

亚麻木脂素抗氧化性能的研究及应用现状

洪梦佳, 黄庆德, 许继取, 邓乾春

(中国农业科学院 油料作物研究所, 油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室, 农业部油料加工重点实验室, 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 武汉 430062)

摘要:木脂素是由苯丙素单体($C_6 - C_3$)氧化聚合而成的化合物。亚麻木脂素具有降低血清胆固醇水平、延缓 2 型糖尿病进程、预防乳腺癌、前列腺癌及结肠癌等功能, 在生物体内和生物体外均有很好的抗氧化特性。综述了亚麻木脂素的种类及结构, 亚麻木脂素在生物体内和生物体外的抗氧化活性, 亚麻木脂素抗氧化性能的应用现状 3 个方面的研究内容, 为进一步丰富亚麻木脂素抗氧化机理的探究及高效开发利用亚麻木脂素抗氧化性能提供参考。

关键词:亚麻木脂素; 抗氧化; 应用

中图分类号: TS201.4; R284

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)11-0122-05

Research and application status of antioxidant activity of flaxseed lignan

HONG Mengjia, HUANG Qingde, XU Jiqu, DENG Qianchun

(Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Key Laboratory of Oilseeds Processing, Ministry of Agriculture, Oil Crops and Lipids Process Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: Lignan is a compound synthesized by oxidative polymerization of two phenylpropane ($C_6 - C_3$) units. Flaxseed lignan had functions of reduction of serum cholesterol levels, delaying in the onset of type II diabetes, prevention of breast, prostate and colon cancers, etc. Flaxseed lignan had a good antioxidant activity in vitro and in vivo. The species and structure, antioxidant activity in vivo and in vitro and application of antioxidant property of flaxseed lignan were summarized. It provided support for further study on antioxidant mechanism and utilization of flaxseed lignan.

Key words: flaxseed lignan; antioxidation; application

木脂素化合物(lignans)是由苯丙素单体($C_6 - C_3$)氧化聚合而成的天然产物, 属于植物雌激素(Phytoestrogen, PE)^[1]。研究表明, 亚麻木脂素开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷(secoisolaricresinol diglucoside, SDG)和开环异落叶松树脂酚(secoisolaricresinol, SECO)具有一些有益于身体的功能特性, 例如降低血清胆固醇水平、延缓 2 型糖尿病进程、预防乳腺癌、前列腺癌及结肠癌等, 部分归功于其抗氧化

性^[2]。目前, 国外对亚麻木脂素的理论研究及应用研究较为深入, 而我国在亚麻木脂素的研究及开发利用方面还有很大的发展空间^[3]。

亚麻籽是我国一种重要的油料作物, 主要分布在华北、西北地区, 其种植面积和总产量仅次于加拿大, 位居世界第二位^[4]。亚麻籽富含木脂素, 其木脂素含量 1% ~ 4%, 是其他含有木脂素的 66 种食品的 75 ~ 800 倍^[5]。目前, 亚麻籽在我国主要用于榨油, 油脂加工时产生 60% ~ 65% 亚麻籽饼粕, 亚麻籽饼粕富含木脂素, 从亚麻籽饼粕中提取木脂素并对其进行开发利用极其重要^[6-7]。本文综述了木脂素的分类及近年来对亚麻木脂素抗氧化性能研究及应用的现状, 为其在相关领域的应用提供参考。

1 木脂素的分类及亚麻籽中发现的木脂素

根据苯丙素的连接方式, 木脂素化合物可分为

收稿日期: 2018-03-19; 修回日期: 2018-08-22

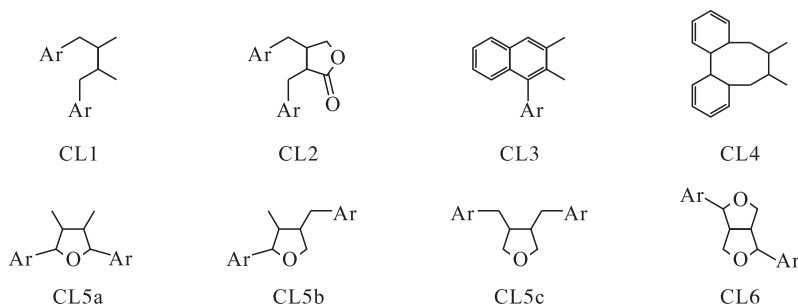
基金项目: 现代农业产业技术体系(CARS-14)

作者简介: 洪梦佳(1993), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与安全(E-mail) 2506016104@qq.com。

