

葡萄籽中的天然抗氧化剂及其保健功能*

林亲录 施兆鹏 秦 丹

(湖南农业大学食品科技学院,长沙 410128)

摘 要 葡萄酒的保健作用已引起国内外许多科学家的高度重视,保健作用主要归功于其中的多酚类天然抗氧化剂。葡萄酒(特别是红葡萄酒)中的天然抗氧化剂很大一部分是来自葡萄籽。本文综述了近年来国内外葡萄籽中天然抗氧化剂种类的研究结果。葡萄籽中主要的天然抗氧化剂是酚酸类(phenolic acids)和黄烷醇类(flavan-3-ol)及其寡聚物,寡聚物主要是原花色色素 B 族(procyanidin B)、C 族(procyanidin C)、T 族(procyanidin T)及其酯型类天然抗氧化剂。
关键词 葡萄籽,葡萄酒,天然抗氧化剂,保健功能

葡萄酒的酿造已有几千年的历史^[1],最早的葡萄酒在古希腊、埃及等国是一种神圣的供品,誉为神赐物^[2]。葡萄堪称“水果之王”,从全世界范围来看,其栽培面积早已超过 $1 \times 10^7 \text{hm}^2$,相当 3 个荷兰国土面积,葡萄产区多位于北回归线以北及北纬 50 度以南的地区。全世界葡萄产量的 90% 用于酿造葡萄酒,葡萄酒是仅次于啤酒的第二大含酒精饮料,全世界葡萄酒年平均产量在 4000 万 t 左右,产销量逐年增加^[2]。我国生产葡萄酒也有几千年的历史,1954 年第一个 5 年计划期间,葡萄酒的建设已纳入 156 项国家重点建设项目之一,近 50 a 的艰苦奋斗,我国的葡萄酒业成就辉煌,产品质量达到国际水平,质量标准与国际接轨,产品结构调整合理,采用世界著名葡萄品种为原料,并相应建立了各种葡萄基地,已形成独具特色的酒业工业^[3]。葡萄酒工业的稳步发展主要归功于其丰富的营养保健作用,特别是对多酚类物质的保健作用在全世界食品营养界和医学界掀起了研究高潮^[4]。葡萄各个部位都不同程度含有多酚类化学成分,随着研究的深入,国内外很多的研究人员发现,葡萄籽中的多酚类天然抗氧化剂无论是含量还是种类都比葡萄皮和葡

萄果肉丰富得多,籽中的这些多酚类物质表现出了极强的抗氧化能力,在酿酒过程中能溶入酒液中并发生着纷繁复杂的变化,这些变化不仅影响葡萄酒的外观色泽、口感风味,而且影响其营养保健功能。另外,从葡萄籽中提取的天然抗氧化剂已在医药、化工、食品添加剂等领域得到了广泛的应用。

1 葡萄籽中多酚类(polyphenols)的种类

表 1 列出了葡萄籽中主要的多酚类物质^[1]。该物质是一类含有苯环结构的有机化合物,在苯环的不同部位有“—OH”等取代基。根据其结构的不同,可将葡萄籽中的多酚类物质分为两大类:非类黄酮类(non-flavonoids)和类黄酮类(flavonoids)。非类黄酮类依其分子结构的不同又可分为安息香酸类(benzoic acid)、苯甲醛类(benzaldehyde)、肉桂酸类(cinnamic acid)、肉桂醛类(cinnamaldehyde)、对羟苯基乙醇类(tyrosol)等几类,每类又包括很多种。葡萄籽中这些酚类化合物是葡萄果实生长发育过程中新陈代谢的产物,而且主要是次生代谢产物。葡萄籽中的类黄酮(flavonoids)依其分子基本结构单元

第一作者:博士,副教授。

* 湖南省自然科学基金资助项目(No. 01JJY2096)

