

番木瓜中糖类成分的纯化与鉴定

黄娟娟, 胡长鹰*, 潘慧芳
(暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

摘要: 目的: 研究番木瓜果肉的糖类成分, 以寻找活性化合物。方法: 干燥的番木瓜干经 95% 乙醇提取, 石油醚萃取脱脂后的水相采用聚酰胺、MCI、ODS、ODS-AQ 柱层析进行纯化, 并通过 MS 和 NMR 鉴定。结果: 从番木瓜果肉乙醇提取物中分离并鉴定出 4 个糖的衍生物, 分别为乙基 α -D-果糖苷(I)、乙基 β -D-果糖苷(II)、苄基 β -D-葡萄糖苷(III)、2-O- β -D-葡萄糖苷-3,6-二羟乙基-5-苯基-1,4-二氧己基-2-醇(IV)。

关键词: 番木瓜; 果糖苷; 葡萄糖苷

Separation, Purification and Identification of Saccharides in *Carica papaya* Flesh

HUANG Juan-juan, HU Chang-ying*, PAN Hui-fang
(Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Objectives: To separate, purify and identify saccharides in *Carica papaya* flesh. Methods: Dried *Carica papaya* flesh was subjected to 95% ethanol extraction, petroleum ether defatting, and sequential chromatographic separation on polyamide, MCI, ODS and ODS-AQ columns. Quantitative identification was carried out by MS and NMR. Results: Four compounds I – IV were obtained and identified as ethyl α -D-fructoside(I), ethyl β -D-fructoside(II), benzyl β -D-glucoside(III), and 2-O- β -D-Glu-3,6-bis(hydroxyethyl)-5-phenyl-1,4-dioxan-2-ol(IV), respectively.

Key words: *Carica papaya*; fructoside; glucoside

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)13-0089-05

番木瓜(*Carica papaya*), 又名石瓜、万寿果、番瓜、木瓜、木冬瓜、乳瓜, 原产于热带美洲及非洲, 后来引种到中国、菲律宾、泰国、印度等国家和地区, 现在世界很多地方都有野生种或栽培种的存在。番木瓜鲜果外形美观、皮薄肉厚、汁多味甜、气味清香、营养丰富。成熟番木瓜果肉呈黄色或红色, 黄色果肉主要含胡萝卜素, 红色果肉主要含番茄红素, 均具有卓越的保健功效和重要的食用价值与工业价值^[1]。近年来已利用番木瓜果实加工罐头、果脯、果酒、果醋、果汁等保健食品及美容护肤化妆品。番木瓜还具有增强人体免疫力、清除自由基、抗菌抗病原体等多种保健作用^[2-3]。现代临床医学也表明, 番木瓜是治疗下肢肿胀沉重、疼痛发冷、行走无力和脚气病的有效药, 对风湿引起的关节疼痛可以去湿镇痛, 也能防止脊椎骨质增生压迫坐骨神经^[4]。鉴于其独特的临床效果、重要的经

济价值及广泛的应用前景, 因此, 研究其化学成分具有重要的经济意义。

本实验对番木瓜果肉进行成分分析, 初步发现其乙醇提取物中含有丰富的糖类物质, 因此在课题组前期研究基础上, 对其中所含的化学成分进一步进行提取分离以及结构鉴定, 为更好开发利用番木瓜提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

番木瓜(*Carica papaya*), 广州市售的夏威夷 Sunrise 番木瓜。

聚酰胺柱填料 浙江省台州化工厂生产; MCI、ODS 柱填料 日本 YMC 公司; GF254 薄层色谱硅胶板 烟台江友硅胶开发有限公司。

收稿日期: 2010-10-09

基金项目: 广东省自然科学基金项目(10151063201000021); 暨南大学引进人才基金项目(51205057);

珠海市科技攻关项目(PC20061044)

作者简介: 黄娟娟(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能性食品、天然产物提取。E-mail: huangjuaner108@163.com

* 通信作者: 胡长鹰(1968—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为功能性食品、天然产物提取、食品包装安全。

E-mail: hucy0000@sina.com

由图 8 $^{135}\text{DEPT}$ 图谱可知, $\delta 71.3$ 处的碳信号为一 CH_2 信号, 从化学位移来看为一 $\text{O}-\text{CH}_2$ 。从苯环的连接位点碳的化学位移值 $\delta 136.6$ 来看, 苯环与一 $\text{O}-\text{CH}_2$ 的碳端相连, 糖与氧端相连。