通信作者: 黄庆德, 研究员, 硕士(E-mail) huangqd@oilcrops.cn。

两大类:木脂素类(classical lignans),其苯丙素单体通过边链的 β 位碳($\beta-\beta'$ (8-8'))连接而成;新木脂素类(neolignans),其苯丙素单体不通过边链的 β 位碳($\beta-\beta'$ (8-8'))连接而成。根据氧的结合位置和成环方式,木脂素类可进一步分为6类,即二苄基丁烷类(dibenzylbutanes)(CL1),二苄基丁内酯类

(dibenzylbutyrolactones)(CL2),芳基萘类(arylnaphthalenes)(CL3),联苯环辛烯类(dibenzocyclooctadienes)(CL4),四氢呋喃类(substituted tetrahydrofurans)(CL5a~c)及双呋喃类(2,6-diarylfurans)(CL6)(见图1)^[8]。



注:Ar为芳基。

图1 木脂素的结构

1956年,首次在亚麻籽中分离出SDG^[9]。目前,在亚麻籽中检测出并鉴定为木脂素的物质为开环异落叶松树脂酚(SECO)、开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷(SDG)、乌台树脂酚(matairesinol, MATA)、松脂醇(pinoresinol, PINO)、落叶松树脂醇(lariciresinol, LARI)和异落叶松树脂醇(isolariciresinol, ISOLARI),其中SECO属于二苄基丁烷类;

MATA属于二苄基丁内酯类;PINO及LARI属于呋喃类;SECO是亚麻籽中含量最多的木脂素,主要以二糖苷SDG的形式存在,可在人类或动物的肠道兼性厌氧菌的作用下转化为肠二醇(enterodiols, ED)和肠内酯(enterolactone, EL)。亚麻木脂素的结构见表1^[10-12]。

表1 亚麻木脂素的结构

基本骨架	亚麻木脂素		
	开环异落叶松树脂酚	开环异落叶松树脂酚二葡萄糖苷	乌台树脂酚
	松脂醇	落叶松树脂醇	
			异落叶松树脂醇

2 亚麻木脂素抗氧化性能的研究

抗氧化活性的评价方法通常分为生物体内和生物体外两种抗氧化活性评价方法。生物体内抗氧化活性评价方法可进一步分为丙二醛(MDA)法、超氧化物歧化酶(SOD)法、过氧化氢酶(CAT)法和谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-P_x)法;生物体外抗氧化活性评价方法可分为两种,一种是化学测定法,包括清除自由基评价方法、抑制脂质过氧化评价方法和还原金属离子评价方法;一种是细胞抗氧化法,目前主要有四氮甲唑蓝(MTT)比色法、乳酸脱氢酶(LDH)释放法、三磷酸腺苷(ATP)检测法和引入外源探针法^[13-15]。体内抗氧化实验通常以动物为模型,对其饲喂受试物,借助生化手段对其相关的生理指标进行测定,通过比较实验组与空白组的各项指标评价受试物在生物体内产生的实际作用,可真实反映受试物在生物体内产生的实际作用,但费用昂贵且周期长;化学测定法主要通过化学方法测定产物清除自由基或抑制脂质氧化的能力,此方法简便、快捷,但不能完全代表产物在生物体内产生的实际作用;细胞抗氧化实验主要是通过构建的细胞模型评价产物的抗氧化能力,此方法比化学测定法更具生物相关性,比动物模型实验快捷经济,但其测定结果仍不能完全代表产物在生物体内产生的实际作用^[16-17]。

2.1 亚麻木脂素生物体内抗氧化性能

Rajesh 等^[18]通过检测四氯化碳诱导后大鼠肝脏的一些生化指标如 CAT、SOD、过氧化物酶(POD)的含量,为亚麻籽中的 SDG 和酚类化合物具有抗氧化作用首次提供了直接证据;Prasad^[19]测定了木脂素对·OH 诱导生物体内脂质过氧化的抑制作用,数据显示 SDG 在 319.3 ~ 2 554.4 μmol/L 浓度范围内可以预防肝匀浆发生脂质过氧化,且在此浓度范围具有浓度依赖性;李静^[20]研究发现,亚麻木脂素可提高小鼠体内 SOD 的活力,对小鼠体内 SOD 的活力不是剂量依赖关系,在一定剂量下达到最佳效果;亚麻木脂素可提高小鼠体内 GSH-P_x 的活性,对小鼠体内主要脏器(肝脏除外)中 GSH-P_x 的活力是剂量依赖关系,但随着剂量的加大,对活力的影响增加速度渐缓;亚麻木脂素可降低小鼠体内 MDA 的含量,对小鼠体内主要脏器中 MDA 影响不同,但作用效果均与剂量呈正相关;亚麻木脂素可提高小鼠主要脏器中 CAT 的活性,对肝、肾脏中 CAT 活性的影响不是剂量依赖关系。

