

DOI: 10.3969/j.issn.1000-3142.2012.05.026

番茄化学成分分离与鉴定

刘金磊, 陈思呈, 卢凤来, 潘争红, 颜小捷, 李典鹏*

(广西壮族自治区广西植物研究所, 广西桂林 541006)
中国科学院

摘要: 采用机械破碎法和果胶酶酶解法, 使成熟番茄果实细胞内含物充分释放, 上清液经 D-101 大孔树脂富集吸附后, 再经一系列柱色谱分离得到 6 个化合物, 根据其理化性质和波谱分析, 分别鉴定为: 芦丁(1)、槲皮素(2)、木犀草素(3)、番茄皂苷 A(4)、豆甾醇(5)、熊果酸(6)。其中, 化合物 1、2、3、5、6 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 成熟番茄; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号: Q946 文献标识码: A 文章编号: 1000-3142(2012)03-0415-04

Isolation and identification of chemical constituents from tomato

LIU Jin-Lei, CHEN Si-Cheng, LU Feng-Lai, PAN Zheng-Hong,
YAN Xiao-Jie, LI Dian-Peng*

(Guangxi Institute of Botany, Guangxi Zhuang Autonomous Region and the Chinese Academy of Sciences, Guilin 541006, China)

Abstract: Ripe tomatoes were smashed and enzymolyzed by pectinase in order to fully release the cell contents. The serum was subjected to D-101 macroporous resin column chromatography to enrich the chemical constituents and the fractions were separated by repeated column chromatography. Six compounds were isolated and identified as rutin(1), quercetin(2), luteolin(3), esculeoside A(4), stigmasterol(5), and ursolic acid(6). Compounds 1, 2, 3, 5 and 6 were obtained from this plant for the first time.

Key words: ripe tomatoes; chemical constituents; structure identification

番茄 (*Lycopersicon esculentum*) 为茄科番茄属植物, 原产南美洲, 我国各地均普遍栽培。2004 年日本熊本大学药学部学者 (Fujiwara 等, 2004) 分别从新鲜成熟的日本和意大利品种的番茄中分离得到两个结构复杂的甾体生物碱皂苷, 命名为番茄皂苷 A (esculeoside A) 和番茄皂苷 B (esculeoside B)。并通过药理实验证明番茄皂苷尤其是其主要成分番茄皂苷 A 具有多种生理和药理活性, 其在抗癌、抗肿瘤、降血脂及抗动脉粥样硬化方面具有独特的作用

(Fujiwara 等, 2007), 因此受到了国内外心血管专家的高度关注。目前国内还没有对番茄化学成分研究的报道, 为了进一步阐明番茄的化学物质基础, 从中寻找到其他的活性成分, 以充分地利用该植物资源, 本文对成熟番茄的化学成分做了初步研究, 并分离得到 6 个化合物且全部作出了结构鉴定, 分别为芦丁(1)、槲皮素(2)、木犀草素(3)、番茄皂苷 A(4)、豆甾醇(5)、熊果酸(6)。其中化合物 1、2、3、5、6 为首次从该植物中分离得到。

* 收稿日期: 2011-10-28 修回日期: 2011-12-01

基金项目: 广西自然科学基金应用基础研究专项(桂科基 0991020); 桂林市科学研究与技术开发计划项目(20100103-3)[Supported by the Special Program of Natural Science Foundation of Guangxi(GKJ0991020); Scientific Research and Technology Development of Guilin(20100103-3)]

作者简介: 刘金磊(1980-), 男, 助理研究员, 主要从事植物化学方面的研究, (E-mail)gxiblj@163.cn。

* 通讯作者: 李典鹏, 男, 研究员, 主要从事天然产物开发利用研究, (E-mail)ldp@gxib.cn。

1 材料与仪器

原料：“台蔬一号”樱桃小番茄鲜果(*Lycopersicon esculentum*)产地为桂林资源县；采收时间为2010年9月，经过广西植物研究所李典鹏研究员鉴定为小番茄。

Agilent1200分析型高效液相色谱仪；BRUKER AVANCE 500核磁共振仪(瑞士，布鲁克公司)，TMS为内标；ESI-MS有机质谱仪(美国布鲁道尔顿公司)；X-4型显微熔点测定仪(温度计未校正)；WFH-203三用紫外分析仪(上海精科实业有限公司)；Sephadex LH-20(Pharmacia公司)，C18(Pharmacia公司)；D-101大孔吸附树脂(天津南开大学化工厂)；薄层层析硅胶GF254(青岛海洋化工)；柱层析硅胶(100-200目)。

