 (C-25), 25.6 (C-26), 29.9 (C-27), 17.5 (C-28), 33.4 (C-29), 21.4 (C-30)。以上数据与文献[11]报道的蒲公英赛酮的数据基本一致, 故确定化合物 VIII 为蒲公英赛酮。

化合物 IX: 白色无定型粉末(氯仿/甲醇); mp: 290~291 ; IR (KBr) $\nu_{\max}$ cm^{-1} : 3416, 2918, 2850, 1622, 1541, 1467, 1074, 1023; 茴香醛显色为紫色; 与胡萝卜苷标准样品进行薄层色谱对照, 在 3 种不同的溶剂展开体系 R_f 值及显色行为均一致, 且与标准品的混合熔点不下降。故鉴定化合物 IX 为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 尚随胜, 龙盛京. 红树植物木榄的活性成分研究概况[J]. 中草药, 2005, 36 (3): 465-467.
- [2] 莫竹乘. 红树植物的药用和食用[J]. 海洋信息, 1998(8): 12-13.
- [3] 林 鹏, 林益明, 杨志伟, 等. 中国海洋红树林药物的研究现状、民间利用及展望[J]. 海洋科学, 2005, 29(9): 76-79.
- [4] 冯 超, 李晓明, 田敏卿, 等. 药用红树林植物黄槿的化学成分研究[J]. 海洋科学, 2008, 32(9): 57-60.
- [5] 张云峰, 魏 东, 郭祀远, 等. 大花罗布麻的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(6): 954-957.
- [6] 钱士辉, 杨念云, 段金廛, 等. 野马追中黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(1): 50-52.
- [7] Wang M F, Kikuzaki H, Csiszar K, *et al.* Novel trisaccharide fatty acid ester identified from the fruits of *Morinda citrifolia* (Noni) [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(12): 4 880-4 882.
- [8] 王想想, 周立东, 南垚, 等. 加拿大杨树芽化学成分的研究[J]. 世界科学技术/中医药现代化, 2007, 9(6): 64-68.
- [9] 严启新, 李 萍, 王 迪. 鸡血藤脂溶性化学成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(5): 336-338.
- [10] Zhu W M, Shen Y M, Hong X, *et al.* Triterpenoids from

the Dai Medicinal Plant *Winchia calophylla* [J]. *Acta Botanica Sinica*, 2002, 44(3): 354-358.

[11] 李 想, 姚燕华, 郑毅男, 等. 红树林植物海漆的化学成分(I)[J]. 中国天然药物, 2006, 4(3): 188-191.

Chemical constituents of marine mangrove plant *Bruguiera gymnorrhiza*

LI Fang^{1,2}, LI Xiao-ming¹, WANG Bin-gui¹

(1. Key Laboratory of Experimental Marine Biology, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Received: Dec., 8, 2009

Key words: *Bruguiera gymnorrhiza*; Rhizophoraceae; flavone; triterpene

Abstract: Various techniques were used to purify and determine the chemical constituents of the mangrove plant *Bruguiera gymnorrhiza*. As a result, nine compounds including gramrione (I), quercetin-3-*O*- β -*D*-glucoside (II), astragalin (III), rutin (IV), 3',4',5,7-tetrahydroxy methylflavone (V), lupeol (VI), lupenone (VII), 14-taraxeren-3-one (VIII), and β -daucosterol (IX) were isolated and identified. Compounds II~V were isolated from this genus for the first time.

(本文编辑: 张培新)

(上接第 6 页)

Diversity of bacterial community in sediments of Jiaozhou Bay

LIU Xin^{1,2}, XIAO Tian¹, ZHANG Wen-yan^{1,3}, DONG Yi^{1,2}, YUE Hai-dong¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Ocean University of China, College of Marine life Sciences, Qingdao 266003, China)

Received: Feb., 10, 2010

Key words: sediment; microbial community; 16Sr DNA diversity; Jiaozhou Bay

Abstract: The 16S rDNA clone library technique and PCR-RFLP analysis were applied to give a comprehensive view of the diversities and compositions of sediment bacterial communities at four sampling stations of Jiaozhou Bay. The 16S rDNA clone library analysis indicated that the sediments contained high diversities of bacteria and distributed in 15 known phyla in maximum, and some sequences were affiliated to uncultured bacteria. Proteobacteria and Acidobacteria were the dominant groups in the sediments. γ -Proteobacteria and δ -Proteobacteria, averagely accounting for 42% and 16.75% of the four libraries, respectively, were the most dominant classes in Proteobacteria. Members of Bacteroidetes, Planctomycetes and Actinobacteria were also comparatively dominant groups found in Jiaozhou Bay sediments. Bacterial community diversities differed in space, probably resulting from the special habitats of different microbial groups and also the different geographical locations in Jiaozhou Bay.

(本文编辑: 梁德海)