

# 槟榔果实的酚类化学成分与抗菌活性的初步研究

张 兴, 梅文莉, 曾艳波, 刘 建, 戴文君, 戴好富\*

(中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 海口 571101)

**摘要:** 从槟榔(*Areca catechu* L.)果实乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离得到了5个酚类成分, 经波谱分析, 分别鉴定为: 异鼠李素(1)、金圣草黄素(2)、木犀草素(3)、(±)-4',5-二羟基-3',5',7-三甲氧基黄酮酮((4a, 4b)和巴西红厚壳素(5)。以上化合物均为首次从该属植物中分离得到。用滤纸片琼脂扩散法表明化合物(5)对 MRSA 和金黄色葡萄球菌有明显抑制作用。

**关键词:** 槟榔; 酚类成分; 抗菌活性

中图分类号: Q946

文献标识码: A

文章编号: 1005-3395(2009)01-0074-03

## Phenolic Constituents from the Fruits of *Areca catechu* and Their Anti-bacterial Activities

ZHANG Xing, MEI Wen-li, ZENG Yan-bo, LIU Jian, DAI Wen-jun, DAI Hao-fu\*

(Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China)

**Abstract:** Five phenolic compounds were isolated from ethanol extraction of fruits of *Areca catechu*. On the basis of spectroscopic evidence (NMR, MS, etc) and spectral data, they were identified as isorhamnetin (1), chrysoeriol (2), luteolin (3), (±)-4',5-dihydroxy-3',5',7-trimethoxyflavonone (4), and jacareubin (5). All the compounds were isolated from *Areca* for the first time. Anti-bacterial activities showed that compound 5 had significant inhibitory effect on methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) and *Staphylococcus aureus*.

**Key words:** *Areca catechu*; Phenolic constituents; Anti-bacterial activity

槟榔(*Areca catechu* L.)为棕榈科(Palmae)槟榔属植物,为常绿乔木。主要分布在广东、海南和台湾,广西、云南、福建等省也有栽培。槟榔果实为咀嚼嗜好品,又可供药用,在我国被列为四大南药之首,具有消积驱虫、降气行水之功效,主治人体肠道寄生虫,食积腹痛,泻痢后重,疟疾,水肿胀满,脚气肿痛<sup>[1-2]</sup>。槟榔果实含有槟榔碱、油脂和鞣质等多种成分<sup>[2]</sup>。现代药理研究结果表明,槟榔果实提取物具有抗病原微生物、抗血栓、降血糖、驱虫<sup>[2]</sup>、抗 HIV-1<sup>[3]</sup>、抗抑郁<sup>[4]</sup>和抗氧化<sup>[5]</sup>等活性。

前人对槟榔中化学成分的研究主要集中在槟榔碱等生物碱类化合物,对其中的非生物碱类成分则少有报道。为了进一步寻找槟榔中的生理活性成分,我们对槟榔果实进行了植物化学成分分析及活性测试。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

槟榔(*Areca catechu*)果实于2006年3月采自海南省定安县,由中国热带农业科学院生物技术研究所代正福副研究员鉴定,凭证标本(BL200603)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。柱层析硅胶(200~300目)和薄层层析硅胶为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Merck 公司产品。

抗菌活性供试病原菌有耐甲氧西林金黄色葡萄球菌(Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*, MRSA) ATCC 9551, 由英国 Heriot Watt 大学 Grant J Burgess 博士提供;金黄色葡萄球菌(*S. aureus*) ATCC 51650 和白色念珠菌(*Candida albicans*) ATCC

收稿日期: 2008-04-23

接受日期: 2008-07-25

基金项目: 973 计划前期研究专项(2007CB116306); 国家科技支撑计划(2007BA127B04)

\* 通讯作者 Corresponding author

10231 购于海南省药品检验所。

## 1.2 仪器

熔点用 X-5 型显微熔点仪(北京泰克)测定(温度未校正);MS 谱在 Autospec-300 质谱仪上测定;NMR 用 Bruker AV-400 型超导核磁仪测定,以 TMS 为内标。比旋光度用 Autopol III 旋光仪测定。

