

MR谱数据结合¹H NMR及参考文献^[4]归属如表 1 所示。根据贝壳杉烷型四环二萜的¹³C NMR规律^[4], 确定羧基在 19 位, 3 个羟基分别在 16, 17 和 18 位。将其与对映-16 α , 17, 18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸^[5]及对映-16 β , 17, 18-三羟基-贝壳杉^[5]比较发现, 化合物 I 中除 16, 17 位的化学位移与文献^[5]的 16, 17 位不同外, 其余均基本相同, 说明二者在 A B C 环结构相同, 而化合物 I 中 16 和 17 位的化学位移恰好与文献^[5]中 16 和 17 位的化学位移相同, 说明二者在 16 位构型相同, 因此推测化合物 I 为对映-16 α , 17, 18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸的异构体。进一步分析¹H NMR 谱 (C₅D₅N), δ 5.09 (1H, C₃-H_e, C₆-H_a), 4.44 (1H, d, C₈-H_b), 4.15 (1H, d, J= 10.8 Hz, C₇-H_a), 4.07 (1H, d, J= 10.8 Hz, C₁₇-H_b), 2.47 (1H, C₃-H_a, C₁₁-H_a, C₁₂-H_b), 1.88 (3H, C₆-H_e, C₁₄-CH₃), 1.78 (2H, C₇-H_e, C₁₅-H_a), 1.66 (1H, C₁₁-H_b), 1.54 (3H, C₂-H_a, C₇-H_a, C₁₁-H_a, C₁₂-H_b), 1.19 (3H, s, C₂₀-CH₃), 1.08 (3H, C₃-H_a, C₃-H, C₉-

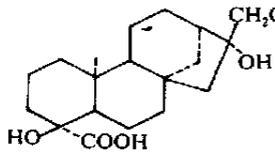


图 1 I 的化学结构式

H), 0.86 (1H, ddd, J= 14 Hz, C₃-H, C₄-H, C₁-H_a)。故推测此化合物为对映-16 β , 17, 18-三羟基-贝壳杉-19-羧酸, 为一未见文献报道的新化合物。实测值与文献值的对比见表 1, 化学结构式见图 1。

化合 II: 白色块状结晶 (甲醇), mp 266 $^{\circ}$ C~ 268 $^{\circ}$ C, 溶于甲醇, 难溶于水, 加入丙二醇可增加其在水中的溶解性。分子式 C₂₀H₃₂O₄, [α]_D²⁰ = -96.04 (C, 0.05050, MeOH)。¹³C NMR 谱数据见表 1。该化合物与化合物 ent-16 β , 17-dihydroxykauran-19-oic acid (腺梗^[6]腺萜二醇酸) 的¹³C NMR 及¹H NMR

完全一致^[5], 故鉴定为对映-16 β , 17-二羟基-贝壳杉-19-羧酸。

化合物 III: 白色透明方晶, mp 201 $^{\circ}$ C~ 202 $^{\circ}$ C (MeOH)。易溶于甲醇、吡啶, 微溶于水。¹H, ¹³C NMR 数据与文献^[6]对照完全一致 (见表 1), 故鉴定化合物 III 为奇任醇。

表 1 化合物 I, II, III 的¹³C NMR 数据

No.	文献 1 ^[5]	文献 2 ^[5]	I	II	III
1	40.9	40.4	40.9	41.0	49.5
2	19.4	18.5	19.1	19.8	64.0
3	32.9	36.1	33.1	38.7	45.8
4	50.4	38.1	50.5	43.9	41.1
5	51.3	49.5	51.4	57.0	55.6
6	22.2	20.6	22.8	23.0	22.7
7	42.2	42.3	42.6	42.8	36.9
8	43.7	44.9	44.8	45.0	138.1
9	56.7	59.2	56.4	56.3	51.4
10	39.8	39.5	39.9	40.1	39.9
11	19.4	18.8	19.6	19.0	19.1
12	27.5	26.89	26.9	26.8	32.9
13	41.5	46.1	40.9	45.9	38.1
14	38.5	37.9	37.8	37.8	130.0
15	53.1	54.2	53.9	53.9	76.8
16	79.8	81.6	81.7	81.6	64.1
17	70.3	66.5	66.5	66.5	23.4
18	70.3	71.6	70.5	29.4	28.4
19	179.0	17.9	179.0	180.2	64.9
20	16.1	18.5	16.3	16.0	17.1

