

葡萄籽提取物生理活性及其提取研究

董海胜, 陈 斌*

(中国航天员科研训练中心, 北京 100094)

摘 要: 葡萄籽提取物具有多种生理活性而成为有关科研工作者的研究热点。综述了葡萄籽提取物生理活性及其提取分离研究进展, 并对葡萄籽提取物的开发利用前景进行了展望。

关键词: 葡萄籽, 提取物, 生理活性, 进展

Physiological activity of grape seed extract and its extraction

DONG Hai-sheng, CHEN Bin*

(Astronaut Scientific Research and Training Center of China, Beijing 100094, China)

Abstract: The grape seed extract is gaining more and more attention of scientists for its numerous physiological function, the physiological activity of grape seed extract and its separation are reviewed, the utilization of grape seed extract is previewed.

Key words: grape seed; extract; physiological activity; advancement

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)012-0271-05

葡萄在世界各地几乎都有种植, 其栽培面积和产量均居各类水果前列。我国葡萄资源丰富, 而每年酿制葡萄酒后的下脚料——葡萄籽约 5000t 左右^[1], 而这些废料曾经被焚烧或用作牲畜的饲料, 研究表明葡萄籽是人类食用油的良好原料。到目前为止, 从葡萄籽中已分离出多种化学成分, 其主要成分为葡萄籽油、黄酮、多酚类、蛋白质、维生素及微量元素等^[2], 而葡萄籽提取物的调节血脂、抗氧化、保护心血管、增强免疫、保护肝脏、抗肿瘤、抗溃疡等生理活性也多有报道。ROSEMARY S. WOLD^[3]等的一项调查报告(1994~1999 年)表明, 非维生素、非矿物质膳食补充剂在老年人群中的使用有增长的趋势, 对于女性使用较多的并呈明显增长趋势的 12 种非维生素、非矿物质膳食补充剂包含有葡萄籽萃取物(另外 11 种是黑升麻、琉璃苣、月见草、亚麻仁油、软骨素、脱氢表雄酮、大蒜、银杏、葡萄糖胺、山楂花、元宝草), 对于男性的 3 种呈明显增长趋势的非维生素、非矿物质膳食补充剂是 α -硫辛酸、银杏及葡萄籽提取物。

1 葡萄籽的化学成分及其生理活性

1.1 酚类物质及其生理功能

葡萄籽中儿茶素类化合物包括儿茶素、表儿茶素及表儿茶素没食子酸酯, 也是葡萄籽主要生理功能成分原花青素寡聚体和多聚体的构成单位^[2]。此外, 葡萄籽油中的单宁含量高于其它种籽油中的含

量, 比如寡聚原花色苷的含量是其他种籽油含量的 1000 倍, 这赋予了葡萄籽油特殊的生理活性。葡萄及其产品(葡萄酒、葡萄副产品)中的酚类化合物, 大多数是类黄酮, 浓度大约在 1000~1800mg/L。Wieland Peschel 等^[4]研究表明, 葡萄籽中多酚含量(GS 790.0 \pm 53.1mg/g) 高于月见草籽(228.2 \pm 11.6~696.4 \pm 29.0mg/g)、迷迭香(142.1 \pm 1.9mg/g)及绿茶(446.8 \pm 27.4mg/g)中多酚含量; 自由基清除活力顺序为葡萄籽多酚 > 绿茶多酚 > 牛蒡多酚 = 红醋栗多酚 > 迷迭香多酚 > BHT > 苘蓝多酚 > 芝麻多酚; 清除超氧阴离子基团活力顺序为葡萄籽多酚 > 月见草籽多酚 > 绿茶多酚 > BHT > 牛蒡多酚 > 苘蓝多酚 > 芝麻多酚。

另有报道表明, 葡萄籽中酚类物质的含量比葡萄皮中的含量高, 葡萄籽油中含有生育酚(900~1200mg/kg), 生育酚是很有效的天然脂溶性抗氧化剂, 以 4 种形式存在: α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚, 其中葡萄籽油中主要含有的 α -生育酚, 具有最高的维生素 E 活性^[5,6]。

