

高等植物叶黄素合成代谢与调控机制

汪雨茜¹, 李大婧^{2,*}, 何伟伟², 包怡红¹, 刘春泉², 宋江峰², 黄午阳³

(1. 东北林业大学林学院, 黑龙江哈尔滨 150040;

2. 江苏省农业科学院农产品加工研究所, 江苏南京 210014;

3. 江苏省高效园艺作物遗传改良重点实验室, 江苏南京 210014)

摘要:叶黄素(lutein)是C₄₀的萜类化合物, 结构中含紫罗酮环, 广泛存在于自然界中。叶黄素是高等植物光系统中主要的光合色素, 能捕获光能供叶绿素进行光合代谢。叶黄素在预防视网膜黄斑变性、白内障、癌症及心血管疾病等方面有重要作用。本文综述高等植物叶黄素的生物代谢途径与其关键酶的作用和调控机制, 并对今后的重点探索方向和优先研究内容提出建议。

关键词:高等植物, 类胡萝卜素, 叶黄素, 生理代谢途径, 生物合成与调控

Biosynthesis Metabolism and Regulation Mechanism of Lutein in Higher Plants

WANG Yu-xi¹, LI Da-jing^{2,*}, HE Wei-wei², BAO Yi-hong¹,
LIU Chun-quan², SONG Jiang-feng², HUANG Wu-yang³

(1. College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China;

2. Institute of Agro-Product Processing, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China;

3. Jiangsu Key Laboratory for Horticultural Crop Genetic Improvement, Nanjing 210014, China)

Abstract: Lutein is a kind of C₄₀ terpenoid compound with the ionone ring systems distributed widely in nature. It is the predominant carotenoid pigment in higher plants to capture the sunlight for photosynthesis of chlorophyll. In addition, lutein plays an important role in the prevention of retinal macular degeneration, cataract, cancer and cardiovascular disease. This paper summarized metabolism pathway, the function and regulation mechanism of key enzymes involved in lutein synthesis in higher plants. Furthermore, it put forward strategic suggestions on the future exploration directions and research priorities.

Key words: higher plants; carotenoids; lutein; physiological metabolism pathway; biological synthesis and regulation

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2018)15-0322-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2018.15.057

引文格式: 汪雨茜, 李大婧, 何伟伟, 等. 高等植物叶黄素合成代谢与调控机制[J]. 食品工业科技, 2018, 39(15): 322-327, 328.

叶黄素(lutein)是属于类胡萝卜素的天然色素, 在高等植物中能大量合成, 且在植物生理代谢中起关键作用。它是植物光系统(photosystem II, PS II)的重要组成部分, 在光合作用中捕获光能, 调节植物生长和发育, 也以生物信号分子参与植物与环境的相互作用^[1]。类胡萝卜素在动物体内的吸收、贮存与代谢过程对其疾病防治、生长发育等有重要意义, 如在人体内, 叶黄素是维生素A合成的重要前体, 是人视网膜黄斑色素的主要成分, 具吸收有害蓝光、保护眼睛的功能^[2]。研究表明, 年龄相关性黄斑变性(age-related macular degeneration, AMD)是导致中老年人视力衰退甚至失明的主因, 适当的叶黄素可降低

AMD的发生率^[2], 但动物自身不能合成类胡萝卜素。

叶黄素在动植物体内有广泛的生理功用, 一直以来, 有关叶黄素的生理功能, 植物体内的合成途径等内容的研究颇受重视。本文从影响因子、关键酶及基因水平综述高等植物中叶黄素合成代谢和调控的研究进展, 为叶黄素的应用提供参考依据。

1 叶黄素的合成途径及关键酶

类胡萝卜素广泛存在于蔬菜和花果类植物中, 其生物合成包括多步复杂的次生代谢反应过程, 即类异戊二烯途径, 其中涉及多种生化反应的关键酶^[1]。

收稿日期: 2017-11-15

作者简介: 汪雨茜(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: wangyuxi0504@163.com。

* 通讯作者: 李大婧(1976-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 农产品加工与综合利用, E-mail: lidajing@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金(31771984); 江苏省333工程培养资金资助项目(013076511706)。