2.2 亚麻木脂素生物体外抗氧化性能

Hu 等^[21]研究表明,SDG 和 SECO 在 25 ~ 200 μmol/L 浓度范围内对 1,1-二苯基-2-三硝基苯

肼(DPPH)自由基有良好的清除能力,而 ED、EL 不能有效清除 DPPH 自由基;对偶氮二异丁脒盐酸盐(AAPH)诱导的脂质体的脂质过氧化作用大小顺序为:SDG > SECO = ED = EL。刘明钰等^[22]研究结果表明,对 DPPH 自由基的清除能力大小顺序为:SDG > SECO > ED。李静^[20]、杨宏志^[23]等研究结果表明,SDG 的还原能力及对过氧化氢的清除能力随浓度的增加(一定浓度)而逐渐升高,达到一定浓度后,极显著高于 V_c;在 0.864 6 nmol/mL 浓度下对超氧阴离子的清除率达到半数以上,优于 V_c;其对 DPPH 自由基清除能力随浓度的增加而逐渐升高且优于 V_c。范国婷^[24]研究结果表明,亚麻木脂素清除氧自由基的能力比 V_c 更高效且持久。Niemeyer 等^[25]利用铁还原能力评价 SECO、MATA、ED 和 EL 的体外抗氧化能力,结果表明 SECO 和 MATA 的还原能力强于已知的抗氧化剂抗坏血酸,而 ED 和 EL 的还原能力较弱,总的来说,SECO 和 MATA 可能成为新型膳食抗氧化剂。Slavova - Kazakova 等^[26]探究亚麻籽水解物在葵花籽油和 β-胡萝卜素-亚油酸脂质系统中的抗氧化活性,结果表明 SDG 不能有效抑制葵花籽油中的三酰基甘油氧化,但 SDG 和 SECO 可以有效抑制 β-胡萝卜素-亚油酸的氧化,且 SECO 的抗氧化活性比 SDG 的抗氧化活性强,故亚麻籽水解物可作为肉类、蛋黄酱和调味品的天然抗氧化剂,从而延长货架期。Hosseimian 等^[27]研究表明,亚麻木脂素可有效抑制菜籽油的降解,在菜籽油体系中抗氧化性能大小顺序为:SECO > SDG,但 SDG、SDG 聚合物及 SECO 与 BHT 的抗氧化性能相差不大,亚麻木脂素可能作为抗氧化剂添加到植物油或其他食品中。Hano 等^[28]利用加速氧化实验和硫代巴比妥酸法探究 SECO 在亚麻籽油和利用亚麻籽油制作的水包油型乳液中的抗氧化性能,结果表明,添加 SECO 可明显降低油脂初级氧化产物(共轭二烯烃)和次级氧化产物(硫代巴比妥酸-反应物质)含量,SECO 在水包油乳液中的抗氧化效果优于其在油中的抗氧化效果,或许 SECO 在水体系中的抗氧化作用更强。Prasad^[29]利用酵母多糖激活的多形核白细胞产生的化学发光来评价 SECO、ED、EL 和 V_E 的抗氧化活性,数据显示,此细胞模型下抗氧化能力大小顺序为:EL (IC₅₀ = 1 mg/mL) > ED (IC₅₀ = 2.5 mg/mL) > SDG、SECO 和 V_E (IC₅₀ = 5 mg/mL)。

3 亚麻木脂素抗氧化性能的应用现状

Waszkowiak 等^[30]在肉丸、狮子头等肉制品中添

加脱脂亚麻籽粉或亚麻籽水提取物,研究表明肉制品中添加脱脂亚麻籽粉或亚麻籽水提取物可以通过抑制肉制品中的脂质氧化延长货架期。吴美娟等^[31]公布了一种免煮面的生产技术,配方中含有亚麻籽和葡萄籽提取物,亚麻籽中的木脂素与葡萄籽提取物协同作用可预防女性更年期综合症。房娜^[32]通过添加沙棘原花青素和蓝莓花色苷协同增强木脂素的抗氧化效果,并探究了片剂剂型口服木脂素抗氧化产品的工艺流程及最佳工艺参数。刘莹^[33]公布了一种富含SDG和松塔木脂素的片剂与胶囊的配方及生产要点,此产品有助于中年女性抗衰老。杨琼^[34]公布了一种可以用来预防和治疗糖尿病的药物,此药物中亚麻木脂素是主要成分,芒果苷、菜豆蛋白、绿原酸起协同作用。仇颖超^[35]公布了一种制备水果抗氧化剂的方法,其将提取所得的亚麻木脂素和花青素复配并用桃胶和蛋清作交联剂,通过挤压造粒后即可用作水果抗氧化剂。王丽琼等^[36]公布了一种藤制工艺品防腐漆的制作方法,配料中加入亚麻木脂素,使其具有良好的抗氧化能力。Draganescu等^[37]采用DPPH清除自由基方法来检测亚麻籽粗提物的抗氧化能力,结果表明酚类物质木脂素是亚麻籽粗提物抗氧化性的主要贡献者,故其利用木脂素减少氧化应激反应及刺激胶原蛋白合成的性质开发新型伤口愈合剂。