## 1.3 提取和分离

槟榔的新鲜果实(39.7 kg)剁碎后用工业乙醇浸提3次,每次7d。将提取液减压回收乙醇至无醇味,得到乙醇提取物,将乙醇提取物分散于水中成悬浊液,依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇各萃取3次,分别浓缩后得到石油醚浸膏(6.3 g),乙酸乙酯浸膏(23.1 g)和正丁醇浸膏(33.0 g)。

乙酸乙酯浸膏(23.1 g)经减压硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(50:1~1:1)梯度洗脱得到8个部分(Fr 1~Fr 8)。Fr 1(1.73 g)经硅胶柱色谱(200~300目),以石油醚-丙酮(4:1~2:1)梯度洗脱得到化合物4(13.6 mg)。Fr 3(4.27 g)经 Sephadex LH-20 柱色谱,以95%乙醇洗脱得4个流份(Fr 3-1~Fr 3-4),Fr 3-1(1.1 g)经反复 Sephadex LH-20 柱色谱(95%乙醇洗脱)得到化合物1(19.0 mg)和2(3.1 mg);Fr 3-2(109.1 mg)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮(4:1)洗脱得到化合物5(11.6 mg)。Fr 4(3.44 g)依次经 Sephadex LH-20 柱色谱(95%乙醇洗脱)和硅胶柱色谱氯仿-甲醇(20:1)洗脱得到化合物3(16.1 mg)。

## 1.4 结构鉴定

**异鼠李素 (Isorhamnetin, 1)** 黄色粉末, mp: 307~308°C, 分子式为:  $C_{16}H_{12}O_7$ ; ESI-MS  $m/z$ : 317  $[M+H]^+$  (100), 301  $[M-CH_3]^+$  (15), 223 (23), 207 (60), 131 (15), 115 (90), 69 (7)。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):  $\delta$  12.46 (1H, s, 5-OH), 7.76 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2'), 7.69 (1H, dd,  $J = 8.5, 1.7$  Hz, H-6'), 6.94 (1H, d,  $J = 8.4$  Hz, H-5'), 6.48 (1H, d,  $J = 1.1$  Hz, H-8), 6.20 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-6), 3.84 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz):  $\delta$  147.3 (s, C-2), 135.7 (s, C-3), 175.8 (s, C-4), 156.1 (s, C-5), 98.1 (d, C-6), 163.9 (s, C-7), 93.5 (d, C-8), 160.6 (s, C-9), 102.9 (s, C-10), 121.9 (s, C-1'), 115.4 (d, C-2'), 146.5 (s, C-3'), 148.7 (s, C-4'), 111.7 (d, C-5'), 121.6 (d, C-6'), 55.7 (q, 3'-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献[6]报道的异鼠李素

数据对照一致,确定该化合物为异鼠李素。

**金圣草黄素 (Chrysoeriol, 2)** 黄色针晶, mp: 336~337°C, 分子式为:  $C_{16}H_{12}O_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 300  $[M]^+$  (100), 285 (50), 272 (16), 269 (8), 152 (22), 152 (12), 148 (20)。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):  $\delta$  12.97 (1H, s, 5-OH), 7.56 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-6'), 7.55 (1H, s, H-2'), 6.93 (1H, d,  $J = 8.9$  Hz, H-5'), 6.89 (1H, s, H-3), 6.50 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-8), 6.19 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-6), 3.89 (3H, s, 3'-OCH<sub>3</sub>);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz):  $\delta$  163.5 (s, C-2), 103.5 (d, C-3), 181.7 (s, C-4), 157.2 (s, C-5), 98.8 (d, C-6), 164.2 (s, C-7), 94.0 (d, C-8), 161.3 (s, C-9), 103.1 (s, C-10), 121.4 (s, C-1'), 110.1 (d, C-2'), 150.7 (s, C-3'), 147.9 (s, C-4'), 115.7 (d, C-5'), 120.3 (d, C-6'), 55.9 (q, 3'-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献[7]报道的金圣草黄素数据对照一致,确定该化合物为金圣草黄素。