1.1 合成途径

类胡萝卜素的合成途径如图 1 所示。

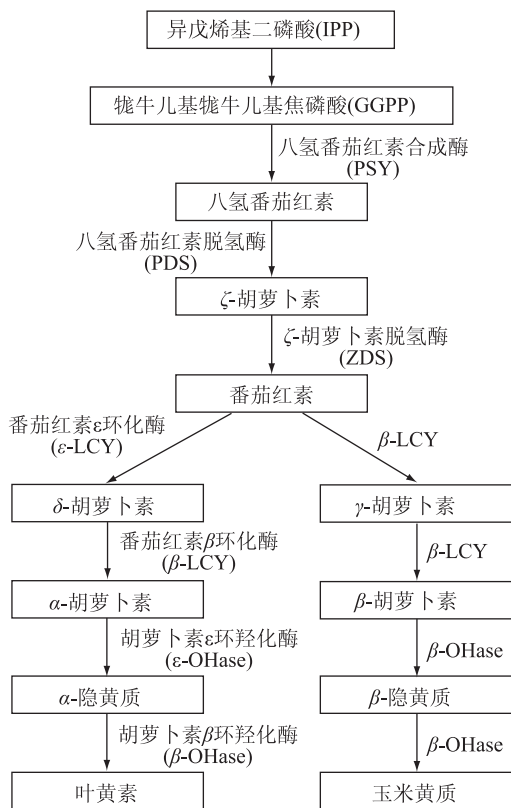


图 1 高等植物中叶黄素的合成途径和关键酶的作用

Fig.1 Biosynthetic pathways and key enzymes function of lutein in higher plants

类胡萝卜素的合成首先由两分子合成前体牻牛儿基牻牛儿基焦磷酸 (geranylgeranyl diphosphate, GGPP) 通过八氢番茄红素合成酶 (phytoene synthase, PSY) 缩合成八氢番茄红素 (phytoene), 而 GGPP 是在质体中通过甲基赤藓糖醇 4-磷酸 (2-C-methyl-D-erythritol 4-phosphate, MEP) 途径产生, 由一分子二甲基丙烯基二磷酸 (dimethylallyl diphosphate, DMAPP) 先后与三个戊烯基二磷酸 (isopentenyl diphosphate, IPP) 分子在 GGPP 合成酶 (geranylgeranyl diphosphate synthase, GGPS) 催化下产生^[3]。八氢番茄红素经八氢番茄红素脱氢酶 (phytoene desaturase, PDS) 和 ζ-胡萝卜素脱氢酶 (ζ-carotene desaturase, ZDS) 引入双键, 经中间产物 ζ-胡萝卜素最终转化为番茄红素 (lycopene)^[4]。

番茄红素在番茄红素 β-环化酶 (lycopene β-cyclase, β-LCY) 和番茄红素 ε-环化酶 (lycopene ε-cyclase, ε-LCY) 的催化作用下, 产生不同的环状 (β-环或 ε-环) 端区, 将类胡萝卜素路径分为 β 和 α 两个支路^[5]: β 分支中 β-LCY 可催化番茄红素两端形成 β-环, 经中间产物 γ-胡萝卜素产生 β-胡萝卜素, 再经胡萝卜素 β 环化酶 (β-OHase) 催化通过中间产物 β-隐黄质 (β-cryptoxanthin) 最终转化为玉米黄质 (zeaxanthin); α 支路先由 ε-LCY 催化番茄红素的一个末端形成含 δ-环的 δ-胡萝卜素, 随后经 β-LCY 催化另一端生成 α-胡萝卜素, α-胡萝卜素先

经胡萝卜素 ε 环化酶 (ε-OHase) 催化生成 α-隐黄质 (α-cryptoxanthin), 再经 β-OHase 催化形成叶黄素 (lutein)^[6]。

1.2 关键酶

1.2.1 PSY PSY 催化两个 C₂₀ GGPP 形成八氢番茄红素, 是类胡萝卜素合成途径中的第一个合成酶, 它引导碳流向胡萝卜素, 是合成途径中的关键酶和限速酶, 它的活性及表达直接影响合成效率, 是合成途径的“主控”位点, 尤其是在一些类胡萝卜素含量较低的植物组织中 (如柑橘愈伤组织^[7]、甘蓝型油菜^[8]和拟南芥种子^[9]), 对物种色泽的形成起着决定性作用。研究表明, PSY 在生物进化过程中发生复制现象, 得到 PSYI 和 PSYII 两类基因, 在高等植物中只有 PSYI^[10], 它又包含三种组织特异的亚基 (PSY1 ~ PSY3), 大多植物中包含两种或两种以上的亚基型。Galpaz 等^[11]观察到, 在番茄中三种不同的 PSYI 基因全部表达, PSY1 影响番茄非光合组织及果实中类胡萝卜素含量, PSY2 负责叶片中类胡萝卜素的合成, 而 PSY3 可能在根部的胁迫应答中发挥作用^[12]。类似的, 在小麦非生物胁迫期间, 观察到 PSY3 水平上调, 这提示 PSY3 的功能与其内含子的缺失有相关性, 使类胡萝卜素作为植物生长发育和胁迫应答中发挥重要作用^[13]。2017 年黄建峰、李宁等人分别对不同植物 PSY 蛋白氨基酸序列进行比较分析, 发现同一 PSY 基因型在不同植物中存在特异功能, 可能由于 PSY 的二级结构中元件 (α 螺旋、无规则卷曲、延伸等^[14-15]) 的比例和分布存在差异, 但其具体结构对功能有何影响还有待探明。推测可根据不同 PSY 基因拷贝数的差异相关性, 提出整个 PSY 基因家族的进化模型。

1.2.2 PDS 和 ZDS 光合植物类胡萝卜素合成途径中的去饱和反应, 需要 PDS 和 ZDS 两种去饱和酶共同参与来完成, PDS 催化八氢番茄红素转化成 ζ-胡萝卜素, ZDS 催化 ζ-胡萝卜素向番茄红素转化, 它们都是重要的限速酶。而在非光合生物如真菌和细菌中, 仅通过一种去饱和酶 CrtI 就可完成整个去饱和反应。这种情况表明, 从细菌到植物的类胡萝卜素合成过程中, 番茄红素生成全反式番茄红素的去饱和步骤从单一酶催化演化成更复杂的多酶催化过程^[16]。目前 PDS 和 ZDS 基因已通过 cDNA 末端快速扩增 (rapid amplification of cDNA ends, RACE) 技术从番茄^[17]、水仙花^[18]等植物中分离和拷贝出来, 两者基因大小相似, 氨基酸序列的同源性达 33% ~ 35%, 且在吡啶二硫核苷酸氧化还原酶多肽中都存在一个特定切序列保守的结构域, 其编码蛋白与质体膜紧密结合, 利于电子的传递^[19-20]。

