

资源性植物提取物的抗氧化机理及其在饲料中的应用

杨 哲¹ 卢豪良²

(1、湖南农业大学园艺园林学院 湖南 长沙 410128

2、厦门大学生命科学学院 福建 厦门 361005)

摘要:近年来大量研究表明,天然植物抗氧化剂由于高效、低毒已成为抗氧化制品研究开发的热点。本文针对我国特有的资源性植物,综述了茶叶以及几种大面积栽培的资源性植物及其提取物的抗氧化机理,并展望其在饲料中的应用前景。

关键词:资源性植物,抗氧化剂,饲料

抗氧化剂可以防止或延缓饲料有机物质,特别是不饱和脂肪酸的氧化和酸败。因为饲料中的油脂、脂溶性维生素、胡萝卜等物质易被空气氧化、破坏,使饲料营养价值下降、适口性变差,甚至导致饲料酸败变质,同时其形成的过氧化物对动物还有有害作用。特别是在高温高湿环境下,铁铜等离子更会促进氧化反应的进行。使用抗氧化剂可中断氧化反应链或防止基质中氧化反应的形成硬脂、维生素的氧化。

目前饲料工业中主要使用人工合成抗氧化剂丁基羟基茴香醚(BHA)和二丁基羟基甲苯(BHT)。近年来,化学合成抗氧化剂的安全性受到怀疑,动物实验表明具有一定的毒性和致癌作用。随着人们生活水平和健康水平的提高,对抗氧化剂的要求也越来越高,化学合成抗氧化剂逐渐受到人们的排斥,因此从植物中寻找天然、高效、低毒抗氧化剂成为了目前抗氧化剂发展的一个必然趋势。目前市场上主要的资源性植物抗氧化剂有葡萄籽提取物、松树皮提取物、甘草提取物等,也有使用花生壳、稻壳、麦麸等下脚料提取的。根据国家统计局最新发布的数据,2010年,我国茶叶种植面积达到197万公顷,2011年,我国茶叶产量155万吨。据统计,截至2006年全国有数据汇总的24个省已建立了448个中草药材规范化种植品种基地,使得中药材在栽培数量和质量等方

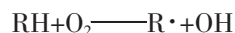
面得到了较好的保障。其中部分已列入农业部第1773号公告《饲料原料目录》内,可作为饲料原料加以开发利用。故本文综述了包括茶叶在内的几种具有抗氧化作用的资源性植物及其作用机理,展望其应用前景和开发价值。

1 饲料氧化原因与抗氧化作用机理

1.1 国内外研究者对饲料氧化原理的研究现状

总的来说,饲料中凡含有不饱和键的物质都有被氧化酸败的可能,但受影响最多的是其中的脂肪与脂肪酸。油脂只要暴露在空气中便会自动发生氧化,其氧化过程可分为三个阶段。

1.1.1 诱导阶段



此阶段主要产生自由基。一般作用缓慢,但在氧气、水分、金属盐、光、热存在条件下则较易进行。

1.1.2 扩增阶段



此阶段进行速度较快,主要是因不饱和键“-C=C-”氧化成过氧化物,此类过氧化基团又可促进其他不饱和键氧化。若有金属离子存在的条件下则进行更快。氢过氧化物是油脂氧化的第一个中间产物,极不稳定,当油脂中的此化合物浓度增至一定程度时,就开始发生一种分解反应,氢过氧

化物单分子分解成一个烷氧自由基和一个羟基自由基,烷氧自由基进一步反应产生醛、醇、酮。这些物质可能产生各种异味,有些还具有毒性。

1.1.3 终止阶段

$$R \cdot + R \cdot \rightarrow RR \quad R \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR \quad ; \quad ROO \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR + O_2$$

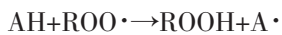
由各种不同的自由基互相撞击而结合,吸氧量趋于稳定,致使反应最后终止。

1.2 抗氧化作用机理

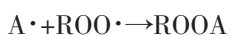
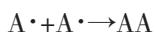
由于抗氧化剂种类较多,抗氧化的作用机理也不尽相同,归纳起来,主要有以下几种:

一是通过抗氧化剂的还原作用,降低食品体系中的氧含量;二是中断氧化过程中的链式反应,阻止氧化过程进一步进行;三是破坏、减弱氧化酶的活性,使其不能催化氧化反应的进行;四是将能催化及引起氧化反应的物质封闭,如络合能催化氧化反应的金属离子等。

其中抗氧化剂的作用机理最主要是终止链式反应的传递,模式如下(以AH表示抗氧化剂):



抗氧化剂的自由基A·没有活性,它不能引起链式反应,却能参与一些终止反应。如:



因此在这里抗氧化剂与其所产生的过氧化物结合,形成氢过氧化物,使油脂氧化过程中断,从而中止氧化过程的进行,而本身则形成抗氧化剂自由基,抗氧化剂自由基可形成稳定的二聚体,或与过氧化自由基ROO·结合形成稳定的化合物。

2 几种具有抗氧化性的资源性植物

2.1 茶叶

茶叶中最主要的抗氧化成分是茶多酚,茶多酚的分子结构中含有多个羟基官能团,可提供大量的活泼质子,很容易被氧化剂氧化成醌类物质。事实上,儿茶素是已知植物多酚中抗氧化能力最强的化合物,从实验数据中可知,表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)的抗氧化能力是维生素C的20倍,维生素E的30倍,丁基羟基茴香醚(BHA)和二丁基羟基甲苯(BHT)的2-4倍。

加入抗氧化剂茶多酚,由于儿茶素上的酚羟基具有供氢体的活性,与脂肪的游离自由基结合,从而阻断自由基的链式反应。因此茶多酚实际起

到的是自由基吸收剂的功效。茶多酚在提供质子与脂质自由基反应的同时,自身的氧化还原电位也发生变化,即进行着自身被氧化的反应。

2.2 丹参

丹参可通过不同的有效成分在不同部位清除不同的自由基而发挥抗氧化作用。丹参的水溶性成分丹参酮-A、磷酸钠和丹参素的抗氧化作用研究最为广泛,认为其可能通过清除自由基、提高多种抗氧化酶活性和直接抗氧化作用等。

研究表明,不同浓度的丹参水煎液对小鼠肝脏的脂质过氧化都有显著的抑制作用,用硫代巴比妥酸(TBA)法测定0.5g/L的丹参水煎液对脂质过氧化的抑制率达到68.5%,抑制作用随着丹参水煎液浓度的提高而增加,但变幅不大。

此外,董新伟等人用不同溶剂提取丹参时,其抗氧化能力按正己烷>氯仿>甲醇的顺序减弱,丹参提取物在猪油中的抗氧化效果比维生素E强,当丹参提取物与特丁基对苯二酚(TBHQ)混合时,可使二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)的氧化稳定性提高35.7倍。

2.3 杜仲

目前我国杜仲资源分布广泛,储量大,价格相对低廉,适宜大量应用在饲料工业中。张康健等实验证明杜仲叶提取物和杜仲皮水煎液均有降低小鼠肝中过氧化脂质的作用。杜仲总提取物及环烯醚萜类化合物、木脂素类化合物、苯丙素类化合物、黄酮类化合物、多糖等活性成分均有一定程度的抗氧化作用。

其中杜仲叶绿原酸具有显著的抗氧化作用,胡宗福等采用化学发光法,研究了不同浓度的绿原酸溶液对3种活性氧(Reactive Oxygen Species)O₂·-、·OH和H₂O₂的清除和抗脂质过氧化能力,结果表明,绿原酸对三种活性氧均具有清除作用,可有效清除启动脂质过氧化的引发剂,从而起到抑制脂质过氧化的作用,提示绿原酸是很好的抗氧化剂。

2.4 枸杞

枸杞的抗氧化功能并不局限于它其中的某种特定化学成分,并且它的抗氧化作用也不仅限于某个器官。枸杞中的活性成分可以清除多种活性氧自由基,降低体内多种生物分子的氧化(包括脂类氧化产物MDA)。其中枸杞多糖(包括糖偶联物和多聚糖)是研究的最多、最充分的一种,并且它

