

植物抗氧化成分的研究进展

张桂芝¹, 耿莎², 杨海燕¹, 陈钢^{3,*}, 黄文书¹, 李瑾瑜¹

(1. 新疆农业大学食品科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830052 2. 咸阳市产品质量监督检验所 陕西 咸阳 712000

3. 南昌大学生命科学学院, 食品科学教育部重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要: 天然的抗氧化剂可有效的减少与衰老相关的疾病, 利用天然抗氧化剂防病治病便成为新的研究热点。本文综述了天然植物中起抗氧化作用的活性成分及其抗氧化的作用机理。

关键词: 天然植物; 抗氧化剂; 活性成分; 机理

Research Progress on Antioxidantive Components of Plants

ZHANG Gui-zhi¹, GENG Sha², YANG Hai-yan¹, CHEN Gang^{3,*}, HUANG Wen-shu¹, LI Jin-yu¹

(1. College of Food Science, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830052, China;

2. Xianyang Institute Supervision and Testing on Product Quality, Xianyang 712000, China;

3. Key Laboratory of Food Science, Ministry of Education, College of Life Science, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: The natural antioxidant can decrease many disease related to consenesence. This article summarizes the components which plays the antioxidant function come from nature plant, and the action mechanisms of antioxidant also be discussed.

Key words: nature plant; antioxidant; active components; mechanisms

中图分类号: Q505

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)12-0551-03

自由基是人体进行生命活动时所产生的一种活性分子, 是外层轨道上具有单个不配对的原子、原子团和

分子的总称, 是携有单电子的活性极高的化学质点。正常情况下, 自由基具有调节细胞间的信号传递和胞生

收稿日期: 2007-10-16

* 通讯作者

作者简介: 张桂芝(1973-), 女, 博士研究生, 研究方向为功能食品。

- [23] YIN P, NISHINA N, KOSAKAI Y, et al. Enhanced production of L(+)-lactic acid from corn starch in a culture of *Rhizopus oryzae* using an air-lift bioreactor[J]. J Ferment Bioeng, 1997, 84: 249-253.
- [24] HANG Y D, HAMAMCI H, WOODMAS E E. Production of L(+)-lactic acid by *Rhizopus oryzae* immobilized in calcium alginate gels[J]. Biotechnol Lett, 1989(11): 119-120.
- [25] HAMAMCI H, RYU D D Y. Production of L(+)-lactic acid using immobilized *Rhizopus oryzae*[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1994, 44: 125-133.
- [26] TAMADA M, BEGUM A A, SADI S. Production of L(+)-lactic acid by immobilized cells of *Rhizopus oryzae* with polymer supports prepared by γ ray induced polymerization[J]. Biotechnol Bioeng, 1992, 74(6): 379-383.
- [27] ZHOU Y, DOMINGUZE J M, CAO N J. Optimization of L(+)-lactic acid production from glucose by *Rhizopus oryzae* ATCC 52311[J]. Applied Biochem Biotech, 1999, 77~79: 401-407.
- [28] 白冬梅, 赵学明, 李鑫钢, 等. 米根霉发酵生产L(+)-乳酸研究进展[J]. 现代化工, 2002, 22(6): 9-13.
- [29] DU J X, CAO N J, GONG C S. Production of L-lactic acid by *Rhizopus oryzae* in a bubble column fermentor[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1998, 70~72: 323-329.
- [30] PARK E Y, KOSAKAI Y, OKAE M. Efficient production of L(+)-lactic acid using mycelial cotton-like flocs of *Rhizopus oryzae* in an air-lift bioreactor[J]. Biotechnol Prog, 1998, 14: 669-706.
- [31] KOSAKAI Y, PARK Y S, OKABE M. Enhancement of L(+)-lactic acid production using mycelial flocs of *Rhizopus oryzae*[J]. Biotechnol Bioeng, 1997, 55: 461-470.
- [32] SOCCOL C R, MRIN B, RAIMBAULT M. Potential of solid state fermentation for production L(+)-lactic acid by *Rhizopus oryzae*[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 1994, 41: 286-290.
- [33] 高年发, 樊晓翔, 杨枫. 玉米粉的L乳酸发酵[J]. 中国酿造, 1997(2): 19-25.
- [34] YIN P, YAHIRO K, ISHIGAKI T. L(+)-lactic acid production by repeated batch culture of *Rhizopus oryzae* in air-lift bioreactor[J]. J of Fermentation and Bioengineering, 1998, 85(1): 96-100.
- [35] 吴清林, 李学梅, 郭宝江. 米根霉直接发酵玉米粉生产L(+)-乳酸的新工艺[J]. 广州食品科技, 2001, 17(3): 16-18.
- [36] 陆玲, 袁生. 真菌顶端生长菌丝内CaM的免疫组化定位[C] // 中国菌物学会论文摘要, 1993: 176.
- [37] 裘维蕃. 菌物学大全[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 287.
- [38] 匡群, 孙梅, 施大林, 等. 耐氨米根霉发酵生产L-乳酸的研究[J]. 生物技术, 2005, 15(4): 65-67.
- [39] 汤凤霞, 乔长晟, 张海红. 原位分离技术在L-乳酸发酵中的应用[J]. 宁夏农学院学报, 2001, 22(2): 70-72.

