

植物黄酮在抑制亚硝化反应中的应用

张庆乐, 吴守林, 张丽青, 党光耀, 唐心强

(泰山医学院化学与化学工程学院, 山东泰安 271016)

[摘要] 利用植物有效成分阻断亚硝胺合成是防治癌症的有效途径之一。黄酮类化合物在抑制亚硝化反应中有着广泛的应用。该文重点探讨黄酮类化合物抑制亚硝化反应的机制, 典型植物中黄酮含量变化规律及阻断亚硝胺合成或清除亚硝酸盐的效果, 以期寻求最佳的抗癌药物提供帮助。

[关键词] 黄酮; 亚硝酸盐; 亚硝胺

[中图分类号] R285

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-0781(2009)06-0733-02

亚硝胺是一类重要的强致癌物质, 其对人体健康的危害已引起了广泛关注。正常情况下, 人们直接从食物中摄入的亚硝胺量微乎其微, 但形成亚硝胺的前体物质亚硝酸盐和胺类却大量存在于食物中及产生于食物在体内的代谢过程中^[1]。因此, 阻断亚硝胺合成或消除亚硝胺的前体是防治癌症产生的有效途径之一。流行病学及大量动物实验已经证实, 人类食物中的许多天然成分如维生素 C^[2]、还原糖^[3]、茶多酚^[4]和有机硫化物^[5]等都能够起到阻断亚硝胺合成或清除亚硝酸根的作用, 从而起到预防癌症发生的效果。

黄酮类化合物是一类小分子天然植物成分, 广泛存在于蔬菜、水果和药用植物中, 具有抗氧化、防癌抗癌以及抗糖尿病并发症等多种生理活性和药理作用^[6]。黄酮类化合物抗氧化、延缓衰老等作用已有大量的研究, 但对其在阻断亚硝胺合成和清除亚硝酸盐方面的研究较少。笔者重点探讨天然植物体内黄酮类物质的积累规律、提取条件及对亚硝化反应的抑制作用, 以期从天然植物中寻找有效的癌症化学预防药物提供指导和帮助。

1 黄酮类化合物的概况及抑制亚硝化反应的机制

黄酮类化合物有 2 000 多种, 多数以苷的形式存在, 少数以游离形式存在。黄酮类化合物的基本母核早期指 2-苯基色原酮类化合物, 近年来泛指两个芳环(A 和 B), 通过三碳链连结而成的一系列化合物。根据中央三碳链的氧化程度、B-环连接位置(2-或 3-位)以及三碳链是否构成环状等特点, 可将重要的天然黄酮类化合物分为黄酮类和黄酮醇类等物质^[7]。黄酮类化合物属多酚类, 其活性与酚羟基的位置和数目以及 C-2 与 C-3 间双键有关。许多学者研究了从天然植物中提取的黄酮类物质对亚硝化反应的抑制作用, 认为阻断原理如下: 在模拟人体胃液条件下, 二甲胺与亚硝酸钠在 37 ℃ 条件下, 可适宜地生成二甲基亚硝胺^[8], 反应式如下:



当往黄酮提取液中依次加入二甲胺与亚硝酸钠时, 黄酮类物质优先同亚硝酸钠作用, 使得二甲胺不能与亚硝酸钠反应, 达到阻止亚硝胺生成的目的。

[收稿日期] 2008-07-02

[修回日期] 2008-09-02

[作者简介] 张庆乐(1979-), 男, 河北宁晋人, 讲师, 硕士, 研究方向: 环境污染与人体健康。电话: (0) 13853889081, E-mail: zhqingle@163.com。

2 利用植物黄酮抑制亚硝化反应的研究

2.1 玉米黄酮 玉米是一年生禾本科高大草本植物, 在我国有着较广泛的分布, 尤其在吉林、黑龙江, 玉米的重要性不亚于在江南的大米。许刚等^[1]研究了各部位玉米黄酮的最佳提取条件及抑制亚硝化反应的能力, 其结果如下: 各部位玉米试样经干燥粉碎后, 以 10:1 固液比、用 55% 甲醇浸泡 17 h → 超声 → 冷却 → 抽滤 → 浸提剂 25 mL 浸 20 min → 抽滤 → 浸提剂 60 mL 分 3 次洗滤 → 用旋转蒸发器挥发溶剂定容至 25 mL, 得黄酮提取液备用。实验表明: 各部位黄酮含量的高低依次为玉米须提取物 > 玉米叶提取物 > 玉米芯提取物 > 玉米粒提取物, 并且提取物中黄酮含量越高对亚硝胺合成阻断作用和对亚硝酸盐清除效果越好。

