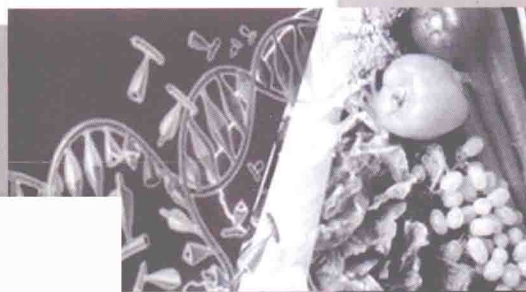


赵晓丹 编著

食物 抗营养因子

Shiwu Kangyingyang Yinzi



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

食物抗营养因子

赵晓丹 编著



中国农业大学出版社
• 北京 •

内 容 简 介

本书针对食品中的抗营养因子的相关理论知识进行了较为全面的阐述和分析。本书共7章,分别介绍了食品中的几种主要抗营养因子:植物多酚、非淀粉多糖、植酸、植物凝集素、硫代葡萄糖苷、生物碱和蛋白酶抑制剂,内容涵盖了各抗营养因子的来源分布、结构、理化特性,各成分的抗营养特性和功能活性机理、加工对其的影响及抗营养特性的消除措施等方面。本书可以作为食品营养、食品加工及食品质量安全控制方面的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

食物抗营养因子 / 赵晓丹编著. — 北京:中国农业大学出版社,2015.7

ISBN 978-7-5655-1245-9

I. ①食… II. ①赵… III. ①食品营养-研究 IV. ①R151.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第153085号

书 名 食物抗营养因子

作 者 赵晓丹 编著

策划编辑 梁爱荣 宋俊果

责任编辑 梁爱荣

封面设计 郑 川

责任校对 王晓凤

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路2号

邮政编码 100193

电 话 发行部 010-62818525,8625

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

e-mail cbsszs@cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 北京鑫丰华彩印有限公司

版 次 2015年7月第1版 2015年7月第1次印刷

规 格 787×1092 16开本 9.5印张 176千字

定 价 22.00元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

前 言

根据我国近年发布的《中国居民健康素养调查》报告,慢性疾病开始占据主导地位,如心脏病、脑血管病和肿瘤成为了中国居民死亡的最主要的三大原因。慢性病又称“文明病”,其产生的主要原因是错误的饮食习惯导致的营养不良。现代营养学认为“营养不良”包括营养过剩、营养不足以及营养不均衡,从而导致人体内部免疫系统功能衰退或失调,进而导致疾病入侵。在《中国食物与营养发展纲要(2014—2020年)》中,营养不足与过剩这对矛盾成为关键词,除去经济因素的影响外,主要是膳食结构不合理导致的营养不平衡。人们从食物中摄入的热量及营养素超过了身体所需,导致肥胖患病率上升。同时与膳食摄入不合理相关疾病如高血压、血脂异常和糖尿病等慢性病急剧增加。这类人群要合理饮食,从根本上调节其能量及营养物质的摄入水平,保证身体的生理需求和健康状态。

中国古代《黄帝内经》就提出了“五谷为养,五果为助,五畜为益,五菜为充,气味合而服之,以补精益气”的膳食观念,是科学膳食结构的最初模型。今天,越来越多的科学研究和流行病学研究结果也证实以果蔬和全谷物为主的膳食模式对于人类健康保持大有裨益,可以避免癌症和心脑血管疾病等慢性病的发生。植物性食品中含有的次生代谢产物对其营养功效的发挥有重要意义,因此近年来对这类植物次生代谢产物的相关研究也越发深入和全面。研究发现,一些抗营养因子如单宁-多酚、植酸、生物碱及硫甙等还具有潜在的药理活性,它们在营养健康方面的双重影响值得关注。深入探讨这些植物成分在体内发挥作用的机理,有利于发掘其抗营养作用和药理活性的本质联系,从而辩证地认识其对人体健康的综合影响,更好地指导相关生产加工和营养应用。

基于此目的,本书结合著者在天然产物方面多年的研究结果和经验,广泛搜集国内外最新研究成果报道,针对食品中的抗营养因子的相关理论知识进行了较为全面的阐述和分析。本书共7章,分别介绍了食品中几种主要抗营养因子(植物多酚、非淀粉多糖、植物凝集素、生物碱、硫代葡萄糖苷、植酸、蛋白酶抑制剂)相关知识,内容涵盖了其来源分布、结构、理化特性,各种抗营养特性和功能活性机理,加

