

# 台灣水丁香屬(柳葉菜科) 植物化學分類研究

理學院 生物系

黃 生

摘 要

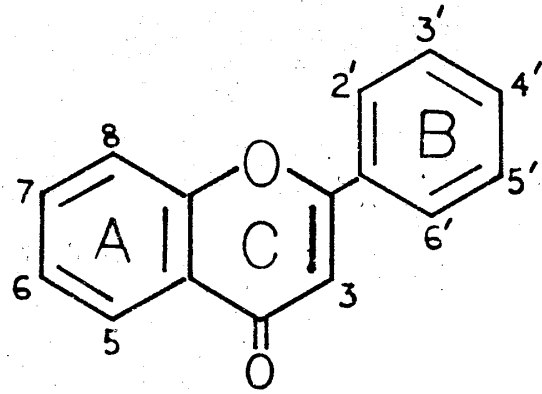
分析台灣產的七種水丁香葉內所含之類黃鹼素(Flavonoids)，共鑑定出十二種化合物及一種未知化合物，已知化合物中有四種為葡萄糖—黃鹼酮類(C-glycoflavones)，另八種為黃鹼醇類(flavonols)。本文即根據各種水丁香所含類黃鹼之異同，探討這一屬植物的種間親緣關係。

## 緒 言

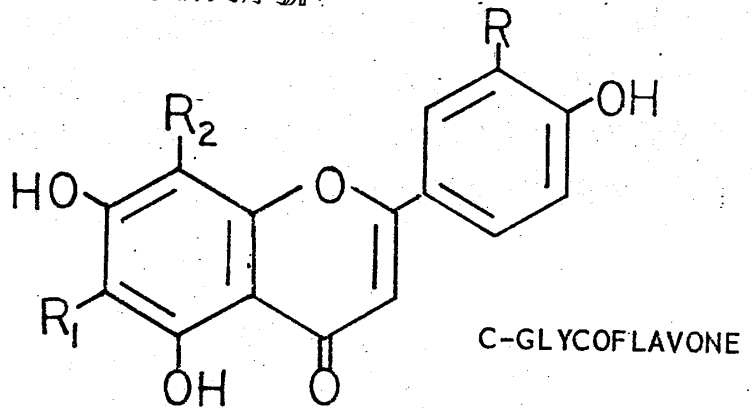
類黃鹼素(Flavonoids)是植物體內所產生的次級代謝物(Secondary metabolite)，普遍存在於植物之葉中，植物行使光合作用所合成的含碳化合物中，約有2%是類黃鹼或與此類化合物相關的物質(Markham 1982)。類黃鹼是一種酚類(Phenolic compound)，分子的基本構造是C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>的型式，即一個三碳單位兩端各連一個芳香環，此三碳單位亦可呈環狀結構，這樣的基本構造稱為黃鹼原(Flavonoid aglycone)，即非糖部份分子。類黃鹼的分子構造和碳原子序號詳見圖1，一般並以A環、B環稱呼芳香環，以C環稱呼中間之三碳單位(Smith 1972)。

不同的類黃鹼是經黃樟油酸路徑(Shikimate pathway)和乙烯—丙二酸(Acetate malonate pathway)等生合成路徑產生的，初產物是查耳酮(Chalcone)，再由此基本化合物衍生出黃鹼酮(Flavonoid)，二氫黃鹼醇(Dihydroflavonol)等化合物，後者再衍生出花青苷基素(Anthocyanidine)或黃鹼醇(Flavonols)(圖2)。花青苷基素或黃鹼醇分子上的羥基均可由糖置換而構成種種配糖體，配糖體一旦形成，化性便極穩定，除了受黴菌、細菌之作用而分解外，鮮有變化，可視為植物體內在之穩定特徵，可以應用在分類學上之研究及探討各分類群之演化關係。(Harborne 1971, 1975)。

圖 1 類黃鹼的分子構造

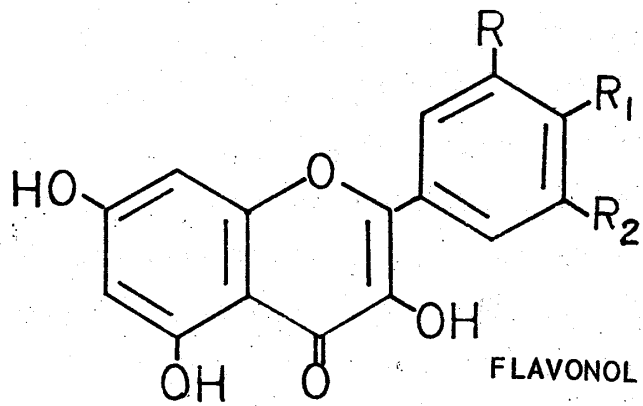


類黃鹼之分子結構及碳原子排列序號



異槲皮素  
槲皮素  
異槲皮素  
槲皮素

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
H	C-GLU.	H
H	H	C-GLU.
OH	C-GLU.	H
OH	H	C-GLU.



山扁豆素  
槲皮素  
楊梅素

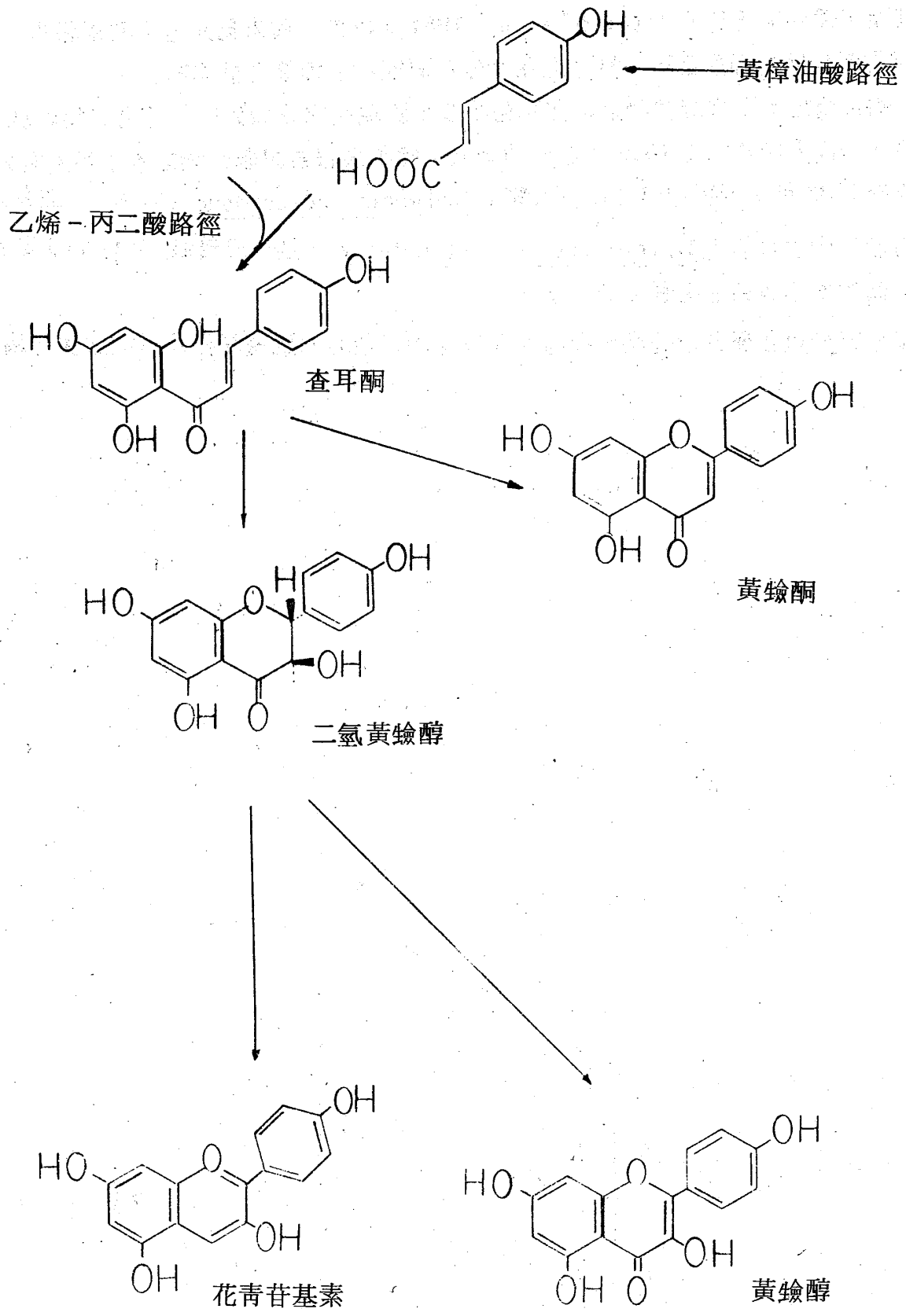
R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
H	OH	H
OH	OH	H
OH	OH	OH

