

## 金橘果皮的化学成分

王治元<sup>1</sup>, 李 宁<sup>1,①</sup>, 王开金<sup>1,①</sup>, 戴好富<sup>2</sup>

(1. 安徽大学生命科学学院 安徽省中药研究与开发重点实验室, 安徽 合肥 230039;

2. 中国热带农业科学院热带生物技术研究所 热带作物生物技术国家重点实验室, 海南海口 571101)

**Chemical compositions in fruit peel of *Fortunella margarita*** WANG Zhi-yuan<sup>1</sup>, LI Ning<sup>1,①</sup>, WANG Kai-jin<sup>1,①</sup>, DAI Hao-fu<sup>2</sup> (1. Anhui Key Laboratory of Research and Development of Traditional Chinese Medicine, School of Life Sciences, Anhui University, Hefei 230039, China; 2. State Key Laboratory of Tropical Crops Biotechnology, Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou 571101, China), *J. Plant Resour. & Environ.* 2010, 19(1): 92-94

**Abstract:** Six compounds were isolated from ethanol extract of fresh fruit peel of *Fortunella margarita* (Lour.) Swingle by column chromatography. By means of MS and NMR technique, the six compounds are identified as follows: fortunellin (I), phloretin-3',5'-di-C- $\beta$ -glucopyranoside (II), rutin (III), 4'-methoxy vitexin-2"-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (IV), rhoifolin (V) and  $\beta$ -daucosterol (VI), in which contents of compound I and II are the highest and compound V is obtained from fruit peel of *F. margarita* at the first time.

**关键词:** 金橘; 果皮; 黄酮类成分; 结构鉴定

**Key words:** *Fortunella margarita* (Lour.) Swingle; fruit peel; flavonoids composition; structural identification

中图分类号: R284.1; Q946.83 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2010)01-0092-03

金橘 [*Fortunella margarita* (Lour.) Swingle] 为芸香科 (Rutaceae) 金橘属 (*Fortunella* Swingle) 植物, 其果实具有理气、解郁、化痰及醒酒等功效, 主治胸闷郁结、腹脘痞胀、食滞纳呆、伤酒口渴等症<sup>[1]</sup>; 金橘果肉和果皮均可食用。目前金橘的活性成分研究多集中于全果<sup>[2-3]</sup>, 其果皮的活性成分鲜有报道。为此, 作者对金橘果皮的化学成分进行了分离和鉴定, 以期为更全面开发利用金橘资源提供基础资料。

### 1 材料和方法

#### 1.1 材料

供试新鲜金橘果实于 2007 年 3 月购自安徽省合肥市家乐福超市, 由安徽大学生命科学学院王开金教授鉴定。

实验用主要仪器有 XRC-1 型显微熔点仪 (温度未校正)、Bruker AM-400 核磁共振仪 (TMS 为内标) 和 VG Auto Spec-3000 质谱仪。柱层析采用 Diaion HP 20 SS 大孔树脂柱 (Mitsubishi Chemical Co.) 和 Sephadex LH-20 凝胶柱 (75 ~ 100  $\mu$ m, Pharmacia Fine Chemicals Co. Ltd.); 硅胶 (200 ~ 300 目) 和硅胶板 H 购自青岛海洋化工厂。

#### 1.2 方法

取新鲜金橘果实 10 kg, 去除果肉后将果皮切碎, 用 15 L

体积分数 95% 乙醇于 80  $^{\circ}$ C 回流提取 3 次, 减压浓缩得浸膏 340 g, 其中的 300 g 浸膏经 Diaion HP 20 SS 大孔树脂柱层析, 以水-甲醇 (体积分数 0% ~ 100%) 溶液梯度洗脱得到 10 个流分; 其中流分 8 反复经硅胶柱层析和氯仿-甲醇 (体积比 9:1 至 7:3) 溶液梯度洗脱得到化合物 I (200 mg) 和 II (125 mg); 流分 6 和 7 合并, 先经硅胶柱层析 (洗脱剂为体积比 11:1 的氯仿-甲醇混合液), 再经 Sephadex LH-20 凝胶柱层析并用水-甲醇 (体积分数 0% ~ 100%) 溶液梯度洗脱得到化合物 III (45 mg)、IV (18 mg) 和 V (21 mg); 流分 9 的水溶液沉淀经甲醇反复洗涤得到化合物 VI (16 mg)。采用 MS 和 NMR 方法并结合相关文献数据, 对化合物 I ~ VI 进行结构鉴定。