工对其的影响及抗营养性的消除等方面。

本书内容较全面,力求机理的深入性和进展的前沿性。关注食物抗营养因子对于营养健康研究、食品加工及食品安全和质量控制的意义,但目前尚未有食物抗营养因子的专门参考书。本书可以作为食品营养、食品加工及食品质量安全控制方面的参考书。

本书撰写过程中得到了北京工商大学相关部门领导和同仁的指导和支持帮助,在此一并表示衷心感谢。食品抗营养因子在体内发挥作用的内在机理和各种作用的相互关系仍处于研究探索阶段,理论仍待完善,加之时间仓促和掌握的资料有限,书中某些观点和理论可能尚需推敲,希望各位读者和专家指正。

编著者

2015年5月

目 录

1 植物多酚	1
1.1 植物多酚的分类和结构	2
1.2 植物多酚与食品成分的相互作用	5
1.3 植物多酚/单宁的功能活性	16
1.4 植物单宁的抗营养性及其消除	21
1.5 多酚的制备分析和应用	25
2 非淀粉多糖	28
2.1 非淀粉多糖的概念和分类	28
2.2 非淀粉多糖的抗营养机理	38
2.3 非淀粉多糖的理化和生理活性	40
2.4 改变非淀粉多糖抗营养性的方法	43
3 植酸	45
3.1 植酸结构、性质及分布	45
3.2 植酸的功能活性	49
3.3 植酸抗营养作用及机理	50
3.4 植酸抗营养作用的消除	53
3.5 植酸的制备分析和应用	60
4 植物凝集素	62
4.1 植物凝集素的分类和结构	63
4.2 凝集素的生理特性	65
4.3 凝集素的抗营养机理	67
4.4 凝集素的功能特性	70
4.5 凝集素的提取与检测	73
4.6 凝集素的应用	75
4.7 植物凝集素的消除	76

5	硫代葡萄糖苷.....	77
5.1	硫代葡萄糖苷的结构及组成.....	78
5.2	硫代葡萄糖苷的降解及其机理.....	79
5.3	硫代葡萄糖苷的理化和生物活性.....	81
5.4	硫代葡萄糖苷的抗营养作用.....	83
5.5	植物中硫代葡萄糖苷的控制.....	84
6	生物碱.....	92
6.1	生物碱的分类和分布.....	92
6.2	茄属糖苷生物碱的结构.....	94
6.3	糖苷生物碱的水解与合成.....	95
6.4	茄科糖苷生物碱的分布、含量及结构分析	96
6.5	茄科生物碱及其苷元有害的生理效应.....	98
6.6	糖苷生物碱及其苷元有益的生理效应	101
6.7	茄科生物碱抗营养作用的消除	107
7	蛋白酶抑制剂	109
7.1	蛋白酶抑制剂的分布、分类和结构.....	110
7.2	蛋白酶抑制剂的抗营养作用及机理	113
7.3	蛋白酶抑制剂的抗营养功能的消除	117
	参考文献.....	122

1 植物多酚

多酚类物质是植物源食品的重要成分。水果、蔬菜和饮料是人类饮食中酚类化合物的主要来源。这些化合物与食品感官特征如味道、收敛性和颜色等直接相关。多酚主要在组织中吸收或被结肠微生物群代谢。饮食中存在的多酚化合物对健康是有益的,因为它们具有抗氧化、抗炎和舒张血管的属性。多酚类物质对健康的影响取决于消费数量和它们的生物利用度。此外,茶多酚可以杀死或抑制微生物如细菌、真菌、原生动物等的生长。一些膳食多酚可能显著影响结肠菌群提供一种益生元效果。多酚类物质的抗氧化、抗炎和益生元属性使其成为潜在的功能食品。此外,植物多酚尤其是单宁的抗营养特性值得关注;有报道显示多酚在较高浓度下具有促进氧化、致癌的效应。植物多酚对人体健康的影响是一柄双刃剑,值得深入探讨。

从化学结构上来说,酚类化合物分子中包含一个或多个芳香环和酚羟基,是芳香族羟基衍生物的总称,是植物体内的复杂酚类次生代谢物,广泛存在于植物的皮、根、茎、叶和果实中。多酚类化合物参与植物生长繁殖的过程,协助植物防御病原等侵害。多数情况下,植物中的酚类化合物与单糖或多糖键合以糖苷形式存在,有的还与有机酸结合形成酯或甲酯等衍生物。多酚化合物囊括了从低分子质量的简单酚类到具有高聚合结构的复杂单宁,是一类数目庞大的化学物质,目前已知的植物多酚有 8 000 种以上。

