

- [17] Zou F Y, Sun S Y, Sun D L, *et al.* The degradation of pesticide residue in *Radix Ginseng* [J]. *Agric Circ Dev* (农业环境与发展), 2002, 19(4): 25-26.
- [18] Wu Q J, Wang B, Du Z B. The experiment of low residue in

Radix ginseng [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2000, 23 (1): 5.

- [19] Fan Y., Yang C Q., Zhang H. Study of the prevention and cure of pest in *Fructus Crataegi* [J]. *China Pharm J* (中国药学杂志), 1992, 17(11): 651-654.

红茶中多酚类物质的抗氧化机制及其构效关系

屠幼英¹, 杨子银^{1,2}, 东方¹

(1. 浙江大学茶学系, 浙江 杭州 310029; 2. 日本静冈大学应用生物化学系, 日本 静冈 422-8529)

摘 要:绿茶中主要多酚类物质为儿茶素。儿茶素抗氧化作用与机制已经较明确。茶黄素作为红茶中主要多酚类物质,是衡量红茶品质的重要指标,也是红茶中发挥生物学作用的主要物质。根据目前关于红茶中多酚类物质的研究报告,分析了茶黄素结构对抗氧化活性的影响,并阐明其发挥抗氧化作用的机制。

关键词: 红茶; 茶黄素; 抗氧化性; 机制; 构效关系

中图分类号:R282.710.5

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)10-1581-05

Antioxidation mechanism of phenolic compounds in black tea and its structure-activity relationship

TU You-ying¹, YANG Zi-yin^{1,2}, DONG Fang¹

(1. Department of Tea Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Department of Applied Biological Chemistry, Shizuoka University, Shizuoka 422-8529, Japan)

Key words: black tea; theaflavine; antioxidation activity; mechanism; structure-activity relationship

近年来,自由基与多种疾病的关系已愈来愈被重视,自由基生物医学的发展使得探寻高效低毒的自由基清除剂——天然抗氧化剂成为生物化学和医药学的研究热点。21世纪现代农业的一个重要内容也是寻求和利用农产品的新的生物活性物质,其中抗氧化活性的研究至关重要。

抗氧化作用被认为是茶叶保健抗癌作用最重要的机制。在茶的多酚类物质中研究最多的是绿茶多酚,如儿茶素类的抗氧化作用。近年来,作为世界上消费量最大的茶类红茶,其抗氧化等生物活性也逐渐引起人们的重视。大量研究结果也表明儿茶素在经酶促反应生成的茶黄素及茶红素所起的生物学活性并没有降低,仍具有良好的抗氧化等作用,甚至在某些方面强于儿茶素^[1-3]。茶黄素是一类具有苯并萘醌结构的物质,通过儿茶素苯并环化作用而形成(图1)。目前已发现并鉴定的茶黄素种类共有28种^[4,5],其中茶黄素(TF或TF1)、茶黄素-3-没食子酸酯(TF-3-G或TF2A)、茶黄素-3'-没食子酸酯(TF-3'-G或TF2B)和茶黄素-3,3'-双没食子酸酯(TFDG或TF3)是4种最主要的茶黄素(图2)。本文将根据目前关于红茶中多酚类物质的研究报道,阐明其发挥抗氧化作用的机制,并分析其分子结构对抗氧化活性的影响。

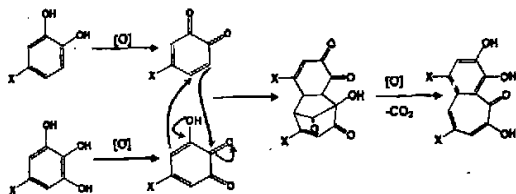


图 1 苯并葑醌酮结构形成的可能机制^[6]

Fig. 1 Possible mechanism for formation of benzotropolone structures

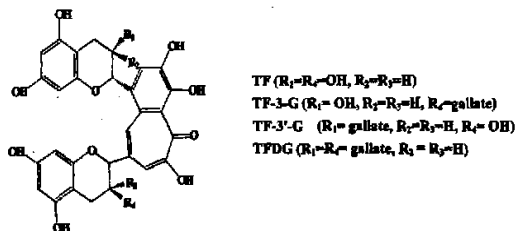


图 2 4 种主要茶黄素衍生物的化学结构

Fig. 2 Structures of four major theaflavine derivatives

收稿日期:2007-04-09

基金项目: 国家科技支撑计划“茶资源高效加工与多功能利用研究”(2006BAD06B01-02), 浙江省钱江人才计划“固定化细胞和氧化酶催化茶色素生物合成产业化”

