

白毛乌莓化学成分及抗类风湿性关节炎活性研究

彭伊玲^{1†}, 张在其^{2†}, 李明姣¹,
余黄合¹, 姚旺¹, 易刚强¹, 李斌^{1*}, 王炜¹

¹湖南中医药大学药学院 中医药民族医药国际联合实验室, 长沙 410208;

²湖南医药学院侗药湖南省重点实验室, 怀化 418000

摘要: 本文研究了白毛乌莓 (*Cayratia albifolia* C. L. Li) 地上部分的化学成分及其体外抗类风湿性关节炎活性。采用多种色谱分离技术和波谱技术, 从白毛乌莓的乙醇提取物中分离得到了 20 个化合物, 分别鉴定为豆甾-3,6-二酮(1)、豆甾-4-烯-3-酮(2)、 β -谷甾醇(3)、 β -D-胡萝卜苷(4)、白桦脂酸(5)、白藜芦醇(6)、反式白藜芦醇苷(7)、顺式白藜芦醇苷(8)、1*H*-吡啶-3-羧酸(9)、(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-megastigma-7-ene-3,5,6,9-tetrol(10)、乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷(11)、6,7-二羟基-3,7-二甲基-2-辛烯酸(12)、*D*-(+)-核糖酸- γ -内酯(13)、3,4-二羟基苯甲酸(14)、邻苯二酚(15)、己二烯二酸(16)、9,12-亚油酸-2',3'-二羟基丙酯(17)、正十九烷酸(18)、正十六烷酸(19)、*rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo[3,2,1]oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid(20)。化合物 1~20 均为首次在该植物中分离得到, 除化合物 3 和 4 外, 其他化合物均为首次从该属植物中分离得到。运用 MTT 法研究所分离化合物的体外抗 RA-FLS 细胞增殖活性, 并用 ELISA 法测定各化合物对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞炎症因子 TNF- α 、IL-1 β 及 IL-6 生成的影响。结果表明化合物 1、15、19 和 20 对 RA-FLS 的 IC₅₀ 值分别为 23.07、26.92、23.59 及 19.22 μ mol/L, 且能抑制 TNF- α 生成, IC₅₀ 值分别为 13.58、18.51、13.45 及 9.58 μ mol/L。化合物 15 和 20 能抑制 IL-1 β 、IL-6 的生成, 其 IC₅₀ 值分别为 13.56、17.30 和 14.42、8.71 μ mol/L。

关键词: 乌莓属; 白毛乌莓; 化学成分; 类风湿性关节炎; 炎症因子

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2022)7-1156-08

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2022.7.008

Study on chemical constituents and anti-rheumatoid arthritis activity of *Cayratia albifolia*

PENG Yi-ling^{1†}, ZHANG Zai-qi^{2†}, LI Ming-jiao¹,
YU Huang-he¹, YAO Wang¹, YI Gang-qiang¹, LI Bin^{1*}, WANG Wei¹

¹TCM and Ethnomedicine Innovation & Development International Laboratory

School of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China;

²Hunan Provincial Key Laboratory of Dong Medicine, Hunan University of Medicine, Huaihua 418000, China

Abstract: The constituents from aerial part of *Cayratia albifolia* and its anti-RA activities *in vitro* were studied. The ethanol extract of *C. albifolia* was isolated and identified by various chromatographic techniques and spectroscopy methods. Twenty compounds were isolated and elucidated as stigmastane-3,6-dione (1), sitostenone (2), β -sitosterol (3), daucosterol (4), betulinic acid (5), resveratrol (6), (*E*)-resveratrol 3-*O*- β -glucoside (7) and (*Z*)-resveratrol 3-*O*- β -glucoside (8), 1*H*-indole-3-carboxylic acid (9), (3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-megastigma-7-ene-3,5,6,9-tetrol (10), ethyl β -D-glucopyranoside (11), 6,7-dihydroxy-3,7-dimethyl-2-octenoic acid (12), 2-deoxy-*D*-ribose-1,4-lactone (13), 3,4-dihydroxybenzoic acid (14), pyrocatechol (15), adiadenedioic acid (16), 9,12-linoleic acid-2',3'-dihydroxy propyl ester (17), nonadecanoic acid (18), n-

收稿日期: 2022-01-17 接受日期: 2022-04-29

基金项目: 侗医药研究湖南省重点实验室平台建设(2017CT5025); 湖南省药学一流学科开放基金(2020YX04); 湖南省药学一流学科研究生创新项目(2021YX09); 湖南省大学生创新训练项目(S202010541039)

† 共同第一作者

* 通信作者 E-mail: libin@hnu.cm.edu.cn

hexadecanoic acid (19), and *rel*-5-(3*S*,8*S*-dihydroxy-1*R*,5*S*-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo[3,2,1]oct-8-yl)-3-methyl-2*Z*,4*E*-pentadienoic acid (20). Compounds 1-20 were isolated from the plant for the first time, all compounds except 3 and 4 were isolated from this genus for the first time. MTT assay was used to study the anti-proliferation activity of the isolates against RA-FLS cells *in vitro*, and ELISA assay was used to determine the effects of the isolates on LPS induced production of TNF- α , IL-1 β and IL-6 in RAW 264.7 cells. Compounds 1, 15, 19 and 20 showed anti RA-FLS activities with the IC₅₀ values of 23.07, 26.92, 23.59 and 19.22 $\mu\text{mol/L}$, respectively. Compounds 1, 15, 19 and 20 suppressed the production of TNF- α with IC₅₀ values of 13.58, 18.51, 13.45 and 9.58 $\mu\text{mol/L}$, respectively, and compounds 15 and 20 inhibited the production of IL-1 β and IL-6 with IC₅₀ values of 13.56, 17.30 and 14.42, 8.71 $\mu\text{mol/L}$, respectively.