全世界水丁香屬 (*Ludwigia*) 的分類研究報告甚多，其中重要者有美國的瑞文 (Peter H. Raven) 關於舊大陸水丁香屬之分類研究並論及地理分佈之關係，(Raven 1963)，愛德氏 (Eyde R.H. 1981) 關於水丁香屬的解剖學上之研究，瑞馬摩西 (Ramamoorthy, 1979) 有關此一屬植物分組 (Section) 之重訂等，然而化學分類方面之研究則除了愛弗瑞氏等 (Avere & Raven 1984) 以外，尚未見其他之有關報告，而愛氏之報告係包括在柳葉菜科“科”之化學分類研究中，細節之描述甚少。

有關台灣的水丁香屬植物之研究報告不多，除瑞文之分類研究外 (台灣植物誌，柳葉菜科)，尚有趙哲明 (1966) 之分類研究，此兩篇報告記載台灣之水丁香共有六種，彭鏡毅於 1983 年增列新記錄種白花水龍 (*Ludwigia adscendens*) 一種，並証實台灣原有記錄中之水龍 (*L. peploides* ssp. *stipulacea*) 是一三倍體 ( $2n=24$ ) 雜交種，總計台灣的水丁香共有七種 (表一)。

本研究即以化學分類的觀點探討水丁香屬內各種間的親緣關係及可能之演化趨勢。

圖 2 幾種類黃鹼單體 ( Flavonoid monomer types ) 之可能關係 ( 摘自 Markham 1982 )



表一：台灣省七種水丁香屬植物組(Section)之歸屬與本研究使用之材料採集記錄

表內所列之標本除另有註明外，均存於師大生物系標本館。

---

大果水丁香組 Section Macrocarpon (Mich.) Hara

1 水丁香 (Ludwigia octovalvis (Jacq.) Raven )

台北 H. 1012, 1053, 1055, 1057, 1060. 新竹縣：H.1009. 彰化縣：H.1017.  
台中市：H.1066. 花蓮縣：H.1061, 1063. 高雄縣：H.1019, 1020. Yang T.  
316 (TAI) \* 屏東縣：H.1031.

細葉水丁香組 Section Fissendocarpa (Haines) Raven

2 細葉水丁香 (Ludwigia hyssopifolia (G. Don) Exell )

台北：H.1059. 新竹縣：H.1010, 1011, 1014. 台中市：H.1064. 屏東縣：H.  
1032.

丁香蓼組 Section Nipponia Raven

3 黃花水丁香 (Ludwigia epilobioides ssp. epilobioides Raven )

台北：H.1013, 1056, 1058, 花蓮縣：H.1062, 屏東縣：H.1027. 台中市：H.  
1065.

毛盤黃花水丁香 (Ludwigia epilobioides ssp. greatrexii (Hara) Raven)

宜蘭縣 Peng 7018 (HAST) \*

卵葉水丁香組 Section Miquelia Raven

4 卵葉水丁香 (Ludwigia ovalis Miq. )

台灣屏東縣：H.1033.

日本：Boufford 19985 (HAST)

水龍組 Section Oligospermum (Mich.) Hara

5 白花水龍 (Ludwigia adscendens (L.) Hara )

台灣屏東縣：Peng 4372, 6816 (HAST)

印度：Char, Sn. Kuriachan (HAST)

6 水龍 (Ludwigia peploides ssp. stipulacea (Ohwi) Raven )

日本：Peng 4473, 4474 (HAST)

台灣台北：Peng 6334 (HAST)

石竹葉水丁香組 Section Caryophylloides Raven

7. 小花水丁香 Ludwigia perennis Linn.

台南縣：Peng 7058 ( HAST )

表一附註

\* (1) HAST：中央研究院植物所標本館

\* (2) TAI：國立台灣大學植物系標本館

(3) 中譯名部份參考台灣植物誌及趙哲明 ( 1966 ) 所用中譯名。

Ludwigia L. 與 Jussiaea L. 原有譯為喇叭草屬，水龍屬著，後則合併為一屬 ( H. Hara 1953 ) 採用 Ludwigia 屬名，中文則譯為水丁香屬。趙 ( 1966 ) 在“台灣省喇叭草屬植物紀要” ( 師大學報第 11 期 ) 文中所譯各“組”之中名仍用喇叭草、水龍以資區分，筆者乃做部份更改，重擬各“組”之中名。

茲列舉趙 ( 1966 ) 文與本文使用之“組”之中譯名如下：

	趙 ( 1966 )	本 文
Section Macrocarpus	大果喇叭段	大果水丁香組
Section Fissendocarpa	牛膝葉喇叭草段	細葉水丁香組
Section Nipponia	丁香蓼段	丁香蓼組
Section Miquelia	卵葉喇叭草段	卵葉水丁香組
Section Oligospermum	水龍段	水龍組
Section Caryophylloidea	石竹葉喇叭草段	石竹葉水丁香組

## 材料及方法

本研究所使用之材料採自全省平地之田間、路旁、沼澤或池塘、湖邊，台灣以外地區之材料有日本產之卵葉水丁香及水龍；印度產之白花水龍。各標本均經參考台灣植物誌（*Flora of Taiwan* Vol.3 891-898 1977）並比對及藏於台大標本館（TAI）中之標本鑑定之。國外標本及屬於水龍組之各材料均經中央研究院植物所彭鏡毅博士鑑定之。本文所用之材料均列於表一中。

本研究使用之方法係一般化學分類學者採用之黃鹼類之濾紙層析，吸收光譜，環形薄層分折法，根據 Mabry, Markham, Thomas (1970)，Crawford (1973)，及 Becker (1978) 等氏所發展之技術進行實驗，簡述如下：

### (一)類黃鹼化合物之粹取：

取風乾標本之葉約五克，磨碎後使用 85% 甲醇 200ml 粹取兩次，每次粹取時間為 12 小時，溶有此類色素之甲醇液經過濾、濃縮（Rotary evaporator）後約得 10ml 之原液。

### (二)濾紙層析：

將原液點在 Whatman (3mm, 46×57cm) 之濾紙右下角距兩緣各八公分處，並用熱風吹乾，此即原點，反覆數次加滴原液至原點略呈深棕色時為止，原點經約三公分，每一號材料製作六張，其中一張為模式，餘供鑑定之用。原點乾燥後即進行雙向展開採用懸垂法在含 TBA 溶劑（Tert. Butanol: Acetic acid H<sub>2</sub>O:3:1:1 v/v）中開展 24~30 小時，俟溶劑幾達濾紙長邊之邊緣時為止，此為第一次展開。取出風乾後，再用懸垂法置於含 15% 之冰醋酸溶劑中進行第二次展開約 4~6 小時，俟溶劑幾達濾紙短邊邊緣時為止，取出風乾至醋酸氣味消失為止。