2.2 竹叶黄酮 目前竹类资源的研究在国内外十分活跃。研究表明, 竹叶提取物的主要成分为黄酮、糖类、蛋白质、氨基酸、萜醌类等化学成分和镁、钙、铁、钾等微量、常量元素^[9]。含有多种复合成分的竹叶抽提物具有优良的抗氧化性能、抗衰老、防腐性能和抑制亚硝化反应性能^[10]。有关学者对 6 属 17 种竹子竹叶黄酮类成分进行过定量研究, 发现竹叶以醇提取, 平均得总固形物 16.08%, 总黄酮 1.97%^[11]。何春雷等^[12]对 10 种竹叶中黄酮含量进行了研究, 发现不同竹种黄酮含量差异较大, 在 99 ~ 371 mg · g⁻¹ 之间, 平均为 152 mg · g⁻¹, 其中的斑竹、慈竹和紫竹黄酮含量较高。张英等^[11]以刚竹属的紫竹为实验对象, 研究了竹叶中总黄酮的季节性变化规律, 结果表明: 紫竹叶的总黄酮含量 6 月份最低(0.67%), 7 月份最高(1.71%), 随后显著下降, 11 月份至翌年 4 月份间维持在较高的水平。

许刚等^[13]研究了竹叶提取物对亚硝胺合成的阻断作用和对亚硝酸钠的消除作用, 并确定了最佳提取条件。结果显示: 用 55% 丙酮于 80 ℃ 水浴回流 1 h 的竹叶提取物具有较高阻断亚硝胺合成及清除亚硝酸钠的效果。竹叶有效成分对亚硝酸盐的清除率及对 N 亚硝胺合成的阻断率在一定质量浓度范围内, 随其质量浓度的增加而增加。在质量浓度 > 24.385 mg · mL⁻¹ 后, 浓度增加对清除作用的增强意义不大。且新叶中黄酮类物质含量高于老叶。

2.3 杜仲黄酮 杜仲又名丝连皮, 是杜仲科杜仲属植物。我国杜仲资源丰富, 产地分布全国, 总量占世界 90% 以上。黄酮类化合物是杜仲的主要有效成分之一, 具有抗癌、抗衰老、降血压、抗菌抗炎、增强机体免疫等多种功能^[14]。王亚琴^[14]测定了

陕西略阳、湖南慈利、贵州遵义、湖北宜昌、四川巫山及通江、河南洛阳等 7 个产区杜仲叶中黄酮含量,发现遵义、通江、慈利等 3 个地区的总黄酮含量高于其他 4 个地区,且差异有显著性。并且认为微量元素对杜仲叶有效成分的影响远大于气象因素。吴春等^[15]研究了杜仲提取物对 N-二甲亚硝胺体外合成的阻断作用及对亚硝酸钠的清除作用。结果表明:从杜仲中提取抗亚硝化反应活性物质的最佳条件是料液比为 1 : 8,在 80 ℃ 下用 70% 乙醇回流提取 1.5 h,该活性提取物对亚硝胺合成的最大阻断率为 78.57%,对亚硝酸钠的最大清除率为 73.94%。

2.4 荞麦黄酮 荞麦又名三角麦,属双子叶蓼科荞麦属作物,有苦荞、甜荞、野荞、翅荞 4 种。我国常见的有苦荞和甜荞两个栽培品种。荞麦富含蛋白质、维生素和矿物质等,尤其是苦荞中黄酮含量极为丰富。现代临床医学观察表明:苦荞麦及其制品具有防治高血压、冠心病的作用。不同荞麦品种及品种不同部位,黄酮含量差异较大,朱友春等^[16]测得九江苦荞黄酮含量高于会宁苦荞和凉荞一号,不同生育期黄酮含量顺序为幼苗 > 植株 > 籽粒。赵玉平等通过对苦荞麦各器官中黄酮含量的研究显示,荞麦根含量 0.51%,茎含量 1.25%,叶含量 5.39%,花含量 6.28%,籽含量 2.13%,粉含量 2.31%,壳含量 1.06%。张怀珠等^[17]的研究也得到了类似的结论,无论苦荞还是甜荞在生长时期黄酮含量都是花 > 叶 > 根 > 茎,且苦荞中的黄酮含量明显大于甜荞。薛长晖等^[18]研究了苦荞粉提取液对亚硝酸盐的清除作用,并研究了不同条件对清除率的影响,实验结果表明:当 pH 值 = 3,室温下,浓度在 0.012 5 ~ 0.100 0 mg · mL⁻¹ 范围内,作用 30 min 后,就可几乎 100% 清除亚硝酸盐。

2.5 红薯黄酮 红薯又名白薯、甘薯、地瓜等,为旋花科一年生植物。红薯在我国种植面积大,产量高,资源十分丰富,是四大粮食作物之一。研究发现,红薯不仅含有许多丰富的糖类、维生素、矿物质等营养成分^[19],而且含有价值较高的黄酮类活性物质^[20]。田迪英等^[21]用乙醇法对红薯梗、茎、叶中的黄酮进行了提取,并在模拟胃液条件下测定不同部位的黄酮对亚硝化反应的抑制作用。结果表明:红薯各部位提取物均有抑制亚硝化反应的作用,其中红薯叶对 N-亚硝胺合成阻断及对亚硝酸盐的清除最佳,其次为红薯茎和红薯梗。另外,不同部位提取液对 N-亚硝胺合成阻断作用、对亚硝酸盐的清除作用与总黄酮含量成正相关。