收稿时间 2002-04-08

表1 葡萄籽中主要寡聚体天然抗氧化剂

类型	英文简写	中文	
B族 二聚体	B1	Ec-(4 β -8)Cat	表儿茶素(4 β -8)儿茶素
	B2	Ec-(4 β -8)Ec	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素
	B3	Cat-(4 α -8)Cat	儿茶素(4 α -8)儿茶素
	B4	Cat-(4 α -8)Ec	儿茶素(4 α -8)表儿茶素
	B5	Ec-(4 β -6)Ec	表儿茶素(4 β -6)表儿茶素
	B6	Cat-(4 α -6)Cat	儿茶素(4 α -6)儿茶素
	B7	Ec-(4 β -6)Cat	表儿茶素(4 β -6)儿茶素
	B8	Cat-(4 α -6)Ec	儿茶素(4 α -6)表儿茶素
B族 酯型体	B1-3-O-gallate	Ec-3-O-gallate-(4 β -8)Cat	表儿茶素-3-没食子酸酯(4 β -8)儿茶素
	B2-3-O-gallate	Ec-3-O-gallate-(4 β -8)Ec	表儿茶素-3-没食子酸酯(4 β -8)表儿茶素
	B2-3'-O-gallate	Ec-(4 β -8)Ec-3-O-gallate	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素-3-没食子酸酯
	B4-3'-O-gallate	Cat-(4 α -8)Ec-3-O-gallate	儿茶素(4 α -8)表儿茶素-3-没食子酸酯
	B7-3-O-gallate	Ec-3-O-gallate-(4 β -6)Cat	表儿茶素-3-没食子酸酯(4 β -6)儿茶素
	B2-3-3'-di-O-gallate	Ec-3-O-gallate-(4 β -8)Ec-3-O-gallate	表儿茶素-3-没食子酸酯(4 β -8)表儿茶素-3-没食子酸酯
C族 三聚体	C1	Ec-(4 β -8)-Ec-(4 β -8)-Ec	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素(4 β -8)表儿茶素
	C2	Cat-(4 α -8)-Cat-(4 α -8)Cat	儿茶素(4 α -8)儿茶素(4 α -8)表儿茶素
C族 酯型体	C1-3-O-gallate	Ec-(4 β -8)-Ec-(4 β -8)-Ec-3-O-gallate	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素(4 β -8)表儿茶素-3-没食子酸酯
	C1-3- β -digallate	Ec-(4 β -8)-Ec-3-O-gallate-(4 β -8)-Ec-3-O-gallate	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素-3-没食子酸酯(4 β -8)表儿茶素-3-没食子酸酯
T族 三聚体	T2	Ec-(4 β -8)-Ec-(4 β -8)-Cat	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素(4 β -8)儿茶素
	T3	Ec-(4 β -8)-Ec-(4 β -6)-Cat	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素(4 β -6)儿茶素
	T4	Ec-(4 β -6)-Ec-(4 β -8)-Ec	表儿茶素(4 β -6)表儿茶素(4 β -8)表儿茶素
	T5	Ec-(4 β -8)-Ec-(4 β -6)-Ec	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素(4 β -6)表儿茶素
	T6	Ec-(4 β -6)-Ec-(4 β -8)-Cat	表儿茶素(4 β -6)表儿茶素(4 β -8)儿茶素
T族 酯型体	T2-3-O-gallate	Ec-(4 β -8)-Ec-3-O-gallate-(4 β -8)-Cat	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素-3-没食子酸酯(4 β -8)儿茶素
四聚体		Ec-(4 β -8)-Ec-(4 β -8)-Ec-(4 β -8)-Ec	表儿茶素(4 β -8)表儿茶素(4 β -8)表儿茶素(4 β -8)表儿茶素

注:Cat 儿茶素;Ec 表儿茶素;gallate 没食子酸。

可分为黄酮醇(flavonols)、花色苷(anthocyanins)、黄烷醇(Flavan-3-ols)等几类。

2 葡萄籽中的寡聚物天然抗氧化剂

在葡萄籽的类黄酮(flavonoids)天然抗氧化剂中,含量最丰富且研究较多的是黄烷醇(flavan-3-ols)及其寡聚物。

这些缩聚物(寡聚物)中很大一部分属于原花色苷(proanthocyanidins 或 procyanidins)^[5-6]根据缩合键位的不同可将这些原花色苷寡聚物分为A、B、C、D、T等几类,葡萄籽中的原花色苷主要是B型(B-type)、C型