2 提取与分离

取新鲜樱桃小番茄50 kg洗净，打碎成浆，加入相当于原料重量0.5%的果胶酶，于50℃条件下保温酶解2 h；酶解液过滤离心得上清液，上清液过D-101大孔树脂柱，10 BV去离子水洗，然后分别用20%、50%、80%、95%的乙醇洗脱，分部收集浓缩得各部分的浸膏。取50%部位先后经MCI、C-18色谱柱，甲醇-水梯度洗脱，收集40%部分，最后经硅胶柱进行柱层析，得到化合物1(10 mg)、化合物2(12 mg)，余下部分再上Sephadex LH-20葡聚糖凝胶柱，得到化合物3(20 mg)。取80%部位，将集中于瓶底的大量结晶沉淀用纯甲醇重结晶3次，得到化合物4(1 000 mg)。取95%部位，先过MCI柱，甲醇-水系统梯度洗脱去除部分色素等杂质，再过凝胶柱，得到化合物5(10 mg)、化合物6(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 浅黄色针状结晶(氯仿-甲醇)，mp 176~178℃，能被甲醇溶解，盐酸-镁粉反应显红棕色；TLC板上喷洒1% AlCl₃乙醇溶液，及5%硫酸-乙醇溶液，烘烤后，呈鲜黄色斑点，置于紫外荧光灯下可看到黄色荧光，说明其可能为黄酮类化合物。Molish反应呈阳性，说明含有糖基。TLC展开剂为氯仿-甲醇-甲酸(16:4:1)，R_f=0.23；氯仿-甲醇-

水(7:3:0.5)，R_f=0.30。与实验室中已有的芦丁标准品点板对照R_f值一致，在色谱条件下(色谱柱：ZORBAX Eclipse XDB-C18柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm)；柱温：30℃；流动相：0.4%磷酸(A)-乙腈(B)；流速：0.8 mL/min；检测波长：254 nm；进样量：10 μL)与芦丁标准品进行液相对照分析，所得样品保留时间(t_R=11 min)一致，与芦丁标准品混合后，熔点不下降，因此可以确定化合物1为芦丁(Rutin)。

化合物2 黄色针状结晶(氯仿-甲醇)，mp 308~310℃，能被甲醇、乙醇、丙酮溶解，盐酸-镁粉反应显红棕色；TLC板上喷洒1% AlCl₃乙醇溶液，及5%硫酸-乙醇溶液，烘烤后，呈鲜黄色斑点，置于紫外荧光灯下可看到黄色荧光，说明其可能为黄酮类化合物。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.68(1H, br s, H-2'), 7.53(1H, br d, J=8.5 Hz, H-6'), 6.89(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 6.42(1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J=2.0 Hz, H-6)；¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-d₆) δ: 147.4(C-2)、136.3(C-3)、176.4(C-4)、156.7(C-5)、98.7(C-6)、164.3(C-7)、93.9(C-8)、161.2(C-9)、103.4(C-10)、122.3(C-1')、115.6(C-2')、145.4(C-3')、148.3(C-4')、116.2(C-5')、120.4(C-6')。上述数据与李文魁等(1996)报道的槲皮素碳氢谱数据基本一致，故鉴定化合物2为槲皮素(Quercetin)。

化合物3 浅黄色针状结晶(氯仿-甲醇)，mp 328~329℃，能被甲醇、乙醇、丙酮溶解，盐酸-镁粉反应显红棕色；TLC板上喷洒1% AlCl₃乙醇溶液，及5%硫酸-乙醇溶液，烘烤后，呈鲜黄色斑点，置于紫外荧光灯下可看到黄色荧光，说明其可能为黄酮类化合物。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.96(1H, br s, 5-OH), 7.43(1H, br d, J=8.0 Hz, H-6'), 7.41(1H, br s, H-2'), 6.90(1H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.66(1H, s, H-3), 6.44(1H, d, J=1.5 Hz, H-8), 6.20(1H, d, J=1.5 Hz, H-6)；¹³C-NMR(125 MHz, DMSO-d₆) δ: 164.5(C-2)、103.4(C-3)、182.1(C-4)、157.7(C-5)、99.4(C-6)、164.3(C-7)、94.3(C-8)、161.9(C-9)、104.2(C-10)、122.0(C-1')、113.8(C-2')、146.2(C-3')、150.2(C-4')、116.5(C-5')、119.4(C-6')。上述数据与黄永林等(2010)报道的木犀草素碳氢谱数据基本一致，故鉴定化合物3为木犀草素(Luteolin)。

