

植物体内的黄酮类化合物代谢及其调控研究进展

诸 姮, 胡宏友*, 卢昌义, 李 雄

(近海海洋环境科学国家重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005)

摘要: 针对黄酮类化合物的生物合成、贮存、转运途径、代谢调控因子、合成关键酶及其基因调控等方面的研究现状与进展进行了总结和分析. 植物体内黄酮类化合物具有增强植物抗逆性和化学防御功能, 在植物的生态适应过程中发挥着积极作用. 其种类及含量受植物本身的遗传因素以及环境中生物和非生物因子的影响, 可以通过选择或培育合适的种类、改变其遗传特性及环境条件等, 调控植物体内黄酮类化合物含量. 但关于调控黄酮类化合物的信号分子及其调控途径、各转录因子及蛋白质的调控机理尚未明确, 调控黄酮类化合物生物合成的功能基因组或蛋白质组学等领域的研究还有待进一步深入.

关键词: 黄酮类化合物; 代谢; 调控

中图分类号: Q 948. 1

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2007) S1-0136-08

植物在长期进化过程中, 逐渐形成了一些适应环境的生理生态功能, 其中之一就是根据初生生长的需要产生各种类型的次生代谢产物^[1]. 次生代谢产物是植物在长期进化中与其生存环境相互作用的结果, 既能够在植物体内积累, 抵御病原微生物等的侵害, 又在植物的整个代谢活动中占有重要地位^[2]. 黄酮类化合物是植物在长期的生态适应过程中为抵御恶劣生态条件、动物、微生物等攻击而形成的一大类次生代谢产物. 它们是广泛分布于植物界的碳基本骨架化合物, 在许多植物的花、果和叶中大量分布. 目前发现的 4 000 余种黄酮类化合物可以分为以下几种: 黄酮醇(flavonols)、黄酮(flavones)、异黄酮(isoflavones)和花色素苷(anthocyanins)^[3]. 研究表明, 黄酮类化合物在植物代谢过程中具有组织、发育和环境因子特异性, 参与植物生态防御, 并担当生殖过程的信使^[4]. 代谢生物学主要是研究生命体在代谢途径中进行的生物学过程. 本文总结了黄酮类化合物代谢生物学研究中, 有关黄酮类化合物在植物体内合成和储存部位、转运途径、受发育和环境因子调控的代谢动态、代谢分子调控、化学生态意义、生理作用等问题.

1 黄酮类化合物的生物合成、转运与贮存

1.1 黄酮类化合物的合成途径与关键酶

植物次生代谢产物产生于乙酸、莽草酸及甲羟戊酸等少数几个前体, 这些前体均源自初生代谢并经酶催化形成几大类基本骨架, 再由各种类型的酶促反应进行修饰, 产生各种各样的次生代谢产物. 黄酮类化合物在细胞内的合成过程发生在不同位置. 某些茄科植物体内黄酮类化合物在液泡内合成, 但也有报道黄酮醇苷类和花色素苷合成的最后阶段可能在植物细胞壁或者细胞间隙^[5]. 黄酮类化合物的生物合成是通过苯丙烷代谢途径, 这是目前了解的最为清楚的植物次生代谢产物合成途径, 其中许多关键酶已经克隆^[5]. 苯丙氨酸解氨酶(PAL)、肉桂酸 4 羟化酶(CA4H)和 4 香豆酸 CoA 的连接酶(4CL)是这一途径的 3 个关键酶. PAL 催化 L-苯丙氨酸形成反式肉桂酸, 从而提供了初生代谢和苯丙烷代谢途径之间的代谢联系. 随后, 反式肉桂酸的芳环经多次羟基化和甲基化, 合成 4 种替代肉桂酸, 即反-香豆酸、咖啡酸、阿魏酸和芥子酸. 这些替代肉桂酸进一步发生支链延长、支链缩短、还原、羟基化和内酯化等多次反应, 最终合成各种黄酮类化合物和其它次生代谢物. PAL 和 4CL 为多个成员所组成的基因家族所编码, 如编码马铃薯 PAL 基因家族的成员多达 20 个^[6]. 植物感染病原菌会诱导体内 PAL 活性的变化, 致病菌对 PAL 的激活作用大于非致病菌, 抗性品系中诱导产生的 PAL 活性远高于感性品系^[1].

查尔酮合成酶(CHS)是接下来过程的第一个关键酶, 将苯丙烷代谢途径引向黄酮类化合物的合成. 该酶催化 4 香豆酸-CoA 和丙二酰-CoA 反应, 合成查尔酮-柚(苷)配基-4, 5, 7-三羟黄酮^[7]. CHS 是苯丙烷系代谢途径中含量最丰富的酶之一, 但该酶的催化

收稿日期: 2007-06-10

基金项目: 厦门大学科技创新项目(XDKJCX20053004)资助

* 通讯作者: hongyouhu@tom.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

效率较低. 植物体内 CHS 的转录受到高浓度肉桂酸的抑制及高浓度的香豆酸促进^[8]. 接下来步骤中的关键酶是查尔酮异构化酶(CHI), 该酶催化查尔酮-柚(苷)配基-4, 5, 7-三羟黄烷酮进一步合成柚(苷)配基-4, 5, 7-三羟黄烷酮, 此为异黄酮的前体, 由此进入异黄酮代谢支路^[7].

