

# 油榄仁果实化学成分的研究

胡立志<sup>1,2</sup>, 周忠玉<sup>2</sup>, 贾永霞<sup>2</sup>, 谭建文<sup>2\*</sup>, 曹庸<sup>1</sup>, 田代科<sup>3</sup>

(1. 华南农业大学食品学院, 广州 510642; 2. 中国科学院植物资源保护与可持续利用重点实验室, 中国科学院华南植物园, 广州 510650; 3. 上海辰山植物园 / 中国科学院上海辰山植物科学研究中心, 上海 201602)

**摘要:** 为了解油榄仁(*Terminalia bellirica* Roxb.)的化学成分,从油榄仁果实的乙酸乙酯提取物中分离得到 11 个化合物,通过波谱分析,分别鉴定为:表松脂酚 (1)、(-)-芝麻素 (2)、麻醉椒苦素 (3)、二氢醉椒素 (4)、异香兰素 (5)、3,4-二羟基苯甲酸 (6)、没食子酸 (7)、没食子酸甲酯 (8)、没食子酸乙酯 (9)、3,4,8,9,10-五羟基二苯并[b,d]吡喃-6-酮 (10)、polystachyol (11),其中化合物 1-6、10 和 11 为首次从油榄仁果实中分离得到。

**关键词:** 油榄仁; 化学成分; 酚酸; 木脂素

doi: 10.3969/j.issn.1005-3395.2014.04.014

## Chemical Constituents from the Fruits of *Terminalia bellirica* Roxb.

HU Li-zhi<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhong-yu<sup>2</sup>, JIA Yong-xia<sup>2</sup>, TAN Jian-wen<sup>2\*</sup>, CAO Yong<sup>1</sup>, TIAN Dai-ke<sup>3</sup>

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. Key Laboratory of Plant Resources Conservation and Sustainable Utilization, South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Shanghai Chenshan Botanical Garden/Shanghai Chenshan Plant Science Research Center, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201602, China)

**Abstract:** In order to understand the chemical constituents of *Terminalia bellirica* Roxb., fourteen compounds were isolated from ethyl acetate extract of the fruits of *T. bellirica*. On the basis of spectral data, they were identified as epipinoresinol (1), (-)-sesamin (2), methysticin (3), dihydrokawain (4), isovanillin (5), 3,4-hydroxy benzoic acid (6), gallic acid (7), methyl gallate (8), ethyl gallate (9), 3,4,8,9,10-pentahydroxydibenzo[b,d]pyran-6-one (10), polystachyol (11). Compounds 1-6, 10 and 11 were obtained from this species for the first time.

**Key words:** *Terminalia bellirica*; Chemical constituent; Phenolic acid; Lignanoid

油榄仁(*Terminalia bellirica* Roxb.)为使君子科(Combretaceae)榄仁属高大落叶乔木,在我国自然分布于云南,主产西双版纳、金平、抢源、耿马等县;还广布于印度、锡金、缅甸、泰国、老挝、柬埔寨、越南、马来半岛及印度尼西亚等地区,东达摩鹿加。油榄仁是热带季节性雨林中的高大乔木,常是沟谷、低丘季节雨林的组成树种,在向阳山坡及疏林中也有分布,在个别地段还能形成优势。目

前,我国广东省亚热带地区有引种栽培,显示出良好适应性和栽培性状。油榄仁树干通直,树冠小,生长快,果实入药,果仁含油,是速生用材树种和有价值的经济树种。相关研究表明,油榄仁种仁的含油量达 44.6%,油酸达 27.6%,亚油酸达 31.8%;其果皮含单宁,用于鞣革、制黑色染料、改进兰靛及制造墨水。果实可供药用<sup>[1]</sup>,据唐本草记载,其性苦寒,主治风虚热气。未成熟的果实可用以通便,成熟果

收稿日期: 2013-11-21 接受日期: 2013-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(31270406); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KSCX2-YW-Z-0804); 中国科学院仪器设备功能开发项目(YG2012050)资助