作者简介:屠幼英,浙江大学茶学系博士生导师、教授,从事茶叶生物化学与综合利用研究。

Tel: (0571) 86971743 E-mail: youyvtu@zju.edu.cn

1 茶黄素的抗氧化机制

1.1 抑制自由基产生:生物体内自由基的生成具有多种途径,其中主要有 3 种^[7]:1)分子氧的单电子还原途径,氧接受一个电子生成 O_2^- 或再接受一个电子生成 H_2O_2 , H_2O_2 失去一个电子生成 $\cdot OH$ 或再失去一个电子生成 H_2O ,这一过程主要产生 O_2^- ,正常情况下,生物体约有 2% 的总耗氧量经呼吸链旁路(单电子还原过程)生成氧自由基;2)酶促催化产生自由基,机体细胞液中含有一些可溶性酶,如黄嘌呤氧化酶、醛氧化酶、脂氧合酶等,是常见的可产生自由基的酶;3)某些生物物质的自动氧化,如过氧化物及某些金属离子的氧化还原均可使机体产生自由基,其中 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 产生

$\cdot OH$ (Fenton 反应)和过渡金属离子催化 $LOOH$ 均裂产生脂氧自由基最为常见。茶黄素可通过抑制氧化酶系与络合诱导氧化的金属离子途径达到抑制自由基产生的作用。

1.1.1 抑制氧化酶系:缺血与再灌注、吞噬细胞激活、花生四烯酸代谢异常及补体激活是产生活性氧的重要途径。花生四烯酸的 3 条代谢途径均伴有活性氧的产生,内皮细胞主要依靠黄嘌呤氧化酶系统(XO),中性粒细胞主要依靠髓过氧化物酶系统(MPO)及还原型辅酶 I(NADPH)氧化形成氧化型辅酶 I(NADP)产生活性氧,脂氧化酶和环氧化酶、NO 合成酶等生物体内许多氧化酶与自由基生成相关。茶黄素对上述大部分氧化酶均有抑制作用(表 1)。

表 1 茶黄素对氧化酶的抑制作用

Table 1 Inhibition of theaflavins on oxidized enzyme

氧化酶系	自由基产生机制	茶黄素的活性	参考文献
黄嘌呤氧化酶(XO)	XO 催化次黄嘌呤转变为黄嘌呤,进而催化黄嘌呤转变为尿酸。反应过程中产生大量的 O_2^- 与 H_2O_2 (其在金属离子参与下形成羟自由基)	在 HL-60 细胞中,抑制 XO 产生尿酸并清除过氧化物,且 TF3 抑制能力均强于 TF1、TF2、EGCG 对 H_2O_2 清除能力依次为 TF2>TF3>TF1>EGCG	8
细胞色素 P ₄₅₀ 1A1(CYP-1A1)主要参与代谢活化多环芳烃类(PHAs)化学致癌物的 I 相酶,具有芳香烃羟化酶(AHH)活性	PAA 在体内活化过程主要由 CYP1A1 催化完成,在过程同时产生对身体有害的自由基	在 HepG2 细胞中,抑制由奥美拉唑(OPZ)诱导的 CYP1A1 的活性	9
还原型辅酶 I(NADPH)	NADPH 氧化形成氧化型辅酶 I(NADP)产生活性氧	可抑制 NADPH 的两个亚单位 p22phox 和 p67phox,同时上调过氧化氢酶的活性($P>0.05$),从而减少活性氧的产生	10
诱导型一氧化氮合酶(iNOS)	当 NO 过量,影响细胞内部信号传导,从而诱发基因突变、细胞凋亡或肿瘤的发生;还会使血管内皮细胞产生过氧化,促进低密度脂蛋白(LDL)与泡沫巨噬细胞的作用,进而提高动脉硬化和梗死的机率	在活化的鼠类的腹膜巨噬细胞中,茶黄素能够抑制 NO 的产生;逆转录聚合酶链反应(RT-PCR)显示,茶黄素对 iNOS 有负调节作用	11,12
脂氧合酶	花生四烯酸因脂氧合酶的酶促氧化,可产生大量的活性氧及其代谢产物,对机体产生损伤与致癌作用	TF 2 与 TF3 可有效抑制脂氧合酶的活性,且均强于儿茶素	13