Guendez, R. 等^[7]提出, 利用 1kg 的葡萄籽可以生产大约 3.8g 多酚(主要由黄酮单体和二聚体组成, 这些具有很好的抗辐射活性); 另有研究结果表明, 葡萄籽中酚类物质的含量为 692.5mg/L, 而葡萄皮中含量为 157.5mg/L(以儿茶酚计)^[8,9]。

闫少芳等^[10]研究了葡萄籽原花青素(grape seed proanthocyanidin, GSP)调节血脂的效果, 表明葡萄籽原花青素具有降低大鼠血清 LDL-C、TC、TG、肝脏胆固醇、甘油三酯的作用, 而且能升高高脂大鼠血清 LACT 活性, 这有利于加速胆固醇的逆向转运, 促进胆固醇的肝脏代谢; 增加高脂大鼠 TBA 的排泄, 间接

收稿日期: 2008-07-28 * 通讯联系人

作者简介: 董海胜(1982-), 男, 在读硕士生, 研究方向: 航天食品工程。

增加胆固醇的体外排出。

由倍安等^[11]探讨了葡萄籽原花青素对高脂血症兔血脂及脂质过氧化的影响,表明葡萄籽原花青素对血脂的影响虽不显著,但可明显抑制血浆低密度脂蛋白的氧化。

Pruss 等^[12]利用葡萄籽原花青素对高胆固醇血症患者进行了一次随机、双盲、安慰剂对照研究,发现葡萄籽原花青素 100mg 每日两次与铬剂合用可显著降低患者血清总胆固醇。

葡萄籽提取物原花青素具有清除自由基,抑制氧化损伤的功效,具有潜在的抗辐射损伤作用。前苏联的宇航员曾长期服用一种富含原花青素的植物饮料,以预防航天飞行中的辐射损伤。前苏联切尔诺贝利核电站发生爆炸,造成严重核污染,地区居民也曾被建议喝一种叫做 Crimean 的红葡萄酒(富含原花青素的葡萄酒),以缓解核泄露对人体的影响^[13]。

另有研究表明,葡萄籽原花青素提取物(GSPE)与维生素 C、E 及 β -胡萝卜素相对生物源自由基(如羟基自由基、超氧负离子、过氧化氢自由基、)具有更好的清除能力^[14];此外 GSPE 对小鼠心肌缺血再灌注损伤、心肌梗塞等有独特的预防作用^[15];对阿霉素诱导的心脏毒素也有抵御能力^[16];人体实验表明,将 GSPE 与烟酸络合铬联用可以降低低密度脂蛋白和氧化低密度脂蛋白的水平^[17]。

Victoria 等^[18]研究了脱脂葡萄籽(DMGS)提取物对阿霉素(ADR,一种萘环类抗生素,强效抗肿瘤药物,用来治疗淋巴瘤、非白血性白血病、实体瘤等,同时会产生对细胞损伤的副作用)处理引起的肝细胞氧化损伤的保护作用(实验材料为成长 3~4 个月的雄性威斯塔鼠的肝细胞),首先证明了 DMGS 提取物在(0~25 $\mu\text{g}/\text{mL}$)浓度范围内,对肝细胞没有毒副作用,通过测定释放的乳氨酸脱氢酶的量来评价细胞毒性,通过测定硫代巴比妥酸反应物及羰基水平作为氧化应激的生物标记;通过测定 ATP 和 GSH 水平来评价其细胞内效应,表明 DMGS 提取物可以保护细胞膜免受氧化损伤,因此,可以预防蛋白质和脂肪氧化,在 DMGS 提取物存在的情况下,能够抑制 ADR 诱导产生的毒素造成 ATP 和 GSH(还原型谷胱甘肽)水平的变化,使其保持原来的水平。

目前,三种已经得到确定并已经商业化生产的植物源抗氧化剂产品包括葡萄籽提取物,其他两种是玫瑰超临界流体提取物及绿茶提取物^[3]。

1.2 脂肪类物质及其生理功能

葡萄籽中脂肪的含量范围是干基的 10%~16%,具体与葡萄的品种息息相关。葡萄籽油是葡萄籽经压榨分离精制而成的一种天然植物油,为浅绿色,与橄榄油相似,热稳定性好,烟点高达 248℃。葡萄籽油的主要组成为甘油三酸酯和脂肪酸。脂肪酸的组成如下:0~0.2% 的肉豆蔻酸,7%~13% 软脂酸,3%~6% 硬脂酸,0~0.9% 棕榈酸,14%~25% 油酸,61%~73% 亚油酸,0~0.6% 亚麻酸。葡萄籽油的诱人之处是其不饱和脂肪酸的含量达 85%~90%,使其成为高质量的营养油,尤其是亚油酸的百分含量比其