作者简介: 胡立志,男,硕士研究生,研究方向为植物化学与食品化学。E-mail: hulizhigz@126.com

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: jwntan@scbg.ac.cn

为收敛剂,在印度用来治水肿、赤白痢等病<sup>[1]</sup>。

有关油榄仁化学成分的研究报道较少,目前报道油榄仁的主要成分有没食子酸、鞣花酸、没食子酸乙酯、诃子酸、没食子酸甲酯、单宁、没食子酸酰葡萄糖、木脂素等<sup>[2-6]</sup>。为进一步揭示油榄仁的生物活性化学物质基础,我们近期对油榄仁果实的化学成分进行了系统分析研究,以期为进一步开发利用油榄仁果实提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

油榄仁(*Terminalia bellirica* Roxb.)果实采自中国科学院华南植物园,由该园邢福武研究员鉴定,标本保存在生物有机化学研究实验室。柱色谱正相层析硅胶为青岛海洋化工有限公司产品;凝胶 Sephadex LH-20 为瑞典 Amersham Biosciences 公司生产;反相层析硅胶 YMC ODS-A (50  $\mu\text{m}$ )为日本 YMC 公司生产;薄层色谱正相硅胶板(HFGF<sub>254</sub>)为山东烟台江友硅胶开发有限公司产品。

### 1.2 仪器

减压浓缩采用日本东京理化公司 N-1000 旋转蒸发仪、CCA-1110 循环式冷却箱和 SB-1000 电热恒温水浴锅;中压半制备采用上海创新通恒有限公司(Dr Flash-S)分离纯化系统;HPLC 采用日本岛津公司 LC-20AT 型液相色谱仪、SPD-M20A 检测器和 Shim-Pack PRC-ODS 色谱柱(粒径 5  $\mu\text{m}$ , 孔径 12 nm, 250 mm  $\times$  20 mm);质谱用 MDS SCIEX API 2000 LC/MS/MS 仪;<sup>1</sup>H NMR 和 <sup>13</sup>C NMR 采用 Bruker DRX-600 核磁共振仪,溶剂残留峰为内标。

### 1.3 提取与分离

油榄仁果实(20 kg)粉碎后用 95% 的乙醇浸泡提取 3 次,每次 24 h,合并提取液。经减压浓缩将提取液中乙醇抽干后加适量水使其成为混悬液,依次用石油醚、乙酸乙酯与正丁醇进行萃取,各萃取 5 次,减压浓缩后分别得到石油醚部分、乙酸乙酯部分以及正丁醇萃取部分,萃取样品保存于 -4 $^{\circ}\text{C}$  冰箱中。乙酸乙酯部分萃取物经正相硅胶柱层析,以三氯甲烷-甲醇(100 : 1、80 : 1、50 : 1、30 : 1、10 : 1、5 : 1 和 0 : 100, V/V)进行梯度洗脱,得