参考文献:

[1] 阴健, 郭力弓. 中药现代研究与临床应用 [M]. 北京: 学苑出版社, 1997.
 [2] 中国药典 [S]. 1995 年版. 一部.
 [3] 吴巍, 高辉, 王丽君, 等. 腺萜草的研究进展 [J]. 特产研究, 2000, 22(1): 59-61.
 [4] 高辉, 李平亚, 李德坤. 贝壳杉烷型四环二萜¹³C NMR 的研究及其应用 [J]. 波谱学杂志, 2000, 17(4): 335-342.
 [5] Xiong J, Ma Y, Xu Y. Diterpenoids from *Siegesbeckia pubescens* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(3): 917-921.
 [6] 傅宏征, 蔡少青, 楼之岑, 等. 腺梗^[6]腺萜的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 1997, 28(5): 259-262.

香蕉皮黑色素的鉴定及其抗氧化作用研究

赵肃清¹, 孙远明¹, 蔡燕飞², 文永新²

(1. 华南农业大学 食品系, 广东 广州 510642 2. 广西壮族自治区中国科学院广西植物研究所, 广西 桂林 541006)

摘要: 目的 提取香蕉皮黑色素, 鉴定其结构和研究脂质抗氧化效果。方法 多次用碱溶酸沉技术提取纯化香蕉皮黑色素后, 进行紫外和红外光谱测定; 同时, 研究了香蕉皮黑色素对小鼠肝脏体外过氧化作用的抑制效果。结果

* 收稿日期: 2001-07-10

作者简介: 赵肃清 (1969-), 男, 博士研究生, 1997 年毕业于湖南农业大学生物系, 获生物化学专业硕士学位; 目前在华南农业大学食品系攻读博士学位; 主要研究方向为资源植物化学和农药残留免疫测定, 已发表论文 10 余篇。 E-mail: suqing@163.net

香蕉皮黑色素在紫外波长下显示出最大吸收,红外光谱图具有经典的黑色素红外吸收特征,1.5%香蕉皮黑色素对正常肝匀浆和激发态肝匀浆 MDA 的抑制率分别达 28.4% 39.9%。结论 香蕉皮黑色素的结构可能是邻苯二酚型,该黑色素具有显著的抗氧化作用。

关键词:香蕉皮;黑色素;脂质过氧化作用

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2002)06-0496-03

Studies on identification and anti-oxidative action of banana skin melanin

ZHAO Su-qing¹, SUN Yuan-ming¹, CAI Yan-fei², WEN Yong-xin²

(1. Department of Food Science, South China Agriculture University, Guangzhou Guangdong 510642, China;

2. Guangxi Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guilin Guangxi 541006, China)

Key words banana skin; melanin; lipid peroxidation

黑色素是广泛存在于植物、动物、和微生物中的一类色素,它是目前已知生物色素中最多最广的一类色素^[1]。国外曾有人用香蕉皮来提取黑色素^[2]。香蕉皮约占其果实重量的 30% 左右,年产量大,然而香蕉皮大部分没有得到开发利用。有研究者用香蕉皮来提取果胶和制作饲料^[3,4]。国内尚未有人从事过香蕉皮黑色素提取和抗小鼠脂质过氧化的研究,旨在对废弃香蕉皮资源的进一步开发利用做一些有益的工作。

1 材料与方法

1.1 材料试剂:实验用的香蕉产自广州,从市场上购买。实验动物:Balb/c小鼠,雌性,5周龄,购自中山医科大学实验动物中心。试剂仪器:752紫外分光光度计,上海精密光学仪器厂生产,紫外分光光度计(Ultraspac 4000),Pharmacia Biotech公司;红外光谱仪(MAGNA-IR 550),美国尼高力仪器公司;台式高速离心机(TGL-16G),上海安亭科学仪器厂。所用化学试剂均为市售分析纯。

1.2 方法

1.2.1 香蕉皮黑色素的提取和鉴定:参考文献^[2]方法。用刀取变黑了的香蕉皮内层软的部分(外面硬的皮层弃之),置于浓盐酸中放置过夜,过滤,取滤渣用 1 mol/L 的热氢氧化钠提取,静置,离心,取上清液加入等体积的 2 mol/L 盐酸,静置,离心后,沉淀再用 1 mol/L 氢氧化钠溶解,同等体积的 2 mol/L 盐酸沉淀。反复此操作 3~5 次,最后的沉淀用乙醇洗 3~5 次,常温真空干燥即得香蕉皮黑色素。