此外,茶黄素可通过抑制氧化酶的合成途径达到抑制氧化酶的作用。Lin 等^[14,15]研究表明 TF3 对 iNOS 的抑制作用是通过抑制 iNOS mRNA 的表达来实现的。由于 NF- κ B 是诱导 iNOS 所必须的转录因子,TF3 通过阻断 NF- κ B 的活化,来抑制 iNOS 的表达。此外,TF3 还可以抑制 NF- κ B 的 p65 与 p50 亚基的磷酸化,抑制 I κ B 激酶(IKK),从这两个途径来最终达到抑制 iNOS 合成的目的。

1.1.2 茶与诱导氧化的过渡金属离子络合:机体内过渡金属离子是自由基的另一重要来源。过渡金属离子绝大多数均含有未配对电子,都是自由基,它们可以催化自由基的形成。体外实验证明 40 μ mol/L 的茶黄素磷酸盐与终浓度为 40 μ mol/L 铜、铁离子的硫酸盐络合以后,形成的复合物在可见光区出现了新的吸收峰^[16]。当培养基中无金属离子存在时,巨噬细胞中 LDL 氧化程度很小,当加入少量 $FeSO_4$ 后,可以有效提高 LDL 的氧化程度,这表明存在一定金属离子时会促使 LDL 的氧化。茶黄素类物质与金属离子络合可以直接降低 LDL 的氧化程度,也可抑制机体内 Fenton 反应,起到抑制活性氧自由基产生的作用。同时茶黄素类物质对机体内金属离子释放也具有抑制作用,在 400 μ mol/L 以下,TF3 可以降低培养基中金属离子的浓度,但只有大于 400 μ mol/L 时,效果才达到显著水平^[17]。

1.2 直接清除自由基:茶黄素通过抑制自由基的产生途径

而减少自由基,对于机体内固有的自由基,茶黄素则有直接清除效果。体外实验^[16]表明茶黄素能有效清除 2,2'-氨基-二(3-乙基苯并噻唑啉磺酸-6)铵盐(ABTS)自由基,且抗氧化能力的强弱次序为 TF3>TF2A=TF2B>TF1。在 HL-60 细胞模型中,用 12-O-14-烷酰佛波醇- β -乙酸酯(TPA)诱导自由基产生,可观察到茶黄素能抑制约 60% 的自由基的形成^[18]。

茶黄素除了作为预防性抗氧化剂清除自由基外,还可作为链阻断式抗氧化剂清除脂自由基。脂质在活性氧或辐射条件下产生自由基,引发脂质自由基链式反应。茶黄素可与脂质链式氧化中间产物——脂自由基或脂氧自由基反应,终止链反应而抑制脂质氧化。在鼠巨噬细胞或人内表皮细胞中,TF3 能减少细胞 LDL 的氧化,抑制能力强弱依次为 TF3>TF1>EGCG>EGC>GA^[19]。TF1、TF3 与茶红素均能有效抑制叔丁基过氧化氢诱导鼠肝匀浆脂质过氧化,且能力均强于抗坏血酸、谷胱甘肽(GSH)、二叔丁对甲酚(BHT)和叔丁对甲酚(BHA)^[20]。在体外实验中,通过检测 LDL 氧化过程中形成的硫代巴比妥酸的反应底物和共轭双烯,抑制 LDL 氧化的活性强弱依次为 TF3>EGC>EGCG>TF2>TF1>EC>EGC^[21]。从 LDL 氧化过程中共轭双烯的形成时间的快慢程度看,茶黄素以及儿茶素等能延缓共轭双烯的形成,这一作用的强弱顺序 EGCG>茶黄素> α -维生素 E^[22]。

