广西科学院学报
Journal of Guangxi Academy of Sciences

2011,27(3):251～256
Vol. 27, No. 3 August 2011

广西红树植物化学成分及生物活性研究进展*

Chemical Compounds and Their Bioactivities of Mangrove Plant in Guangxi

高程海[1],易湘茜[2],何碧娟[1**],陈 波[1],王一兵[1],许铭本[1]
GAO Cheng-hai[1], YI Xiang-qian[2], HE Bi-juan[1], CHEN Bo[1], WANG Yi-bing[1], XU Ming-ben[1]

(1. 广西科学院广西-东盟海洋研究中心,广西南宁 530007; 2. 广西中医学院药学院,广西南宁 530001)
(1. GX-ASEAN Marine Research Central, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China; 2. Department of Pharmacy, Guangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要:基于文献检索,概述了广西沿海的真红树植物:木榄(*Bruguiera gymnorrhiza*)、海漆(*Excoecaria agallocha*)、桐花树(*Aegiceras corniculatum*)、秋茄(*Kandelia candel*)、老鼠勒(*Acanthus ilicifolius*)、榄李(*Lumnitzera racemosa*)、白骨壤(*Avicennia marina*)和半红树植物水黄皮(*Pongamia pinnata*)的化学成分以及生物活性研究进展,并提出存在的问题是研究范围较窄、研究深度不足、对活性测试类型和机理的研究较少。

关键词:红树植物 化学成分 生物活性 研究进展
中图法分类号:Q949.761.7,R282.77 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-7378(2011)03-0251-06

Abstract: Based on literature search of mangrove in the Guangxi Zhuang Autonomous Region, the research progress of chemical compounds and bioactivities of *Bruguiera gymnorrhiza*, *Excoecaria agallocha*, *Aegiceras corniculatum*, *Kandelia candel*, *Acanthus ilicifolius*, *Lumnitzera racemosa*, *Avicennia marina* and *Pongamia pinnata* are summarized in this paper. The research directions for future research are proposed.

Key words: mangrove plant, chemical compounds, bioactivity, research progress

红树植物是指生长在热带和亚热带海岸潮间带,周期性被海水浸淹的木本植物。全世界的红树植物共有24科38属84种[1,2],分为东方群系(印度洋以及西太平洋海岸)和西方群系(西印度群岛以及西非海岸)两大群系。我国的红树植物属于东方群系,分布在海南、广西、广东、台湾和福建等省区沿海一带。按照能否专一生活在潮间带,红树植物可分为真红树和半红树。广西共有真红树植物7科10种,半红树植物5科5种[3]。广西红树植物主要分布在具有明显滩面的海湾或海河口汇合处的滩涂及其附近,例如廉州湾、钦州湾、珍珠港、英罗港、铁山港、丹兜海、北仑河口、大风江口等区域[4]。

在我国和世界其它沿海地区,许多红树植物都有作为医药使用的传统,治疗范围十分广泛[5]。红树植物中含有大量与治疗人类重大疾病(如艾滋病、恶性肿瘤和心血管病等)有关的活性先导化合物(如萜类、甾体、生物碱和多糖等)[6,7]。本文通过文献调研,概述来源于广西沿海的7种真红树植物:木榄(*Bruguiera gymnorrhiza*)、海漆(*Excoecaria agallocha*)、桐花树(*Aegiceras corniculatum*)、秋茄(*Kandelia candel*)、老鼠勒(*Acanthus ilicifolius*)、榄李(*Lumnitzera racemosa*)、白骨壤(*Avicennia*