在异黄酮代谢支路中合成异黄酮的关键酶是异黄酮还原酶(IFS), 其直接前体是 5, 7, 4-三羟基黄烷酮和 7, 4-二羟基黄烷酮, 这两种物质在其催化下生成产物 5, 7, 4-三羟基异黄酮(染料木素)和 7, 4-二羟基异黄酮(大豆黄素). 这两种物质也是合成大豆素、菜豆素等异黄酮类植保素的前体^[9]. 研究表明 IFS 只能在合成大豆素和菜豆素等植保素的豆科植物中存在, 而在非豆科植物中没有 IFS 表达. 该酶的基因转录也受病原微生物的诱导^[11].

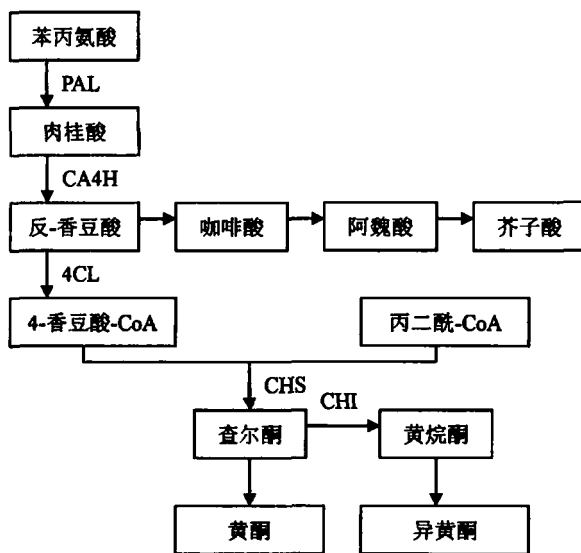


图 1 黄酮类化合物前体生物合成途径^[6-7]

Fig. 1 Flavonoid precursors biosynthetic pathway

1.2 黄酮类化合物的转运与贮存

黄酮类化合物会在细胞的特定部位积累. 黄酮类化合物通常以糖苷或其它共轭体的形式积累在液泡中, 这是由于细胞中有一些特殊的载体蛋白, 能主动将黄酮类化合物运输到液泡中去^[9]. 在许多植物中, 花色苷积累在液泡形成的小泡中, 这些小泡随后合成大的膜包裹着的“花色苷体”并最终分解, 使组织中的液泡颜色发生改变^[9]. 研究发现, 当病原菌侵入高粱细胞质部位后, 通常会形成无色的小泡, 小泡中累积的 3-脱氧-花色苷含量逐渐增加, 使小泡颜色加深, 最后许多小泡融合且移向病原菌附着处, 将花色苷释放在病原菌附近^[10]. 黄酮类化合物也会在植物花粉中积累, 凤仙花的叶绿体中含有的黄酮类

化合物高达其干重的 2%^[5]. 切除大豆子叶后, 根尖异黄酮含量明显下降; 同时, 切除根尖后切面处仍有异黄酮积累. 由此推测, 根部异黄酮是在子叶中合成后运输到根尖的^[11].

2 黄酮类化合物具有物种、器官及组织特异性

2.1 黄酮类化合物有科、属、种的差异

黄酮类化合物在植物界中普遍存在, 广泛分布于各种苔藓植物^[12]、蕨类植物^[13]、裸子植物与被子植物. 但在不同植物中其种类有很大差别, 复杂程度也随植物的进化而提高.

蕨类植物含的黄酮类化合物结构虽然简单, 但种类已开始多样化, 如花色素苷、黄酮、黄酮醇、查尔酮和双氢黄酮等. 大叶型真蕨较小叶型更为丰富, 原始的维管束植物松叶蕨属(*Psilotum* sp.) 还含有穗花衫双黄酮^[14]等双黄酮类.

裸子植物含有的黄酮类化合物类型较多, 特点是以羟基为主, 很少有 O-苷化、O-甲基化或 O-异戊烯化. 虽然在少数苔藓、蕨类植物中也有发现, 但双黄酮仍被认为是裸子植物的特征性成分^[15]. 被子植物中黄酮类化合物最为集中, 类型最全、结构最复杂、含量也最高. 其中豆科(Fabaceae)、蔷薇科(Rosaceae)、芸香科(Rutaceae)、伞形科(Apiaceae)、杜鹃花科(Ericaceae)、报春花科(Primulaceae)、苦苣苔科(Gesneriaceae)、唇形科(Lamiaceae)、玄参科(Scrophulariaceae)、马鞭草科(Verbenaceae)、菊科(Asteraceae)、蓼科(Polygonaceae)、鼠李科(Rhamnaceae)、冬青科(Aquifoliaceae)、桃金娘科(Myrtaceae)、桑科(Moraceae)、大戟科(Euphorbiaceae)、鸢尾科(Iridaceae)、兰科(Orchidaceae)、莎草科(Typhaceae)及姜科(Zingiberaceae)中尤为富集^[16].