它任何油料中的都要高,包括红花油(70%~72%)、葵花子油(60%~62%)、玉米油(52%),已广泛应用于婴儿、老人以及空勤人员的保健用油^[13]。其生理活性表现为预防血栓的形成;抑制心血管疾病的产生;降低血清中胆固醇的含量;扩张血管壁;自主神经的调节等。此外葡萄籽油是生产合成亚油酸($\text{C}_{18:2}$ 脂肪酸的结构异构体的混合物)的重要原料。葡萄籽油不皂化物的含量为 0.8%~1.5%,组成主要是甾醇,如 β -谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇。这些成分的抗氧化活性使葡萄籽油对过氧化反应的抵抗能力很强;能够抵抗低密度脂蛋白的氧化;非常适于添加到化妆品中,对于治疗皮肤干燥,预防皮肤衰老很有效,有助于维持皮肤的酸碱平衡,而且对皮肤没有刺激作用,有助于发炎的皮肤变得光滑平坦^[19]。

1.2.1 对高脂血症的降脂疗效 肖洁等^[20]探讨了刺葡萄籽油软胶囊对高脂血症的降脂疗效,表明刺葡萄籽油软胶囊治疗高胆固醇血症有一定疗效,并能进一步升高高密度脂蛋白-胆固醇水平。

1.2.2 抗氧化作用 吐尔逊江·买买提明等^[21]研究了葡萄籽油对超氧化物歧化酶活力的影响,表明葡萄籽油可提高机体抗氧化酶的活力。

马玲等^[22]研究了葡萄籽油对小鼠脏器的抗氧化作用,表明葡萄籽油具有一定抗氧化的作用,并提示可能具有抗衰老的作用。

此外,葡萄籽油还具有一定的抗肿瘤作用^[23~26]、抗糖化作用^[27]、酶抑制作用^[28]。

1.3 其他活性成分及其生理功能

张捷莉等^[29]采用同时蒸馏萃取结合气-质联用技术对辽宁鞍山海城地区的巨峰葡萄籽中的挥发油进行了分离和鉴定,鉴定出 α -蒎烯、2,6-二叔丁基对甲酚、壬醛、2-乙基-1-乙醇、d-蒎烯、3-蒎烯等 13 种化合物。

J.A.Vinson 等^[30]对一种特种 IH636 葡萄籽初生外菌幕提取物以及烟酸络合铬对动脉粥样硬化仓鼠模型有益作用的一项研究表明,当对实验动物连续 10d 饲喂高碳水化合物膳食后,动物体内产生泡沫状细胞(动脉粥样硬化的早期症状),而当给这些动物同时饲喂 50mg/kg 以及 100mg/kg 的葡萄籽初生外菌幕提取物后,动脉粥样硬化分别降低了大约 50% 和 63%,而当同时饲喂葡萄籽初生外菌幕提取物和烟酸络合铬时,动脉粥样硬化下降大约 32%。EmadS.Shaker 等^[31]研究了红葡萄籽及皮的乙醇提取物分别对葵花子油的初级和二级脂肪氧化反应的抑制作用,结果表明萃取物中酚类成分(200mg/kg)对共轭二烯过氧化反应没有抑制效果,6d 后,葡萄皮和籽提取物相继对葵花子油的二级氧化反应产生抗氧化效果,质子转移测定表明,葡萄皮的抗氧化活力(以乙醛为例)达 41.2%,对于葡萄籽萃取物达 17.1%。