收稿日期:2011-04-15
作者简介:高程海(1979-),男,助理研究员,主要从事海洋来源的动植物和微生物次生代谢产物以及生物活性的研究。
*广西青年基金项目(2011GXNSFB018035),广西科技攻关项目(桂科攻1114011-7),广西科学院基本业务经费(10YJ25HY02)资助。
**通讯作者。

marina）和1种半红树植物水黄皮（*Pongamia pinnata*）的化学成分、生物活性的研究进展，旨在为广西红树植物的研究和开发利用提供科学依据。

1 木榄的化学成分及生物活性研究

木榄属于红树科木榄属植物，为常绿乔木。Sun等[8]从广西山口红树林国家级自然保护区采集的木榄中分离到一种结构新奇的多聚二硫环类化合物gymnorrhizol（**1**），其通过3个重复的2-羟基-1,3-丙二硫醇聚合而成。推测化合物**1**生源途径表明，gymnorrhizol很可能是由化合物**3**和化合物**4**经过一系列的转化得到，具体见图1。龚景旭[9]等根据以上研究成果，化学全合成了gymnorrhizol，具体合成路线见图2。体外生物活性筛选发现，化合物**1**对II型糖尿靶标分子蛋白酪氨酸磷酸酯酶（PTP1B）具有显著的抑制活性，IC_{50}（半抑制浓度）为14.9 μM，表明化合物**1**是一种新型PTP1B抑制剂[9,10]。

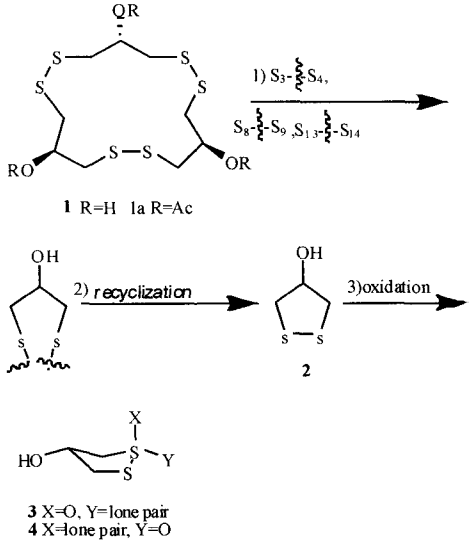

图1 Gymnorrhizol生源途径

2 海漆的化学成分及生物活性研究

海漆属于大戟科海漆属植物。Wang J D等[11~13]从广西山口红树林国家级自然保护区采集的海漆中分离到10种新的二萜类化合物，分别为5个对映异海松烷型二萜agallochaols A（**5**）、B（**6**）、D（**7**）、E（**8**）、F（**9**），一个secoatisane型二萜agallochaol C（**10**），四个3和4键断裂的对映阿替生烷型二萜agallochaol G（**11**）、H（**12**）、I（**13**）、J（**14**），具体结构见图3。王继栋等[14]从海漆中分离到9种已知化合物，分别为kayadiol（**15**）、8(14),15-isopl-maradiene-7α,18-diol（**16**）、5,11-epoxy-9-hydroxy-7-megastigmen-3-one（**17**）、annuionone E（**18**）、28,30-dihydroxy-hp-20(29)-ene-3-one（**19**）、inessagenleacid G（**20**）、3p,24-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid（**21**）、syringaresinol（**22**）、ethyl gallate（**23**），具体结构见图3。体外生物活性筛选发现agallochaol H-J在浓度为20μg/ml时，对人体癌细胞HL-60和A549未显示抑制活性。