黄酮类化合物在同科不同属的植物中分布也有不同. 榆科植物叶中的黄酮类化合物主要有黄酮醇甙与碳键黄酮甙两大类, 前者只在榆属(*Ulmus* sp.)、刺榆属(*Hemiptelea* sp.)等 11 个属中出现, 而后者只在朴属(*Celtis* sp.)、青檀属(*Pteroceltis* sp.)等 7 个属中出现. 另外, 同属不同种植物黄酮类化合物的类型也有所不同. 如, 白颜树属(*Gironnicera* sp.)的 8 个种中, 3 个种主要含有黄酮醇, 而另 5 个种则主要含有碳键黄酮甙^[16].

对黄酮类化合物的物种差异性的深入研究与总结, 可以将其作为植物化学分类的依据, 尤其是对于某些形态学上难以确定的近似物种. 此外, 黄酮类化

合物能够从一定程度上反映植物的进化过程,也有可能作为不同植物是否具有亲缘性的依据.

2.2 黄酮类化合物的器官差异性

黄酮类化合物在植物体内的分布不是均匀的,往往集中在某些特定的部位,并且其分布情况在不同的植物中有所差别.

慈竹(*Neosinocalamus affinis*)地上部分的3个构件中,叶中的总黄酮含量显著大于枝和秆中,其含量分别是枝的4.30倍,秆的11.35倍^[17].同一时期同株栎树(*Koelreuteria paniculate*)的果实中总黄酮含量1.78%,明显高于叶中(0.45%)和枝中(0.27%)^[18].王文杰等研究兴安落叶松(*Larix gmelinii*)不同器官内的黄酮含量,发现树皮中的总黄酮含量最高,其次为针叶和枝条,茎部含量最低^[19].

黄酮类化合物含量的器官差异,可能与植物器官所承担的功能有关.例如叶片长期曝露于外界环境中,是植物主要的光合作用构件,强光和紫外线影响着植物正常的生理活动,合成较多的黄酮类化合物,有利于吸收紫外线,保护植物免受灼伤.又如树皮中积累较多的黄酮类植保素有利于抵抗环境中微生物、植食性昆虫等的侵害.黄酮类化合物的器官差异性对于药用植物的栽培有指导意义.选择种植条件,增加黄酮类化合物累积部分在植株中的比例,能够有效提高药用植物的利用效率.

2.3 黄酮类化合物的组织差异性

黄酮类化合物具有组织特异性.首先,不同组织中黄酮类化合物的种类构成不同.研究发现,在大豆萌芽后5d时,幼苗的根部组织、胚轴以及子叶中都是以异黄酮为主要黄酮类化合物成分,而初生的叶片组织中则以糖基黄酮醇类为主,如山奈酚、槲皮素,异鼠李素^[11].根据化学分类的各项研究结果,不同种类的黄酮类化合物在植物各组织中的分布情况不同,见

表1.其次,黄酮类化合物在植物的不同组织含量不同.荞麦幼苗中各组织中的总黄酮含量明显不同,其中幼嫩的叶片组织中总黄酮含量最高,根中次之,胚轴中则较低,而胚乳中总黄酮含量最低^[20].异黄酮类的大豆黄素在大豆(*Glycine max*)幼苗的各组织中都有分布,但在根部含量最高,尤其在根尖极其丰富,达到1200mmol/g.并且大豆黄素的衍生物丙二酰基大豆苷(MGD)也在根尖及侧根根毛处含量丰富^[11].

引起这种组织差异的重要原因是与黄酮类化合物代谢有关的酶含量及活性具有组织差异性.植物中总黄酮的含量变化趋势与PAL活性的变化趋势大致相似,并且略滞后于PAL活性的变化^[20],这说明PAL活性对植物体内黄酮类化合物含量有很大影响.有研究表明,PAL在植物的不同组织和部位分布不同^[21].在萌发5d的黄化水稻幼苗中,幼叶的PAL活性最高,其次为根和胚乳,胚芽鞘中的PAL活性很低,而胚乳中则检测不到活性^[22].不同组织中的PAL活性差别与细胞分化有密切关系.在对烟草、甜叶菊(*Stevia rebaudiana*)等进行组织培养诱导愈伤组织的研究中发现,当愈伤组织开始分化时,PAL活性出现一个高峰,随着分化程度的延续,PAL的活性趋于降低,在组织老化时甚至丧失活性^[21].

3 黄酮类化合物代谢的调控

3.1 黄酮类化合物代谢受到环境因子的调控

(1) 非生物因子的调控

环境中许多因子,如季节变化、辐射强度、营养状况、微生物侵害、机械损伤以及植物种间竞争等,都会对植物体内次生代谢产物的代谢及分布产生很大影响^[23].虽然根本上受到基因等遗传因素的调控,但是生长在不同环境因子下的植物体内黄酮类化合物的分布和含量都有明显差异^[24-26].

