

文章编号:1673-1689(2006)02-0001-07

食品抗氧化剂与人体健康

尤新

(中国食品添加剂生产应用工业协会,北京 100027)

摘要: 随着经济的发展和生活的改善,食品安全和健康日益成为人们关注的焦点。食品添加剂中的抗氧化剂,是保证食品安全的重要措施,作者综述了近年国内外天然抗氧化剂对人体进行性疾病预防的研究,重点介绍了类胡萝卜素和多酚黄酮的性质、功能及在食品工业中的应用。

关键词: 食品抗氧化剂; 健康; 类胡萝卜素; 黄酮类

中图分类号: TS 202.3

文献标识码: A

Food Anti-Oxidants and Their Influence to Human Health

YOU Xin

(China Food Additive Production and Application Industry Association, Beijing 100027, China)

Abstract: With the economic development and the improvement of living standards, food safety and human health have been becoming the attractive focus. The antioxidants used in food additives are one of the important measures to ensure the food safety. The author summarized the recent researches on preventing human caducity by natural antioxidants both domestically and internationally. The author also introduced with a large page about the features and functions of caroteoid and flavone, as well as their applications in food industries.

Key words: food antioxidants; health; caroteoid; flavone

随着国内外对食品质量和安全的广泛关注,如何防止食品变质,保障人体健康日益重要。通常的食品的变质有两种情况,一是食品在适合微生物生长的环境和条件下,因微生物迅速生长繁殖而致食品腐败变质,并产生有毒物质。卫生部对13个省市10年的监测显示:我国食物中毒事件中,微生物引起的食物中毒最多,达40%左右;另一类往往较容易被忽视的是食品被氧化变质,主要是食物受空气,光线和热的影响而氧化,是一种渐变过程。油脂氧化酸败,产生异味,酸败过程的产物过氧化物,对人体酶系统有破坏作用,且有致癌毒性;熟肉制

品的氧化,不仅色、香、味和营养下降,而且氧化过程产生对身体有害的过氧化物以及戊醛、己醛、4-羟基壬醛、丙二醛等有害物,其中丙二醛(MDA)有致癌毒性。

为了提高食品的抗氧化性能,在加工食品中必要时需添加防腐抗氧化保鲜剂。防止微生物入侵,需添加防腐剂;预防食物氧化,除了采用低温、避光、真空等物理方法外,主要依靠在食品中加入抗氧化剂,以防止食品,特别是油脂的氧化。

2001年,国际上食品抗氧化剂的消费量,美国为7 900 t,西欧为5 956 t,日本为3 291 t。

收稿日期:2006-03-01; 修回日期:2006-03-18.

作者简介:尤新(1931-),男,江苏江阴人,教授级高级工程师.

我国已列入 GB2760 的抗氧化剂共有 17 种,主要品种大致分 3 类:化学合成的酚类化合物:二叔丁基对甲酚 BHT(ADI 0—0.125),叔丁基对羟基茴香醚 BHA(ADI 0—0.5),特丁基对苯二酚 TBHQ(ADI 0—0.2)。维生素:维生素 C、维生素 E、 β -胡萝卜素(维生素 A 前体);天然提取物:茶多酚,甘草抗氧化剂,竹叶抗氧化剂等。

抗氧化剂预防食品氧化变质的机理主要是:

1) 抗氧化剂是自由基吸收剂:脂类化合物的氧化是一个渐进的自由基历程的反应,消除自由基即可阻断氧化反应。多数抗氧化剂能将一个氢原子提供给脂类化合物游离基,从而干扰脂类化合物的氧化,抗氧化剂和自由基反应,将自由基转变成更稳定的产物。

2) 抗氧化剂是金属离子螯合剂:油脂食品中含有微量的金属,如铜、铁、镁等,能催化氧化反应,抗氧化剂能螯合油脂食品中含有微量的金属,抑制氧化反应的生成。

由于化学合成的酚类化合物的毒性受到质疑,美国于 1997 年停止了 BHT 的使用,天然抗氧化剂相对比较安全,因而维生素类抗氧化剂维生素 C、维生素 E,及天然提取的类胡萝卜素和黄酮类,成为国内外竞相研发的热点。