1.3 对抗氧化体系的激活作用:茶黄素除了直接清除自由基或

抑制自由基产生外,还能通过激活机体自身的自由基清除机制而增强抗氧化效果。正常情况下,机体自由基维持在损伤阈值以下的平衡态,而这种平衡态的维持依赖于机体的抗氧化体系,包

括非酶体系和酶体系。生物体抗氧化酶主要有超氧化物歧化酶(SOD)、谷胱甘肽酶类(包括 GSH-Px、GSSG-Tr)和过氧化氢酶(CAT)。茶黄素能有效促进这些抗氧化酶的活性(表 2)。

表 2 茶黄素对抗氧化酶的激活作用

氧化酶系	自由基产生机制	茶黄素的活性	参考文献
SOD	O_2^- 的清除主要经 SOD 催化生成 O_2 和 H_2O_2	经过茶黄素处理的 U937 骨髓瘤白血病细胞和一种从慢性骨髓白血病患者中分离的白血病细胞株,也观察到 SOD 活性的增加 用红茶水提物(茶黄素与茶红素为主)饲喂 SD 大鼠 12 个月,能有效提高其 SOD 活性	23~25
CAT	CAT 存在于细胞及某些组织内的过氧化氢中,它的主要作用就是催化 H_2O_2 分解为 H_2O 与 O_2	茶黄素能明显激活细胞内 SOD 和 CAT 的活性,从而及时清除自由基	23
谷胱甘肽 S 转移酶(GST)	GST 可催化亲核性的谷胱甘肽与各种亲电性外源化合物的结合反应,许多外源化合物在生物转化第一相反应中极易形成某些生物活性中间产物,它们可与重要的细胞生物大分子发生共价结合,对机体造成损害;谷胱甘肽与其结合后,可防止发生此种共价结合,起到解毒作用	用茶黄素喂养小鼠后,将其暴露于致病物二甲基苯蒽(DMBA)中,结果表明茶黄素均能明显激活小鼠体内的 GST 与 GPx 的活性,同时还伴随着脂质过氧化的显著降低	23,26
谷胱甘肽过氧化物酶(GPx)	谷胱甘肽(GSH)可在 GPx 的作用下从 H_2O_2 处接受电子,发生自身氧化,从而阻断羟基自由基的生成	用铁离子作为氧化剂,观察红茶提取物对 10 或 25 mg/L 的红茶处理的 Jurkat T 细胞株中 DNA 的破坏和 GPx 活性影响,结果红茶多酚能显著($P<0.05$)提高 GPx 的活性和降低 DNA 的氧化损伤	27

2 茶黄素的抗氧化构效关系

茶黄素的强抗氧化活性赋予其独特的生理功能,使其应用前景广阔。结构决定性质,茶黄素卓越的功效源于其独特的结构。茶黄素的结构中,除了保持了其前体儿茶素 A 环上的两个酚羟基外,有两个 B 环形成的苯并萘酚酮环结构,也具有 3 个羟基(图 2)。还有没食子酰基所带的酚羟基,这些羟基保证了它具有很强的提供质子的能力^[28]。

茶黄素的前体物质儿茶素的 A 环与 B 环一般情况下比较稳定,不易发生裂环反应,而在活性氧的作用下,可发生剧烈的反应,产生双黄烷醇类物质和羧酸类物质(图 3)^[29-35]。以往的研究认为儿茶素消除自由基的作用仅与其结构 B 环相关,最近的研究报道证实 A 环与 B 环均是儿茶素的抗氧化活性的主要位置,且没食子酰基并未参与整个反应中。儿茶素在不同活性氧的作用下,会形成不同的反应产物,且反应的活性位置也不同。不同儿茶素在同一活性氧作用下,反应的活性位置也可能不同。这也表明了儿茶素的抗氧化活性位置不仅取决于活性氧的种类,也会受儿茶素本身结构的影响。在 DPPH 反应体系中,利用 NMR 技术研究儿茶素结构对其捕获电子的能力影响结果表明^[36],邻苯三酚型(焦酚型)儿茶素强于邻苯二酚型(儿茶酚型)儿茶素;含有共轭羰基的结构会降低儿茶素的抗氧化能力;含有共轭烯双键结构会降低邻苯三酚型儿茶素的抗氧化能力,却能提高邻苯二酚型儿茶素的抗氧化能力。