Key words: *Cayratia* Juss; *Cayratia albifolia*; chemical constituents; rheumatoid arthritis; inflammatory cytokines

白毛乌莓隶属于葡萄科 (Vitaceae) 乌莓属 (*Cayratia* Juss), 该属约 45 种, 广泛分布于亚洲, 非洲及大洋洲等世界各地, 中国约有 16 种, 主要分布在我国江西、浙江、福建、湖北、湖南、广东、广西、四川、贵州、云南等地区, 生于海拔 300 ~ 2 000 m 的山谷林中或山坡岩石上^[1]。乌莓属植物通常具有清热解毒, 活血散瘀, 利尿的功效, 在民间多被用于咽喉肿痛、痢疾、痈肿、跌打肿痛、毒蛇咬伤等证的治疗, 也常被用于治疗风湿性疾病、泌尿系统感染、口腔疱疹等疾病^[2]。现代药理研究显示乌莓属植物具有抗菌、抗炎、抗病毒和抗肿瘤活性, 本属植物主要含有黄酮类、甾体、脂类、萜类、挥发油等化学成分^[3,4]。在湖南湘西北侗族聚居区, 由于复杂的地势环境和独特的气候环境, 使得侗族人民在与自然环境和疾病的斗争中积累了丰富的用药经验, 并形成了独特的侗医药体系。白毛乌莓作为常用侗药, 被称为“教美姑”或“教眉库”, 其干燥地上部分被长期用于治疗类风湿性关节炎, 疗效确切, 具有很大的开发前景, 但目前尚未查到白毛乌莓化学成分与现代药理活性研究的相关报道。为了更合理地开发利用该植物资源, 充分发挥其药用价值, 本实验对其化学成分及体外抗类风湿性关节炎活性作用开展了研究, 以期对白毛乌莓的进一步开发和临床应用提供有利的科学参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

N-1300 旋转蒸发仪 (上海爱朗仪器有限公司); 6470LC/TQ 型质谱仪 (安捷伦公司); BRUKER-600 超导核磁共振仪 (Bruker 公司); HAD496 酶标仪 (北京恒奥德仪器有限公司); Micro17R 高速冷冻离心机 (赛默飞世尔科技有限公司); AL204 分析天平 (瑞士苏黎世的梅特勒-托利多集团); 二氧化碳细胞培养箱 (赛默飞世尔科技有限公司)。

薄层色谱硅胶 G、GF₂₅₄、柱色谱硅胶 (100 ~ 200

目, 200 ~ 300 目) (青岛海洋化工厂); 葡聚糖凝胶 Sephadex™ LH-20 (瑞典 GE Healthcare Bio-Sciences AB 公司); 石油醚、环己烷、二氯甲烷、氯仿、乙酸乙酯、乙醇、甲醇 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 二甲基亚砜、DMEM/F-12 培养基、DMEM 高糖培养基、胎牛血清、PBS、LPS、吡啶美辛 (北京索莱宝科技有限公司); 胰酶细胞消化液 (上海碧云天生物技术有限公司); 小鼠 TNF- α 、IL-1 β 、IL-6 炎症因子 Elisa 试剂盒 (武汉博士德生物工程有限公司); RAFLS 细胞、RAW 264.7 细胞 (北京北纳创联生物技术研究有限公司)。

1.2 植物材料

白毛乌莓于 2017 年 9 月采集于湖南省怀化市通道侗族自治县, 经湖南中医药大学药用植物学教研室王智鉴定为葡萄科乌莓属植物白毛乌莓 (*Cayratia albifolia* C. L. Li)。植物标本 (20170923) 现存放在湖南医药学院侗药湖南省重点实验室。

1.3 提取与分离

白毛乌莓干燥地上部分 (1 500.00 g) 经粉碎后用 75% 的乙醇渗漉提取, 在小于 60 °C 的温度下用旋转蒸发仪进行减压浓缩, 得到 460.00 g 干燥浸膏。取其中 235.00 g 干燥浸膏于 700 mL 水中分散, 依次用石油醚, 二氯甲烷, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取。萃取后浸膏分别干燥称重得: 石油醚层浸膏 (12.86 g), 二氯甲烷层浸膏 (12.04 g), 乙酸乙酯层浸膏 (4.57 g), 正丁醇层浸膏 (25.85 g)。

石油醚层浸膏 (12.86 g) 拌入 19.00 g 硅胶 (200 ~ 300 目), 搅拌均匀干燥后, 经硅胶柱色谱 (硅胶柱 8 cm × 60 cm) 用石油醚-乙酸乙酯系统 (20:1 → 15:1 → 10:1 → 4:1 → 2:1) 梯度洗脱, 以 5% 硫酸香草醛作为显色剂在 TLC 上检识, 合并后得到 14 个流分, 记为 Fr. A ~ Fr. N。Fr. E 流分 (2.00 g) 用硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯 (9:1) 系统等度洗脱, 得到 8 个流分 Fr. E-1 ~ Fr. E-8, Fr. E-1 通过硅胶