### 2 结 果

化合物 I: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FAB<sup>-</sup>-MS  $m/z$ : 591 [M-H]<sup>-</sup>, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 以及 DEPT 谱, 确定其分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 12.94 (1H, s, 5-OH), 6.98 (1H, s, H-3), 6.81 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-6), 6.38 (1H, d,  $J$ =2.0 Hz, H-8), 8.05 (2H, d,  $J$ =8.8 Hz, H-2', 6'), 7.14 (2H, d,  $J$ =8.8 Hz, H-3', H-5'), 3.87 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 5.24 (1H, d,  $J$ =7.2 Hz, Glu: H-1"), 5.13 (1H, s,

收稿日期: 2009-08-13

基金项目: 安徽省优秀青年科技基金资助项目 (08040106812); 安徽省自然科学基金资助项目 (090113100)

作者简介: 王治元 (1978—), 男, 安徽全椒人, 硕士, 主要从事天然产物化学研究。

①通信作者 E-mail: ln0110@sina.com; wkjahla@sina.com

Rha: H-1'''), 1.21 (3H, d,  $J=6.1$  Hz, Rha: H-6''').  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 163.9 (s, C-2), 104.1 (d, C-3), 182.1 (s, C-4), 161.2 (s, C-5), 97.9 (d, C-6), 162.7 (s, C-7), 94.7 (d, C-8), 157.1 (s, C-9), 105.6 (s, C-10), 122.8 (s, C-1''), 128.5 (d, C-2', C-6'), 114.8 (d, C-3', C-5'), 162.6 (s, C-4'), 55.7 (q, -OCH<sub>3</sub>); Glu: 99.5 (d, C-1''), 77.3 (d, C-2''), 77.1 (d, C-3''), 69.8 (d, C-4''), 76.4 (d, C-5''), 60.6 (t, C-6''); Rha: 100.6 (d, C-1'''), 70.5 (d, C-2'''), 70.6 (d, C-3'''), 72.0 (d, C-4'''), 68.5 (d, C-5'''), 18.2 (q, C-6'''). 以上数据与文献[4]报道的一致, 确定其为金橘苷 (fortunellin)。

化合物 II: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FAB<sup>-</sup>-MS  $m/z$ : 697 [M-H]<sup>-</sup>, 结合  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  以及 DEPT 谱, 确定其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 7.03 (2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-2, H-6), 6.68 (2H, d,  $J=8.0$  Hz, H-3, H-5), 3.30 (2H, m, H- $\alpha$ ), 2.86 (2H, m, H- $\beta$ ); Glu: [4.93 (1H, d,  $J=9.7$  Hz, H-1)] $\times 2$ 。  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 133.6 (s, C-1), 130.1 (d, C-2, C-6), 115.8 (d, C-3, C-5), 156.1 (s, C-4), 206.9 (s, C=O), 47.5 (t, C- $\alpha$ ), 30.7 (t, C- $\beta$ ), 105.9 (s, C-1'), 162.0 (s, C-2', C-6'), 104.1 (s, C-3', C-5'), 162.9 (s, C-4'); Glu: [76.4 (d, C-1), 73.9 (d, C-2), 78.8 (d, C-3), 70.7 (d, C-4), 82.4 (d, C-5), 62.0 (t, C-6)] $\times 2$ 。以上数据与文献[5]报道的一致, 确定其为根皮素-3', 5'-二-C- $\beta$ -葡萄糖苷 (phloretin-3', 5'-di-C- $\beta$ -glucopyranoside 或 3', 5'-di-C- $\beta$ -glucopyranosylphloretin)。