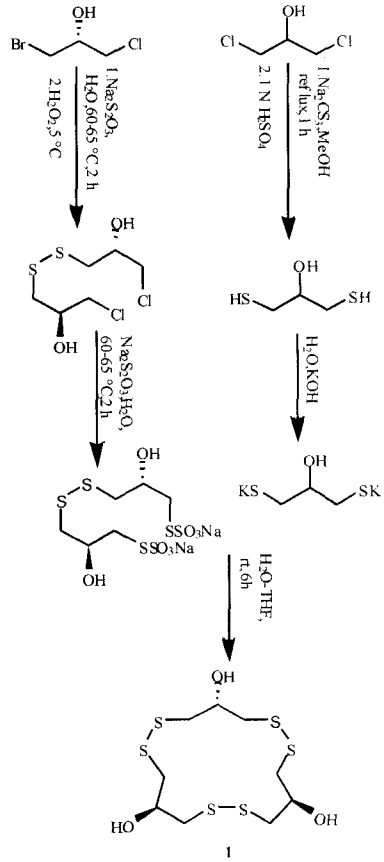

图2 Gymnorrhizol化学全合成技术路线

3 桐花树的化学成分及生物活性研究

桐花树属于紫金牛科蜡烛果亚科蜡烛果属植物。徐佳佳等[15]从广西桐花树中分离到7种已知化合物，分别为α-菠甾醇（**24**）、豆甾醇（**25**）、齐墩果酸（**26**）、原报春花素（**27**）、△5,22豆甾醇-3-()-β-D-吡喃葡萄糖苷（**28**）、α-菠甾醇-3-()-β-D-吡喃葡萄糖苷（**29**）、没食子酸甲酯（**30**）。王继栋等[16]从广西北海采集的桐花树中分离到8种已知化合物，分别为镰叶芹二醇（**31**）、白黎芦醇（**32**）、槲皮素（**33**）、邻苯二甲酸二辛酯（**34**）、1,5-二羟基-3-甲氧基-7-甲基蒽醌（**35**）、1,3,5-三羟基-7-甲基蒽醌（**36**）、羽扇豆醇（**37**），具体结构见图4。

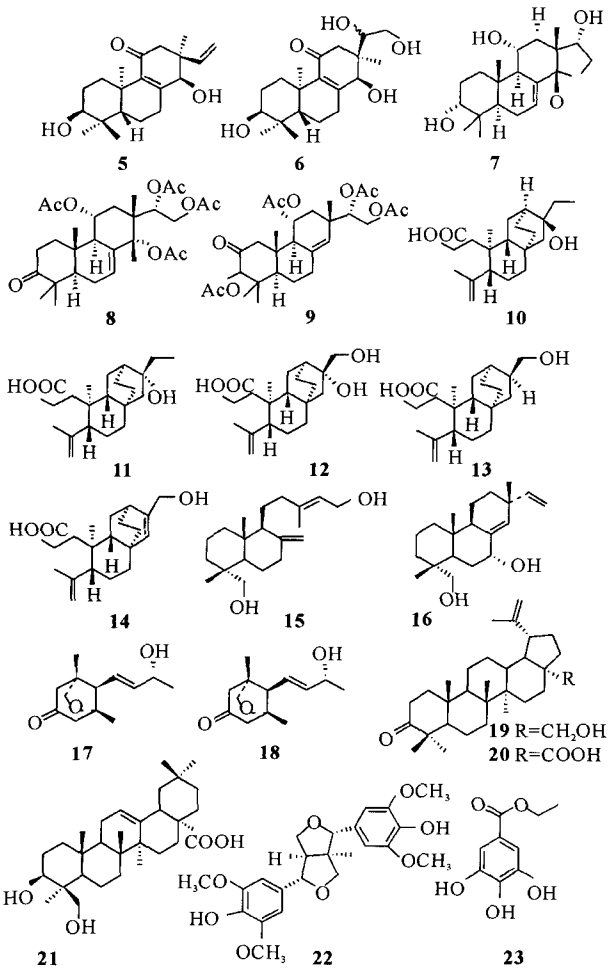

图 3 从海漆中分离的化合物的结构

桐花树的树皮和种子有毒,在广西民间用于治疗哮喘、糖尿病和风湿病等;桐花树的茎皮和叶子提取物均对过氧化氢(H_2O_2)有不同程度的清除作用,表明其具有抗氧化活性;桐花树茎皮的乙醇提取物对角叉菜胶致小鼠足跖肿胀有比较好的抑制作用,提示其有抗炎活性。但是肝脂质过氧化结果提示,当提取物浓度达到一定程度时,可能会使肝损伤[15]。在体外活性筛选中,化合物 **31** 对Ⅱ型糖尿病的靶标分子蛋白酪氨酸酯酶 1B(PTP1B) 显示较好的抑制活性,其 IC_{50} 为(9.15±2.48)μM[16]。