到 17 个组分(E1~E17)。E1 (34.4 g)经硅胶柱层析(200~300 目),以氯仿-甲醇(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱,经 TLC 薄层层析检测合并主点相同的流分,得到 E1-1~E1-6 共 6 个亚组分。E1-1 (7.6 g)经 ODS 反相硅胶柱层析(50  $\mu\text{m}$ ),甲醇-水(30 : 70~100 : 0)梯度洗脱,合并相同主点流分得到 E1-1-1~E1-1-10 共 10 个次组分。E1-1-1 (3 g)经硅胶柱层析(200~300 目),以石油醚-丙酮(10 : 1~0 : 10)梯度洗脱,合并相同主点流分得到 E1-1-1-1~E1-1-1-6 共 6 个次组分。E1-1-1-1 (0.9 g)经 Sephadex LH-20 柱层析(流动相:甲醇)得到化合物 **1** (11 mg),剩余部分经 Sephadex LH-20 柱层析(流动相为氯仿:甲醇=1 : 4)得到化合物 **3** (14 mg)。E1-1-1-2 (1.2 g)经 Sephadex LH-20 柱层析(流动相为氯仿 : 甲醇=1 : 4)得到两个主要组分 E1-1-1-2(1)、E1-1-1-2(2);E1-1-1-2(1)经硅胶柱层析(200~300 目),以石油醚 : 丙醇=10 : 1 等度洗脱,得到化合物 **5** (30 mg), E1-1-1-2(2)经硅胶柱层析(200~300 目),以石油醚 : 丙酮=12 : 1 等度洗脱,得到化合物 **2** (15 mg)。E1-1-1-3 (0.3 g)经硅胶柱层析(200~300 目),以石油醚-丙酮(10 : 1~0 : 10)梯度洗脱,得到化合物 **4** (18 mg)。E2 (12 g)经硅胶柱层析(200~300 目),以氯仿-甲醇(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱,经 TLC 薄层层析检测合并主点相同的流分,得到 E2-1~E2-4 共 4 个组分。其中较大物质通过重结晶的方法得到化合物 **7** (180 mg)、**8** (300 mg)、**9** (350 mg)。E2-1 (1.7 g)经多次 Sephadex LH-20 柱层析(流动相:甲醇)得到主要成分 E2-1-1~E2-1-3。E2-1-1 (0.8 g)经硅胶柱层析(200~300 目),以氯仿-甲醇(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱,得到化合物 **6** (10 mg)。E2-1-3 (0.6 g)经 Sephadex LH-20 柱层析(流动相为氯仿 : 甲醇=1 : 4)得到化合物 **11** (10 mg)。E5 (48 g)经硅胶柱层析(200~300 目),以氯仿-甲醇(100 : 0~0 : 100)梯度洗脱,经 TLC 薄层层析检测合并主点相同的流分,得到 E5-1~E5-6 共 6 个组分。E5-6 (2 g)以氯仿-甲醇(10 : 1~0 : 10)梯度洗脱,得到化合物 **10** (25 mg)(图 1)。

### 1.4 结构鉴定

表松脂酚 (Epipinoresinol, **1**) 无色油状物,分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_6$ ;正离子 ESIMS  $m/z$ : 381  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 397  $[\text{M} + \text{K}]^+$ ;负离子 ESIMS  $m/z$ : 357  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ; <sup>1</sup>H