2 葡萄籽主要成分的提取

2.1 葡萄籽油的提取

葡萄籽油提取方法有压榨法、溶剂提取法和超临界萃取法等^[32]。提取葡萄籽油的传统方法压榨法

效率比较低,现在已被溶剂提取法所取代,此种提取方法的产率较高但是耗时。近年来产生了不用有机溶剂的提取方法,如热水提取法及超临界流体提取法。其中第一种方法接近绿色提取,成本较低,但是效率很低,且需要蒸发和脱乳化等步骤,工艺较繁杂,超临界萃取方法具有很多优点,工艺流程简单,速度快,产率高。在葡萄籽油的提取工艺中,采用超临界 CO₂ 进行提取,得到的产品色泽浅,同时脱酸、脱色、脱蜡、脱臭工序一次完成,而且 CO₂ 无毒,萃取过程不会引入有害杂质,但是其提取和维护成本较高。过热己烷提取法可以作为工业上从葡萄籽中提取油的可行方法。与传统方法相比,过热己烷提取法萃取时间大大缩短,而且操作成本大大降低,对于适用传统提取方法的小企业,过热己烷萃取方法是一种经济可行的改进方法,与超临界流体萃取方法相比,其装置组成简单,维护成本较低。

J.M.Luque-Rodriguez 等^[19]研究了过热己烷提取葡萄籽油的方法。将葡萄酒厂的葡萄残渣中的种籽在 105℃ 下干燥 46h,磨碎并在三个粒度范围 ($d < 0.42\text{mm}$, $0.42 < d < 0.84$ 及 $d > 0.84$) 下过筛。用多变量方法针对过热己烷提取工艺参数的最佳条件进行了研究,所有的提取成分在一个旋转蒸发器中浓缩,并加入 1g 的 Na₂SO₄ 脱水,然后取 2mL 的干燥提取物,加入 1mL 的 0.5mol/L 的甲醇溶解的甲酸钠溶液来得到脂肪酸甲酯。经过衍生化后,脂肪酸甲酯经 GC-FID 定量。结果表明,过热己烷提取葡萄籽油的最佳条件是:提取时间 10min; 温度 80℃; 压力 40bar; 粒径 $d < 0.42\text{mm}$; 样品处理量 0.4g。在这种条件下提取了大约 84% 的脂肪,与传统的索氏提取法和热己烷提取法相比,脂肪酸甲酯的含量相同。

王馥等^[33]对葡萄籽油提取工艺进行了研究,得到的最佳工艺条件是:石油醚为浸提剂,葡萄籽粒度 60 目、含水量 7.0%、料液比 1g:7mL、温度 70℃、浸提时间 4h。

王洁等^[34]利用超临界 CO₂ 萃取葡萄籽油,确定了最佳工艺为萃取压力 30MPa、萃取温度 50℃、CO₂ 流量 8kg/h、分离 I 压力 12MPa。在该条件下得到的毛油经处理后,净油颜色呈暗绿色,较透明,流动性好,平均净油得率为 9.21%。

董海洲等^[35]研究得到超临界 CO₂ 流体萃取葡萄籽油的优化工艺参数为:葡萄籽粒度 40 目、水分含量 5.0%、湿蒸时间 30min、萃取压力 28MPa、温度 33℃、CO₂ 流速 3.5kg/h,在此条件下萃取,80min 内葡萄籽油萃取率达 94.6%。

Xue li Cao^[36]等在一个分析规模的 SFE 装置上就其各种操作参数的影响如压力、温度、样品的粒度等及葡萄籽油油的组成进行了研究,并放大 125 倍,在最佳操作条件下:压力 30~40MPa; 温度 35~40℃; 中等粒度(20~40 目)。使用纯 CO₂ 时,最大产率可达 6.2%,当加入 10% 的甲醇作夹带剂时,产率可以提高 4.0%。

M.Bravi 等^[37]研究了从葡萄籽中提取富含 α -生育酚的葡萄籽油的方法,葡萄籽未预先浸泡,操作压力是 25MPa,温度为 80℃,种籽的研磨粒度是 300~

425 μm ,在这些条件下,萃取所得油中的 α -生育酚含量为 265mg/kg。与己烷萃取法相比,油的总体得率不高(2.3%, w/w),但是 α -生育酚的浓度较高。

史晓东^[38]采用超声波法提取葡萄籽油,得到最佳条件为提取溶剂为石油醚,超声 25min,超声波功率 500W,循环泵转速 1200r/min,料液比 1:15,提取率达 94.12%。

王馥等^[33]对葡萄籽油精炼工艺进行了研究,得到葡萄籽油精炼工艺条件是:碱炼初温 45℃,碱液浓度 9.50%,碱用量 0.13%; 水化加水量 2%,水化时间分别为 1.0、0.5h; 二次脱色工艺为活性脱色白土,加量第 1 次 1%,脱色时间 30min,脱色温度 80℃,第 2 次加量 1%,脱色时间 15min,温度 85℃; 在真空度 0.08MPa、温度 180℃、脱臭时间 1h 条件下可以脱除葡萄籽油中的臭味成分,保持葡萄籽的固有香味。