水果、蔬菜和饮料是人类饮食中酚类化合物的主要来源。多酚的主要来源包括浆果、茶、啤酒、葡萄、葡萄酒、橄榄油、巧克力、可可、咖啡、核桃、花生、石榴、巴拉圭茶及其他水果和蔬菜(Vinson et al., 2001; 2002)。多酚制剂也可作为膳食补充剂。多酚类物质影响食物的风味和颜色等,并有助于众多植物源食品的香气和味道。酚类对香气的贡献主要是由于挥发性酚类化合物的存在。食品酚类物质也有助于食物涩味。多酚在环境中不易降解,特别是植物工业中如酒厂或橄榄油厂下脚料的多酚。

1.1 植物多酚的分类和结构

1.1.1 植物多酚的分类

由于植物多酚结构的复杂性,所以存在多种多酚的分类方法。

根据植物多酚的碳原子骨架结构差异,可将其分为简单酚类、酚酸类、香豆素类、萜醌类、蒽醌类、异黄酮类、黄酮类、木脂素类、单宁等。这种分类方法一目了然,使人容易掌握植物多酚的结构,目前被大多数酚研究者广泛接受。植物酚类物质的化学结构复杂,可以从非常简单的分子变化到非常复杂的分子。

一些作者也将其分为可提取和不可提取多酚(Matthews et al., 1997)。可提取多酚是低分子质量和中分子质量的多酚类物质,它们可以使用不同溶剂(水、甲醇、丙酮等)提取,还包括一些可水解的单宁和原花青素。不可提取多酚是高分子质量化合物及与膳食纤维或蛋白质结合的化合物,它们不溶于一般溶剂。

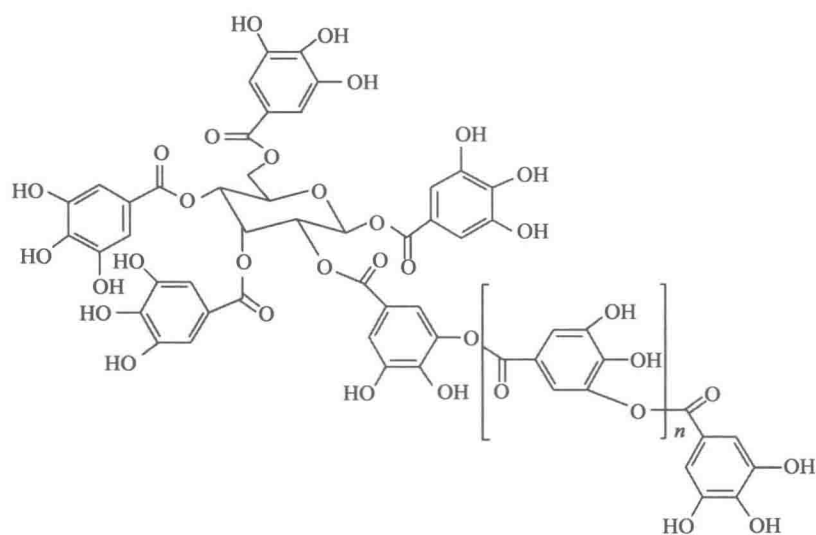
1.1.2 单宁的结构和分类

根据其鞣性,最早皮革工业将多酚分为单宁和非单宁。单宁的定义主要基于其与蛋白质的反应特性,指相对分子质量在 500~3 000 的具有鞣性的多元酚。按照单宁的化学结构特征将其分为水解单宁(hydrolysable tannins)和缩合单宁(condensed tannins)两大类,这种分类方法得到公认并一直沿用至今。相应地可以将植物多酚分为聚鞣酸酯类(含水解单宁及其相关化合物)和聚黄烷醇类(含缩合单宁及其相关化合物)两大基本类型,并将其统称为植物多酚。这种分类方法更着重以结构特征为依据,而不考虑分子质量,更符合人们现在对这类混合物开展研究工作的实际情况。还有一类多酚分子同时含有水解类多酚和缩合类多酚两种类型的结构单元,具有两类多酚的特征,称为复杂单宁。