柱色谱和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复分离,从中分离得到化合物 **2** (10.0 mg) 和化合物 **19** (143.8 mg)。Fr. F 流分(814.9 mg)用硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(6:1→5:1)系统梯度洗脱,得到两个流分 Fr. F-1 和 Fr. F-2; Fr. F-1 用硅胶柱色谱以石油醚-乙酸乙酯(10:1)系统梯度洗脱,得到化合物 **1** (52.6 mg); Fr. F-2 用硅胶柱色谱以氯仿-乙酸乙酯(30:1)系统梯度洗脱,得到化合物 **3** (348.6 mg)。Fr. H 流分(99.1 mg)先经硅胶柱色谱以氯仿-丙酮系统(10:1)系统梯度洗脱,再经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离,洗脱体系为石油醚-氯仿-甲醇(4:5:1),从中分离得到化合物 **5** (4.9 mg) 和化合物 **15** (2.7 mg)。Fr. L 流分(209.6 mg)用硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇(1:0→99:1→19:1)系统梯度洗脱,从中分离得到化合物 **17** (20.9 mg)。Fr. N 流分(335.1 mg)经硅胶柱色谱以二氯甲烷-甲醇(1:0→20:1→10:1)系统梯度洗脱,得到三个流分 Fr. N-1 ~ Fr. N-3; Fr. N-2 流分经重结晶纯化后得到化合物 **4** (119.3 mg), Fr. N-3 经硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复分离,从中分离得化合物 **11** (2.1 mg)。

乙酸乙酯层浸膏(4.57 g)拌入 6.00 g 硅胶(200~300 目),搅拌均匀干燥后,经硅胶柱色谱(硅胶柱 4 cm × 60 cm)用氯仿-甲醇系统(1:0→19:1→9:1→17:3→4:1→3:1)梯度洗脱,用 5% 硫酸香草醛作为显色剂在 TLC 上检识,合并得到 12 个流分,记为 Fr. Y-A ~ Fr. Y-L。Fr. Y-A 流分(173.1 mg)通过葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱分离,洗脱体系为石油醚-氯仿-甲醇(4:5:1),从中得到化合物 **3** (50.0 mg)。Fr. Y-B 流分(93.3 mg)用硅胶柱色谱分离,纯氯仿洗脱,从中分离得到化合物 **18** (63.4 mg)。Fr. Y-D 流分(45.0 mg)通过凝胶柱色谱分离,洗脱体系为石油醚-氯仿-甲醇(4:5:1),从中分离得到化合物 **9** (10.0 mg)。Fr. Y-E 流分(126.7 mg)用硅胶柱色谱以环己烷-乙酸乙酯(1:1→1:3)系统梯度洗脱,从中分离得到化合物 **16** (28.1 mg)。Fr. Y-G 流分(216.4 mg)用硅胶柱色谱以环己烷-乙酸乙酯(1:1→1:3)系统梯度洗脱后,再经硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶柱色谱反复分离,从中分离得到化合物 **6** (3.3 mg), 化合物 **12** (3.0 mg) 和化合物 **14** (50.7 mg)。Fr. Y-H 流分(89.1 mg)经硅胶柱色谱以环己烷-乙酸乙酯(1:2→1:4)系统梯度洗脱得到两个流分 Fr. Y-H-1 和 Fr. Y-H-2, 其中

Fr. Y-H-2 经葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱以石油醚-氯仿-甲醇(4:5:1)体系等度洗脱,从中分离得到化合物 **13** (1.9 mg)。Fr. Y-L 流分(147.3 mg)用硅胶柱色谱以乙酸乙酯-甲醇(1:0→20:1)系统梯度洗脱,再经硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶柱色谱反复分离,从中分离得到化合物 **10** (3.5 mg) 和 **20** (1.0 mg)。Fr. Y-O 流分(127.6 mg)用硅胶柱色谱以乙酸乙酯-甲醇(10:1)系统梯度洗脱后,再经硅胶柱色谱和葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱反复分离,从中分离得到化合物 **7** 和化合物 **8** (22.9 mg)。

1.4 化合物抗 RAFLS 增殖

取对数生长期生长良好的类风湿关节炎成纤维样滑膜 (rheumatoid arthritis fibroblast-like synovio-cytes, RAFLS) 细胞, 移除原培养基, 用 1 × PBS 清洗 2 次, 每个培养皿加入含 0.02% EDTA 的胰酶消化液 500 μL 于 5% CO₂, 37 °C 的培养箱中消化 2 min, 再加入 500 μL 10% FBS 的 DMEM/F-12 培养基终止消化, 充分混匀后, 转移至 1 mL EP 管中, 以 800 r/min 离心 5 min, 计数, 调节细胞密度为 1 × 10⁴ 个/mL 种植于 96 孔板, 100 μL/孔恒温箱中 37 °C 培养 24 h。化合物 **1** ~ **20** 用 DMSO 5 mM 浓度的母液, 再加 DMEM 培养基分别稀释至 500 μmol/L 备用。除对照组 (吡喹美辛) 及空白孔外, 其余各组加入各化合物使其在 100 μL 体系终浓度为 0、1、2、4、6、8、16、20 μmol/L, 处理 48 h 后, 每孔加入含有 10% MTT 的 DMEM 溶液 (5 mg/mL) 100 μL, 37 °C 继续孵育 4 h 后, 小心移除孔内培养上清液, 每孔加入 100 μL DMSO 在摇床上避光震荡 10 min, 使结晶物充分溶解。选择 490 nm 波长, 在酶标仪上测定各孔光吸收值 (OD)。记录各组的 OD 值, 并按公式 (1) 计算各化合物对 RAFLS 细胞的 IC₅₀ 值。

$$\text{细胞存活率} = \frac{OD_{\text{实验}} - OD_{\text{空白}}}{OD_{\text{对照}} - OD_{\text{空白}}} \times 100\% \quad (1)$$