1.2.3 β-LCY 和 ε-LCY 植物类胡萝卜素合成途径中存在番茄红素 β-LCY 和番茄红素 ε-LCY 两种环化酶, 它们的活性及其分子间的协同作用是导致叶黄素、β-胡萝卜素、叶黄素循环及类胡萝卜素总通量的主要决定因素。这两种酶根据环己烷双键位置的不同, 有选择性地在番茄红素一端或两端发生环化反应, 分别产生单环或双环类胡萝卜素。这是植物

体内类胡萝卜素生物合成途径的重要分支路口,可通过调节这两种酶的活性来决定所产生 α -胡萝卜素与 β -胡萝卜素的比值^[21]。两种番茄红素产生 β -环和 ϵ -环两种区域, β -环是最常见的形式,存在大多数光合生物中,相比之下, ϵ -环的分布存在较大的局限性。Ling等^[22]首次成功克隆了甘薯中 ϵ -LCY基因,其cDNA序列长1805 bp,开放阅读框(open reading frame, ORF)长度1236 bp,编码411个氨基酸,分子量47 kDa,等电点(PI)6.95。据报道,在不同植物中分离出的 β -LCY氨基酸序列具有较高同一性,将已克隆出 ϵ -LCY的基因信息与 β -LCY序列比较同源性,结果达77%,发现 ϵ -LCY可由 β -LCY复制产生^[23]。

1.2.4 β -OHase和 ϵ -OHase 胡萝卜素合成代谢中的环化酶包括 β -OHase和 ϵ -OHase两种,它们以环状类胡萝卜素为底物合成叶黄素^[24]。 β -OHase和 ϵ -OHase同属细胞色素P450型单加氧酶类环化酶,具有羟化环状类胡萝卜素作用,但检测到两个基因的内含子和外显子的数量及结构完全不同^[25]。 β -OHase催化植物中 β -胡萝卜素,经中间产物 β -隐黄素合成玉米黄素的过程, β -OHase基因在植物中成对出现,已从烟草等多种植物中分离^[26]。而 ϵ -OHase是叶黄素合成中所需的羟化酶,在一些植物和藻类^[27]中被检测到,但对其研究甚少仍属未知领域。

2 类胡萝卜素合成的调控

植物的整个生命周期都在参与调节类胡萝卜素的合成,类胡萝卜素的组成与含量都与植物的发育要求及外部的环境条件相适应。此外,通路中还存在一些关键调控点,可以控制代谢物进入的通路和通量^[1],从而对代谢过程进行调控。

2.1 自身因素及外界因素

植物中类胡萝卜素的合成受自身发育及许多外界因素的双重作用和影响,激发或阻碍代谢中的生化反应,从而调控代谢途径,影响合成和积累叶黄素或其他物质。

2.1.1 自身发育因子 植物体内类胡萝卜素的合成并不是独立转化的过程,还涉及其自身发育因素和遗传基因,它们从根本上决定了其代谢的途径和能力。Moehs等^[28]研究了万寿菊遗传基因突变导致的不同表型中(从白色到深橙色)类胡萝卜素的差异,发现色泽表型主要由叶黄素的含量不同所致,浅色品种花瓣中叶黄素含量极低($\leq 100 \mu\text{g/g FW}$),而黄色品种花瓣中含量较高($\geq 1500 \mu\text{g/g FW}$),植物在不同生长阶段中的发育因子也会调控叶黄素的合成。脱氧木酮糖-5-磷酸合成酶(dexoy-D-xylulose-5-phosphate synthase, DXS)是MEP途径中的合成酶。Tritsch等^[29]在研究番茄果实成熟过程中发现DXS基因的表达受到机体发育的控制,具有明显的组织特异性,并与PSY协同表达,GGPS、PSY、PDS的mRNA表达水平提高了数十倍,导致番茄红素大量积累,类胡萝卜素总量上升。此外,在类胡萝卜素的合成与果实成熟关系的研究中,Kato等^[30]发现果实

成熟过程中橘皮和汁囊中PSY、PDS、ZDS、 β -LCY、 β -OHase基因表达量同时增加,导致 β -隐黄质和玉米黄素的大量合成。Cao等^[31]在黄桃果实成熟期间类胡萝卜素积累情况的研究中也表示,果实成熟期间玉米黄素和 β -隐黄素含量随着成熟度的增加逐渐升高,在果实完全成熟时其含量达到1.45和 $0.62 \mu\text{g/g FW}$ 。以上结果提示在果实成熟期产生的某些激素(如脱落酸)^[32]可能对类胡萝卜素合成途径中的关键酶具有调控作用。

