



## 苦槛蓝叶的黄酮类成分及其荔枝霜疫霉抑制活性研究

叶慧娟, 谷文祥

引用本文:

叶慧娟, 谷文祥. 苦槛蓝叶的黄酮类成分及其荔枝霜疫霉抑制活性研究[J]. *热带亚热带植物学报*, 2022, 30(3): 434–440.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11926/jtsb.4454>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

#### 木槿的化学成分研究

Chemical Constituents from the Stems of *Hibiscus syriacus*

*热带亚热带植物学报*. 2021, 29(3): 331–338 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4288>

#### 降香檀叶的非黄酮类成分研究

Non-flavonoid Constituents from the Leaves of *Dalbergia odorifera*

*热带亚热带植物学报*. 2019, 27(2): 213–218 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3941>

#### 升振山姜茎的黄酮类成分

Flavonoids from the Stems of *Alpinia hainanensis* 'Shengzhen'

*热带亚热带植物学报*. 2017, 25(5): 517–522 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3736>

#### 杨桃叶的化学成分研究

Chemical Constituents from the Leaves of *Averrhoa carambola*

*热带亚热带植物学报*. 2021, 29(1): 105–111 <https://doi.org/10.11926/jtsb.4246>

#### 海南栽培肾茶的化学成分研究

Chemical Constituents from the Cultivated *Clerodendranthus spicatus* (Thunb.) C. Y. Wu in Hainan

*热带亚热带植物学报*. 2017, 25(2): 182–188 <https://doi.org/10.11926/jtsb.3676>

向下翻页, 浏览PDF全文

# 苦槛蓝叶的黄酮类成分及其荔枝霜疫霉抑制活性研究

叶慧娟<sup>1</sup>, 谷文祥<sup>2</sup>

(1. 肇庆市食品检验所, 广东 肇庆 526000; 2. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

**摘要:** 为了解苦槛蓝(*Myoporum bontioides*)的化学成分, 采用色谱分离法从叶中分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为: 5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮 (1)、3,5,7,4'-四羟基-3'-甲氧基黄酮 (2)、5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮 (3)、木犀草素 (4)、山奈酚 (5)、鼠李黄素 (6)、5,7-二羟基二氢黄酮 (7)、7,4'-二羟基二氢黄酮 (8)、5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (9)、5-O-乙酰基-3,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (10) 和 7-甲氧基香橙素 (11)。除化合物 4、7、11 之外, 其他化合物均为首次从苦槛蓝叶中分离得到。菌丝生长速率法测试表明化合物 4、7~9 和 11 对荔枝霜疫霉菌具有较好的抑菌活性。

**关键词:** 苦槛蓝; 叶; 黄酮类化合物; 荔枝霜疫霉

doi: 10.11926/jtsb.4454

## Flavonoids from Leaves of *Myoporum bontioides* and Their Antimicrobial Activities against *Peronophythora litchi*

YE Huijuan<sup>1</sup>, GU Wenxiang<sup>2</sup>

(1. Zhaoqing Institute for Food Control, Zhaoqing 526000, Guangdong, China; 2. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** In order to study the chemical compositions in *Myoporum bontioides*, eleven compounds were isolated from leaves by chromatographic separation methods. On the basis of spectral data, they were identified as 5,7,3'-trihydroxy-4'-methoxyflavone (1), 3,5,7,4'-tetrahydroxy-3'-methoxyflavone (2), 5,7,4'-trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavone (3), 3',4',5,7-tetrahydroxyflavanone (4), kaempferol (5), rhamnetin (6), 5,7-dihydroxyflavanone (7), 7,4'-dihydroxyflavanone (8), 5,7,3',4'-trihydroxyflavanone (9), 5-acetyloxy-3,7,3',4'-tetrahydroxyflavanone (10) and 7-methoxyaromadendrin (11). All compounds were obtained from *M. bontioides* for the first time except compounds 4, 7 and 11. The compounds 4, 7-9 and 11 had strong antifungal activity against *Peronophythora litchi*.

**Key words:** *Myoporum bontioides*; Leaf; Flavonoids; *Peronophythora litchi*

苦槛蓝科(Myoporaceae)植物为多年生的常绿灌木或乔木, 有荒漠木属(*Eremophila*)、苦槛蓝属(*Myoporum*)和假瑞香属(*Bontia*)。在我国, 苦槛蓝(*M. bontioides*)是唯一一种苦槛蓝属植物, 广泛分布于广东、广西、福建和台湾等沿海地区<sup>[1]</sup>。关于苦槛蓝的化学成分, 已报道有萜类、黄酮、甾醇和糖苷类等多种化学成分<sup>[2-3]</sup>。本实验室前期从苦槛蓝叶