茶黄素(单体,TF)可在 DPPH、 H_2O_2 、 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 的作用下,发生氧化、歧化反应生成茶萘酚酮(theanaphthoquinone)和脱氢茶黄素(dehydrotheaflavine),甚至可进一步氧化形成高分子量产物(图 4)^[37,38]。由图 4 可知,由两个 B 环形成的苯并萘酚酮环结构,可能为 TF 的首选氧化位置。图 5 列出了 TFDG 的氧化机制^[39,40],与 TF 不同的是,TFDG 在 H_2O_2 反应体系中其首选的氧化位置为两个 A 环,而不是苯并萘酚酮环结构。这也表明了具没食子酰基的茶黄素与无

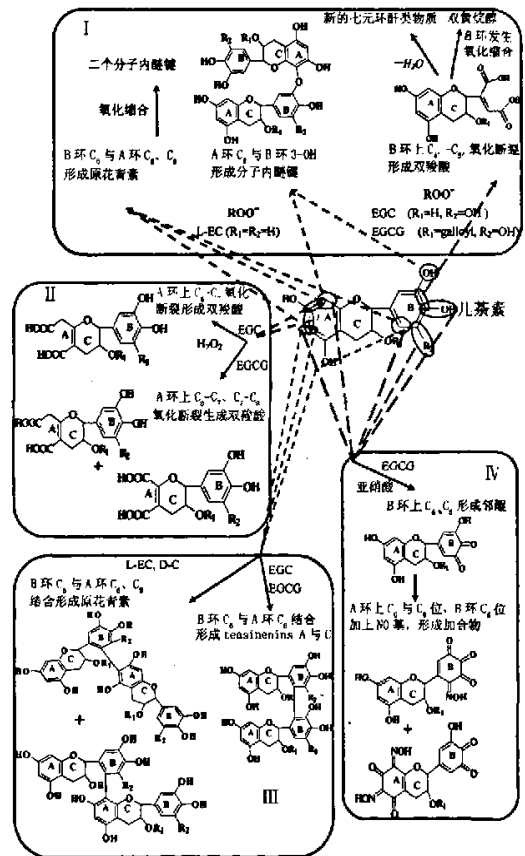


图 3 儿茶素在不同活性氧作用下的反应机制

Fig. 3 Oxidation pathways of catechines with different free-radicals

没食子酰基的茶黄素具有不同的抗氧化机制。Jovanovic 等^[41]报道了具没食子酰基的茶黄素清除超氧阴离子的能力

弱于无没食子酰基茶黄素,其原因推断为没食子酰基可能具有阻止自由基与苯并萘醌酮环结构反应的作用。 Al^{3+} 不仅可在TFDG的苯并萘醌酮环结构上结合,也可在其两个没食子酰基上结合。

