

植酸的生物学特性与应用

陈红霞 (山东济宁职业技术学院生物化学工程系 山东济宁 272037)

摘要 植酸具有独特的化学性质和生理、药理功能,对生态环境有正负两方面的效应。植酸广泛应用于工、农、食品、医药、日化和金属防腐等各个领域。介绍了植酸的性质、生物学特性、制备、应用及作用机理,并展示了植酸的开发应用前景。

关键词 植酸 生物学特性 螯合作用 抗氧化作用 抗癌 应用 制备

植酸(Phytic acid,简称PA)广泛存在谷类植物中,它的螯合作用、抗氧化性、防癌等作用引起了科学界极大的关注,近年来,世界各国都在加大研究和开发的力度,许多国家把植酸作为重要的开发资源,并不断开拓新的用途。

1 植酸的存在形式

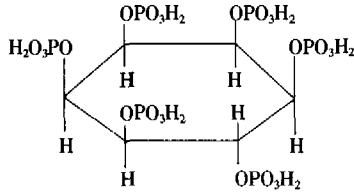
植酸主要以钙镁复盐(菲丁)的形式广泛存在于天然植物种子、胚芽、麸皮、米糠中,植物中的植酸的含量见表1。谷类和豆类含量较高,其中以种子胚层和谷皮中含量居多。

表1 植酸在植物的含量(引自祝群英 2004)

植物	米糠	玉米芽	亚麻种籽	麦麸	棉籽	油菜籽	大豆
植酸含量(%)	6.0~7.0	6.4	5.3	4.8	3.0~4.0	2~2.5	1.4

2 植酸的结构和理化性质

植酸又称肌醇六磷酸(IP6),化学名称是环己六醇-1,2,3,4,5,6-六磷酸二氢酯,分子式 $C_6H_{18}O_{24}P_6$,分子量为 660.08。光谱分析其分子构象为六碳环,具有不对称性,结构(见下图)。



植酸的结构式

淡黄色或淡褐色的浆状液体,易溶于水、95%的乙醇、丙酮、甘油,溶于乙醇-醚的水溶液,不溶于无水乙醚、苯、己烷和氯仿等有机溶剂。加热易分解,浓度越高越稳定,但在 120℃以下短时间内稳定。由于植酸分子中含有 12 个酸性氢原子,呈强酸性,其各级电离常数与酸性(见表 2)。植酸同二价、三价阳离子及蛋

人的大脑是如何运作的。”

比较人与黑猩猩的基因组,是生物学家长久以来的一个梦想。大约 600 万年前,人类和黑猩猩从它们的共同祖先中分离出来,走上了不同的进化道路。这 2 个物种的遗传差异只有百分之几,那么是什么造就了人类的独特性?对于现代人和黑猩猩从共同祖先进化来的这段时间中发生的遗传变化,现在已经有了 1 个

白质形成不溶性复合物。植酸的毒性较低,用 50%植酸水溶液进行毒性试验,LD₅₀ 为 4 192 mg/kg。

表2 植酸的电离常数与酸性(引自祝群英 2004)

电离常数 pKa	水解氢离子数	pH
1.8	6 个(强酸水解)	4.5~5.0
6.3	2 个(弱酸水解)	7.5~8.0
9.7	4 个(最弱酸水解)	>10

3 植酸的生物学特性和应用

3.1 螯合作用 植酸结构中含有 6 分子磷酸,完全水解时负电性很强,可迅速与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子结合形成螯合物,pH 值为 6~7 的情况下,它几乎可与所有的阳离子形成稳定的螯合物,pH 为 9 时,不同温度下,植酸的络合能力最强。植酸的螯合能力比 EDTA 有更宽的 pH 范围,在中性和高 pH 下,也能与各种多价阳离子形成难溶的螯合物,它对 Fe^{2+} 的螯合能力比 EDTA 高 2 倍多。因此植酸可表现以下作用:1)螯合水中的铅、铜、砷和汞等重金属离子,改善水质。2)沉积流水中重要元素如国防急需元素铀等。3)用作工业、民用清洗剂及工业污水处理等。4)用于除去白酒中的固形物和使酒颜色加深的 Fe^{2+} ,植酸净化稀糖蜜酒类及饮料用水时可去除铁质达 99.5% 以上,提高酒的质量。5)用于解除人、畜重金属中毒。6)金属的防腐等。

植酸分子中的磷是磷元素在植物中的主要贮存形式,由于在非反刍动物体内无植酸酶,植酸不能被消化,相当部分(60%~80%)随动物粪便排出体外,对环境造成污染,还可以在消化过程中与消化道中其他来源的微量金属形成植酸盐,因此植酸会降低微量营养元素的生物有效性和食品的营养价值,是一种抗营养因子。

