

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%。

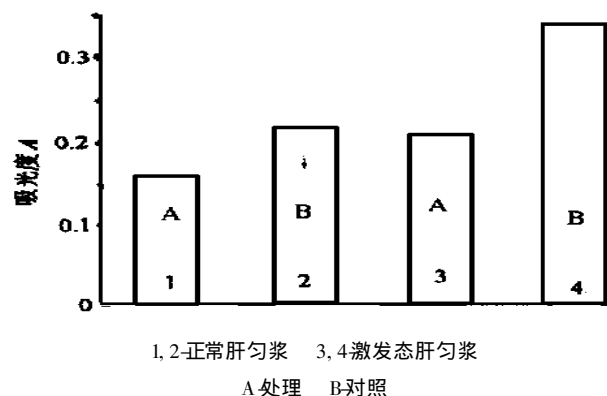


图 1 香蕉皮黑色素抗小鼠脂质过氧化作用

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.

薏苡仁的化学成分研究

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)

薏苡仁 *Polygonum aviculare* L. 为蓼科 (Polygonaceae) 植物薏苡仁的全草。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薏苡仁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]。已经从薏苡仁中分离出多种黄酮、香豆素、氨基酸及其他酚性成分。

为进一步搞清薏苡仁的活性成分, 我们对薏苡仁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

1 仪器与材料

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定 (未校正); 红外用 Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪测定 (KBr); EI-MS 与 FAB-MS 用 MAT-95 型质谱仪测定; NMR 用 Bruker AMX-400 (^1H 400 MHz, ^{13}C 100 MHz) 测定; 层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品; TLC 板为烟台芝罘黄务硅胶开发实验厂出品; Cos-mosil 反相硅胶为日本 Naclai Tesques 公司产品

2 提取与分离

采用河南产的 蓄的全草 (干重 10 kg, 样品为肖凯鉴定), 粉碎后用 95% 的乙醇渗漉, 减压浓缩去醇, 反复上硅胶柱层析, 分得化合物 I ~ VI 与一个混合物, 混合物经进一步的反相硅胶层析分离, 得到 VII 与 VIII

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针晶, mp 313 $^{\circ}\text{C}$ ~ 314 $^{\circ}\text{C}$ 。IR (KBr) ν_{max} : 3 400, 1 660, 1 620, 1 520, 1 180, 1 100 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%): 302 [M^+] (100), 301 (20), 274 (7), 273 (7), 153 (7), 137 (140), 109 (5)。I 和槲皮素标准品混合熔点不下降, 薄层层析 R_f 值、IR 及 EI-MS 与槲皮素相一致

化合物 II: 黄色针晶, mp 210 $^{\circ}\text{C}$ ~ 214 $^{\circ}\text{C}$ 。IR, UV, ^1H ^{13}C NMR 数据与文献报道的槲皮素-3- $O\beta$ -D-葡萄糖苷相符合^[2]。

化合物 III: 黄色针晶, mp 222 $^{\circ}\text{C}$ ~ 224 $^{\circ}\text{C}$ 。III 和咖啡酸标准品混合熔点不下降, 薄层层析 R_f 值、IR 及 ^1H NMR 与咖啡酸相一致

化合物 IV: 白色针晶, ^1H NMR (400 MHz, CD_3COCD_3) δ 7.16 (2H, s, H-2, 6), IV 与没食子酸的标准品混合熔点不下降, 薄层层析 R_f 值、IR 及 ^1H NMR 与没食子酸相一致

化合物 V: 白色结晶状物, ^1H ^{13}C NMR 数据与文献报道的绿原酸数据相符合^[3]。

化合物 VI: 白色无定形粉末, ^1H NMR (D_2O) δ 7.74 (1H, d, J = 8.0 Hz), 7.55 (1H, d), 7.32 (1H, s), 7.29 (1H, t, J = 7.5 Hz), 7.21 (1H, t, J = 7.5 Hz), 4.06 (1H, dd, J = 8.3, 4.7 Hz), 3.50 (1H, dd, J = 15.5, 4.7 Hz), 3.31 (1H, dd, J = 15.5, 8.3 Hz) 以上数据与文献所报道的色氨酸数据相符合^[4]。