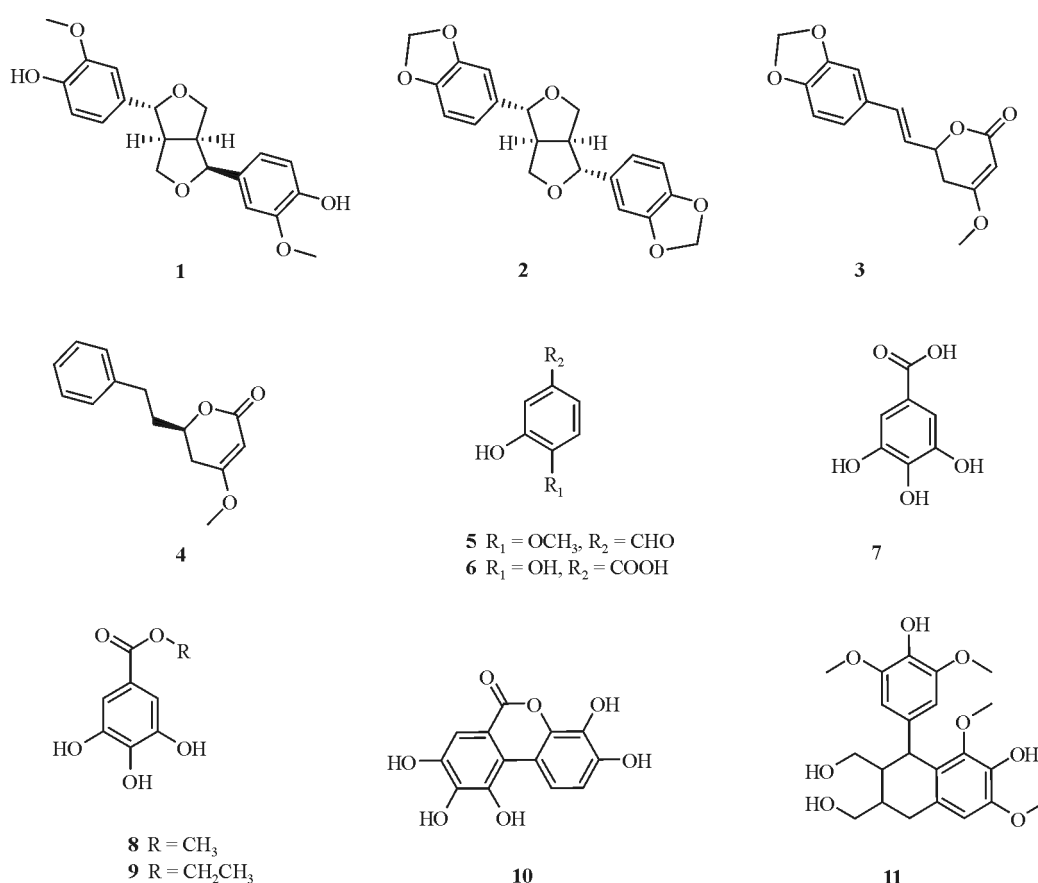


图1 化合物 1~11 的结构

Fig. 1 Structure of compounds 1-11

NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  6.95 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-2'), 6.91 (1H, d,  $J = 1.7$  Hz, H-2), 6.88 (2H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-5, 5'), 6.84 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.7$  Hz, H-6), 6.78 (1H, dd,  $J = 8.1, 1.2$  Hz, H-6'), 4.86 (1H, d,  $J = 5.3$  Hz, H-7'), 4.43 (1H, d,  $J = 7.1$  Hz, H-7), 4.12 (1H, d,  $J = 9.5$  Hz, H-9ax), 3.90 (3H, s, H-10'), 3.89 (3H, s, H-10), 3.85 (1H, dd,  $J = 9.4, 6.3$  Hz, H-9eq), 3.84 (1H, dd,  $J = 8.6, 7.6$  Hz, H-9eq), 3.32 ~ 3.37 (1H, m, H-8'), 3.31 (1H, dd,  $J = 8.6, 8.3$  Hz, H-9'ax), 2.88~2.93 (1H, m, H-8);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  146.9 (C-3), 146.6 (C-3'), 145.5 (C-4), 144.7 (C-4'), 133.1 (C-1), 130.4 (C-1'), 119.3 (C-6), 118.5 (C-6'), 114.4 (C-5, 5'), 108.7 (C-2), 108.5 (C-2'), 87.9 (C-7), 82.2 (C-7'), 71.1 (C-9), 69.8 (C-9'), 56.1 (C-10), 56.0 (C-10'), 54.6 (C-8), 50.3 (C-8'). 以上数据与文献[7]中 Epipinoresinol 的数据一致。

(-)-芝麻素 [(-)-**Sesamin**, **2**] 浅绿色针状物, 分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 377  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 731  $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ ; 负离子 ESIMS  $m/z$ : 353  $[\text{M} -$

$\text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.76~6.85 (H-5', 5'', 6', 6'', 2', 2''), 5.95 (4H, s,  $2 \times -\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 4.71 (2H, d,  $J = 4.3$  Hz, H-2 $\beta$ , 6 $\beta$ ), 4.23 (2H, m, H-4 $\alpha$ , 8 $\alpha$ ), 3.87 (2H, dd,  $J = 9.2, 3.6$  Hz, H-4 $\beta$ , 8 $\beta$ ), 3.05 (2H, m, H-1 $\alpha$ , 5 $\alpha$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  148.1 (C-3', 3''), 147.2 (C-4', 4''), 135.2 (C-1', 1''), 119.5 (C-6', 6''), 108.3 (C-5', 5''), 106.6 (C-2', 2''), 101.2 ( $2 \times -\text{OCH}_2\text{O}-$ ), 85.9 (C-2, 6), 71.9 (C-4, 8), 54.5 (C-1, 5)。以上数据与文献[8]中(-)-Sesamin 的数据一致。