当前人们对健康的关注,更重视预防。更多地研究对人体慢性病和衰老的预防机制,其中特别是活性氧自由基对生物分子的脂质过氧化、蛋白质变性、酶的失活等过程。天然食品抗氧化剂能防止食品脂质的氧化,对人体细胞及脂质的抗氧化也有一定效果。经过国内外科学工作者多年的研究证实,人的生命活动,必须经常获得能量,而能量则来源于外界摄入物质(糖类、蛋白质、脂肪等)在体内的氧化,而生物氧化在细胞内进行,而且是在细胞的线粒体内进行的。线粒体的外膜和内膜,均是由类脂和蛋白质组成,糖类在线粒体内氧化的过程,不可避免地也会氧化线粒体自身。当然人体在氧化和抗氧化之间,自然会产生抗氧化的酶和抗氧化物质,使之达到平衡。但当人体衰老或疾病时,内源性抗氧化物不足,人体脂质就易于过氧化,导致退行性疾病的发生和发展,正如医学界早就提出的观点,人体脂质过氧化是心脑血管疾病的重要原因之一。因而补充外源性天然抗氧化剂,是延缓或降低人体因氧化受到的危害的重要途径之一。

1 维生素

国际上对维生素类抗氧化剂对人体健康的关

系,作过大量工作,认为 β -胡萝卜素、VC、VE 等抗氧化营养素,特别是对成人慢性病的发生有一定的预防功效。

1989 年 10 月,在英国伦敦召开了第一次抗氧化维生素和 β -胡萝卜素与疾病预防国际会议。会议云集了世界各国约 600 名的学者,中国的代表也参加了会议。在 3 天的会议时间内,就抗氧化维生素和 β -胡萝卜素预防疾病的可能性,展开了热烈讨论,大量的研究报告证明, β -胡萝卜素、VC、VE 等抗氧化剂,对心脑血管病等退行性慢性病有一定的预防效果。

1993 年 6 月 30 日~7 月 3 日在斯德哥尔摩,由国际生命科学会欧洲分会召开了抗氧化剂和疾病预防研讨会,加里福尼亚大学 Ames 教授指出: β -胡萝卜素、VC、VE 等抗氧化营养素,对减少人体各方面氧化损伤起重要作用,老年退行性疾病如癌症、心血管病、白内障、大脑功能退化,均能找到氧化方面的原因;哈佛大学 Dr Frei 报告指出,低密度脂蛋白氧化,是粥样硬化重要原因。抗氧化剂能抑制 LDL 的氧化,从而能防止粥样硬化的生成。动物试验证明,抗氧化剂 ProbucoI、BHT 以及 VE,都能改变粥样硬化的形成过程;而且从流行病学调查和临床也均证明, β -胡萝卜素、VC、VE 等抗氧化剂,均有防止粥样硬化生成的作用。

1994 年 10 月 10 日~12 日,在德国柏林又召开了第二次抗氧化维生素和 β -胡萝卜素与疾病预防国际会议。讨论了应用 β -胡萝卜素和抗氧化维生素 VC、VE 及其它各种具有抗氧化作用的物质,对日益增加的慢性病(循环系统疾病、白内障和糖尿病等)的预防的可能性。

芬兰 Knekt 对抗氧化维生素摄入与心血管病的关系,经 14 年追踪调查结果,5 000 人中有 244 例患致死性冠心病。其中摄入 VE 量最少人群的冠心病发病率,比摄入最多人群危险度高约 2 倍。

Meyer(加拿大)等人的研究证实,补给维生素营养剂,对虚血性心脏病(1HD)发病危险度明显低,其中以 VE 的效果最好。

Reaven 认为,VE 和其它抗氧化物质(VC、 β -胡萝卜素等)与食物相组合,能抑制成为心血管病因素的蛋白质 glycation,或核蛋白的氧化。

Sommerburg(德国)等人测定了以皮肤、血管和内脏纤维化为特征的慢性病患者共 38 名的血中 4-羟基壬醇(脂肪过氧化物),其量高达健康人的 3 倍。为此给患者服用 400 mg/日的 VE,共 12 个星期。结果表明,血中脂肪过氧化物降低约 70%,同

时某些临床症状有所减轻。

美国和日本最近报道,维生素E琥珀酸酯,有抗癌抑制肿瘤生长的功能,能有效防治前列腺癌。

在我国,食品添加剂法规GB2760将VC、VE列入抗氧化剂,但同时也是营养强化剂。在国家药物名单中,也是准字号的药物,如新昌制药的VE,说明其药理作用就是对抗自由基的过氧化作用,可抗衰老,保护皮肤,适用于心脑血管疾病患者。自1996年实施保健食品管理办法以来,VC、VE已批准用于很多调节血脂、延缓衰老的保健食品。