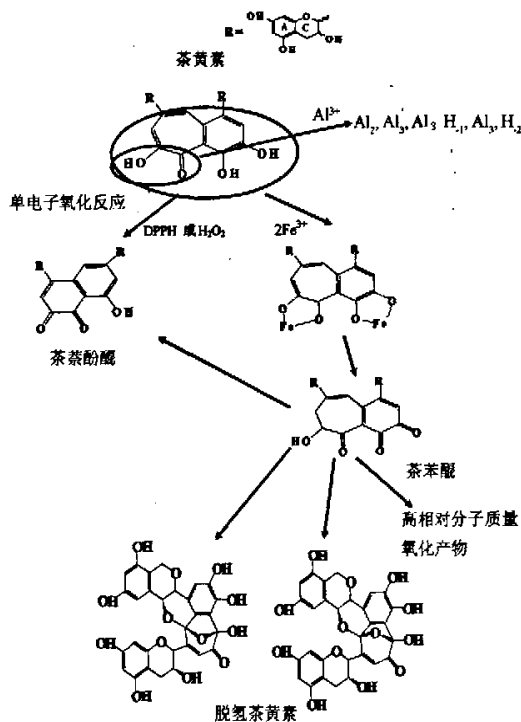


图4 茶黄素的氧化转化机制

Fig. 4 Oxidation-transformation mechanism of theaflavin

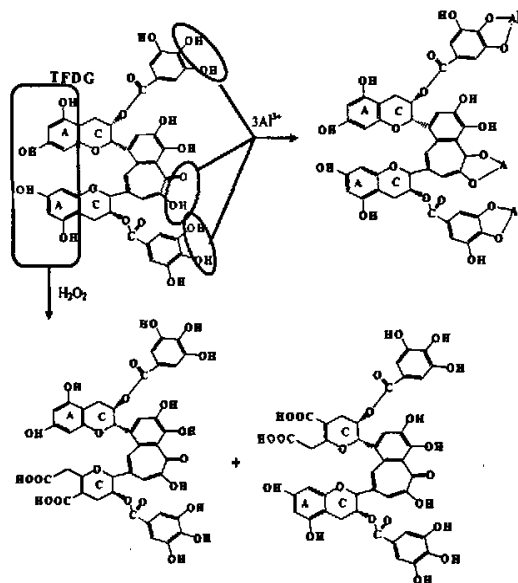


图5 茶黄素-3,3'-双没食子酸酯的氧化转化机制

Fig. 5 Oxidation-transformation mechanism of TFDG

3 结语

红茶中多酚氧化产物茶黄素的结构、抗氧化活性及其构效关系的研究逐渐清晰,体外实验研究结果也表明了茶黄素是一种有效的抗氧化剂。然而,其在体内实验中所显示的抗氧化作用的报道相对较少。利用NMR技术鉴定的相关茶黄素与自由基的反应产物(图4与图5)将可作为茶黄素的体内代谢研究的对照品。与儿茶素相比,茶黄素较不稳定,且在碱性条件及沸水里易降解(常温及酸性条件下较稳定)^[42]。目前仅报道了茶黄素在pH 8.5条件下可发生单电子氧化反应,降解产物为茶多酚醌(图4)^[38],关于整个茶黄素单体的降解途径及产物、结构对降解的影响、降解产物生物活性的变化以及如何提高茶黄素的生物利用度,使其在体内发挥最佳的作用,都将是今后研究的方向,同时也将为茶饮料加工、医药保健品开发及其茶叶中活性成分在人体内吸收代谢提供理论依据。

References:

- [1] Luczaj W, Skrzydlewska E. Antioxidative properties of black tea [J]. *Prev Med*, 2005, 40: 910-918.
- [2] Tu Y Y, Tang A B, Watanabe N. Theaflavin monomers inhibit the cancer cells growth in vitro [J]. *Acta Biochim Biophys Sin*, 2004, 36: 508-512.
- [3] Zhu Y X, Huang H, Tu Y Y. A review of recent studies in China on the possible beneficial health effects of tea [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2005, 40: 1-8.
- [4] Seng S M, Lambert J D, Tian S Y, et al. Enzymatic synthesis of tea theaflavin derivatives and their anti-inflammatory and cytotoxic activities [J]. *Bioorg Med Chem*, 2004, 12: 459-467.
- [5] Wan X C. *Tea Biochemistry* (茶叶生物化学) [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003.
- [6] Tanaka T, Mine C, Inoue K, et al. Synthesis of theaflavin from epicatechin and epigallocatechin by plant homogenates and role of epicatechin quinone in the synthesis and degradation of theaflavin [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 2142-2148.
- [7] Yang X Q. *Tea Polyphenols Chemistry* (茶多酚化学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 2003.
- [8] Lin J K, Chen P C, Ho C T, et al. Inhibition of xanthine oxidase and suppression of intracellular reactive oxygen species in HL-60 cells by theaflavin-3, 3'-digallate, (-)-epigallocatechin-3-gallate, and propyl gallate [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 2736-2743.
- [9] Feng O, Torii Y, Uchida K, et al. Black tea polyphenols, theaflavins, prevent cellular DNA damage by inhibiting oxidative stress and suppressing cytochrome P450 1A1 in cell cultures [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 213-220.
- [10] Ying C J, Xu J W, Ikeda K, et al. Tea polyphenols regulate nicotinamide adenine dinucleotide phosphate oxidase subunit expression and ameliorate angiotensin II-induced hyperpermeability in endothelial cells [J]. *Hypertens Res*, 2003, 26: 823-828.
- [11] Darley-Usmar V, Halliwell B. Blood, radicals, Reactive nitrogen species, reactive oxygen species, transition metal ions, and the vascular system [J]. *Pharm Res*, 1996, 13: 649-662.
- [12] Sarkar A, Bhaduri A. Black tea is a powerful chemopreventor of reactive oxygen and nitrogen species: comparison with its individual catechin constituents and green tea [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2001, 284: 173-178.
- [13] Xie B J, Hu W W, Shi H, et al. Antioxidant properties of fractions and polyphenol constituents from green, oolong and black teas [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1994, 16: 19-26.
- [14] Pan M H, Lin-shiau S Y, Ho C T, et al. Suppression of lipopolysaccharide-induced nuclear factor-kappa B activity by theaflavin-3, 3'-digallate from black tea and other polyphenols through down-regulation of I-kappa B kinase activity in macrophages [J]. *Biochem Pharm*, 2000, 59: 357-367.
- [15] Lin Y L, Tsai S H, Lin-shiau S Y, et al. Theaflavin-3,3'-