2.6 其他黄酮类物质 近年来关于抑制亚硝化反应的研究除利用以上植物体内的黄酮类物质外,有的学者还研究了甘草黄酮对亚硝胺合成的阻断作用。甘草为豆科多年生草本植物,是重要的中草药,享有“中草药之王”的美誉。甘草的化学组成极为复杂,大致可分为甘草甜素、甘草次酸及黄酮类等几大类化合物。闫向阳等^[22]采用乙醇作为溶剂来提取甘草中的黄酮类化合物,得出甘草黄酮的最佳优化条件为总浸提时间 6.0 h,乙醇浓度 76.0%,提取温度 72.5 ℃。并且研究了甘草黄酮类物质对亚硝胺合成的阻断作用,结果表明活性提取物对亚硝胺的最大阻断率为 80.8%。

3 结束语

植物黄酮在阻断亚硝胺合成和清除亚硝酸盐方面有着广

泛的应用,将其作为潜在的化学预防药物具有广阔的开发前景。但植物体内的黄酮类化合物含量受着多种因素的影响,不仅与植物的种类和部位有关,而且与植物生长时的生态环境和提取条件有关。为了提高植物黄酮对亚硝化反应的抑制效果,今后需加强黄酮类化合物最佳提取条件、黄酮类化合物积累规律与生态环境、植物种类和部位关系的研究。

[DOI] 10.3870/yydb.2009.06.022

[参考文献]

[1] 许刚,田迪英,李善国. 玉米不同部位提取物对亚硝化反应抑制作用的研究[J]. 郑州工程学院学报,2003,24(4):70-73.
 [2] 宁正祥,张水华,高建华,等. 一些果蔬对活性自由基和亚硝酸盐的消除作用[J]. 食品与发酵工业,1995,2(1):31-35.
 [3] 谢祥茂,丁小雯,陈俊琴. 金樱子提取液对 NO₂⁻清除作用的体外实验研究[J]. 食品科学,2001,22(1):30-33.
 [4] 周才琼,陈玉山,李干红,等. 茶及茶多酚对 NO₂⁻清除作用的体外实验研究[J]. 西南农业大学学报,2003,25(1):59-61.
 [5] 刘世民. 洋葱对亚硝酸盐清除作用的研究[J]. 食品工业科技,2004,25(2):81-82.
 [6] 赵军. 黄酮类化合物的抗氧化作用机制[J]. 华北煤炭医学院学报,2003,5(3):306-307.
 [7] 汪秋安,周冰,单杨. 天然黄酮类化合物的抗氧化活性和提取技术研究进展[J]. 化工生产与技术,2004,11(5):29-33.
 [8] 吴春,代丽君,聂芊. 原花青素对亚硝化反应的抑制作用研究[J]. 天然产物研究与开发,2005,17(2):213-216.
 [9] 高志强,江相兰,宋仲容. 竹叶中黄酮类化合物的研究进展评述[J]. 西南民族大学学报(自然科学版),2005,31(1):38-43.
 [10] 张英,丁霄霖. 竹叶有效成分和抗活性氧自由基效能的研究[J]. 竹子研究汇刊,1996,15(3):17-24.
 [11] 张英,吴晓琴,俞卓裕. 竹叶黄酮和内酯的季节性变化规律研究[J]. 林产化学与工业,2002,22(2):65-69.
 [12] 何春雷,罗学平,李丽霞,等. 竹叶黄酮提取工艺的研究[J]. 四川农业大学学报,2006,24(4):409-412.
 [13] 许刚,张虹,胡剑. 竹叶中黄酮提取方法的研究[J]. 分析化学研究简报,2000,28(7):857-859.
 [14] 王亚琴. 杜仲叶有效成分的地理学研究(I)[J]. 广东药学院学报,2000,16(3):173-176.
 [15] 吴春,张立惠,孔琪,等. 杜仲提取物对亚硝化反应的抑制作用[J]. 化学与黏合,2005,27(3):183-185.
 [16] 朱友春,田世龙,王东晖. 比色法测定苦荞中黄酮含量的方法改进[J]. 甘肃科技,2003,15(2):13-14.
 [17] 张怀珠,郭玉蓉,牛黎莉. 荞麦不同生长期黄酮含量的动态研究[J]. 食品工业科技,2006,27(8):71-73.
 [18] 薛长晖,王佩维,姚晨之. 苦荞粉提取液对 NO₂⁻清除作用的体外实验研究[J]. 粮油加工与食品机械,2002,10(1):48-49.
 [19] 何川. 红薯的营养价值及开发利用[J]. 西部粮油科技,2003,5(1):44-46.
 [20] 张彧,吴祎南,陈莉,等. 红薯茎叶化学组成的研究进展[J]. 食品科学,2006,27(3):252-256.
 [21] 田迪英,杨荣华,王琪,等. 红薯不同部位抑制亚硝化反应能力及总黄酮含量比较[J]. 食品与发酵工业,2007,33(3):8-11.
 [22] 闫向阳,刘建平,夏季红,等. 甘草黄酮提取条件的优化及抑制亚硝化反应的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2007,28(2):35-37.