综上所述,20世纪关于 β -胡萝卜素、VC、VE等抗氧化营养素,对成人慢性病的发生有一定的预防功效,已形成共识。美国营养产业维生素市场占有很大份额,包括复合维生素和VC、VE合剂。2000年全美补充剂市场,维生素销售占第一位,总额达58.5亿美元,草药类41.2亿美元,膳食替代品21.4亿美元。

2 类胡萝卜素

类胡萝卜素是广泛存在于自然界特别是含在很多植物中的一种有色物质。由于首先在胡萝卜中发现,因而得名胡萝卜素。类胡萝卜素因其化学结构的不同,已发现有600种,其中有20种在人体血浆中也能测出。早期发现,人体摄入 β -胡萝卜素后,能转化成维生素A,所以 β -胡萝卜素被称是维生素A源。此外类胡萝卜素具有某些防病抗病生理活性,其主要功能是单线态氧的有效淬灭剂,能消除羟自由基;是脂类过氧化反应的断链抗氧化剂,在细胞和细胞膜中,和脂类结合而有效抑制脂质的氧化。

过去对于类胡萝卜素中的番茄红素Lycopene、叶黄素Lutein,由于它们在人体内不会转化成维生素A,因而对其研究较少。后来发现类胡萝卜素中的某些类胡萝卜素,具有比 β -胡萝卜素更高的抗氧化活性特殊功能,引起了国际上广泛的关注。由于类胡萝卜素大部份来自天然植物提取,因此较安全可靠。从20世纪90年代以来,国外的类胡萝卜素产品如番茄红素和叶黄素等,陆续上市,成为罗氏公司和巴斯夫公司新的经济增长点。

2.1 类胡萝卜素的分类

2.1.1 胡萝卜素类(carotenes)系共轭烯烃,溶于石油醚,难溶或不溶于乙醇,包括:(1) α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、 γ -胡萝卜素,分子式 $C_{40}H_{56}$ 。具有VA前体的功能。自然界分布很广,在动物植物微生物体内均存在,但主要存在于胡萝卜、水果、蔬菜

中。(2)蕃茄红素 $C_{40}H_{56}$ (lycopene)。不具VA前体功能,但具有强抗氧化消除自由基功能。主要存在于蕃茄、西瓜、紫色柚中。

2.1.2 叶黄素类(xanthophylls)系共轭多烯烃的含氧衍生物,并可以醇、醛、酮、酸的形式存在。溶于乙醇,不溶于乙醚,叶黄素类主要包括:

1) 玉米黄素(Zeaxanthin) $C_{40}H_{56}O_2$,主要存在于玉米、辣椒、桃、柑桔、蘑菇中;

2) 隐黄素(cryptoxanthin) $C_{40}H_{56}O$,主要存在于番木瓜、南瓜、辣椒、黄玉米中;

3) 叶黄素(lutein) $C_{40}H_{56}O_2$ 。主要存在于万寿菊(金盏花)、甘蓝、菠菜等植物中;

4) 辣椒红素(capsanthin) $C_{40}H_{56}O_3$,主要存在于辣椒中;

5) 栀子黄(藏红素)存在于栀子果实中。

在欧洲,类胡萝卜素(Carotenoids)传统上是食物和饲料的着色剂。如在鱼饲料中加入类胡萝卜素,是为了给鲑鱼着色。然而,最近人们兴趣转向对类胡萝卜素的功能属性。大量科学研究证实,类胡萝卜素对健康有益,含有类胡萝卜素的饮食补充剂和强化食品,正在迅速增长。

2003年,欧洲类胡萝卜素的市场值为3.48亿美元。 β -胡萝卜素占欧洲类胡萝卜素市场的39%。其次是番茄红素,2003年番茄红素的市场值为3400万美元。番茄红素被认为可以降低人体前列腺癌的危险。意大利人的前列腺癌发生率最低,归功于他们的番茄和饮食中富含番茄红素。对番茄红素补充剂的需求特强烈,增长率超过100%。

2005年11月,中国美容市场调查报告指出,目前女性最关心的是抗衰老保养,占72.2%。美国化妆品市场抗衰老美容品占50%,法国占55%。中国抗衰老美容品市场年销售额至少45亿元。