综合分析化合物 III 的 NMR 结果并参照文献[11-12], 推断该化合物的结构为: 苄基 $\beta\text{-D-}$ 葡萄糖苷, 其结构见图 9。

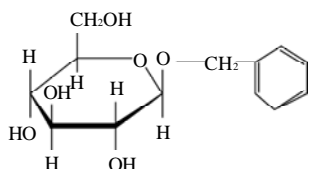


图 9 化合物 III 的结构

Fig.9 Chemical structure of compound III

2.4 化合物 IV 的鉴定

化合物 IV 为白色粉末, 易溶于水。ESI-MS 中有 m/z : 403.5 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、425.4 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、447.5 $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$, 827.8 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$ 、849.8 $[2\text{M}+\text{HCOO}]^-$ 离子峰, 表明该化合物的相对分子质量为 402.5。

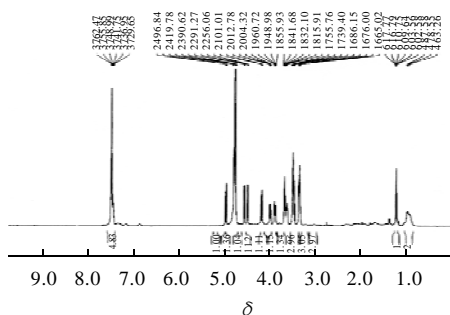


图 10 化合物 IV 的 ^1H -NMR 图

Fig.10 ^1H -NMR chemical shifts of compound IV

由图 10 ^1H -NMR 图谱可知, $\delta 7.48$ 处有 5 个 H, 呈多重峰, 是苯环上的 5 个 H, 表明有一个单取代苯环存在。 $\delta 4.99$ 处有 1 个 H, 且为双峰, $J=11.7$, $\delta 3.3\sim 4.8$ 之间有 14 个 H, 这些 H 应为糖上的 H 信号, 表明有糖的存在, $\delta 4.99$ 处的 H 应为糖的端基 H, 从峰形和偶合常数来看糖以 β 构型存在。

由图 11 ^{13}C -NMR 图谱可知, 共有 18 个碳信号, 其中 $\delta 139.4$ 有 1 个碳、 $\delta 131.4$ 有 2 个碳、 $\delta 131.3$ 有 2 个碳、 $\delta 131.2$ 有 1 个碳, 这 6 个碳信号为苯环上的碳信号, 从化学位移来判断苯环为单取代苯, 取代位点在 $\delta 139.4$ 处。 $\delta 106.3$ 、104.0、78.4、78.3、77.6、75.8、

75.7、74.2、72.2、71.9、71.3、67.8 共 12 个碳可能为糖的碳信号, $\delta 106.3$ 为糖的端基碳信号, 说明化合物 IV 为苯环与糖相连的苄基类物质。从 12 个类似糖的碳信号来看化合物 IV 可能为二糖, 仔细分析碳谱数据后发现, 苯环上最大化学位移值为 $\delta 139.4$, 说明糖与苯环之间只能是 $\text{C}-\text{C}$ 相连。从 12 个类似糖的碳信号中可见到一个葡萄糖的碳信号。

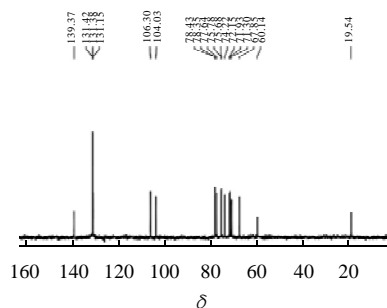


图 11 化合物 IV 的 ^{13}C -NMR 图

Fig.11 ^{13}C -NMR chemical shifts of compound IV

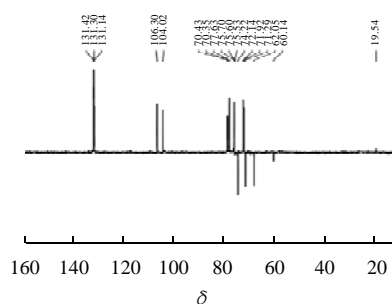


图 12 化合物 IV 的 $^{135}\text{DEPT}$ 图

Fig.12 $^{135}\text{DEPT}$ chemical shifts of compound IV

由图 12 $^{135}\text{DEPT}$ 图谱可知, 74.2、71.3 的碳信号为二个 CH_2 上的碳信号, 结合质谱数据排除二糖的可能。

综合分析化合物 IV 的 NMR、MS 结果并参照文献[13-15], 推断该化合物的结构 2-O- $\beta\text{-D-}$ 葡萄糖苷-3,6-二羟乙基-5-苯基-1,4-二氧己基-2-醇, 见图 13。

