植物种子皮壳中抗氧化剂阿魏酸与人体健康

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：酚酸在自然界广泛存在于种子皮壳中，是天然的抗氧化剂，对植物种子在恶劣环境下维护其生存和繁衍，发挥着重要保护作用。酚酸类主要活性成分为对-香豆酸、绿原酸、咖啡酸和阿魏酸等。植物中分离提取的阿魏酸，具有抗氧化、清除自由基、抗血栓、提高细胞膜稳定性，以及调节免疫等功能。作者介绍了新型天然抗氧化剂阿魏酸的来源、生产方法、主要功能及国内外研发概况。

关键词：阿魏酸；功能；健康
中图分类号：TS 202.3　**文献标志码**：A　**文章编号**：1673－1689(2012)07－0673－05

Property of Nature Antioxidacts-Plants Ferulic Extracts and Their Bioactivities on Human Health

YOU Xin
(China Food Additivies and Ingredient Association, Beijing 100027, China)

Abstract: Phenolic acids, widely existed in the seed hull, is a kind of natural antioxidant, help plant seeds to maintain its survival and reproduction in the harsh environmentconditions. The mail active ingredient of phenolic acids including : p-coumaric acid, chlorogenic acid, caffeic acid and ferulic acid. Among them, ferulic acid was extracted from plants, has the physio-loguical role on antioxidant and scavenging free radicals, antithrombosis, improve the cell membrane stability, and anti-inflammatory, regulate immune function. So ferulic acid is a kind of natural, nutrition, multi-function food ingredients. At present, ferulic acid widely used in home and abroad used in medicine, food of application into the development phase. This manu-script briefly introduces the new natural antioxidants ferulic acid of source, production method, main function and the domestic and foreign market survey, for reference.

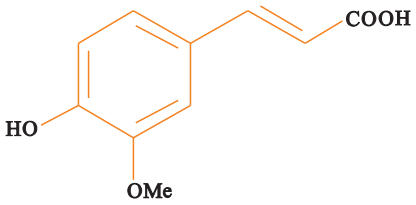
Key words: ferulic, function, health

阿魏酸(ferulic acid)是植物酚酸的重要组成，广泛存在于果蔬及种子皮壳中，作为植物自身含有的抗氧化剂，其对植物种子在恶劣环境下维护其生存和繁衍，发挥着重要作用。研究表明，植物自身的抗氧化剂，其主要活性成分为黄酮和酚酸类化合物，不仅具有抗氧化，还具有抗病的功效。植物抗氧化剂主要是以对-香豆酸、绿原酸、咖啡酸和阿魏酸等为代表。

阿魏酸化学名称为 4-羟基-3-甲氧基肉桂酸，(4-羟基-3-甲氧基苯丙烯酸)分子式：$C_{10}H_{10}O_4$，相对分子质量：194.18

阿魏酸的化学结构如下：

收稿日期：2012－03－25
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。E-mail:youxinbj@sina.com



阿魏酸有顺式和反式两种，顺式为黄色油状体，反式为白色至微黄结晶，常呈正方形结晶或纤维结晶，分子式为 $CH_3OC_6(OH)CHCHCOOH$，相对分子质量 194.19，熔点 174 ℃，从植物酚酸中分离提取的阿魏酸，对人体具有抗氧化和清除自由基、抑制血小板聚集、促进解聚、抗血栓形成、提高细胞膜稳定性，以及抗炎、调节免疫等多种功能，是一种天然、营养、多功能的食品配料。

工业生产天然阿魏酸，一般从中药材中提取，如当归、川芎、蜂胶、酸枣仁等，因此也称天然阿魏酸为当归素。

日本厚生省批准阿魏酸为特定保健用食品素材，作为抗氧剂列入 2008 年既存添加剂自主规格第四版，用于果蔬加工中杀灭活性氧化酶和消除果蔬被辐射剂的污染。用于食品中可防止果蔬氧化、预防天然色素褐变。此外，阿魏酸对人体具有消除紫外线的伤害和增进记忆等功能。日本丸善制药以米糠为原料提取的阿魏酸制剂，Sankanon - FRL，配以维生素 C、碳酸钠、葡聚糖商品粉剂，具水溶性，无异味，不改变食物的风味。主要用于防止四季豆、青椒、西兰花等蔬菜的变色，预防香蕉、苹果等水果的褐变，以及防止虾、蟹等甲壳动物的变色。阿魏酸制剂已进一步应用到熟食制品的防变味、变色和抗氧化方面。