1.5 化合物抗 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞炎症因子生成

取对数生长期生长良好的 RAW 264.7 细胞, 移除原培养基, 用 1 × PBS 清洗 2 次, 每个培养皿加入含 0.02% EDTA 的胰酶消化液 500 μL, 于 5% CO₂ 37 °C 的培养箱中消化 2 min, 再加入 500 μL 10% FBS 的 DMEM 培养基终止消化, 充分混匀后, 转移至 1 mL EP 管中, 以 800 r/min 离心 5 min, 计数, 调节细胞密度为 1 × 10⁴ 个/mL 种植于 96 孔板, 100 μL/孔恒温箱中 37 °C 培养 24 h。除对照组

(吡啶美辛)及空白孔外,其余各组加入各化合物使其在 100 μL 体系终浓度为 0、1、2、4、6、8、16、20 $\mu\text{mol/L}$,药物处理后的第 44 h,每孔加入 LPS,使其在 100 μL 体系终浓度为 100 ng/mL ,继续放置培养箱中培养 4 h,得到细胞上清液待测。用 ELISA 试剂盒严格按照说明书检测各孔上清液中含有的炎症因子浓度。最后在 450 nm 波长条件下依序读取各孔的 OD 值。根据公式(2)进行计算出各个化合物对各种炎症因子的 IC_{50} 值。

$$\text{炎症因子抑制率} = \frac{\text{OD}_{\text{实验}} - \text{OD}_{\text{空白}}}{\text{OD}_{\text{对照}} - \text{OD}_{\text{空白}}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果

2.1 结构鉴定

化合物 1 无定型粉末 (CHCl_3);ESI-MS: m/z 451 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.96 (3H, s, H-19), 0.93 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.86 (3H, s, H-29), 0.84 (3H, d, $J = 8.2$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 8.2$ Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 38.3 (C-1), 39.5 (C-2), 209.3 (C-3), 37.2 (C-4), 57.7 (C-5), 211.5 (C-6), 46.8 (C-7), 37.6 (C-8), 53.6 (C-9), 41.4 (C-10), 21.8 (C-11), 38.2 (C-12), 43.2 (C-13), 56.2 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.8 (C-17), 12.7 (C-18), 12.2 (C-19), 36.2 (C-20), 18.9 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 45.9 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.1 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献^[5]报道基本一致,故鉴定该化合物为豆甾-3,6-二酮。

化合物 2 无定型粉末 (CHCl_3);ESI-MS: m/z 413 $[\text{M} + \text{H}]^+$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.72 (1H, br s, H-4), 1.18 (3H, s, H-19), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.84 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-26), 0.81 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.71 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 35.8 (C-1), 34.1 (C-2), 199.8 (C-3), 123.9 (C-4), 171.9 (C-5), 33.1 (C-6), 32.2 (C-7), 35.8 (C-8), 54.0 (C-9), 38.7 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.5 (C-13), 56.0 (C-14), 24.3 (C-15), 28.3 (C-16), 56.1 (C-17), 12.1 (C-18), 17.5 (C-19), 36.3 (C-20), 18.8 (C-21), 34.0 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献^[6]报道基本一致,故鉴定该化合物为豆

甾-4-烯-3-酮。

化合物 3 白色针状结晶 (CHCl_3);ESI-MS: m/z 437 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.38 (1H, br s, H-6), 1.03 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.89 (3H, m, H-26), 0.88 ~ 0.86 (3H, m, H-29), 0.83 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.70 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 72.0 (C-3), 42.5 (C-4), 140.9 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.1 (C-8), 50.3 (C-9), 36.7 (C-10), 21.2 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 56.9 (C-14), 24.5 (C-15), 28.4 (C-16), 56.2 (C-17), 12.0 (C-18), 19.6 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 34.1 (C-22), 26.2 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 20.0 (C-26), 19.2 (C-27), 23.2 (C-28), 12.1 (C-29)。以上数据与文献^[7]报道基本一致,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 4 白色无定型粉末 (CHCl_3);ESI-MS: m/z 599 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.37 (1H, br s, H-6), 5.08 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-1'), 1.01 (3H, s, H-19), 0.95 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-21), 0.93 ~ 0.91 (3H, m, H-29), 0.90 (3H, m, H-26), 0.88 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-18); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 37.9 (C-1), 30.7 (C-2), 78.5 (C-3), 39.7 (C-4), 141.3 (C-5), 122.3 (C-6), 32.6 (C-7), 32.5 (C-8), 50.7 (C-9), 37.3 (C-10), 21.7 (C-11), 40.4 (C-12), 42.9 (C-13), 57.2 (C-14), 24.9 (C-15), 29.0 (C-16), 56.6 (C-17), 12.4 (C-18), 19.4 (C-19), 36.8 (C-20), 19.6 (C-21), 34.6 (C-22), 26.8 (C-23), 46.4 (C-24), 29.9 (C-25), 19.8 (C-26), 20.4 (C-27), 23.8 (C-28), 12.6 (C-29), 103.0 (C-1'), 75.8 (C-2'), 79.0 (C-3'), 72.1 (C-4'), 78.9 (C-5'), 63.2 (C-6')。以上数据与文献^[8]报道基本一致,故鉴定该化合物为 β -D-胡萝卜苷。

化合物 5 无定型粉末 (CHCl_3);ESI-MS: m/z 479 $[\text{M} + \text{Na}]^+$; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 4.68 (1H, s, H-29 α), 4.58 (1H, br s, H-29 β), 1.64 (3H, s, H-30), 0.93 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-27), 0.86 (3H, s, H-26), 0.76 (3H, s, H-23), 0.64 (3H, s, H-25); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 38.0 (C-1), 26.9 (C-2), 76.5 (C-3), 38.2 (C-4), 54.6 (C-5), 17.7 (C-6), 33.6 (C-7), 40.0 (C-8), 49.6 (C-9), 36.4 (C-10), 20.2 (C-11), 24.8 (C-12),

