

文章编号: 1673-1689(2011)04-0481-08

植物多酚黄酮抗氧化剂与人体健康

尤 新

(中国食品添加剂和配料生产应用工业协会, 北京 100027)

摘 要: 主要综述了对植物多酚黄酮类物质的生物活性和安全性, 其内容包括: 茶多酚、甘草黄酮、竹叶黄酮、大豆异黄酮以及从各种鲜果提取物的功能成分, 如葡萄提取物、杨梅提取物、橄榄提取物、乌饭树果提取物等。介绍了植物多酚黄酮的国际市场信息及相关的研究机构和生产单位。

关键词: 多酚; 黄酮; 健康

中图分类号: Q 946.899

文献标识码: A

Property of Nature Antioxidants-Plants Polyphenol and Flavonoids Extracts and Their Bioactivities on Human Health

YOU Xin

(China Food Additives and Ingredient Association, Beijing 100027, China)

Abstract: This paper summarized the bioactivities and safety issues of plant polyphenols and flavonoids which include: tea polyphenol, Glycyrrhizin flavonoids, bamboo leave flavonoids, and soy isoflavones. The functions of fruit extracts, such as grape extracts, waxberry extracts, olive extracts, hawthorne berry extracts on human health are also introduced. The current world market for plant antioxidants provides information for both researchers and manufacturers.

Key words: polyphenol, flavonoids, health

植物多酚黄酮广泛存在于水果、蔬菜和中草药中, 简称多酚。主要有原花色素(由不同数量的儿茶素或表儿茶素缩合而成)、单宁、酚酸、黄酮等组成, 其中黄酮类较常见。

华东理工大刘畅等分析研究指出: 富含油脂植物的皮、壳和肉内, 含有相当抗氧化能力的多酚, 如核桃肉、开心果、花生、花椒等。

所有多酚黄酮, 都具有“黄烷核”基本骨架($C_6-C_3-C_6$ 结构)。黄烷核由 2 个芳香环(A 环和 B 环)通过 1 个中央三碳链连接而成, 中央三碳链往往也形成杂环(C 环)。天然黄酮类常常以糖苷形式

存在, 其基本骨架具有 $C_6-C_3-C_6$ 的特点。

多酚黄酮有很多分类方法, 但日常接触到的主要有: 1) 黄酮; 2) 黄酮醇; 3) 二氢黄酮; 4) 二氢黄酮醇; 5) 异黄酮; 6) 黄烷醇; 6) 查耳酮; 7) 花青素等。天然食物中含有的各种黄酮例举如下:

黄酮: 甘草黄酮、竹叶黄酮; 黄烷醇: 茶叶儿茶素; 黄酮醇: 杨梅黄酮醇糖苷; 二氢黄酮: 柑桔二氢黄酮; 异黄酮: 大豆异黄酮; 查耳酮: 甘草查尔酮; 花青素: 葡萄低聚原花青素。

研究表明: 很多植物多酚类, 除了具有抗氧化、清除自由基外, 还具有很好的抗菌消炎、增强免疫

收稿日期: 2011-03-25

作者简介: 尤新(1931-), 男, 江苏江阴人, 教授级高级工程师, 主要从事食品添加剂研究。

Email: youxinbj@sina.com

力、改善心血管、降血脂、抗衰老、保护肝脏、抗癌等作用。因此,研发更多植物多酚黄酮等天然抗氧化物,作为功能食品配料具有广阔的发展前景。

一般认为:在安全剂量范围内,黄酮类物质对人体是安全的。如竹叶提取的黄酮、茶叶提取的多酚,已被我国卫生部批准为新型抗氧化剂,可以用作食品添加剂。美国FDA对一种含儿茶酚型单体与原花青素(proanthocyanidin)低聚体的葡萄籽提取物,可以用作食物补充剂。

我国卫生部门已经批准的各类功能保健食品中,免疫调节采用了茶多酚、葡萄籽提取物等;调节血糖采用了茶多酚;抗氧化采用茶多酚、葡萄籽提取物;改善视力采用了花色苷、叶黄素;改善骨质疏松采用了大豆异黄酮等。大批植物提取的多酚黄酮食品配料,进入了保健食品配方。

但是,也有一些实验显示,某些多酚黄酮过量摄入时会产生毒副作用。如槲皮素在体内发挥抗氧化作用的同时,自身可能被氧化成甲基醌,甲基醌可以与蛋白质的巯基发生反应,从而产生细胞毒性;过量的染料木黄酮、大豆苷元可以抑制甲状腺过氧化物酶的活性,影响甲状腺激素的合成。因此,要客观对待多酚黄酮的健康功能的宣传,特别是植物多酚黄酮,种类繁多,不同植物所含黄酮的作用有差异,此外有些体外实验的结论,对人体效果亦非等同。因此必须严格按照毒理学要求,对新开发的多酚黄酮,按国家规定程序,加强研究和功能评价。

根据欧洲特种化学品信息机构近年发布的信息,多酚黄酮亦属发达国家发展速度较快的功能配料之一。

现将国内外市场较常用的植物抗氧化剂品种,包括已列入GB2760-2007的品种以及国外常用于食物补充剂的植物多酚黄酮,简介如下:

1 列入我国GB2760-2007的植物多酚黄酮抗氧化剂

1.1 茶多酚

我国是世界上最早发现和应用茶叶的国家,自古就有“神农尝百草,遇七十二毒,得茶而解之”的传说,其中茶就是茶叶。所以茶在我国已有数千年历史,茶最初仅作药物使用,饮用茶至西汉初期已有记载,唐朝诗圣陆羽就著有《茶经·八之出》。到宋朝,饮茶已很盛行。饮茶有益健康成为普遍的常识。据2009年首届香港国际茶展报导,2007年全球产茶叶387万吨,主要生产国为中国、印度、肯尼

亚、斯里兰卡、印度尼西亚等国。这些国家出口量占世界77%。全球茶叶销售额2007年为574亿港元,至2010年达1163亿港元。香港是全球爱喝茶的城市,人均消费茶叶高于日本和内地,世界排名第九。我国茶叶品种很多,世界驰名的主要有西湖龙井绿茶、武夷山大红袍红茶、福建安溪乌龙茶、云南普洱茶等。我国2008年茶总产量125万吨,出口29.7万吨,其中绿茶22.3万吨(占70%以上),红茶出口4万吨。我国茶叶消费,绝大部分为日常冲泡茶饮,工业性加工的茶饮料不多,但近年呈迅速发展的趋势,2007年我国软饮料工业中,各种茶饮料500万吨。2009年茶饮料达832万吨,用茶叶7万吨,销售额33亿元。

有人进行了饮茶后血中儿茶素的变化情况测定,结果表明:当饮用2小时后,血中儿茶素浓度达到峰值。饮用绿茶和红茶后,血中儿茶素的半衰期分别为4.8h和6.9h。上述结果表明,机体可以吸收相当数量的类黄酮物质,吸收后发生代谢转化。另外,类黄酮物质在体内的半衰期也比较长,可能有利于发挥更好的作用。

目前国内外学术界对儿茶素中的分类,分为游离儿茶素及儿茶素酯类:主要包括儿茶素(Catechin, C);没食子儿茶素;表儿茶素(Epicatechin, EC);表没食子儿茶素(Epigallo Catechin, EGC);表儿茶素没食子酸酯(Epicatechin Gallate, ECG);表没食子儿茶素没食子酸酯(Epigallo Catechin Gallate, EGCG)。

表没食子儿茶素没食子酸酯,简称EGCG,是绿茶的主要组成,也是绿茶的主成分,是儿茶素中活性最高、含量最多的功能成分,每克绿茶中高达30~50mg。

儿茶素中,EGCG是清除自由基、抗氧化能力最强的。儿茶素中抗氧化活性强弱依次为:EGCG>EGC>ECG>EC。

1.2 儿茶素的功能

1.2.1 防治高血脂和心血管疾病 儿茶素可降低甘油三酯、总胆固醇、低密度脂蛋白水平,升高高密度脂蛋白水平,效果优于烟酸肌醇酯。体外试验也证实绿茶儿茶素能与胆固醇形成沉淀,因而也抑制了肠道内胆固醇的吸收。宋小鸽等观察了对大鼠高血脂症的预防作用及对载脂蛋白和动脉硬化指数等的影响,表明茶多酚可降低外周血甘油三酯、总胆固醇、低密度脂蛋白水平,并升高高密度脂蛋白的水平,提示具有防治高血脂症的作用。

儿茶素可降低脂质过氧化物(LPO)和丙二醛(MDA)的水平,从而降低氧自由基和脂质过氧化物

对血管内皮细胞的损伤。

儿茶素具有扩张血管作用,增加心脏收缩力,使心输出量和冠脉流量增加。对高血压大鼠的降压作用实验发现,实验组平均血压比对照组降14%~17%,对原发性高血压患者氧自由基和血液流变学临床观察,儿茶素能显著提高红细胞SOD活性,降血清MDA水平,降低血栓、血浆比粘度和血浆纤维蛋白原水平,起到稳定血压的作用。

1.2.2 抑制肥胖 美国临床营养学杂志1999年12月报导:研究人员分别对摄入含50 mg茶多酚、50 mg咖啡因、安慰剂3个组的健康男性,测量了24 h的能量消耗报告指出,与安慰剂相比,绿茶提取物能显著增加(约4%)日常的能源消耗。而咖啡因组每日能量消耗未见变化。含有儿茶素的绿茶提取物,可以帮助减肥,并有可能成为安全的减肥药物。

芝加哥大学药用植物研究中心发现,大鼠连续7 d每天注射绿茶提取的儿茶素,其体重损失高达21%,他们还发现大鼠的食量减少了60%。

1.2.3 抗菌和消炎和抗病毒作用 日本《朝日新闻》网站2010年8月1日报道,大阪大学和横浜市卫生研究所研究人员,利用绿茶中的儿茶素与一种脂肪酸相结合成酯,使其在体内不被分解。把加工后的EGCG混入季节性流感或禽流感病毒中,再注射入狗的肾脏细胞,研究病毒的感染能力。结果发现,加工后的EGCG抑制病毒感染的效果,可和抗流感药物达菲媲美。分析显示,经过加工的EGCG确实能防止病毒入侵细胞,即使病毒成功入侵,也能抑制它在细胞中的增殖。