研究表明,皮肤的抗氧化体系能够减少紫外线辐射对皮肤的损伤,而存在于皮肤中的类胡萝卜素,具有保护皮肤、降低紫外辐射伤害的功能。

另一方面,类胡萝卜素还能够灭活单氧分子、降低自由基含量,以维持细胞的免疫系统活性。

2.2 近期发展较快的类胡萝卜素

2.2.1 番茄红素(Lycopene) 番茄红素和胡萝卜素同属于类胡萝卜素,是一种由11个共轭及两个非共轭的碳-碳双键组成的直链碳氢化合物。主要存在于番茄、西瓜等食物中。

番茄及其制品的番茄红素(mg/kg):新鲜番茄31~77,脱皮的番茄加工品112.1,番茄汁78.3,番茄酱166,番茄蔬菜汁72.8,西瓜35~50。

人体器官中也含有微量番茄红素,人体组织番茄红素含量($\mu\text{mol/g}$):肾上腺 21.6,睾丸 21.36,肝脏 5.72,脂肪 1.3,乳房 0.78,肾 0.62,肺 0.57,皮肤 0.42,卵巢 0.28

在人体血浆和组织中番茄红素是天然组分之一,而且已知在人体器官中尚无法自行合成,需要依赖进食的食品,其中最主要的是番茄和番茄制品。虽然至今尚未对番茄红素的“每天推荐摄入量(ADI)制订标准,但大多数研究者认为每天 5 mg 是适宜的。

番茄红素的主要生理功能包括:

1) 番茄红素的强抗氧化活性 番茄红素具有极强的抗氧化,消除体内自由基,免受氧自由基的损伤作用。其清除单线态氧的速度常数,是目前常用抗氧剂 VE 的 100 倍。能有效保护生物膜,抑制低密度脂蛋白(LDL)的氧化、延缓细胞和人体的衰老。

2) 抑制肿瘤 番茄红素能防止皮肤受紫外线伤害、能抑制前骨髓性白血病细胞生长;番茄红素能抑制癌细胞增加和扩散,对子宫癌、乳癌、肺癌细胞生长抑制作用;另有大鼠试验说明,服用番茄红素组的大肠癌发生率,明显低于对照组。曾对美国 4 800 人进行 6 年追踪调查,发现在 131 种常用食品中,凡常用番茄或其制品者,前列腺癌患病率明显减少,说明番茄红素能预防前列腺癌的发生。

3) 抑制低密度脂蛋白(LDL)氧化 低密度脂蛋白氧化物(Oxidized LDL—OXLDL)与动脉硬化等心血管病密切相关,OXLDL 可使血管壁产生纤维状斑点,进一步产生坏死和钙化,从而导致血管狭窄、血管壁内膜损伤,乃至发生动脉瘤和出血。番茄红素属脂溶性物质,与脂肪有亲和性,可与 LDL 结合后在血中运行,发挥其强抗氧化作用,而当 VE 与番茄红素同时加入,LDL 氧化的抑制作用便可成倍增加。

4) 抗辐射 研究表明,当紫外线照射皮肤时,皮肤中番茄红素首先被破坏,照射紫外线的皮肤中的番茄红素比未照射皮肤减少 31%~46%,而 β 胡萝卜素含量几乎不变,说明番茄红素具有较强减轻组织氧化损伤的作用。番茄红素可有效在肌肤表层形成一道屏障,保护肌肤免受伤害。用致死剂量辐照小鼠,凡口饲番茄红素的,生存率明显增加。

2002 年美国 IFT 展会上,罗氏公司推出了合成番茄红素 Lycopene,作为功能性添加剂,加到果汁,饮料,乳制品,肉制品,沙拉等食品中使用;也可作口嚼片;巴斯夫也推出了一种称为 Lycovit 的合成

番茄红素,能用于油溶性和各种水溶性食品,FDA 已审批同意番茄红素为公认安全物质。

国际上除了以色列 Lyco-Red,跨国公司罗氏及巴斯夫以外,美国 Henkel Corporation, Makht-eshim Ltd、加拿大、英国、日本、俄罗斯均有用番茄红素的健康食品。如前列腺保护用,每颗含番茄红素(LYC-O-MATO)2.5 mg;锯鲨油(含脂肪酸 85%~95%)160 mg;含 13%豆甾醇的甾醇类物 90 mg;锌 7~15 mg;又如心血管抗氧化用,每颗含番茄红素(LYC-O-MATO)3 mg;天然 d- α -生育酚 2001 U;维生素 C>500 mg;辅酶 Q10 10 mg 等。

