



木瓜化学成分的研究

宋亚玲^{1,2}, 封智兵³, 程永现², 高锦明^{1*}

(1 西北农林科技大学 理学院, 陕西杨陵 712100; 2 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 昆明 650204; 3 云南中医学院, 昆明 650200)

摘要:从木瓜 [*Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai] 果实的乙酸乙酯提取物中分离并鉴定了 4 个化合物, 利用现代波谱技术 (MS, ¹H NMR, ¹³C NMR) 进行结构鉴定, 它们分别为对苯二酚 (1)、3,4-二羟基苯甲酸 (2)、槲皮素 (3) 和 3-羟基丁二酸甲酯 (4)。2,2-二苯基-1-苦肟基 (DPPH) 自由基清除试验表明化合物 (1~3) 显示抗氧化活性。化合物 1~4 均为首次从该植物中获得。

关键词:木瓜; 化学成分; 抗氧化活性; 2,2-二苯基-1-苦肟基自由基

中图分类号: Q501

文献标识码: A

Chemical Components of *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai

SONG Ya-ling^{1,2}, FENG Zhi-bing³, CHENG Yong-xian², GAO Jin-ming^{1*}

(1 College of Sciences, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2 State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China; 3 Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650200, China)

Abstract: Four compounds were isolated from ethyl acetate extract of the dried fruits of *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai, and their structures were identified with spectral methods (MS, ¹H NMR, and ¹³C NMR) as hydroquinone (1), 3,4-dihydroxybenzoic acid (2), quercetin (3), and methyl 3-hydroxybutanedioic ester (4). Compounds (1~3) exhibited antioxidant effects in 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging assay. Compounds 1~4 were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Chaenomeles speciosa*; chemical components; antioxidant activity; 2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical

木瓜为蔷薇科植物贴梗海棠 [*Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai] 的干燥成熟果实, 味酸、温, 入肝、脾经, 有平肝和胃、去湿舒筋的功效, 常用于治疗腰酸腿痛、风湿性关节炎、四肢转筋、吐泻等症^[1,2]。药理实验表明, 甜木瓜具有抗肿瘤、保肝及抑菌作用, 临床上多用于治疗急性病毒性肝炎。同时, 木瓜亦为一种可食瓜果, 近年来又应用于美容护肤化妆品行业。据文献记载, 木瓜果实中含有有机酸、三萜及黄酮、皂苷等成分^[2,3], 并发现了木瓜的一些新的

药理作用^[2-8]。作为对木瓜属植物进行系统研究的一部分, 本研究用 DPPH 活性跟踪的方法, 从木瓜乙酸乙酯提取物中首次分离得到 4 个单体化合物。DPPH 自由基清除试验表明化合物 1~3 具有抗氧化活性。

1 材料和方法

1.1 材料和仪器

木瓜干燥果实购自云南省药材公司, 经鉴定为

收稿日期: 2006-11-06; 修改稿收到日期: 2007-02-10

基金项目: “西部之光”人才培养计划, 新世纪优秀人才支持计划

作者简介: 宋亚玲 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事植物资源化学及利用研究。

* 通讯作者: 高锦明, 教授, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: jinminggao@sohu.com

Chaenomeles speciosa (Sweet) Nakai。质谱用英国 Micromass 产 VG Auto-Spec-3000 质谱仪测定;¹H 和¹³C NMR 谱用 Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪测定。柱层析用硅胶(200~300 目)、硅胶 H 和薄层层析用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; DPPH (2,2'-diphenyl-1-picrylhydrazyl, 2,2-二苯基苦基苯肼)为 Sigma-Aldrich 公司产品。

1.2 提取与分离

甜木瓜果实(30 g)粉碎后经 95%乙醇回流提取,提取液减压浓缩成浸膏,加水悬浮后依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,减压浓缩得各部分提取物。乙酸乙酯部分(10 g)经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20,分离得化合物 1(15 mg)、2(508 mg)、3(78 mg)和 4(221 mg)。

1.3 DPPH 试验

样品以 1:10 倍 MeOH 稀释,DPPH 样品以 1:10 被乙醇溶液稀释(呈紫色溶液,λ_{max} 为 517 nm),将样品加到 0.975 mL 的 DPPH 溶液中,摇匀,观察到 DPPH 溶液的颜色变浅,吸光度值变小。利用该性质可将 0.5 mg/mL 的 DPPH 溶液用作显色试剂,在展开样品的薄层板上进行喷洒,从而快速/直接地检测出待测样品中是否含有抗氧化活性物质,该方法称之为薄层自显影技术(TLC bioautography),即抗氧化物质遇到该试剂后会在紫色背景上呈现黄色斑点^[9]。

