

茶多酚抗氧化作用的研究与应用

浙江农业大学

贾之慎 杨贤强

摘 要

开发利用天然抗氧化剂是当前食品科技发展的趋势。茶叶中富含的茶多酚是一种理想的天然抗氧化剂,对油脂的抗氧化能力比 BHA、VE 强。本文叙述了油脂氧化及抗氧化的原理。介绍了茶多酚的组成、结构、对油脂的抗氧化作用。探讨了茶多酚抗氧化作用的机理。简要叙述了从茶叶中提取茶多酚的方法及茶多酚作为食品添加剂在食品业中的应用前景。

抗氧化剂是一种重要的食品添加剂,它主要用于阻止或延缓油脂的自动氧化,还可用于防止食品因氧化而使营养损坏、褐变、褪色等。抗氧化剂广泛地应用于食品工业,而且需求量逐年增加。美国在 1978 年使用价值 5400 万美元的抗氧化剂,估计到 1990 年将增加到 13000 万美元,年增长率为 7.8%。食品业目前主要使用人工合成的抗氧化剂,我国目前批准使用的三种合成抗氧化剂为 BHA(丁基羟基茴香醚)、BHT(二丁基羟基甲苯)和 PG(没食子酸丙酯)。70 年代以来,人们不断发现所用的合成抗氧化剂有一定的毒性^[1]。如 BHA 对白鼠有弱致癌作用,日本于 1982 年 5 月曾指令 BHA 只可用于棕榈油和棕榈仁油不能用于其他食品^[2]。因此消费者对人工合成的食品添加剂越来越不感兴趣,而许多植物中含有的天然抗氧化成份,其毒性远远低于人工合成的抗氧化剂。开发利用天然抗氧化剂已成为当今食品科学发展的趋势。近年来,有关天然物质抗氧化作用的研究较多,但天然抗氧化物质一般因在植物体中含量较低,提取工艺复杂、价格过高,在实际应用中还比较少。茶叶中富含抗氧化物质,而且资源丰富、提取工艺简单,是一种比较有开发前景的天然抗氧化剂。1988 年 7 月卫生部在天津召开的全国食品添加剂卫生标准协

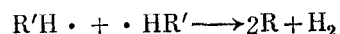
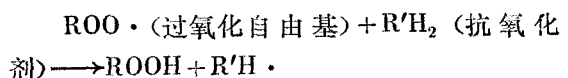
作会第十三次会议上承认了茶叶天然抗氧化剂为我国食品添加剂之一。本文对茶叶中天然抗氧化剂的成份、作用机理、抗氧化效果,提取方法加以论述,以望达到有利于茶叶天然抗氧化剂开发利用的目的。

一、油脂氧化的自由基反应及抗氧化

食品中所含油脂其主要成份都是各种脂肪酸甘油酯的混合物,脂肪酸有饱和的,也有不饱和的。油脂及食品中的油脂在贮藏过程中会发生变质,特别是含有不饱和脂肪酸甘油酯的油脂,由于其结构上不饱和键的存在,很容易和空气中的氧气发生自动氧化反应,生成过氧化物,进而又断裂分解,产生具有臭味的醛或碳链较短的羧酸。食用含有过氧化物脂肪的食品,会进一步促使人们的脂肪过氧化。过氧化脂质可破坏生物膜,引起细胞功能衰退乃至组织的坏死,诱发各种生理异常而引起疾病的发生。最近的研究表明,癌症的发生或人体的老化也与过氧化脂质有关。所以防止油脂及食品中油脂的过氧化是一件关系到人体健康的大事。

油脂的自动氧化是一种自由基反应,氧分子具有二价自由基结构($\cdot\text{O}-\text{O}\cdot$),容易参加自由基反应,氧分子能夺取不饱和脂肪酸烯键 α 位的氢,引发自由基连锁反应,即油脂的自动氧化,其过程见图 1。

抗氧化剂能提供氢质子,能与脂肪酸自由基结合,使自由基转化为隋性化合物,中止自由基的连锁反应,即中止油脂的自动氧化。抗氧化剂的作用机理以通式表示如下:



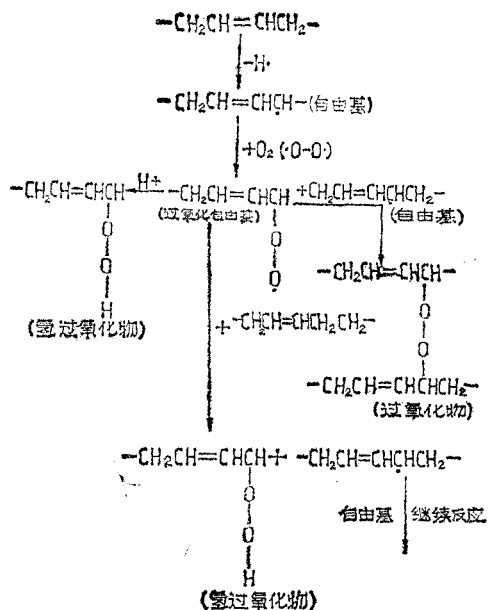
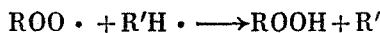


图 1 不饱和脂肪酸的自由基反应



酚类物质具有较活泼的羟基氢，能提供氢质子，因此酚类物质(如BHA、BHT)常作为抗氧化剂，阻止或延缓油脂的自动氧化。

二、茶叶中的多酚类化合物

茶叶中多酚类物质占茶嫩梢干物质的20~35%，由约30种以上的酚性物质所组成，通称茶多酚，按其化学结构可以分为四类：

1. 儿茶素：属黄烷醇类，在茶叶中含有12~24%(干量)。

2. 黄酮及黄酮醇类：在茶中主要是黄酮醇及其苷类，在茶叶中含量占干物的3~4%。

3. 花白素及花青素：即羟基-[4]-黄烷醇及其锌盐。茶叶中花白素占干物质的2~3%，花青素占0.01%左右。

4. 酚酸类和缩酚酸类：总量占茶鲜叶干物的5%左右。

第1—3类化合物的基本碳架均是 α -苯基苯并吡喃，统称类黄酮，其结构的主要区别在于羟基取代的数量、位置不同；第4类也是一些含有酚基和羟基的化合物。其中儿茶素类含量最多，约占茶多酚总量的60—80%。儿茶素又分为许多种类，各种儿茶素的名称及其

在茶多酚中所占的比重，大体如表1所示。

表 1 茶多酚中各种儿茶素

分 类	儿茶素名称	简 称	在茶多酚中所占的%	在鲜叶干物中所占的%
非酯型 儿茶素	(+)-儿茶素	D, L-C	0.40	0.08
	(-)-表儿茶素	L-EC	1.30	0.26
	(+)-没食子儿茶素	D, L-GC	2.00	0.40
	(-)-表没食子儿茶素	L-EGC	12.00	2.40
酯 型 儿茶素	(-)-表儿茶素没食子酸酯	L-ECG	18.10	3.62
	(-)-表没食子儿茶素没食子酸酯	L-EGCG	58.10	11.62

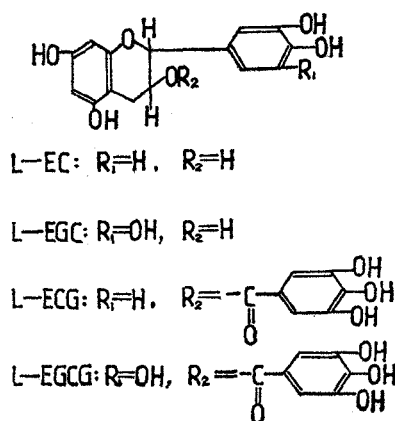


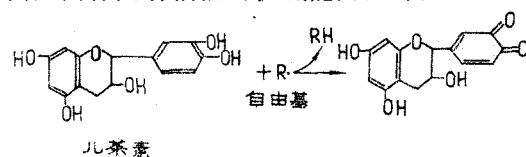
图 2 儿茶素的结构式

几种儿茶素的结构式如图2。

鲜叶在制茶过程中，茶多酚的量有所减少，其中绿茶减少较少，红茶减少较多。纯茶多酚一般为白色无定形粉末，在潮湿的空气中能氧化成棕色物，能溶于水和甲醇、乙醇、丙酮、乙酸乙酯等有机溶剂中。