Miriam Martinello 等^[39]采用分子蒸馏的方法对葡萄籽油进行了脱酸处理,使用反应面的统计学方法对操作变量的影响进行了分析。粗油预先经过水化脱胶、脱蜡和脱色,最后采用分子蒸馏进行脱酸,结果表明既能够很好脱除游离脂肪酸(残存含量小于 0.1%),又能保证较高生育酚含量的最佳的两个分子蒸馏操作参数是物料流速 1.5mL/min,蒸发温度为 220℃。将分子蒸馏运用于葡萄籽油的物理精炼可以达到特定的磷酸值、过氧化值和游离脂肪酸含量,将反应面法应用于评价分子蒸馏中流量和温度对 FFA 和生育酚含量的影响是很有效的。

2.2 葡萄籽蛋白的提取

葡萄籽经浸提工艺制油得到的葡萄籽饼粕中含有 30% 的蛋白质^[40],并且必需氨基酸齐全。脱油后的饼粕可以进一步提取其中的蛋白,增加其附加值。提取蛋白的传统工艺是碱提取等电点沉淀,一般工艺流程为:葡萄籽→压榨或溶剂浸提→饼粕→稀碱提取→搅拌离心→上清液→等电点沉淀→粗蛋白→纯化→精蛋白质。目前关于葡萄籽蛋白的提取研究鲜见报道,有待研究。

2.3 酚类物质的提取

原花青素是多酚类物质,宜采用极性强的溶剂提取,低聚原花青素可完全溶解于水、乙醇、甲醇、异丙醇中,采用水作为提取溶剂可以使目标物没有有机溶剂残留,但是由于同时提取出多糖、蛋白等,增加了分离纯化的困难,实际生产中宜采用乙醇等极性有机溶剂提取,可以得到纯度较高的原花青素。

吴春等^[41]研究得出葡萄籽中原花青素的酶法提取工艺,影响因素次序为:酶解温度 > 酶解浓度 > pH > 乙醇浓度; 最佳工艺条件为:酶解浓度为 0.1%,酶解温度 50℃, pH5.5,乙醇浓度 60%,原花青素的提取率为 4.16%。

叶孝兆等^[42]研究了常温下以超临界萃取方式从脱脂葡萄籽中提取原花青素的方法,使用甲醇或乙醇作为夹带剂可增加原花青素的萃取率。

3 葡萄籽提取物的开发应用前景展望

葡萄籽最吸引人的是其油中不饱和脂肪酸的含量丰富,此外其常量元素 K、Ca、P 含量较高,而 Na 元素含量低;微量元素中 Fe、Mn、Zn 等营养元素含量均

较高,而Pd、Cd等重金属含量很低^[43],而且葡萄籽中含有丰富的粗蛋白,所含的氨基酸有16种,其中人体必需氨基酸有7种,且氨基酸总量较高,为7.76%,具有较高的开发利用价值。此外应用葡萄籽提取物生产开发一些抗电磁辐射的保健食品,将会有广泛的应用前景。

由于葡萄酒业季节性强,生产周期集中,酿酒后产生的下脚料不能及时处理,而被废弃丢掉,不仅浪费资源,而且污染环境。如果能对酿酒副产物—葡萄籽进行合理的综合利用,从中制取油、提取蛋白和开发抗氧化物质,将大大增加其社会效益和经济效益。

参考文献:

[1] 樊丽华,王立梅. 关于葡萄籽综合利用的设想[J]. 食品研究与开发,2003,24(6):16.

[2] 徐莉,等. 葡萄籽化学和药理学研究进展[J]. 吉林中医药,2002,22(1):61.

[3] Rosemary S Wold, et al. Increasing Trends in Elderly Persons' Use of Nonvitamin, Nonmineral Dietary Supplements and Concurrent Use of Medications[J]. J Am Diet Assoc,2005,105:54~63.

[4] Wieland Peschel, et al. High antioxidant potential of pressing residues from evening primrose in comparison to other oilseed cakes and plant antioxidants [J]. Industrial Crops and Products, 2007,25:44~54.