1.2.4 防治肿瘤作用 儿茶素对细胞产生氧自由基的清除效果,优于维生素E。可调节致癌物的代谢和某些酶的活性、促使癌细胞DNA断裂,提高机体免疫力,诱导和增强肿瘤细胞死亡。

据美国明尼苏达州罗契斯特市梅约诊所(Mayo Clinic)的一项新研究报告指出,绿茶EGCG,有助于杀死B细胞慢性淋巴性白血病(B-CLL)的细胞。B细胞慢性淋巴性白血病(B-cell chronic lymphocytic leukemia)是美国成人中第二常见的血癌。研究人员发现EGCG可以借着阻断癌细胞之间赖以生存的通讯信号,而杀死癌细胞。这篇研究报告已在2004年3月2日公布于网络杂志“Blood”。

美国最新报导,由西班牙Murcia大学和英国John Innes中心的科学家研究确认,EGCG具有抑制癌细胞生长的作用,研究发现EGCG的结构和抗癌药methotrexate的结构有类似之处,抑制和杀死

癌细胞的途径也相同。最近美国很多报导认为,高纯度的EGCG,可能成为继紫杉醇以后一种新的抗癌药物。

1.2.5 对帕金森综合症有预防和治疗作用 2006年,中国科学院生物物理研究所赵保路研究员,研究了茶多酚对6-羟基多巴胺引起细胞凋亡的保护作用,结果发现,茶多酚对细胞和动物帕金森综合征模型有明显预防和治疗作用。(2008年2月,中央电视台也报导,美国近期研究证明EGCG,对老年痴呆有明显预防和改善的功效)

研究人员还发现,绿茶多酚能减少腹部和皮下脂肪,血液中的血脂、血糖、胆固醇,但似乎并没有损害肝脏。

台湾中央大学陈嘉霖报道:动物口服绿茶儿茶素,能增加脂肪氧化和产热,从而达到控制体重进行的研究。对体重1 kg的大白鼠,腹腔注射50~90 mg EGCG,在7 d内,观察到能降低雌鼠和雄鼠50%~60%的食物摄取量,并降低体重20%~30%。而结构类似的EC、ECG和EGC,在相同剂量的处理时,并没有此结果。体重降低的情况是可逆的,当停止给予EGCG时,老鼠的体重又增加了;并且发现EGCG具有选择性地降低老鼠体内脂肪的堆积,从4.1%降至1.4%,醣类从2.5%降至1.3%,而蛋白质则无明显改变。

1.2.6 茶多酚具有与甲醛的反应特性 浙江省食品安全重点实验室励建荣等对茶多酚与甲醛的反应特性进行了研究,通过儿茶素类单体及简单酚类物质与甲醛反应的特性试验发现,没食子酰基的存在,使表儿茶素没食子酸酯(ECG)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)与甲醛的反应活性,比儿茶素、表儿茶素、表没食子儿茶素的强。因此茶多酚是一种良好的甲醛捕获剂,捕获甲醛效果显著。可以预见,该方法对水产品、香菇等食品,以及空气、胶合板等中的甲醛捕获,有良好的应用前景。

1.3 儿茶素EGCG的研发进展

经过近年的研发,有很多单位掌握了高纯分离和脱除咖啡因技术,产品质量指标可达到儿茶素纯度>98%、EGCG>60%~70%、咖啡因质量分数<0.5%。

杭州东方茶业科技公司开发的儿茶素,其含量90%以下的叫茶多酚;95~98%的叫儿茶素;EGCG质量分数>60%,称表没食子儿茶素没食子酸酯 EpigalloCatechin Gallate (EGCG)。纯度98%的儿茶素作为医药原料,已出口国外。该公司绍兴分公司承担国家发改委膜工程茶叶深加工高

技术产业化示范项目,生产用于药品保健品食品添加剂的绿茶提取物,年加工茶叶 6 000~ 10 000 t,产茶多酚 800 t、速溶茶粉 2 000 t,各种茶浓缩液 3 000 t。

2006 年开始,DSM 公司营养品部在上海建成年产 40 t 纯儿茶素装置,产品纯度 95% 以上,白色结晶,能溶于水,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,商品名茶维力 teavigo。现已向中国卫生部申报了新资源食品。

1.4 甘草抗氧化物

甘草是我国传统中药材,应用历史悠久。早在战国时期,就有利用甘草治病的记载,距今已有 2 500 多年。《神农本草》称甘草为“美草”和“蜜甘”,列为上品。中医药认为:甘草味甘,平,是补脾益气,止咳祛痰,缓急止痛,调和诸药,解毒等的良药。