中分离得到了多个单体化合物<sup>[4-6]</sup>, 化合物的结构类型多样, 其中黄酮类化合物 19 个, 主要是黄酮类、二氢黄酮类化合物。前期的研究表明, 苦槛蓝叶粗提物不仅对小菜蛾(*Plutella xylostella*)、菜粉蝶(*Pieris rapae*)、斜纹叶蛾(*Lepidoptera noctuidae*)、亚洲玉米螟(*Ostrinia furnacalis*)和蚜虫(*Hemiptera aphidoidea*)等多种害虫具有强烈的产卵驱避、拒食、

收稿日期: 2021-06-29

接受日期: 2021-09-27

作者简介: 叶慧娟(1987~), 女, 工程师, 硕士, 主要研究方向为食品质量和天然产物化学。E-mail: yhj87@163.com

生长发育抑制作用,而且还表现出较强的抗菌和影响某些植物生长的作用<sup>[6-8]</sup>。苦槛蓝叶挥发油对小菜蛾成虫具有强烈的趋避作用<sup>[9-10]</sup>,其中的苦槛蓝酮对小菜蛾也有产卵忌避作用<sup>[11]</sup>。苦槛蓝叶乙醇提取物石油醚萃取部分对稻瘟菌(*Pyricularia* sp.)和香蕉炭疽菌(*Colletotrichum musae*)有很强的抑制活性<sup>[12-13]</sup>,分离得到的(2*R*,3*R*)-3,5,7-三羟基-黄酮-3-acetate对稻瘟菌有强抑制活性<sup>[4]</sup>;5,7-二羟基二氢黄酮、5,7-二羟基黄酮醇、3,4'-二甲氧基-5,7-二羟基黄酮醇对小菜蛾具有产卵忌避、拒食作用<sup>[8]</sup>;桔皮素、甜橙素、二氢山奈酚和木犀草素对香蕉炭疽菌具有较好的抑菌活性<sup>[5]</sup>;5,7-二羟基二氢黄酮、7-甲氧基香橙素、去甲基川陈皮素对大肠杆菌(*Escherichia coli*)与金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)均有明显的抑制作用<sup>[6]</sup>。在前期研究的基础上,本文对苦槛蓝叶乙醇浸提乙酸乙酯萃取部分的化学成分进行了分离鉴定,并测定了部分化合物对荔枝霜疫霉菌的抑菌活性,为促进苦槛蓝植物资源更有效的开发利用提供理论依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料和仪器

试验材料采自广东雷州半岛,经华南农业大学林学院李秉滔教授鉴定为苦槛蓝(*Myoporum bonitioides*)。叶片晒干粉碎,过60目筛,密封保存备用。荔枝霜疫霉菌(*Peronophythora litchi*)由华南农业大学资环学院姜子德教授提供。

5L-SFE超临界CO<sub>2</sub>萃取仪(广州美晨高新分离技术有限公司);LC-6AD型高效液相色谱仪(日本岛津公司);中压半制备(上海利穗科技有限公司);Bruker AVANCE 600型核磁共振仪(瑞士Brucker公司);电喷雾质谱(ESI-MS)MDS SCIEX API 2000 LC/MS/MS仪;BSA224S赛多利斯电子分析天平(德国);V-850旋转蒸发仪(瑞士布琦公司);柱层析正相硅胶(青岛谱科分离材料有限公司);凝胶Sephadex LH-20(瑞典Amersham Biosciences公司);薄层层析硅胶板GF<sub>254</sub>(青岛海洋化工分厂)。