取少量上述黑色素溶解在 0.01 mol/L 氢氧化钠水中,并用同样的氢氧化钠水溶液做对照进行紫外光谱扫描。少量干燥后的上述香蕉皮黑色素固体用溴化钾压片后做红外光谱扫描。

1.2.2 香蕉皮黑色素抗小鼠脂质过氧化作用^[5]

(1)正常肝匀浆 MDA(丙二醛)测定:取正常

Balb/c小鼠 3只,放血处死后,迅速取出肝,置 4℃生理盐水中洗净表面残血,用滤纸吸干水分,在冰台上研碎,用 4℃生理盐水在冰浴条件下制成 3%的肝匀浆,2.0 mL于试管中(3个重复),每管加入 1.5%香蕉皮黑色素液 1.0 mL(0.01 mol/L 氢氧化钠溶解),空白对照组加入 1.0 mL 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液。混匀后置 37℃水浴温暖 2h,取出后加 10% 三氯乙酸 2.0 mL,0.67% 硫代巴比妥酸 2.0 mL,混匀后沸水浴 15 min,以 3000 r/min 离心 15 min,取上清液于 532 nm 处比色。测吸光度(A)值。

(2)激发态肝匀浆 MDA 测定:取上法制成的 3% 肝匀浆各 2.0 mL,加入试管中(3个平行),分别加入 1.5% 香蕉皮黑色素溶液 1.0 mL(0.01 mol/L 氢氧化钠溶解),空白对照组加入 1.0 mL 0.01 mol/L 氢氧化钠溶液;再分别加入 0.01 mol/L 半胱氨酸溶液 50 μL,0.001 mol/L 硫酸亚铁溶液 100 μL,混匀,接上述操作测 A 值。

(3)抑制率计算:抑制率(%) = (MDA 对照 A 值 - MDA 处理 A 值) / MDA 对照 A 值

(4)统计方法按 SAS 中 Duncau 法

2 结果

2.1 香蕉皮黑色素的鉴定:香蕉皮黑色素在紫外波长下有最大的吸收,最大吸收峰在 221 nm 处,并随波长增加,其吸光值下降,与 Bell^[6]报道的黑色素紫外吸收特征一致。红外光谱图具有经典的黑色素红外吸收特征,即在 3 和 6 μm 处各有一个吸收峰^[7]。其中 3430 cm⁻¹ 的吸收峰是由 O-H 的伸缩振动(3450 cm⁻¹)产生的,1637 和 1523 cm⁻¹ 吸收峰是由芳环骨架振动产生的,在 860~650 cm⁻¹ 范围内的吸收带很弱,表明芳环被取代,形成了共轭体系。与 Hackman^[2]报道的香蕉皮黑色素可能是邻苯二酚型一致的。

2.2 香蕉皮黑色素抗小鼠脂质过氧化作用:从图 1

可以看出,香蕉皮黑色素对正常肝匀浆有明显抗氧化作用, A 值为 0.149,明显低于对照 0.208 统计结果差异极显著($P < 0.01$),抑制率可达 28.4%。香蕉皮黑色素对 Fe^{2+} -cys 激发的肝细胞脂质过氧化作用也具有明显的抑制作用。处理组 A 值为 0.196,对照组 A 值 0.326,差异极显著($P < 0.01$),抑制率为 39.9%。

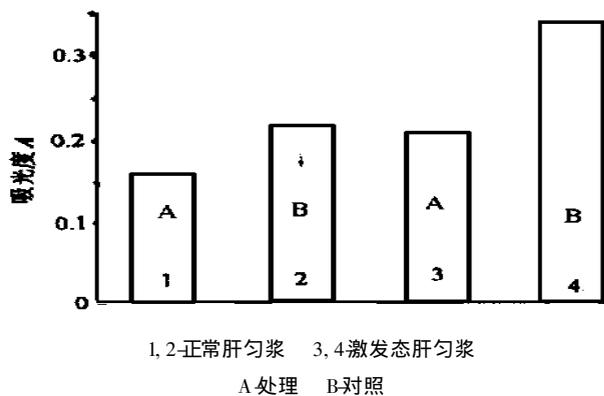


图 1 香蕉皮黑色素抗小鼠脂质过氧化作用

3 讨论

香蕉皮黑色素可能是多酚类物质(如儿茶酚)在多酚氧化酶的作用下转化为羟基醌,进而聚合形成的一种邻苯二酚型黑色素。由于紫外和红外光谱法在研究生物大分子结构的局限性,因此,有关香蕉皮黑色素分子结构尚需要结合其他分析手段来进一步确证。香蕉皮黑色素之所以具有脂质过氧化作用,是因为植物多酚类高聚物是重要的生物抗氧化剂^[8]。脂质抗氧化作用测定,已成为阐述抗衰老物质作用机制的通用方法^[9]。香蕉皮黑色素不仅具有抗正常小鼠肝脂质过氧化作用,而且对 Fe^{2+} -cys 激发的肝

