籽瓜汁化学成分的分离与鉴定

李倩楠[1]，田丽萍[1*]，王金辉[2]，冯世秀[3]，薛琳[4]
（1. 石河子大学，新疆 石河子 832000；2. 沈阳药科大学，沈阳 110016；
3. 中国科学院 深圳市仙湖植物园，广东 深圳 518004；4. 石河子蔬菜研究所，新疆 石河子 832000）

［摘要］ **目的**：对籽瓜汁的化学成分进行研究。**方法**：通过反复硅胶柱色谱和羟丙基葡聚糖凝胶柱色谱方法进行分离纯化，运用核磁共振氢谱、碳谱技术和质谱技术进行结构鉴定。**结果**：共分离鉴定 8 个化合物。分别鉴定为 3,5-二甲氧基-苄醇-4-*O*-*β*-*D*-吡喃葡萄糖苷（**1**），2,6-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1-*O*-*β*-*D*-吡喃葡萄糖苷（**2**），1-*O*-对香豆酰基甘油酯（**3**），松柏苷（**4**），cucumegastigmanes II（**5**），linarionoside C（**6**），*δ*-葡萄素（**7**），山柰酚-3-*O*-葡萄糖基 1-*O*-*β*-*D*-葡萄糖-6-*O*-α-*L*-鼠李糖苷（**8**）。**结论**：化合物 **1**～**8** 均为首次从籽瓜中分离得到。

［关键词］ 籽瓜；*δ*-葡萄素；linarionoside
［中图分类号］ R284.1 ［文献标识码］ A ［文章编号］ 1005-9903(2016)01-0044-04
［doi］ 10.13422/j.cnki.syfjx.2016010044

Isolation and Structure Elucidation of Chemical Constituents from the Pulp Extract of Melon

LI Qian-nan[1], TIAN Li-ping[1*], WANG Jin-hui[2], FENG Shi-xiu[3], XUE Lin[4]
(1. *Shihezi University*, *Shihezi* 832000, *China*;
2. *Shenyang Pharmaceutical University*, *Shenyang* 110016, *China*;
3. *Shenzhen Fairy Lake Botanical Garden of Chinese Academy of Sciences*, *Shenzhen* 518004, *China*;
4. *Shihezi Vegetable Research Institute*, *Shihezi* 832000, *China*)

［**Abstract**］ **Objective**: To isolate and identify the chemical constituents from the pulp extract of melon. **Method**: The constituents were isolated with the combination of silica-gel column chromatography and Sephadex LH-20 column chromatography. The structures were identified on the basis of ^{1}H and ^{13}C-NMR, ESI-MS spectroscopic analysis as well as chemical properties with the comparison of reported compounds. **Result**: Eight compounds were obtained and identified as 3, 5-dimethoxyl-benzyl alcohol-4-*O*-*β*-*D*-glucoside (**1**), 2, 6-dimethoxyl-4-hydroxyl-phenol-1-*O*-*β*-*D*-glucoside (**2**), 1-*O*-*p*-coumaroylglycerol (**3**), coniferin (**4**), cucumegastigmanes II (**5**), linarionoside C (**6**), *δ*-viniferin (**7**), kaempferol-3-*O*-glu-rha-glu (**8**). **Conclusion**: Compounds **1-8** are all isolated from this plant for the first time.

［**Key words**］ seed melon; *δ*-viniferin; linarionoside

籽瓜为葫芦科西瓜属普通西瓜种的栽培变种[1]，盛产于我国西北地区，其中新疆，甘肃，内蒙古，宁夏，青海五省为主要产区[2]。早在清朝乾隆年间就有种植，据 1774 年“皋兰县志”记载：“西瓜种类甚多，…又有一种籽瓜，籽黑而大，且多瓤不甚食，专取其籽收之”[3]。籽瓜瓜瓤和瓜皮含有丰富的营养，能抗炎、消暑，瓜瓤中还含有抗坏血酸、必需氨基酸，非必需氨基酸，K，Ca，Mg 等元素。当人体