### 1.2 提取和分离

取苦槛蓝叶粉末32.50 kg,先用超临界二氧化碳在压力15 MPa,在30℃下提取15 min,然后在室温下用95%乙醇(3 BV)浸提3次,每次浸

泡7 d,过滤,合并滤液,减压蒸馏除去乙醇至无醇味。浓缩后的乙醇提取液用乙酸乙酯溶剂萃取3次,合并萃取溶液,得到700 g乙酸乙酯萃取物。

将乙酸乙酯萃取部分经正相硅胶柱色谱(200~300目),以氯仿-甲醇[100:1、50:1、25:1、10:1、5:1、2:1和0:100, V/V(下同)]进行梯度洗脱,经TLC薄层色谱检测合并主点相同的流分,得到16个组分(E1~E16)。E10(23.0 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(10:100~100:0)梯度洗脱,利用TLC检测合并主点相同的流分,得到E10-1~E10-8共8个亚组分。E10-3(1.2 g)经Sephadex LH-20柱层析(流动相:甲醇),再经正相硅胶柱层析,以甲醇-氯仿(4:96)洗脱,得到化合物9(26.0 mg);E10-6组分(2.6 g)经Sephadex LH-20柱层析(流动相:甲醇),再经正相硅胶柱层析,以甲醇-氯仿(8:92)洗脱,得到化合物7(23.8 mg);E10-8组分(1.8 g)经正相硅胶柱层析,用氯仿-甲醇(25:1~1:1)进行梯度洗脱,再经Sephadex LH-20柱层析(流动相:甲醇)得到化合物2(17.0 mg)。E12组分(80.0 g)经正相硅胶柱层析,用氯仿-甲醇(50:1~0:100)进行梯度洗脱,利用TLC检测合并主点相同的流分,得到E12-1~E12-10共10个亚组分。E12-3组分(32.4 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(20:100~100:0)梯度洗脱,再经Sephadex LH-20柱层析(流动相:甲醇),得到化合物1(15.0 mg)和10(12.0 mg)。E12-4组分(26.0 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(40:100~100:0)梯度洗脱,利用TLC检测合并主点相同的流分,得到E12-4-1~E12-4-11共11个亚组分。E12-4-4组分(3.5 g)经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇-氯仿(4:1)洗脱,得到化合物8(24.5 mg);E12-4-5组分(4.5 g)经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇-氯仿(4:1)洗脱,得到化合物11(24.0 mg);E12-4-8(3.8 g)经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇-氯仿(4:1)洗脱,得到化合物4(38.0 mg);E12-4-11组分(4.2 g)经Sephadex LH-20柱层析[流动相:甲醇;甲醇-氯仿(4:1)],得到化合物3(38.0 mg)和5(23.3 mg)。E14组分(10.0 g)经中压液相色谱分离,以甲醇-水(20:100~100:0)梯度洗脱,利用TLC检测合并主点相同的流分,得到E14-1~E14-4共4个亚组分。E14-1组分(1.8 g)经Sephadex LH-20柱层析,以甲醇-氯仿(4:1)洗脱,再经正相硅胶柱层析,以甲醇-氯仿(4:96)洗脱,得到化合物6(9.0 mg)。

### 1.3 结构鉴定

**5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮 (1)** 黄色针状结晶, 易溶于丙酮。分子式  $C_{16}H_{12}O_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 301  $[M + H]^+$ , 299  $[M - H]^-$ 。 $^1H$  NMR ( $CD_3COCD_3$ , 600 MHz):  $\delta$  6.55 (1H, s, H-3), 6.22 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 6.46 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 7.42 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-2'), 7.10 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 7.55 (1H, dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, H-6'), 3.97 (3H, s,  $OCH_3$ );  $^{13}C$  NMR ( $CD_3COCD_3$ , 150 MHz):  $\delta$  163.6 (C-2), 103.9 (C-3), 182.3 (C-4), 157.5 (C-5), 91.5 (C-6, C-8), 164.2 (C-7), 161.7 (C-9), 99.6 (C-10), 119.6 (C-1'), 112.9 (C-2'), 146.9 (C-3'), 151.2 (C-4'), 124.0 (C-6'), 55.7 (4'- $OCH_3$ )。核磁数据与文献[14]数据基本一致, 故鉴定为 5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮。

**3,5,7,4'-四羟基-3'-甲氧基黄酮 (2)** 淡黄色固体, 溶于甲醇。分子式为  $C_{16}H_{12}O_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 317  $[M + H]^+$ , 315  $[M - H]^-$ 。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  3.90 (3H, s,  $-OCH_3$ ), 6.42 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 6.17 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 7.01 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.91 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.91 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-6'), 12.47 (1H, s, OH);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz):  $\delta$  146.1 (C-2), 135.5 (C-3), 175.8 (C-4), 160.6 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.3 (C-8), 156.1 (C-9), 102.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 110.3 (C-2'), 150.8 (C-3'), 148.0 (C-4'), 115.8 (C-5'), 120.3 (C-6'), 55.4 (3'- $OCH_3$ )。核磁数据与文献[15]数据基本一致, 故鉴定为 3,5,7,4'-四羟基-3'-甲氧基黄酮。

**5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮 (3)** 黄色针状固体, 易溶于丙酮。分子式  $C_{17}H_{14}O_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 330.9  $[M + H]^+$ , 353.1  $[M + Na]^+$ , 329.2  $[M - H]^-$ , 365.5  $[M + Cl]^-$ 。 $^1H$  NMR ( $CD_3COCD_3$ , 600 MHz):  $\delta$  13.01 (1H, s, 5-OH), 9.67 (1H, s, 7-OH), 8.18 (1H, s, 4'-OH), 6.73 (1H, s, H-3), 6.25 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.55 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.38 (2H, s, H-2', 6'), 3.96 (6H, s,  $2 \times OCH_3$ );  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 150 MHz):  $\delta$  165.4 (C-2), 105.1 (C-3), 183.6 (C-4), 159.2 (C-5), 100.2 (C-6), 165.5 (C-7), 95.3 (C-8), 163.8 (C-9), 105.7 (C-10), 122.8 (C-1'), 105.8 (C-2', 6'), 149.6 (C-3', 5'), 141.4 (C-4'), 57.4 ( $OCH_3$ )。核磁数据与文献[16]数据基本一致, 故鉴定为 5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮。