欧盟允许阿魏酸有控制地在医药领域中，用于治疗冠心病、脑血管疾病；在化妆品中主要具有防御紫外线和抗氧化的美白、祛斑、防晒等功用。

德国 MARCUS 公司研究认为：经常饮用含多酚和花色苷的红葡萄酒，有助于降低心血管发病率，该公司用水萃取葡萄皮，获得红葡萄提取物，其中含有较高的多酚和花色苷，已被批准用于膳食补充剂。

西班牙研究人员发现，西红柿中除含有强抗氧化剂蕃茄红素以外，还含有新型抗氧化剂阿魏酸酰基去甲肾状腺素，可用于油脂抑制酸败，因去甲肾状腺素具有改善心血管的功能，故阿魏酸酰基去甲肾状腺素可用于膳食补充剂和功能食品配料。阿魏酸酰基去甲肾状腺素的抗氧化活性为 VE 的 4.5 倍，VC 的 10 倍，白藜芦醇的 14 倍。

2002 年 6 月，美国 FDA 公布葡萄籽提取物(GRNno. 93)为公认安全食品，用于果汁和果味饮料作为抗氧剂，以预防其变质。葡萄籽中含有酚酸、黄酮、原花青素物质。

葡萄籽提取物的抗氧化效果是 VE 50 倍，VC 20 倍，其抗氧化成分主要有黄酮和酚酸类化合物。

2010 年 12 月 FDA 又发布了新的公告，认同小麦麸提取物为 GRAS，小麦麸提取物含有质量分数 1.5%的阿魏酸，1%的糖醛酸和大量阿拉伯糖木糖低聚糖，可作为有益于人体健康的益生元功能配料，应用于食品饮料和膳食补充剂。

阿魏酸于植物细胞壁中，多以酯的形式存在，与碳水化合物以共价键连接，游离态的阿魏酸含量很低。

阿魏酸微溶于冷水，可溶于热水，易溶于乙醇、甲醇、丙酮，乙酸乙酯，稍溶于乙醚，难溶于苯。

脂溶性阿魏酸：阿魏酸与甾醇结合成阿魏酸脂，常存在于植物种子表皮中，如米糠、麸皮、玉米皮，可用溶剂萃取；不溶性阿魏酸：阿魏酸以多性形式与植物细胞多糖、蛋白质和木质素结合，呈不溶状态。

应该指出，作者所阐述的阿魏酸，并不是中草药阿魏的提取物。中草药阿魏(Resina Ferulae)，常指伞形科植物新疆阿魏的树脂。从阿魏根或根茎切开渗出的胶树脂，即阿魏，多数呈不规则球状或块状，外表暗黄色或黑棕色。

阿魏含挥发油 10%～17%，树脂 40%～64%，树胶 25%，灰分 1.5%～10%(均为质量分数)。块状品含无机杂质可达质量分数 60%以上。阿魏挥发油中含蒎烯，并伴有多种二硫化合物，其中仲丁基丙烯基二硫化物约占 45%，即是阿魏有特殊蒜臭的原因。

阿魏酸可与新鲜配制的三氯化铁和铁氰化钾混合溶液呈现特征深蓝色，因此可用此化学方法对阿魏酸做定性分析。现国内外常用高效液相色谱法对阿魏酸定性定量。

1 阿魏酸的原料来源

植物酚酸中的阿魏酸，广泛存在于各种植物，

主要有以下几类：1）中药：阿魏、川芎 、卷柏石松 、木贼等；2）食用植物：洋葱、黄菊花等；3）种子皮壳：麦麸、米糠、玉米皮以及蔗渣、甜菜粕等。

暨南大学食品系欧仕益等，利用粉末活性炭分离阿魏酸，质量分数分别为：燕麦麸 0.3%，麦麸 0.5%，甜菜渣 0.9%。葡萄酒中含有从葡萄中溶出的大量生理活性物质，主要为多酚类化合物，也含有阿魏酸。于贞等（2002）采用 HPLC 法测得每升张裕干红葡萄酒中的酚酸质量：没食子酸 43.14 mg、原儿茶酸 1.14 mg、绿原酸 1.26 mg、咖啡酸 1.01 mg、对香豆酸 1.31 mg、O-香豆酸 1.19 mg、阿魏酸 0.56～1.19 mg。曹炜等（2005）测定了 5 种国产不同品牌的葡萄酒，多酚类化合物质量浓度分别为没食子酸 0.52～6.30 mg/L、原儿茶酸 0.46～2.99 mg/L、绿原酸 1.11～11.77 mg/L、咖啡酸 1.72～8.64 mg/L、对香豆酸 1.27～6.21 mg/L、O-香豆酸 0.47～2.14 mg/L、阿魏酸 0.15～1.41 mg/L。