表1 不同类型的黄酮类化合物在植物中的分布^[16,23]

Tab. 1 Distribution of different type of flavonoids in plants

类别	植物中的分布	生理生态作用与药用
花色素苷	花冠中,叶和其它组织	使植物的花呈现红、紫和蓝色;吸收光,温暖植物组织
原花色素苷	果实的皮及木质部、心材、植物叶	较强的抗氧化特性,保护植物中易氧化的成分;保护心血管,抗辐射,抗突变体,改善视觉功能
黄酮醇	广泛分布在花和叶	含氟和五氟的花的辅色素
黄酮	同黄酮醇类	同黄酮醇类
糖基黄酮	同黄酮醇类	同黄酮醇类
查尔酮	黄花色素,偶尔存在于其它组织	植物体内合成黄酮的前体;抗蛱虫,抗过敏
黄烷酮	叶和果实(特别在柠檬中)	植物抗毒素的一类
异黄酮	常在根中,通常只存在于豆科植物中	根部结瘤的微生物信号分子;类雌激素作用,抗肿瘤

光照能够强烈的影响植物的初生代谢,同时也是影响植物细胞生长及次生代谢产物积累的重要环境因子之一。比较黑暗中及光照下生长的大豆(*Glycine max*)秧苗,发现两者体内异黄酮的分布和含量有显著区别。前者除了子叶中的大豆黄素、染料木素及其衍生物浓度高于后者外,其它部位的这些异黄酮含量均远远低于后者。根尖部位尤其明显,黑暗中生长的秧苗根尖部异黄酮仅为光照下的三分之一^[11]。曹建国等^[27]比较了生长于林内、林隙和林缘 3 种生境的刺五加(*Acanthopanax senticosus*)叶片的总黄酮,表明林内生长的植物体内总黄酮含量最低,林隙植物有所增加,林缘生长的植物含量最高。分析这 3 种生境中的环境因子,其中光照的变异程度最大,说明光照水平是影响黄酮类化合物的主要因子。

光对植物体内黄酮类化合物的影响是通过光敏色素进行的。光敏色素是一种调节植物光反应的色素蛋白复合体,在分生组织或靠近分生组织中最为普遍。光敏色素存在两种形式,即红光吸收型 Pr 和远红光吸收型 Pfr,红光可以调节光敏色素由钝化形式 Pr 向活化形式 Pfr 转化,远红光作用相反^[28]。光敏色素以某种方式作用影响膜的渗透性,这种渗透性的改变能导致许多代谢变化,包括改变基因表达和对酶的诱导作用等。早期研究发现不同科植物,如大麦(*Hordeum vulgare*)、黄瓜(*Cucumis sativus*),的黄化幼苗中丙酮粉制备的 PAL 活性均能被光刺激增强^[5]。

光对黄酮类化合物的影响还与光质有关。Matsumoto 等^[29]报道过,红光有利于细胞的生长,但不利于花色素苷的合成;相反,蓝色光对细胞生长无明显作用,但有助于花色素苷的合成。赵德修等^[30]用不同光质的光培养水母雪莲(*Saussurea medusa*)的愈伤组织,结果表明蓝光能显著提高 PAL 活性以及黄酮类化合物的合成,远红光的作用较蓝光弱,红光则强烈抑制 PAL 的活性和黄酮类化合物的合成。说明 PAL 的活性受光质调节。

适当低温能促使植物叶中花色素苷的增加。凤仙花(*Impatiens balsamina*)、一品红(*Euphorbia pulcherrima*)、甜橙(*Citrus sinensis*)和菊花(*Chrysanthemum morifolium*)等植物,经冷处理后花色素苷含量增加^[5]。苹果的培养温度从 20℃ 增加到 30℃ 过程中,皮中含有的花色素苷含量减少,并且在较高温度中培养时间越长,含量下降越多^[31]。对黄酮类化合物合成过程中的关键酶研究发现,适当的低温常常导致 PAL 活性的增加^[32]。

营养元素往往控制植物整体的代谢,因而也对次生代谢产物产生影响。哈本曾指出某些营养元素的缺

乏易刺激黄酮类化合物的合成,如, P 缺乏时,番茄(*Lycopersicon esculentum*)叶中芦丁含量增加 13 倍,荞麦(*Fagopyrum esculentum*)花色素苷、芦丁明显增加^[5]。通过控制营养元素的施用进行培养后发现,施磷和施钾均对甘草总黄酮含量产生负效应,而施氮则产生正效应^[33]。硫元素会降低植物(如芸苔)中黄酮类化合物的含量^[34]。

但是,特定的光照或营养元素等因子在提高局部组织或器官中黄酮类化合物含量的同时,可能降低植物初生代谢及生物量,从而影响植物中黄酮类化合物的总量。因此,在栽培上,要调控特定的黄酮类活性产物,不仅需要研究上述因子对其含量的影响,更需要研究对生长的影响造成的活性产物总产量变化,从而寻找最优的综合生态因子,以增加活性产物总量,达到活性产物生态调控的目的,为生产实践服务。

(2) 生物因子的调控

植物体内很多异黄酮充当植保素的角色,植保素类异黄酮的合成、积累与抑制,都显著的受到病原菌等微生物的影响。病原菌等微生物能够分泌多糖类、多糖片段、糖蛋白、多肽等诱发因子,诱导植物产生防御反应,合成植保素。Ebel 等^[35]首先发现大雄疫霉(*Phytophthora megasperma*)的培养液过滤物能诱发大豆组织合成和积累异黄酮类植保素,并从细胞壁上分离出具有诱发活性的中性聚糖。当受到禾生炭疽病菌感染后,高粱体内会被诱导合成橙红色的异黄酮类植保素 3-脱氧花色素苷^[36]。薯类镰刀菌能诱发豌豆合成豌豆素,并且不同致病力的菌株在诱发豌豆素合成时会表现出差异性,致病力强的诱发合成的豌豆素含量较低,而致病力弱的诱导的豌豆素含量较高^[37]。