细胞脂质过氧化作用也具有明显的抑制作用,揭示香蕉皮黑色素有望开发成为一种天然抗氧化剂或者用作食品添加剂。目前,有从黑芝麻和黑糯米提取黑色素用于食品工业的报道^[10-12],但与从香蕉皮提取黑色素比较成本偏高,而且从香蕉皮提取黑色素还具有保护环境污染,促进再生资源持续利用等优点。建议医学工作者开展香蕉皮黑色素的毒理研究,这对于促进废弃香蕉皮资源的开发利用将具有重要意义。

参考文献:

- [1] Kollosa N. New trends in photobiology, phytoprotection by melanins [J]. *Phytochem Photobiol*, 1991, 9: 135-160.
- [2] Hackman R H, Goldberg M. Microchemical detection of melanins [J]. *Anal Biochem*, 1971, 41: 279-285.
- [3] 戴有理. 变废为宝一种肉鸡新饲料 [J]. *中国禽业导报*, 1996, 5: 19.
- [4] 郑琪,张文清. 从香蕉皮中提取果胶的研究 [J]. *广西轻工业*, 1998, 4: 21-25.
- [5] 毋智深,李正英,高爱武. 蝌蚪黑色素体外抗氧化作用研究 [J]. *食品科学*, 1998, 19(8): 5-7.
- [6] Bell A A, Wheeler M H. Biosynthesis and functions of melanins [J]. *Ann Rev Phytopathol*, 1986, 24: 411-451.
- [7] Bonner T G, Duncan A. Infrared spectra of some melanins [J]. *Nature*, 1962, 194: 1078-1079.
- [8] Hagergerman A E, Riedl K M, Alexander J G. High molecular weight plant polyphenolics as biological antioxidants [J]. *J Agri Food Chem*, 1998, 46(5): 1887-1891.
- [9] 刘俊达. 衰老的指标及其检测意义 [J]. *老年学杂志*, 1992, 12(6): 377-379.
- [10] 周旭章,魏开华,陈朝辉,等. 从黑芝麻中提取黑色素的研究 [J]. *林产化工通讯*, 1997, 4: 16-19.
- [11] 王树平,李加新. 黑糯米黑色素提取方法的研究 [J]. *食品科学*, 1997, 2: 44-46.
- [12] 纪宝臣. 食品黑色素的提取方法 [P]. 中国专利: 1121519A, 1997, 8.

蓄的化学成分研究

于兆海¹,孙结²

(1. 山东省胶南市人民医院,山东 胶南 266400; 2. 第二军医大学海医系毒物药物研究室,上海 200433)

蓄 *Polygonum aviculare* L. 为蓼科 (Polygonaceae) 植物。蓄的全草。中医认为其能利水通淋,杀虫止痒。主治淋症,小便不利,黄疸及各类寄生虫病。现代药理学研究表明蓄全草提取物具有利尿、降压、抗菌等作用。临床上主要用于细菌性痢疾、急性肠炎及阴囊鞘膜积液的治疗^[1]。已经从蓄中分离出多种黄酮、香豆素、氨基酸及其他酚性成分。

为进一步搞清蓄的活性成分,我们对蓄的化学成分又进一步进行了研究,从中分得了 8 个化合物,并根据其化学性质与光谱数据进行了鉴定,分别为槲皮素 (I),槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷 (II),咖啡酸 (III),没食子酸 (IV),绿原酸 (V),色氨酸 (VI),tachioside (VII) 与 isotachioside (VIII),其中化合物 VII 与 VIII 为首次从该植物中分离得到。

* 收稿日期: 2001-06-20

作者简介: 于兆海 (1971-),男,山东省日照市五莲县人。1994年毕业于山东中医药大学,获学士学位。Tel: (0532) 6169310