2 阿魏酸的生产方法

阿魏酸除植物原料提取外，还有化学合成法（是以香兰素为基本原料）、生物合成法（用微生物将阿魏酸前体，转化为阿魏酸，如将丁香油中提取得到的丁香酚肉桂酸酯转化为阿魏酸。其中以含阿魏酸的植物种子皮壳提取，较为广泛。作者主要探讨以麦麸、米糠、谷维素等 3 种原料制取的阿魏酸。

2.1 麦麸

用麦麸提取时，溶出物中除阿魏酸，还有其他水溶、醇溶性物质，需进行进一步分离纯化。

刘子立等研究发现：用麦麸经酶解，酶解液树脂分离提取阿魏酸。采用 D201 大孔树脂，料液阿魏酸质量浓度在 2～3 g/L，料液上柱吸附再洗脱，洗脱液阿魏酸收率达 97%以上。

暨南大学食品科学与工程系欧仕益等研究发现：研究粉末活性炭对阿魏酸的吸附能力，最大吸附量为 325～340mg/g。乙醇、乙酸乙酯只能将活性炭所吸附的少部分阿魏酸洗脱出来，而质量分数 2%的 NaOH 溶液，能完全洗脱被吸附的阿魏酸，阿魏酸纯度大大增加。

陕西科技大学刘树兴等研究发现：小麦麸皮中含量最高的酚酸，主要通过酯键与多糖和木质素交联，或自身酯化或醚化形成二阿魏酸。可利用碱液对小麦麸皮强裂解性、乙醇对阿魏酸的高溶解力再辅以超声波破碎，提取小麦麸皮中阿魏酸。采用 HPD-100 型大孔吸附树脂纯化小麦麸皮阿魏酸最佳工艺条件为：上样液质量浓度为 0.2 mg/mL，吸附饱和后，先用 2 倍体积蒸馏水冲洗除去杂质，再用体积分数 60%乙醇溶液洗脱解吸。解吸液经浓缩、真空干燥后，制品中阿魏酸平均质量分数为 23.4%。

哈尔滨商业大学食品工程学院李次力研究发现：酶－碱法协同处理麦麸制备阿魏酸的工艺，最佳工艺为：酶解 pH 5、温度 55 ℃、麦麸质量分数 8%、时间 5 h；碱解料液质量体积比为 1 g∶15 mL、温度为 60 ℃、时间 6 h、亚硫酸钠质量分数 1.0%、氢氧化钠质量分数 1.5%。提取出的阿魏酸，具有较好的抗油脂氧化能力和抑菌功能。

2.2 米糠

安徽工程科技学院生物化学工程系戴清研究发现：初始 pH 4.7，酶解温度 45.2 ℃，加酶量（酶原液浓度 5 mg/mL）2.2 mL，酶解时间 4 h。阿魏酸的提取率为 226.26 mg/hg，是常规直接提取的 2.5 倍。

中南大学化学化工学院廖律等研究发现：米糠提取阿魏酸最佳工艺条件：质量分数 1%氢氧化钠溶液与乙醇按体积比 4∶1 的比例混和，80 ℃下提取 6 h，固液质量体积比为 1 g∶8 mL，加入 0.2 g/L 的亚硫酸钠作为抗氧化剂。阿魏酸提取结果碱醇法 202.4 mg/hg，加入亚硫酸钠后达 223.9 mg/hg。

2.3 谷维素

谷维素是我国常用准字号药物，具有调节植物神经功能失调及内分泌平衡障碍作用。预防脂质过氧化、降低血清胆固醇、改善神经官能症、妇女更年期综合症的镇静助眠等功能。

在化妆品中谷维素作为抗氧剂，具有防腐及预防老年皮肤干燥等功效。谷维素安全评价结论：无遗传损伤和致癌活性。

谷维素系阿魏酸与植物甾醇的结合脂，且易于水解，因此，可以先用碱水解谷维素，再用酸化的方法制备阿魏酸。谷维素外观为白色结晶粉末，无味，加热下可溶于各种油脂，不溶于水。

种子皮壳麦麸、米糠、玉米皮含有阿魏酸，其相

应的加工产品,如米糠油、玉米加工浸泡水的玉米浆等,均是工业上提取谷维素的最好原料。粗米糠油含较高谷维素,很多药厂用它提取谷维素,亦可以用脱脂后的米糠粕为原料,用氢氧化钠和乙醇液,提取脱脂米糠中阿魏酸。