化合物 III: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FAB<sup>-</sup>-MS  $m/z$ : 609 [M-H]<sup>-</sup>, 结合  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  以及 DEPT 谱, 确定其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.18 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-6), 6.37 (1H, d,  $J=1.9$  Hz, H-8), 7.54 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-2'), 6.82 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-5'), 7.52 (1H, dd,  $J=2.1, 8.1$  Hz, H-6'), 5.32 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, Glc: H-1''), 4.36 (1H, br. s, Rha: H-1'''), 0.97 (3H, d,  $J=6.1$  Hz, Rha: H-6''')。  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 156.6 (s, C-2), 133.3 (s, C-3), 177.4 (s, C-4), 161.2 (C-5), 98.7 (d, C-6), 164.2 (s, C-7), 93.6 (d, C-8), 156.6 (s, C-9), 104.0 (s, C-10), 121.6 (s, C-1'), 115.3 (d, C-2'), 144.8 (s, C-3'), 148.5 (s, C-4'), 116.3 (d, C-5'), 121.2 (d, C-6'); Glc: 101.2 (d, C-1''), 74.1 (d, C-2''), 76.5 (d, C-3''), 70.0 (d, C-4''), 75.9 (d, C-5''), 67.0 (t, C-6''); Rha: 100.8 (d, C-1'''), 70.40 (d, C-2'''), 70.6 (d, C-3'''), 71.9 (d, C-4'''), 68.3 (d, C-5'''), 17.8 (q, C-6''')。以上数据与文献[6]报道的一致, 且 Rf 值与标准品相同, 确定其为芦丁 (rutin)。

化合物 IV: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FAB<sup>-</sup>-MS  $m/z$ : 593 [M-H]<sup>-</sup>, 结合  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  以及 DEPT 谱, 确定其分子式为 C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.66 (1H, s, H-3), 6.30 (1H, s, H-6), 8.09 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', 6'), 7.11 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', 5'), 3.85 (3H, s,

-OCH<sub>3</sub>), 5.03 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, Glu: H-1''), 4.56 (1H, s, Rha: H-1'''), 1.15 (3H, d,  $J=6.0$  Hz, Rha: H-6''')。  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 163.6 (s, C-2), 103.3 (d, C-3), 184.2 (s, C-4), 156.0 (s, C-5), 98.5 (d, C-6), 162.8 (s, C-7), 104.6 (s, C-8), 160.8 (s, C-9), 104.3 (s, C-10), 123.4 (s, C-1'), 129.0 (d, C-2', C-6'), 114.6 (d, C-3', 5'), 162.5 (s, C-4'), 55.7 (q, -OCH<sub>3</sub>); Glu: 71.8 (d, C-1''), 75.2 (d, C-2''), 80.0 (d, C-3''), 68.3 (d, C-4''), 81.9 (d, C-5''), 61.2 (t, C-6''); Rha: 100.4 (d, C-1'''), 70.6 (d, C-2'''), 70.7 (d, C-3'''), 71.6 (d, C-4'''), 70.4 (d, C-5'''), 17.8 (q, C-6''')。以上数据与文献[7-8]中报道的牡荆素-2''-O- $\alpha$ -L-鼠李糖相比较, 多出 1 个甲氧基 ( $\delta\text{H}=3.85$ ,  $\delta\text{C}=55.7$ ) 信号, 依据二维 HMBC 相关、甲氧基连接在 C-4' 上, 确定其为 4'-甲氧基-牡荆素-2''-O- $\alpha$ -L-鼠李糖苷 (4'-methoxy vitexin-2''-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside)。