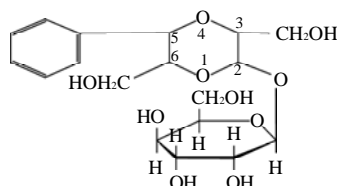


图 13 化合物 IV 的结构

Fig.13 Chemical structure of compound IV

3 结 论

在成熟番木瓜果肉的乙醇提取物中分离得到了 4 个

化合物, 通过 MS 和 NMR 波谱鉴定, 4 个化合物分别为乙基 α -D- 果糖苷(I)、乙基 β -D- 果糖苷(II)、苄基 β -D- 葡萄糖苷(III)、2-O- β -D- 葡萄糖苷-3,6- 二羟乙基-5- 苄基-1,4- 二氧己基-2- 醇(IV)。在本研究之前尚未见有文献报道化合物 I、III、IV 从番木瓜中分离得到。

糖类是构成生命的基本物质之一, 参与机体绝大多数的生命活动, 目前发现的具有生物活性的糖类已经有上百种, 具有广泛的药理活性。本实验几个化合物相应的生理活性目前还没有进一步探明, 但其分离鉴定将为探明番木瓜多种功效提供物质基础, 从而为开发利用番木瓜提供更多参考。

参考文献:

- [1] 张育英, 陈三阳. 热带、亚热带果树分类学[M]. 上海: 上海科技出版社, 1992.
- [2] DAWKINS G, HEWITT H, WINT Y, et al. Antibacterial effects of *Carica papaya* fruit on common wound organisms[J]. West Indian Med J, 2003, 52(4): 290-292.
- [3] 栾萍, 刘强. 番木瓜的抗氧化作用研究[J]. 中国现代应用药学杂志, 2006, 21(1): 19-21.
- [4] 刘思, 沈文涛, 黎晓瑛, 等. 番木瓜营养保健价值及产品开发[J]. 广东农业科学, 2007, 2(2): 68-69.
- [5] 张丽华, 徐怀德, 李顺峰. 不同干燥方法对木瓜干燥特性的影响[J]. 农业机械学报, 2008, 39(11): 70-75.
- [6] 刘明, 李春霞, 辛现良. 核磁共振技术在糖类化合物化学结构的应用[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(5): 324-326.
- [7] PAWAN K, AGRAWA L. Review article number 70 NMR spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides[J]. Phytochemistry, 1992, 31(1): 3307-3330.
- [8] ROUMESTAND C, DELAY C, GAVIN J A, et al. A practical approach to the implementation of selectivity in homonuclear multidimensional NMR with frequency selective-filtering techniques.application to the chemical structure elucidation of complex oligosaccharides[J]. Magn Reson Chem, 1999, 37(7): 451-478.
- [9] 蔡孟深, 李中军. 糖化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 371-372.
- [10] 潘慧芳, 胡长鹰. 番木瓜中低聚糖的提取分离及结构鉴定[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(11): 148-151.
- [11] JENS O D, CHARLOTTE H G, KLAUS B. Carbohydrate structural determination by NMR spectroscopy: modern methods and limitations [J]. Chem Rev, 2000, 100(12): 4589-4614.
- [12] 胡立宏. 核磁共振图谱解析[M]. 上海: 上海药物研究所, 2003: 339-365.
- [13] JANSSEN P E, KENNE L, WIDMALM G C. A computerised approach to structure determination of polysaccharides using information from NMR spectroscopy and simple chemical analyses[J]. Carbohydr Res, 1987, 168(1): 67-77.
- [14] PRYTULLA S, LAMBERT J, LAUTERWEIN J, et al. Configurational assignment in *N*-acetylneuraminic acid and analogues via the geminal C, H coupling constants[J]. Magn Reson Chem, 1990, 28(10): 888-901.
- [15] 张田力. 碳水化合物化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1988: 387-391.