根据中华人民共和国药典 2000 年版,甘草中含有甘草酸(glycyrrhizin)、甘草次酸(glycyrrhetic acid)、黄酮、生物碱等,其中,甘草酸是最重要的活性成分,具有抗炎、解毒、保肝等作用。

我国大量出口甘草和甘草提取物销往日本、美国,主要用于医药、食品、烟草,少量用于化妆品。美国 FDA 早就将甘草和甘草提取物列为安全无毒物质。国际卫生和粮农组织食品添加剂法规委员会也将甘草甜(Glycyrrhizin)列入使用名单。我国是甘草主要生产国和出口国。20 世纪 90 年代后期野生甘草占 80%,目前因采掘甘草破坏植被,国家限制野生甘草采挖,推动人工种植,人工种植甘草比例有所上升,但总产量并不多,所以甘草在我国主要用于医药,食品抗氧化剂也未能发展起来。美国从中国进口甘草 2 万多吨,主要用于医药和烟草。

甘草主要为三萜类和黄酮类化合物,三萜类化合物主要有甘草甜素、甘草次酸、甘草萜醇、异甘草内酯、齐墩果酸等。黄酮类化合物主要有甘草甙、甘草甙元、异甘草甙、异甘草甙元、甘草黄酮 A 和甘草查尔酮 A 和 B 等。

甘草经提取甘草甜后的残渣,用溶剂提取得到甘草黄酮抗氧化物,这是一种混合的多种黄酮类物质,含甘草甙,异甘草甙,甘草甙元,异甘草甙,甘草利酮等。

甘草抗氧化剂有较强的清除氧自由基的作用,甘草抗氧化剂的耐热性好,在低温到高温(250℃)均能发挥其抗氧化性,能抑制油脂酸败,抑制光氧化的特点。

甘草抗氧化剂还具有一定的抑菌作用:质量分数 1% 的甘草总黄酮溶液,对大肠杆菌、金黄色葡萄

球菌、枯草杆菌的杀菌力,一开始达 83%~85%,48 h 后达 91%~92%,浓度降 10 倍,即质量分数 0.1% 的总黄酮溶液,对以上 3 种菌亦均有抑制作用。

日本批准将甘草抗氧化剂用于油脂、人造奶油,含油食品如火腿、咸牛肉、汉堡包、油炸食品、油酥饼、点心、巧克力、饼干、方便面等。此外日本还开发了甘草黄酮的可乐饮料、口香糖、豆腐等食品,这些产品口感好,有天然植物的芳香,且易保存(不需外加防腐剂),并且有抑菌、除口臭等功效。

1.5 竹叶抗氧化物(竹叶黄酮制剂)

竹叶抗氧化物是以禾本科竹亚科刚竹属竹子的干青叶为原料,经提取、分离、精制等工艺生产得到的粉末制品,2004 年被批准列入《中华人民共和国食品添加剂使用卫生标准》(GB-2760),是一种我国首创的新型食品抗氧化剂。

竹叶抗氧化物的主要活性成分是黄酮类化合物,并以碳苷黄酮为主,其代表性化合物荭草苷(orientin)、异荭草苷(isoorientin)、牡荆苷(vitexin)和异牡荆苷(isovitexin)。此外还含有酚酸、蒽醌类化合物、生物活性多糖、香豆素类内脂等有效活性成分。具有抗活性氧自由基、抗脂质过氧化、抗衰老、抗应激、抗疲劳、调节血脂、增加免疫等功能。

竹叶抗氧化物的抗自由基能力,类似 SOD 的作用;能螯合过渡态金属离子,阻断脂肪自动氧化,在啤酒中添加竹叶抗氧化物,双乙酰回升抑制受抑制。香肠中添加质量分数 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。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。

竹叶提取物具有良好的抗菌、抑菌效果。张伟等曾报道了竹叶提取物对食品致病菌的抑制作用,表明对伤寒沙门氏菌、痢疾志贺氏菌、小肠结肠耶尔森氏菌、金黄色葡萄球菌、蜡样芽孢杆菌、魏氏梭菌、肉毒梭菌均有不同程度的抑制作用。据报道,竹叶提取物对 O-157 溶血型大肠杆菌有较强的杀菌活性。研究还表明,竹叶提取物对粪肠球菌、化脓性链球菌、表皮葡萄球菌、普通变形杆菌、肺炎克雷伯菌、金黄色葡萄球菌和大肠埃希菌均有一定的抑制作用。

目前国内市场上商品竹叶黄酮制剂,有两种,①总黄酮质量分数 24%,异荭草苷 2%(HPLC 法),对香豆酸 0.5%(HPLC 法);②总黄酮含量在 30% 以上,其中异荭草苷和牡荆苷的含量得到显著

提高,但酚酸类物质含量比前者少,其中咖啡酸、对香豆酸和阿魏酸微量。而竹叶黄酮制剂中存在相对较少的对香豆酸、绿原酸、咖啡酸和阿魏酸等的酚酸类化合物,能使竹叶黄酮具有更好的抗病毒、防感冒、保肝、利胆、解毒等作用。