化合物4 无定型粉末，mp 224~226℃，TLC

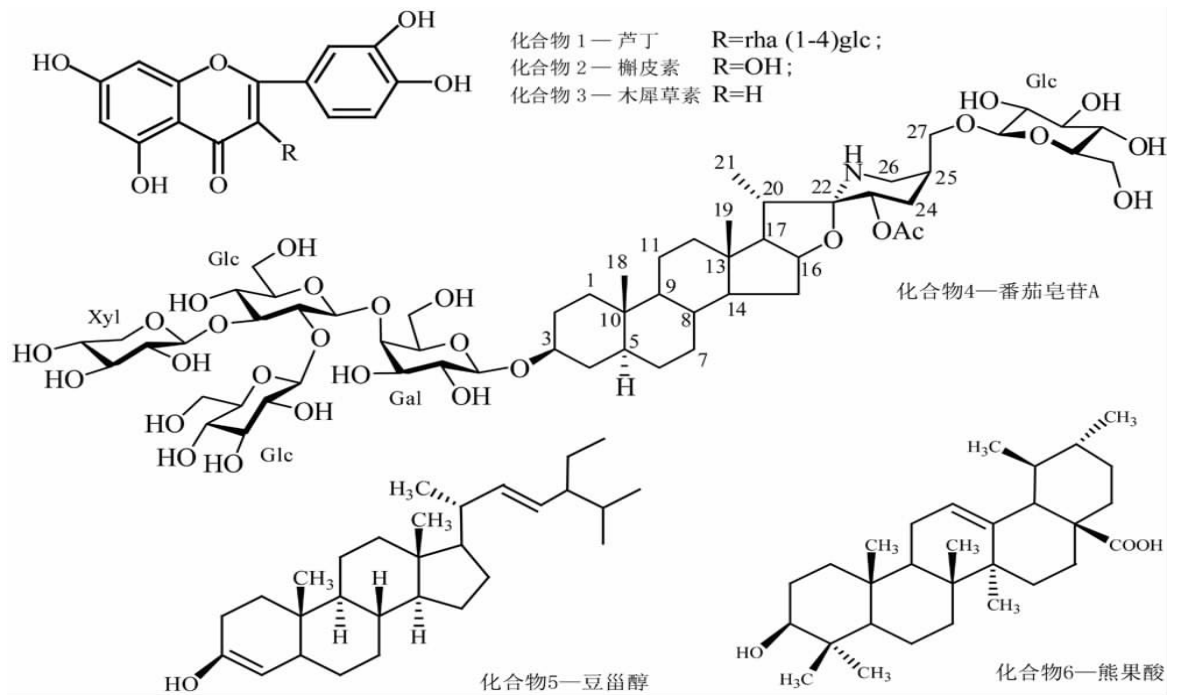


图 1 化合物 1-6 的结构

Fig. 1 Structures of compound 1-6

板上喷洒 5% 硫酸乙醇溶液, 烘干后, 呈紫黑色斑点, 置于紫外荧光灯下观察不到荧光。¹H-NMR(500 MHz, pyridine-d₅) δ: 0.62 (3H, s, H3-19), 0.86 (3H, s, H3-18), 1.07 (3H, d, *J* = 6.7 Hz, H3-21), 2.11 (3H, s, acetyl), 4.87 (1H, d, *J* = 7.3 Hz), 4.89 (1H, d, *J* = 7.9 Hz), 5.19 (1H, d, *J* = 7.8 Hz), 5.23 (1H, d, *J* = 7.9 Hz), 5.38 (1H, dd, *J* = 5.5, 11.0 Hz, H-23), 5.57 (1H, d, *J* = 7.3 Hz); ¹³C-NMR(125 MHz, pyridine-d₅) δ: 37.0 (C-1), 29.7 (C-2), 77.6 (C-3), 34.6 (C-4), 44.5 (C-5), 29.0 (C-6), 32.0 (C-7), 35.1 (C-8), 54.2 (C-9), 35.6 (C-10), 21.0 (C-11), 40.0 (C-12), 41.2 (C-13), 56.2 (C-14), 32.2 (C-15), 78.4 (C-16), 62.5 (C-17), 16.2 (C-18), 12.1 (C-19), 34.6 (C-20), 14.8 (C-21), 98.8 (C-22), 68.2 (C-23), 28.7 (C-24), 35.3 (C-25), 39.6 (C-26), 70.5 (C-27), 21.0 (C-28), 170.5 (OAC), 102.3 (gal C-1), 71.6 (gal C-2), 74.8 (gal C-3), 78.4 (gal C-4), 75.1 (gal C-5), 60.4 (gal C-6), 105.1 (inner glc C-1), 81.3 (inner glc C-2), 87.0 (inner glc C-3), 70.8 (inner glc C-4), 78.3 (inner glc C-5), 63.0 (inner glc C-6), 104.6 (terminal glc C-1), 75.1 (terminal glc C-2), 78.3 (terminal glc C-3), 70.9 (terminal glc C-4), 78.9 (terminal glc C-5), 62.3 (terminal glc C-