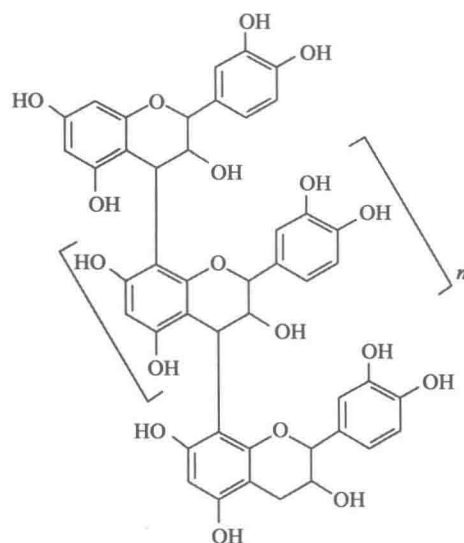
水解单宁和缩合单宁的结构示意图如图 1.1 所示。因其化学组成和键合方式的不同,造成两类多酚类物质在结构特征、化学反应及研究方法上都有很大的区别。但水解单宁和缩合单宁在分子结构上仍具有一些共性,如二者的酚羟基数目众多,并以邻位酚羟基(连苯三酚、邻苯二酚)最为典型;分子质量都较大,且分布较宽。正是这种化学结构,赋予了多酚独特的化学性质。

1. 水解单宁

水解单宁是没食子酸(或鞣花酸)与糖(一般是葡萄糖)或多元醇形成的酯。水解单宁分子质量相对较小,具有很强的极性,可溶于水,与蛋白质分子中的亲核基



水解单宁



缩合单宁

图 1.1 植物单宁化学结构示意图

团($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$)形成不溶性复合物,也可与金属离子等结合形成沉淀。根据水解后所生成的酚羧酸不同,水解单宁又可以分为没食子单宁和鞣花单宁。没食子

单宁水解后产生没食子酸,鞣花单宁水解后产生鞣花酸(图 1.2)或其他与六羟基联苯二酸有生源关系的物质。水解单宁的多元醇核心种类很多,如葡萄糖、金缕梅糖、果糖、木糖、奎宁酸等,但最常见的是 *D*-葡萄糖,鞣花单宁的多元醇核心基本上都是 *D*-葡萄糖。

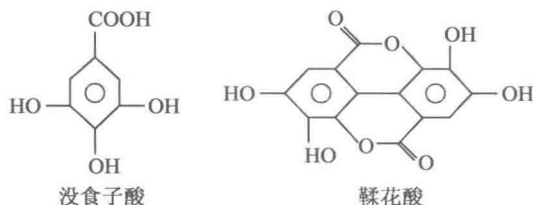


图 1.2 没食子酸及鞣花酸化学结构示意图

没食子单宁在植物界的分布非常广泛,主要是由 β -*D*-葡萄糖与没食子酰基或缩酚酰基联结而成的酯。五倍子单宁,又叫单宁酸,即是一种典型的水解单宁。

与没食子单宁相比,鞣花单宁在自然界中分布更广,化学结构更复杂,种类也更繁多。鞣花单宁复杂的化学结构体现在鞣花单宁糖环上取代基类型的多样性、取代基构型的差异、取代基联结位置等方面。

2. 缩合单宁

黄烷-3-醇、黄烷-3,4-二醇是缩合单宁的前体化合物;二者通过 C4-C8 或 C4-C6 寡聚或高聚形成缩合单宁。习惯上将相对分子质量为 500~3 000 的聚合体称为缩合单宁,而将相对分子质量更大的聚合体称为红粉和酚酸。黄烷醇单体是缩合单宁的前身化合物,而缩合单宁经进一步缩合生成红粉和酚酸。植物化学家又常将这类化合物称为原花色素,即是指从植物中分离得到的一切无色的在热酸中处理下能产生花色素的物质,它包括单体原花色素和聚合体原花色素。

在黄烷-3-醇中,儿茶素和槲儿茶素是最重要的化合物,分布最广,它们构成了缩合单宁的基础。黄烷-3-醇还能在适当的氧化条件下发生脱氢偶合反应生成单宁,但这类单宁同样也不具有原花色素型的化学结构,如红茶中的单宁。

黄烷-3,4-二醇被认为是一种单体原花色素,又可以称为无色花色素,在酸-醇处理下产生花色素。黄烷-3,4-二醇的化学性质非常活泼,易发生缩合反应,因而在植物体内含量较少。黄烷-3,4-二醇能与黄烷-3-醇发生缩合反应生成二聚原花色素。