2 结果与分析

从甜木瓜果实乙醇浸膏乙酸乙酯可溶部分经反复硅胶柱层析和 Sephadex LH-20 纯化,得到 4 个化合物,借助波谱技术分别鉴定为:对苯二酚(1)、3,4-二羟基苯甲酸(2)、槲皮素(3)及 3-羟基丁二酸甲

酯(4)^[10-13]。

化合物 1 白色针晶(CHCl₃),C₆H₆O₂。MS *m/z*:108[M-2H]⁻。¹H NMR (acetone-*d*₆, 400 MHz),δ: 6.65(1H×4,s)。¹³C NMR(acetone-*d*₆, 100 MHz),δ: 151.1(C-1,C-4),116.6(C-2,C-3,C-5,C-6)。以上数据与文献报道一致,故此化合物鉴定为对苯二酚(hydroquinone)^[10]。

化合物 2 无色方晶(MeOH),C₇H₆O₄。¹H NMR(MeOH-*d*₄, 400 MHz),δ: 7.44(1H,d,J=9.0Hz,H-6),7.41(1H,s,H-2),6.80(1H,d,J=9.0Hz,H-5)。¹³C NMR(MeOH-*d*₄, 100 MHz),δ: 170.3(COOH),123.1(C-1),117.7(C-2),145.9(C-3),151.4(C-4),115.7(C-5),123.9(C-6)。通过¹H MR 和¹³C NMR 数据分析,确定为 3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoic acid)^[10]。

化合物 3 黄色粉末(MeOH),C₁₅H₁₀O₇。盐酸-镁粉反应呈阳性。¹H NMR(acetone-*d*₆, 400 MHz),δ: 7.76(1H,d,J=2.0Hz,H-2'),7.64(1H,dd,J=8.5,2.1Hz,H-6'),6.95(1H,d,J=8.5Hz,H-5'),6.48(1H,d,J=1.9Hz,H-8),6.23(1H,d,J=1.9Hz,H-6)。¹³C NMR(acetone-*d*₆, 100 MHz),δ: 147.3(C-2),136.6(C-3),176.7(C-4),162.1(C-5),99.3(C-6),165.1(C-7),94.5(C-8),157.7(C-9),103.1(C-10),123.5(C-1'),115.8(C-2'),146.1(C-3'),148.6(C-4'),116.2(C-5'),121.3(C-6')。以上数据与文献相符,故鉴定为槲皮素(quercetin)^[11,12]。

化合物 4 无色针晶(acetone),C₅H₈O₅。EIMS *m/z*:149[M+1]⁺,130,102,89,71。¹H NMR (acetone-*d*₆, 500 MHz),δ: 4.50(1H,dd,J=4.7,7.1Hz,H-3),3.69(3H,s,CH₃),2.78(1H,dd,J=4.7,16.1Hz,H-2a),2.65(1H,dd,J=7.1,16.1Hz,H-2b)。¹³C NMR (acetone-*d*₆, 125 MHz),δ: 174.2

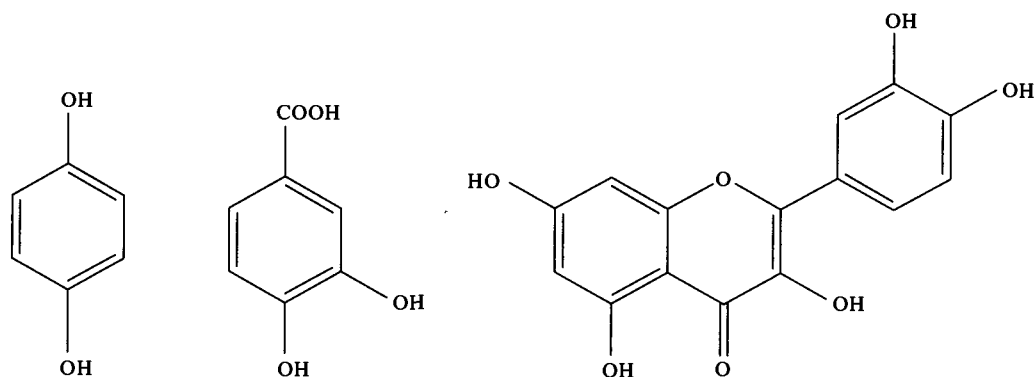


图 1 化合物 1~3 的结构式

Fig. 1 Chemical structures of compounds 1~3

(C-4), 172.0 (C-1), 68.3 (C-3), 52.3 (OCH₃), 39.3 (C-2)。通过以上数据分析, 鉴定为 3-羟基丁二酸甲酯(methyl 3-hydroxybutanedioic ester)^[13]。