我国新疆全区有番茄酱生产能力达 60 万 t,是番茄红素最好的生产基地。红帆公司和北京联大合作,进行了番茄下脚皮渣提取番茄红素新工艺获得成功,并实现了产业化。建立了年产 20 t 番茄红素生产装置,其产品已远销欧美。国内较早开发番茄红素产品广州优宝公司,其番茄红素胶囊,2001 年为卫生部批准为抗氧化,养颜保健食品。

2.2.2 叶黄素(Lutein) 叶黄素广泛存在自然界食用蔬菜、水果中,但天然可食用植物中叶黄素含量较少。

直接从果蔬中提取叶黄素,成本将十分高昂。所以国外提取叶黄素的工业生产,均采用叶黄素含量较高的金盏花为原料,国内则采用万寿菊(*tagetes erecta*)为原料,提取精制而成。叶黄素具有鲜艳的黄色,不溶于水,能溶于油脂、乙醇。着色力强,具有耐光、热、酸、碱等特点,能广泛用于糕点、糖果、调料、酱菜及饲料中作着色剂使用。我国已在饲料添加剂作天然着色剂使用。

20 世纪 40 年代,Wald 证实,视网膜斑点具有类胡萝卜素吸收光谱特性。一直到 1985 年,才确定叶黄素和玉米黄素是视网膜黄斑色素的组成。在视网膜中央凹集中区,达最佳浓度。

2001 年 10 月 10 日~13 日,在西班牙举行的视觉讨论会指出:成人视网膜中心的黄斑点,是眼睛感光细胞的集中区,承受着不可避免慢性氧化的压力,随着年龄的增加,导致视力下降。叶黄素和玉米黄具有吸收穿透眼睛达视网膜的蓝光的功能,而蓝色光线是对视网膜最有损伤力的光波。叶黄素和玉米黄能淬灭单线态氧抑制破坏性自由基生成,对细胞中多不饱和脂肪酸的氧化起保护预防作用。对叶黄素在血清和视网膜斑点色素浓度产生影响的研究表明,建议每天补充剂量为 2.4~30 mg 叶黄素。

美国社会调查说明,与年龄相关的眼黄斑退损

变性 (AMD age-related macular degeneration), 是导致老年人视力下降和失明的重要原因。叶黄素可预防老年性眼球视网膜黄斑退化 (AMD) 引起的视力下降与失明。如能在食物中及时补充叶黄素, 即能延缓对眼睛退行性疾病的发生。因此注意经常补充叶黄素类食物, 对防治 AMD 十分重要。

英国的曼彻斯特大学眼科与神经科学研究中心, 对患老化性视网膜黄斑区病变的 60~81 岁的病患者, 进行补充叶黄素的临床研究, 经过了 15 周的叶黄素补充之后, 视网膜黄斑部的色素含量有明显的增加, 修补了受损的视网膜组织。研究显示, 补充叶黄素, 对于老年性视网膜黄斑区病变, 至少是早期的病变, 具有明显改善的效果。眼睛疾病研究控制协会 (EDCC), 通过对 421 例 AMD 患者和 615 例无病群体调研, 得出结论: 高浓度血清类胡萝卜素的人群, AMD 危险明显减少。因为叶黄素与玉米黄素的类胡萝卜素, 同样具有抵御游离基在人体内造成细胞与器官损伤, 从而可防止肌体衰老引发的心血管硬化冠心病和肿瘤疾病。

由于叶黄素人体自身不能合成, 只能从食物中摄取, 且由于叶黄素有 8 种异构体, 较难用化学方法合成。最早由美国 Kemin 食品公司, 采用美国国内生产的金盏花 (金盏花的叶黄素含量比起菠菜要高出 20 倍) 为原料, 首先开发了叶黄素, 使成为一种食品添加剂。美国 FDA 1995 年已将叶黄素列入食物补充剂名单。最近 Kemin 公司决定将叶黄素生产能力增加一倍, 并推出了以猕猴桃汁为基料, 添加叶黄素的护眼用饮料, 名谓“超视力饮料”。在美国的万寿菊种植业, 据说已形成年产值超过 4 500 万美元的产业。