37.3 (C-13), 41.7 (C-14), 29.8 (C-15), 31.4 (C-16), 55.1 (C-17), 46.3 (C-18), 48.2 (C-19), 150.0 (C-20), 28.9 (C-21), 36.0 (C-22), 27.8 (C-23), 15.4 (C-24), 15.5 (C-25), 15.7 (C-26), 14.1 (C-27), 176.9 (C-28), 109.4 (C-29), 18.7 (C-30)。以上数据与文献^[9]报道基本一致,故鉴定该化合物为白桦脂酸。

化合物 6 无色针状结晶(MeOH);ESI-MS: m/z 227 [M-H]⁻; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.97 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 6.81 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 6.77 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.44 (2H, d, J = 2.1 Hz, H-2, 6), 6.16 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-4); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 141.3 (C-1), 105.7 (C-2), 159.7 (C-3), 102.6 (C-4), 159.7 (C-5), 105.7 (C-6), 127.0 (C-7), 129.4 (C-8), 130.4 (C-1'), 128.8 (C-2'), 116.5 (C-3'), 158.4 (C-4'), 116.5 (C-5'), 128.8 (C-6')。以上数据与文献^[10]报道基本一致,故鉴定该化合物为白藜芦醇。

化合物 7 白色粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 413 [M + Na]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.35 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.02 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 6.85 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 6.79 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-2), 6.76 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.61 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-6), 6.44 (1H, t, J = 2.1 Hz, H-4), 4.88 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 141.5 (C-1), 108.4 (C-2), 160.5 (C-3), 104.1 (C-4), 159.6 (C-5), 107.0 (C-6), 126.7 (C-7), 130.0 (C-8), 130.4 (C-1'), 128.9 (C-2', 6'), 116.5 (C-3', 5'), 158.5 (C-4'), 102.5 (C-1''), 75.0 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.5 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献^[11]报道基本一致,故鉴定该化合物为反式白藜芦醇苷。

化合物 8 白色粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 413 [M + Na]⁺; ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD) δ : 7.08 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.64 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.52 (1H, br s, H-2), 6.46 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-8), 6.39 ~ 6.37 (2H, m, H-4, 6), 6.35 (1H, d, J = 12.2 Hz, H-7), 4.68 (1H, d, J = 7.2 Hz, H-1''); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 141.1 (C-1), 109.2 (C-2), 160.1 (C-3), 103.9 (C-4), 159.4 (C-5), 111.1 (C-6), 129.1 (C-7), 131.4 (C-8), 129.9

(C-1'), 131.4 (C-2', 6'), 116.1 (C-3', 5'), 157.8 (C-4'), 102.3 (C-1''), 74.8 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.1 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.2 (C-6'')。以上数据与文献^[12]报道基本一致,故鉴定该化合物为顺式白藜芦醇苷。

化合物 9 淡黄色粉末(CHCl₃);ESI-MS: m/z 160 [M-H]⁻; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 13.03 (1H, s, -COOH), 8.91 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-4), 8.55 (1H, d, J = 2.8 Hz, H-2), 7.65 (1H, br d, J = 8.1 Hz, H-7), 7.45 (1H, ddd, J = 8.1, 7.0, 1.1 Hz, H-5), 7.36 (1H, td, J = 8.1, 7.0, 1.1 Hz, H-6); ¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 168.2 (COOH), 133.2 (C-2), 110.2 (C-3), 122.5 (C-4), 122.1 (C-5), 123.2 (C-6), 113.0 (C-7), 138.2 (C-8), 128.1 (C-9)。以上数据与文献^[13]报道基本一致,故鉴定该化合物为1*H*-吡啶-3-羧酸。

化合物 10 白色粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 245 [M + H]⁺; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 6.86 (1H, dd, J = 15.9, 0.9 Hz, H-7), 6.53 (1H, dd, J = 15.9, 6.1 Hz, H-8), 4.93 (1H, ddd, J = 15.7, 10.2, 4.3 Hz, H-3), 4.79 (1H, p, J = 6.1 Hz, H-9), 2.61 (1H, t, J = 11.9 Hz, H-2 β), 2.51 (1H, ddd, J = 12.2, 4.2, 2.0 Hz, H-4 α), 2.49 (1H, t, J = 11.9 Hz, H-2 α), 2.07 (1H, ddd, J = 12.2, 4.2, 2.0 Hz, H-4 β), 1.69 (3H, s, H-12), 1.69 (3H, s, H-13), 1.52 (3H, d, J = 6.4 Hz, H-10), 1.29 (3H, s, H-11); ¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 40.3 (C-1), 47.1 (C-2), 64.1 (C-3), 46.9 (C-4), 76.9 (C-5), 78.4 (C-6), 130.4 (C-7), 136.4 (C-8), 68.2 (C-9), 24.9 (C-10), 27.7 (C-11), 26.3 (C-12), 27.7 (C-13)。以上数据与文献^[14]报道基本一致,故鉴定该化合物为(3*S*,5*R*,6*S*,7*E*)-megasigma-7-ene-3,5,6,9-tetrol。