我国卫生部于1999年就批准用竹叶黄酮配制的保健品,具有免疫调节、调节血脂功能,每日摄入量30~50 mg。

2 以保健品进入市场的品种

2.1 大豆异黄酮

大豆异黄酮是大豆生长的次生代谢产物。1995年H. Adlercreutz首次报导了异黄酮具有类似动物雌激素的作用,从此引起广泛关注。目前发现的大豆异黄酮共12种异构体。分为游离型甙元和结合型糖甙两类。甙元中的主要活性成份为染料木素(genestein)和大豆黄酮(daidzein);结合型糖甙主要含的是染料木甙(genistein)和大豆黄酮甙(daidzin),它们在体内能酶解成染料木素和大豆黄酮,所以同样具有较高的实用效果。一般从大豆提取的大豆异黄酮,其产品中主要含的是结合型。大豆异黄酮中主要存在4种成分:分别为大豆甙元(daidzein)、大豆甙(daidzin)、染料木素又称金雀异黄酮(genestein)、染料木甙(genistin)。

国内外大量研究表明,大豆异黄酮的主要生理功能为:预防骨质疏松;抗癌;预防心血管病;缓解更年期综合症。动物试验表明,大豆异黄酮由于其抗氧化活性,能抑制皮肤成皮细胞的老化和抑制皮肤癌症发生的危险。大豆异黄酮不是激素但能和雌激素受体结合发挥微弱的雌激素作用,所以叫植物雌激素。

大豆中所含异黄酮,因品种、地区、温度、成熟度等,诸多因素的影响,而有很大差异。中国农科院对50个大豆品种研究指出:南方大豆异黄酮含量为84.55~322.22 mg/hg,平均含量189.9 mg/hg。东北及北方春大豆异黄酮含量为120.01~615.5 mg/hg,平均为332.91 mg/hg。在大豆各部位,种皮的异黄酮质量分数最低,胚芽中最大,其大豆异黄酮质量分数比子叶中高出10倍左右。但胚芽在大豆质量中很少比例,所以其异黄酮只占大豆异黄酮总质量小部份,子叶中异黄酮总量占90%以上。

早先我国大豆异黄酮,作为妇女用保健品,大量从美国进口,每日摄入量有效物30~50 mg。国内有山东三维、石家庄华北制药、哈高科豆企食品公司、清华大学生物科学和技术系等几十家企业生

产大豆异黄酮。估计生产能力达200 t,并有部份出口。产品纯度一般在10%~40%,高的达95%。其中大豆苷50%,染料木苷40%。目前上市商品,主要是经卫生部批准的多种保健食品。2003年12月,北京化工大学采用豆粕原料,经多级乙醇逆流萃取获得浓缩蛋白,然后从大豆糖浆中萃取大豆异黄酮及皂苷等混合成份,最后再分离出大豆异黄酮,实现大豆资源的全面合理利用。大豆异黄酮提取率90%,纯度90%。目前已在山东三维建成日处理豆粕30吨,年产浓缩蛋白6000 t,纯度40%大豆异黄酮30 t的生产装置。据中国食品报2003年12月20日报道,陕西荔北集团投资2100万元,年产纯度40%的大豆异黄酮12 t生产线正式投产。

大豆异黄酮主要活性成份为染料木素,不仅含在大豆中,亦广泛存在于豆类作物和齿状植物中,如金雀花,广豆根,槐实,野葛花等。第四军医大药物研究所王四旺教授,研究将纯染料木素作为国家一类新药。1999年开始,从大豆、三叶草、葛根、槐花、槐角豆科植物中,提取染料木素,进入临床阶段。平均染料木素收率0.636%,单体纯度98%。染料木素作为原料药具有增加骨密度、胫骨长度、防止骨质疏松的作用。小鼠灌胃最大耐受量24 g/kg。推荐成人用药量0.1 g/d。1996年美国肿瘤研究中心,将染料木素列入预防乳腺癌及前列腺癌药物研究。1998年FDA批准两种染料木素(150 mg/粒)胶囊,用于特殊人群。

1999年以来卫生部批准的大豆异黄酮保健品有金转停、安睡美、天雌素、风英子等。

在2000年国际上就有德、美、英、法、荷、比、日、以色列、西班牙等国家,将大豆异黄酮推向市场。美国大豆协会称大豆异黄酮功能包括:妇女的保健、心脏病的保健、降低血脂、改善骨质疏松等。美国有300多个大豆异黄酮功能食品,年销售额20亿美元。

法国Soylife公司用机械法分离出大豆胚芽,精制成食品配料,替代大豆异黄酮,这种配料就叫Soylife,据称从1995年开始上市,至今已有200多家企业在300多种食品中使用。也能用于饮料。每人每天1~2 g Soylife,将对人体健康有好处。

2003年11月,日本PIC-BIO公司展出了商品名称Vitalin Z大豆异黄酮,作为健康补助食品上市。其配料包括大豆异黄酮、大豆皂甙、大豆肽、维生素E和C、低聚糖。