**木犀草素 (4)** 黄色针状结晶, 溶于甲醇。分

子式  $C_{15}H_{10}O_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 287  $[M + H]^+$ , 285  $[M - H]^-$ 。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  12.99 (1H, s, 5-OH), 10.05 (1H, br s, 7-OH), 9.50 (2H, br s, 3',4'-OH), 6.68 (1H, s, H-3), 6.19 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.44 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.40 (1H, br s, H-2'), 6.90 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-5'), 7.43 (1H, d,  $J = 8.2$  Hz, H-6');  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  162.4 (C-2), 103.2 (C-3), 180.1 (C-4), 158.2 (C-5), 98.6 (C-6), 165.6 (C-7), 94.1 (C-8), 161.4 (C-9), 101.4 (C-10), 120.2 (C-1'), 113.2 (C-2'), 143.8 (C-3'), 149.4 (C-4'), 115.2 (C-5'), 120.1 (C-6')。核磁数据与文献[17]数据基本一致, 故鉴定为 5,7,3',4'-四羟基黄酮, 即木犀草素。

**山奈酚 (5)** 黄色针晶, 溶于甲醇。分子式为  $C_{15}H_{10}O_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 287  $[M + H]^+$ , 285  $[M - H]^-$ 。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  12.47 (1H, s, OH), 6.17 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-6), 6.42 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-8), 8.02 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d,  $J = 8.3$  Hz, H-3', 5');  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz):  $\delta$  159.1 (C-2), 135.5 (C-3), 175.8 (C-4), 160.6 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.3 (C-8), 156.1 (C-9), 102.9 (C-10), 121.6 (C-1'), 115.3 (C-2'), 129.3 (C-3'), 146.8 (C-4'), 129.4 (C-5'), 115.3 (C-6')。核磁数据与文献[18]数据基本一致, 故鉴定为山奈酚。

**鼠李黄素 (6)** 淡黄色固体, 溶于甲醇。分子式为  $C_{16}H_{12}O_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 317  $[M + H]^+$ , 315  $[M - H]^-$ 。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  3.90 (3H, s,  $-OCH_3$ ), 6.42 (1H, d,  $J = 2.1$  Hz, H-6), 6.17 (1H, d,  $J = 1.8$  Hz, H-8), 7.50 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.91 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 7.54 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-6'), 12.47 (1H, s, OH);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz):  $\delta$  146.1 (C-2), 135.5 (C-3), 175.8 (C-4), 160.6 (C-5), 98.1 (C-6), 163.8 (C-7), 93.3 (C-8), 156.1 (C-9), 102.9 (C-10), 122.1 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.0 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.3 (C-6'), 55.4 ( $-OCH_3$ )。核磁数据与文献[15]数据基本一致, 确定为鼠李黄素。

**5,7-二羟基二氢黄酮 (7)** 淡黄色针状晶体, 溶于丙酮。分子式为  $C_{15}H_{10}O_4$ , ESI-MS  $m/z$ : 257  $[M + H]^+$ , 255  $[M - H]^-$ 。 $^1H$  NMR (DMSO, 600 MHz):  $\delta$  5.43 (1H, dd,  $J = 3.2, 12.7$  Hz, H-2), 2.84 (1H, dd,  $J = 3.2, 17.3$  Hz, H-3), 3.11 (1H, dd,  $J = 12.7, 17.2$  Hz, H-3), 6.00 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.03 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.45 (2H, t,  $J = 3.2, 8.8$  Hz, H-2', 6'),

7.44 (3H, dd,  $J = 3.2, 8.8$  Hz, H-3', 4', 5'), 12.04 (1H, s, 5-OH);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO, 150 MHz):  $\delta$  79.2 (C-2), 43.3 (C-3), 195.8 (C-4), 164.4 (C-5), 96.8 (C-6), 164.6 (C-7), 95.5 (C-8), 163.2 (C-9), 103.2 (C-10), 138.3 (C-1'), 126.2 (C-2',6'), 128.9 (C-3', 4', 5')。核磁数据与文献[8]数据基本一致, 确定为 5,7-二羟基二氢黄酮。

**7,4'-二羟基二氢黄酮 (8)** 黄色油状物, 溶于甲醇。分子式  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , ESI-MS  $m/z$ : 271  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 269  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 600 MHz):  $\delta$  5.38 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz, H-2), 3.05 (1H, dd,  $J = 16.8, 13.2$  Hz, H<sub>a</sub>-3), 2.70 (1H, dd,  $J = 16.8, 2.4$  Hz, H<sub>b</sub>-3), 7.73 (1H, d,  $J = 8.8$  Hz, H-5), 6.50 (1H, dd,  $J = 8.8, 2.3$  Hz, H-6), 6.36 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-8), 7.32 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3', 5');  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 150 MHz):  $\delta$  81.1 (C-2), 45.0 (C-3), 115.0 (C-4a), 129.9 (C-5), 111.8 (C-6), 166.8 (C-7), 103.9 (C-8), 165.6 (C-8a), 131.4 (C-1'), 129.0 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5'), 160.0 (C-4'), 193.6 (C=O)。核磁数据与文献[19]数据基本一致, 故鉴定为 7,4'-二羟基二氢黄酮。