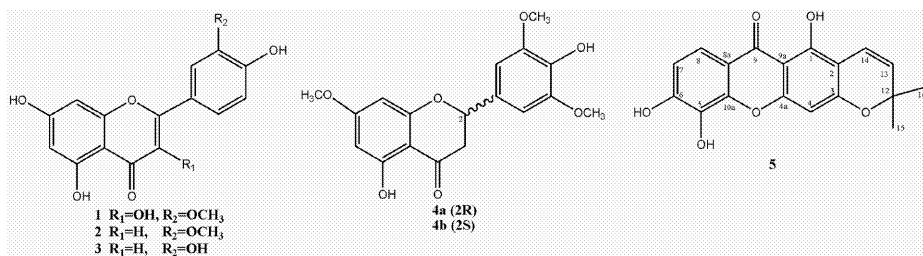
**木犀草素 (Luteolin, 3)** 黄色粉末, mp: 328~330°C, 分子式为:  $C_{15}H_{10}O_6$ ; ESI-MS  $m/z$ : 285  $[M-H]^-$ 。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 400 MHz):  $\delta$  12.97 (1H, s, 5-OH), 7.41 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6'), 7.40 (1H, s, H-2'), 6.89 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5'), 6.67 (1H, s, H-3), 6.44 (1H, s, H-8), 6.19 (1H, s, H-6);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz):  $\delta$  163.8 (s, C-2), 102.8 (d, C-3), 181.5 (s, C-4), 161.4 (s, C-5), 98.7 (d, C-6), 164.0 (s, C-7), 93.7 (d, C-8), 157.2 (s, C-9), 103.6 (s, C-10), 121.4 (s, C-1'), 113.3 (d, C-2'), 145.6 (s, C-3'), 149.5 (s, C-4'), 115.9 (d, C-5'), 118.9 (d, C-6')。上述波谱数据与文献[8]报道的木犀草素数据对照一致,确定该化合物为木犀草素。

**(±)-4',5-二羟基-3',5',7-三甲氧基黄酮 [(±)-4',5-Dihydroxy-3',5',7-trimethoxyflavone, 4]** 白色粉末, mp: 156~157°C, 分子式为:  $C_{18}H_{18}O_7$ , ESI-MS  $m/z$ : 346  $[M]^+$ ,  $^1H$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  12.02 (1H, s, 5-OH), 6.67 (2H, s, H-2', H-6'), 6.08 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-6), 6.06 (1H, d,  $J = 2.2$  Hz, H-8), 5.63 (1H, s, 4'-OH), 5.32 (1H, dd,  $J = 13.1, 2.8$  Hz, H-2), 3.10 (1H, dd,  $J = 17.2, 13.2$  Hz, H-3a), 2.79 (1H, dd,  $J = 17.2, 2.9$  Hz, H-3b);  $^{13}C$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  79.6 (d, C-2), 43.6 (t, C-3), 195.8 (s, C-4), 164.1 (s, C-5), 95.2 (d, C-6), 168.0 (s, C-7), 94.3 (d, C-8), 162.7 (s, C-9), 103.1 (s, C-10), 135.3 (d, C-1'), 103.2 (d, C-2'), 147.2 (s, C-3'), 129.4 (s, C-4'),

147.2 (s, C-5'), 103.2 (d, C-6'), 56.4 (q, 3'-OCH<sub>3</sub>), 56.4 (q, 5'-OCH<sub>3</sub>), 55.7 (q, 7-OCH<sub>3</sub>)。上述波谱数据与文献[9]报道的4',5'-二羟基-3',5',7'-三甲氧基黄酮酮数据对照一致,由于化合物4的比旋光度为: $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$  (c 1.0 CHCl<sub>3</sub>),推测该化合物为一对外消旋体,即(±)-4',5'-二羟基-3',5',7'-三甲氧基黄酮酮。