日本厚生省批准依休依休依休药物公司含大豆异黄酮的功能饮料,为预防骨钙流失特殊用途保健食

品 FOSHU。

以色列 Solbar 公司推出 Solgen 10/s, 是一种大豆异黄酮溶解性细粉, 含质量分数 10% ~ 12% 总异黄酮, 其中 55% ~ 60% 是三羟异黄酮和 5, 7, 45-三羟异黄酮(葡萄糖和糖苷配基), 以及 20% ~ 22% 皂素。

目前国产大豆异黄酮的商品, 按染料木素质量分数有 10% ~ 20%、40% (每 kg 1 100 元)、60% ~ 80% (2 000 ~ 3 000 元/ kg)。染料木素纯度 98% 以上的, 国际市场价格 1 万元/ kg。国际市场对大豆异黄酮需求 1 500 t, 销售额 2 ~ 3 亿美元。

2.2 葡萄皮及籽的提取物

葡萄皮提取物即葡萄皮红, 主要成份有锦葵素、芍药素、翠雀素、花青素配糖体等。

2002 年 6 月, 美国 FDA 食品添加剂安全办公室, 公布了自 2001 年 1 月至 12 月, 经企业申报, 并经审查的公认安全食品(GRAS) 品种, 美国 FDA 于 2003 年批准葡萄籽提取物为公认安全的食品。葡萄籽和皮提取物(GRNno. 93): 用于果汁和果味饮料作为抗氧化剂, 以预防其变质, 其用量为总浓缩物质量的 2.1×10^{-4} 。

通过体内和体外试验表明: 葡萄籽提取物的抗氧化效果是和维生素 C 20 倍。葡萄籽提取物含有黄烷醇类、花色苷类、黄酮醇类和缩聚鞣质等 50 多种物质, 其中抗氧化能力最强的是原花青素。到目前为止, 已从葡萄籽和皮中分离、鉴定了 16 种原花青素。其中活性最高的是低聚原花青素。所以产品不仅要表明原花青素总量(总酚量), 还应表明其中活性最高的低聚原花青素含量。

葡萄籽提取物具有防止动脉粥样硬化、抗凝血、增加高密度脂蛋白或高密度脂蛋白胆固醇、抑制低密度脂蛋白的氧化、清除自由基、防癌抗肿瘤等多种功效。

德国 MARCUS 公司研究认为: 地中海沿岸国家, 人们从食物中摄入花色苷和多酚, 其主要来源是红葡萄酒。该公司用水萃取葡萄皮获得红葡萄提取物, 其中含有较高的花色苷和多酚。作体外抗氧化试验表明, 和对照组比较, 分别氧化时间为 40、80、120 min。当到达 40 min 时, 葡萄提取物和对照组的氧化系数均为 0.07。但氧化到 80 min 时, 葡萄提取物仍为 0.07, 而对照组升至 0.33。在最终氧化到 120 min 时, 葡萄提取物仍然保持在 0.07, 而对照组上升到 0.36。

嘉吉集团德国公司一种特供的葡萄籽提取物 Grape seed extract 100 mg × 120 粒, 表明原花青素

大于 90% ~ 95%, 低聚原花青素大于等于 65%。其健康声称: 超强抗氧化、防止组织退化病变、健康皮肤、改善微循环、预防动脉粥样硬化。建议一般保健日服一粒, 如为护肤美容, 日服二粒。摄取过多, 会从尿排出, 无任何毒副作用。

法国 SEPPIC 公司 2000 年推出 PROVINGOLS 葡萄抗氧化剂。含有不少于质量分数 95% 的红葡萄酒多酚; 不含酒精和任何溶剂和载体; 水溶性, 适用于健康食品配料和膳食补充剂。

日本在 1996 年就批准葡萄籽提取物(又称原花青素苷), 列入天然抗氧化剂名单。据报道, 葡萄籽经用乙醇溶剂浸提、分离、浓缩、干燥可得液体或固体粉末。当原花青素苷质量分数达 4% ~ 5% 时, 即可在饮料食品中作抗氧化剂使用。日本市场有一种商品葡萄籽提取物 Gravinol, 其原花青素苷质量分数 38%。在含亚油酸和胡萝卜素水溶液中, 其相对抗氧化能力为 8.2, 儿茶酸为 2.5, 维生素 C 为 0.38, 维生素 E 为 2.17。

西欧各国 2007 年葡萄提取物销售 47 t, 销售额 1 100 万欧元。

我国葡萄籽提取物各地有不少企业生产, 全国产能约 200 t, 实产 100 ~ 120 t, 以出口为主。山东盛产葡萄, 有几处专业生产的企业。蓬莱海洋生物公司新建葡萄籽的提取物车间, 原花青素质量分数 95% 以上, 主要用于出口国外, 建议每日摄入量为 50 ~ 80 mg。

我国大城市, 均有葡萄提取物保健品上市。如: 葡乐安(OPC), 美国爱可力集团生产, 标示 100% 天然抗氧化精品, 清除自由基、保护细胞, 已取得我国卫生部 1997 第 089 号保健食品证书。其功效成份为每粒含原花青素低聚物(OPC) 大于 25 mg。天津尖峰天然产物公司“壹杯红酒”葡萄多酚 OPC 400 mg 每瓶 60 粒。