［收稿日期］ 20150103(007)
［基金项目］ 兵团科技援疆计划项目(2012 AB013，2012-2014)
［第一作者］ 李倩楠，硕士，从事新疆特色植物药资源的开发与利用研究，Tel：15099101018，E-mail：295522152@qq.com
［通讯作者］ *田丽萍，教授，硕士生导师，从事植物化学和资源植物等方面的研究，Tel：13999333713，E-mial：Li-ping@163.com

缺少这些微量元素时,儿童容易患佝偻病、肌肉痉挛等[4]。籽瓜汁口感独特,消暑止渴,富含维生素、氨基酸、纤维素、微量元素、蛋白酶类等,不仅可提高人体免疫力,还可增加抗衰老能力,具有很高的营养价值及保健功能,有很广阔的开发利用前景。实验证明其提取物具有抗氧化和降血脂的作用[5],但目前对其化学成分的研究资料较少。为了阐明该植物的化学成分和进一步研究该植物的药用价值,对籽瓜汁的化学成分进行了研究,从中分离得到 8 个化合物,均为首次从籽瓜植物中分离出来。

1 材料

1525 型高效液相色谱仪(2489 型紫外检测器,美国 Waters);HPD-100 型大孔树脂,薄层硅胶 GF_{254},柱色谱用硅胶(青岛海洋化工有限公司);羟丙基葡聚糖凝胶(日本三菱公司),AR1140 型 1/1 万电子分析天平(美国 Ohaus 公司)。柱色谱用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯和甲醇等均为分析纯。

籽瓜汁购于新疆石河子 150 团,籽瓜经沈阳药科大学王金辉教授鉴定为葫芦科西瓜属普通西瓜种的栽培变种(内蒙黑棕片)*Citrullus lanatus ssp. vulgaris* var *megalaspermus* 的果实,取瓜皮、瓜瓤经处理所得汁液。