微生物能促使植物体内合成有关信号分子,诱导黄酮类化合物合成途径中关键酶的基因转录和表达。在生物诱发因子的作用下,多种植物中诱导型的关键酶活性升高,并且其基因转录增强。例如,病原菌侵染后的欧芹根系细胞中的 PAL 基因强烈转录,并积累了较高的 mRNA^[38]。Long^[39]提出根瘤菌的侵染有可能诱发豆科植物 PAL 基因转录及表达,促进黄酮类化合物的合成。用菜豆炭疽菌提取物处理菜豆细胞,细胞中的 CHS 和 CHI 迅速开始转录,积累 mRNA,处理后 3 h 即达到 mRNA 积累高峰期^[40]。

茉莉酸是植物细胞内源性信号分子,能在病原菌的作用下合成,在异黄酮类植保素的合成过程中充当信使作用^[41]。用茉莉酸处理大豆细胞悬液后发现细胞中开始积累 PAL 和 CHS 等酶的 mRNA,随后酶活性增强,合成大量异黄酮芹菜素苷,而对照中不表达上述酶活性,也检测不出芹菜素苷的积累^[42]。

3.2 黄酮类化合物的内源调控

(1) 受体蛋白调控

随着细胞生物学、分子生物学、基因序列分析及克隆技术以及蛋白质组技术的进一步发展,对植物次生代谢产物的研究已经深入到分子水平.研究表明黄酮类化合物合成途径中的关键酶—查尔酮合成酶(CHS)表达产生 mRNA 受到蓝光和紫外光的调节^[43].据报道紫外光和蓝光诱导 CHS 表达的组分主要有光受体蛋白等.现在已经发现并分离的光受体有隐花色素 1(CRY1)、隐花色素 2(CRY2)以及向光素(NPH1 蛋白).光受体影响光对 CHS 表达的诱导可能是通过参与质膜氧化还原而实现的.光作用于光受体蛋白后,受体蛋白通过一系列变化引起质膜电子流向膜内传递和流动,影响质膜的电位势,从而诱导 CHS 的基因表达.例如,CRY1 是一种黄素蛋白,用外源电子受体和黄素蛋白拮抗剂抑制 CRY1 后,蓝光对 CHS 基因表达的诱导即被切断^[44].

(2) 转录因子调控

植物代谢途径大多是由多种酶参加的多步反应,转录因子可以调控苯丙烷代谢途径中编码不同酶的基因的表达,从而对黄酮类化合物进行内源调控.

由于 PAL 失活程度与去除胚乳的程度有相关性,进而发现单子叶植物幼苗胚乳中普遍存在 PAL 内源抑制物质的调节因子 PAL-inhibitor-regulator (PAL-IR).玉米中 C1 myb 转录因子和 myc 转录因子 R 的结合可以激活 CHS 和 CHI 的活性,转录因子 AmMyb305 可激活 PAL 的启动子^[45].这些转录因子在细胞内的表达,可以激活合成路径中基因的表达并增加代谢产物的含量.玉米皮中花色苷的合成是由两种转录因子 R 和 C1 联合调控的,它们能够诱导黄酮类化合物合成途径中多个酶的基因^[46].在大米中也发现了 C1 和 R 因子的超表达能够激活查尔酮合成酶基因的转录,从而合成更多的花色苷,并且增加植物对真菌的抗性^[47].

转录因子也能够作为黄酮类产物的抑制因子.烟草中引入草莓的 FaMYB1 因子会导致花朵色素的减少,并且花色苷和其他黄酮类化合物含量水平也会减少.说明 FaMYB1 抑制黄酮类化合物合成途径中的某些步骤.相反,剔除拟南芥中的 MYB4 因子,会导致芥子酸酯水平的增加,从而增强对 UV-B 的耐受性^[46].则 MYB4 因子的存在具有一定的抑制作用.在水稻、马铃薯、萝卜、向日葵等植物体内发现存在 PAL 的内源抑制物质 PAL-inhibitor (PAL-I),这是一种非透析、具有热稳定性的蛋白质.从水稻中提取的 PAL-I 不仅能抑制水稻的 PAL 活性,甚至可以抑制玉米、

小麦、马铃薯块茎中提取的 PAL 活性^[45].应用免疫沉淀等方法进一步研究证明,诱导因子促进酶合成是由于刺激了酶蛋白 mRNA 的形成,抑制因子与其相似,都是在转录水平上对酶活性进行调控的^[21].但其调控机理还需深入研究.

4 黄酮类化合物的生理生态功能

不同种类的植物中黄酮类化合物的种类组成及其生理生态功能有所不同^[3].黄酮类化合物通常与植物的抗逆性有关.例如,黄酮类化合物能够防止紫外线对植物的伤害^[48].对比体内不含花色苷的野生型玉米和含花色苷的栽培变种玉米,发现经 UV-B 辐射后,栽培变种玉米的 DNA 损伤程度远小于野生型^[49].有研究表明,能忍受极高 UV 照射的拟南芥突变体植株黄酮类化合物含量较高^[50].而 CHS 及其同功酶的突变可产生对 UV 超敏感型突变个体^[51].黄酮类化合物中的一大类异黄酮,常作为植保素存在,与植物体的抗病能力有关^[52-53],有不同程度的拮抗病原菌的作用.