### (三) R<sub>f</sub> 之測定：

開展後之濾紙於紫外燈（350nm）下觀察，可見藍紫色斑點，將此斑點以鉛筆圈記並編號，再標出斑點類色最深處以量取 R<sub>f</sub> 值。

本文中各斑點之 R<sub>f</sub> 值係採取六張濾紙上同一斑點 R<sub>f</sub> 之平均值計算，同一種植物之相同組織，凡 R<sub>f</sub> 值相同之斑點，視為同一種色素。

### (四)色素之純化：

將濾紙上同 R<sub>f</sub> 之斑點剪下切細，加入純甲醇再粹取兩次，每次兩小時，濃縮後再點在濾紙上進行單一斑點之雙向展開即得該斑點之純化物；或將單一斑點之純甲醇濃縮粹液用柱式層析法將雜質分離，濃縮收集之分液再進行一次雙向展開之濾紙層析即得純化物。柱式層析使用之材料如下：

玻璃管柱 ( Column ) : 1.6cm 直徑 × 20cm 長玻璃管。

填充物 : Sephadex LH20

沖洗液 : 甲醇 ( MeOH )

類黃鹼色素在紫外光下呈藍紫色，柱式層折須在紫外光照射下收集分液。

(五) 吸收光譜之測定：

將純化後之單一色素斑點自濾紙上剪下，使用分析級甲醇 ( AR MeOH ) 15ml 將色素洗出，用光譜分析儀 ( Spectrophotometer, Beckman Model 35 ) 測定其吸收光譜 (  $\lambda_{max}$  )，再測定加入各種填充物 ( shift reagent ) 後之吸收光譜，每次測試之光譜掃描範圍係自 475nm 至 240nm。下列溶劑或試藥被用於光譜儀之分析者，其配製方法係依 Mabry, Markham and Thomas ( 1970 ) 所列方法行之。

1. 甲醇 ( MeOH ) : 自濾紙上洗下之純化物約 3 ml 置於石英管中測試。
2. 鈉甲醇 ( NaOMe ) : 上項測試完畢後加入一滴鈉甲醇 ( 金屬鈉 2.5 克 : AR MeOH 100ml )，再測吸收光譜。
3. 氯化鋁 ( AlCl<sub>3</sub> ) : 甲醇溶液約三毫升加入六滴氯化鋁甲醇液 ( 氯化鋁 5 克 : AR MeOH 100ml )。
4. 氯化鋁—鹽酸 ( AlCl<sub>3</sub> / HCl ) : 在測完氯化鋁吸收光譜後，加入二滴鹽酸 ( 濃鹽酸 50ml : H<sub>2</sub>O 100ml ) 再測吸收光譜。
5. 乙酸钠 ( NaOAc ) : 甲醇溶液 3ml 中加入無水乙酸钠粉末至飽和，測其吸收光譜。
6. 乙酸钠—硼酸 ( NaOAc / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ) : 上項測試後加入無水硼酸粉末至飽和後再測。

(六) 黃鹼原 ( 類黃鹼分子之無糖部份 Aglycone ) 及配糖之鑑定：

1. 水解：帶有糖之類黃鹼分子用 1N 鹽酸加熱 ( 85 % , 1 小時 ) 處理後即分解為黃鹼原 ( Aglycone ) 及糖兩部份，但若糖分子與黃鹼原以 C—C 方式結合者則不能水解，故黃鹼醇類 ( flavnols ) 適用此法而黃鹼酮類 ( C—glyco—flavon ) 不適用。
2. 分離：水解後之溶液蒸乾，即得黃鹼原與糖之混合物，將此物溶於 5ml 之水中，再加約 10ml 之乙酸乙脂 ( ethyl acetate )，充份振盪使完全混合，用分液漏斗分別收集此兩分液，乙酸乙脂分液中溶有黃鹼原，水溶液中溶有糖。水分液中可能尚溶有部份黃鹼原，則加入乙酸乙脂再分離一次。各分液均須濃縮至 2—3 滴以備薄層色層分析 ( TLC ) 鑑定之用。
3. 環形薄層分析 ( Circular thin layer Co—chromatography ) 鑑定：將已知化合物 ( standard ) 與未知化合物相鄰點在薄層片之接近中央位置，使溶劑自中央向四周作幅射展開，開展後之薄層片用適當染劑噴染後可得不同之色



點，藉色點之呈色及 Rf，將未知物與已知物比對，直接鑑定之：(Becker & Averett 1978)

A 黃驗原之鑑定：

1. 標準液之配置：山扁豆素 (Kaempferol, Sigma, K0125) 槲皮素 (Quercetin, Sigma Q-0125) 及楊梅素 (Myricetin, Sigma M. 6760) 各稱取 0.1 克，混合物溶於 50ml 之分析級純甲醇中。
2. 展開溶劑由 Benzene : MEK (Methyl Ethyl Ketone) : MeOH 60 : 24 : 12 (v / v) 配成，低溫保存。
3. 未知黃驗原係指水解後溶於乙酸乙脂分液中之黃驗原。
4. 將薄層片 (Brinkmann 0.1mm polyamide 11 Precoated TLC) 中心劃一徑約 3 cm 之圓圈，在圈上適當位置用毛細管點上未知黃驗原而於其鄰位上點標準液，熱風吹乾。
5. 將薄層片之中心與展開溶劑之引導棉蕊接觸，再覆以玻璃板 (20 × 20 cm) 鎮壓，約 1 小時後溶劑擴展至開展槽 (18 cm 直徑玻璃槽) 邊緣為止。
6. 風乾薄層片，並用噴霧器均勻噴上染劑—5% Naturstoff reagent A / MeOH, (Roth Chemical Karlsruhe, W, Germany)。
7. 染色後標準液中山扁豆素呈黃色，位在 Rf 0.46 處，槲皮素呈橙色位在 Rf 0.25 處，楊梅素呈橙色位在 Rf 0.06 處。(圖 3)

B 糖分子之鑑定：(Becker & Averett 1978)

1. 方法同前，其標準液係由下列五種單糖之 1% 水溶液配成：葡萄糖 (glucose, Sigma G. 5000)，半乳糖 (galactose, Sigma G-0750)，鼠李糖 (Rhamnose, Sigma A. 3131) 及木糖 (Xylose Sigma X-1500)。
2. 展開溶劑為新配之 Ethylacetate : Pyridine : H<sub>2</sub>O ; (6:3:2 v / v)。
3. 染劑：Anisidine 2.3g, Phthalic acid 4g, EtOH, 200ml, 低溫保存。
4. 噴染劑後之薄層須放入 115 °C 烘箱中烤 15 分鐘，各種糖之反應為：鼠李糖呈綠色，Rf 0.7，木糖呈紅色 Rf 0.6，阿拉伯糖呈紅色 Rf 0.55，葡萄糖呈綠色，Rf 0.5，半乳糖呈綠色，Rf 0.45。(圖 4)