3.2 植酸与蛋白质结合 植酸可与蛋白质结合形成复合物。植酸有 12 个可解离的氢离子,pH4.5~5.0 时

几乎完备的目录。通过把这份目录与临床观察和其他生物学的数据相比较,就可以找到那些让人类产生独特特征的变化。

黑猩猩是第 1 个基因组测序的非人类灵长动物,这一研究成果将推动人类进化研究,也为科学家以后利用黑猩猩来研究诊断人类疾病提供模型。

(BH)

有6个离解 H^+ , pH7.5~8.0时有2个离解 H^+ , pH>10时有4个离解 H^+ ,故在一定的条件下,植酸带负电荷,蛋白质的等电点大多为5.0左右,当pH低于蛋白质等电点和阳离子浓度低时,蛋白质带正电荷,植酸与蛋白质因静电作用形成二元复合物;当pH高于蛋白质等电点,蛋白质带负电荷,此时若有无机物存在,则形成植酸-无机物-蛋白质三元复合物,当体系中 Na^+ 浓度过高, Na^+ 使三元复合物中的阳离子发生位移而使三元复合物分离,蛋白质留在溶液中,植酸与无机物形成不溶性植酸盐而沉淀。在低pH的情况下,植酸与蛋白质的结合会抵抗蛋白质的水解作用。

植酸可处理痤疮,改善皮肤颜色,在护肤霜中加入植酸能抑制使皮肤变黑的酪氨酸酶的产生而起到美白作用。在洗发液中加入植酸则可有效防止头屑的生成,并有柔和、抗菌及止痒作用,使头发柔软并富有光泽,作为洗涤剂的添加剂可防止衣物褪色。

由于植酸与蛋白质、维生素等形成复合物,从而抑制了其吸收和生物活性,研究还发现植酸是淀粉酶、胃蛋白酶、胰蛋白酶和酸性蛋白酶等许多酶的强抑制剂,所以植酸对各种营养成分的吸收利用有抑制作用,可在饲料中加入植酸酶解决问题。

3.3 抗氧化作用 大量实验发现植酸可抑制叔丁基过氧化氢(TBHP)所催化的脲酸的氧化与TBHP诱导的红细胞膜脂的过氧化作用,植酸因与 Fe^{2+} 形成螯合物,从而减少了 Fe^{2+} 媒介氧,不能催化羟自由基的产生,抑制了羟基所诱导的脱氧核糖的降解。植酸作为天然无毒的抗氧化剂,对于改善羟基造成的心肌缺血有一定的治疗作用。植酸在食品工业中有着广泛的应用,在油脂和油脂含量较高的食品中加入少量的植酸可抑制油脂的氧化和水解酸败,在大豆油中添加体积分数0.01%~0.2%的植酸,大豆油的抗氧化能力提高4倍,在花生油中加入少量的植酸除了可使其抗氧化能力提高40倍外,还抑制强致癌物质黄曲霉素的产生。在贝类罐头中添加体积分数0.1%~0.5%植酸、鱼类中添加体积分数0.3%植酸能有效地防止黑变及高温变色。用植酸处理鲜水果和蔬菜可增长保质期,如荔枝、草莓经植酸处理后,维生素C降解明显减缓。植酸还能有效地减缓或阻止果蔬的褐变,金属离子是氧化反应的催化剂,如铁离子易与单宁反应生成蓝黑色物质,对维生素C的氧化也有很强的催化作用,一些氨基酸也可与金属离子形成络合物使氧化褐变加剧,植酸作为良好的金属螯合剂,即使在铁离子浓度很低时也能形成螯合物从而抑制了氧化褐变,在菠菜汁、苹果和刺梨果汁等加工中是护色稳定剂。