(C-type)和T型(T-type)。无论是B型、C型或T型,其分子结构中的结构单元是由儿茶素(catechin)、表儿茶素(epicatechin)或没食子酸(gallic acid)组成(图1为该3种单体的结构式),只是结构单元间缩合连接的位置不同而构成不同类型的寡聚物,如原花色苷B1(procyanidin B1)缩合反应是发生在表儿茶素(epicatechin)的4位与另一单体儿茶素(catechin)的8位间(4 β -8)而形成的二聚体。根据缩合单体的多少,这些原花色苷可分为二聚体(dimers)、寡聚体(oligomers)、多聚体(polymers)^[7-8]图2为B型原花色苷的一种

缩合方式。因此,不同栽培品种葡萄籽中的寡聚体不完全一样,有些寡聚体是籽中特有的(葡萄皮和葡萄果肉中没有)。随着研究的深入,发现葡萄籽中某些特有的抗氧化剂抗氧化效果极为明显,在国内外食品营养界和医学界掀起了研究葡萄籽天然抗氧化剂的热潮,分子结构研究得比较清楚的寡聚体主要是由黄烷醇类(flavan-3-ol)单体聚合而来的(如图 2 所示)。

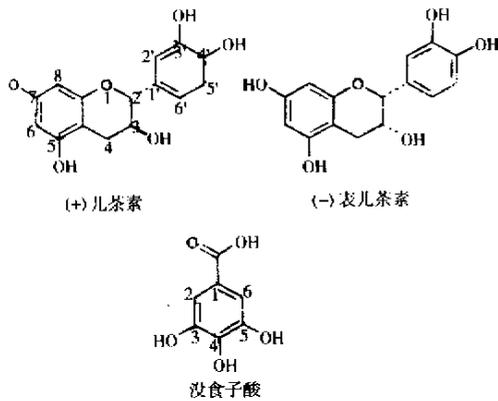


图 1 儿茶素(catechin)、表儿茶素(epicatechin)和没食子酸(gallaic acid)分子结构图

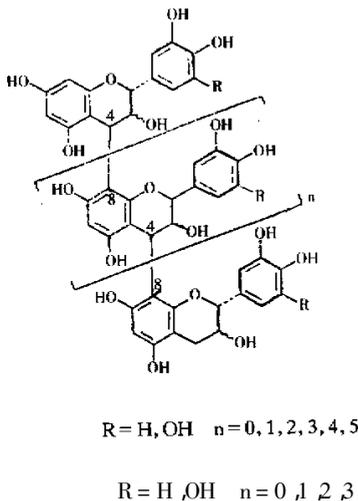


图 2 葡萄中 B 型原花色多聚体示意图

3 葡萄籽中天然抗氧化剂的保健功能

葡萄酒特别是红葡萄酒的保健作用已得到全世界医学界与食品营养界的公认,在这

方面研究发表的论文不胜枚举。它的保健功能主要归功于其中含有的各种酚类天然抗氧化剂的综合效果。随着研究的深入,发现葡萄酒特别是红葡萄酒中的很多天然抗氧化剂是直接来自葡萄籽,有些寡聚体抗氧化剂只存在于葡萄籽,国内外很多科学家将葡萄籽中提取的天然抗氧化剂作了各种实验,发现来自葡萄籽中的天然抗氧化剂能防止动脉粥样硬化、抗凝血(blood clotting)、增加高密度脂蛋白或高密度脂蛋白胆固醇(HDL-C)、抑制低密度脂蛋白(LDL)的氧化、清除自由基(free radical scavenging)^[9];抗癌抗肿瘤等多种功效^[10-13]。Laparra 等学者做的体外抑菌实验发现,葡萄籽抗氧化剂抽提物能抑制多种细菌的生长^[14]。Yugurani、Tebib、Ruf 等学者在不同方面分别对小白鼠进行了试验,富含多酚类的红酒和直接从葡萄籽中提取的多酚物都极显著抑制了小白鼠低密度脂蛋白(LDL)的氧化,降低了血凝速度。他们还用葡萄籽多酚类抽提物和葡萄汁经处理后分别注射试验狗,发现均能化解狗血管内诱导形成的血栓^[15,16]。