黄烷-3,4-二醇和原花青素的化学结构示意图 1.3。

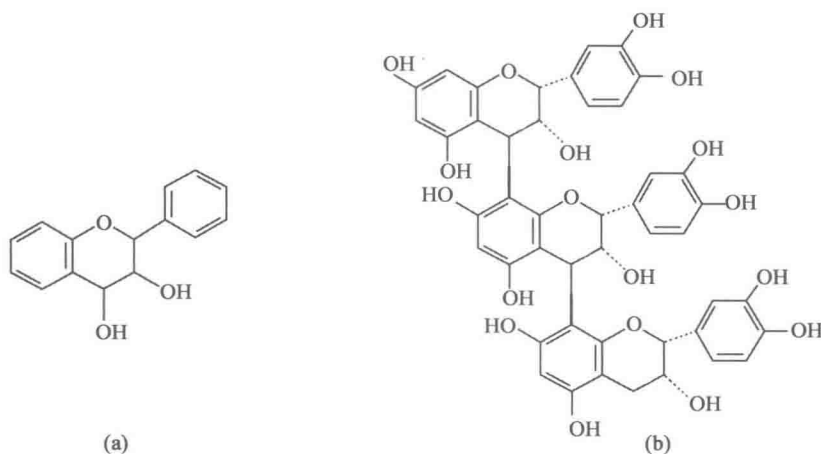


图 1.3 黄烷-3,4-二醇(a)和原花青素(b)化学结构示意图

1.2 植物多酚与食品成分的相互作用

如果要想酚类化合物对人体产生影响,需要在消化的时候使其被释放然后在肠道内有一定的吸收。也正是由于这方面原因,它们的生物可接受率和生物利用度被广泛地研究和探讨。

因为多酚化合物结构的多样性,它们有不同的特性,如溶解度和极性,可以使它们与其他分子发生不同的相互作用。它们可以相互作用,也可以与周围的其他分子相互作用。分子越大拥有的羟基数量越多,这使它们容易与周围环境进行大量的相互作用。它们的结构、羟基的排列、分子的平面性、糖单元的排列和其他因素都影响着植物酚类物质在人体中的作用发挥。

植物多酚可通过疏水键和多点氢键与蛋白质发生结合反应是其最重要的化学特征。多酚与食物中分子的相互作用大多数以非共价疏水作用为基础(Yuksel et al., 2010)。在多酚和蛋白质,多酚和碳水化合物(Shpigelman et al., 2010)的相互作用中氢键结合起到重要作用。蛋白质和植物多酚的相互作用也可以导致共价结合(Kroll et al., 2003)。形成共价键的条件是酚类化合物有形成醌或半醌自由基的能力(在两步反应中)。有研究认为可以通过多酚的运送和释放在胃肠道中创建积极、抗氧化的环境。这些多酚作为抗氧化剂,可以保护营养素如蛋白质、脂肪和维生素不被氧化。胃肠道内包围在多酚附近的营养物质如蛋白质、碳水化合物和

脂类对多酚的生物可接受率和生物利用度有很大的影响。许多这样的营养素有非常复杂的构造,可以截留多酚从而改变其吸收的可用性。近年来的研究表明这些交互非常重要,可以使多酚有不同的作用。多酚也可以与蛋白质相互作用使蛋白质沉淀,营养价值、酶活性及其他生物效应损失。越来越明显的是多酚在人体中有很多潜在的生物活性,而这些活性受多酚与其他大分子相互作用而影响。

多酚还可以与生物碱、花色苷以及多糖、磷脂、核酸等多种生物分子复合反应。这些反应都属于分子识别的结合机制,要求多酚和各种底物(蛋白质、生物碱、多糖、花色苷)在结构上互相适应和互相吻合,通过氢键或疏水键形成复合产物,多数情况下这种复合反应是可逆的。

植物多酚中多个邻位酚羟基可与金属离子发生络合反应,该反应是其多种应用的化学基础。抗氧化性也是植物多酚的一个重要性质。由于植物多酚的酚羟基中的邻位酚羟基极易被氧化,且对活性氧等自由基有较强的捕捉能力,使植物多酚具有很强的抗氧化性和清除自由基的能力。另外,植物多酚在 200~300 nm 还有着较强的吸收紫外光能力。

1.2.1 多酚与蛋白质相互作用

多酚与蛋白质的结合反应是多酚最具有特征性的反应之一。单宁最初的定义就来自于它具有沉淀蛋白质的能力。多酚与口腔唾液蛋白的结合,使人感觉到涩味,因此多酚与蛋白质结合的这个性质又称为涩性或收敛性。与蛋白质结合反应也是植物多酚最重要的化学性质,这个反应广泛地存在于自然界中。多酚作为植物的次生代谢物,其涩味使植物免于受到动物的噬食和微生物的腐蚀,构成植物的一种自我防御机制。这个反应更重要的意义在于它是人类广泛利用多酚的基础,如人类利用单宁鞣革已经有几千年的历史。与鞣革历史同样悠久的是草药,大多数草药活性成分中含有多酚,多酚的收敛性和对酶、细菌、病毒的抑制作用等生物活性无不与多酚-蛋白质结合有关。多酚的涩性也与人类的食物有密切关系,如何得到茶、咖啡、葡萄酒、啤酒、果汁饮料的良好口感,即存在控制涩味平衡的问题。此外,多酚的收敛性也是营养学中的一个重要课题。多酚与食物中蛋白质的结合及与消化道内消化酶的结合,会降低人、畜对营养的吸收。如何解决这方面的问题,也在多酚-蛋白质反应研究范围内。