三、茶多酚对油脂的抗氧化作用

茶叶所含多酚类物质丰富，一般为含有两个以上互为邻位的羟基的多元酚，以儿茶素为例，同样具有很强的供氢能力，即：



因此是一种理想的抗氧化剂^[13]。从70年代开

始,国内外就茶多酚对油脂的抗氧化作用作了大量的研究。

1. 抗氧化作用

Chakrabarty 等人研究发现从茶叶中提取的茶多酚对于不饱和油脂和不完全氢化的油脂有着良好的抗氧化作用,和常用的食品抗氧化剂 BHA、BHT、PG 相比在延长花生油、亚麻油及氢化脂肪的有效期方面更为有利^[4]。

Tanziawa 等人从茶鲜叶中提取了抗氧化物质,研究表明儿茶素对亚油酸具有最大的抗氧化作用,使用浓度可为 BHA 的50%^[5]。

Lee Min Hsiung 等人分别用乙醇、丙酮、乙醚、正己烷从绿茶中萃取抗氧化物质,得率分别为28.9、6.5、1.4和2.4%。乙醇、丙酮的萃取物对大豆油有明显的抗氧化活性。乙醇的萃取物还对花生油、玉米油、棕榈油、猪油有着明显的抗氧化作用^[6]。

陈瑞峰等用绿茶制备茶单宁(茶多酚)。在63℃温度下,加茶多酚与未加茶多酚,在14天后,大豆油的过氧化值((pov)分别为28.3和48.3(meg/kg);茶油的过氧化值分别为17.8和44.8(meg/kg)^[7]。试验结果表明茶多酚对大豆油、茶油、猪油均有抗氧化的效力。

Mai Jimdin 等用红茶提取茶多酚,在鸡油中加入0.05%茶多酚,有明显的抗氧化作用,和抗坏血酸合用则效果更佳^[8]。

Matsuzaki Taeko 等用速溶茶提取茶多酚。在猪油、茶油中添加10—200 ppm 的茶多酚,在97.8℃温度下,用AOM法测定,发现有明显抗氧化作用,而且比V_E和BHA表现了更强的抗氧化能力^[9]。

2. 氧化能力的比较

添加量相同时,茶多酚对茶油的抗氧化作用为BHA的2.6倍,为V_E的3.2倍;茶多酚对猪油的抗氧化作用为BHA的2.4倍,为V_E的9.6倍;L-EGCG对亚油酸的抗氧化作用为V_E的3.9倍。L-EGCG与抗坏血酸、柠檬酸、苹果酸、V_E并用,抗氧化能力增强,其中抗坏血酸、V_E的协同作用最为明显^[9]。

3. 机理探讨

将茶多酚粗晶体,经高压液谱分离、浓缩、冷冻干燥、重结晶精制得L-EC、L-EGC、L-EGCG、L-EGCG的纯品。用AOM法(活性氧法)比较了几种儿茶素的抗氧化能力。儿茶素等摩尔浓度的抗氧化能力强度,依次是L-EC<L-EGC<L-EGC<L-EGCG,见表2。

表2 四种儿茶素等摩尔浓度抗氧化能力的比较

试 样	分子量	相对抗氧化力
L-EC	290	1.00
L-EGC	306	3.64
L-EGC	442	1.36
L-EGCG	485	3.73

从儿茶素分子结构上可看出B环5'的位置上持有羟基的L-EGC和L-EGCG,即连苯三酚型的儿茶素比5'位置上没有羟基的L-EC和L-EGC,即邻位二酚型儿茶素,抗氧化力约强3倍。另外,C环上含有没食子酰基的儿茶素比没有没食子酰基的儿茶素,抗氧化力也要强一些。说明儿茶素氧化能力与分子中酚式羟基基团数目有关。

4. 毒理试验

试验表明茶多酚对小白鼠的口服半致死量(LD₅₀)是10g/kg体重(BHA为2.9g/kg体重、BHT为1.7—1.9g/kg体重)。在饮料中加入1g/kg茶多酚的对照试验表明,试验组与对照组小白鼠血液中的白血球数、红血球数、血浆蛋白、血清无差异。肝脏、心脏、脾、大脑无差异。生育的小老鼠数,大小和重量也无差异^[10]。茶多酚以0.1%的含量加入饲料中连续喂养28天,对小白鼠无毒性^[4]。中国茶叶科学研究所对从茶叶中提取的天然抗氧化剂经急性毒性测定和微核试验,证明属实际无毒级。