3.4 抗血小板活性 对血液做体外试验,应用阻抗技术研究植酸对血小板聚集和ATP释放的影响,结果表明,植酸可明显降低血小板的聚集,并且存在剂量-反

应关系。因此植酸可有效地降低平滑肌对ATP释放的感应,它对于降低心血管疾病的发生有一定的作用。

3.5 抗癌活性 用病毒肿瘤基因转化细胞株移植同源鼠证明植酸能有效地防治癌症,用诱癌剂诱发鼠皮肤癌实验发现植酸能显著地抑制癌细胞增殖,用植酸处理和不处理HepG2细胞作移植鼠实验,以及当移植癌直径达到8~10 mm时给癌块内注射和不注射植酸实验,均可达到预期效果。类似关于植酸作为抗肿瘤药物的动物实验研究包括乳腺癌、结肠癌、白血病、前列腺癌和肉瘤等,结果都显示了植酸具有一定的抗癌活性。植酸抗癌有多种机制:①基于其抗氧化作用,能有效阻止羟自由基产生以及与细胞增殖有关的阳离子结合形成复合物,从而能阻止癌细胞的增殖。②可预防DNA的氧化损伤,植酸通过对金属离子的螯合而降低 H_2O_2 中活性氧的生成,进而抑制 H_2O_2 与 Cu^{2+} 对DNA特定序列GG与GGG的损害,起到防癌作用。③植酸可通过调控细胞的信号传导来抑制细胞的增殖与分化,还可导致细胞从恶性分化向正常的表型逆转。④植酸干预细胞周期的机制,植酸通过调整CDKI-CDK-cyclin这一复合体,抑制CDK-cyclin中激酶的活性,导致Rb蛋白的低磷酸化,进而使转录因子 E_2E_4 的非活化状态(结合型)增加,使S期相关基因的转录受到抑制,从而使细胞停滞于G期,促进了细胞凋亡的发生。⑤植酸能够促进抑癌基因P53表达,并通过多种途径来抑制血管形成,从而阻断血液对瘤体的营养输送,使瘤体缩小。因此植酸可作为治疗胃癌、肠癌、皮肤癌的药物。

植酸作为抗肿瘤药在大量的动物实验和体外实验都显示了良好的作用,但人体研究尚不充分,其药理学研究、给药途径的影响、体内生理状况下有效生物活性的保持等将成为今后所关注的研究重点。抗肿瘤的研究中也发现了植酸的负面作用:可增加膀胱和肾脏乳头状瘤的发病率,但此作用仅限于植酸的钠盐,钾、镁盐尚没发现有此作用。

3.6 植酸在植物种子发育和萌发中的作用 植酸是磷、镁、钙、锰、铁、钡和锌的贮藏库,在种子发育和成熟过程中使这些成分得以积累,植酸从内质网向蛋白体的运送频率与 $(Mg+Cu)/K$ 的比率呈正比相关,随着种子的发育成熟,钾的植酸盐快速减少,而二价和三价离子的植酸盐则显著增加,故植酸可以调节离子的浓度和分布。同时在种子萌发时,由于植酸酶的作用,植酸盐被解离,金属离子得以释放,用于满足种子萌发过程中代谢活动的需要以及种子中的无机磷水平。Pite(1996)发现,在种子萌发过程中,子叶细胞中的植酸球状体是它们在干种子中的4倍,表明植酸对子叶的发育具有重要作用。此外,植酸还参与细胞内的信号传导、ATP合成、DNA损伤修复以及RNA转运等过程,尤其是不完全水解产物肌醇三磷酸可作为次级信使转送以及在动植物细胞内信

号转导的作用已成为当今热门的研究课题。可见植酸在植物的生长发育过程中有着重要的作用。

3.7 植酸对微生物发酵的促进作用 植酸是一种非离子表面活性剂, 积累在菌体细胞膜的表面, 可以改善氧的通透性及物质传递性, 从而加快营养物质的消耗及产物的生成和分泌, 同时酵母菌产生的肌醇六磷酸-3-磷酸水解酶使植酸降解为肌醇和磷酸, 肌醇在微生物发酵过程中能够激活微生物体内的酶系, 增加产物的生成量, 磷酸是核酸和磷脂的成分, 组成多磷化合物及许多酶的活性基, 磷进入细胞后迅速同化为有机磷化合物, 同时形成 ATP、ADP 等, 用于调节微生物细胞生长及发酵过程的能量代谢, 加入植酸对酵母菌的耐酒精性能也有所提高。因此在发酵工业, 植酸作为促酵剂用于提高菌体繁殖速度, 增加产物的量及提高原料的利用率。植酸用于霉菌已有报道, 夏艳秋等人(2004)对植酸在黄酒酿造中的应用进行研究初探, 实验证明, 黄酒生产中加入一定量的植酸不仅可以提高酵母菌发酵力和曲霉菌糖化力, 缩短发酵周期, 提高原料及设备利用率, 降低成本, 而且可以有效抑制杂菌生长, 保证黄酒安全生产, 并确定, 添加体积分数 0.1% 的植酸对黄酒酵母菌及黄酒品质有利。

3.8 其他生物活性 植酸可促进氧合血红蛋白中氧的释放, 改善血红细胞功能, 延长血红细胞的生存期, 提高 O₂ 的输送和 CO₂ 的排放能力, 可治疗心血管疾病; 植酸可促进机体内脂肪代谢, 降低血脂, 抑制胆固醇的生成, 对治疗肝、肾以及 CCl₄ 中毒等均有明显疗效; 肌醇部分具有维生素 B 类的生理功能和活性, 肌醇可作为预防和治疗动脉硬化、脂肪肝与肝硬化的优良药物; 磷酸脂部分为微生物细胞膜的组分, 同时具有耐湿、抗静电等特性; 有机磷部分是微生物本身的组分和其生长发育的一种有效营养物质。