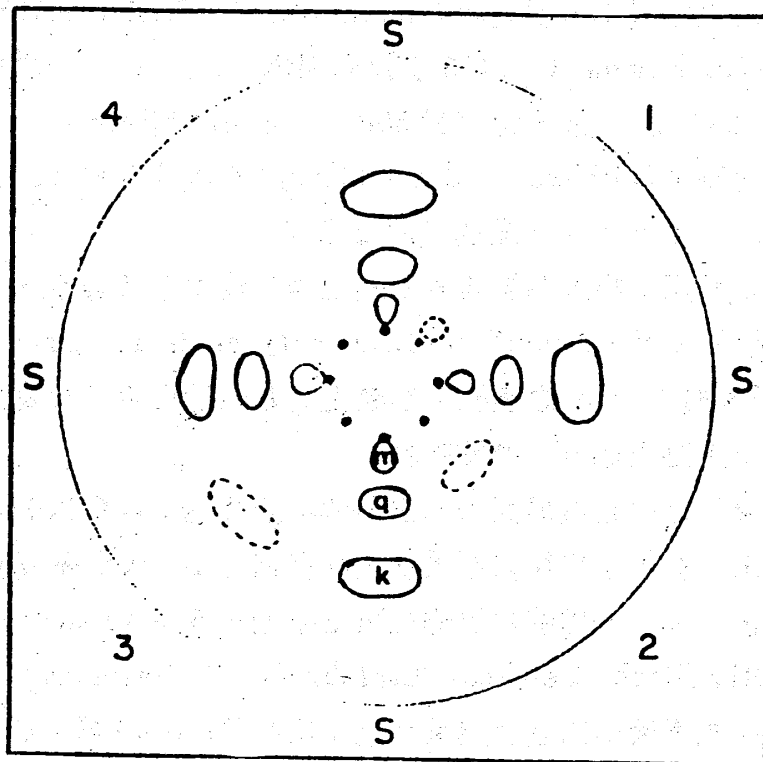


圖3 環形薄層法鑑定黃驗原模式圖

S帶：標準液 m=楊梅素，q=槲皮素，k=山扁豆素 1~3為待定物，  
比對後得：1=楊梅素、2=槲皮素、3=山扁豆素、4為對照組 僅滴加  
EtOAc

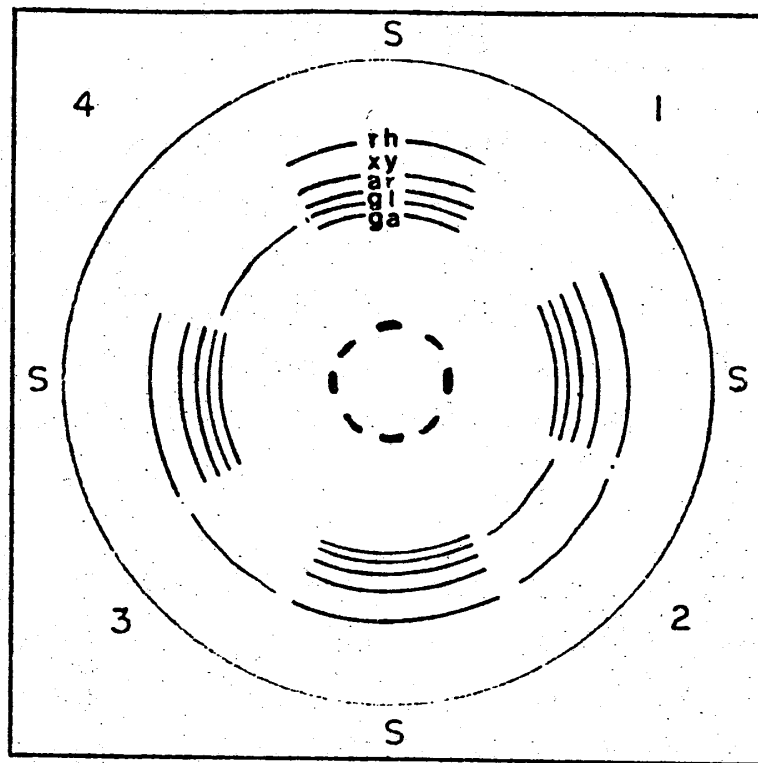


圖 4 環形薄層法鑑定糖類模式圖

S帶：標準液 rh = 鼠李糖，xy = 木糖，ar = 阿拉伯糖，gl = 葡萄糖，  
ga = 半乳糖，1~4帶為待定物；1：水（對照），2：鼠李糖及葡萄糖，  
3：鼠李糖，4：葡萄糖。

## 結 果

植物體內所含化合物之有、無係相互比較的結果，一種植物如果材料充分，鑑定儀器更精密，則可找出更微量的化合物，因此無法假定某種化合物絕對不存在於某植物中，僅能判斷其相對的有、無，即多量與微量 (Sfuessy T. F.) 與 (Crawford D. J. 1983)。化學分類一如形態分類的觀念，舉其主要而明顯、穩定之特徵比較之。本報告中所鑑定之各種化合物即依據此原則，選取有意義於系統分類上之類黃醌討論之，微量之化合物與花青素，植物鹼類雖屬類黃醌之衍生物，但非本文討論之範圍，故未予鑑定。

### (一) 濾紙層析結果之分析：

類黃醌分子在濾紙上之運行速率受溶劑特性之影響，極性分子團（如糖分子）在水溶液中運行速率較高，非極性分子團則在有機溶劑中運行速率較高。二向濾紙層析之結果由各斑點之位置（ $R_f$ ），可以初步判斷其化合物所屬類別。類黃醌之山扁豆素（Kaempferol）在B環上僅帶有一羥基，在TBA溶劑中運行速率最高（ $R_f$  0.8）依次為：帶兩羥基之槲皮素（Quercetin）， $R_f$  (TBA) 0.57 及帶三羥基之楊梅素（Myricetin） $R_f$  (TBA) 0.29，如分子中有羥基被糖分子取代，則運行速率減緩， $R_f$  TBA降低，糖置換之位置亦影響其TBA之運行速率，如Quercetin—3—0—rhamnoside  $R_f$  (TBA) = 0.61，Quercetin—7—0—rhamnoside 之  $R_f$  (TBA) = 0.55 與 Quercetin—3—0—glycoside 約為 0.44，此外糖之種類亦影響運行速率， $R_f$  (TBA) 依次為鼠李糖 > 阿拉伯糖 > 葡萄糖 > 半乳糖。

在醋酸水溶液中，帶糖分子之黃醌運行速率較高， $R_f$  (HOAc) 大，帶兩個單糖分子之黃醌又較帶一個單糖分子之運行速率高，如：Quercetin—3—0—rhamnogluoside (Rutin) 之  $R_f$  (HOAc) = 0.56，Quercetin—3—0—gluoside 之  $R_f$  (HOAc) 為 0.43。

濾紙上的呈色反應因黃醌原之不同而異，經氨熏處理後，B環上帶一羥基之山扁豆素與埔姜素（Vitexin）均呈黃綠色反應，B環上帶兩羥基之槲皮素及裸麥素（Orientin）呈黃色，B環上帶三羥基之楊梅素則呈金黃或略近橙色反應， $R_f$  相近之化合物有重疊部份，使用氨熏處理即可辨別 如Quercetin—3—0—glucoside 之  $R_f$  TBA / HOAc 為 0.55 / 0.43 而 Myricetin—3—0—rhamnoside 為 0.57 / 0.50，由氨熏處理而得知為一混合斑點。混合斑點之分離可使用 Sephadex LH20 柱式層析法分離之。