2.1.2 光信号 光信号是类胡萝卜素合成代谢过程中主要的影响因子,不同的光照时间、光照强度及光质对类胡萝卜素合成途径有不同的影响机制,调控合成的流向和流量。Rau^[33]首次研究指出,在被子类高等植物中,光照时间及光切入时间会影响类胡萝卜素合成,尤其是在幼苗发育时期。早期研究假设被子植物中光诱导机制类似于细菌和真菌中诱导机制:避光种植的幼苗在短时间暴露于红光后,在随后的黑暗时期中类胡萝卜素增加数倍。但不断研究发现在白芥子、芥菜幼苗中表现出不同的机制^[34]:只有在连续长时的光照下,经过滞后期后,类胡萝卜素合成速率增加,一旦进入黑暗环境,合成速率便会下降。此外,第二次照射时不存在滞后期,合成速率立即增加。在光照前向植物体中添加蛋白质合成抑制剂,将完全阻断类胡萝卜素的合成,在光照后不同时间加入抑制剂后,抑制作用随时间的增加而减小,可得出结论:光诱导是从头诱导,是诱导合成途径的第一步,从而推定光诱导决定特定生物体中整套类胡萝卜素的合成能力,且是该合成途径中的必要条件。此处强调光诱导过程仅建立了类胡萝卜素合成的能力,但根据机体特征、条件变化等因素,类胡萝卜素合成水平也存在较大差异,这些差异即反映出生物合成途径中各个步骤改变光诱导合成类胡萝卜素能力的结果。

光照强度对叶黄素循环有较大的影响,强光下促进玉米黄素和新黄质(neoxanthin)的生成,有助于光捕捉复合物(light harvesting complexes, LHCs)收集过剩的光能,保护植物组织免受光损伤^[35]。以前认为类胡萝卜素是光合生物中所必需的,然而目前研究表明,对于某些物种来说,类胡萝卜素除了具有明显颜色表征外并不是其生长发育的必需物质,但当其受到某些外界胁迫(如强光)时,类胡萝卜素仍为这些生物提供了保护作用,同时也调节了类胡萝卜素的组成和通量^[36]。

不同的光质对类胡萝卜素的合成也有影响。Karppinen等^[37]研究表明,植物中光敏色素作用因子(phytochrome-interacting factors, PIFs)是光感受体,可通过特异性抑制PSY基因的表达来调节类胡萝卜素的积累,而PIFs可感受并与红光、远红光结合消除其抑制作用,促进类胡萝卜素的合成^[38]。植物光敏色素介导的光信号是调控植物中类胡萝卜素合成的关键因素,但目前对于该信号通路的组成部分仍缺少相关理论知识的支撑,此外,光敏色素是否是植物中唯一的感光体还有待探明。早在1975年即有研究得出活性燃料亚甲基蓝和甲苯胺蓝可作为光诱导

类胡萝卜素合成中的人造光感受器,诱导类胡萝卜素生成^[39],而植物中是否可以加入可行性的人造感光体来诱导类胡萝卜素生成仍需进一步研究。

2.1.3 抑制剂 研究发现一些化学除草剂(吡草伏、吡氟草胺、苯氧基丁酰胺等)是类胡萝卜素生物合成中 PDS 的抑制剂,其与 PDS 结合,抑制其活性,导致八氢番茄红素的大量积累、六氢番茄红素减少、类胡萝卜素的积累受到抑制^[40]。因而使用此类除草剂后,导致植物出现白化现象。而嘧啶衍生物是 ZDS 的抑制剂,将植物用嘧啶衍生物处理后,与之结合后使 ZDS 活性降低,下调 ZDS 的表达,使八氢番茄红素和 ζ -胡萝卜素大量合成^[41]。

2.2 基因工程

利用基因工程中各种手段来调整代谢通路中酶基因的表达,改变代谢的流向或阻断某一竞争性代谢通路,改善类胡萝卜素的组成,从而达到积累所需代谢产物的目的^[42]。

2.2.1 基因突变 酶基因自身的突变,可以改变其在代谢通路中表达的程度,影响类胡萝卜素积累。例如,PSY 基因结构的变异主要表现为选择性剪切及单核苷酸的多态性(single nucleotide polymorphisms, SNP)^[43]。Howitt 等^[44]发现,在小麦胚乳中的 PSY 因选择性剪切产生 4 种不同转录物,但只有野生型转录物可产生具酶活性的蛋白质,其 mRNA 丰度因其他剪接体而降低,导致有活性的 PSY 蛋白水平下降,改变类胡萝卜素含量和小麦的颜色。木薯 PSY2 中一个单核苷酸的变异,能增强酶活性,提高 β -胡萝卜素含量^[45]。质体醌作为 PDS 和 ZDS 去饱和反应的电子受体,在质体醌合成受阻的拟南芥突变体中,八氢番茄红素大量积累并表现出白化表型^[46]。类似的情况在水稻和玉米 vp2 突变体中也被发现^[47]。在叶黄素合成中,酶基因的突变改变了羟基化和环氧化作用,可直观地展示出叶黄素含量的变化。如 lut1、lut2、ccr2、lut5 等突变体都调节叶黄素的合成,CYP97A3 羟化酶缺陷的拟南芥 lut5-1 突变体中引起 α -胡萝卜素积累,其水平相当于野生型中的 β -胡萝卜素^[48],类似的具 CYP97A3 羟化酶缺陷的胡桃胡萝卜中积累了高水平的 α -胡萝卜素,占总类胡萝卜素的 10%^[49]。植物类胡萝卜素合成途径中,酶基因自身的结构变异、转录因子的调控或基因间的相互作用成为其主要调控方式。

2.2.2 控制酶基因的表达 通过控制酶基因的表达,可以控制该酶所在代谢通路的产物积累,提高代谢产物含量。Dharmapuri 等^[50]用果实特异性 PDS 启动子驱动 β -LCY 基因在番茄内进行过表达,明显提升果实中 β -胡萝卜素、 β -隐黄质和玉米黄质的水平,这是在番茄果实中叶黄素类代谢工程的第一个成功例子。Giorio 等^[51]在组成型启动子的控制下用 ϵ -LCY 编码基因转化番茄红甜菜品种,使果实中的 δ -胡萝卜素及叶黄素含量升高。Kim 等^[48]通过对单个羟化酶在叶片中的过表达分析,发现 CYP97B3 在类胡萝卜素合成中促进了 β -胡萝卜素的合成,也证实了 Yang 等^[52]在红藻中所发现的 PuCHY1(属于