此外, 国内外研究发现, 葡萄中还含有白藜芦醇(Resveratrol), 虎杖和花生中白藜芦醇含量也较高。白藜芦醇生理活性主要有抗菌、抗炎、抗氧化、抗癌, 并具有防止低密度脂蛋白(LDL) 氧化, 抑制血小板凝集的作用。

3 我国特有的可作功能食品原料的植物

我国地域广阔, 各地均有民间传统的防病抗病的植物和提取物, 特别是偏远山区和少数民族聚居地区。

3.1 山楂

山楂又称红果、山里红、胭脂果等, 是蔷薇科落

叶灌木山楂的成熟果实。传统中医学认为山楂能够消食健胃、行气散瘀,用于肉食积滞、心腹刺痛、高血脂症等。现代医学也证明山楂具有明显的扩张血管及降压作用,有增强心肌、抗心律不齐、调节血脂及胆固醇含量的功能。

山楂又分山楂、野山楂和毛山楂,其中山楂和毛山楂在我国北部常见栽培,野山楂则多分布于我国南方各省。每克鲜果中,野山楂总酚含量 14.8 mg、毛山楂为 0.5 mg、和山楂 0.12 mg;黄酮含量依次为野山楂 20.6 mg、毛山楂 7.4 mg、山楂为 0.32 mg;低聚原花青素含量依次为 46.3、5.4、46 mg。

此外山楂还含有山楂酸、糖类、甙类、蛋白质、钙、磷、铁及多种维生素等成分。由山楂制成的冠心宁片,有助于降低胆固醇;山楂的另一种制剂心脉通片,对缓解心绞痛有一定疗效,均已广泛应用于临床。

天津科技大学近期对山楂黄酮研发有新突破:从山楂经萃取、色谱分离、提纯干燥得山楂提取物,分离得 8 个单体:绿原酸、表儿茶素、熊果酸、原儿茶酸、槲皮素、异槲皮素、金丝桃苷、芦丁。提取物中总黄酮质量分数大于 60%,原花青素大于 30%,金丝桃苷 2%。提取物能抑制低密度脂蛋白的氧化,其中金丝桃苷最强,其次为槲皮素、异槲皮素和熊果酸。

动物试验证明,提取物能使鼠血清总胆固醇、三酸甘油酯分别降低 10% 和 13%,该成果已在天津尖峰天然产物公司实现产业化。

3.2 杨梅

杨梅英文名为 Bayberry 或 Chinese berry。原产中国。属亚热带果树之一,野生种已有 7 000 多年生长史,人工栽培已有 2 000 多年,系我国南方名果之一,产量居世界首位。

我国产杨梅属植物约 5 种,主要分布于长江流域以南,以浙江最多,特别是余姚、慈溪、黄岩、象山、温州等地,目前主要供鲜食及制罐和制酒等。

我国杨梅产量近年快速增加,浙江省 2003 年产 23 万吨,2008 年产 35 万吨,占全国产量的 77%。

杨梅含有大量的花色苷、酚酸类物质,具有较好的消除体内自由基抗氧化活性,抗心血管疾病以及消炎抗病毒功能。本草纲目中就提到:杨梅去痰止呕,止渴和五脏,能涤肠胃,除烦渴恶气等等。杨梅提取物具有对自由基消除作用,对金属离子的螯合作用,对紫外线的吸附作用,因而可作为防止食品褐变、褪色,以及用作预防脂类酸败的抗氧化剂。杨梅含有主要功能成分如下:

3.2.1 花色苷 具有明显抗氧化作用,杨梅的花色苷质量分数高达 0.1%,且 95% 是矢车菊色葡萄糖苷。体内外研究证明,具清除自由基和抑制低密度脂蛋白被氧化,此外还能减轻肝功能障碍。1982 年 WHO/FAO JECFA 确定花色苷的 ADI 值为 0~2.5;酚酸主要为没食子酸和原儿茶酸,质量分数 2.7~7 mg/kg,此外,还有黄酮醇糖苷。

3.2.2 酚酸 杨梅所含酚酸为没食子酸和原儿茶酸,主要为没食子酸,质量分数达 2.7~7.0 mg/kg,没食子酸具有抗菌、抗病毒的功能。

3.2.3 γ -氨基—酸 杨梅中 γ -氨基丁酸有调节心律、降压、健脑功能。

3.2.4 黄酮醇 杨梅中有 4 种杨梅黄酮糖苷,3 种烱精糖苷,1 种烱菲醇糖苷,总质量分数达 110.8~156.8 mg/kg,具有抗氧化、抗癌、抗心血管病、消炎等功能。

随着果蔬加工产品的发展,浙江海通食品集团等大型出口企业,生产杨梅汁、杨梅酱等产品,但其杨梅果渣及果核成为废弃物。杨梅渣其总酚含量是苹果渣的 2.7~4.6 倍,特别是花色苷含量高达 3.28~6.65 mg/g。