2 提取与分离

籽瓜 250 kg 去籽后榨汁,无菌大袋罐装,得籽瓜汁 200 L,旋转蒸发仪减压浓缩,经大孔树脂纯化,分别用水、70% 乙醇和 95% 乙醇(10 BV)洗脱,弃去水层,洗脱液减压浓缩得膏状物共 70 g,经硅胶柱色谱三氯甲烷-甲醇(100∶1 ~ 50∶50)梯度洗脱,洗脱液经 TLC 检测合并为 13 个组分,分别为 DG1 ~ DG13,其中 DG3(68 mg)再经凝胶柱纯化,甲醇洗脱,高效液相分析后,得化合物 **1**(11.0 mg)。DG4(90 mg)经凝胶柱色谱,再经反复硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇-水(10∶1∶0.3)洗脱得化合物 **2**(13.0 mg)。DG6(90 mg)有沉淀产生,过滤沉淀,母液经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(10∶1 ~ 4∶1)梯度洗脱,TLC 检测合并,主点成分再经凝胶柱纯化,甲醇洗脱得化合物 **3**(18.0 mg)。DG7 经凝胶柱色谱,甲醇洗脱,所得主点组分再经硅胶柱纯化除杂,三氯甲烷-甲醇(10∶1 ~ 8∶1)梯度洗脱,得化合物 **4**(13.0 mg)。DG8(1.5 g),经凝胶柱色谱,甲醇洗脱,得 DG8a ~ DG8f 共 6 个组分。其中 DG8e (65 mg)经再次凝胶柱色谱(甲醇洗脱)和硅胶柱(三氯甲烷-甲醇 85∶15)色谱,得化合物 **5**(11 mg)。DG9(2.1 g)经硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇(8∶1 ~ 7∶1)梯度洗脱,得流分 DG9a ~ DG9h 共 8 个组分。其中 DG9d 中有白色晶体析出,且该晶体不溶于甲醇,用甲醇反复洗涤得化合物 **6**(23 mg),流分 DG9f 再经凝胶柱色谱,甲醇洗脱,所得主点组分再次经硅胶柱纯化,三氯甲烷-甲醇-水(100∶23∶1)洗脱,得化合物 **7**(14 mg)。DG11 经凝胶柱色谱,甲醇洗脱,再经制备薄层色谱,三氯甲烷-甲醇(4∶1)展开,刮板后得化合物 **8**(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1** 白色粉末(甲醇),分子式 $C_{15}H_{22}O_9$,ESI-MS *m/z* 345.1 $[M-H]^-$, 369.3 $[M+Na]^+$。^{1}H-NMR (CD_3OD,500 MHz) δ:6.73 (2H, s, H-2, 6), 4.61 (2H, s, H-7), 3.88 (6H, s, 2, 6-OCH_3), 4.86 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-1′), 3.78 (1H, dd, J = 11.8, 2.0 Hz, H-5′), 3.62 (1H, dd, J = 12.0, 4.4 Hz, H-3′), 3.53 (1H, m, H-4′), 3.40 (2H, dd, J = 7.6, 2.8 Hz, H-2′, 6′a), 3.22 (1H, dq, J = 9.5, 2.0 Hz, H-6′b)。^{13}C-NMR (CD_3OD, 125 MHz) δ:152.8 (C-2, 6), 138.2 (C-4), 133.8 (C-1), 104.2 (C-3, 5), 104.0 (C-1′), 76.9 (C-3′), 76.4 (C-5′), 74.4 (C-2′), 69.9 (C-4′), 63.5 (C-7), 61.2 (C-6′), 55.5 (OCH_3)。与文献[6]报道的数据一致,故鉴定该化合物为 3,5-二甲氧基-苄醇-4-*O*-*β*-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **2** 白色粉末(甲醇),分子式 $C_{14}H_{20}O_9$,ESI-MS *m/z* 331.3 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (Py-d_5, 500 MHz) δ:11.40 (1H, s, 4-OH), 6.57 (2H, s, H-3, 5), 5.61 (1H, d, J = 7.8 Hz, H-1′), 4.42 (1H, dd, J = 11.6, 2.0 Hz, H-6′a), 3.94 (1H, t, J = 4.0 Hz, H-5′), 3.92 (1H, m, H-4′), 3.71 (6H, s, 2, 6-OCH_3)。^{13}C-NMR (Py-d_5, 125 MHz) δ:156.3 (C-4), 155.0 (C-2, 6), 129.8 (C-1), 106.2 (C-1′), 95.5 (C-3, 5), 79.0 (C-5′), 78.8 (C-3′), 76.6 (C-2′), 72.2 (C-4′), 63.1 (C-6′), 56.8 (OCH_3)。与文献[7]报道的数据一致,故鉴定该化合物为 2,6-二甲氧基-4-羟基-苯酚-1-*O*-*β*-*D*-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **3** 黄色油状物,分子式 $C_{12}H_{14}O_5$,ESI-MS *m/z* 237.1 $[M-H]^-$。^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 500 MHz) δ:4.16 (1H, dd, J = 11.5, 4.4 Hz, H-1b), 4.03 (1H, dd, J = 11.6, 6.0 Hz, H-1a), 3.75 (1H, m, H-2), 3.43 (2H, dd, J = 5.5, 3.5 Hz, H-3), 7.54 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2′, 6′), 7.65 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7′), 6.82 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3′, 5′), 6.35 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8′)。^{13}C-NMR (DMSO-d_6, 125

MHz)δ:71.3 (C-2),66.5 (C-1),64.1 (C-3),167.0 (C-9′),160.2 (C-4′),145.0 (C-7′),130.6 (C-2′,C-6′),125.6 (C-1′),116.3 (C-3′,5′),114.7 (C-8′)。与文献[8]报道的数据一致,故鉴定该化合物为 1-*O*-对香豆酰基甘油酯。