**巴西红厚壳素(Jacareubin, 5)** 黄色针晶, mp: 256 ~ 257°C, 分子式: C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>; ESI-MS *m/z*: 327 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 13.55 (1H, s, 1-OH), 7.62 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-8), 6.99 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H-7), 6.67 (1H, d, *J* =

10.0 Hz, H-13), 6.34 (1H, s, H-4), 5.73 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-14), 1.47 (6H, s, 15-OCH<sub>3</sub> and 16-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz): δ 162.1 (s, C-1), 106.2 (s, C-2), 159.7 (s, C-3), 96.5 (d, C-4), 134.3 (d, C-5), 153.3 (s, C-6), 115.8 (d, C-7), 118.5 (d, C-8), 182.3 (s, C-9), 80.0 (s, C-12), 116.8 (d, C-13), 129.7 (d, C-14), 29.5 (q, C-15), 29.5 (q, C-16), 158.9 (s, C-4a), 114.8 (s, C-8a), 104.6 (s, C-9a), 147.9 (s, C-10a)。上述波谱数据与文献[10]报道的巴西红厚壳素数据对照一致,确定该化合物为巴西红厚壳素。



## 2 结果和讨论

本次研究从槟榔果实中分离鉴定了5个酚类成分(1~5),分别鉴定为:异鼠李素(1),金圣草黄素(2),木犀草素(3), (±)-4',5'-二羟基-3',5',7'-三甲氧基黄酮酮(4)和巴西红厚壳素(5)。其中1~4为黄酮类化合物,5为咕酮类化合物,以上化合物均为首次从该属植物中分离得到。本次研究采用滤纸片琼脂扩散法(滤纸圆片直径为6 mm)测定了化合物1~5的抗菌活性,结果表明化合物5对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌和金黄色葡萄球菌均有明显抑制作用,抑菌圈直径均为9 mm,而对白色念珠菌则没有表现出抑菌活性。其余化合物对耐甲氧西林金黄色葡萄球菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌均没有表现出抑制活性。

## 参考文献

- [1] 广东省植物研究所. 海南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977: 169-170.
- [2] 戴好富, 梅文莉. 海南药用植物现代研究 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2007: 33-37.
- [3] Kusumoto I T, Nakabayashi T, Kida H, et al. Screening of various plant extracts used in ayurvedic medicine for inhibitory effects on

human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) protease [J]. *Phytother Res*, 1995, 9: 180-184.

- [4] Dar A, Khatoon S. Antidepressant effects of ethanol extract of *Areca catechu* in rodents [J]. *Phytother Res*, 1997, 11: 174-176.
- [5] Wetwitayaklung P, Phaechamud T, Limmatvapirat C, et al. The study of antioxidant capacity in various part of *Areca catechu* L. [J]. *Naresuan Univ J*, 2006, 14(1): 1-14.
- [6] Gu H F (古海锋), Chen R Y (陈若云), Sun Y H (孙玉华), et al. Studies on chemical constituents from herb of *Dracocephalum moldavica* [J]. *Chin J Chin Mat Med* (中国中药杂志), 2004, 29(3): 232-234. (in Chinese)
- [7] Chen R (陈荣), Liang J Y (梁敬钰), Yang Y (杨洋), et al. Chemical constituents from *Physalis alkekengi* and structure revision of physalin G [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2007, 5(3): 186-189. (in Chinese)
- [8] Shen J (沈进), Liang J (梁建), Peng S L (彭树林), et al. Chemical constituents from *saussurea stella* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2004, 16(5): 391-394. (in Chinese)
- [9] Wollenweber E. Exudate flavonoids of Mexican ferns as chemotaxonomic markers [J]. *Rev Latinoam Quim*, 1984, 15(1): 3-11.
- [10] Westerman P W, Gunasekera S P, Uvais M, et al. Carbon-13 n.m.r. study of naturally occurring xanthone [J]. *Org Magn Reson*, 1977, 9(11): 631-636.