4 秋茄的化学成分及生物活性研究

秋茄为红树科秋茄属植物。陈铁寓等[17]从广西合浦县山口镇采集的秋茄中分离到 7 种化合物,经光谱方法鉴定,分别为刺桐脂素 (**38**)、β-谷甾醇(**39**)、白桦脂酸 (**40**)、齐墩果酸 (**26**)、槲皮素(**33**)、胡萝卜苷 (**41**)、芦丁(**42**),具体结构见图 5。

秋茄在广西沿海地区被民间用作药物使用,其皮具有收敛、止血和抗菌作用。秋茄根的乙醇提取液可以治疗风湿性关节炎;秋茄果实的乙醇浸取液和水浸取液对 3 种植物病原真菌 *Fusarium pxysporum*、*Heminthosporium* sp. 和 *Hemphyllium* sp. 都有抑制能力。在体外活性筛选发现,化合物 **40** 和化合物 **26** 对 CNE-1 细胞具有弱细胞毒活性[17]。

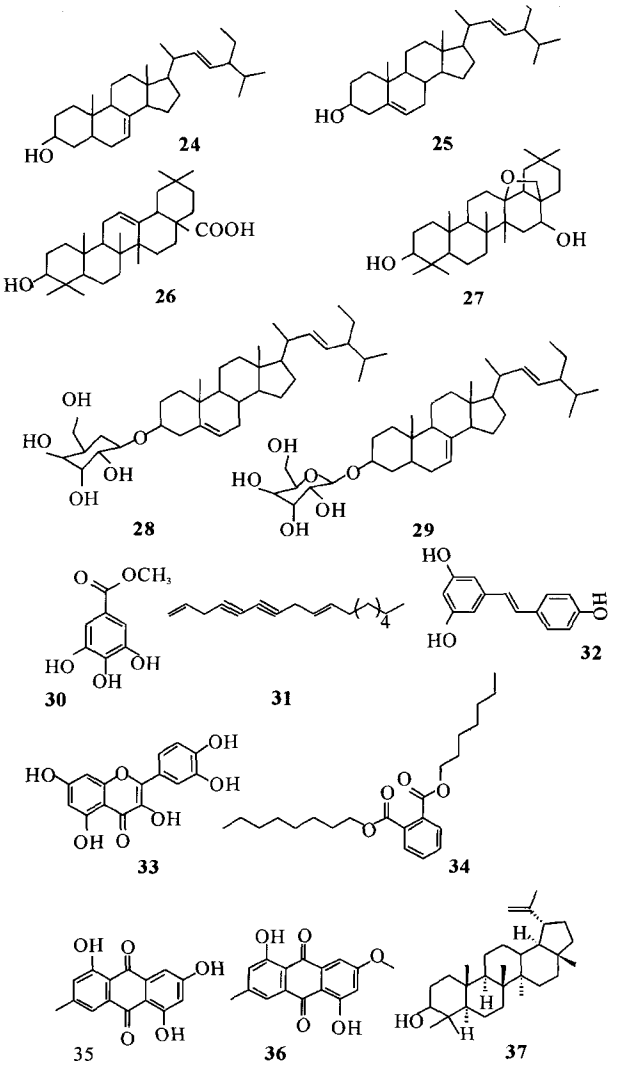

图 4 从桐花树中分离的化合物的结构

5 老鼠勒的化学成分及生物活性研究

老鼠勒又名老鼠怕、软骨牡丹,为爵床科老鼠属植物。彭兴等[18]从广西山口红树林保护区采集的老鼠勒中分离到 6 种化合物,分别为豆甾醇 (**25**)、△5,22 豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(**28**)、香草酸(**43**)、2-苯并唑啉酮(**44**)、4-羟基-2-苯并唑啉酮(**45**)、槲皮素 (**33**),具体结构见图 6。