黄酮类化合物还与植物的生殖有关.在对玉米和矮牵牛花的研究中发现,缺乏某些黄酮类化合物的花粉无法形成功能性的花粉管,而在花粉培养液中或者授粉时在柱头上施用特定的黄酮醇,花粉的功能又重新恢复^[4].有些黄酮类化合物与豆科植物根部形成根瘤菌共生体有密切关系.大豆甾元,染料木素和香豆雌酚是豆科植物中能诱导慢生根瘤菌属(*Bradyrhizobium*)体内形成结瘤基因的主要黄酮类化合物^[54-55].大部分结瘤基因能调控特定的结瘤因子的生成^[56].豆科植物与根瘤菌和真菌的共生结瘤过程,就是根瘤菌、真菌与宿主植物交换调节信号分子的相互作用过程.近期发现在该共生体中,黄酮类化合物起到了早期对 AMF 和根瘤菌的信号物质作用^[57].然而并不是所有的黄酮类化合物(如 glycitein, formononetin)都是共生体建立的信号分子,真正起作用的是大豆甾元,染料木素和香豆雌酚^[57-58].

此外,黄酮类化合物能调节植物生长素的极性分布.研究发现,黄酮类化合物通过与生长素极性运输抑制剂 NPA 竞争,而抑制生长素的转运^[59].在比较拟南芥的野生种和突变种 tt4 时发现,由于 tt4 中编码查尔酮合成酶的基因发生突变,使得 tt4 种个体较为矮小,但产生更多的分支和须根,说明黄酮类化合物能阻碍植物生长素上下方向的传递^[60].

5 总 结

黄酮类化合物作为一种重要的植物次生代谢产

物,随着细胞及分子生物学的检测技术手段不断发展,已有越来越多新的作用被认识.比如黄酮类化合物可以作为植物生长发育过程中的调节物质,提高植物在某些逆境胁迫中的抗性,异黄酮还是重要的植保素之一,等等.此外,由于一些药用植物中的主要活性成份就是黄酮类化合物^[61],在生产上,对黄酮类化合物生态调控的研究也成为中药标准化生产技术研究的一个重要领域.

尽管黄酮类化合物代谢生物学方面的研究得到了越来越广泛的关注和兴趣,但是,现有的研究还不能完全揭示黄酮类化合物生理活性的作用机制及在细胞内的作用位置,各种因子对黄酮类化合物代谢关键酶的转录、表达及活性的影响的研究尚待深入.调控黄酮类化合物的信号分子及其调控途径、各转录因子及蛋白质的调控机理也还未明确,关于调控黄酮类化合物合成的功能基因组或蛋白质组学等领域的研究还有待进一步深入.这些问题的解决,能够有助于运用基因工程学开展黄酮类化合物的代谢的生态调控,为黄酮类化合物的产业化生产提供新的途径.

参考文献:

- [1] 陈晓亚. 植物生理与分子生物学[C]. 北京: 科学出版社, 1998: 390– 399.
- [2] Hay M E. Marine chemical ecology: What's known and what's next? [J]. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology, 1996, 200: 103– 134.
- [3] Loverine P T, Grotewold E. Flavonoids as developmental regulators[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2005, 8: 317– 323.
- [4] Mo Y, Nagel C, Taylor L P. Biochemical complementation of chalcone synthase mutants defines a role for flavonols in functional pollen[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 1992, 89: 7213– 7217.
- [5] 哈本. 黄酮类化合物[M]. 北京: 科学出版社, 1975.
- [6] 陈晓亚, 刘培. 植物次生代谢的分子生物学及基因工程[J]. 生命科学, 1996, 8(2): 8– 16.
- [7] Doxin R A, Paiva N L. Stress-induced phenylpropanoid metabolism[J]. Plant Cell, 1995, 7: 1085– 1097.
- [8] Loake G J, Choudhary A D, Harrison M J, et al. Phenylpropanoid pathway intermediates regulate transient expression of a chalcone synthase gene promoter[J]. Plant Cell, 1991, 3: 829– 840.
- [9] 何水林. 植保素代谢与植物防御反应[M]. 广州: 广东科技出版, 2002.
- [10] Snyder B A, Nicholson R L. Synthesis of phytoalexins in sorghum as a site-specific response to fungal ingress [J]. Science, 1990, 248: 1637– 1639.
- [11] Graham L T. Flavonoid and isoflavonoid distribution in developing soybean seedling tissues and in seed and root exudates[J]. Plant Physiol, 1991, 95: 594– 603.
- [12] 汪庆, 罗宣. 苔藓植物的主要次生代谢产物与有害生物防治[J]. 贵州科学, 19(4): 93– 100.
- [13] Adam K P. Phenolic constituents of the fern *Phegopteris connectilis* [J]. Phytochemistry, 1999, 52: 929 – 934.
- [14] Richardson M P. Flavonoids of the Fern Allies[J]. Biochemical Systematics and Ecology, 1989, 17(2): 155 – 160.
- [15] Harborne J B. Comparative Biochemistry of the Flavonoids[M]. London: Academic press, 1967.
- [16] 周荣汉. 药用植物化学分类学[M]. 上海: 上海科技出版社, 1985.
- [17] 王琼, 苏智先. 慈竹构件和分株水平总黄酮含量的变化[J]. 云南植物研究, 2004, 26(4): 458– 464.
- [18] 唐纯毅, 丁文, 高文松. 栎树不同部位总黄酮的提取及其含量测点[J]. 中国农学通报, 21(5): 159– 163.
- [19] Wang W J, Li X Y, Zu Y G. Dynamic feature of flavonoids content in different organs of larch (*Larix gmelinii*) [J]. Journal of Forestry Research, 2005, 16(2): 89– 92.
- [20] 唐宇, 赵钢. 荞麦中苯丙氨酸解氨酶活力与黄酮含量的关系[J]. 绵阳经济技术高等专科学校学报, 1998, 15(1): 9– 12.
- [21] 欧阳光察, 薛应龙. 植物苯丙烷代谢的生理意义及调控[J]. 植物生理学通讯, 1988, 3: 9– 16.
- [22] 薛应龙, 欧阳光察, 澳绍根等. 水稻幼苗中 PAL 活性的动态变化[J]. 植物生理学报, 1983, 9(3): 301– 306.
- [23] Harborne J B. Introduction to Ecological Biochemistry [M]. London: Academic Press, 1982.
- [24] Spitaler R, Schlorhauser P D, Ernst P, et al. Altitudinal variation of secondary metabolite profiles in flowering heads of *Arauca montana* cv. ARBO [J]. Phytochemistry, 2006, 67: 409– 417.
- [25] Solar A, Colaric M, Usenik V, et al. Seasonal variations of selected flavonoids, phenolic acids and quinines in annual shoots of common walnut (*Juglans regia* L.) [J]. Plant Science, 2006, 170: 453– 461.
- [26] Fawe A, Abou Z M, Menzies J G. Silicon-mediated accumulation of flavonoid phytoalexins in cucumber [J]. Phytopathology, 1998, 88(5): 396– 401.
- [27] 曹建国, 赵则海, 王文杰, 等. 天然次生林三种不同生境刺五加丁香苷和总黄酮含量的研究[J]. 植物研究, 2005, 25(2): 205– 209.
- [28] Zhang H M, Zhao S, Gao R F, et al. Molecular Properties of Phytochromes and Their Signaling Mechanism [J]. Journal of Wuhan Botanical Research, 2003, 21(6):