长、抑制病毒和细菌的作用。但体内自由基过多,可导致细胞和组织器官损伤、诱发各种疾病、加速机体衰老,最终导致疾病的发生。同自由基损伤相关的疾病有:动脉粥样硬化、高血压、白内障、癌症、心肌缺血再灌注损伤、关节炎和类风湿症等^[1]。

水果、蔬菜,药用植物中均含有许多抗氧化成分,有的是作为抗氧化剂直接具有抗氧化自由基的作用、有的是激活抗氧化酶的核心元素等。摄取天然抗氧化剂可有效的减少与衰老相关的疾病如肿瘤、心血管疾病、糖尿病等很多疾病的发生率。人们十分关注人工合成的抗氧化剂可能带来的毒性,于是利用天然抗氧化剂防病治病便成为新的研究热点。本文就植物抗氧化食品的研究现状做一综述。

1 主要活性成分

植物提取物的抗氧化活性成分主要有黄酮类化合物、多酚类化合物、维生素等类型。

1.1 黄酮类化合物

许多黄酮类化合物显示出明显的抗氧化特性,如水飞蓟素、黄芩甙、三羟基查尔酮、银杏黄酮、槲皮素等。紫葡萄皮、山楂、菠菜、甘薯叶、茄子皮和山西黑苦荞麸皮等提取物中分离的黄酮类物质均具有较强的清除自由基能力^[2-4]。陈钢等^[5]对荷叶进行了提取,发现其乙醇提取物具有较强的抗氧化活性,其主要功能成分就是黄酮类物质。张英^[6]等报道竹叶的总黄酮含量及其清除 ROS 自由基能力与银杏叶具有可比性,是一种优良的天然抗氧化剂新资源。黄酮类化合物为物羟基位置以及羟化程度是确定其抗氧化活性的重要因素, B 环上具有邻二酚羟基的黄酮抗氧化活性最强,研究还发现一个环上的邻二羟基与另一个环上的对二羟基产生很有潜力的抗氧化性, A 环上的 5, 7, 8 位增加羟基可以不同程度地增加抗氧化能力。

1.2 多酚类化合物

植物来源的抗氧化成分种类繁多,近年来含有酚羟基的化合物越来越受到人们的关注,主要是因为它高效的抗氧化性和存在的普遍性^[7-8]。

茶叶作为抗氧化剂资源,近年国内外许多人对其进行了深入的研究,明确其抗氧化成分为多酚类衍生物,其中儿茶素没食子酸酯抗氧化活性最强,在茶叶占 5%~8%。茶多酚作为食品抗氧化剂已被我国卫生部批准,列入食品添加剂卫生标准(GB12493-90)。Tsutomu^[9]等报道从葡萄籽、山楂、苹果和可可等提取的原花青素清除羟基的效果远高于茶多酚,且其中的原花青素二聚体抗氧化活性最强。阿魏酸、鞣花酸和绿原酸等酚酸类化合物也均具有较强的抗氧化活性。现已发现唇形科植物迷迭香和鼠尾草具有优异的抗氧化能力,其中起到强

抗氧化性的物质是三种酚系二萜化合物:迷迭香酚、表迷迭香酚和异迷迭香酚,它们对猪油和亚油酸都有强的抗氧化能力,对猪油的抗氧化能力是 BHT 和 BHA 的 4 倍。其抗氧化性主要体现在:通过还原反应降低环境中氧含量,或作为氢供体与环境中自由基结合,终止自由基引发的连锁反应^[10]。