3 讨 论

本研究首次从木瓜中分离鉴定了 4 个成分。DPPH 自由基清除试验表明化合物 1~3 显示抗氧

化活性。木瓜作为一种传统的民间药物, 在我国中医临床中应用历史悠久, 资源丰富。现代药理学研究及临床实验发现木瓜治疗病毒性肝炎疗效显著, 但对木瓜活性成分研究报道甚少。本实验从木瓜分离与鉴定化学成分的研究, 为筛选该天然药物的有效成分, 进一步开发利用木瓜资源提供参考。

参考文献:

- [1] GUO X M(郭学敏), HONG Y F(洪永福), ZHANG L(章 玲), LIU M ZH(刘明珠). Studies on the chemical constituents of common flowering quince (*Chaenomeles lagenaria*) [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 1997, **28**(10): 584—585 (in Chinese).
- [2] WU H(吴 虹), WEI W(魏 伟), WU CH Y(吴成义). Studies on chemical constituents and pharmacological activities of *Chaenomeles speciosa* [J]. *Journal of Anhui Traditional Chinese Medical College* (安徽中医学院学报), 2004, **23**(2): 62—64 (in Chinese).
- [3] GUO X M(郭学敏), ZHANG L(章 玲), QUAN SH C(全山丛), HONG Y F(洪永福), SUN L N(孙连娜), LIU M ZH(刘明珠). Isolation and identification of triterpenoid compounds in the fruits of *Chaenomeles lagenaria* (Loisel.) Koidz [J]. *China J. of Chinese Materia Medica* (中国中药杂志), 1998, **23**(9): 546—547 (in Chinese).
- [4] DAI M(戴 敏), WEI W(魏 伟), WANG N P(汪倪萍), CHEN Q(陈 群). Therapeutic effect of glucosides of *Chaenomeles speciosa* on adjuvant arthritis in rats [J]. *Chinese Pharmacological Bulletin* (中国药理学通报), 2003, **19**(3): 340—344 (in Chinese).
- [5] DAI M, WEI W, SHEN Y X, ZHENG Y Q. Glucosides of *Chaenomeles speciosa* remit rat adjuvant arthritis by inhibiting synovocyte activities [J]. *Acta Pharmacologica Sinica* (药理学报), 2003, **24**(11): 1 161—1 166.
- [6] ZHANG L L(张玲玲), WEI W(魏 伟), YAN SH X(严尚学), SUN W Y(孙婉弋), YUE L(岳 莉), WANG H(王 华), WU CH Y(吴成义), WANG N P(汪倪萍), LI CH Y(李常玉). Prophylactic effects of glucosides of *Chaenomeles speciosa* on collagen-induced arthritis in mice [J]. *Chinese Pharmacological Bulletin* (中国药理学通报), 2004, **20**(1): 95—100 (in Chinese).
- [7] ZHENG Y Q(郑咏秋), WEI W(魏 伟), DAI M(戴 敏), WANG N P(汪倪萍). Glucosides of *Chaenomeles speciosa* suppressed contact hypersensitivity response via modulating the thymus T lymphocytes subsets in mice [J]. *Chinese Pharmacological Bulletin* (中国药理学通报), 2004, **20**(9): 1 016—1 020 (in Chinese).
- [8] ZHANG L L, WEI W, YAN SH X, HU X Y, SUN W Y. Therapeutic effects of glucosides of *Chaenomeles speciosa* on collagen-induced arthritis in mice [J]. *Acta Pharmacologica Sinica* (药理学报), 2004, **25**(11): 1 495—1 501.
- [9] XU SH H(许申鸿), HANG H(杭 翊). A simple method for the screening of free radical scavenger [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药), 2000, **31**(2): 96—97 (in Chinese).
- [10] KATHERINE N S. Carbon-13 nuclear magnetic resonance of biologically important aromatic acids. I. Chemical shift of benzoic acid and derivatives [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**(24): 8 564—8 568.
- [11] GAO J M(高锦明), ZHANG A L(张鞍灵). Flavonoids from *Hippophae rhamnoides* L. subsp. *sinensis* [J]. *Journal of Northwest Forestry University* (西北林学院学报), 1999, **14**(3): 52—55 (in Chinese).
- [12] 高锦明. 植物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 181—187.
- [13] LAN H, DUDLEY H W. Studies in mass spectrometry. Part XXIII. The mass spectra of dimethyl esters; Methoxy-migrations in the mass spectra of dimethyl esters [J]. *J. Chem. Soc. (C)*, 1968: 202—209.