化合物 V: 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应呈阳性, FAB<sup>-</sup>-MS  $m/z$ : 577 [M-H]<sup>-</sup>, 结合  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  以及 DEPT 谱, 确定其分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>CD)  $\delta$ : 6.67 (1H, s, H-3), 6.31 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-6), 6.56 (1H, d,  $J=1.8$  Hz, H-8), 7.96 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-2', H-6'), 7.09 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3', H-5'), 5.25 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, Glu: H-1''), 4.57 (1H, br. s, Rha: H-1'''), 1.02 (3H, d,  $J=6.2$  Hz, Rha: H-6''')。  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 164.3 (s, C-2), 104.4 (d, C-3), 182.5 (s, C-4), 161.5 (s, C-5), 98.2 (d, C-6), 162.7 (s, C-7), 95.1 (d, C-8), 157.2 (s, C-9), 106.7 (s, C-10), 123.4 (s, C-1''), 128.9 (d, C-2', C-6'), 115.1 (d, C-3', C-5'), 161.6 (s, C-4'), 56.1 (q, -OCH<sub>3</sub>); Glu: 99.9 (d, C-1''), 77.2 (d, C-2''), 76.7 (d, C-3''), 70.1 (d, C-4''), 77.6 (d, C-5''), 60.9 (t, C-6''); Rha: 100.9 (d, C-1'''), 70.9 (d, C-2'''), 70.8 (d, C-3'''), 72.3 (d, C-4'''), 68.8 (d, C-5'''), 18.2 (q, C-6''')。以上数据与文献[9]报道的一致, 且 Rf 值与标准品相同, 确定其为野漆树苷 (rhoifolin)。

化合物 VI: 白色无定形粉末, EI-MS  $m/z$ : 414 ([M+1-Glc]<sup>+</sup>, 12), 396 ([414-H<sub>2</sub>O], 100), 382 (27), 231 (8)。结合  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  以及 DEPT 谱, 确定其分子式为 C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>。  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, CD<sub>3</sub>Cl)  $\delta$ : 3.98 (1H, m, H-3), 5.32 (1H, br. d,  $J=5.1$  Hz, H-6), 0.65 (3H, s, H-18), 0.90 (3H, s, H-19), 0.86 (3H, d,  $J=7.2$  Hz, H-21), 0.90 (3H, d,  $J=8.4$  Hz, H-26), 0.91 (3H, d,  $J=8.4$  Hz, H-27), 0.87 (3H, d,  $J=7.6$  Hz, H-29); Glu: 5.06 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, H-1'), 3.96 ~ 4.29 (4H, m, H-2, H-3, H-4, H-5), 4.55 (1H, d,  $J=11.9$  Hz, H-6' a), 4.42 (1H, dd,  $J=11.9, 4.9$  Hz, H-6' b)。  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, CD<sub>3</sub>Cl)  $\delta$ : 37.6 (t, C-1), 30.4 (t, C-2), 78.8 (d, C-3), 39.5 (t, C-4), 141.4 (s, C-5), 121.1 (d, C-6), 32.3 (t, C-7), 32.2 (d, C-8), 50.5 (d, C-9), 37.1 (s, C-10), 21.4 (t, C-11), 40.1 (t, C-12), 42.6 (s, C-13), 56.4 (d, C-14), 26.6 (t, C-

15), 28.7(t, C-16), 57.0(d, C-17), 12.3(q, C-18), 19.2(q, C-19), 36.5(d, C-20), 19.4(q, C-21), 34.4(t, C-22), 24.7(t, C-23), 46.2(d, C-24), 29.6(d, C-25), 20.1(q, C-26), 19.6(q, C-27), 23.6(t, C-28), 12.1(q, C-29); Glu: 101.5(d, C-1'), 74.2(d, C-2'), 78.6(d, C-3'), 71.9(d, C-4'), 78.3(d, C-5'), 63.1(t, C-6')。以上数据与文献[10]报道的一致,且Rf值与标准品相同,确定其为 $\beta$ -胡萝卜苷( $\beta$ -daucosterol)。

研究表明,从金橘果皮的乙醇提取物中分离得到6个化合物,以黄酮类化合物为主(化合物I~V),其中含量最高的成分是金橘苷(I)和根皮素-3',5'-二-C- $\beta$ -葡萄糖苷(II),而野漆树苷(V)为首次从金橘果皮中分离得到的成分。现代药理研究表明,黄酮类成分具有抗氧化、保肝、抗炎、抗衰老、抗抑郁、降血压及改善心脑血管功能等生物活性,因而,对金橘果皮黄酮类成分进行系统研究,有利于促进金橘资源的进一步开发利用。