化合物 11 无定型粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 231 [M + Na]⁺; ¹H NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ : 4.83 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1), 4.05 (1H, t, J = 8.2 Hz, H-2), 4.26 ~ 4.29 (1H, m, overlap, H-3), 4.23 ~ 4.26 (1H, m, overlap, H-4), 3.96 (1H, m, H-5), 4.57 (1H, dd, J = 11.8, 2.1 Hz, H-6 α), 4.39 (1H, dd, J = 11.8, 5.5 Hz, H-6 β), 3.69 (1H, dq, J = 9.4, 7.0 Hz, H-1' α), 4.10 (1H, dq, J = 9.4, 7.0 Hz, H-1' β), 1.19 (3H, t, J = 7.1 Hz, H-2'); ¹³C NMR (150 MHz, C₅D₅N) δ : 105.9 (C-1), 75.4 (C-2), 78.8 (C-3), 71.9 (C-4), 78.7 (C-5), 63.0 (C-6), 65.2 (C-1'),

15.8(C-2')。以上数据与文献^[15]报道基本一致,故鉴定该化合物为乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 12 无定型粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 241 [M+K]⁺; ¹H NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ : 6.23(1H, s, H-2), 2.77(1H, m, H-4 α), 3.76(1H, d, J = 12.3 Hz, H-6), 2.46(1H, m, H-4 β), 2.42(3H, s, 3-CH₃), 2.13(1H, m, H-5 α), 1.86(1H, m, H-5 β), 1.52(1H, s, H-8), 1.48(3H, s, 7-CH₃); ¹³C NMR(150 MHz, C₅D₅N) δ : 169.7(C-1), 117.9(C-2), 159.8(C-3), 39.1(C-4), 30.7(C-5), 78.5(C-6), 72.9(C-7), 26.4(C-8), 19.2(3-CH₃), 26.2(7-CH₃)。以上数据与文献^[16]报道基本一致,故鉴定该化合物为6,7-二羟基-3,7-二甲基-2-辛烯酸。

化合物 13 无定型粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 155 [M+Na]⁺; ¹H NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ : 5.00(1H, m, H-4), 4.91(1H, m, H-5), 4.13(1H, dd, J = 12.2, 3.4 Hz, H-6 α), 4.03(1H, dd, J = 12.2, 3.2 Hz, H-6 β), 3.33(1H, dd, J = 17.5, 6.7 Hz, H-3 α), 2.86(1H, dd, J = 17.5, 2.5 Hz, H-3 β); ¹³C NMR(150 MHz, C₅D₅N) δ : 177.0(C-2), 39.5(C-3), 69.2(C-4), 89.8(C-5), 62.1(C-6)。以上数据与文献^[17]报道基本一致,故鉴定该化合物为D-(+)-核糖酸- γ -内酯。

化合物 14 无定型粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 153 [M-H]⁻; ¹H NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ : 8.37(1H, d, J = 1.9 Hz, H-2), 8.10(1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz, H-6), 7.33(1H, d, J = 8.2 Hz, H-5); ¹³C NMR(150 MHz, C₅D₅N) δ : 123.3(C-1), 117.9(C-2), 146.7(C-3), 151.8(C-4), 115.9(C-5), 123.5(C-6), 169.1(C-7)。以上数据与文献^[18]报道基本一致,故鉴定该化合物为3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 15 无色结晶(CHCl₃);ESI-MS: m/z 133 [M+Na]⁺; ¹H NMR(600 MHz, CD₃OD) δ : 6.77~6.74(1H, m, H-4, 5), 6.67~6.64(1H, m, H-3, 6); ¹³C NMR(150 MHz, CD₃OD) δ : 146.3(C-1, 2), 116.4(C-3, 6), 120.9(C-4, 5)。以上数据与文献^[19]报道基本一致,故鉴定该化合物为邻苯二酚。

化合物 16 白色结晶型粉末(MeOH);ESI-MS: m/z 141 [M-H]⁻; ¹H NMR(600 MHz, CD₃OD) δ : 7.87(2H, d, J = 8.7 Hz, H-3, 4), 6.80(2H, d, J = 8.7 Hz, H-2, 5); ¹³C NMR(150 MHz, CD₃OD) δ : 163.3(C-1, 6), 116.0(C-2, 5), 133.0(C-3, 4)。以上数据与文

献^[20]报道基本一致,故鉴定该化合物为己二烯二酸。

化合物 17 白色粉末(CHCl₃);ESI-MS: m/z 355 [M+H]⁺; ¹H NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 5.41~5.31(4H, m, H-9, 10, 11, 12, 13), 4.21(1H, dd, J = 11.7, 4.5 Hz, H-1' α), 4.15(1H, dd, J = 11.7, 6.2 Hz, H-1' β), 3.93(1H, br s, H-2'), 3.70(1H, dd, J = 11.4, 3.5 Hz, H-3' α), 3.62(1H, dd, J = 11.4, 5.7 Hz, H-3' β), 2.79(2H, t, J = 6.8 Hz, H-11), 2.37(2H, t, J = 7.6 Hz, H-2), 2.09~2.01(4H, m, H-8, 14), 1.66~1.61(2H, m, H-3), 1.38~1.25(14H, m, H-4~7, 15, 17), 0.91(3H, t, J = 6.9 Hz, H-18); ¹³C NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 174.5(C-1), 34.3(C-2), 25.1(C-3), 29.2~29.7(C-4~7, 15), 27.4(C-8), 128.2(C-9), 130.4(C-10), 25.8(C-11), 130.2(C-12), 128.0(C-13), 27.3(C-14), 31.7(C-16), 22.7(C-17), 14.2(C-18), 65.3(C-1'), 70.4(C-2'), 63.5(C-3')。以上数据与文献^[21]报道基本一致,故鉴定该化合物为9,12-亚油酸-2',3'-二羟基丙酯。