2000 年, 德国 MARCUS 公司也从金盏花中提取出了叶黄素, 主要是一种叶黄素酯的形式。叶黄素酯在人体内能代谢转化成叶黄素而被吸收。

瑞士罗氏公司推出了叶黄素 lutein 5% TG, 并和多种维生素和叶黄素配制成护眼口嚼片和护眼酒味胶糖。

2002 年, 美国 Ross Product, Sunsweet Growers, Country Pure Food 等公司, 展出了含有叶黄素的有益于眼睛健康饮料。在包装的显目处标示“现在由叶黄素来帮助你保护眼睛的健康”, 并标明每份饮料含有叶黄素 500 mg。

2003 年荷兰 DSM 公司推出了叶黄素 lutein 5% TG, 并提供广州范乐医药公司生产和多种维生素配制成护眼胶囊称“维视保”, 每份含叶黄素 15.1 mg、维生素 A 1200IU、维生素 E 20 mg、维生素 C

30.6 mg、维生素 C 钠 125 mg、维生素 B₁ 1.5 mg、葡萄糖酸锌 8mg。现卫生部已批准为缓解视疲劳保健食品, 将于近期上市。

3 植物多酚黄酮类化合物

天然抗氧化剂大都具有酚型结构, 国外较早使用的迷迭香抗氧化剂 Carnosol, 国内较熟悉的棉子酚、芝麻酚、儿茶酚亦均为酚型结构, 其中较多的是黄酮类。虽然发现的天然酚型抗氧化剂很多, 但受资源价格等因素影响, 工业上使用的并不多。

黄酮类化合物是一类低相对分子质量的广泛分布于植物界的天然植物成分, 为植物多酚类的代谢物; 大多有颜色。且广泛存在于食用性植物, 如蔬菜和水果中。黄酮类化合物泛指 2 个苯环通过碳链相互联结而成的一系列化合物。目前已分离出 4 000 余种, 按结构可分为 13 类, 包括查耳酮类、二氢查耳酮类、橙酮类、黄酮类、二氢黄酮类、黄酮醇类、二氢黄酮醇类、黄烷醇类、黄烷二醇类、异黄酮类、双黄酮类、花色素类、原花色素类。其中, 黄酮醇类如最常见的槲皮素等主要分布于一些水果、洋葱、红酒之中, 黄酮类如芹菜甙元等主要分布于一些蔬菜、柑桔类水果之中, 黄烷醇类如儿茶素等主要分布于茶叶之中, 花色素类如花青素主要分布于一些有色水果、浆果之中, 异黄酮类如染料木素和大豆素主要分布于豆类。大多数类黄酮物质为上述母体化合物的衍生物, 常见的衍生物有甲基化、亚硫酸化等衍生物。自然界游离的类黄酮物质不多, 大多数糖基化后以甙类形式存在, 组成类黄酮甙的糖类有 D-葡萄糖、D-半乳糖、D-木糖、L-鼠李糖、L-阿拉伯糖等。

常用作抗氧化剂黄酮类化合物有黄酮 flavone、黄酮醇 flavonol、黄烷酮 flavanone、黄烷醇醇、异黄酮 isoflavone、异黄烷酮 isoflavanone、查儿酮等。

此外植物中的多酚还有原花色素 proanthocyanidins, PA、缩合丹宁 condensed tannins、酚酸、单宁等。原花色素由不同数量的儿茶素或表儿茶素缩合而成。

大量中草药研究表明: 植物多酚化合物是该类植物的主要功效成分, 如酚酸、黄酮、单宁、香豆素等, 广泛应用于临床作消炎杀菌、抗病毒、防治心脑血管疾病的药物和提取天然抗氧化剂、防癌剂的重要来源。

在食用植物及食药两用的食物中, 同样也含有多种多酚和黄酮类物质。体外实验表明, 植物多酚

具有清除过氧化物、羟自由基和抑制脂质过氧化作用,而且比合成抗氧化剂具有更高的抗氧化活性。

国外荷兰、丹麦、美国膳食黄酮物质摄入量与流行病学调查表明,摄入量约为每人每天20~23 mg超过了一些微量元素营养素的每日摄入量。美国社会调查表明,多食用蔬菜的人群,比少摄入蔬菜的人群,其心脑血管疾病发病率明显降低。