1.3 维生素

VE、VC 及其衍生物,既是食品营养素,又可作为抗氧化剂。许多水果和蔬菜中富含 VE 和 VC 等物质。水溶性 VC 可以协同 VE 抵抗氧自由基^[11],其机理为 VC 消除环境中的氧自由基而保护 VE,节省 VE 的使用。VE 是脂溶性小分子抗氧化剂代表性物质,可以防止细胞膜上的脂质被氧化,否则因其氧化产生的脂褐素会促使细胞衰老,从而影响组织器官的生理功能。蔬菜中的 β -胡萝卜素或番茄红素可与过氧化氢自由基反应生成碳自由基而稳定下来。水溶性 VB₂ 是若干抗氧化酶的辅酶,使抗氧化酶起到清除自由基等抗氧化的作用^[12]。

1.4 皂苷类

近年来研究表明,皂苷大多具有明显的抗氧化作用,皂苷类的抗氧化作用则可能是其延缓衰老、抗动脉粥样硬化、抗缺血再灌注损伤等药理作用的共同作用机制^[13]。根据苷元的化学结构分为甾体皂苷和三萜皂苷两类。人参、刺五加、升麻、黄芪中含有萜类皂苷,麦冬、洋地黄、党参中含有甾体皂苷,均可抑制自由基的形成。具抗氧化活性的皂苷还有三七总皂苷、西洋参皂苷、绞股蓝皂苷。柴胡根含皂苷约 2%,主要皂苷为柴胡皂苷 a、c 和 d,果实亦含多种皂苷。党参根含三萜类化合物、皂苷、多种甾醇和甾苷等。人参皂苷 Rb1(ginsenoside Rb1) 和人参皂苷 Rg3(ginsenoside Rg3) 的混合物能阻止神经元产生过量硝酸,延缓衰老^[14]。

1.5 生物碱类

生物碱类化合物在双子叶植物中分布较广,可存在于植物的各个器官中,亦有只局限于某一器官中。一种植物往往含有数种至数十种生物碱。生物碱可作为活性氧猝灭剂,通过与 O₂ 碰撞,本身获得能量而使¹O₂ 失活转变为³O₂。影响生物碱抗氧化活性的结构因素主要是立体结构和电性因素,杂环中氮原子“裸露”在外有利于充分地接近活性氧并与之反应,抗氧化效果就越好,供电子基团或可使氮原子富有电子的结构因素也可增加抗氧化活性。千金藤素等多种双苄基异喹啉类生物碱抑制膜脂质过氧化作用,其作用与分子中醚键数目有关,三醚键>二醚键>单醚键,此类药物的膜稳定作用是其抗氧化作用的基础。马钱子碱、去甲乌药碱、四氢小檗碱、苦豆碱等在亚油酸的空气氧化中,具有类似 BHA、BHT 的抗氧化作用^[15]。具有抗氧化作用的生物碱类还有黄连中的四小檗碱、苦豆子中的苦豆碱等。

1.6 其他类

现代研究发现,多糖可通过直接清除 ROS、络合产生 ROS 所必需的金属离子等途径实现抗氧化作用^[16]。香菇、灵芝、猪苓和木耳等真菌子实体提取的多糖也具有防治癌症的作用,特别是硫酸多糖具有多种生理活性^[17]。氨基酸和蛋白质在植物体内可以以游离形式存在,更多的是以与多糖、酚类化合物等结合的形式存在,均具有抗氧化活性,单宁-蛋白质复合物也可清除自由基^[18],不饱和脂肪酸、维生素、矿物质等均均为有效的抗氧化成分。

2 抗氧化作用的机理

总体来讲,氧化和络合是抗氧化的两个主要因素,这两个要素发挥抗氧化作用的途径归纳起来有如下四个方面。

2.1 清除自由基

多数抗氧化剂都是有效的自由基终止剂,它们主要作为氢给予体与脂类自由基反应,使自由基转变为非活性的或较为稳定的化合物,从而干扰或延滞链反应中的链增长步骤,达到抑制氧化的目的^[19],因而能够有效灭活自由基。

2.2 螯合金属离子

许多氧化过程是在金属离子的参与下进行的,能加快脂类化合物的氧化速度。因此除去金属离子对抑制氧化反应也很重要。萧伟祥等研究发现茶黄素对 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 离子络合性强,对 Cu^{2+} 的络合性较弱,郭炳莹等研究证明茶多酚可以络合 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等 10 种金属离子^[20],应指出的是金属离子螯合剂通过螯合引发链反应的物质抑制自由基生成,不能直接与自由基结合从而起到的是间接抗氧化作用,因此单独使用时的抗氧化效果往往不佳,故常常与其他抗氧化剂混合使用。