4 结束语

亚麻木脂素属于植物雌激素,具有很好的抗氧化特性,可在食品、保健品等相关领域应用,提高亚麻籽附加值。随着对亚麻木脂素抗氧化活性和生理功能的深入探究,其开发和应用将成为研究热点。

SECO是亚麻籽中含量最多的木脂素,通常以其二糖苷(SDG)的形式存在,可在人类或动物的肠道兼性厌氧菌的作用下转化为ED和EL。筛选新的抗氧化物质时,一般先用化学测定方法测定产物的体外抗氧化能力,再借助细胞抗氧化实验和动物模型实验进行验证,亚麻木脂素的体内抗氧化活性和体外抗氧化活性实验结果显示其具有很好的抗氧化活性,可用于开发食品抗氧化剂和功能产品。目前,在木脂素抗氧化功能的开发利用方面,相关研究人员已开展了一些探究性的试验,并取得了很好的实验结果,也申请了一些专利,但仍需深入探究亚麻木脂素作用机理并开发高质低价亚麻木脂素产品。在科研人员的努力下,不断地丰富木脂素抗氧化机理、应用性研究及安全性评价3方面的实验数据,争取让亚麻木脂素能早日被列为食品天然抗氧化剂。

参考文献:

- [1] 郭铁英, 李名扬. 木脂素类化合物的研究进展[J]. 现代农业科技, 2008(9):199-201.
- [2] LI X, YUAN J P, XU S P, et al. Separation and determination of secoisolariciresinol diglucoside oligomers and their hydrolysates in the flaxseed extract by high-performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr A, 2008, 1185(2):223-232.
- [3] 邱财生, 郭媛, 龙松华, 等. 亚麻籽的营养及开发研究进展[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(17):122-126.
- [4] 林凤英, 林志光, 邱国亮, 等. 亚麻籽的功能成分及应用研究进展[J]. 食品工业, 2014(2):220-223.
- [5] 赵利, 党占海, 李毅. 亚麻籽的保健功能和开发利用[J]. 中国油脂, 2006, 31(3):71-74.
- [6] 曹伟伟. 脱毒亚麻饼生产工艺及其在主食馒头中的应用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- [7] 彭郁, 李茉, 刘冰, 等. 亚麻木酚素提取技术及其检测方法的研究进展[J]. 食品工业, 2016(5):242-245.
- [8] PAN J Y, CHEN S L, YANG M H, et al. An update on lignans: natural products and synthesis[J]. Nat Prod Rep, 2009, 26(10):1251-1292.
- [9] FENG J, LIU Y, KHABBAZ K R, et al. Structure, properties and obtention routes of flaxseed lignan secoisolariciresinol: a review[J]. Biotechnol Agron Soc, 2012, 16(1):115-124.
- [10] KIYCILIA R. Biological effects induced by estrogenic activity of lignans[J]. Trends Food Sci Technol, 2016, 54:186-196.
- [11] SICILIA T, NIEMEYER H B, HONIG D M, et al. Identification and stereochemical characterization of lignans in flaxseed and pumpkin seeds[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(5):1181-1188.
- [12] 邵云晓. 亚麻籽中木脂素的提取分离及活性研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2008.
- [13] 夏春燕, 郭晓晖, 李富华, 等. 细胞抗氧化活性方法在食物抗氧化活性评价中的研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(15):297-302.
- [14] 张文彬, 龚海英, 张丽, 等. 天然产物抗氧化活性体内外评价方法[J]. 武警后勤学院学报(医学版), 2013(11):1035-1038.
- [15] 张献忠, 黄海智, 钟烈洲, 等. 植物提取物体外抗氧化活性评价方法研究进展[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(11):122-128.
- [16] 曹剑锋. 几种抗氧化剂体外抗氧化活性的比较研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2008.
- [17] 曾维才, 石碧. 天然产物抗氧化活性的常见评价方法[J]. 化工进展, 2013, 32(6):1205-1213.
- [18] RAJESHA J, MMRTHY K N, KUMAR M K, et al. Antioxidant potentials of flaxseed by in vivo model[J]. J