化合物 18 白色粉末(CHCl₃);ESI-MS: m/z 321 [M+Na]⁺; ¹H NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 2.36(2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 1.65(2H, p, J = 7.5 Hz, H-3), 1.38~1.27(30H, m, H-4~18), 0.90(3H, t, J = 7.0 Hz, H-19); ¹³C NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 179.9(C-1), 34.2(C-2), 24.8(C-3), 29.2~29.9(C-4~16), 32.1(C-17), 22.9(C-18), 14.3(C-19)。以上数据与文献^[22]报道基本一致,故鉴定该化合物为正十九烷酸。

化合物 19 白色粉末(CHCl₃);ESI-MS: m/z 255 [M-H]⁻; ¹H NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 2.35(2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 1.66~1.61(2H, p, J = 7.5 Hz, H-3), 1.35~1.25(24H, m, H-4~15), 0.88(3H, t, J = 7.0 Hz, H-16); ¹³C NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 179.9(C-1), 34.1(C-2), 24.8(C-3), 29.2~29.8(C-4~13), 32.1(C-14), 22.9(C-15), 14.3(C-16)。以上数据与文献^[23]报道基本一致,故鉴定该化合物为正十六烷酸。

化合物 20 白色粉末(CHCl₃);HRESI-MS: m/z 295 [M-H]⁻; ¹H NMR(600 MHz, CD₃OD) δ : 7.97(1H, d, J = 16.0 Hz, H-4), 6.38(1H, d, J = 16.0 Hz, H-5), 5.86(1H, br s, H-2), 3.84(1H, tt, J = 10.8, 7.1 Hz, H-3'), 2.27(1H, ddd, J = 14.2, 7.0, 1.5 Hz,

H-2' α), 2.07 (3H, s, 3-CH₃), 1.90 (1H, ddd, $J = 13.5, 7.0, 1.5$ Hz, H-4' α), 1.85 (1H, dd, $J = 14.2, 10.1$ Hz, H-2' β), 1.73 (1H, dd, $J = 13.5, 11.1$ Hz, H-4' β), 1.35 (3H, s, 1'-CH₃), 1.09 (3H, s, 5'-CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD) δ : 171.0 (C-1), 122.7 (C-2), 147.5 (C-3), 133.5 (C-4), 131.1 (C-5), 89.9 (C-1'), 42.3 (C-2'), 65.2 (C-3'), 41.0 (C-4'), 53.5 (C-5'), 181.1 (C-6'), 82.8 (C-7'), 20.9 (3-CH₃), 18.5 (1'-CH₃), 14.5 (5'-CH₃)。以上数据与文献^[24]报道基本一致,故鉴定该化合物为 *rel-5-(3S, 8S-dihydroxy-1R, 5S-dimethyl-7-oxa-6-oxobicyclo[3, 2, 1]oct-8-yl)-3-methyl-2Z, 4E-pentadienoic acid*。

2.2 化合物抗 RAFLS 增殖活性

MTT 法测试 20 个单体化合物对 RA-FLS 细胞增殖抑制活性结果显示,化合物 **1**、**15**、**19** 和 **20** 对 RA-FLS 的增殖具有一定的抑制活性,但小于阳性对照药物吲哚美辛,其 IC₅₀ 值分别为 23.07、26.92、23.59 及 19.22 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.3 化合物抗 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞炎症因子生成活性

化合物抗 LPS 诱导的 RAW 264.7 细胞炎症因子生成的影响结果显示,化合物 **1**、**15**、**19** 和 **20** 均能抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 TNF- α 生成, IC₅₀ 值分别为 13.58、18.51、13.45 及 9.58 $\mu\text{mol/L}$, 化合物 **15** 和 **20** 能抑制 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 IL-1 β 、IL-6 的生成,其 IC₅₀ 值分别为 13.56、17.30 和 14.42、8.71 $\mu\text{mol/L}$ 。

3 结论

伺药“教美姑”在湖南湘西北侗族聚居区被长期用于治疗类风湿性关节炎,疗效确切,为了更合理地开发利用该植物资源,本文对其化学成分开展了研究,综合运用多种色谱分离方法,从白毛乌莓地上部分 75% 乙醇提取物中首次分离得到了 20 个化合物,并鉴定了它们的结构。其中除化合物 **3** 和 **4** 外,其他化合物均为首次从乌莓属植物中分离得到,进一步明确了白毛乌莓的物质基础。评价了各化合物对 RAFLS 细胞体外增殖抑制活性,及对 LPS 诱导 RAW 264.7 细胞中炎症因子 TNF- α 、IL-1 β 及 IL-6 生成的影响,发现部分化合物具有中等强度的抗炎活性,其活性可能与其抑制炎症因子的生成有关,但白毛乌莓抗类风湿性关节炎的药效物质基础和作用机制还需通过系统的体内外实验进一步深入研究。本文的研究结果可为白毛乌莓的质量