本文中所分析之七種水丁香濾紙層析結果，綜合於圖5、圖6中，各斑點之  $R_f$  及呈色記錄列表表二中。

### 二、吸收光譜分析：

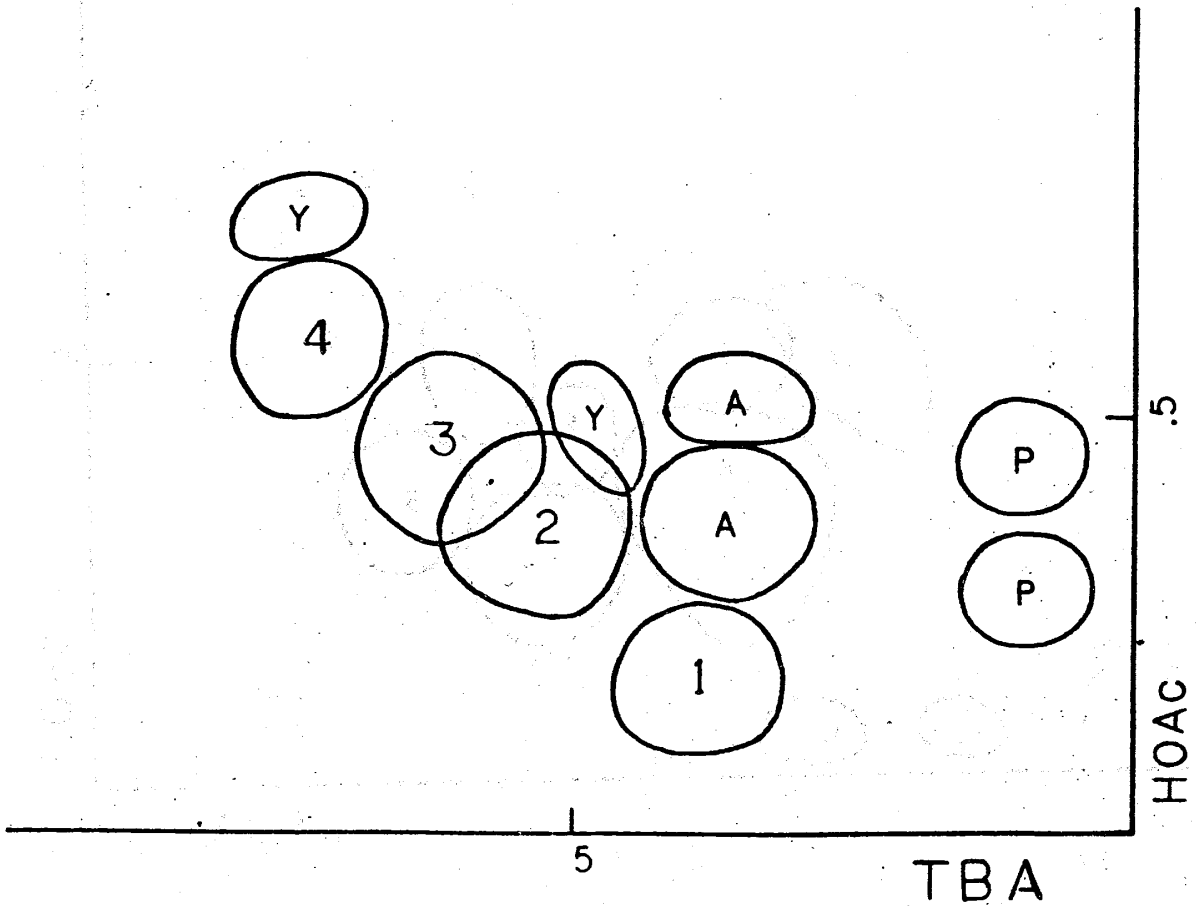


圖5 水丁香、細葉水丁香、黃花及毛盤黃花水丁香，卵葉水丁香等四種之類黃  
 鹼類濾紙色層分析圖譜。該四種及一亞種植物所含之類黃鹼屬於黃鹼酮類；  
 斑點號1：裸麥素 (Orientin)、2：埔姜素 (Vitexin)、3：異裸麥  
 素 (Isoorientin)、4：異埔姜素 (Isovitexin)、A：花青素 (Anth  
 ocyanin)、Y：淺黃斑點、P紫色斑。

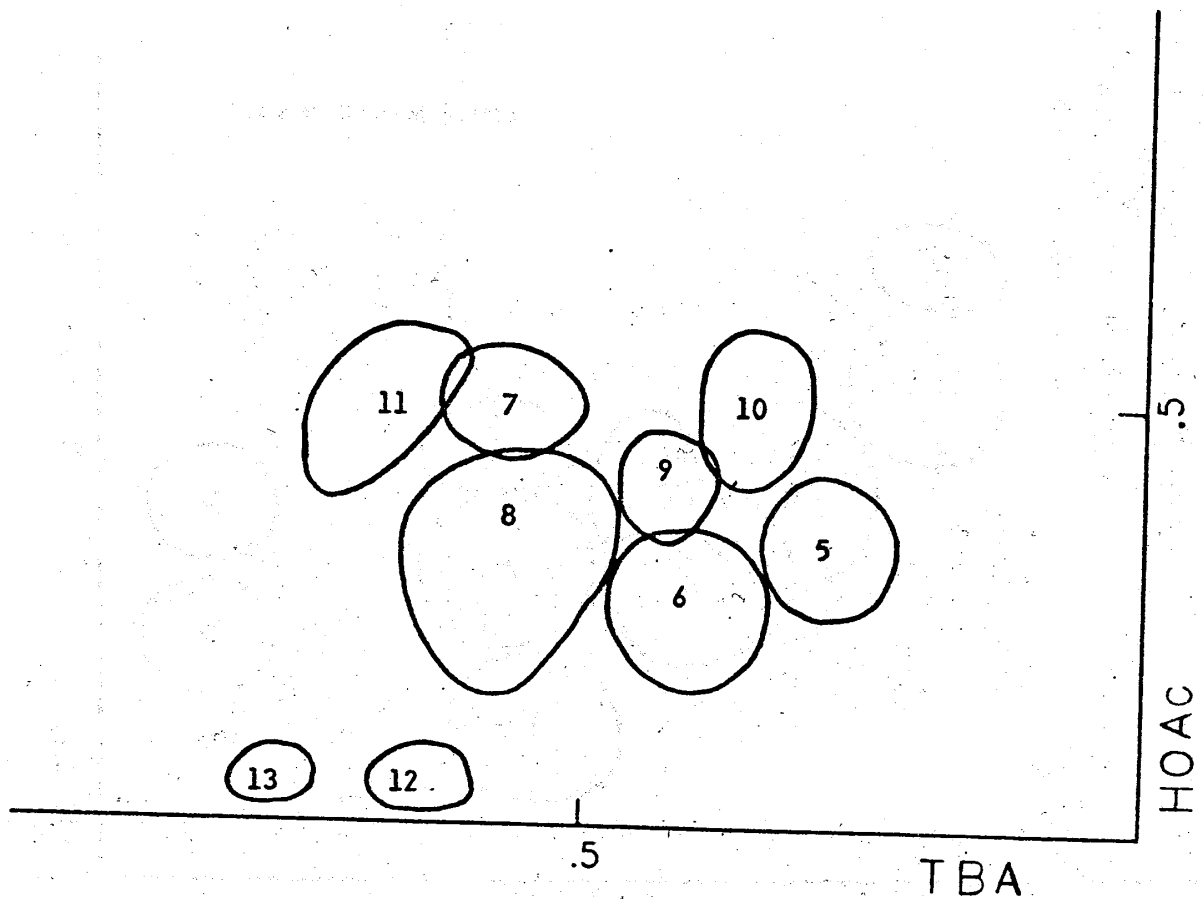


圖 6 白花水龍、水龍、小花水丁香等三種之類黃鹼濾紙色層分析圖譜，該三種植物所含之類黃鹼類屬於黃鹼醇類、斑點號 5:M-3-0-gal. 6:M-3-0-glu. 7:M-3-0-rham. 8:Q-3-0-glu, 9:Q-3-gal. 10:Unknown, 11:K-3-glu. 12:Q, 13:K, A: 花青素、P: 紫色斑、Y: 淺黃色斑 (M = 楊梅素 Myricetin, Q = 槲皮素 Quercetin, K = 山扁豆素 Kaempferol, glu = 葡萄糖, gal = 半乳糖, rham = 鼠李糖, Unknown 係一未定化合物)。