- digallate from black tea blocks the nitric oxide synthase by down-regulating the activation of NF-kappa B in macrophages [J]. *Eur J Pharmacol*, 1999, 367: 379-388.
- [16] Miller N J, Castelluccio C, Tijburg L, et al. The antioxidant properties of theaflavins and their gallate esters-radical scavengers or metal chelators? [J]. *FEBS Lett*, 1996, 392, 40-44.
- [17] Leake D S, Rankin S M. The oxidative modification of low-density lipoproteins by macrophages [J]. *Biochem J*, 270, 741-748.
- [18] Steele V E, Kelloff G J, Balentine D, et al. Comparative chemopreventive mechanisms of green tea, black tea and selected polyphenol extracts measured by *in vitro* bioassays [J]. *Carcinogenesis*, 2000, 21, 63-67.
- [19] Yoshida H, Ishikawa T, Hosoi H, et al. Inhibitory effect of tea flavonoids on the ability of cells to oxidize low density lipoprotein [J]. *Biochem Pharmacol*, 1999, 58: 1695-1703.
- [20] Yoshino K, Hara Y, Sano M, et al. Antioxidative effects of black tea theaflavins and thearubigin on lipid of rat liver homogenates induced by tert-butyl hydroperoxide [J]. *Biol Pharm Bull*, 1994, 17: 146-149.
- [21] Leung L K, Su Y, Chen R, et al. Theaflavins in black tea and catechins in green tea are equally effective antioxidants [J]. *J Nutr*, 2001, 131: 2248-2251.
- [22] Miura S, Watanabe J, Sano M, et al. Effects of various natural antioxidants on the Cu (2+)-mediated oxidative modification of low density lipoprotein [J]. *Biol Pharm Bull*, 1995, 18: 1-4.
- [23] Saha P, Das S. Regulation of hazardous exposure by protective exposure; modulation of phase I detoxification and lipid peroxidation by *Camellia sinensis* and *Swertia chirata* [J]. *Teratog Carcinog Mutagen*, 2003 (Suppl 1): 313-322.
- [24] Das M, Chaudhuri T, Goswami S K, et al. Studies with black tea and its constituents on leukemic cells and cell lines [J]. *J Exp Clin Cancer Res*, 2002, 21: 563-568.
- [25] Dong Z. Effect of green tea and black tea on the blood glucose, the blood triglycerides, and antioxidant in aged rats [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 3875-3878.
- [26] Saha P, Das S. Elimination of deleterious effects of free radicals in murine skin carcinogenesis by black tea infusion, theaflavins & epigallocatechin gallate [J]. *Asian Pac J Cancer Prev*, 2002, 3: 225-230.
- [27] Erba D, Riso P, Foti P, et al. Black tea extract supplementation decreases oxidative damage in Jurkat T cells [J]. *Arch Biochem Biophys*, 2003, 416: 196-201.
- [28] Rice-Evans C A. Structure-anti-oxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids [J]. *Free Radic Biol Med*, 1996, 20: 933-956.
- [29] Valcic S, Burr J A, Timmermann B N, et al. Antioxidant chemistry of green tea catechins. New oxidation products of (-)-epigallocatechin from their reactions with peroxy radical [J]. *Chem Res Toxicol*, 2000, 13: 801-810.
- [30] Valcic S, Muders A, Jacobsen N E, et al. Antioxidant chemistry of green tea catechins. Identification of products of the reaction of (-)-epigallocatechin gallate with peroxy radical [J]. *Chem Res Toxicol*, 1999, 12: 382-386.