CYP97B 亚科)的活性,即当其在拟南芥 chy2 突变体中过表达时,叶黄素、紫黄质、新黄质等类胡萝卜素大量积累。Liu 等^[53]将小球藻中 PDS 基因修饰后表达,使类胡萝卜素总量提高 32%。

此外,也可以阻断或减弱一条或多条分支竞争性途径,改变代谢流量,以提高目的产物所在分支的代谢速度及流量。Yu 等^[54]使用 RNA 干扰技术下调了欧洲油菜中 ϵ -LCY 的表达,增加 β -胡萝卜素、玉米黄质、紫黄质及叶黄素含量,抑制转基因烟草和甘薯中 ϵ -LCY 的表达能够提高 β 分支产物的合成,并可促使细胞防御盐介导的氧化应激,增强植物对非生物胁迫的耐受力^[55-56]。由此,施加相应的技术手段减弱类胡萝卜素合成中某种酶基因的表达,使相关基因的转录显著增加。

2.2.3 表观遗传机制 研究指出,表观遗传机制也参与调控类胡萝卜素生物合成基因的表达,生物体通过 DNA 甲基化修饰影响转录因子的活性而调控代谢过程^[57]。组氨酸甲基转移酶(Set Domain Group 8, SDG8)对类胡萝卜素组成的调节揭示了表观遗传机制对代谢通量编程及微调的重要作用,SDG8 可改变类胡萝卜素合成中酶原有的甲基化状态,从而下调酶基因表达,降低类胡萝卜素的含量^[58]。Xu 等^[59]利用 400 $\mu\text{mol/L}$ 的 5azaC 去甲基化处理含高水平类胡萝卜素的柑橘,随着处理浓度的升高,类胡萝卜素发生降解,叶黄素、 α -胡萝卜素及 β -胡萝卜素含量分别降低了 88%、79% 和 64%,在 $p < 0.01$ 水平上具显著性,但未报道具体影响哪些酶而导致降解,仍有待研究。类似这样染色质修饰控制类胡萝卜素合成中酶基因的表达,也成为种类胡萝卜素合成的一种调控机制。

3 展望

近年来,对高等植物中类胡萝卜素的合成代谢及其调控等方面的研究已取得了明显的进展,尤其是 PSY、PDS、ZDS 等关键酶基因,已在多种植物中鉴定并克隆出来,揭示了各种酶在其合成途经中的关键功用。因此,可利用植物基因工程技术调整类胡萝卜素生物合成途径中各关键酶的表达,提高类胡萝卜素含量。目前,通过基因手段确定了某些植物中酶基因与代谢途径中酶基因的同源性,但仅得知其基本催化功能,而各种酶所对应的底物或产物的特异性要求还未了解,这也许会影响整个代谢过程,建议对酶基因在代谢中的作用进行深入研究。合成途径中各种酶的比例及活性大小对代谢通量的贡献程度、合成类胡萝卜素前体供应的调节机制和下游分支途径中所需的酶基因的调控方式及影响因素也需研究探明。对于植物叶黄素合成途径的调控,可运用组学方法来寻找并鉴定叶黄素类合成支路中关键酶的辅助因子或调节因子,探讨酶与辅助因子间相互联系及作用的原理,以及抑制其他支路的合成,有针对性地进行干预调控,提高外源基因在植物体内的特异性表达,控制代谢的节奏与方向。此外,还需探究外源基因的导入是否会对其他物质产生影响;同时加强实验力度,将科学理论转向实践应用,更有效地促进