**5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (9)** 淡黄色针状晶体, 溶于丙酮。分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 289  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 287  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  5.43 (1H, dd,  $J = 3.2, 12.7$  Hz, H-2), 2.84 (1H, dd,  $J = 3.2, 17.3$  Hz, H-3), 3.11 (1H, dd,  $J = 12.7, 17.2$  Hz, H-3), 6.00 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-6), 6.03 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-8), 7.01 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.91 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.91 (1H, dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, H-6'), 12.04 (1H, s, 5-OH);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz):  $\delta$  79.2 (C-2), 43.3 (C-3), 195.8 (C-4), 164.4 (C-5), 96.8 (C-6), 164.6 (C-7), 95.5 (C-8), 163.2 (C-9), 103.2 (C-10), 122.1 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.0 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.4 (C-6')。核磁数据与文献[20]数据基本一致, 故鉴定为 5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮。

**5-O-乙酰基-3,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (10)** 黄色针状晶体, 溶于甲醇。分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_8$ , ESI-MS  $m/z$ : 347  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 345  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  4.70 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-2), 5.12 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-3), 6.05 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.09 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 7.01 (1H, d,  $J = 2.0$  Hz, H-2'), 6.91 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-5'), 6.91 (1H, dd,  $J =$

8.5, 2.0 Hz, H-6'), 2.45 (3H, 5-O-COCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 150 MHz):  $\delta$  83.6 (C-2), 76.3 (C-3), 189.8 (C-4), 163.8 (C-5), 94.8 (C-6), 168.4 (C-7), 93.8 (C-8), 163.1 (C-9), 101.2 (C-10), 122.1 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.0 (C-4'), 116.4 (C-5'), 119.4 (C-6'), 21.2 (-OCOCH<sub>3</sub>), 169.4 (-OCO)。核磁数据与文献[15]基本一致, 故鉴定为 5-O-乙酰基-3,7,3',4'-四羟基二氢黄酮。

**7-甲氧基香橙素 (11)** 白色针状晶体, 溶于甲醇。分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , ESI-MS  $m/z$ : 303  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 301  $[\text{M} - \text{H}]^-$ 。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  4.70 (1H, d,  $J = 11.4$  Hz, H-2), 5.12 (1H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-3), 6.05 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-6), 6.09 (1H, d,  $J = 2.4$  Hz, H-8), 7.44 (2H, dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, dd,  $J = 8.4, 2.4$  Hz, H-3',5'), 3.86 (3H, s, 7-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  83.6 (C-2), 72.3 (C-3), 197.8 (C-4), 163.8 (C-5), 94.8 (C-6), 168.4 (C-7), 93.8 (C-8), 163.1 (C-9), 101.2 (C-10), 128.1 (C-1'), 129.4 (C-2', 6'), 115 (C-3', 5'), 158.0 (C-4'), 55.4 (7-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献[21]一致, 确定为 7-甲氧基香橙素。

## 1.4 抗菌活性测试

采用菌丝生长速率法<sup>[22]</sup>测定化合物对荔枝霜疫霉菌的生长影响。分别取化合物 0.25、0.5、1.0、2.0 和 4.0 mg, 用 40  $\mu\text{L}$  DMSO 溶解, 加入到 10 mL 灭菌后的 PDA 培养基中, 使化合物在培养基中的质量浓度分别为 25、50、100、200 和 400  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。在含萃取物的 PDA 平板中接入菌碟, 28  $^\circ\text{C}$  培养 7 d 后测量菌落直径, 每处理 3 个重复, 以不加萃取物为对照, 计算菌丝生长抑制率, 利用 SPSS 软件计算毒力回归方程和半抑制浓度 ( $\text{IC}_{50}$ )。结果表明 (表 1), 木犀草素 (4)、5,7-二羟基二氢黄酮 (7)、4',7-二羟基二氢黄酮 (8)、3',4',5,7-四羟基二氢黄酮 (9)、7-甲氧基香橙素 (11) 均对荔枝霜疫霉菌有明显的抑制作用; 山奈酚 (5) 的  $\text{IC}_{50}$  为 192.71  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 具有中等抑制活性。