- Agric Food Chem, 2006, 54(11):3794-3799.
- [19] PRASAD K. Hydroxyl radical - scavenging property of secoisolariciresinol diglucoside (SDG) isolated from flax - seed [J]. Mol Cell Biochem, 1997, 168(1/2):117-123.
- [20] 李静. 亚麻木酚素抗氧化活性研究[D]. 黑龙江 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2011.
- [21] HU C, YUAN Y V, KITTS D D. Antioxidant activities of the flaxseed lignan secoisolariciresinol diglucoside, its aglycone secoisolariciresinol and the mammalian lignans enterodiol and enterolactone in vitro [J]. Food Chem Toxicol, 2007, 45(11):2219-2227.
- [22] 刘明钰, 李敏, 陈娟娟, 等. 2,2-二苯基-1-苦胍基-高效液相色谱法快速筛选亚麻籽抗氧化活性成分[J]. 分析化学, 2015, 43(2):245-250.
- [23] 杨宏志, 李静. 亚麻木酚素的抗氧化性能[J]. 食品科学, 2011, 32(3):27-29.
- [24] 范国婷. 亚麻籽木脂素的提取纯化及抗氧化性的研究 [D]. 长春: 吉林农业大学, 2013.
- [25] NIEMEYER H B, METZLER M. Differences in the antioxidant activity of plant and mammalian lignans [J]. J Food Eng, 2003, 56(2/3):255-256.
- [26] SLAVOVA - KAZAKOVA A, KARAMAC M, KANCHEVA V, et al. Antioxidant activity of flaxseed extracts in lipid systems [J]. Molecules, 2015, 21(1):17.
- [27] HOSSEINIAN F S, MUIR A D, WESTCOTT N D, et al. Antioxidant capacity of flaxseed lignans in two model systems [J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(10):835-840.
- [28] HANO C, CORBIN C, DROUET S, et al. The lignan (+) - secoisolariciresinol extracted from flax hulls is an effective protectant of linseed oil and its emulsion against oxidative damage [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2017, 119: 1600219.
- [29] PRASAD K. Antioxidant activity of secoisolariciresinol diglucoside - derived metabolites, secoisolariciresinol, enterodiol, and enterolactone [J]. Int J Angiol, 2000, 9(4):220-225.
- [30] WASZKOWIAK K, RUDZINSKA M. Effect of flaxseed meals and extracts on lipid stability in a stored meat product [J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(6):979-987.
- [31] 吴美娟, 周大捷, 丁松法. 预防女性更年期综合症免煮面的生产技术: 106923174A7 [P]. 2017-07-07.
- [32] 房娜. 亚麻木酚素抗氧化产品开发 [D]. 济南: 山东师范大学, 2013.
- [33] 刘莹. 一种富含 SDG 和松塔木脂素的特别用于中年女性抗衰老的胶囊和片剂: 103585272A [P]. 2014-02-19.
- [34] 杨琼. 一种可增强亚麻木酚素用于糖尿病防治作用的组合及应用: 105126066A [P]. 2015-12-09.
- [35] 仇颖超. 一种高效提取亚麻木酚素制备水果抗氧化剂的方法: 105145806A [P]. 2015-12-16.
- [36] 王丽琼, 杨东跃, 杨思懿. 一种蜂胶 - 亚麻木酚素藤制工艺品水性聚氨酯防腐漆及其制备方法: 106318177A [P]. 2017-01-11.
- [37] DRAGANESCU D, IBANESCU C, TAMBA B I, et al. Flaxseed lignan wound healing formulation: characterization and in vivo therapeutic evaluation [J]. Int J Biol Macromol, 2015, 72:614-623.

· 广告 ·

《食品与机械》

中国食品科学技术学会会刊

CSCD 核心期刊 中文核心期刊

更专业 权威论坛 基础研究 研究进展

更实用 安全与检测 提取与活性 开发应用

包装与机械 贮藏与保鲜 市场分析

月刊 国内邮发代号:42-83 每期 20 元

国际邮发代号:DK43003

每期 12 美元

地址:长沙市天心区赤岭路45号长沙理工大学内

电话:0731-85258200 85258201

邮编:410076

网址:http://ifoodmm.com

E-mail:foodmm@vip.sina.com