谷维素其化学构成是植物甾醇(三萜烯醇)阿魏酸酯混合物。故以谷维素为起始原料,分离提取阿魏酸和甾醇,流程简便,且来源丰富,其主要技术问题是选择不同的分离技术和装备。

3 阿魏酸的主要生理功能

阿魏酸的生理功能,国内外研究报道得比较多,如江南大学食品科学与安全教育部重点实验室张娟、金青哲、王兴国研究认为:阿魏酸具有以下功能:抗血小板凝集和血栓形成;清除亚硝酸盐、氧自由基、过氧化亚硝基;抗菌、消炎;抗肿瘤;抗突变;增加免疫功能;增强精子活力和运动性等。

3.1 抗氧化、清除自由基

自由基是细胞中正常生物化学过程的副产物,特别是糖和脂肪的代谢。一旦产生了自由基,它会损害生物学组织结构,包括细胞膜内部和细胞周围的各种组份,均会被损害。这就是常说的细胞老化。阿魏酸是一种最优的抗氧剂,具有很强的抗氧化活性,对过氧化氢、超氧自由基、羟自由基、过氧化亚硝基都有强烈的清除作用。阿魏酸不仅能清除自由基,而且能抑制和清除产生自由基的酶。

3.2 改善心脑血管健康

阿魏酸具有防止血脂被氧化,抗血小板凝集和血栓形成,改善心脑血管健康等作用。研究表明阿魏酸有明显的降压作用。

3.3 提高免疫抗癌作用

台湾学者用阿魏酸对细胞织的研究指出:阿魏酸能促进人体白血球的生长和增加 IFN 伽玛干扰素的分泌,这是一种免疫系促进蛋白质。这一研究结果说明,将某些传统含阿魏酸植物的配料,作为癌症病人和传染病患者的免疫进剂,提供了有力的支持。

近年来,阿魏酸对抗结肠癌的研究较多。Kawabata 等采用偶氮甲烷(AOM)诱导 F334 鼠产生结肠癌,发现饲喂含有 500 mg/kg 阿魏酸的异常病灶隐窝数下降了 27%。

α-生育酚阿魏酸酯具有很高的抗氧化性能、防止紫外线伤害及抑制皮肤癌等生理活性。目前,国内外用化学方法合成 α-生育酚阿魏酸酯。

3.4 抗疲劳

阿魏酸是 β-谷维素代谢的前导物,谷维素曾广泛应用于普通人群和赛跑运动员中,用以提高运动的能量,其原理是由于阿魏酸中和了自由基,防止了细胞制造能量机构线粒体内膜的损害,即增进了抗疲劳功能。

3.5 防止钙流失

经骨代谢研究指出,阿魏酸能预防骨质的流失。其作用的机理不同于雌激素,用于骨质疏松症的新的钙吸收促进剂;此外阿魏酸还具有改善妇女更年期综合症的功用。

3.6 改善记忆

阿魏酸对于老年人具有恢复和改活善记忆的功能。通过对 98 位退行性疾病老年患者,使每日服用阿魏酸 100 mg,经过 9 个月的临床结果,所有患者认知度均有明显改善。此外还有报道称,动物试验证明:阿魏酸摄入量达 9.5 mg/kg,能降低大鼠血糖含量。

阿魏酸的临床应用中,未见明显的毒副作用。相反,研究发现,阿魏酸的钠盐对其他药物损伤的肝细胞有一定的保护作用,阿魏酸还能部分减轻一些药物的肾脏毒性,其在减轻其他药物的毒副作用方面有较好的应用前景。

4 阿魏酸在医药和食品中应用状况

4.1 医药

作为防治心血管疾病的药物,阿魏酸和阿魏酸钠,国内市场应用十分普遍。

4.1.1 天然阿魏酸 别名:3-甲氧基-4-羟基肉桂酸,3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)2-丙烯酸,4-羟基-3-甲氧基肉桂酸,3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯酸。CAS 编号:1135-24-6 规格型号:98%。理化性质:顺式:黄色油状物,熔点 174°,溶于热水、乙醇及醋酸乙酯,易溶于乙醚,微溶于石油醚及苯。

用途:具有抗炎、止痛、抗血栓形成,抗紫外线辐射,抗自由基以及人体免疫功能的作用。在临床上主要用于冠心病、脑血管病、脉管炎、白红细胞和血小板减少等疾病的治疗。生产单位:武汉远城科