老鼠勒是红树林中重要的药用植物之一,在广西民间被广泛用于治疗急慢性肝炎、哮喘、风湿、麻痹症、蛇伤等,有镇痛和抗炎作用。现代药理研究发

现，老鼠勒具有护肝、抗氧化和抗肿瘤的作用。采用流动注射化学发光法研究老鼠勒抗氧化活性，发现其75%乙醇提取物、有机溶剂萃取分离部位以及水提取物对 H_2O_2 有清除作用[19]。刘林等[20]发现老鼠勒的有机溶剂萃取分离部分能够治疗大鼠中毒性肝纤维化，推测其作用机制为抗脂质过氧化损伤。

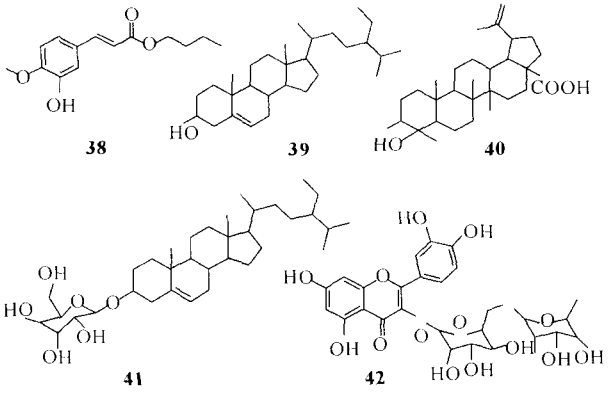

图5 从秋茄中分离的化合物的结构

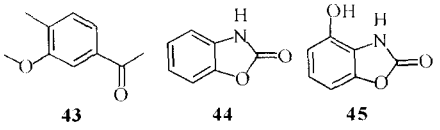

图6 从秋茄中分离的化合物的结构

6 水黄皮的化学成分及生物活性研究

水黄皮别名水流豆、水罗豆、水刀豆，属于蝶形花科水黄皮属半红树植物。黄欣碧等[21]从广西合浦县采集的水黄皮中分离到7种单体化合物，分别为蒲公英萜醇（**46**）、水黄皮素（**47**）、豆甾醇（25）、pongaglabrone（**48**）、pongachromene（**49**）、水黄皮黄素（**50**）、牡荆素（**51**），具体结构见图7。

水黄皮在广西民间应用广泛，其种子油可以治疗疥癞、脓疮以及风湿症；其叶子可以治疗痔疮、肿瘤、伤口发炎等病症。刘可云等[22]采用大鼠幽门结扎模型观察水黄皮根总黄酮（PRF）对胃溃疡的保护作用。结果发现，水黄皮根总黄酮可以明显降低胃液量（$P<0.05$，$P<0.01$）、大鼠游离酸度、总酸度和总酸排出量（$P<0.01$），表明水黄皮根总黄酮对大鼠幽门结扎型胃溃疡具有明显保护作用，作用方式可能是通过抑制胃泌素分泌、促进EGF分泌以及促进胃黏液分泌来实现。

7 橄榄李的化学成分及生物活性研究

橄榄李为使君子科橄榄李属植物。王继栋等[21]从广西北海市山口镇采集的橄榄李中分离到10种化合物，分别为2-methyl-1，3-dihydroxy-5-tridecybenzene（**52**）、1，3-dihydroxy-5-undecylbenzene（**53**）、ergosta-7，22-dien-3β-ol（**54**）、emodin（**55**）、kaempferol（**56**）、quercetin（**57**）、epigallocatechin（**58**）、gallic acid（**59**）、quercetrin（**60**）、isoquercetrin（**61**），具体结构见图8。张秋霞等[21]从广西橄榄李的乙醇提取物中分离到9种化合物，分别为豆甾醇（**25**）、蒲公英萜醇（**46**）、2α，3β，23-三羟基齐墩果-12(13)烯-28-羧酸（**62**）、△5，22豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷（**28**）、3，3′，4′-三甲氧基鞣花酸（**63**）、没食子酸（**59**），具体结构见图8。