在全身多个器官中都具有抗氧化的活性。总黄酮是枸杞中另一类主要的抗氧化活性成分,它可以有效地清除超氧离子和氢氧自由基,降低脂类分子过氧化。

2.5 紫草

紫草的有效成分是左旋紫草素,紫草素是萘醌类化合物,具有极强的抗氧化作用,而且对温度和空气具有很好的稳定性。虽然对紫草的抗氧化作用已经有所研究,但是以提取物作为抗氧化剂添加到饲料中还很少应用,其市场开发前景十分广阔。

韩洁等研究紫草对猪油的抗氧化作用表明3个质量分数的紫草石油醚提取物和氯仿提取物的猪油氧化诱导期,均显著高于空白样品。在质量分数为0.02%时,二者均使猪油的IP延长至空白样品的3倍多,抗氧化活性均已超过相同质量分数的BHT和 α -tocopherol,说明它们具有很强的抗氧化活性(即抑制脂类过氧化的能力)。随着剂量的增大,它们对猪油的抗氧化作用也随之快速增强,在质量分数为0.1%时,已使猪油的氧化诱导期由4.15h延长至52.14h和52.12h,表现出了显著抗氧化活性。

3 天然抗氧化剂在饲料中的开发应用方向

在当今社会,可持续发展是时代的主题,食品安全问题是人民所关心的重中之重,传统的人工合成抗氧化剂已经在多项研究中表明具有一定毒性和致癌作用,所以开发天然植物抗氧化剂将成为当代研究的热点。

目前我国的饲料工业发展速度趋于稳定,

2011年饲料总产1.784亿吨,抗氧化剂的使用浓度按100mg/kg计,国内饲料抗氧化剂需求约为1.8万吨左右。可见市场情景十分广阔,天然植物抗氧化剂必将成为市场特别是高端市场的主流需求。

抗氧化剂在饲料中主要应用于以下几个方面:一是用于饲用油脂、鱼粉等脂肪含量较高的动物源性饲料原料产品中,以防止其脂肪的氧化酸败。二是用于苜蓿粉、树叶粉、青草粉及其他胡萝卜素、类胡萝卜素含量高的植物性饲料原料中,以防止其维生素A和色素的氧化破坏,并增加其着色效果和利用率。三是用于含有维生素的预混合饲料中,防止其活性的下降。四是用于直接饲喂畜禽水产的配合饲料中,以防止饲料中易氧化物的氧化破坏,提高饲料的利用率。

在研究领域,尽管各种天然植物抗氧化剂效果已在世界范围内得到认可,但是由于地理要求高,产量低,价格高等因素,使得目前应用还不广泛。因此,利用各种如细胞工程、基因工程、发酵工程等生物工程技术来制备有效活性成分,将成为今后天然植物抗氧化剂的主要生产方式。

另外,刘中立等研究表明,不但许多其他化学成分对某些天然植物抗氧化剂具有协同增效作用,而且不同的抗氧化剂之间同样具有协同增效作用,并且各种天然植物抗氧化剂的精制单一成分作用效果一般都比粗提制品的作用效果要差,所以,今后该研究的主要方向将会从单一成分的研究逐渐转向各种复方天然植物抗氧化剂上来。

参考文献(略)

(上接31页)业上的优化。在充分发挥市场调控的前提下,利用政府的资源和手段,对饲料工业进行科学的布局和指导。

3、要积极创新饲料工业发展的载体。要成立饲料科学研究所,经常性探究饲料工业发展的科技攻关问题,增加饲料工业的科技含量,充分发挥饲料协会的作用,加强横向联合,从区域板块上提升竞争力,规划并启动实施建设现代饲料工业园,从企业聚集、产业形成上打造地域经济的品牌,加强饲料工业管理办公室对饲料行业的监督和管理,规范其生产、经营行为,保持饲料工业健康持

续发展。

4、要出台支持饲料工业发展的政策。要加大对饲料工业的政策扶持力度,充分发挥公共财政资金引导作用,支持优质饲料原料、新型饲料添加剂生产基地建设;增加饲料安全保障体系建设的投入,加大对基层饲料安全监管工作的支持力度;加强信贷扶持和金融服务,积极引导社会资本投资饲料工业,支持饲料生产企业兼并重组和推进产业化经营;建立品牌、全国名牌、著名商标的鼓励机制,推进全市名牌战略的发展。