标准提升、进一步开发和临床应用提供一定的实验依据。

参考文献

- 1 Editorial Committee of Flora of China, Chinese Academy of Sciences. Flora of China (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1998, 48(2): 80-81.
- 2 Jiangsu New Medical College. Dictionary of Traditional Chinese Medicine (中药大辞典) [M]. Shanghai: People's Publishing House, 1977: 1408.
- 3 Cui CW, Sun CL, Chen QC, et al. Preliminary study on chemical constituents separated from *Cayratia japonica* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2012, 37: 2906-2909.
- 4 Sowmya S, Perumal PC, Gopalakrishnan VK. Chromatographic and spectrophotometric analysis of bioactive compounds from *Cayratia trifolia* (L.) stem [J]. Int J Pharm Pharm Sci, 2016, 8(6): 56-64.
- 5 Duan WL, Luo JH, Wang Q, et al. Study on the chemical constituents of *Cyperus papyrus* [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 2021, 33: 1129-1136.
- 6 Abdo MY, Ahmad WY, Din LB, et al. Phytochemical study of *Hedychium malayanum* (Zingiberaceae) [J]. Sains Malays, 2017, 46(1): 83-89.
- 7 Chang YC, Chang FR, Wu YC. The constituents of *Lindera glauca* [J]. J Chin Chem Soc, 2000, 47: 373-380.
- 8 Li Z, Zou QP, Li XJ, et al. Study on chemical constituents from the leaves of *Acanthopanax henryi* (Oliv.) Harms [J]. J Hunan Univ Chin Med (湖南中医药大学学报), 2014, 34(3): 24-27.
- 9 Liu SX, Li ZL, Lan TJ, et al. Chemical constituents from leaves of *Adinandra nitida* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2016, 47: 2436-2440.
- 10 Mannila E, Talvitie A, Kolehmainen E. Anti-leukaemic compounds derived from stilbenes in *Picea abies* bark [J]. Phytochemistry, 1993, 33: 813-816.
- 11 Aburjai TA. Anti-platelet stilbenes from aerial parts of *Rheum palaestinum* [J]. Phytochemistry, 2000, 55: 407-410.
- 12 Teguo PW, Decendit A, Krisa S, et al. The accumulation of stilbene glycosides in *Vitis vinifera* cell suspension cultures [J]. J Nat Prod, 1996, 59: 1189-1191.
- 13 Liu Y, Ouyang F, Yu HY, et al. Chemical constituents in the leaves of *Baphicacanthus cusia* (Nees) Bremek. [J]. Chin J Med Chem (中国药物化学杂志), 2009, 19: 273-275.
- 14 Kijima H, Otsuka H, Ide T, et al. Glycosides of megastigmane and of the simple alcohols from *Alangium premnifolium* [J]. Phytochemistry, 1996, 42: 723-727.
- 15 Wang XN, Du JC, Tan RX, et al. Chemical constituents of ba-

- sidiomycete Hydnum repandum* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2005, 36:1126-1130.
- 16 Chen J, Zhu CL, Xu HY, et al. Study on chemical constituents of the root of *Litsea cubeba*. II. chloroform portion and ethyl acetate portion from methanol extract [J]. Chin J Pharm (中国医药工业杂志), 2010, 41:504-508.
- 17 He M, Zhang JH, Hu CQ. Studies on the chemical components of *Clematis chinensis* [J]. J Chin Pharm Sci (中国药学:英文版), 2001, 10(4):180-182.
- 18 Rho T, Yoon KD. Chemical constituents of *Nelumbo nucifera* seeds [J]. Nat Prod Sci, 2017, 23:253-257.
- 19 Kametani S, Kojima-Yuasa A, Kikuzaki H, et al. Chemical constituents of cape aloe and their synergistic growth-inhibiting effect on Ehrlich ascites tumor cells [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2007, 71:1220-1229.
- 20 Tan BX, Peng GT, Yu S, et al. Chemical constituents of *Ade-nosma glutinosum* [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2017, 48:2024-2027.
- 21 Wang XH, Liu L, Li J, et al. Chemical constituents of the seed cake of *Jatropha curcas* [J]. Chem Nat Compd, 2018, 54:606-609.
- 22 Li J, Li F, Lu YY, et al. Study on the antiphlogistic constituents in seed of *Schisandra propinqua* (Wall) Hook. f. et Thoms [J]. Chin Pharm J (中国药理学杂志), 2007, 42:255-257.
- 23 Huang XA, Cai JZ, Hu YJ, et al. Phytochemical investigation on *Lysimachia fortunei* [J]. China J Chin Mater Med (中国中药杂志), 2007, 32:596-598.
- 24 Kikuzaki H, Kayano S, Fukutsuka N, et al. Abscisic acid related compounds and lignans in prunes (*Prunus domestica* L.) and their oxygen radical absorbance capacity (ORAC) [J]. J Agr Food Chem, 2004, 52:344-349.

《天然产物研究与开发》青年编委会

青年编委 (以姓氏笔划为序)

Members

王红兵	戈惠明	尹文兵	尹 胜	吕兆林	刘相国
WANG Hongbing	GE Huiming	YIN Wenbing	YIN Sheng	LYU Zhaolin	LIU Xiangguo
孙昊鹏	孙桂波	李良成	李国友	邱 莉	汪海波
SUN Haopeng	SUN Guibo	LI Liangcheng	LI Guoyou	QIU Li	WANG Haibo
沐万孟	张炳火	张德武	陈益华	林昌俊	欧阳杰
MU Wanmeng	ZHANG Binghuo	ZHANG Dewu	CHEN Yihua	LIN Changjun	OUYANG Jie
易华西	罗应刚	周 文	胡友财	袁 涛	夏永刚
YI Huaxi	LUO Yinggang	ZHOU Wen	HU Youcai	YUAN Tao	XIA Yonggang
高慧敏	唐金山	黄胜雄	韩秀珍	韩淑燕	曾克武
GAO Huimin	TANG Jinshan	HUANG Shengxiong	HAN Xiuzhen	HAN Shuyan	ZENG Kewu
蓝蔚青	廖晨钟	薛永波			
LAN Weiqing	LIAO Chenzhong	XUE Yongbo			