Seigneur 等人在健康人中实验,随机分组分别饮用原酒、白葡萄酒、红葡萄酒和葡萄籽多酚类抽提物,15 d 后抽血检验,饮用原酒组的人,血清中载脂蛋白 A-I 增加明显,低密度脂蛋白(LDL)变化不大;饮用白葡萄酒组的人,高密度脂蛋白(HDL-C)和低密度脂蛋白(LDL)都有所增加;饮用红葡萄酒组的人,不仅血凝速度显著变慢且高密度脂蛋白(HDL-C)明显高于其他组,饮用葡萄籽多酚类抽提物的效果比饮用红葡萄酒还好^[17]。说明葡萄籽多酚类抽提物保健效果好于白葡萄酒和红葡萄酒。Lavy 和 Struck 等科学家作了类似的实验,得出的结论基本相似。

近年来,由于核磁共振(NMR)、液相色谱(HPLC)、气相色谱(GC)、质谱等高档仪器及分析方法的应用,葡萄籽中的多种多酚化合物已分离鉴定出来,随着分析手段的不断提高,更多更复杂的高分子酚类化合物会不断

地被鉴定清楚,对这些新鉴定出来的多酚物质的保健功能的认识亦会进一步加深。

参 考 文 献

- George J, Eleftherios P D. *Journal of Clinical Laboratory Analysis*, 1997, 11: 287 ~ 313
- 康明官. 中外名优酒产品. 北京: 化学工业出版社, 1998. 180 ~ 197
- 王秋芳. 酿酒, 1999, 5: 15 ~ 23
- Kinsella J E, Frankel E, Kanner J. *Food Technology*, 1993, 4: 35 ~ 89
- Tiber Fuleki et al. *J. Agric. Food Chem.*, 1997, 45: 1156 ~ 1160
- Boukharta M. Study of Vitis Vinifera Flavonoids: Structures of the Procyanidins of Grape Seeds, Canes and Leaves. Ph.D Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1988
- Dumon M C et al. *Bull. O. I. V.*, 1991, 64: 533 ~ 542
- Prieur C et al. *Phytochemistry*, 1994, 36: 781 ~ 784
- Kandaswami C, Middleton E. *Adv. Exp. Med. Biol.*, 1994, 366: 351 ~ 376
- Ho C T, Chen Q, Shi H et al. *Prev. Med.*, 1992, 21: 520 ~ 525
- Bagchi D, Bagchi M, Stohs S J et al. *Toxicology*, 2000, 148: 187 ~ 197
- Bruyne T D, Pieters L, Deelstra H et al. *Biochemical Systematics and Ecology*, 1999, 27: 445 ~ 459
- Shrikhande A J. *Food Research International*, 2000, 33: 469 ~ 474
- Laparra J et al. *Plant Med. Phytother.*, 1987, 11: 133 ~ 142
- Yugarani T, Tan B K H, The M. *Lipids*, 1992, 27: 181 ~ 186
- Tebib K, Bitri L. *Food Chem.*, 1994, 49: 403 ~ 406
- Ruf J C, Berger J L, Renaud S. *Arterioscler. Thromb. Vasc. Biol.*, 1995, 15: 140 ~ 144

Natural Antioxidants in Grape Seeds

Lin Qinlu Shi Zhaopeng Qin Dan

(Department of Food Science and Technology, Hunan Agricultural University, Changsha, 410128)

ABSTRACT Many scientists, at home and abroad, have attached great importance to the health function of wine. This function is attributed to the existence of natural antioxidants mostly from grape seeds. The article summarized the research results of natural antioxidants from grape seeds. Main antioxidants in grape seeds are phenolic acids, flavan-3-ols and its oligomers which mainly include procyanidins B, procyanidins C and procyanidins T and their esters.

Key words grape seeds, wine, natural antioxidant, health function

日本运动饮料销量增长

日本运动饮料市场连年增长, 2000年运动饮料销售金额为2600亿日元, 比1999年的2237亿日元增长16.3%, 销售量为1.36亿箱(1.51×10^6 kL)比1999年增长19.1%, 2001年销售金额为2800亿日元, 增长7.7%。2000年, 日本经历了一个罕见的酷暑, 包括运动饮料在内的清凉饮料销售大增, 运动饮料销售量是自1994年以来又一次突破1亿箱。

液体运动饮料在各种运动饮料中占绝大部分, 2000年的销售量为1.35亿箱(1.424×10^6 kL), 占总量的99.3%, 销售额为97.7%。粉末运动饮料销售额为60亿日元, 仅占总量的2.3%。