## 2 结果和讨论

通过硅胶柱层析、葡聚糖凝胶柱层析和 HPLC 等色谱分离手段, 从苦槛蓝叶的乙酸乙酯萃取部分分离得到 11 个化合物。通过波谱分析及与文献数

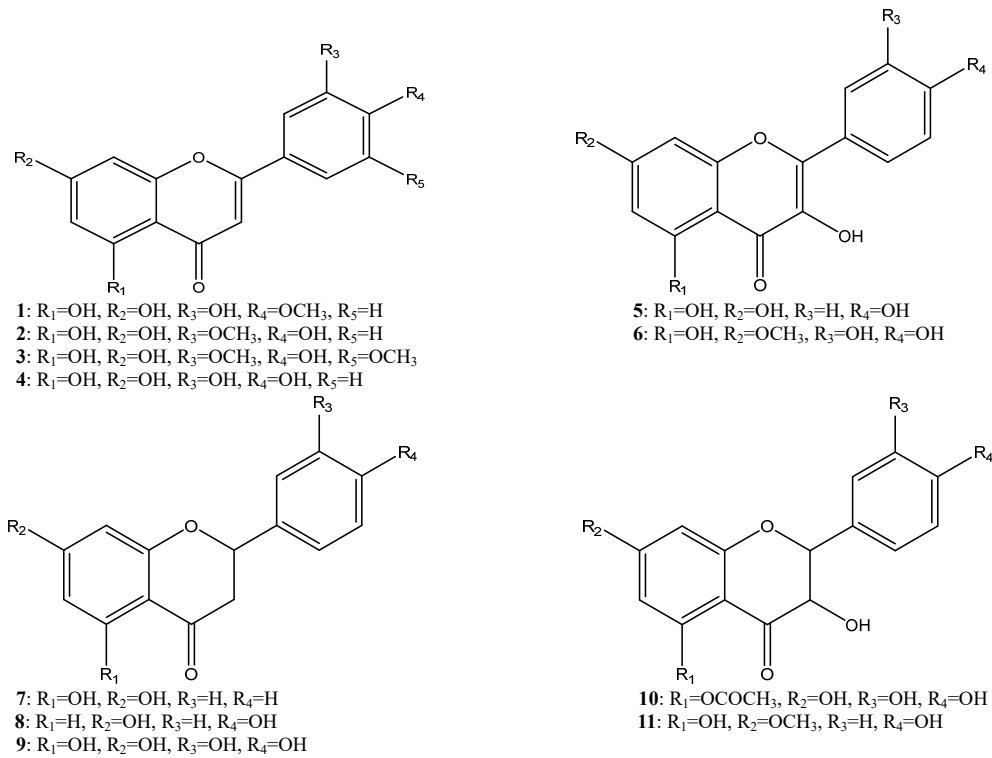


图1 化合物1~11的结构

Fig. 1 Structures of compounds 1-11

表1 部分化合物对荔枝霜疫霉菌的IC<sub>50</sub>值Table 1 Antifungal activities (IC<sub>50</sub>) of compounds against *Peronophythora litchi*

化合物 Compound	毒力回归方程 Toxicity regression equation	IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{g/mL}$ )
7-甲氧基香橙素 7-Methoxyaromadrenin (11)	$Y = -5.10 + 2.07X$	65.02
7,4'-二羟基二氢黄酮 7,4'-Dihydroxyflavanone (8)	$Y = -5.22 + 2.31X$	80.22
5,7-二羟基二氢黄酮 5,7-Dihydroxyflavanone (7)	$Y = -5.03 + 2.05X$	25.13
山奈酚 Kaempferol (5)	$Y = -5.30 + 2.32X$	192.71
5,7,3',4',-四羟基二氢黄酮 5,7,3',4'-Trihydroxyflavanone (9)	$Y = -5.09 + 2.32X$	62.67
5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮 5,7,4'-Trihydroxy-3',5'-dimethoxyflavone (3)	$Y = -6.14 + 2.29X$	361.10
木犀草素 3',4',5,7-Tetrahydroxyflavanone (4)	$Y = -5.17 + 2.65X$	81.31

据对比, 鉴定这些化合物结构分别为5,7,3'-三羟基-4'-甲氧基黄酮 (1)、3,5,7,4'-四羟基-3'-甲氧基黄酮 (2)、5,7,4'-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮 (3)、木犀草素 (4)、山奈酚 (5)、鼠李黄素 (6)、5,7-二羟基二氢黄酮 (7)、7,4'-二羟基二氢黄酮 (8)、5,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (9)、5-O-乙酰基-3,7,3',4'-四羟基二氢黄酮 (10)和7-甲氧基香橙素 (11), 其中化合物1~3、5~6、8~10为首次从苦槛蓝植物中分离得到。部分化合物的体外抗菌活性实验结果表明, 5,7-二羟基二氢黄酮 (7)对荔枝霜疫霉菌有很好的抑制作用, IC<sub>50</sub>为25.13  $\mu\text{g/mL}$ 。据报道, 5,7-二羟基二氢黄酮 (7)对小菜蛾具有一定的产卵忌避、拒食作用<sup>[8]</sup>; 5,7-

二羟基二氢黄酮 (7)、7-甲氧基香橙素 (11)对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌均有明显的抑制作用<sup>[6]</sup>; 山奈酚 (5)具有良好的抗氧化活性和降血糖等作用<sup>[23-24]</sup>; 木犀草素 (4)具有抗肿瘤、抗氧化抗炎等作用<sup>[25]</sup>, 对香蕉炭疽菌具有明显的抑菌活性<sup>[5]</sup>。本研究结果进一步丰富了苦槛蓝叶中的化学成分数据库, 对于推进苦槛蓝植物更有效的开发利用具有重要的意义。

## 参考文献

- [1] WANG K Z. The development and utilization of *Myoporium bontioides* [J]. *Plants*, 1996(5): 13.