人们对多酚-蛋白质反应的认识是从单宁开始的。单宁从水溶液中把蛋白质沉淀出来,在这个反应过程中,单宁与蛋白质互相结合,最初形成的是可溶性的复合物,当结合到充分的程度,复合物就沉淀出来。此反应为可逆反应,往沉淀复合物中添加过量蛋白质可减少沉淀,丙酮、碱溶液也可使复合物解析为原来的单宁和

蛋白质。

蛋白质可以结合多酚主要是非共价疏水键之间的作用,可以通过疏水结合而稳定。非共价结合包括疏水作用、范德华力、氢键结合以及离子键结合,这些结合方式比共价结合要弱并且经常是可逆的(Nagy et al., 2012)。茶经常被用来研究蛋白质和酚类化合物之间的相互作用。茶作为世界上最受欢迎的饮料之一经常与奶一起消费。奶中的蛋白质主要是酪蛋白。体外试验表明茶中的酚类化合物和 α 及 β 酪蛋白的结合既有亲水结合又有疏水结合,但是疏水结合是主要的。最近的体外试验证实绿茶中的酚类化合物和奶中蛋白质是疏水结合(Yuksel et al., 2010)。Kanakakis等(2011)研究了体外酚类化合物与 β -乳球蛋白的络合反应,它们之间的结合包含亲水和疏水结合。Von Staszewski等(2012)研究了 β -乳球蛋白或酪蛋白肽与绿茶多酚之间的结合,结合形成时会出现大分子颗粒,这种结合是疏水结合。Frazier等(2010)研究了体外茶中儿茶素、葡萄种子中原花青素、含羞草中5-脱氢原花青素和高粱中原花青素与明胶的相互作用。酚类化合物与明胶的反应涉及与蛋白质分子的多位点结合及氢键结合,而且氢键结合是主要的。

蛋白质和酚类化合物也可以通过共价键结合。Ali等(2012)证实了咖啡单宁酸与咖啡豆中蛋白质的共价结合的存在。共价结合也存在于酶(α -淀粉酶、胰蛋白酶和溶菌酶)与酚类物质之间。共价结合是蛋白质与酚类化合物不可逆结合的结果,此时酚类转化为醌类与蛋白质分子中的亲核基团发生反应(Beart et al., 1985)。

酚类物质的结构和分子质量在蛋白质-酚相互作用中起重要作用。已经证实酚的分子质量越大越容易结合蛋白质,结合得也越稳定。多酚分子的灵活性也同样重要。灵活性强的多酚分子对不同的蛋白质(明胶和牛血清蛋白)显示同样强度的结合,而灵活性弱的多酚分子对某些蛋白质(明胶)结合性较强而对另一些(牛血清蛋白)结合性较弱(Frazier et al., 2010)。此外,酚类化合物中—OH基团越多就越容易结合蛋白质(Kanakakis et al., 2011)。研究发现,一些酚类化合物分子的结构特性十分重要,包括分子质量、结构的灵活性及—OH基团的数目。

蛋白质和多酚的相互作用有不同的生物效应。二者相互作用会影响蛋白质的结构、性能和品质。如果酚类化合物与蛋白质的疏水基结合,蛋白质的结构会发生改变导致蛋白质折叠性和功能性的改变,因为只有弱疏水基可以存在于蛋白质表面。Rawel等(2002)通过体外试验研究了酚酸和类黄酮与大豆蛋白之间的相互作用。他们认为蛋白质与酚类化合物的结合会引起蛋白质分子静电荷的改变,从而影响这些衍生物的溶解性。

一些研究表明酚类化合物与蛋白质结合会屏蔽一些必需氨基酸从而影响氨基酸的可用性。Rawel 等(2002)认为酚酸和类黄酮与唾液蛋白的结合会影响蛋白质分子赖氨酸、色氨酸和半胱氨酸残基的屏蔽,从而降低赖氨酸和色氨酸的可用性。Petzke 等(2005)研究了用绿原酸处理 β -乳球蛋白并测试相互作用对蛋白质品质和发育中的老鼠氨基酸缺乏的影响。结果表明,在老鼠发育中 β -乳球蛋白和绿原酸的相互作用不会导致额外的特定必需氨基酸的缺乏。

