

一种新型食品添加剂 —抗坏血酸硬脂酸酯的抗氧化效能研究

杨富清 石雁川¹
陈炳卿 刘忠诚

哈尔滨医科大学公共卫生学院 (150001)

摘要 以 PG、VE 和 VC 作为对照, 采用亚油酸通气氧化法对我国自行研制的抗坏血酸硬脂酸酯 (Ascorbyl stearate, AS) 进行了抗氧化效能研究。结果表明 AS 的抗氧化作用具有明显的剂量效应关系。当 AS 加入浓度达到 0.25% 时, 对亚油酸氧化的抑制率可达 98.9%, 按 IC_{50} 比较其抗氧化效力依次为 PG > AS > VE > VC。

关键词 抗坏血酸硬脂酸酯 食品添加剂 亚油酸通气氧化法
抗氧化剂

油脂食品酸败变质是食品贮藏过程中经常发生的一个严重问题, 它不仅使食品风味变坏, 营养价值降低, 而且还会产生对人体有害的过氧化物和自由基物质, 促进衰老和导致肿瘤的发生。^{〔1〕} 研究油脂食品的保鲜措施, 已成为一项迫切任务。我国目前用于油脂保鲜的抗氧化剂品种极为有限, 远不适应食品加工业发展的需要。现允许使用的 BHA、BHT 其食用安全性受到越来越多的怀疑^{〔2,3〕}, 因此许多国家把方向转向了安全有效的抗氧化剂研究。早在五、六十年代国外的研究就注意到抗坏血酸硬脂酸酯 (AS) 是一种安全性特别好、兼有抗氧化和 VC 活性作用、比较稳定的物质,^{〔4,5〕} 1968 年被 FAO/WHO 正式接受为允许使用的抗氧化与营养增补剂, 目前只有少数发达国家生产使用, 我国尚无研究和生产使用的报道。本文采用亚油酸通气氧化法^{〔6〕} 对我国自行研制的 AS 进行了包括抗氧化效能在内的系统研究, 旨在为我国开发利用 AS 提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂 亚油酸 购自哈尔滨制药厂, 含

量 >99%, 未加抗氧化剂。没食子酸丙酯 (PG)、抗坏血酸 (VC) 和 α -生育酚 (VE) 均系分析纯试剂。AS 为我国自行研制合成产品。

1.2 剂量选择 根据预试验结果和参考文献,^{〔6〕} 以 PG、VC、VE 为阳性对照物, 选择加入剂量。

1.3 试验方法与观察指标

1.3.1 首先检验四种抗氧化剂加入亚油酸后是否干扰过氧化值 (POV) 的测定, 每种抗氧化剂选用高、中、低 3 个剂量, 每个剂量做 6 个平行测定。

1.3.2 测定 POV 与计算抗氧化剂的抑制率

将抗氧化剂加入 25mm × 200mm 试管中, 充分振荡使之溶解。VC 可用少许乙醇溶解后加入。将试管放入 60℃ 恒温水浴中, 同时由气泵 (空气) 向每个试管中的亚油酸通入流速为 500mL/min 的空气, 在此条件下通气, 保温 2h 将试管取出, 立即进行四种抗氧化剂的低剂量组 POV 测定, 然后依次进行剂量递增组 POV 测定。每种抗氧化剂的每个剂量做 2 × 3 的平行测定。同时在室温下测定未通气和未加抗氧化剂的亚油酸 POV。

POV 测定用传统的硫代酸钠滴定法。^{〔6~8〕}

1 天津医科大学卫生系营养研究室哈尔滨医科大学硕士生

$$\text{抗氧化剂抑制率 (IR, \%)} = \frac{A - B}{A - C} \times 100$$

A 为亚油酸未加抗氧化剂通氧后 POV;
 B 为亚油酸加抗氧化剂通氧后的 POV;
 C 为亚油酸通气前未加抗氧化剂的初始 POV。

2 结果

2.1 加入抗氧化剂不干扰 POV 测定。结果见表 1。

表 1 未通气亚油酸加入抗氧化剂的 POV mEq/kg				
		加入浓度 (w/w, %)		POV(α)
PG	剂量	0.001	0.003	0.005
	POV	1.30	1.30	1.30
VC	剂量	0.075	0.500	1.000
	POV	1.30	1.26	1.28
VE	剂量	0.075	0.500	1.000
	POV	1.30	1.26	1.26
AS	剂量	0.01	0.05	0.25
	POV	1.30	1.28	1.26
阴性对照		—	—	1.28

表 2 加入四种不同剂量抗氧化剂 (W/W,%) 对亚油酸通气后氧化的抑制作用

		PG						VC			
		0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.075	0.1	0.5	0.75	1
POV	加抗 $\bar{x}$	364.29	259.12	165.03	70.79	4.71	345.00	333.55	215.09	197.25	123.43
	氧化 s	18.288	4.282	21.887	9.778	0.302	9.608	5.293	11.107	3.919	10.014
	剂 CV(%)	5.02	1.65	13.26	13.82	6.41	2.78	1.59	5.16	1.99	8.11
	(mEq 未加 $\bar{x}$	382.64	383.17	383.56	383.75	379.57	382.64	383.17	383.56	383.75	379.59
	/kg) 抗氧 s	7.737	7.462	3.433	5.498	4.906	7.737	7.462	3.433	5.498	4.906
		化剂 CV(%)	2.02	1.95	0.90	1.43	1.29	2.02	1.95	0.90	1.43
抑制率 (IR%)		4.18	32.48	57.16	81.83	99.09	9.87	12.99	44.07	48.76	67.71
		VE					AS				
		0.075	0.1	0.5	0.75	1	0.01	0.025	0.5	0.075	0.1
POV	加抗 $\bar{x}$	356.69	309.07	223.83	99.67	4.88	363.07	311.92	222.18	172.04	94.47
	氧化 s	18.899	3.630	12.096	26.945	0.323	10.999	5.492	11.008	3.433	0.461
	剂 CV(%)	5.10	1.17	5.40	27.03	6.62	3.03	1.76	4.95	2.00	4.07
	(mEq 未加 $\bar{x}$	381.27	381.27	381.27	381.27	381.27	382.64	383.17	383.56	383.75	379.59
	/kg) 抗氧 s	5.180	5.180	5.180	5.180	5.180	7.737	7.462	3.433	5.498	4.906
		化剂 CV(%)	1.36	1.36	1.36	1.36	2.02	1.95	0.90	1.43	1.29
抑制率 (IR%)		6.47	18.99	41.42	74.11	99.05	5.13	18.66	42.22	55.35	75.37