- 汪开治. 苦槛蓝的开发利用 [J]. 植物杂志, 1996(5): 13.
- [2] GHISALBERTI E L. The ethnopharmacology and phytochemistry of *Eremophila* species (Myoporaceae) [J]. *J Ethnopharmacol*, 1994, 44(1): 1–9. doi: 10.1016/0378-8741(94)90092-2.
- [3] GHISALBERTI E L. The phytochemistry of the Myoporaceae [J]. *Phytochemistry*, 1993, 35(1): 7–33. doi: 10.1016/S0031-9422(00)90503-X.
- [4] LI X Z, LI C Y, WU L X, et al. Chemical constituents from leaves of *Myoporum bontiodes* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 2011, 42(11): 2204–2207.
- 李显珍, 李春远, 吴伦秀, 等. 苦槛蓝叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(11): 2204–2207.
- [5] DAI H, HUANG L L, GUO Y H, et al. Flavonoids from the leaves of *Myoporum bontiodes* [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2013, 21(3): 266–272. doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2013.03.013.
- 戴航, 黄立兰, 郭育晖, 等. 苦槛蓝叶中的黄酮类化合物 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2013, 21(3): 266–272. doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2013.03.013.
- [6] YE H J, DAI H, WU L X, et al. Chemical constituents from leaves of *Myoporum bontiodes* and their bacteriostatic activities [J]. *J Trop Subtrop Bot*, 2014, 22(3): 307–313. doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.03.013.
- 叶慧娟, 戴航, 吴伦秀, 等. 苦槛蓝叶的化学成分及其抑菌活性研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2014, 22(3): 307–313. doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.03.013.
- [7] GU W X, HE Y B, HE T Y, et al. Bioactivity of *Myoporum bontiodes* extracts to *Plutella xylostella* [J]. *Chin J Appl Ecol*, 2004, 15(7): 1171–1173.
- 谷文祥, 何衍彪, 何庭玉, 等. 苦槛蓝提取物对小菜蛾的生物活性 [J]. *应用生态学报*, 2004, 15(7): 1171–1173.
- [8] HE Y B, GU W X, PANG X F. Bioactivity of several flavonoids against *Plutella xylostella* (L.) [J]. *Chin J Trop Agric*, 2003, 23(6): 19–25. doi: 10.3969/j.issn.1009-2196.2003.06.005.
- 何衍彪, 谷文祥, 庞雄飞. 飞机草和苦槛蓝中的黄酮类提取物对小菜蛾的生物活性 [J]. *热带农业科学*, 2003, 23(6): 19–25. doi: 10.3969/j.issn.1009-2196.2003.06.005.
- [9] HE T Y, GU W X, MO L P, et al. Studies on the chemical constituents of volatile oil from *Myoporum bontiodes* [J]. *J S China Agric Univ*, 2005, 26(3): 114–116. doi: 10.3969/j.issn.1001-411X.2005.03.030.
- 何庭玉, 谷文祥, 莫莉萍, 等. 苦槛蓝挥发油化学成分的研究 [J]. *华南农业大学学报*, 2005, 26(3): 114–116. doi: 10.3969/j.issn.1001-411X.2005.03.030.
- [10] HE Y B, HE T Y, GU W X, et al. Bioactivity of volatile oils from *Myoporum bontiodes* on *Plutella xylostella* [J]. *Chin J Appl Ecol*, 2004, 15(1): 149–152.
- 何衍彪, 何庭玉, 谷文祥, 等. 苦槛蓝挥发油对小菜蛾的生物活性 [J]. *应用生态学报*, 2004, 15(1): 149–152.
- [11] LI X Z, LI C Y, GU W X, et al. Isolation, identification and bioassay of myoporone from the volatile oil of *Myoporum bontiodes* [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2010, 37(9): 9–10. doi: 10.3969/j.issn.1007-1865.2010.09.005.
- 李显珍, 李春远, 谷文祥, 等. 苦槛蓝挥发油中苦槛兰酮的分离、鉴定与生物活性 [J]. *广东化工*, 2010, 37(9): 9–10. doi: 10.3969/j.issn.1007-1865.2010.09.005.
- [12] LI X Z, LI C Y, WU L X, et al. Chemical constituents from leaves of *Myoporum bontiodes* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 2011, 42(11): 2204–2207.
- 李显珍, 李春远, 吴伦秀, 等. 苦槛蓝叶化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(11): 2204–2207.
- [13] LI X Z. Isolation, identification of antimicrobial active substances from *Myoporum bontiodes* [D]. *Guangzhou: South China Agricultural University*, 2010: 1–38. doi: 10.7666/d.Y1765094.
- 李显珍. 苦槛蓝中抑菌活性物质的分离与鉴定 [D]. *广州: 华南农业大学*, 2010: 1–38. doi: 10.7666/d.Y1765094.
- [14] WANG X K, LI J S, WEI L X. Studies on the flavone constituents in the seeds of *Sophora viciifolia* Hance [J]. *Chin J Chin Mat Med*, 1996, 21(3): 165–166.
- 王秀坤, 李家实, 魏璐雪. 白刺花种子黄酮成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 1996, 21(3): 165–166.
- [15] HIROYUKI N, NAOKI O, AKIKO O, et al. Nobiletin and its related flavonoids with CRE-dependent transcription-stimulating and neuritegenic activities [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2005, 337(4): 1330–1336.
- [16] LING B, DONG H X, ZHANG M X, et al. Potential resistance of tricin in rice against brown planthopper *Nilaparvata lugens* (Stål) [J]. *Acta Ecol Sin*, 2007, 27(4): 1300–1307. doi: 10.3321/j.issn:1000-0933.2007.04.006.
- 凌冰, 董红霞, 张茂新, 等. 水稻麦黄酮对褐飞虱的抗性潜力 [J]. *生态学报*, 2007, 27(4): 1300–1307. doi: 10.3321/j.issn:1000-0933.2007.04.006.
- [17] YANG Y, WANG Y F, ZHAO L, et al. Chemical constituents of *Inula cappa* flowers [J]. *Chin Trad Herb Drug*, 2011, 42(6): 1083–1086.
- 杨雁, 王于方, 赵雷, 等. 羊耳菊花的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(6): 1083–1086.
- [18] LI S H, XIANG Q L. Studies on chemical constituents in *Lysimachia paridiformis* var. *stenophylla* [J]. *Chin Trad Herb Drugs*, 2010, 41(6):