[5] Gokturk Baydar, N Akkurt M. Oil content and oil quality properties of some grape seeds [J]. Turkish Journal of Agriculture and Forestry,2001,25:163~168.

[6] Patterson H B W. Quality standards for oils, fats, seeds and meals. Handling and storage of oilseeds, oils, fats and meal [M]. London & New York: Elsevier Applied Science, 1989.105~107.

[7] Guendez R, Kallithraka S, Makris D, Kefalas P. Determination of low molecular weight polyphenolic constituents in grape (*Vitis vinifera* sp) seed extracts: Correlation with antiradical activity [J]. Food Chemistry, 2005,89:1~9.

[8] Negro C, Tommasi L, Miceli A. Phenolic compounds and antioxidative activity from red grape marc extracts [J]. Bioresource Technology, 2003,87:431~444.

[9] Emad S Shaker. Antioxidative effect of extracts from red grape seed and peel on lipid oxidation in oils of sunflower [J]. LWT, 2006,39:883~892.

[10] 闫少芳,等. 葡萄籽提取物原花青素调节血脂作用及机理研究[J]. 中国食品卫生杂志,2003,15(4):302~304.

[11] 由倍安,等. 葡萄籽原花青素对实验性高脂血症兔血脂及血浆氧化低密度脂蛋白的影响[J]. 中国心血管杂志, 2003,6(8):383~385.

[12] Pruss H G, Wallerstedt D, Talpur N, et al. J Med [J], 2000; 31(5-6):227~246.

[13] 张磊,侯红萍. 葡萄籽中原花青素的保健功能[J]. 山西食品工业,2005(4):31.

[14] Bagchi D, et al. Oxygen free radical scavenging abilities of vitamins C and E, and a grape seed proanthocyanidin extract in vitro [J]. Res Commun Mol Pathol Pharmacol, 1997, 93: 179

~189.

[15] Sato M, Maulik G, et al. Cardioprotective effects of grape seed proanthocyanidin against ischemic reperfusion injury [J]. J Mol Cell Cardiol, 1999,31:1289~1297.

[16] Ray SD, et al. In vivo protection of DNA damage associated apoptotic and necrotic cell deaths during acetaminophen-induced nephrotoxicity, amiodarone-induced lung toxicity and doxorubicin-induced cardiotoxicity by a novel IH636 grape seed proanthocyanidin extract [J]. Res Commun Mol Path Pharmacol, 2000,107:137~166.

[17] Preuss HG, et al. Effects of niacin-bound chromium and grape seed proanthocyanidin extract on the lipid profile of hypercholesterolemic subjects: A pilot study [J]. J Med, 2000, 31:227~246.

[18] Victoria Valls-Belles, et al. Defatted milled grape seed protects adriamycin-treated hepatocytes against oxidative damage [J]. Eur J Nutr, 2006,45:251~258.

[19] J M Luque-Rodriguez, et al. Extraction of fatty acids from grape seed by superheated hexane [J]. Talanta, 2005, 68: 126~130.

[20] 肖洁,等. 刺葡萄籽油软胶囊治疗高脂血症48例总结 [J]. 湖南中医杂志,2006,22(2):5~6.

[21] 吐尔逊江·买买提明,等. 葡萄籽油对超氧化物歧化酶活力的影响[J]. 营养学报,2004,26(4):317~318.

[22] 马玲,等. 葡萄籽油抗氧化作用的实验研究[J]. 中国公共卫生,2002,18(9):1062.

[23] 韩炯,等. 葡萄籽提取物原花青素诱导乳腺癌 MCF-7 细胞脱落凋亡 [J]. 中草药,2003,34(8):722.

[24] 陆茵,等. 葡萄籽原花青素对蛋白激酶 C 及鸟氨酸脱羧酶活性的影响 [J]. 山东中医药大学学报,2003,27(5):385.

[25] 张志军. 葡萄酒的有效成分原花色素—红葡萄酒为什么对人体有益 [J]. 国外医学中医中药分册,2000,22(1):18.

[26] Sharma G, Tyagi AK, Singh RP, et al. Synergistic anti-cancer effect of grape seed extract and conventional cytotoxic agent doxorubicin against human breast carcinoma cells [J]. Breast Cancer Res Treat, 2004,85(1):1.