- [31] Sang S, Tian S, Wang H, et al. Chemical studies of the antioxidant mechanism of tea catechins; radical reaction products of epicatechin with peroxy radicals [J]. *Bioorg Med Chem*, 2003, 11: 3371-3378.
- [32] Zhu N O, Huang T C, Yu Y, et al. Identification of oxidation products of (-)-epigallocatechin gallate and (-)-epigallocatechin with H₂O₂ [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 979-981.
- [33] Sang S M, Cheng X F, Stark R E, et al. Chemical studies on antioxidant mechanism of tea catechins; analysis of radical reaction products of catechins and epicatechin with 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl [J]. *Bioorg Med Chem*, 2002, 10: 2233-2237.
- [34] Zhu N O, Wang M F, Wei G J, et al. Identification of reaction products of (-)-epigallocatechin gallate and pyrogallol with 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical [J]. *Food Chem*, 2001, 73: 345-349.
- [35] Panzella L, Manini P, Napolitano A, et al. The acid-promoted reaction of the green tea polyphenol epigallocatechin gallate with nitrite ions [J]. *Chem Res Toxicol*, 2005, 18: 722-729.
- [36] Sawai Y, Moon J H, Sakata K, et al. Effects of structure on radical-scavenging abilities and antioxidative activities of tea polyphenols; NMR analytical approach using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radicals [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53: 3598-3604.
- [37] O'Coincennainn M, Bonnely S, Baderschneider B, et al. Reaction of iron (II) with theaflavin; complexation and oxidative products [J]. *J Inorg Biochem*, 2004, 98: 657-663.
- [38] Jho J W, Lo C Y, Li S M, et al. Stability of black tea polyphenol, theaflavin, and identification of theanaphthoquinone as its major radical reaction product [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53: 6146-6150.
- [39] O'Coincennainn M, Astill C, Baderschneider B. Coordination of aluminium with purpurgallin and theaflavin digallate [J]. *J Inorg Biochem*, 2003, 96: 463-468.
- [40] Sang S M, Tian S Y, Jho J W, et al. Chemical studies of the antioxidant mechanism of theaflavins; radical reaction products of theaflavin 3, 3'-digallate with hydrogen peroxide [J]. *Tetr Lett*, 2003, 44: 5538-5587.
- [41] Jovanovic S V, Hara Y, Steenken S, et al. Antioxidant potential of theaflavins A pulse radiolysis study [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 5337-5343.
- [42] Su Y L, Leung L K, Huang Y, et al. Stability of tea theaflavins and catechins [J]. *Food Chem*, 2003, 83: 189-195.

泽漆化学成分及药理作用研究进展

杨 莉, 陈海霞, 高文远*

(天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072)

摘 要:泽漆 *Euphorbia helioscopia* 在我国分布广泛, 具有多种药理活性, 临床用于治疗腹水、水肿、肺结核、颈淋巴结核、痰多咳嗽、癰疮, 民间还用于治疗宫颈瘤、食道癌等。泽漆主要含二萜酯类、黄酮、三萜、甾醇、多酚类、氨基酸及天然油脂类化合物。现归纳近年来泽漆化学成分、药理作用和临床应用等方面的研究成果, 为全面开发利用药用植物泽漆提供参考。

关键词:泽漆; 生物活性; 二萜酯类化合物

中图分类号: R282.71

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)10-1585-05

收稿日期: 2006-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30600470)

* 通讯作者 高文远 Tel: (022)87401895 E-mail: pharmsgao@tju.edu.cn