荷兰的一项跟踪调查结果显示,805名64~84岁老年人5年的冠心病死亡率,与包括槲皮素在内5种类黄酮物质摄入量呈负相关关系;在7个欧洲国家进行的25年跟踪调查发现,冠心病死亡率与类黄酮物质摄入量成负相关关系。

3.1 黄酮类化合物的主要生理活性

3.1.1 抗氧化及抗自由基作用 自由基性质活泼,有极强的氧化反应能力,对人体有很大的危害性,在体内自由基和脂质过氧化作用使多种大分子成分,如核酸、蛋白质产生氧化变性,DNA交联和断裂,导致细胞结构改变和功能破坏,而引起癌症、衰老及心血管等退变性疾病。

黄酮类化合物的抗氧化功能是因黄酮类化合物能成为自由基的接受体,阻断自由基连锁反应;黄酮类和金属生成螯合物,抑制了金属的氧化作用;黄酮类化合物还能抵抗脂肪氧化酶催化反应。类黄酮不仅具有较强的抗氧化作用,而且还有抗过敏消炎抑菌等功效。

3.1.2 对心血管系统的作用 欧洲经20多年流行病学跟踪调查结果表明,类黄酮摄入量和心血管病发生、发展、死亡率有负相关关系。

黄酮类化合物对凝血具有较强的抑制作用。黄酮类化合物还可降低血管内皮细胞羟脯酸代谢,使内壁的胶原或胶原纤维含量相对减少,利于防止血小板粘附凝集和血栓形成,有利于防治动脉粥样硬化。

静注黄酮类化合物于麻醉犬后,全部动物的脑血流量增加且血管阻力相应降低,使处于异常状态下的血管功能恢复上常水平,使毛细血管前小动脉管径增加,流速加快。

3.1.3 抗肿瘤、抗癌作用 富含多酚(如儿茶素、黄酮、花青素)的食物和饮料消费与癌症低发密切相关。动物实验表明食物多酚类单宁对化学诱发肿瘤具有抗癌作用,对人体抑制肿瘤发生也有一定的作用。黄酮类化合物对抗自由基,而且也能直接抑制癌细胞生长作用。

3.1.4 抗炎、抗菌、抗病毒作用 黄酮类化合物具有明显的消炎、抗溃疡作用。研究表明,天然黄酮

对小鼠急性溃疡有明显的消退作用,高剂量的黄酮提取物(200 mg/mL)能使胃粘液增加并且减轻胃的损伤。此外,研究表明,芦丁黄酮类化合物具有抗流感病毒、脊髓灰质炎病毒的感染和复制能力。

3.1.5 雌激素作用 黄酮类化合物具有雌激素的双重调节作用。当雌激素水平较低时,表现为雌激素作用,反之表现为抗雌激素作用,如大豆黄酮等。

3.1.6 降血糖作用 黄酮类化合物能够促使胰岛p细胞的恢复,降低血糖和血清胆固醇,改善糖耐量,对抗肾上腺素的升血糖作用,并能抑制醛糖还原酶。

3.2 黄酮类食品添加剂

3.2.1 茶多酚 其使用范围及最大使用量为:含油脂酱料0.1 g/kg,油炸食品、方便面0.2 g/kg,肉制品、鱼制品0.3 g/kg,油脂、糕点及其馅、火腿0.4 g/kg。茶多酚由茶叶中提取,其可溶性固物,主要成份是儿茶素(黄烷醇),其他还有黄酮醇及配糖物、无色花青素、酚酸、缩酚酸、氧化态聚合酚等,占绿茶干物质的15%~25%。我国早在1990年,由浙江农大和浙江轻工所提出绿茶提取物茶多酚为天然抗氧化剂的研究报告,并据此由全国食品添加剂标准化技术委员会同意,列入国家使用卫生标准。浙江农大和浙江轻工所提出报告指出,茶多酚中儿茶素含有两个以上的酚羟基,具有很强的供氢能力,能与自由基结合,使成为惰性化合物,因而能防止脂质被氧化,可应用于脂质抗氧化。同时他们和中科院生物物理所、军事医学科学院等单位合作,研究了绿茶提取物茶多酚的抗氧化、清除自由基、抗菌、延缓衰老等功能,均取得了良好的结果。当时制订的茶多酚标准为儿茶素类质量分数达40%,其中儿茶素占50%~60%。在国外,对粗制的茶多酚,较多宣传的是绿茶提取物(green tea extract),而不常提茶多酚(tea polyphenol),因保留了绿茶的风味,所以把茶多酚作为日常消费的功能食品配料推向市场。