[27] 韩彩和,等. 银杏叶及葡萄籽提取物体外抑制蛋白糖化终末产物生成作用的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2004, 39(7):507.

[28] 国植,徐莉. 原花青素:具有广阔发展前景的植物药 [J]. 国外医药·植物药分册,1996,11(5):196.

[29] 张捷莉,闫磊,李铁纯,回瑞华,侯冬岩. 葡萄籽中挥发性成分的气相色谱-质谱分析 [J]. 质谱学报,2005,2(26):99~100.

[30] J A Vinson, et al. Beneficial effects of a novel IH636 grape seed proanthocyanidin extract and a niacin-bound chromium in a hamster atherosclerosis model [J]. Molecular and Cellular Biochemistry, 2002,240:99~103.

[31] Emad S Shaker, et al. Antioxidative effect of extracts from red grape seed and peel on lipid oxidation in oils of sunflower [J]. LWT, 2006,39:883~892.

[32] 杭辉超. 葡萄籽中主要成分提取方法的研究 [J]. 化工

(下转第 277 页)

药物和功能食品的研究和开发具有重要的理论意义和实际应用价值。EGCG3"Me 的化学合成和酶法合成的研究必然是 EGCG3"Me 的重要研究内容和研究方向。

参考文献:

- [1] Ryoyasu Saijo. Isolation and Chemical Structures of Two New Catechins from Fresh tea leaf [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1982, 46: 1969~1970.
- [2] Sano M, et al. Novel anti - allergic catechin derivatives isolated from oolong tea [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1999, 47: 1906~1910.
- [3] FENG-Lan Chiu, JEN-Kun lin. HPLC Analysis of Naturally Occurring Methylated Catechins, 3" - and 4" - Methyl - epigallocatechin Gallate, in Various Fresh Tea Leaves and Commercial Teas and Their Potent Inhibitory Effects on Inducible Nitric Oxide Synthase in Macrophages [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2005, 53: 7035~7042.
- [4] Maeda Yamamoto, et al. Effects of tea infusions of various varieties or different manufacturing types on inhibition of mouse mast cell activation [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1998, 62: 2277~2279.
- [5] Mari Maeda - Yamamoto, et al. O - Methylated Catechins from Tea Leaves Inhibit Multiple Protein Kinases in Mast Cells [J]. The Journal of Immunology, 2004, 172: 4486~4492.
- [6] 吕海鹏, 谭俊峰, 林智. 茶树种质资源 EGCG3"Me 含量及其变化规律研究 [J]. 茶叶科学, 2006, 26(4): 310~314.
- [7] 吕海鹏, 林智, 谭俊峰. 茶叶中的 EGCG3"Me 研究 [J]. 食品与发酵工业 (待发)
- [8] 茶树体内甲基化儿茶素含量的变化 [J]. 中国茶叶, 2004 (4): 40.
- [9] Kyoji Yoshino, et al. Inhibitory Effects of the C- 2 Epimeric Isomers of Tea Catechins on Mouse Type IV Allergy [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(15): 4660~4663.
- [10] Masami Nishimura, et al. Determination of Theaflavins Including Methylated Theaflavins in Black Tea Leaves by Solid-Phase Extraction and HPLC Analysis [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(18): 7252~7257.
- [11] 卢嘉丽, 王冬梅, 苗爱清, 等. 白叶单枞和黄观音茶树芽叶中茶多酚的 HPLC-DAD/MS/MS 分析 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(9): 1456~1459.
- [12] 周蓓, 王琳, 李伟, 等. 茶叶中甲基化儿茶素的分离、纯化和高效液相色谱法分析 [J]. 分析化学, 2008, 36(4): 494~498.
- [13] Kazuo Okushio, Masayuki Suzuki, Natsuki Matsumoto, et al. Methylation of tea catechins by rat liver homogenates [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1999, 63(2): 430~432.
- [14] Zhu B-T, Patel UK, Cai MX, Conney AH. O - Methylation of tea polyphenols catalyzed by human placental cytosolic catechol - O - methyltransferase [J]. Drug Metab Dispos, 2000, 28(9): 1024~1030.
- [15] Xiaofeng Meng, et al. Formation and Identification of 4'-O-Methyl - (2) - Epigallocatechin in Humans [J]. Drug Metab Dispos, 2001, 29(6): 789~793.
- [16] 杨贤强, 王岳飞, 陈留记, 等. 茶多酚化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.54.
- [17] Xiaofeng Meng, Shengmin Sang, Nanqun Zhu, et al. Identification and Characterization of Methylated and Ring-Fission Metabolites of Tea Catechins Formed in Humans, Mice, and Rats [J]. Chem Res Toxicol, 2002, 15: 1042~1050.
- [18] Satomi Yano, et al. Relationship between the Biological Activities of Methylated Derivatives of (-) - Epigallocatechin-3-O-gallate (EGCG) and Their Cell Surface Binding Activities [J]. J Agric Food Chem, 2007, 55: 7144~7148.
- [33] 王馥, 等. 葡萄籽油的提取和精炼工艺研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报 (自然科学版), 2006, 22(2): 50~54.
- [34] 王洁, 等. 超临界 CO₂ 萃取葡萄籽油的工艺研究 [J]. 西北农业学报, 2004, 13(4): 17~20.
- [35] 董海洲, 等. 葡萄籽油超临界二氧化碳萃取最佳工艺参数及其理化特性的研究 [J]. 中国粮油学报, 2004, 19(5): 55~63.
- [36] Xueli Cao, Yoichiro Ito. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high - speed counter - current chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1021: 117~124.
- [37] M Bravi, et al. Improving the extraction of tocopherol - enriched oil from grape seeds by supercritical CO₂. Optimization of the extraction conditions [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78: 488~493.
- [38] 史晓东, 吴彩娥. 超声波提取葡萄籽油工艺的研究 [J]. 粮食与食品工业, 2007, 14(2): 18~20.
- [39] Miriam Martinello, et al. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology [J]. Journal of Food Engineering, 2006: 1~5.
- [40] 何秀贞. 山葡萄籽蛋白质的提取和分析 [J]. 食品科学, 1989(8): 20~22.
- [41] 吴春, 张艳. 纤维素酶法提取葡萄籽中原花青素的研究 [J]. 食品科学, 2006, 27(10): 258~260.
- [42] 叶孝兆, 周亮, 莫启武, 姚煜东. 超临界萃取葡萄籽原花青素的研究 [J]. 资源开发与市场, 2007, 23(10): 868~869.
- [43] Giacomo Dugo, et al. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis [J]. Food Chemistry, 2004, 87: 639~645.