#### 参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草: 第四册第十二卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 936.
- [2] Nogata Y, Yoza K I, Kusumoto K I, et al. Screening for inhibitory activity of citrus fruit extracts against platelet cyclooxygenase and lipoxigenase[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1996, 44(3): 725-729.
- [3] Koblóvská R, Macková Z, Vítková M, et al. Isoflavones in the Rutaceae family: twenty selected representatives of the genera *Citrus*, *Fortunella*, *Poncirus*, *Ruta* and *Severinia* [J]. Phytochemical Analysis, 2008, 19(1): 64-70.
- [4] Kumamoto H, Matsubara Y, Iizuka Y, et al. Structure and hypotensive effect of flavonoid glycosides in kinkan (*Fortunella japonica*) peelings[J]. Agricultural Biological Chemistry, 1985, 49(9): 2613-2618.
- [5] Ogawa K, Kawasaki A, Omura M, et al. 3', 5'-di-C- $\beta$ -glucopyranosylphloretin, a flavonoid characteristic of the genus *Fortunella* [J]. Phytochemistry, 2001, 57(5): 737-742.
- [6] Wenkert E, Gottlieb H E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. Phytochemistry, 1977, 16(11): 1811-1816.
- [7] Tomczyk M, Gudej J, Sochacki M. Flavonoids from *Ficaria verna* Huds. [J]. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 2002, 57(5/6): 440-444.
- [8] 孙敬勇, 杨书斌, 谢红霞, 等. 山楂化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 33(6): 483-486.
- [9] Kaneko T, Sakamoto M, Ohtani K, et al. Secoiridoid and flavonoid glycosides from *Gonocaryum calleryanum* [J]. Phytochemistry, 1995, 39(1): 115-120.
- [10] 李宁, 赵友兴, 贾爱群, 等. 仙茅的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2003, 15(3): 208-210.
- [7] 程金花, 张洪江, 余新晓, 等. 贡嘎山冷杉纯林地被物及土壤持水特性[J]. 北京林业大学学报, 2002, 24(3): 45-49.
- [8] 吴建平, 袁正科, 袁通志. 湘西南沟谷森林土壤水文-物理特性与涵养水源功能研究[J]. 水土保持研究, 2004, 11(1): 74-77.
- [9] 温远光, 刘世荣. 我国主要森林生态系统类型降水截留规律的数量分析[J]. 林业科学, 1995, 31(4): 289-298.
- [10] 朱金兆, 刘建军, 朱清科, 等. 森林凋落物层水文生态功能研究[J]. 北京林业大学学报, 2002, 24(5/6): 30-34.
- [11] 黄承标, 黄文俊, 韦峰. 田林老山南坡水势条件垂直变化及森林生态效益的研究[J]. 植物生态学报, 1994, 18(2): 147-160.
- [12] 黄承标, 文受春. 里骆林区常绿阔叶林和人工杉木林气候水文效应[J]. 生态学杂志, 1993, 12(3): 1-7.
- [13] 黄承标, 李信贤. 广西龙胜县里骆林场杉木人工林生态系统的水量结构、分配与平衡[J]. 广西科学, 1994, 1(2): 24-28.
- [14] 马雪华. 森林生态系统定位研究方法[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1994: 84-135.
- [15] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978.
- [16] 姜文来. 森林涵养水源的价值核算研究[J]. 水土保持学报, 2003, 17(2): 34-40.
- [17] 宋吉红, 张洪江, 姜广翔. 缙云山自然保护区4种森林类型林地土壤的持水特性研究[J]. 西部林业科学, 2007, 36(4): 26-33.
- [18] 王晓明, 李贞, 蒋昕, 等. 城市公园绿地生态效应的定量评估[J]. 植物资源与环境学报, 2005, 14(4): 42-45.
- [19] 李红云, 杨吉华, 夏江宝, 等. 济南市南部山区森林涵养水源功能的价值评价[J]. 水土保持学报, 2004, 18(1): 89-92.
- [20] 刘敏超, 李迪强, 栾晓峰, 等. 三江源地区生态系统服务功能与价值评估[J]. 植物资源与环境学报, 2005, 14(1): 40-43.
- [21] 蒋运生, 宁世江, 唐润琴. 九万山自然保护区森林植被涵养水源效益的初步研究[J]. 广西植物, 2004, 24(5): 396-401.

(上接第74页 Continued from page 74)