化合物 VII: 白色无定形粉末, IR (KBr) ν_{max} : 3 381, 1 619, 1 514, 1 450, 1 196, 1 082, 1 045 cm^{-1} ; FABMS m/z 341 [M^+ K $^+$] 和 325 [M^+

Na^+] ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3 + \text{D}_2\text{O}$) δ 6.72 (1H, d, J = 2.7 Hz, H-3), 6.67 (1H, d, J = 8.6 Hz, H-6), 6.51 (1H, dd, J = 8.6, 2.7 Hz, H-5), 4.76 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.82 (1H, dd, J = 12.0, 2.2 Hz, H-6 α), 3.73 (1H, s, OMe-2), 3.64 (1H, dd, J = 12.0, 5.6 Hz, H-6 β), 3.50 ~ 3.30 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'); ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3 + \text{D}_2\text{O}$) δ 152.1 (C-4), 148.8 (C-2), 142.4 (C-1), 115.9 (C-6), 109.7 (C-5), 103.7 (C-3), 103.0 (C-1'), 77.4 (C-5'), 77.2 (C-3'), 74.3 (C-2'), 70.8 (C-4'), 62.1 (C-6'), 56.4 (OMe-2) 以上数据与文献所报道的 tachioside 数据相符合^[5,6]。

化合物 VIII: 白色无定形粉末, IR (KBr) ν_{max} : 3 560 ~ 3 000, 1 618, 1 516, 1 442, 1 221, 1 088, 1 032 cm^{-1} ; FABMS m/z 341 [M^+ K $^+$] 和 325 [M^+ Na $^+$] ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3 + \text{D}_2\text{O}$) δ 6.94 (1H, d, J = 8.7 Hz, H-6), 6.45 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-3), 6.28 (1H, dd, J = 8.7, 2.6 Hz, H-5), 4.72 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-1'), 3.77 (1H, brd, J = 12.1 Hz, H-6 α), 3.73 (3H, s, OMe-2), 3.64 (1H, dd, J = 12.1, 4.5 Hz, H-6 β), 3.50 ~ 3.35 (4H, m, H-2', 3', 4', 5') ^{13}C NMR ($\text{CD}_3\text{COCD}_3 + \text{D}_2\text{O}$) δ 153.7 (s, C-4), 150.9 (C-2), 140.4 (C-1), 119.1 (C-6), 107.5 (C-5), 103.1 (C-1'), 101.6 (C-3), 77.2 (C-5'), 76.7 (C-3'), 74.1 (C-2'), 70.5 (C-4'), 61.8 (C-6'), 56.5 (OMe-2) 以上数据与文献所报道的 isotachioside 数据相符合^[6]。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (精华本, 上册) [M]. 第一版. 上海: 上海科学技术出版社, 1998.
- [2] Lamer E, Malcher E, Grimshaw J. Identification of 3', 4', 5, 5', 7-pentahydroxyflavone and its 3'-monoglucoside [J]. Tetrahedron Lett, 1968, 9(12): 1419-1421.
- [3] Cui C B, Tezuka Y, Kikuchi T, *et al*. Constituents of a fern, *Davalia mariesii* Moore II. Identification and ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance spectra of Procynidin B-5 epicatechin-(β →8)-epicatechin-(β →6)-epicatechin, and epicatechin-(β →6)-epicatechin-(β →8)-epicatechin-(β →6)-epicatechin [J]. Chem Pharm Bull, 1992, 40(4): 889-898.
- [4] Fitzgerald JS. The major alkaloid of *Pultenaea altissima* N $^{\circ}$, N $^{\circ}$ -dimethyl-*l*-tryptophanmethyl ester [J]. Aust J Chem, 1963, 16: 246-249.
- [5] Ishimura K, Nonaka, G-I, Noshioka I. Phenolic glucoside gallates from *Quercus mogolica* and *Q. acutissima* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(4): 1147-1152.
- [6] Inoshiri S, Sasaki M, Kohda H, *et al*. Aromatic glycosides *B-erchemia racemosa* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(10): 2811-2814.