从以上研究可看出,茶多酚的抗氧化能力比V_E,BHA强,毒性比BHA、BHT小,是一种有推广价值的天然抗氧化剂。

四、茶多酚的提取与应用

1. 提取的方法

由于茶多酚显著的抗氧化作用,国内外对茶多酚的提取已有较多研究^[11]。有些提取方法已获得专利,例如日本公开特许公报昭59—

219334 昭9-156285 美国GB-2151-123-1 A 等。当前从茶叶中提取茶多酚主要通过以下三种途径:

(1)用含水有机溶剂提取→氨仿脱咖啡碱和色素→乙酸乙酯萃取→浓缩干燥。

(2)用无水或有机溶剂提取→有机溶剂脱咖啡碱→浓缩干燥。

(3)有机溶剂提取→重金属盐沉淀→成胶→有机溶剂萃取→浓缩干燥。

这些方法存在的主要缺点是:利用成品绿茶或速溶茶叶原料,使用多种有机溶剂、步骤繁复,生产成本高。使用对人体有毒的重金属

作沉淀剂,为食品业不能接受。因此,茶多酚的提取在国外并没有形成商业化生产。浙江农业大学茶学系利用茶厂生产过程中的下脚废料提取茶多酚获得成功,通过技术鉴定并获得我国专利申请(申请号CN88108154)。该方法不用或只用一种有机试剂,不用重金属盐提取脱咖啡碱茶多酚,具有设备简单、成本低、效果显著等优点,为茶多酚的商品化生产提供了一种可行的途径。产品有液态、粉态和粗晶态三种。三种产品的产率、茶多酚含量、儿茶素组成见表3。

产品质量由商业部杭州茶叶加工研究所进

表3 茶多酚产率、含量、儿茶素组成

提取次数	溶剂类型	产率 %	茶多酚含量 mg/ml 或 g	儿茶素组成mg/ml 或 g					总量
				L-EGC	D-L-GC	L-EC + D-L-C	L-EGCG + L-GCG	L-ECG	
第一次提取	液 态	13.5	43.8	2.65	3.86	4.24	21.13	2.33	34.21
	粉 态*	7.0	661	24.95	28.33	34.69	211.90	44.12	343.74
	粗晶态	4.16	990	22.74	100.49	44.40	481.15	20.20	719.04
第二次提取	液 态	7.5	34.8	0.65	1.13	2.23	16.74	3.12	23.87
	粗晶态	1.33	980	22.54	84.08	49.99	450.30	79.08	685.17

* 粉态茶多酚添加少量填充料(下同)

行检测,用原子吸收法(GB 5009, 11/12-85)测定铅和铜,砷斑法(GB 5009, 11-85)测定砷,气相色谱法测定咖啡碱。结果如表4。

表4 产品质量检测

	铅	砷	铜	咖啡碱	茶多酚%
液 态 (ug/ml)	0.13	<1.25	0.16	7.17×10^{-5}	45
粉 态 (ug/g)	2.54	<0.63	23.46	未检出	44
粗晶态 (ug/g)	0.77	<0.63	2.03	未检出	99

2. 应用

茶多酚具有高抗氧化性能,低浓度即有效(20~100ppm);茶多酚和其氧化物及在食品中的反应生成物无毒;茶多酚在原料油和食品中均有效,是一种可以“带过去的抗氧化剂”,而且加入食品后不但不产生异味还可以使甜品的“酸尾”消失,口感甘爽,茶多酚有较好的水溶性与一定的油溶性,易配制成溶液用于食品制造中;另外,茶多酚在茶叶中含量高,是其他

植物天然抗氧化剂所不能相比的,利用低档茶和茶厂下脚料提取茶多酚、价格适宜,因此茶多酚是一种易为食品业接受的天然抗氧化剂。

(1) 动物性油脂与植物性油脂

动物性油脂因其自身不含天然抗氧化剂,故极易自动氧化而变质,常温下暴露在空气中的猪油,3天后过氧化值就达到了100meg/kg。植物性油脂虽然含有一定的天然抗氧化剂,但在常温下保存较长时间也会因自动氧化而酸败,据调查,饮食业所用的生油过氧化值往往超标15%。在油脂中加入茶多酚,能使脂肪稳定,延迟酸败。

(2) 油炸食品

油炸食品的煎炸过程中,植物油在煎炸3小时后,过氧化值超标达42.8%,使炸制的食品颜色变深、发黑。油炸方便面含油在23%左右,在贮存中随着油脂氧化酸败作用的逐渐深