化合物 **4** 白色无定形粉末(甲醇),$C_{16}H_{22}O_8$,ESI-MS *m/z* 342.1 [M − H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD-d_4) δ:7.08 (1H,d,*J* = 2.0 Hz,H-2),7.12 (1H,d,*J* = 8.5 Hz,H-5),6.96(1H,dd,*J* = 2.0,8.5 Hz,H-6),6.56(1H,d,*J* = 16.0 Hz,H-7),6.29(1H,dt,*J* = 6.0,15.5 Hz,H-8),4.92(1H,d,*J* = 7.5 Hz,H-1′),4.23(2H,d,*J* = 5.5 Hz,H-9),3.88 (3H,s,3-OCH_3),3.85(1H,dd,*J* = 3.5,11.0 Hz,H-6′a),3.72(1H,dt,*J* = 2.5,11.5 Hz,H-6′b),3.52(2H,m,H-4′),3.44 (2H, m, H-2′)。^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD-d_4)δ:149.4 (C-3),146.2 (C-4),132.2 (C-1),129.9 (C-7),127.5 (C-8),116.4 (C-5),119.4 (C-6),110.0(C-2),62.4(C-9),101.3(C-1′),76.8 (C-5′),76.4(C-3′),73.5(C-2′),69.9(C-4′),61.0 (C-6′),55.4(OCH_3)。经与文献[9]对照,确定该化合物为松柏苷。

化合物 **5** 白色粉末(甲醇),分子式 $C_{19}H_{30}O_9$,ESI-MS *m/z* 403.1 [M + H]$^+$;CD [α]20*D* + 78.0。^{1}H-NMR(500 MHz, CD_3OD-d_4) δ:5.95 (1H,d,*J* = 15.5 Hz,H-7), 5.92(1H,s,H-4),5.80(1H,dd,*J* = 6.0,15.5 Hz,H-8),4.43(1H,m,H-9),3.94 (1H,dd,*J* = 3.5,10.0 Hz,H-10b),3.50(1H,dd,*J* = 8.0, 10.0 Hz, H-10a),2.55(1H,d,*J* = 17.5 Hz,H-2),2.19(1H,d,*J* = 17.0 Hz,H-2),1.94(3H,s,H-13),1.06(3H,s,H-11),1.04(3H,s,H-12),4.34(1H,d,*J* = 7.5 Hz,H-1′),3.41(1H,m,H-3′),3.26(1H,t,*J* = 10.5 Hz,H-2′),3.33(2H,m,H-4′ and 5′),3.90(1H, d,*J* = 12.0 Hz,H-6′b),3.70 (1H,dd,*J* = 3.0,12.5 Hz,H-6′a)。^{13}C-NMR(125 MHz,CD_3OD-*d*)δ:201.2(C-3),167.1(C-5),132.6 (C-7),131.3(C-8),127.0(C-4),80.0(C-6),74.7 (C-10),71.8(C-9),50.5(C-2),42.2(C-1),24.5 (C-12),23.4(C-11),19.6(C-13),104.3(C-1′),77.6(C-3′),77.5(C-5′),74.9(C-2′),71.3(C-4′),62.5(C-6′)。与文献[10]报道的数据一致,故鉴定该化合物为 cucumegastigmanes II。