叶黄素的合成与积累,发挥其生理作用。

参考文献

- [1] Lado J, Zacarías L, Rodrigo M J. Regulation of carotenoid biosynthesis during fruit development [M]. Carotenoids in Nature Springer International Publishing, 2016: 161–162.
- [2] Vijaya J, James P, Nicole T, et al. Bioavailability of lutein/zeaxanthin isomers and macular pigment optical density response to macular carotenoid supplementation: A randomized double blind placebo controlled study [J]. New Front Ophthalmol, 2016, 2(4): 140–145.
- [3] Liu H, Mao J, Yan S, et al. Evaluation of carotenoid biosynthesis, accumulation and antioxidant activities in sweetcorn (*Zea mays* L.) during kernel development [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2017, 53(2): 381–388.
- [4] Colasuonno P, Lozito M L, Marcotuli I, et al. The carotenoid biosynthetic and catabolic genes in wheat and their association with yellow pigments [J]. BMC Genomics, 2017, 18(1): 122–128.
- [5] Giorio G, Yildirim A, Stigliani A L, et al. Elevation of lutein content in tomato: a biochemical tug-of-war between lycopene cyclases [J]. Metabolic Engineering, 2013, 20(5): 167–169.
- [6] Bruno M, Beyer P, Al-babili S. The potato carotenoid cleavage dioxygenase 4 catalyzes a single cleavage of β -ionone ring-containing carotenes and non-epoxidated xanthophylls [J]. Archives of Biochemistry & Biophysics, 2015, 572: 126–133.
- [7] Gao H, Xu J, Xi L, et al. Light effect on carotenoids production and expression of carotenogenesis genes in citrus callus of four genotypes [J]. Acta Physiologiae Plantarum, 2011, 33(6): 2485–2492.
- [8] Lópezemparán A, Quezadamartinez D, Zúñigabustos M, et al. Functional analysis of the Brassica napus L. phytoene synthase (PSY) gene family [J]. Plos One, 2014, 9(12): 114878–114881.
- [9] Zhou X, Welsch R, Yang Y, et al. Arabidopsis OR proteins are the major posttranscriptional regulators of phytoene synthase in controlling carotenoid biosynthesis [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2015, 112(11): 3558–3563.
- [10] Wang H, Ou C, Zhuang F. The key gene in carotenoid pathway: reviews and progress about phytoene synthase gene [J]. Molecular Plant Breeding, 2014, 12(2): 390–396.
- [11] Galpaz n, Wang Q, Menda N D, et al. Absciscic acid deficiency in the tomato mutant high-pigment 3 leading to increased plastid number and higher fruit lycopene content [J]. Plant Journal, 2008, 53(5): 717–730.
- [12] Fantini E, Falcone G, Frusciante S, et al. Dissection of tomato lycopene biosynthesis through virus-induced gene silencing [J]. Plant Physiology, 2013, 163(2): 986–988.
- [13] Schulthess A, Schwember A R. Improving durum wheat (*Triticum turgidum* L. var durum) grain yellow pigment content through plant breeding [J]. Ciencia E Investigación Agraria, 2013, 40(3): 475–490.
- [14] 黄建峰, 秦于玲, 高爱平, 等. 芒果八氢番茄红素合成酶基因 PSY 的结构分析及功能预测 [J]. 西南农业学报, 2017, 30(3): 517–523.
- [15] 李宁, 王柏柯, 杨生保, 等. 21 种植物八氢番茄红素合成酶的生物信息学分析 [J]. 新疆农业科学, 2015, 52(12): 2157–2165.
- [16] Agarwal S, Sharma V, Phulera S, et al. Structural insights into a key carotenogenesis related enzyme phytoene synthase of *P. falciparum*: a novel drug target for malaria [J]. Systems & Synthetic Biology, 2015, 9(Suppl 1): 1–11.
- [17] Zhao D, Zhou C, Kong F, et al. Cloning of phytoene desaturase and expression analysis of carotenogenic genes in persimmon (*Diospyros kaki* L.) fruits [J]. Molecular Biology Reports, 2011, 38(6): 3935–3943.
- [18] Zhong X, Jiang L Y, Pan D M, et al. Cloning and expression of ZDS gene from *Narcissus tazetta* var [J]. chinensis Subtropical Plant Science, 2013, 42(2): 97–103.
- [19] Araya J M, Feijoo-siota L, Veiga-crespo P, et al. Cloning and functional expression of z-carotene desaturase, a novel carotenoid biosynthesis gene from *Ficus carica* [J]. International Journal of Microbiology & Advanced Immunology, 2014, 2(8): 1016–1033.
- [20] Li M, Yan C, Gan Z, et al. Isolation and analysis of the cpsy gene and promoter from *Chlorella protothecoides* CS-41 [J]. Marine Drugs, 2015, 13(11): 6620–6635.
- [21] Berman J, Zorrilla-lópez U, Farré G, et al. Nutritionally important carotenoids as consumer products [J]. Phytochemistry Reviews, 2015, 14(5): 727–743.
- [22] Ling Y U, Hong Z, Wei C, et al. Cloning and functional analysis of lycopene ϵ -cyclase (IbLCYe) gene from sweetpotato, *Ipomoea batatas* (L.) Lam [J]. Journal of Integrative Agriculture, 2013, 12(5): 773–780.
- [23] JR CF, Gantt E. One ring or two? Determination of ring number in carotenoids by lycopene epsilon-cyclases [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2001, 98(5): 2905–2910.
- [24] Sandmann G. Carotenoids of biotechnological importance [J]. Advances in Biochemical Engineering/biotechnology, 2014, 148: 1–19.
- [25] Stigliani A L, Giorio G, Ambrosio C D. Characterization of P450 carotenoid beta- and epsilon-hydroxylases of tomato and transcriptional regulation of xanthophyll biosynthesis in root, leaf, petal and fruit [J]. Plant & Cell Physiology, 2011, 52(5): 851–852.
- [26] 焦芳婷, 曾建敏, 吴兴富, 等. 烟草 β -胡萝卜素羟化酶基因的特征分析 [J]. 分子植物育种, 2015(8): 1831–1837.
- [27] Yu X, Cui H, Cui Y, et al. Gene cloning, sequence analysis, and expression profiles of a novel β -ring carotenoid hydroxylase gene from the photoheterotrophic green alga *Chlorella kessleri* [J]. Molecular Biology Reports, 2014, 41(11): 7103–7113.
- [28] Moehs C P, Tian L, Osteryoung K W, et al. Analysis of carotenoid biosynthetic gene expression during marigold petal development [J]. Plant Molecular Biology, 2001, 45(3): 281–293.
- [29] Tritsch D, Hemmerlin A, Bach T J, et al. Plant isoprenoid biosynthesis via the MEP pathway: *In vivo* IPP/DMAPP ratio

produced by (E)-4-hydroxy-3-methylbut-2-enyl diphosphate reductase in tobacco BY-2 cell cultures [J]. *Febs Letters*, 2010, 584(1):129-134.