麻醉椒苦素 (**Methysticin**, **3**) 无色油状物, 分子式为  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 297  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 313  $[\text{M} + \text{K}]^+$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} 0$  ( $c$  0.75,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.92 (1H, d,  $J = 1.5$  Hz, H-10), 6.82 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, H-14), 6.76 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-13), 6.63 (1H, d,  $J = 15.8$  Hz, H-8), 6.08 (1H, dd,  $J = 15.9, 6.4$  Hz, H-7), 5.96 (2H, s, H-16), 5.19 (1H, d,  $J = 1.2$  Hz, H-3), 5.02 (1H, m, H-6), 3.76 (3H, s, H-12), 2.64 (1H, ddd,  $J = 17.1, 11, 1.2$  Hz, H-5), 2.52 (1H, dd,  $J = 17.1, 4.2$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR

(150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.5 (C-4), 166.9 (C-2), 148.3 (C-11), 147.9 (C-12), 133.1 (C-8), 130.3 (C-9), 123.8 (C-7), 121.9 (C-14), 108.5 (C-13), 105.9 (C-10), 101.3 (C-16), 90.7 (C-3), 76.1 (C-6), 56.2 (C-15), 33.5 (C-5)。以上数据与文献[9]中 methysticin 的数据一致。

**二氢醉椒素 (Dihydrokawain, 4)** 无色油状物, 分子式为  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 233  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +47.9^\circ$  (c 1.26,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.34 (2H, m, H-11, 13), 7.25 (3H, m, H-10, 12, 14), 5.18 (1H, d,  $J = 1.6$  Hz, H-3), 4.40 (1H, m, H-6), 3.77 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.93 (1H, m, H-8), 2.82 (1H, m, H-8), 2.55 (1H, ddd,  $J = 17.0, 12, 1.6$  Hz, H-5), 2.35 (1H, dd,  $J = 17.0, 3.8$  Hz, H-5), 2.17 (1H, m, H-7), 1.97 (1H, m, H-7);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  172.8 (C-4), 167.4 (C-2), 140.9 (C-9), 128.6 (C-11, 13), 128.5 (C-10, 14), 126.2 (C-12), 90.4 (C-3), 74.9 (C-6), 56.1 (C-15), 36.4 (C-7), 33.1 (C-5), 31.0 (C-8)。以上数据与文献[9]中 dihydrokawain 的数据一致。

**异香兰素 (Isovanillin, 5)** 白色针晶, 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 153  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 175  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ; 负离子 ESIMS  $m/z$ : 151  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  3.91 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.00 (1H, d,  $J = 8.6$  Hz, H-5), 7.39~7.40 (2H, m, H-2, 6), 9.78 (1H, s, CHO)。以上数据与文献[10]中异香兰素的数据一致。

**3,4-二羟基苯甲酸 (3,4-Dihydroxy benzoic acid, 6)** 白色粒状结晶(甲醇), 分子式为  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 193  $[\text{M} + \text{K}]^+$ , 309  $[2\text{M} + \text{H}]^+$ ; 负离子 ESIMS  $m/z$ : 153  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.44 (1H, s, H-2), 7.42 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-6), 6.79 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  170.3 (COOH), 151.5 (C-4), 146.1 (C-3), 123.9 (C-1), 123.2 (C-6), 117.7 (C-2), 115.8 (C-5)。以上数据与文献[11]中 3,4-二羟基苯甲酸的数据一致。

**没食子酸 (Gallic acid, 7)** 白色针状结晶, 分子式为  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 171  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 负离子 ESI MS  $m/z$ : 339  $[2\text{M} - \text{H}]^-$ , 169  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  7.05 (2H, s, H-2, 6);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  170.4 (COOH), 146.3