以杨梅成熟果实为原料,用乙醇溶液提取经大孔树脂纯化的提取物,经浓缩干燥制得从提取的杨梅红,矢车菊素-3-葡萄糖苷质量分数 $\geq 5\%$,作为着色剂列入我国食品添加剂 GB-2760。

美国“食用香料和提取物制造者协会”(FEMA)于 2007 年 2 月批准杨梅提取物为风味改进剂,纳入“公认为安全的”(GRAS)范围,FEMA 编号:4491,用量不作限制性规定。

3.3 橄榄

橄榄又称青果。在我国有 2 000 多年历史。橄榄在福建、云南、四川、贵州、广西等地,生长广泛。民间盛传橄榄果,味甘涩而带有香气,有开胃健脾、去脂减肥、润喉生津、清热解毒、除烦醒酒等功效。李时珍“本草纲目”记载,橄榄味甘涩,温,无毒。开胃下气,止泻,生津液,止烦渴,治咽喉痛。咀嚼咽汁,能解一切鱼、蟹毒。“中药大辞典”记载,橄榄主治消肺、利咽、生津、解毒、咽喉肿痛、烦渴、咳嗽吐血、菌痢、癫痫、解河豚毒及酒毒。

现代研究发现,橄榄果、叶中含有丰富的黄酮物质(3%~5%),其提取物粗品收率达 10%。橄榄黄酮对金黄色葡萄菌、变形杆菌、大肠杆菌、痢疾杆菌、枯草杆菌、酿酒酵母、黑曲霉、娄地青霉、桔青霉、黑根霉、黄曲霉、都有较强的抑菌作用等都有较强的抑菌作用。四川西昌、渡口等地区的当地居

民,早有用橄榄果、叶榨汁,作熟肉品、豆制品保鲜用料。唐春红博士对橄榄果用水和醇提取物研究指出,原样浓度的水提取液和醇溶液,对大肠杆菌、酿酒酵母、毛霉、黑曲霉、腐霉均有明显的抑制作用,尤其是对毛霉和腐霉及混和菌。稀释后的提取液,特别是稀释10倍的提取液,和对照组对比,仍有明显的抑菌效果。

此外橄榄含有丰富的超氧化歧化酶(SOD)、VC、多酚类物质及多糖等活性物质。有消除人体超氧阴离子自由基的活性,有抗衰老和提高免疫力功能。能提高老年人血液红细胞SOD活力和降低LPO含量的作用。橄榄对生物体致癌物质N-亚硝基化合物合成,有阻断作用。最近国内外有不少关于橄榄果及叶提取物,对老年退行性心血管疾病预防的报道,主要指所含橄榄多酚对疾病的防治和对皮肤的保护作用。

众所周知,橄榄油有益于健康的原因,一是富含多种不饱和脂肪酸,二是含有抗炎和抗氧化功能的橄榄多酚Polyphenols,橄榄油中含多酚物质~酪醇(tyrosol),2007年3月DSM营养品部,于上海FIC期间推出了海德思HidroX,这是从地中海沿岸产橄榄的提取物,水溶性冻干粉。含质量分数6%橄榄多酚和2.5%羟基酪醇。是公认安全食品GRAS,具有强抗氧化性,对降低心血管病的发生有一定的功效;另具抗炎症有效解除关节痛的功效。

DSM研究认为:从成熟的橄榄果、叶等器官汁中的提取物,含橄榄多酚,特别是1,5-羟基酪醇。美国FDA已批准为公认安全物质,可用于膳食补充剂、食品和饮料。推荐膳食补充剂每天两次共

200 mg 地中海国家有用欧橄榄(*olea europaea*)叶作治疗糖尿病的传统。Indena公司研发的橄榄叶水/醇提取物,叫Oleoselect,据称是一种专门对低密度胆固醇的抗氧化剂。产品橄榄多酚质量分数30%。另含有1,5-羟基酪醇1,5-Hydroxytyrosol及5%毛蕊花糖苷verbascoside德国Burgundy公司推出20%橄榄多酚Oleuropein具有强的抗氧化活性,有益于调节降低血压。可用于食物补充剂和化妆品的配料。

法国La Gardonnenque集团推出一种含多酚类橄榄萃取物Olivex,其抗氧化力强,有效预防心血管疾病,并具有抗发炎、杀菌的功效。产品适用于营养补充品、功能性食品饮料、化妆品防腐及美容保健。

国内对橄榄提取物多酚的研发,包括青橄榄及同属的余甘子,有不少单位进行很多研究和报导,有些也已初步实现产业化。

中国协和医科大学药物所吉腾飞等,对欧橄榄叶提取物研究,分离出5个裂环烯醚萜类化合物,即6-O-甲基橄榄苦苷、橄榄苦苷、methyleuropein,15mg、3,4-二羟基苯乙基-4-甲酰基-3-甲酰甲基-4-己烯酯、oleoside。

4 结 语

植物多酚黄酮天然提取物,不仅具有良好的抗自由基抗氧化功能,同时具有良好的抗菌、抑菌效果。因此作为食品添加剂配料使用,不仅能防止食品被氧化和抑制微生物繁殖,还能使人体健康获益。