[30] Kato M, Ikoma Y, Matsumoto H, et al. Accumulation of carotenoids and expression and expression of carotenoid biosynthetic genes during maturation in citrus fruit [J]. *Plant Physiology*, 2004, 134(2):824.

[31] Cao S, Liang M, Shi L, et al. Accumulation of carotene and expression of carotenogenic genes in peach fruit [J]. *Food Chem*, 2017, 214:137-146.

[32] 杨方威, 段懿菲, 冯叙桥. 脱落酸的生物合成及对水果成熟的调控研究进展 [J]. *食品科学*, 2016, 37(3):266-272.

[33] Rau W. Photoregulation of carotenoid biosynthesis in plant [J]. *Pure Appl Chem*, 1976, 57(5):237-243.

[34] Peng J, Wei C, Chen B, et al. Light-dependent regulation of carotenoid biosynthesis and accumulation in plant [J]. *Journal of South China Normal University*, 2013, 45(6):166-168.

[35] Pinnola A, Gerotto C, Morosinotto T, et al. Zeaxanthin binds to light-harvesting complex stress-related protein to enhance nonphotochemical quenching in *Physcomitrella patens* [J]. *Plant Cell*, 2013, 25(9):3519-3534.

[36] Stange C. Carotenoids in Nature [J]. *Subcell Biochem*, 2016, 79:3-61.

[37] Karppinen K, Zoratti L, Sarala M, et al. Carotenoid metabolism during bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) fruit development under different light conditions is regulated by biosynthesis and degradation [J]. *Bmc Plant Biology*, 2016, 16(1):1-16.

[38] Ruiz-sola M A, Rodríguez-villal n A, Rodríguez-concepci n M. Light-sensitive phytochrome-interacting factors (PIFs) are not required to regulate phytoene synthase gene expression in the root [J]. *Plant Signaling & Behavior*, 2014, 9(8):29248-29252.

[39] Lang-feulner J, Rau W. Redox dyes as artificial photoreceptors in light-dependent carotenoid synthesis [J]. *Photochem Photobiol*, 1975, 21(3):179-183.

[40] 袁传卫, 姜兴印. 光合作用抑制性除草剂的研究 [J]. *农药科学与管理*, 2014, 35(4):22-25.

[41] Liu J, Sun Z, Gerken H, et al. Genetic engineering of the green alga *Chlorella zofingiensis*: A modified norflurazon-resistant phytoene desaturase gene as a dominant selectable marker [J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2014, 98(11):5069-5079.

[42] Zhai S, Xia X, He Z. Carotenoids in staple cereals: metabolism, regulation, and genetic manipulation [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2016, 7(227):1-13.

[43] Ariizumi T, Kishimoto S, Kakami R, et al. Identification of the carotenoid modifying gene pale yellow petal1 as an essential factor in xanthophyll esterification and yellow flower pigmentation in tomato (*Solanum lycopersicum*) [J]. *Plant Journal*, 2014, 79(3):453-465.

[44] Colasuonno P, Gadaleta A, Giancaspro A, et al. Development of a high-density SNP-based linkage map and detection of yellow

pigment content QTLs in durum wheat [J]. *Molecular Breeding*, 2014, 34(4):1563-1578.

[45] 邓昌哲, 姚慧, 安飞飞, 等. 木薯品种(系)类胡萝卜素代谢相关基因和蛋白表达水平分析 [J]. *植物遗传资源学报*, 2017, 18(3):555-563.

[46] Campos M D, Campos C, Cardoso H G, et al. Isolation and characterization of plastid terminal oxidase gene from carrot and its relation to carotenoid accumulation [J]. *Plant Gene*, 2016, 5(4):13-21.

[47] Rasid O A, Syuhada W S W N, Hanin A N, et al. Molecular cloning and regulation of oil palm (*E. guineensis* Jacq.) phytoene desaturase in developing mesocarp tissues [J]. *Journal of Oil Palm Research*, 2014, 26(1):37-46.

[48] Kim J, Dellapenna D. Defining the primary route for lutein synthesis in plants: The role of arabidopsis carotenoid β -ring hydroxylase CYP97A3 [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(9):3474-3477.

[49] Arango J, Welsch R. Carotene hydroxylase activity determines the levels of both α -carotene and total carotenoids in orange carrots [J]. *Plant Cell*, 2014, 26(5):2223-2233.

[50] Dharmapuri S, Rosati c, Pallara P, et al. Metabolic engineering of xanthophyll content in tomato fruits [J]. *Febs Letters*, 2002, 519(1-3):30-34.

[51] Giorio G, Yildirim A, Stigliani A L, et al. Elevation of lutein content in tomato: a biochemical tug-of-war between lycopene cyclases [J]. *Metabolic Engineering*, 2013, 20(5):167-176.

[52] Yang L E, Huang X Q, Hang Y, et al. The P450-type carotene hydroxylase PuCHY1 from *Porphyra* suggests the evolution of carotenoid metabolism in red algae [J]. *Journal of Integrative Plant Biology*, 2014, 56(9):902-915.

[53] Liu J, Sun Z, Gerken H, et al. Genetic engineering of the green alga *Chlorella zofingiensis*: A modified norflurazon-resistant phytoene desaturase gene as a dominant selectable marker [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2014, 98(11):5069-5079.