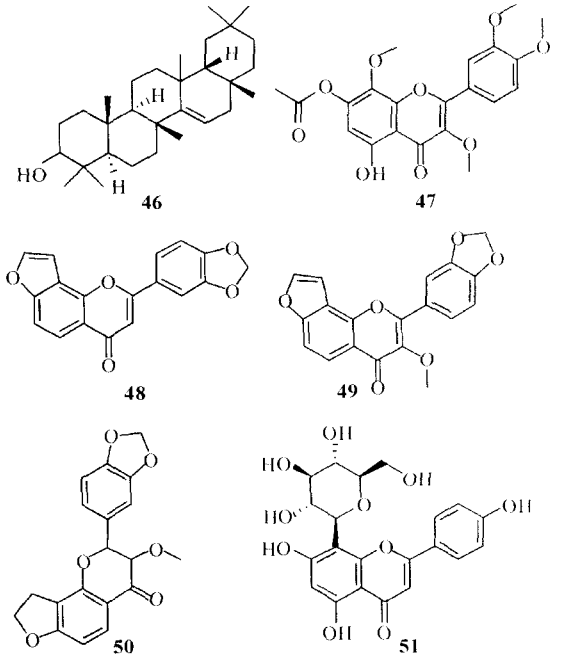

图7 从水黄皮中分离的化合物的结构

化合物**52**和化合物**53**对蛋白酪氨酸磷酸酶1B(PTP1B)显示抑制活性，其 IC_{50} 分别为(13.38±1.98)μM和(10.40±0.88)μM。张秋霞等[21]采用体外流动注射化学发光法研究橄榄李的不同极性浸膏清除 H_2O_2 的能力。结果发现，橄榄李的水溶性浸膏和75%乙醇浸膏以及正丁醇浸膏均有一定的清除 H_2O_2 能力。

8 白骨壤的化学成分及生物活性研究

白骨壤又名海榄雌，为马鞭草科海榄雌属植物。白骨壤在广西主要分布在北仑河口和山口镇等地区。贾睿等[25]从广西北海山口镇采集的白骨壤中分离到9种化合物，分别为白骨壤醌B（**64**）、白骨壤醌C（**65**）、5-羟基-4′，7-二甲氧基黄酮（**66**）、槲皮素（**33**）、山奈酚（**67**）、羽扇醇（**68**）、桦木醇（**69**）、β-