绿茶儿茶素不仅是天然抗氧化剂,能清除自由基,而且抗动脉粥样硬化、抗血栓形成、抗心血管病等功效。浙江省已经将绿茶提取物开发成准字号预防心血管疾病的药物。我国近年批准用茶多酚为原料生产的保健品,有调节血脂、免疫、调节血糖、耐缺氧、减肥、防龋齿等数十种。我国茶多酚,经20多年的研发,作为食品抗氧化剂,既有水溶性又有油性。也能生产作为医药原料的高纯度产品。如杭州东方茶业科技公司开发的茶多酚,其质量分数90%以下的叫茶多酚;90%以上,叫儿茶素,已出

口国外。新近报导,荷兰 DSM 公司(原瑞士罗氏公司营养品部)决定在上海投资建设年产 40 t 纯儿茶素的工厂,产品纯度 95% 以上,作为高效天然抗氧化剂、预防心血管疾病的功能性添加剂和药物,并将以能溶于水的白色结晶茶维力 Teavigo 上市。日本厚生省于 2003 年将高纯度绿茶儿茶素,批准为调节三甘酯、体脂肪的功能性添加剂,用于特定专用保健食品 FOSHU。总之,绿茶提取物的抗氧化保健功能,已为世界各国所公认。

3.2.2 竹叶抗氧化物(竹叶黄酮) 2003 年 12 月,经全国食品添加剂标准化技术委员会审查同意,作为新品种抗氧化剂列入卫生使用标准。2004 年 4 月 12 日卫生部 04 第 6 号公告:竹叶抗氧化物,作为抗氧化剂,使用范围为食用油脂、各种肉制品、水产制品和膨化食品等十大类,最大使用量为 0.5 g/kg。实际于肉制品应用试验说明,添加 0.2 g/kg,即有明显抗氧化效果,获得和合成抗氧化剂相同的效果。在啤酒中添加竹叶抗氧化物,双乙酰回升显制受抑制。香肠中添加 0.01% 的竹叶抗氧化物,可增强抗氧化能力,改善色香味,并大幅减少硝酸盐用量。

竹叶抗氧化物是由南方的毛竹的竹叶提取,我国卫生部批准淡竹叶为既是食品又是药品的传统中草药,在古书籍中对竹叶的功能均有记载。近代

研究表明,竹叶中含有的黄酮成份,是其防病抗病的重要因素。浙大力夫生物公司和安吉圣氏生物公司合作,完成了年产 50 t 规模的试运行,日投料干竹叶 6 000 kg,产竹叶抗氧化物 150 kg。所得产品经浙江省卫生厅疾病防治中心检测,含有功能成份总黄酮 32.4%、总内酯 15.3%、酚酸 7.8%,外观棕色具有平和的风味和口感。由于分离提取采用膜技术,因而生产过程除少量蒸发冷凝水外,无废水废气废渣的排放,属于清洁生产技术。该项目采用现代膜分离技术,从竹叶中提取天然抗氧化剂,系国内外首创。

用小鼠作动物试验证明,能显著抑制脂质过氧化,降低甘油三酯浓度,降低总胆固醇浓度,提高高密度和降低低密度脂蛋白的作用;该产品在批准作为食品抗氧化物以前,已经卫生部批准作为增强免疫和调节血脂的保健品,以“竹康宁”商品在国内市场销售。

总之,利用天然抗氧化剂,作为延缓或降低人体因氧化受到的危害,增进健康,不仅对常见病慢性病患者和老年人需要,对于工作压力较大的健康成年人也是增进细胞活力,提高免疫力所必须。研发、推广天然抗氧化剂用于功能食品,具有广阔的发展前景。

简讯:

第四届中国国际功能性糖源暨健康食品配料 应用研讨会在上海举行

2006 年 3 月 2 日,由中国发酵工业协会、山东保龄宝生物技术有限公司主办,“第四届中国国际功能性糖源暨健康食品配料应用研讨会”在上海华夏宾馆召开。中国食品添加剂生产应用工业协会理事长吕坚东教授、名誉理事长尤新教授出席了研讨会并作重要讲话。会议由中国发酵工业协会功能性糖源分会理事长余淑敏主持,来自世界各地食品行业的知名企业代表以及专家、科研人员近 200 人参加了会议,本刊编辑部也应邀出席了会议。