表二 水丁香屬植物葉中所含類黃酮類濾紙色層分析之 Rf 值及各斑點之顏色反應

斑點 編號	化 合 物	Rf 值		顏色反應（紫外燈下）	
		TBA	HOAc	無氨薰處理	氨薰處理
1	Orientin	40	20	藍紫色	黃色
2	Vitexin	50	34	"	黃綠色
3	Isoorientin	56	40	"	黃色
4	Isovitexin	65	45	"	黃綠色
5	Myricetin 3-0-galactoside	30	31	"	金黃色
6	Myricetin 3-0-glucoside	39	25	"	"
7	Myricetin 3-0-rhamnoside	57	50	"	"
8	Quercetin 3-0-glucoside	55	43	"	黃色
9	Quercetin 3-0-galactoside	45	43	"	"
10	unknown	44	54	黃色	"
11	Koempferol 3-0-glucoside	70	53	藍紫色	黃綠色
12	Quercetin	61	03	黃色	黃色
13	Kaempferol	80	01	黃色	黃色

\* 中名同圖 5, 6, 所註。

本省所產之七種水丁香屬植物葉中所含類黃鹼共有十三種，其中槲皮素 (Quercetin) 及山扁豆素 (Kaempferol) 不具備分類上的意義，未予分析，其餘各色素之吸收光譜記錄 (包括一未知化合物) 均列於表三中。

綜合濾紙層析記錄，吸收光譜記錄及薄層分析之直接鑑定結果，水丁香屬植物葉中之類黃鹼色素分子構造如圖 7 所示，其分佈情形則列於表四中。

水丁香、細葉水丁香、卵葉水丁香、黃花及毛盤黃花水丁香等四種及一亞種所含之色素相同，皆為黃鹼酮類即：埔姜素 (Vifexin)，異埔姜素 (Isovitexin)，裸麥表 (Orientin) 及異裸麥素 (Isoorientin)，此四種分子之吸收光譜記錄完全符合 Mabry (1970) 之數據 (Mabry, Markham, and Thomas 1970, The Systematic Identification of Flavonoids pl. 38, 37, 25, 23)。

白花水龍葉中含黃鹼醇類 (Flavonols) 9 種；3-半乳糖楊梅素 (斑點 5，下同) (Myricetin-3-0-galactoside)，3-葡萄糖楊梅素 (6) (Myricetin-3-0-glucoside)，3-鼠李糖楊梅素 (7) (Myricetin-3-0-rhamnoside)，3-葡萄糖槲皮素 (8) (Quercetin-3-0-glucoside)，3-半乳糖槲皮素 (9) (Quercetin-3-0-galactoside)，3-葡萄糖山扁豆素 (11) (Kaempferol-3-0-glucoside) 及一疑似 3'-雙葡萄糖槲皮素 (10) (Quercetin-3'-0-diglucoside) 之未知化合物，及有廣存於被子植物葉中之槲皮素 (12) (Quercetin) 及山扁豆素 (13) (Kaempferol) 等黃鹼原裸分子。

台灣之水龍 (三倍體) ( $2n=24$ ) 葉中所含之黃鹼醇類化合物與白花水龍全同。

日本之水龍 ( $2n=16$ ) 葉中之黃鹼醇類除楊梅素化合物缺如以外，餘與白花水龍相似。

小花水丁香葉中之黃鹼類組成除不含楊梅素化合物外其餘與白花水龍相同，雖然這兩個種分屬於不同的組中。

小花水丁香之葉粹取物中含有一明顯的未知化合物斑點 (斑點 10) 此斑點位於 Rf (TBA/HOAC).44/54，在紫外燈照射下呈黃色，氨薰處理後亦為黃色。綜合吸收光譜及薄層分析等資料，顯示此化合物為一槲皮素類之化合物，初步判斷為 Quercetin-3'-0-diglucoside，此化合物亦呈微量存於水龍組之各種中，但以小花水丁香含量最多，為主成份之一。本化合物因材料不足，未能做 NMR 測試，暫以未知物處理。



表三 水丁香屬所含類黃鹼之吸收光譜數據  
ABSORPTION MAXIMA OF THE FLAVONOIDS OF LUDWIGIA

Flavonoids	MeOH	MeOH/NaOMe	MeOH/AlCl <sub>3</sub>	MeOH/AlCl <sub>3</sub> /HCl	MeOH/NaOAc	MeOH/NaOAc/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Orientin	255, 267, 290sh, 348	272, 340sh, 405↑	275, 297sh, 331, 424↑	275, 297, 359, 387	271, 330sh, 395	263, 376, 427sh
Vitexin	270, 302sh, 335	280, 329, 395↑	278, 305, 348, 388	263sh, 279, 303, 345, 385	279, 298sh, 273	272, 314sh, 329sh, 345
Isoorientin	256, 270, 288sh, 349	276, 342sh, 410	277, 299sh, 330, 428	279, 294sh, 361, 385	269, 274sh, 340sh, 404	266, 304sh, 377, 423sh
Isovitexin	272, 336	278, 330, 390↑	265sh, 279, 296sh, 304, 352, 383	263sh, 280, 296sh, 304, 345, 380	278, 311, 333, 395	272, 314sh, 329sh, 345
Myricetin 3-0 galactoside	257, 304, 363	267, 328sh, 390sh dec.	276, 312, 426	271, 309, 410	268, 320, 394 dec.	260, 375
Myricetin 3-0 glucoside	257sh, 265, 298sh, 358	250sh, 273, 328, 402 dec.	272, 420	263, 360, 400	270, 403	260, 375
Myricetin 3-0 rhamnoside	256, 302sh, 353	267, 325, 388dec,	272, 314sh, 424	272, 304sh, 366sh, 404	269, 320sh, 384 dec.	256, 297, 376
Quercetin 3-0 glucoside	256, 298sh, 356	271, 329, 410	274, 302sh, 436	268, 300sh, 363, 403,	270, 328sh, 384	261, 296sh, 377
Quercetin 3-0 galactoside	257, 299sh, 362	272, 327, 409	275, 305sh, 311sh, 438	268, 299sh, 366sh, 405	274, 324, 380	262, 298sh, 377
Kaempferol 3-0 glucoside	265, 302sh, 252	274, 326, 399↑	275, 304, 352, 401	273, 301, 346, 395	273, 303, 378	265, 298sh, 353
Unknown	285, 313sh, 358	246sh, 398	300, 370	280, 359	313, 393	293, 366