(C-3, 5), 139.5 (C-4), 121.9 (C-1), 110.3 (C-2, 6)。以上数据与文献[12]中没食子酸的数据一致。

**没食子酸甲酯 (Methyl gallate, 8)** 白色粉末状晶体, 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 207  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ; 负离子 ESIMS  $m/z$ : 183  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  3.80 (3H, s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.03 (2H, s, H-2, 6);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  169.0 (C=O), 146.5 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 121.4 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 52.3 ( $\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献[13]中没食子酸甲酯的数据一致。

**没食子酸乙酯 (Ethyl gallate, 9)** 白色针状结晶, 分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 199  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 221  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 237  $[\text{M} + \text{K}]^+$ ; 负离子 ESIMS  $m/z$ : 197  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  1.30 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 4.23 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 7.02 (2H, s, H-2, 6);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  168.6 (C=O), 146.4 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 121.8 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 61.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 14.6 ( $\text{CH}_3$ )。以上数据与文献[14]中没食子酸乙酯的数据一致。

**3,4,8,9,10-五羟基二苯并[b,d]吡喃-6-酮 (3,4,8,9,10-Pentahydroxydibenzo[b,d]pyran-6-one, 10)** 黑褐色结晶, 分子式为  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7$ ; 负离子 ESIMS  $m/z$ : 275  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  8.44 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-1), 7.38 (1H, s, H-7), 6.76 (1H, d,  $J = 9.0$  Hz, H-2);  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  163.8 (C-6), 146.8 (C-3), 146.4 (C-8), 144.0 (C-10), 141.8 (C-9), 141.0 (C-4a), 133.3 (C-4), 119.1 (C-1), 118.6 (C-10a), 112.8 (C-10b), 112.4 (C-2), 112.1 (C-6a), 108.1 (C-7)。以上数据与文献[15]中 3,4,8,9,10-五羟基二苯并[b,d]吡喃-6-酮的数据一致。

**Polystachyol (11)** 浅黄色油状物, 分子式为  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8$ ; 正离子 ESIMS  $m/z$ : 443  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 459  $[\text{M} + \text{K}]^+$ ; 负离子 ESIMS  $m/z$ : 419  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ;  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  6.59 (1H, s, H-2'), 6.38 (2H, s, H-2, 6), 4.31 (1H, d,  $J = 5.6$  Hz, H-7), 3.86 (3H, s,  $\text{OMe-3}'$ ), 3.74 (6H, s,  $\text{OMe-3, 5}$ ), 3.59 (1H, dd,  $J = 10.9, 5.0$  Hz, Hb-9'), 3.58 (1H, m, Hb-9), 3.49 (1H, m, Ha-9), 3.48 (1H, dd,  $J = 11.0, 7.3$  Hz, Ha-9'), 3.38 (3H, s,  $\text{OMe-5}'$ ), 2.70 (1H, dd,  $J = 15.1, 4.8$  Hz, Hb-7'), 2.57 (1H, dd,  $J = 14.7, 11.5$  Hz, Ha-7'), 1.96 (1H, m, H-8), 1.62 (1H, m, H-8');  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  148.9 (C-3, 5), 148.7 (C-3'), 147.7 (C-5'),

139.3 (C-1), 138.9 (C-4'), 134.5 (C-4), 130.2 (C-1'), 126.2 (C-6'), 107.8 (C-2'), 106.9 (C-2, 6), 66.8 (C-9'), 64.2 (C-9), 60.2 (OMe-5'), 56.8 (OMe-3, 5), 56.6 (OMe-3'), 49.6 (C-8), 42.3 (C-7), 40.9 (C-8'), 33.6 (C-7')。以上数据与文献[16]中 polystachyol 的数据一致。

## 2 结果和讨论

采用硅胶柱层析和葡聚糖凝胶柱层析等色谱分离手段,从油榄仁果实乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分共分离得到 11 个化合物。经过波谱数据分析及与文献数据对照,鉴定这些化合物的结构分别为表松脂酚(1)、(-)-芝麻素(2)、麻醉椒苦素(3)、二氢醉椒素(4)、异香兰素(5)、3,4-羟基苯甲酸(6)、没食子酸(7)、没食子酸甲酯(8)、没食子酸乙酯(9)、3,4,8,9,10-五羟基二苯骈[b,d]吡喃-6-酮(10)、Polystachyol(11),其中化合物 1~6、10 和 11 为首次从油榄仁果实中分离得到。