谷甾醇(**39**)、对甲氧基肉桂酸(**70**),具体结构见图9。

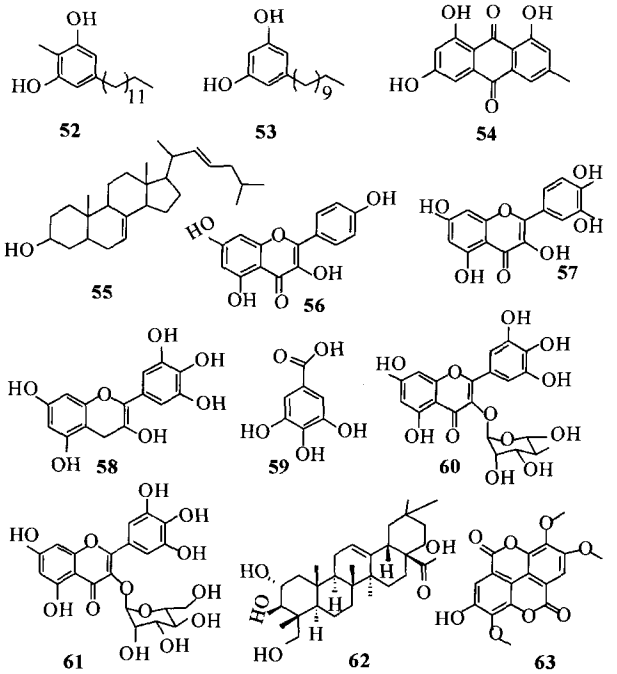

图8 从榄李中分离的化合物的结构

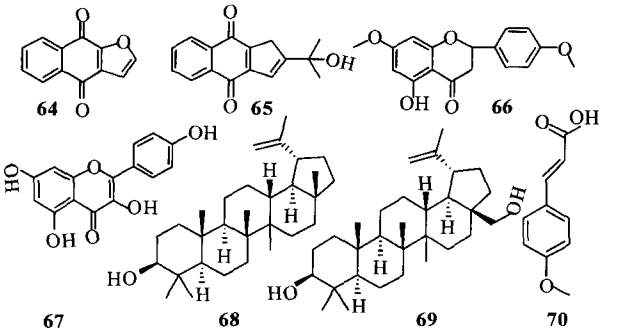

图9 从白骨壤中分离的化合物的结构

孙国强等[26]研究白骨壤叶黄酮抗氧化活性。结果发现,白骨壤叶的黄酮纯化物和粗提物对HO·和O—·2的清除能力及其还原力均随着黄酮浓度的增大而表现出明显的量效关系,并且均高于相同浓度的维生素C和柠檬酸,表明白骨壤叶黄酮是一种极具潜力的天然抗氧化剂。

9 结束语

作者通过文献调研发现,对广西红树植物的化学成分以及生物活性的研究已经取得一些成果。但仍然存在一些问题:(1)研究范围较窄。到目前为止,国内对广西红树植物的研究仅涉及到8种红树植物,另外7种的化学成分以及生物活性未见研究报道;(2)研究深度不足。国内共从广西红树植物中分离出70种化合物,其中11种为新化合物,出新率为15.71%,反映出对广西红树植物化学成分的研究深度不够;(3)对广西红树植物活性测试类型和机理的研究较少。目前对广西红树植物活性研究主要集中在其抗氧化和抗菌活性方面,对其抗肿瘤和抗病毒测试的研究较少,而且对其活性机理的研究基本上是空白的。综上分析,对广西红树植物化学成分以及生物活性的研究虽然已经开始了近10年,但仍然有一些不足和缺陷,还需要海洋天然产物学家对其进行深入研究和探讨。

参考文献:

[1] Teas H J. Biology and ecology of mangroves[M]. W Junk Publishers, The Hague, 1983: 213.

[2] Tomlinson P B. The botany of mangroves[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1986: 101-104.

[3] 范航清. 红树林——海岸环保卫士[M]. 广西:广西科学技术出版社,2000:15-18.

[4] 张忠华,胡刚,梁士楚. 广西红树林资源与保护[J]. 海洋环境科学,2007,26(03):275-282.

[5] 滕红丽,杨增艳,范航清,等. 广西滨海生态过渡带的药用植物及其可持续利用研究[J]. 时珍国医国药,2008,19(07):1586-1587.

[6] Wu J, Xiao Q, Xu J, et al. Natural products from true mangrove flora: source, chemistry and bioactivities [J]. Natural Product Reports, 2008, 25(5), 955-981.

[7] Li M Y, Xiao Q, Pan J Y, et al. Natural products from semi-mangrove flora: source, chemistry and bioactivities[J]. Natural Product Reports, 2009, 26(2): 281-298.

[8] Yan Q S, Yue W G. Gymnorrhizol, an unusual macrocyclic polydisulfide from the Chinese mangrove *Bruguiera gymnorrhiza*[J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45: 5533-5535.

[9] 刘海利,沈旭,蒋华良,等. 中国红树植物木榄 *Bruguiera gymnorrhiza* 中新颖罕见多聚二硫大环化合物的结构研究[J]. 有机化学,2008,28(02):246-251.

[10] 龚景旭,刘海利,郭跃伟. 中国红树植物木榄 *Bruguiera gymnorrihiza* 中新颖罕见多聚二硫环类化合物的结构及全合成研究[C]. 中国药学会学术年会暨第八届中国药师周论文集,2008.