多酚与蛋白质相互作用也会影响胃肠道酶对蛋白质的消化。与绿原酸的相互作用会引起乳清蛋白消化率的降低,但由于乳清蛋白的高营养品质观察到的影响并不如此明显。研究发现当老鼠喂食大豆蛋白与酚类作用的衍生物时,会出现氮排泄增加,氮的消化率、生物学价值和净蛋白的利用率也会受到影响(Rohn et al., 2006)。

酚类化合物可以与酶如 α -淀粉酶结合并改变它们的活性,这可能与预防蛀牙相联系。 α -淀粉酶的一些功能会导致牙菌斑和蛀牙(Rawel et al., 2006)。通过抑制它的活性,酚与 α -淀粉酶结合对预防龋齿有积极的作用。酚类和溶菌酶相结合,降低其溶解活性。 α -胰凝乳蛋白酶的活性在于多酚相互作用后被抑制,结果使食物蛋白的水解变慢,与基质的亲和性也降低。

一些研究测试了多酚与蛋白质相互作用对多酚生物利用度的影响。早期的研究表明这种影响很小。通常认为膳食中的蛋白质对酚类化合物吸收(可可儿茶素)的影响很小。通过人类志愿者的体内试验, Van het Hof 等(1998)发现绿茶和红茶中加入牛奶不会影响儿茶素的生物利用度。但最近的研究发现多酚与蛋白质相互作用会产生积极或消极的影响。Duarte 等(2011)通过研究认为牛奶成分和咖啡多酚的相互作用会对咖啡多酚的生物利用度产生消极影响。

此外,有研究表明多酚与蛋白质相互作用会有一些积极影响。由于多酚与蛋白质的相互作用,酚类物质可以被运送到胃肠道的下游部分,一些携带多酚的蛋白质被称为纳米载体。这种复合物对多酚的活性有影响,它们可能会保护多酚避免氧化降解,如表没食子儿茶素没食子酸酯与热 β -乳球蛋白之间的复合(Shpigelman et al., 2010)。已经发现多酚与蛋白质的结合可以保护它们的抗氧化活性,在多酚与牛奶蛋白结合的体外试验中已经证实。实际上,由于蛋白质与多酚的相互作用,酚类物质的抗氧化活性受到屏蔽保护(Arts et al., 2002)。

综上所述,酚类化合物通过与蛋白质结合,可能会影响一些氨基酸的可用性,改变蛋白质的结构,进而影响蛋白质的功能和可消化性。然而,这种影响的强度依赖于蛋白质本身的营养品质。多酚可以与酶相互作用并改变酶活性,从而导致不同的结果。有些影响是积极的,如抑制 α -淀粉酶活性可以预防蛀牙。

而在消化酶受到抑制时,相互作用会影响消化过程。蛋白质-多酚结合也对多酚产生影响,有蛋白质存在的情况下,一些多酚的活性可能会被屏蔽,如抗氧化活性。蛋白质与多酚相互作用也可能影响多酚的生物利用度。另外,由于多酚与蛋白质相互作用,蛋白质可以作为携带多酚通过胃肠道的载体并保护它们免受氧化反应。

多酚对蛋白质的沉淀可认为是一个表面过程。可以分为两步:首先多酚在蛋白质表面结合,然后在蛋白质分子间形成多点交联,最终导致沉淀。

Haslam(1989)等在研究了鞣酸酯类多酚与 BSA 以及其他蛋白质和蛋白质模拟物的反应规律之后提出在植物多酚与蛋白质的反应中存在三种反应模式。即当溶液中蛋白质的浓度较低时,众多的多酚分子在蛋白质表面结合形成单分子的疏水层。当结合的多酚分子达到一定的数量,使蛋白质表面的疏水性足够大时,沉淀随之发生。如果继续增加蛋白质的浓度,由于溶液中蛋白质的比例增加,产生了交联,即蛋白质分子被多酚分子联结成聚集体,其结果是蛋白质更加容易沉淀,但能够供多酚分子结合的表面积降低,因而随蛋白质一起沉淀的多酚减少。因此导致蛋白质浓度较低时多酚沉淀率高,而蛋白质浓度较高时多酚的沉淀率反而降低。即使是低分子多酚类以及简单酚,如邻苯三酚和间苯二酚,当在水中的浓度足够大时,也可以在蛋白质表面形成疏水层而使蛋白质沉淀。