[54] Yu B, Lydiate D J, Young L W, et al. Enhancing the carotenoid content of *Brassica napus* seeds by downregulating lycopene epsilon cyclase [J]. *Transgenic Research*, 2008, 17(4):573-585.

[55] Linglart A, Rothenbuhler A. Downregulation of the lycopene ϵ -cyclase gene increases carotenoid synthesis via the β -branch-specific pathway and enhances salt-stress tolerance in sweetpotato transgenic calli [J]. *Physiologia Plantarum*, 2013, 147(4):432-442.

[56] Shi Y, Wang R, Luo Z, et al. Molecular cloning and functional characterization of the lycopene ϵ -cyclase gene via virus-induced gene silencing and its expression pattern in *Nicotiana tabacum* [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(8):14766-14767.

[57] Nisar, Nazia, Li, et al. Carotenoid metabolism in plants [J]. *Molecular Plant*, 2015, 8(1):68-82.

[58] Cazzonelli C I, Cuttriss A J, Cossetto S B, et al. Regulation of

燕麦生物碱的结构与功能研究进展

吴玉杰^{1,2,3},袁娟丽^{2,4},陈红兵^{2,3,*}

(1.南昌大学资源环境与化工学院,江西南昌 330031;

2.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室,江西南昌 330047;

3.南昌大学中德联合研究院,江西南昌 330047;

4.南昌大学药学院,江西南昌 330006)

摘要:燕麦(*Avena sativa* L.)中的活性成分主要有 β -葡聚糖、生育酚、生育三烯酚和燕麦生物碱等,本文主要介绍燕麦生物碱的基本结构和稳定性,燕麦生物碱的抗氧化、抗炎、抗癌和抗瘙痒等生物活性以及燕麦生物碱的构效关系。

关键词:燕麦生物碱,化学结构,稳定性,生物活性,构效关系

Progress on Structure and Function of Avenanthramides

WU Yu-jie^{1,2,3},YUAN Juan-li^{2,4},CHEN Hong-bing^{2,3,*}

(1.School of Environment & Chemical Engineering,Nanchang University,Nanchang 330031,China;

2.State Key Laboratory of Food Science and Technology,Nanchang University,Nanchang 330047,China;

3.Sino-German Joint Research Institute,Nanchang University,Nanchang 330047,China;

4.School of Pharmacy,Nanchang University,Nanchang 330006,China)

Abstract:The major active components of oat(*Avena sativa* L.) are β -glucans,tocopherols,tocotrienols and avenanthramides. This paper focused on introducing the basic structure and stability of avenanthramides,biological activities,such as anti-oxidation,anti-inflammatory,anti-cancer and anti-itch activity,and the structure-activity relationship of avenanthramides.

Key words:avenanthramides;chemical structure;stability;biological activity;structure-activity relationship

中图分类号:TS201.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2018)15-0328-06

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2018.15.058

引文格式:吴玉杰,袁娟丽,陈红兵.燕麦生物碱的结构与功能研究进展[J].食品工业科技,2018,39(15):328-333.

近年来,随着对谷物研究的不断深入和人们对生活品质要求的不断提高,谷物中天然植物化学物质以其来源可靠、可持续性、广泛的疗效得到了越来越多营养学家和普通消费者的关注。流行病学和实验研究表明,全谷物饮食在预防慢性疾病如心脏病、癌症、糖尿病和阿尔茨海默症等方面有明显作用^[1],全谷物食品被认为是“健康食品”而使其消费量上升。

燕麦作为全谷物食品,含有多种生物活性成分,如 β -葡聚糖、生育酚、生育三烯酚和燕麦生物碱等,其中,燕麦生物碱在燕麦中的含量水平为2~300 mg/kg^[2],存在于去壳燕麦籽粒^[3]、燕麦壳、燕麦麸皮^[4]和叶子^[5]中。不同品种的燕麦中燕麦生物碱含量存在明显差异,Tong等对来自河北、甘肃、宁夏、吉林和内蒙古等我国燕麦主产区的21种裸燕麦的燕麦生物碱含量

进行了检测,发现Yanke 1的燕麦生物碱A和C含量最高,Huawan 6的燕麦生物碱B含量最高^[6]。燕麦生物碱具有抗氧化、抗炎和抗癌等生物学功能,不同的燕麦生物碱生物活性差异较大,其功能的多样性与结构的多样性紧密相关。随着科技的发展,对燕麦生物碱结构与功能的研究将越来越深入,必将推动燕麦的高质化研究与产业化应用。

1 燕麦生物碱的结构及稳定性

1.1 燕麦生物碱的结构

燕麦中含有一组独特的天然酚类物质,约由40种不同的燕麦生物碱组成,其中燕麦生物碱A、B和C含量相对较高,是三种主要的燕麦生物碱。燕麦生物碱的化学结构由一系列邻氨基苯甲酸及其衍生物

收稿日期:2018-01-12

作者简介:吴玉杰(1990-),女,硕士研究生,研究方向:生物加工工程,E-mail:wuyujie20150910@163.com。

*通讯作者:陈红兵(1967-),男,博士,教授,研究方向:食品营养与安全,E-mail:chenhongbing@ncu.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(31601404)。

carotenoid composition and shoot branching in Arabidopsis by a chromatin modifying histone methyltransferase,SDG8[J].Plant Cell,2009,21(1):39-53.

[59] Xu J,Xu H,Xu Q,et al.Characterization of DNA methylation variations during fruit development and ripening of sweet orange [J].Plant Molecular Biology Reporter,2015,33(1):1-11.