[11] Wang J D, Guo Y W. Agallochaols A and B, two new diterpenes from the Chinese mangrove *Excoecaria agallocha* L[J]. Helvetica Chimica Acta, 2004, 87(11): 2829-2833.

[12] Wang J D, Li Z Y, Guo Y W. Secoatisane- and isopimarane-type diterpenoids from the Chinese mangrove

Excoecaria agallocha L[J]. Helvetica Chimica Acta, 2005,88(05): 979-985.

[13] Wang J D,Li Z Y,Xiang W S,et al. Further new seco-atisane diterpenoids from the Chinese mangrove *Excoecaria agallocha* L[J]. Helvetica Chimica Acta, 2006,89(07):1367-1372.

[14] 王继栋,董美玲,张文,等. 中国广西红树林植物海漆的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发,2006,18:945-947.

[15] 徐佳佳,龙盛京. 桐花树化学成分的研究[J]. 华西药学杂志,2009,24(02):120-123.

[16] 王继栋,董美玲,张文,等. 红树林植物桐花树的化学成分[J]. 中国天然药物,2006,4(04):275-277.

[17] 陈铁寓,龙盛京. 秋茄的化学成分和药理作用研究概况[J]. 西北药学杂志,2006,21(03): 137-138.

[18] 彭兴,龙盛京. 老鼠簕的化学成分研究[J]. 中草药,2006,37(07):971-973.

[19] 彭兴,龙盛京. 老鼠筋提取成分的抗氧化活性[J]. 华西药学杂志,2006,21(01):14-17.

[20] 刘林,林军,侯软玲,等. 老鼠筋对大鼠中毒性肝纤维化的影响[J]. 广西医科大学学报,2009,5:708-711.

[21] 黄欣碧,龙盛京. 水黄皮化学成分的研究[J]. 中草药,2006,37(10): 1467-1469.

[22] 刘可云,朱毅,陈国彪. 水黄皮根抗实验性胃溃疡活性部位的筛选研究[J]. 中国中药杂志,2007,32(21):104-107.

[23] 王继栋,董美玲,张文,等. 红树林植物榄李的化学成分[J]. 中国天然药物,2006,4(03):185-187.

[24] 张秋霞. 红树林植物榄李化学成分及生物活性研究[D]. 南宁:广西医科大学,2007.

[25] 贾睿,郭跃伟,侯惠欣. 中国红树林植物白骨壤化学成分的研究[J]. 中国天然药物,2004,2(01):16-19.

[26] 孙国强,赵丰丽,刘哲瑜,等. 白骨壤叶黄酮提取及抗氧化活性研究[J]. 2010,11:95-100.

(责任编辑:陈小玲)

科学家发现两种新的浅水波形

法国科学家将水限制在一个赫尔一肖氏胞膜内,这种胞膜是一个由2块平行的玻璃板制成的"箱子",玻璃板宽30cm,中间被1条仅宽15mm的小缝隙分开,水深约5cm。他们将该胞膜放在一个振荡器上,让该胞膜以及其内的水垂直振动,然 后小心翼翼地调整振动频率和振幅,并用一台高速摄影机记录下了水面的变形。

随着振荡幅度慢慢增加,科学家们观察到了两种不同形状的法拉第波,一种有偶对称,而另一种有奇对称。偶对称可被看做波的左右两边垂直对称,而奇对称则指波的上下两部分并不完全一样。偶对称与一种三维的"轴对称振动"非常像,这种波形以前曾在一层正在振动的青铜珠表面看到过。然而,奇对称驻波从没有在任何媒介中观察到过。

这两种波的振幅比较大,而常用的振幅方程式只能描述小很多的振幅,因此科学家目前还无法 解释表面的不稳定如何导致这些波的形成。不过,他们认为,这种新奇的波形很可能源于平静区域和振动区域之间的重叠,这两者都源于振动产生的不稳定。造成这 种不稳定的机制可能在非线性光学、化学、生物学以及海波等领域起着重要的作用。科学家们也希望最新研究有助于深化他们对有关大振幅海波形成的理解。

(据科学网)