- 537– 543.
- [29] Matsumoto T, Nishida K, Noguchi M. Some factors affecting the anthocyanin by *Populus* cells in suspension culture[J]. *Agric Biol Chem*, 1973, 37: 561– 567.
- [30] 赵德修, 李茂寅, 邢建民, 等. 光质、光强和光期对水母雪莲愈伤组织生长和黄酮生物合成的影响[J]. *植物生理学报*, 1973, 25(2): 127– 132.
- [31] Pan H H, Shu Z H. Temperature affects color and quality characteristics of Pink wax apple fruit discs[J]. *Scientia Horticulturae*, 2007, 112: 290– 296.
- [32] 吴锦程, 唐朝晖, 陈群, 等. 不同贮藏温度对枇杷果肉木质化及相关酶活性的影响[J]. *武汉植物学研究*, 2006, 24(3): 235– 239.
- [33] 李明, 张清云, 将齐, 等. 氮磷钾互作效应对甘草黄酮含量影响的初步研究[J]. *土壤通报*, 2007, 38(2): 301– 304.
- [34] Pascale S D, Maggio A, Pernice R, et al. Sulphur fertilization may improve the nutritional value of *Brassica rapa* L. subsp. *Sylvestris*[J]. *European Journal of Agronomy*, 2007, 26: 418– 424.
- [35] Ebel J, Ayers A R, Albersheim P. Host pathogen interactions. XII. Response of suspension cultured soybean cells to the elicitor isolated from *Phytophthora megasperma* var. *sojae*, a fungal pathogen of soybean[J]. *Plant Physiol*, 1976, 57: 775– 779.
- [36] Loverine P T, Erich G. Flavonoids as developmental regulators[J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2005, 8: 317– 323.
- [37] Daniels D L, Hadwiger L A. Pisatin– inducing components in filtrates of a virulent and avirulent *Fusarium solani* cultures[J]. *Physiol Plant pathol*, 1976, 8: 9– 19.
- [38] Lois R, Dietrich A, Hahlbrock K, et al. Phenylalanine ammonia– lyase gene from parsley: structure, regulation and identification of elicitor and light responsive cis– acting elements[J]. *EMBO J*, 1989, 8(6): 1641– 1648.
- [39] Long M, Barton W P, Staskawicz B J, et al. Further studies on the relationship between glyceollin accumulation and the resistance of soybean leaves to *Pseudomonas syringae* pv. *glycinea*[J]. *Phytopathology*, 1985, 75: 235– 239.
- [40] Edwards K, Cramer C L, Bolwell G P, et al. Rapid and transient induction of phenylalanine ammonia– lyase mRNA in elicitor treated bean cells[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1985, 82: 6731– 6735.
- [41] Creelman R A, Ticey M A, Mullet J E, et al. Jasmonic acid/ methyl jasmonate accumulate in wounded soybean hypocotyls and modulate wound gene expression[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1992, 89: 4398– 4941.
- [42] Dietrich K, Kutchan T M, Zenk M H. The jasmonate precursor, 12– oxophytodienol acid, induces phytoalexin synthesis in *Petroselinum crispum* cell cultures[J]. *FEBS Lett*, 1992, 309: 33– 36.
- [43] Christie J M, Jenkins G I. Distinct UV– B and UV– A/ blue light signal transduction pathways induce chalcone synthase gene expression in *Arabidopsis* cells[J]. *Plant Cell*, 1996, 8: 1555– 1567.
- [44] 王曼, 王小菁. 蓝光、紫外光的受体及其对 CHS 表达诱导的研究[J]. *植物学通报*, 2002, 19(3): 265– 271.
- [45] Grotewold E, Chamberlin M, Snook M, et al. Engineering secondary metabolism in maize cells ectopic expression of transcription factors[J]. *Plant Cell*, 1998, 10: 721– 740.
- [46] Gandikota M, Kochko D A, Chen L, et al. Development of transgenic rice plants expression maize anthocyanin genes and increase blast resistance[J]. *Mol Breed*, 2001, 7: 73– 83.
- [47] Verpoorte R, Memelink J. Engineering secondary metabolite production in plants[J]. *Plant Biotechnology*, 2002, 13: 181– 187.
- [48] Middleton E M, Teramura A H. The role of flavonoid glycosides and carotenoids in protecting soybean from Ultraviolet B damage[J]. *Plant physiol*, 1993, 103: 741– 752.
- [49] Tapleton A E, Walbot V. Flavonoids can protect maize DNA from the UV radiation damage[J]. *Plant Physiol*, 1994, 105: 881– 889.
- [50] Ormrod D, Landry L G, Conklin P L. Short term UV– B radiation and ozone exposure effect on aromatic secondary metabolite accumulation of flavonoid– deficient *Arabidopsis* mutants[J]. *Physiological Plantarum*, 1995, 93: 602– 610.
- [51] Li J, Qu L T, Rabar M, et al. *Arabidopsis* flavonoid mutants are hypersensitive to UV– B radiation[J]. *Plant Cell*, 1993, 5: 171– 179.
- [52] 邹凤莲, 寿森炎, 叶纨芝, 等. 类黄酮化和物在植物胁迫反应中作用的研究进展[J]. *细胞生物学杂志*, 2004, 26(1): 39– 44.
- [53] Harborne J B. The comparative biochemistry of phytoalexin induction in plants[J]. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1999, 27: 335– 368.
- [54] Kosslik R M, Bookland R, Barkei J, et al. Induction of *Bradyrhizobium japonicum* common nod genes by isoflavones isolated from *Glycine max*[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1987, 84: 7428– 7432.
- [55] Peters N K, Verma D P. Phenolic compounds as regulators of gene expression in plant– microbe interactions[J]. *Molecular Plant– Microbe Interactions*, 1990, 3: 4– 8.

- [56] Fisher R F, Long S R. Interactions of NodD at the nod box: NodD binds to two distinct sites on the same face of the helix and induces a bend in DNA[J]. Journal of Molecular Biology, 1993, 233: 336– 348.
- [57] Antunes M P, Varennes D A, Rajcan I, et al. Accumulation of specific flavonoids in soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) as a function of the early *tripartite symbiosis* with *arbuscular mycorrhizal fungi* and *Bradyrhizobium japonicum* (Kirchner) Jordan[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005, 1: 1– 9.
- [58] Pedro M A, Rajcan I, Michael J G. Specific flavonoids as interconnecting signals in the tripartite symbiosis formed by arbuscular mycorrhizal fungi, *Bradyrhizobium japonicum* (Kirchner) Jordan and soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38: 533– 543.
- [59] Jacobs M, Rubery P H. Naturally occurring auxin transport regulators[J]. Science, 1988, 241: 346– 349.
- [60] Brown D E, Rashotte A M, Murphy A S, et al. Flavonoids Act as Negative Regulators of Auxin Transport in Vivo in Arabidopsis[J]. Plant Physiology, 2001, 126: 524– 535.
- [61] Babu B H, Shylesh B S, Padikkala J. Antioxidant and hepatoprotective effect of *Acanthus ilicifolius*[J]. Fito-terapia, 2001, 72: 272– 277.

Progresses on Flavonoid Metabolism in Plants and It's Regulation

ZHU Heng, HU Hong-you^{*}, LU Chang-yi, LI Xiong

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: This paper summarized the biosynthetic and storage position, transport pathway, regulatory factors, key synthase, and gene encoding of flavonoids. Flavonoids have defensive functions and can improve plant's resistance to adverse environment. Varieties and contents of flavonoids are often determined by genetic characters of plants, and influenced by the environmental factors. The contents of plant flavonoids can be increased by changing genes or their growing conditions. It is not so clear about the signal molecules in the regulatory pathways, mechanism of transcription factors and proteins. Further studies should be carried out on functional genes and proteome relevant to flavonoid biosynthesis.

Key words: flavonoids; metabolism; regulation