註： ↑：表示曲線高度增強，dec表示平緩曲線 sh肩狀平緩曲線。

表四 水丁香屬各種之葉內主要類黃鹼化合物之分佈情形

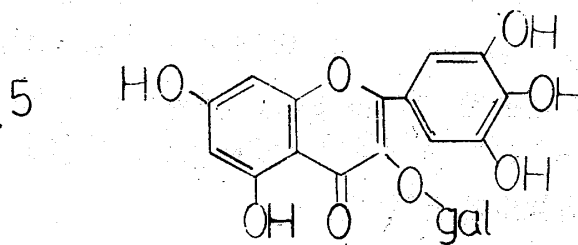
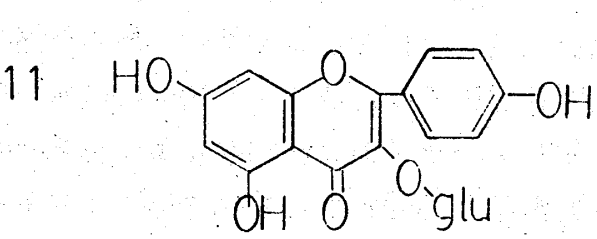
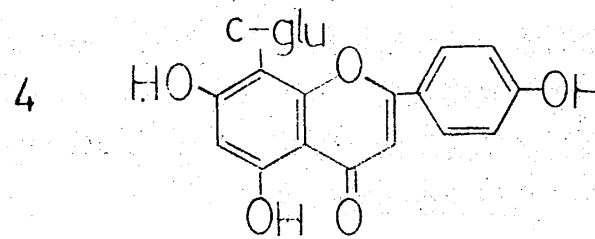
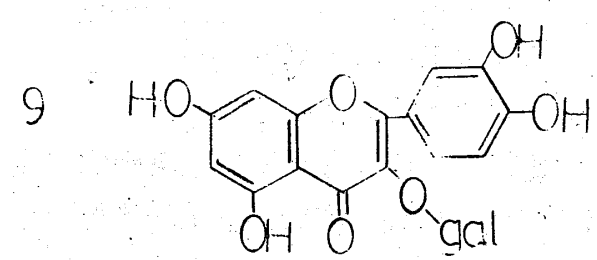
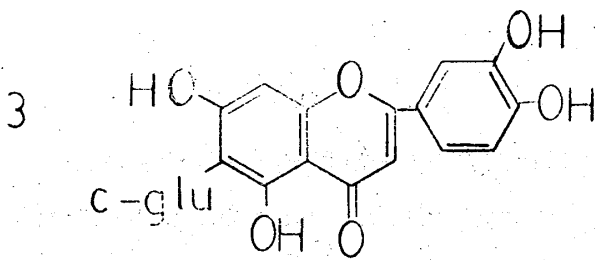
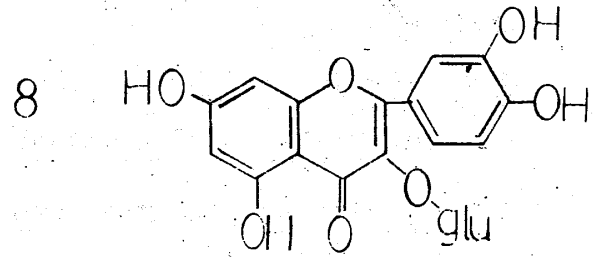
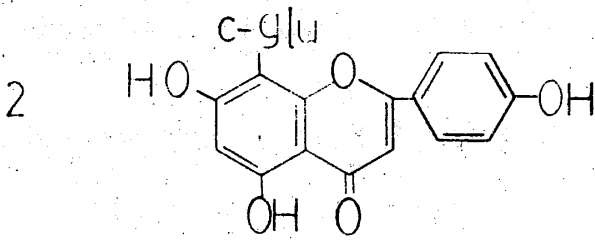
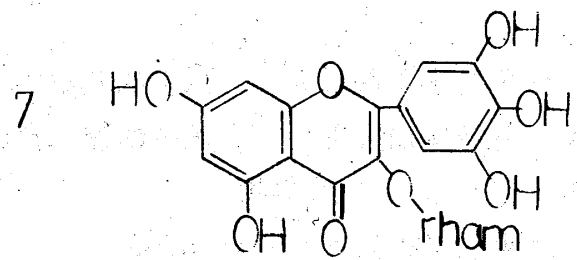
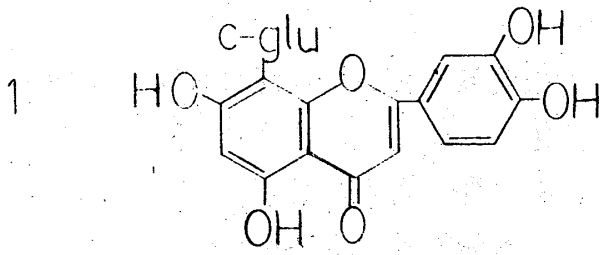
植 物 種 類	化 合 物										
	ORIENTIN	ISOORIENTIN	VITEXIN	ISOVITEXIN	MYRICETIN-3-0-galactoside	MYRICETIN-3-0-glucoside	MYRICETIN-3-0-rhamnoside	QUERCETIN-3-0-glucoside	QUERCETIN-3-0-galactoside	Unknown	KAEMPFEROL-3-0-glucoside
Section Macrocarpon											
<u>L. octovalvis</u>	X	X	X	X							
Section Fissendocarpa											
<u>L. hyssopifolia</u>	X	X	X	X							
Section Nipponia											
<u>L. epilobioides</u> ssp. <u>epilobioides</u>	X	X	X	X							
<u>L. epilobioides</u> ssp. <u>greatrexii</u>	X	X	X	X							
Section Miquelia											
<u>L. ovalis</u>	X	X	X	X							
Section Oligospermum											
<u>L. adscendens</u>						X	X	X	X	X	X
<u>L. peploides</u> ssp <u>stipulacea</u> ( from Japan)								X	X	X	X
( from Taiwan)						X	X	X	X	X	X
Section Caryophylloidea											
<u>L. perennis</u>								X	X	X	X

\* Kaempferol 及 Quercetin 未列於表中

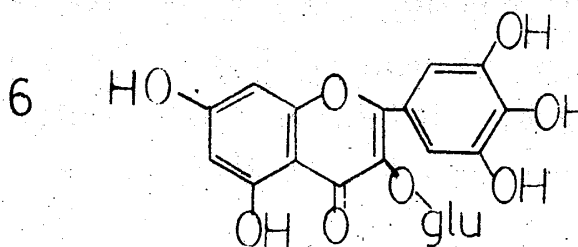
圖7 水丁香屬植物葉中所含已知類黃鹼色素分子構造圖

SPOT NO.

SPOT NO.



glu = glucose  
gal = galactose  
rham = rhamnose.



## 討 論

台灣的水丁香屬植物可以根據其葉中所含之類黃鹼（表四）而區分成兩群，第一群含 C-黃鹼酮類，第二群含黃鹼醇類，其區分如下：

第一群：含 C-黃鹼酮類

大果水丁香組 § Macrocarpon

水丁香 (Ludwigia octovalvis)

丁香蓼組 § Nipponia

黃花及毛盤黃花水丁香

(L. epilobioides ssp epilobioidis ε

L. epilobioides ssp greatrexi)

細葉水丁香組 § Fissendocarpa

細葉水丁香 (L. hyssopifolia)

卵葉水丁香組 § Miquelia

卵葉水丁香 (L. ovalis)

第二群：含黃鹼醇類

水龍組 § Oligospermum

白花水龍 (L. adscendens)

水龍 (L. peploides ssp stipulacea)

石竹葉水丁香組 § Caryophylloidee

小花水丁香 (L. perennis)

比較第一群中各種所含之黃鹼酮，發現並無化學上的種間差異 (Interspecific variability) 存在，亦無化學上的族群間差異 (Interpopulation variability)，此結果與 Averett 與 Raven 在 1984 年之報告中之結論相符合。

植物體內進行生合成 (Biosynthesis) 所製造之各種化合物係受基因之控制，故可藉研究其次級代謝物來判斷各分類群間的親緣關係，尤適於做科以下，種間，種內族群間關係之研究。類黃鹼類 (Flavonoids) 亦顯示若干演化意義，一般以能合成黃鹼酮者為原始型，合成黃鹼醇者為進步型，兩者並存則認為是最原始之型式，(Myrtocarpus 組有此典型) 乃因植物在演化途徑上，有喪失合成某類化合物基因之傾向 (Harborn 1966, 1976, 1977)。依此觀之，第一群中之四個組，包括四種及一亞種，表現為化學上的原始型態。