6), 105.0 (terminal xyl C-1), 75.9 (terminal xyl C-2), 77.3 (terminal xyl C-3), 70.2 (terminal xyl C-4), 67.1 (terminal xyl C-5), 104.9 (27-O glc C-1), 75.4 (27-O glc C-2), 77.4 (27-O glc C-3), 71.6 (27-O glc C-4), 79.6 (27-O glc C-5), 62.7 (27-O glc C-6)。上述数据与 Yukio 等(2004)报道的番茄皂苷 A 碳氢谱数据基本一致, 故鉴定化合物 4 为番茄皂苷 A (Esculeoside A)。

化合物 5 白色针状晶体, mp 168~169 °C, 易溶于氯仿, 可溶于石油醚、乙酸乙酯, 难溶于甲醇。Libermann-Burchard 试剂反应呈现阳性, Molish 反应呈现阴性, 初步推断该化合物可能为萜类或甾体化合物。¹H-NMR(500 MHz, pyridine-d₅-CDCl₃) δ: 5.37 (1H, t, *J* = 2.5 Hz, H-6), 5.17 (1H, dd, *J* = 8.6, 15.2 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, *J* = 8.7, 15.2 Hz, H-23), 1.02, 1.01, 0.84, 0.82, 0.81, 0.71 (18H, 6 × CH₃); ¹³C-NMR(125 MHz, pyridine-d₅-CDCl₃) δ: 37.73 (C-1), 32.1 (C-2), 71.1 (C-3), 43.2 (C-4), 141.7 (C-5), 121.1 (C-6), 29.9 (C-7), 32.1 (C-8), 50.4 (C-9), 36.8 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.3 (C-13), 57.0 (C-14), 24.5 (C-15), 29.2 (C-16), 56.0 (C-17), 12.2 (C-18), 19.6 (C-19), 40.7 (C-20), 21.4 (C-21), 138.7 (C-22), 129.4 (C-23),

51.4(C-243)、32.3(C-25)、21.3(C-26)、19.2(C-27)、25.6(C-28)、12.5(C-29)。上述数据与任风芝等(2001)报道的豆甾醇碳氢谱数据基本一致,故鉴定化合物 5 为豆甾醇(Stigmasterol)。

化合物 6 白色针状晶体,mp 283~285 °C,溶于丙酮、吡啶、氯仿,难溶于甲醇。该化合物在 TLC 上喷洒 5% 硫酸-乙醇液后烤板显红色的斑点,且有拖尾现象,在展开剂中加少量酸后,拖尾现象消失,说明该化合物含有羧基。Liebermann-Burchard 反应阳性,¹H-NMR(300 MHz,CDCl₃)δ:5.14(1H,t,J=3.6 Hz,H-12),3.20(1H,dd,J=12.0,5.0 Hz,H-3),3.53(q,J=9.3 Hz,CH₂OH),1.26(3H,s,29-CH₃),1.10(3H,s,27-CH₃),1.02(3H,s,23β-CH₃),1.01(3H,s,24α-CH₃),1.00(3H,s,30-CH₃),0.95(3H,s,26-CH₃),0.93(3H,s,25-CH₃);¹³C-NMR(125 MHz,pyridine-d₅)δ:38.3(C-1)、27.0(C-2)、79.0(C-3)、39.9(C-4)、56.8(C-5)、19.7(C-6)、34.1(C-7)、40.3(C-8)、49.0(C-9)、38.3(C-10)、24.7(C-11)、123.5(C-12)、145.7(C-13)、42.9(C-14)、28.9(C-15)、24.7(C-16)、47.6(C-17)、43.1(C-18)、47.4(C-19)、31.9(C-20)、35.1(C-21)、34.1(C-22)、29.3(C-23)、16.5(C-24)、16.5(C-25)、17.4(C-26)、27.0(C-27)、181.1(C-28)、34.1(C-

29)、24.7(C-30)。上述数据与张敦等(2001)报道的熊果酸碳氢谱数据基本一致,故鉴定化合物 6 为熊果酸(Ursolic acid)。

参考文献:

- Fujirawa Y, Takaki A, Uehara Y, et al. 2004. Tomato steroidal alkaloid glycosides, esculeosides A and B, from ripe fruits[J]. *Tetrahedron*, **60**:4 915-4 920
- Fujirawa Y, Kiyota N, Hori M, et al. 2007. Esculeogenina, a new tomato sapogenol, ameliorates hyperlipidemia and atherosclerosis in ApoE-deficient mice by inhibiting ACAT [J]. *Arterioscler Thromb Vasc Biol*, **27**:2 400-2 406
- Li WK(李文魁), Li YH(李英和). 1996. A study on chemical constituents of polygala japonica(瓜子金化学成分的研究)[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), **8**(3):1-4
- Huang YL(黄永林), Zhu TC(朱廷春), Wang YX(王永新), et al. 2010. Isolation and identification of chemical constituents from *Blumea balsanifera* (艾纳香化学成分的分离与鉴定)[J]. *Guihaia*(广西植物), **30**(4):560-562
- Ren FZ(任风芝), Qu HH(屈会化), Luan XH(栾新慧), et al. 2001. Studies on the chemical constituents of *Callicarpa bodinieri* (紫珠叶的化学成分研究I)[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), **13**(1):33-34
- Zhang M(张敦), Chen M(陈曼), Zhang HQ(张涵庆), et al. 2010. Studies on the chemical constituents of the root bark of *Morus alba* (桑白皮的化学成分研究)[J]. *Nat Prod Res Dev*(天然产物研究与开发), **22**(3):416-418
- immature apple fruits to rot[J]. *J Horticult Sci*, **51**:311-315
- Wang HM(王宏梅), Jiang XL(蒋选利), Bai CW(白春微), et al. 2009. The change of POD and PPO activity and isozyme in wheat varieties with different resistance to wheat powdery mildew before or after inoculation(不同抗性小麦品种受白粉菌侵染前后 PPO, POD 活性变化)[J]. *Seed*(种子), **28**(4):14-17
- Wang JW(王敬文), Xue YL(薛应龙). 1982. Studies on plant phenylalanine ammonia-lyase(植物苯丙氨酸解氨酶的研究)[J]. *Acta Photophysiol Sin*(植物生理与分子生物学学报), **8**(1):35-41
- Wang T(王涛), Lei GH(雷关红), Cao CX(曹辰兴), et al. 2011. Effects of whitefly damage on activities of PAL, PPO and POD of glabrous cucumber in greenhouse(温室白粉虱对无毛黄瓜叶片 PAL, PPO, POD 活性的影响)[J]. *Shandong Agric Sci*(山东农业科学), **9**:81-84, 87
- Zhuang BC(庄炳昌), Wang YM(王玉民). 1993. Changes of some biochemical characters of soybean with different resistant levels infected by *Cercospora sojina* Hara(抗性不同大豆品种感染灰斑病后若干生化变化)[J]. *Acta Agron Sin*(作物学报), **19**(6):567-569
- Ndubizu TDC. 1976. Relations of phenolic inhibitors to resistance of

(上接第 409 页 Continue from page 409)

- 枯萎病菌互作中 3 种酚类物质的含量变化研究)[J]. *Chin J Trop Crop*(热带作物学报), **32**(12):2 302-2 306
- Ja ZD(贾赵东), Xie YZ(谢一芝), Yin QH(尹晴红), et al. 2010. Study progress and perspective of black rot resistant germplasm in sweet potato(甘薯抗黑斑病种质资源的研究及育种利用)[J]. *J Plant Genet Res*(植物遗传资源学报), **11**(4):424-427
- Li YX(理永霞), Lv Q(吕全), Liang J(梁军), et al. 2011. Dynamic contents of phenolic compounds in poplars inoculated with *Botryosphaeria dothidea* (感、抗病杨树种类接种溃疡病菌后酚类物质的变化)[J]. *Fore Pest Disease*(中国森林病虫), **30**(5):1-6
- Lin ZF(林植芳), Li SS(李双顺), Zhang DL(张东林), et al. 1988. The changes of pigments, phenolics contents and activities of polyphenol oxidase and phenylalanine ammonia-lyase in pericarp of postharvest litchi fruit(采后荔枝果皮色素、总酚及有关酶活性的变化)[J]. *J Integ Plant Biol*(植物学报), **30**(1):40-45
- Li ZG(李忠光), Gong M(龚明). 2005. Improvement of measurement method of polyphenol oxidase activities in plant(植物多酚氧化酶活性测定方法的改进)[J]. *J Yunnan Norm Univ*(云南师范大学学报), **25**(1):44-45