据文献报道,没食子酸具有抗炎、抗突变、抗氧化、抗自由基等多种生物学活性<sup>[17]</sup>;同时没食子酸具有抗肿瘤作用,可以抑制肥大细胞瘤的转移,从而延长生存期<sup>[18]</sup>。没食子酸的烷基酯根据烷基碳原子个数可分为低级酯(如甲酯、乙酯、丙酯等)和高级酯(如辛酯、月桂酯、十八碳醇酯等),这些酯类化合物都是性能优良的食品抗氧化剂。没食子酸烷基酯还被实验证明与 SOD 有类似的性能,可阻止过氧化氢对晶状上皮细胞的损伤。芝麻素在生物体内呈现出比较强的抗氧化性,能够抑制脂质氧化、消除体内自由基<sup>[19-21]</sup>,芝麻素具有降低胆固醇、抗高血压、抗菌及抗氧化、保护肝脏、抑制乳癌以及免疫激活等生理作用<sup>[22-23]</sup>;表松脂素对人胃癌细胞株 SGC7901 生长有一定的抑制作用;异香兰素具有香荚兰豆香气及浓郁的奶香,是食品添加剂行业中不可缺少的重要原料,起增香和增加甜味的作用,同时还用作植物生长调节剂及药物中间体<sup>[10]</sup>;3,4,8,9,10-五羟基二苯骈[b,d]吡喃-6-酮对葡萄糖的转运有抑制作用<sup>[15]</sup>。

油榄仁的果实产量大但未得到充分有效的利用,而国外文献关于其抗氧化、降血糖、抑菌、免疫调节等功效有诸多报道。因此,本研究有助于提高人们对油榄仁生物活性化学物质基础的认识,对于

促进油榄仁果实的开发利用具有积极的意义。

## 参考文献

- [1] Chen L, Guan X J, Xue Y, et al. The economic value and seedling technique research of terminalia bellerica [J]. Trop For, 2012, 40(2): 32-34.  
陈丽, 关秀娟, 薛杨, 等. 油榄仁的经济价值及育苗技术研究 [J]. 热带林业, 2012, 40(2): 32-34.
- [2] Saraswathi M N, Karthikeyan M, Kannan M, et al. Terminalia bellerica Roxb.: A phytopharmacological review [J]. Int J Res Pharm Biomed Sci, 2012, 3(1): 96-99.
- [3] Alam M B, Zahan R, Hasan M, et al. Antioxidant, antimicrobial and toxicity studies of the different fractions of fruits of Terminalia bellerica Roxb. [J]. Glob J Pharmacol, 2011, 5(1): 7-17.
- [4] Nampoothiri S V, Prathapan A, Cherian O L, et al. In vitro antioxidant and inhibitory potential of Terminalia bellerica and Emblica officinalis fruits against LDL oxidation and key enzymes linked to type 2 diabetes [J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49(1): 125-131.
- [5] Nampoothiri S V, Binil Raj S S, Prathapan A, et al. In vitro antioxidant activities of the methanol extract and its different solvent fractions obtained from the fruit pericarp of Terminalia bellerica [J]. Nat Prod Res, 2011, 25(3): 277-287.
- [6] Guleria S, Tiku A K, Rana S. Antioxidant activity of acetone extract/fractions of Terminalia bellerica Roxb. fruit [J]. Ind J Biochem Bioophys, 2010, 47(2): 110-116.
- [7] Okuyama E, Suzumura K, Yamazaki M. Pharmacologically active components of Todopon puok (Fagraea racemosa), a medicinal plant from Borneo [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(12): 2200-2204.
- [8] Oh J, Hwang I H, Kim D C, et al. Anti-listerial compounds from Asari Radix [J]. Arch Pharm Res, 2010, 33(9): 1339-1345.
- [9] Ranjith W, Dharmaratne H, Dhammika N N P, et al. Kavalactones from Piper methysticum, and their <sup>13</sup>C NMR spectroscopic analyses [J]. Phytochemistry, 2002, 59(4): 429-433.
- [10] Yin J P, Wang F B, Huang K L, et al. Synthesis and characterization of 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde [J]. Fine Chem Icales, 2006, 23(5): 460-462.  
殷建平, 王芳斌, 黄可龙, 等. 3-羟基-4-甲氧基苯甲醛的合成与表征 [J]. 精细化工, 2006, 23(5): 460-462.
- [11] Luo Y M, Liu A H, Yu B W, et al. Studies on chemical constituents of Sarcandra glabra [J]. Chin Pharm J, 2005, 40(17): 1296-1298.  
罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(17): 1296-1298.
- [12] Zhang M, Zhou Z Y, Ren H, et al. Phenolic compounds from Eupatorium adenophorum Spreng. [J]. J Trop Subtrop Bot, 2013, 21(1): 63-68.  
张梅, 周忠玉, 任慧, 等. 紫茎泽兰中的酚类化学成分 [J]. 热带