再綜合形態分類上 (Raven 1963., Ramamoorthy 1979.) 解剖學上 (Eyde 1981) 之資料觀之，水丁香屬中之各組有着獨立演化之趨勢 (Eyde 1981., Averett & Raven 1984., Averett, pers. comm. 1985) 故第一群之四個不同組之植物雖然在化學上有相同的黃鹼酮組成，但並不意味着組之間有何種程度的近緣關係。

在第二群植物中，種間的化學差異明顯，白花水龍 (L. adscendens) 和台灣的水龍 (L. peploides ssp stipulacea,  $2n=24$ ) 具有完全相同的黃鹼醇類組成 (Flavonols)，且均有楊梅素類 (Myricetin base) 及山扁豆素 (Kaempferol) 化合物，此與 Averett 等之結論不符，Averett & Raven 1984 年之報告中強調水龍組 (Section Oligospermum) 中之各種均僅有槲皮素類化合物 (Quercetin)，但日本產之水龍 ( $2n=16$ ) 並不

含楊梅素，故推測 Averett 採用之研究材料與日本之二倍體水龍相近而與台灣產之三倍體水龍親緣較疏，亦可見這一個亞種中存在着族群上或地理上的差異。

水龍 ( $2n=16$  或  $2n=24$ ) 另亦分佈於中國大陸安徽、浙江一帶，琉球亦有之 (Raven 1963)，但未悉此二區域是否產有三倍體 ( $3n=24$ ) 之水龍，亦未見有關化學分類之報告，若此二地區之三倍體水龍中有楊梅素類化合物存在，則台灣的水龍之來源問題即可獲解決，其“細胞學以及形態學觀察顯示自然界存在的三倍體植物(水龍)可能是由二倍體的水龍 ( $n=8$ ) 與四倍體的白花水龍 ( $n=16$ ) 雜交而產生”(引用彭文 1983) 之論點亦獲肯定。

白花水龍 (*L. adscenders*) 經證實為一四倍體植物 ( $4n=32$ ) (彭, 1983) 分佈於本省南部，本報告所用之材料係中研院植物所彭鏡毅博士所提供者，計有四重溪、台南、嘉義及另一採自印度之樣品，經分析後發現其所含之黃蠟醇類全同，顯示此一植物並無族群上或地理上之差異 (Geographical distinction)。根據 Raven 氏之研究，白花水龍之主要分佈地為亞洲，除印度外尚有中南半島、菲律賓、中國大陸西南各省。目前尚未見各該地區有關此種之化學分類研究報告，故尚無法完全確定是否不具地理差異。

小花水丁香 (*L. pirennis*) 為石竹葉水丁香組 (Section *Caryophylloidea*) 中之唯一種 (Monotypic species)，僅含槲皮素類及山扁豆素類化合物，在化學觀點上看，此種屬於進步型，再依據解剖學上的證據，小花水丁香係由 *Myrtocarpus* 複合組中較早分化的一支 (Eyde 1981.)， “組”之設定甚為明確，並獲得化學分類上的證明。

小花水丁香另分佈於中國大陸西南各地 (兩廣、雲南、海南島) 及中南半島 (Raven 1963) 唯未見該此地區之相關研究報告，是否存在着族群間或地理上的歧異，尚無法斷定。

## 誌 謝

筆者承中央研究院植物所彭鏡毅博士惠賜國內、外重要標本及參考資料，並在研究期間提供重要之建議，謹致上最深之感謝，並感謝中研院植物所周昌弘博士、林業試驗所鍾旭和博士、徐國士博士在儀器使用上之協助，筆者並感謝美國聖路易大學楊遠波先生提供重要實驗材料，美國聖路易密蘇里大學 Dr. John Averett 提供重要之建議，並感謝師大呂光洋教授在採集標本上之鼎力協助。

## 參考文獻

- 1 Averett, J. E. & P. H. Raven. 1984. Flavonoids of Onagraceae Ann. Missouri Bot. Gar. 71:30-34.
- 2 Becker, H., Exner, J., and Averett, J. E. 1978. Circular Chromatography, a convenient method for phytochemical analyses. Phytochem. Bull. 11:55-57.
- 3 Chao, J. M. 1966. The *Ludwigia* of Taiwan. Bull. Taiwan Normal Univ. XI Part II 289-296.

4. Crawford, J. J. 1973. Isolation and identification of common Flavonones and Flavonols from plant materials for Chemosystematic studies. *Phytochemical Bull.* 6(1):4-9.
5. Eyde, R. H. 1981. Reproduction structures and evolution in Ludwigia (Onagraceae) III Vascular Nectaries, Conclusions. *Ann. Missouri Bot. Gar.* 68: 379-412.
6. Harborne, J. B. 1966. The evolution of flavonoid pigments in plants. Pp. 271-295 in T. Swain (editor), *Comparative phytochemistry*. Academic press. London.
7. ————. 1967. *Comparative Biochemistry of the flavonoids*. Academic press, London.
8. ————. 1977. Flavonoids and the evolution of angiosperms. *Biochem. Syst. Evol.* 5: 7-22.
9. Hara, H. 1953. Ludwigia versus Jussiaea. *J. Jap. Bot.* 28: 289-294.
10. Howard. Z. G. 1970. Biochemical systematic investigations of Twenty-one species of the Genus Oenothera (Onagraceae) Dissertation, U. Texas Austin.
11. Mabry, T. J., Markham, K., and Thomas, M. 1970. *The Systematic identification of Flavonoids*. Springer Verlag Inc., New York.
12. Markham, K. R. 1982. *Techniques of Flavonoid Identification* Academic Press London.
13. Munz, P. A. 1965. *North America Flora Onagraceae*. The New York Botanical Garden.
14. Peng, C. I. 1983. Triploidy in Ludwigia in Taiwan, and the discovery of Ludwigia adscendens (Onagraceae).
15. Ramamoorthy, T. P. 1979. A Sectional revision of Ludwigia Sect. Myrtocarpus S. Lat. (Onagraceae). *Ann. Missouri Bot. Gar.* 66: 839-896.
16. Raven, P. H. 1963. The old world species of Ludwigia (including Jussiaea) with a synopsis of the genus (Onagraceae). *Rainwardtia* 6: 327-427.
17. ————. 1977a. Onagraceae. In H. L. Li, T. S. Liu, T. C. Huang, T. Koyama and C. E. DeVol (eds.) *Flora of Taiwan*, Vol. 3, Epoch publ. co. Taipei, Pp. 879-899.
18. ————. and W. Tai, 1979. Observation of chromosomes in Ludwigia (Onagraceae) *Ann. Missouri Bot. Gar.* 66: 862-879.
19. Stuessy, T. F. and Crawford, D. J. 1983. Flavonoids and Phylogenetic Reconstruction. *Pl. Syst. Evol.* 143: 83-107.

FLAVONOID SYSTEMATICS OF *LUDWIGIA* (ONAGRACEAE) IN TAIWAN

Key words: *Ludwigia*, Onagraceae, Chemotaxonomy, Glycoflavone, Flavonoid

by

*Shong Huang*

Abstract

Two groups of species can be recognized in *Ludwigia*: one includes *L. octovalvis*, *L. hyssopifolia*, *L. epilobioides* and *L. ovalis* presenting glycoflavones; and the other includes *L. adscendens*, *L. peploides* and *L. perennis* containing flavonols based on kaempferol, quercetin and myricetin. Most of the flavonols are 3-O-monoglycosides, whereas a suggested compound quercetin 3'-O-diglucoside is found mainly in the leaf of *L. perennis*. The phylogeny and systematic relationships within this genus are discussed.