技发展有限公司和武汉市合中生化制造厂。

4.1.2　阿魏酸钠　阿魏酸钠是阿魏酸的钠盐，(Sodium ferulate)，化学名为：3－甲氧基－4－羟基桂皮酸钠盐(4-羟基-3-甲氧基肉桂酸)。相对分子式：$C_{10}H_9NaO_4$，相对分子质量：216.17。

阿魏酸钠能清除自由基，防治脂质过氧化，可抑制胆固醇的合成，降低血脂，增强免疫机能，并具有一定的镇痛、解痉作用。主要用于动脉粥样硬化、冠心病、脑血管病、肾小球疾病、肺动脉高压、糖尿病性血管病变、脉管炎等血管性病症的辅助治疗，亦可用于偏头痛、血管性头痛的治疗。

口服：用于偏头痛、血管性头痛，一次 50～100 mg，一日 3 次。用于冠心病、脑血管病、脉管炎和血小板减少症，一次 20～100 mg，一日 3 次。

小鼠口服半数致死量(LD50)为 3.2 g/kg。大鼠灌胃给药 600 mg/kg，每天一次，连续给药 3 个月，血液学和血液生化学指标检测结果均属正常，主要脏器病理组织学检查未发现药物引起的病理变化。

阿魏酸钠主要生产企业：长春天诚药业有限公司、天子福国际药业(江苏)有限公司、江苏苏南药业实业有限公司、盐城朗德化学品科技有限公司(同时生产阿魏酸、异阿魏酸、阿魏酸甲酯、阿魏酸乙酯等)。

4.2　食品

阿魏酸可作为合成香兰素的前体物质，通过微生物酶将阿魏酸转化成香兰素；由于阿魏酸具有抗氧化活性和抑菌作用，作为食品的防腐保鲜剂，日本已允许用作食品添加剂，作为抗氧化剂和机能促进物质可应用于运动食品中，阿魏酸作为交联剂，逐渐地应用于制备食品胶和可食性包装膜；利用阿魏酸抗氧化功能，制备具有抗氧化活性的低聚糖。

东北林业大学林学院王萍等，采用木聚糖酶水解麦麸，制备了阿魏酸低聚糖。江南大学食品学院，食品科学与技术国家重点实验室姚惠源等，利用色谱技术对小麦麸皮中阿魏酰低聚糖进行了分离与结构分析研究。阿魏酰低聚糖由酯化的阿魏酸、阿拉伯糖和木糖所组成。是一种 3 个木糖、阿拉伯糖和一个阿魏酸结合的低聚糖苷。

山东龙力科技集团研究用玉米皮、麸皮酶解制阿魏酸低聚糖。酶解后糖收率为玉米皮：14.48%，麸皮：23.14%。玉米皮、麸皮在木聚糖酶的作用下，分解出来的糖在组成，和过去用玉米芯原料酶解得到的低聚木糖构成，无太大差异，主要是木二糖和木三糖。提取液中的阿魏酸大部分以共价结合的形式存在，以游离形式存在的较少。其中，玉米皮渣中游离阿魏酸的质量浓度为 38.5 μg/mL，结合态的阿魏酸质量浓度为 101.6 μg/mL；

为保持传统酶解制低聚木糖工艺，但要求提高产品阿魏酸含量，作者和企业合作，在实验室条件下，共同研发了简化预处理工艺，降低成本，常温常压原料预处理方法，获得成功，并将这一成果，以一种含阿魏酸的低聚木糖的方法，申报了发明专利，于 2010 年 9 月 14 日，得到国家知识产权局批复受理。具体结果为：玉米皮预处理后酶解含阿魏酸的低聚木糖收率 14.48%，其中阿魏酸质量分数 1.4%；麸皮预处理后酶解，含阿魏酸的低聚木糖收率 23.14%，其中阿魏酸质量分数 0.248%。

4.3　化妆品

阿魏酸在化妆品中作为抗氧化剂，可抑制自由基的产生，调节内分泌，使皮肤具有抗紫外线，使其细腻、光泽、富有弹性，改善肤质。阿魏酸通过抑制色素细胞的酪氨酸酶(Tyrosinase)与铜离子反应，来减少黑色素的形成与沉淀，防止因日晒而形成的色斑及雀斑。

2010 年 5 月美国 SkinCeuticals 修丽可护肤用品登陆中国市场。修丽可称：包含了天然的 15%左旋 VC、1%VE 以及特别融入的 Ferulic Acid 阿魏酸成份，使原来 VC＋VE 的独特抗氧化能力，得到进一步提升。