化,制品的香气风味受到严重影响,品质日趋下降。在油炸食品中加入茶多酚可使氧化酸败现象延缓,提高食品的货架寿命。

(3) 鱼制品

在制作干鱼制品时,用含茶多酚300~500ppm的水(或海水)浸渍水产品,可以防止干鱼因“油烧”而引起的变黄及脂质的氧化。同时用喷涂鱼体表面以代替浸渍处理,也能获得同样的效果。在冷冻鲜鱼时,加入茶多酚制剂,也能使鱼类保鲜效果更好,使鱼体外观保持鲜度,防止鱼体脂肪的氧化和“油烧”,抑制鲜鱼因自身消化而引起肉质软化和风味降低的进度,从而保持其鲜度。

(4) 肉制品

火腿、腌肉在保存期间常因脂肪的自动氧化而颜色变黄,出现哈喇味。茶多酚的酒精溶液喷涂火腿、腌肉制品的表面,可延长肉制品的保存期。分割的火腿,经茶多酚处理后,放置30天,其过氧化值比对照组低70%以上^[12]。

(5) 糕点

含脂肪较多的糕点,如广式月饼、花生系列产品、麻酥糖、椒桃片,常因所含油脂的自动氧化而变质,制品的香气风味受影响。月饼中添加茶多酚,以室温和模拟梅雨高温季节的烘箱法进行存放试验,色、香、味均优于对照组,室温条件下,过氧化值比对照组低61.28,酸价低58%^[13]。

(6) 医药和保健食品

茶多酚除了有明显的抗氧化性外,还具有帮助消化、增大食欲,减少体内脂肪积累、降低胆固醇的作用;并有抑制痢疾、伤寒、霍乱、金黄色葡萄球菌等有害菌的作用。此外,茶多酚还具有较强的抗放射性作用以及抗衰老、抑制癌细胞的作用^[14]。古老的茶叶作为一种饮料

可使人延年益寿,现代采用茶叶提取物添加于食品中既可保质抗损,又可对人体起着保健作用。可试制成多种保健食品。

(7) 消臭剂

利用茶叶中类黄酮化合物作为食品工业的消臭剂,如用于干肉类加工、烹调等。徐向群的研究表明,茶多酚在常温和低浓度下就能抑制脂肪氧化酶活性,有效地抑制了大豆制品的豆腥气,还可用于燕麦、小麦、谷物制品及乳粉等异味的去除^[15],茶多酚也可加入口香糖、可作为消除口臭之用^[16]。

参 考 文 献

- [1] 村上贡久,《日》食品卫生研究,32:31(1982)。
- [2] 傅廷秀、宋公毅,食品科学,1985(11),12;食品科学(日),1984(7),37—45。
- [3] 杨贤强,中国茶叶加工,1985(4),33—36。
- [4] Chakrabarty, M. M.; Raha, T. K.; Kundu, M. K.; Fats oils pelat, 1976(pub, 1978), 112—116。
- [5] Tanizawa, Hisayuki; Toda, Shizuo; Sazuka, Yasuyuki; Taniyama, Toshio, Chem Pharm Bull, 1984, 32(5), 2011—14。
- [6] Lee, Min Hsiung; Sher, Ruei Lynn, 中国农业化学会志, 1984, 22(3—4), 226—231。
- [7] 陈瑞锋、束际林、朱珩,中国茶叶,1986(9),9—10。
- [8] Mai, Jimdin; Chambers, Laura J.; Mc Donald, US Appl 561678, 15 Dec 1983。
- [9] Matsuzaki, Taeko; Hara, Yukihiro,《日本农芸化学会志》,1985,59(2),129—134。
- [10] Lee, Min Hsiung; Sher, Ruei Lynn; Sheu, Chin Tou; 中国农业化学会志,1984,22(1—2)128—35。
- [11] 贾之慎、叶立杨、杨贤强,福建茶叶,1988(2),16—18。
- [12] 陈瑞锋、朱珩、束际林,中国茶叶,1987(4),4—5。
- [13] 陈瑞锋、朱珩、束际林,中国茶叶,1987(3),8—9。
- [14] 奥田拓男、福建茶叶,1984(3),20—29。
- [15] 徐向群,中国茶叶,1986()。
- [16] 冈田文雄,《日》茶,1987(3),30—33。

微胶囊技术主要方法概论

北京市食品研究所 薛 峰 黄晓青

微胶囊技术近十几年来在西方的食品工业

中十分活跃。许多昨日由于技术障碍而不能开