2.3 清除氧

抗氧化剂也可通过本身的氧化还原反应来抑制氧化,如 VC 由于分子 2、3 位上存在两个相邻的烯醇式羟基,具有较强的还原性,可以有效地还原油脂中的过氧化物,消耗油脂中的氧,从而抑制氧化反应的发生。

2.4 作用于与自由基有关的酶

抗氧化剂在体内可以抑制导致自由基产生的酶的活性,从而表现出抗氧化作用,如槲皮素可抑制黄嘌呤氧化酶及细胞色素 P-450 的活性,甘草次酸由于能够抑制苯丙羟化酶而起到抗脂质过氧化作用,TP 能有效地抑制细胞中 NADPH 细胞色素还原酶及细胞色素 P-450 的活性。

3 展望

抗氧化剂在食品、医疗、保健和化妆品等领域有

着十分广泛的应用。由于天然抗氧化剂具有来源广泛、提取率高、抗氧化活性强、与机体亲和力强和安全性高等优点具有取代合成抗氧化剂趋势,是今后的研究重点。另外,天然抗氧化剂尚需在有效成分的抗氧化机理、协同作用、构效关系和分子设计等方面开展深入研究,为中草药开发抗氧化剂的应用奠定理论基础,同时要加强天然植物原料提取、分离纯化有效成分工艺研究,以尽快实现天然抗氧化剂的产业化。

参考文献:

- [1] 赵保路. 氧自由基和天然抗氧化剂[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 1-23.
- [2] 张名位, 郭宝江. 果蔬抗氧化作用研究进展[J]. 华东师范大学学报: 自然科学版, 2001(4): 115-120.
- [3] BERGMAN M, VARSHAVSKYL T, GOTTL I H. The antioxidant activity of aqueous spinach extract: chemical identification of active fractions [J]. *Phytochemistry*, 2001, 58(1): 143-152.
- [4] NODA Y, KNEYU K T, IGARASHI K, et al. Antioxidant activity of nasunin, an anthocyanin in eggplant peels [J]. *Toxicology*, 2000, 148(2/3): 119-123.
- [5] 陈钢, 苏伟, 杜佳菁, 等. 荷叶膳食纤维抗氧化物质提取研究[J]. 江西食品工业, 2006(1): 27-28.
- [6] 张英, 吴晓琴, 俞卓裕. 竹叶和银杏叶总黄酮含量及其抗自由基活性的比较研究[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(4): 254-257.
- [7] 石碧, 狄莹. 植物多酚[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 95-97.
- [8] ZALACAIN A, CARMONA M, LORENZO C O, et al. Antiradical efficiency of different vegetable tannin extracts [J]. *Journal of the American Leather Chemists' Association*, 2002, 97(4): 137-142.
- [9] TSUTOMU H, HARUKA M, MIDORI N, et al. Proanthocyanidin glycosides and related polyphenols from cacao liquor and their antioxidant effects [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(7): 749-758.
- [10] BORS W, MICHEL C. Chemistry of the antioxidant effect of polyphenols [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2002, 957: 57-69.
- [11] 陈主初. 病理生理学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2001: 94.
- [12] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法, 等. 生物化学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 438.
- [13] 徐先祥, 夏伦祝, 高家荣. 中药皂苷类物质抗氧化作用研究进展[J]. 中国中医药科技, 2004, 11(2): 126-128.
- [14] 朱建明. 人参皂甙的抗衰老作用研究进展[J]. 中医药信息, 1998, 23(2): 18-20.
- [15] 句海松, 韩哲武. 小檗胺的抗氧化作用[J]. 中国药理学报, 1990, 11(6): 539-541.
- [16] 周林珠, 杨祥良, 周井炎, 等. 多糖抗氧化作用研究进展[J]. 中国生化药物杂志, 2002, 23(4): 210-212.
- [17] 王兆梅, 李琳, 郭祀远, 等. 多糖结构修饰研究进展[J]. 中国医药工业杂志, 2002, 33(2): 616-620.
- [18] RIEDL K M, HAGEMAN A E. Tannin-protein complexes as radical scavengers and radical sinks [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(10): 4917-4923.
- [19] SLOBEDAN V, JOVANOVIĆ A, YUKIHIK O, et al. Antioxidant potential of Gallocatechins. pius radiolysis and laser photolysis study [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 9881-9888.
- [20] 郭炳莹, 程启坤. 茶汤组分与金属离子的络合性能[J]. 茶叶科学, 1991, 11(2): 139-144.