- 881–883.
- 李胜华, 向秋玲. 狭叶落地梅的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 881–883.
- [19] ZHOU Z H, WANG J L, YANG C R. Chemical constituents of *Sanguis draxonis* made in China [J]. Chin Trad Herb Drugs, 2001, 32(6): 484–486. doi: 10.3321/j.issn:0253-2670.2001.06.002.
- 周志宏, 王锦亮, 杨崇仁. 国产血竭的化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(6): 484–486. doi: 10.3321/j.issn:0253-2670.2001.06.002.
- [20] WADA H. Marked inhibition of histamine formation in transplantable histamine-producing gastric carcinoid of *Mastomys natalensis* by (S)-alpha-fluoromethylhistidine and its potent antiulcer effect on tumor-bearing hosts [J]. Biochem Pharm, 1985, 34(24): 4327–4329.
- [21] ZHANG X F, HUNG T M, PHUONG T P, et al. Anti-inflammatory activity of flavonoids from *Populus davidiana* [J]. Arch Pharm Res, 2006, 29(16): 1102–1108. doi: 10.1007/BF02969299.
- [22] DENG Y C, YU Y Z, BI X L. Acaricidal activity of extracts from mangrove plants [J]. Agrochemicals, 2007, 46(8): 568–570. doi: 10.3969/j.issn.1006-0413.2007.08.023.
- 邓业成, 玉艳珍, 毕秀莲. 红树植物提取物的杀螨活性试验 [J]. 农药, 2007, 46(8): 568–570. doi: 10.3969/j.issn.1006-0413.2007.08.023.
- [23] TANG X L, LIU J X, LI P, et al. Protective effects of kaempferol and quercetin on hypoxia/reoxygenation and peroxidation injury in neonatal cardiomyocytes [J]. Pharmacol Clin Chin Mat Med, 2012, 28(1): 56–59. doi: 10.13412/j.cnki.zyyl.2012.01.022.
- 汤喜兰, 刘建勋, 李澎, 等. 山柰酚和槲皮素对乳鼠心肌缺氧复氧及过氧化损伤的保护作用 [J]. 中药药理与临床, 2012, 28(1): 56–59. doi: 10.13412/j.cnki.zyyl.2012.01.022.
- [24] WU Q M, JIN Y M, NI H X. Effect of kaempferol on correlation factors of chronic complications of type 2 diabetic rats [J]. Chin Trad Herb Drug, 2015, 46(12): 1806–1809. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.12.018.
- 吴巧敏, 金雅美, 倪海祥. 山柰酚对 2 型糖尿病大鼠慢性并发症相关因子的影响 [J]. 中草药, 2015, 46(12): 1806–1809. doi: 10.7501/j.issn.0253-2670.2015.12.018.
- [25] WANG J S, HE Y, ZHANG W J, et al. Advances in studies on pharmacological effects of luteolin [J]. Chin Bull Life Sci, 2013, 25(6): 560–565. doi: 10.13376/j.cbcls/2013.06.004.
- 王继双, 何焱, 张文静, 等. 木犀草素的药理作用研究进展 [J]. 生命科学, 2013, 25(6): 560–565. doi: 10.13376/j.cbcls/2013.06.004.