- 亚热带植物学报, 2013, 21(1): 63–68.
- [13] Fu F Y, Shang T M, Hsu T P. Studies on the chemical constituents of the Chinese medical drug, root of *Paeonia lactiflora* Pall [J]. Acta Pharm Sin, 1963, 29(10): 555–557.
- [14] Huang W Q, Shi M F, Song X P, et al. Chemical constituents isolated from *Fructus quisqualis* [J]. J NW Sci-Tech Univ Agri For (Nat Sci), 2006, 34(4): 79–81.  
黄文强, 施敏峰, 宋晓平, 等. 使君子化学成分研究 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(4): 79–81.
- [15] Bai N, He K, Roller M, et al. Active compounds from *Lagerstroemia speciosa*, insulin-like glucose uptake-stimulatory/inhibitory and adipocyte differentiation-inhibitory activities in 3T3-L1 cells [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(24): 11668–11674.
- [16] Jia X Z, Jie R, Jiang J Q, et al. Phenylpropanoids and lignanoids from *Euonymus acanthocarpus* [J]. Arch Pharm Res, 2012, 35(10): 1739–1747.
- [17] Li X L, Cui L, Zhu D Q. Research progress of the biological effect of gallic acid [J]. China Pharm, 2004, 7(10): 767–769.  
李肖玲, 崔岚, 祝德秋. 没食子酸生物学作用的研究进展 [J]. 中国药师, 2004, 7(10): 767–769.
- [18] Ohno T, Inoue M, Ogihara Y. Cytotoxic activity of gallic acid against liver metastasis of mastocytoma cells P815 [J]. Anticancer Res, 2001, 21(6): 3875–3880.
- [19] Nakai M, Harada M, Nakahara K, et al. Novel antioxidative metabolites in rat liver with ingested sesamin [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(6): 1666–1670.
- [20] Ikeda S, Kagaya M, Kobayashi K, et al. Dietary sesame lignans decrease lipid peroxidation in rats fed docosahexaenoic acid [J]. J Nutr Sci Vitaminol, 2003, 49(4): 270–276.
- [21] Sirato-Yasumoto S, Katsuta M, Okuyama Y, et al. Effect of sesame seeds rich in sesamin and sesamol on fatty acid oxidation in rat liver [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(5): 2647–2651.
- [22] Zhang S Q, Zhang S C. Development of study on sesamin [J]. Amino Acid Biot Resour, 2005, 27(3): 17–21.  
张世卿, 张水成. 芝麻素研究进展 [J]. 氨基酸和生物资源, 2005, 27(3): 17–21.
- [23] Dai H P, Wang X G, Yu C T. Research and exploitation of sesamin [J]. China Oils Fats, 2003, 28(6): 52–54.  
戴洪平, 王兴国, 余春涛. 芝麻素的研究及开发 [J]. 中国油脂, 2003, 28(6): 52–54.