化合物 **6** 白色粉末(甲醇),分子式为 $C_{25}H_{44}O_{12}$。ESI-MS *m/z* 559.4 [M + Na]$^+$,1 094.8 [2M + Na]$^+$,535.3 [M − 1]$^-$,1 071.1 [2M − 1]$^-$。CD [α]20*D* + 78.0,^{1}H-NMR (Pyridine-d_5,500 MHz) δ:5.07 (1H,d, *J* = 8.0 Hz,H-1′), 4.94 (1H, d,*J* = 7.5 Hz,H-1″),4.56 (2H,dt, *J* = 12.0,3.0 Hz,H-6′b,H-6″b),4.40 (2H,dd,*J* = 12.0,5.5 Hz,H-6′a,H-6″a),2.49 (1H,dd,*J* = 16.5,5.0 Hz,H-4a),2.07 (1H,d,*J* = 12.0 Hz,H-4b),1.60(3H,s,H-13),1.38(1H,d,*J* = 6.5 Hz,H-10),1.02(3H,s,H-12),0.98(3H,s,H-11)。^{13}C-NMR(Pyridine-d_5, 125 MHz) δ:138.6 (C-6),125.1(C-5),77.2(C-9),72.6(C-3),48.0(C-2),40.4(C-4),38.8(C-1),38.3(C-8),30.7(C-12),29.3(C-11),25.1(C-7),22.9(C-10),20.8(C-13),103.4(C-1′),79.6(C-3′),79.3(C-5′),76.2(C-2′),72.7(C-4′),63.8(C-6′),105.0 (C-1″),79.7(C-3″),79.3(C-5″),76.3(C-2″),72.7 (C-4″),63.9(C-6″)。与文献[11]报道的数据一致,鉴定该化合物为 linarionoside C。

化合物 **7** 白色粉末(甲醇),分子式为 $C_{28}H_{22}O_6$,ESI-MS *m/z* 453 [M − H]$^-$。^{1}H-NMR (CD_3OD-d_4,500 MHz) δ:6.53 (1H,dd,*J* = 8.4,2.0 Hz,H-6b),6.40 (1H,s,H-2b),6.36 (2H,d,*J* = 8.4 Hz,H-2a,6a),6.16 (1H,d,*J* = 16.0 Hz, H-7b),6.00 (1H,d,*J* = 16.0 Hz,H-8b),5.99 (2H,d,*J* = 8.8 Hz,H-3a,5a),5.96 (1H,d,*J* = 8.4 Hz,H-5b),5.65 (2H,d,*J* = 2.0 Hz,H-10b,14b),5.44 (1H,t,*J* = 2.8 Hz,H-12a),5.38 (1H,t, *J* = 2.0 Hz,H-12b),5.35 (2H,d,*J* = 2.0 Hz,H-10a,14a),4.60 (1H,d,*J* = 8.4 Hz,H-7a),3.61 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-8a)。^{13}C-NMR (CD_3OD-d_4, 125 MHz) δ:158.4 (C-11a),158.4(C-13a),157.2(C-4a),130.9(C-1a),144.0 (C-9a),127.4 (C-2a), 127.3 (C-6a),115.0 (C-3a),115.0 (C-5a),106.5 (C-14a),93.5 (C-7a),57.3 (C-8a),106.5 (C-10a),101.1 (C-12a),159.5 (C-4b),158.1 (C-11b),158.1 (C-13b),139.8 (C-9b),131.3 (C-3b),130.9 (C-1b),128.1 (C-8b),127.3 (C-6b),126.0 (C-7b),122.8 (C-2b),109.0 (C-5b),104.6 (C-10b),104.6 (C-14b),101.4 (C-12b)。与文献[12]报道的数据一致,故鉴定该化合物为 δ-葡萄素。

化合物 **8** 黄色粉末(甲醇)分子式为 $C_{33}H_{40}O_{20}$,ESI-MS *m/z* 755.3 [M − H]$^-$。^{1}H-NMR (500 MHz, CD_3OD-d_4) δ:8.05 (2H,s,H-2′,6′),6.93 (2H, d,*J* = 7.5 Hz,H-3′,5′),6.42 (1H,br s, H-8),6.22 (1H, d,*J* = 2.5 Hz,H-6),5.37 (1H,d,*J* = 7.5,glu-H-1″), 3.77 (1H,t,*J* = 8.5 Hz,glu-H-2″),