植物多酚与低分子酚在同蛋白质反应模式中的区别在于多酚可以按多点结合的形式在蛋白质分子间形成交联。多酚(尤其是单宁)的化学结构特点(分子质量大、反应基团多)是产生这种模式的内在原因。测定多酚-蛋白质复合物的分子大小,可以证实这种交联的发生。

由于植物多酚和蛋白质结构复杂,加之多酚多以混合物形式存在,这给从分子水平研究多酚与蛋白质反应的结合方式和结合部位带来极大的困难。20 世纪 80 年代中,Haslam 等对多酚与蛋白质反应机理进行了科学的总结,提出多酚是以疏水键和多点氢键与蛋白质反应的理论,并提出了“手套-手”反应模式(图 1.4)。反应历程是植物多酚先通过疏水键向蛋白质分子表面靠近,多酚分子进入疏水袋,然后发生多点氢键结合。这是目前最完善的多酚-蛋白质反应机理。

多数情况下,多酚与蛋白质的结合是可逆的,但由于某些外界因素的影响,如氧、金属离子和酸,使接近的两个分子可能产生共价键联结,形成不可逆结合。在酶、高价态金属离子或碱性溶液中,多酚易被氧化,形成非常活泼的邻醌。多聚原花色素在酸的催化下黄烷间联结键断裂形成正碳离子。邻醌和正碳离子都是高亲电中心,很容易与蛋白质分子中亲核基团($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$)形成共价键结合。这种不可逆结合广泛存在于自然界,如水果和水果汁、茶叶和可可加工过程中的酶促褐

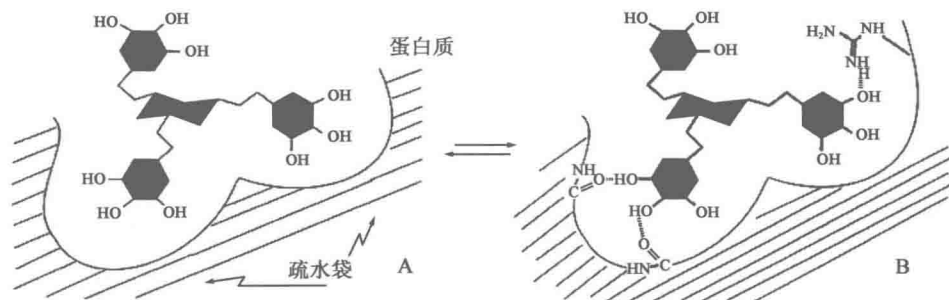


图 1.4 植物多酚与蛋白质反应机理

变和非酶促褐变；啤酒中永久浑浊的形成；红葡萄酒陈放过程中色泽和涩味的变化。

1.2.2 多酚与脂类的相互作用

多酚化合物可以与食物中的脂类相互作用。一些研究显示这些相互作用在脂肪吸收过程中产生的影响会对健康有益。

膳食脂肪进入消化过程是从咀嚼开始，在这一过程中脂肪变成了乳剂。随后它们进入胃和十二指肠。在胃肠道中，乳剂暴露在表面活性剂中进行乳化作用。此外，脂肪酶进行脂类分解的过程，脂肪分解成更小的粒子然后被吸收。滴液大小和表面积等特有乳剂性质对脂肪酶活性有重要作用。因此，任何可能影响乳剂性质或脂肪酶活性的分子都可能改变和影响脂肪的吸收过程。换句话说，乳剂周围的分子可以在油滴里面，油滴周围的水相或在界面区域找到。这个分区是取决于分子的极性。非极性分子可以在脂相找到，极性分子可以在水相找到，两性分子可以在两个区域的交界面找到。在这些位置它们可以改变对脂肪酶活性很重要的油滴的表面或大小，通过对乳液性能的影响，这种分子可能影响脂肪酶活性的降低，因此减少脂肪的吸收。

Shishikura 等(2006)研究了体外乳化作用过程和酚类化合物对这一过程的影响。建立了一个从橄榄油、卵磷脂和胆汁盐而来的乳液模型去模拟小肠环境。研究发现，绿茶和红茶多酚通过增大液滴大小和减少特定表面积来影响乳液。茶多酚和卵磷脂的相互作用可能是这一影响的原因。在乳液表面卵磷脂具有亲水基团，而多酚含有很多羟基。它们可能相互作用形成复合物。此外，多酚可能充当复合物形成聚合复合物的桥梁，从而增大滴液大小。另外一个增加滴液大小的原因可能是茶多酚并入脂质层从而导致乳液物理化学性质的改变(增大滴液大小和减