(上接第 274 页)

时刊, 2004, 18(4): 1~7.

[33] 王馥, 等. 葡萄籽油的提取和精炼工艺研究 [J]. 哈尔滨商业大学学报 (自然科学版), 2006, 22(2): 50~54.

[34] 王洁, 等. 超临界 CO₂ 萃取葡萄籽油的工艺研究 [J]. 西北农业学报, 2004, 13(4): 17~20.

[35] 董海洲, 等. 葡萄籽油超临界二氧化碳萃取最佳工艺参数及其理化特性的研究 [J]. 中国粮油学报, 2004, 19(5): 55~63.

[36] Xueli Cao, Yoichiro Ito. Supercritical fluid extraction of grape seed oil and subsequent separation of free fatty acids by high - speed counter - current chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1021: 117~124.

[37] M Bravi, et al. Improving the extraction of tocopherol - enriched oil from grape seeds by supercritical CO₂. Optimization of the extraction conditions [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78: 488~493.

[38] 史晓东, 吴彩娥. 超声波提取葡萄籽油工艺的研究 [J]. 粮食与食品工业, 2007, 14(2): 18~20.

[39] Miriam Martinello, et al. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology [J]. Journal of Food Engineering, 2006: 1~5.

[40] 何秀贞. 山葡萄籽蛋白质的提取和分析 [J]. 食品科学, 1989(8): 20~22.

[41] 吴春, 张艳. 纤维素酶法提取葡萄籽中原花青素的研究 [J]. 食品科学, 2006, 27(10): 258~260.

[42] 叶孝兆, 周亮, 莫启武, 姚煜东. 超临界萃取葡萄籽原花青素的研究 [J]. 资源开发与市场, 2007, 23(10): 868~869.

[43] Giacomo Dugo, et al. Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis [J]. Food Chemistry, 2004, 87: 639~645.