3.36 (2H, m, glu-H-5″), 3.29 (2H, m, glu-H-4″), 3.33 (2H, m, glu-H-6″a), 3.82 (1H, dd, J = 5.5, 11.0 Hz, glu-H-6″b), 4.79 (1H, d, J = 6.5 Hz, glu-H-1‴), 3.63 (1H, m, glu-H-5‴), 3.33 (1H, m, glu-H-3‴), 3.29 (1H, m, glu-H-4‴), 3.73 (1H, dd, J = 5.0, 12.0 Hz, glu-H-6‴a), 3.83 (1H, m, H-6‴b), 4.50 (1H, br s, rha-H-1⁗), 3.63 (1H, m, rha-H-2⁗), 3.51 (1H, m, rha-H-3⁗), 3.27 (1H, m, rha-H-4⁗), 1.11 (3H, d, J = 6.0 Hz, rha-H-6⁗)。^{13}C-NMR (125 MHz, CD_3OD-d_4) δ: 179.6 (C-4), 165.8 (C-7), 163.0 (C-5), 159.4 (C-2), 158.5 (C-9), 134.8 (C-3), 105.7 (C-10), 100.0 (C-6), 95.0 (C-8), 132.4 (C-6′), 132.4 (C-2′), 122.9 (C-1′), 116.2 (C-3′), 116.2 (C-5′), 161.5 (C-4′), 104.5 (C-1″), 82.0 (C-2″), 77.9 (C-3″), 76.9 (C-5″), 71.4 (C-4″), 68.2 (C-6″)。与文献[13]数据一致,故鉴定为山柰酚-3-*O*-葡萄糖基 1-*O*-*β*-*D*-葡萄糖-6-*O*-*α*-*L*-鼠李糖苷。

[参考文献]

[1] 王雅婷,陈国刚,刘娅,等. 籽瓜瓜瓤中提取果胶的工艺研究[J]. 食品工业,2013,34(3):30-32.
[2] 宋珅,赵保堂,殷振雄,等. 籽瓜多糖的提取分离及单糖组成的 GC-MC 分析[J]. 食品与发酵工业,2013(11):238-245.
[3] 赵多勇,李应彪,翟金兰,等. 籽瓜系列产品的开发现状与存在问题[J]. 北方园艺,2008(4):100-102.
[4] 吴霞明, 赵金莲. 籽瓜中微量元素与维生素含量的分析[J]. 中国酿造,2007(11):65-67.
[5] 邵苗苗,李娜,赵兵,等. 籽瓜养生保健作用研究宁夏农林科技[J]. 2012,53(1):86-87.
[6] Kitajima J, Ishikawa T, Tanaka Y, et al. Water-soluble constituents of fennel. V. glycosides of aromatic compounds[J]. Chem Pharma Bull, 1998, 46(10): 1587-1590.
[7] Ishirnaru K, Sudo H, Satake M, et al. Phenyl glucosides from a hairy root culture of *Swertia japonica*[J]. Phytochemistry, 1990, 29(12): 3823-3825.
[8] 赵士焕. 黑刺菝葜根脂溶性化学成分研究[J]. 辽宁中医药大学学报, 2011, 10(13): 243-246.
[9] Chen Y G, Yu L L, Huang R, et al. 11-methoxyviburtinal, A new iridoid from *Valeriana jatamansi*[J]. Arc Pharm Res, 2005, 10 (28): 1161-1163.
[10] Hisahiro K, Masaki B, Toru O. Two new megastigmanes from the leaves of *Cucumis sativus*[J]. Chem Pharm Bull, 2007, 55 (1): 133-136.
[11] Song S J, Li L Z, Gao P Y, et al. Terpenoids and hexenes from the leaves of *Crataegus pinnatifida*[J]. Food Chem, 2011, 129(3): 933-939.
[12] Wilkens A, Paulsen J, Wray V, et al. Structures of two novel trimeric stilbenes obtained by horseradish peroxidase catalyzed biotransformation of *trans*-resveratrol and (−)-*ε*-viniferin[J]. J Agr Food Chem, 2010, 58(11): 6754-6761.
[13] Price K R, Rhodes M J C, Barnes K A. Flavonol glycoside content and composition of tea infusions madefrom commercially available teas and tea products [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46(7): 2517-2522.

[责任编辑 顾雪竹]