4 植酸的制备

4.1 溶剂萃取法 将农副产品如米糠、麦麸、苞谷等浸泡于体积分数 2%~3% 稀盐酸水溶液中, 连续或间歇搅拌后, 过滤, 残渣再用稀盐酸浸泡 1 次, 合并两次提取液, 再经过离子交换、脱色、浓缩制得。此法工艺简单, 成本低廉。其生产工艺流程如下:

4.1.1 沉淀法 原料→浸取→过滤→沉淀(加石灰乳)→酸化→阳离子交换→脱色→浓缩→成品检测→包装

4.1.2 离子交换法 原料→浸取→过滤→阴、阳离子交换→脱色→浓缩→成品检测→包装

戴传波等(2004)由玉米浸渍水生产植酸的研究表明利用玉米浸渍水提取植酸的最佳工艺条件是: 原料液吸附空速为 3/h, 解吸剂解吸空速为 2/h, 解吸液吸附空速为 4/h, 解吸剂浓度为 5%, 解析温度为 50℃。使用升降膜式真空浓缩蒸发器浓缩植酸溶液时温度控制在 65℃ 以下。植酸的浓度在 70% 以上, 收率可达 90.9%。利用酿

酒、淀粉生产等行业在玉米发酵过程中产生的副产物玉米浸渍水直接提取植酸是新的途径和方法。

4.1.3 膜分离法 原料→浸取→过滤→超滤膜过滤→阳离子交换→脱色(树脂)→纳滤膜浓缩成品检测→包装

4.2 微生物发酵法 William (1991) 发现粗糙链孢霉 (*Neurospora Crassa*) 肌醇缺陷型突变株能产生植酸及其异构体, 同时还证明该突变株缺乏植酸酶, 为游离肌醇的酶系。通过土壤微生物的筛选寻找适当的生产菌, 用诱变剂处理选出肌醇缺陷型菌株作为生产菌种, 还可用肌醇产生菌突变定向生物合成植酸, 当今利用基因克隆技术把体中有关植酸生物合成的基因克隆到合适的微生物中制备植酸生产工程菌, 从而实现微生物发酵的生产。

主要参考文献

- 1 祝群英, 刘捷. 多功能绿色食品添加剂——植酸. 粮食加工, 2004, 6: 57—61.
- 2 柏冬. pH 值对植酸络合能力的影响. 山东师范大学学报(自然科学版), 2004, 19(2): 104—109.
- 3 王传荣, 沈洪涛. 植酸在白酒中的应用. 酿酒科技, 2004, 1: 46—47.
- 4 李丹. 植酸及其生物学活性研究现状. 国外医学卫生学分册, 2004, 31(2): 104—107.
- 5 王陆玲. 植酸与增效剂对草莓保鲜的研究. 食品研究与开发, 2004, 25(1): 141—143.
- 6 王勤, 王芳. 六磷酸肌醇对 S108 小鼠瘤体微循环的影响. 中国微循环, 2001, 5(2): 108—110.
- 7 任学良, 舒庆尧. 低植酸植物的研究进展及展望. 核农学报, 2004, 18(6): 438—442.
- 8 夏艳秋, 汪志君, 朱强等. 植酸在黄酒酿造中的应用研究初探. 广州食品工业科技, 2004, 20(1): 23—26.
- 9 戴传波, 李建桥, 李健秀. 由玉米浸渍水生产植酸的研究. 食品添加剂, 2004, 11: 132—136.

(BF)

澳大利亚乳腺干细胞研究获进展

澳大利亚科学家发现了控制乳腺生成的干细胞, 并成功利用单个干细胞使实验鼠体内新长出乳腺。这一成果有望为开发乳腺癌新疗法铺平道路。

位于墨尔本的沃尔特-伊丽莎·霍尔研究所的科学家称, 利用单个干细胞生成像乳腺这样的复杂器官在世界上尚属首次。新一期英国《自然》杂志已发表了科学家们的相关论文。

科学家指出, 搞清干细胞是如何生成正常乳腺的, 将有助于了解乳腺癌的形成机理, 并在此基础上开发有针对性的疗法。他们在研究中发现, 干细胞在生成正常乳腺的过程中, 如果存在基因错误和其他外部干扰, 那么这个干细胞将会产生有缺陷的细胞, 进而变成“肿瘤制造厂”。这一研究结果可能有助于解释为什么许多乳腺癌患者在接受了化疗和放疗后, 病情还会出现反复。

澳大利亚媒体引用该项研究负责人马克·沙克尔顿的话说, 他们已经掌握了识别和分离干细胞的方法, 将来也许可以区分出好细胞和坏细胞, 最终开发出能够有效杀灭癌细胞的药物。但他也指出, 这一药物可能至少还需要 10~20 年才能开发成功。

摘自《科学时报》2006 年 1 月 12 日