注: 未加抗氧化剂和未通气初始 POV=1.28 ± 0.015

PG
 $y=-16.299+23791x;$
 $r=0.996967542;$
 $t_b=6.546659;$
 $t_{(3)0.01}=5.841;$
 $t_b>t_{(3)0.01}; P<0.01。$

VC
 $y=7.3678125+60.4375X,$
 $r=0.98726502,$
 $t_b=10.75, P<0.01$

VE
 $y=2.405494632+94.02990798X,$
 $r=0.988695282,$
 $t_b=11.4145, P<0.01$

AS
 $y=-0.528048780+766.8086304X,$
 $r=0.995760096,$
 $t_b=6.279, p<0.01$

3 讨论分析

进行抗氧化剂效能测定是研制新型抗氧化剂必需进行的程序性工作。本项研究结果说明, AS 有较显著的抗氧化作用。当加入浓度达到 0.25% 时, AS 对亚油酸氧化的抑制率可达 98.9%, 几乎完全阻止了亚油酸氧化的过程。AS 的这种抗氧化作用(抑制率)与加入的浓度有明显的剂量效应关系。直线回归的回归系数非常显著 ($t_b=6.279, P<0.01$), 证明

本文在结果中确立的直线方程是成立的, r 是可靠的, 与其它三种抗氧化剂的抗氧化作用有相同特点。为便于比较, 用直线回归方程计算 50% 抑制浓度 (IC_{50}), 结果 PG 为 2.8×10^{-5} , AS 为 6.6×10^{-2} , VE 为 5.1×10^{-1} , VC 为 7.1×10^{-1} 。按 IC_{50} 比较其抗氧化效力依次为 $PC > AS > VE > VC$, 这与日本学者 Hisayuki Tanizawa 报道的结果是一致的。^{〔6〕} 据有关文献报道^{〔6,11〕}, AS 生物活性约为 VC 的 40%, 本试验结果 AS 的抗氧化作用高于 VC, IC_{50} 需 VC 100mg 的话, 仅需 AS 10 ~ 13mg。这种等重量生物活性低于 VC、抗氧化作用高于 VC 的现象机制尚不清楚, 有待进一步研究。AS 是一种脱水酯化缩合成的酯, 只有在 5,6 位碳上酯化的 AS 才具有抗氧化作用, 在 2 位碳上酯化的 AS 无抗氧化作用。^{〔9,10〕}

本试验在未加抗氧化剂情况下通气测得的 POV 为 379.59 ~ 382.64, 变异系数 (CV) 相当小 (1% ~ 2%)。加抗氧化剂通气测得的结果也都变异较小, 这与本文采用的方法直接有关。亚油酸通气气泡氧化法是日本学者 Hisayuki 等创立的一种新型测定抗氧化剂抗氧化效能的有效方法。与现在通用的 AOM 法相比, 该法具有简便、快速、重现性好和变异小的特点。而 AOM 法需时较长, 样品用量大, 对技术和设备要求比较严, 且所用油脂和脂肪的脂肪酸组成和脂酸饱和度有很大差异, 天然抗氧化物质含量也不相同, 测定结果常有较大变异, 重现性不好。本法只采用一种不饱

和脂酸可以克服以往方法的缺点, 使抗氧化效能测定方法更趋完善, 增加了结果的可信性。

(该文系黑龙江省科委 93 计划攻关项目部分内容)

4 参考文献

- 1 刘志诚, 于守洋主编. 营养与食品卫生学. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1982, 213
- 2 高鹤娟. 食品添加剂安全评价的动向. 食品科学, 1983, (1): 25 ~ 37
- 3 周树南. 我国食品添加剂使用卫生标准. 食品科学, 1983, (9): 1 ~ 6
- 4 Ayano, Yuko. et al. Effects of Addition of L—ascorbyl Stearate on the Antioxidant Activity of α -tocopherol. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi. 1977, 24(7): 372 ~ 400
- 5 Janusz Kulesza. et al. The Synthesis of L-ascorbiny Stearate and Benzoate. Zesz. Nauk. Politech Lodz. Chem. Spozyw 1967, 12: 29 ~ 32
- 6 Hisayuki, Tanizawa. et al. A New Efficacy Test of Antioxidants Based on Air-oxidation of Linoleid Acid Chem. Pharm. Bull. 1983, 31(11): 4139 ~ 4143
- 7 于守洋, 刘志诚主编. 营养与食品卫生监督检验方法指南. 北京: 人民卫生出版社, 1989, 284 ~ 286
- 8 中华人民共和国卫生部. 食用植物油卫生标准的分析方法. GB 5009.37—85, 1985—05—16
- 9 Takuhashi, Mareyuki. et al. Inhibition of Oxidation of Methyl Linoleate by Fatly Acid Esters of L-ascorbic Acid. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59(10): 3179 ~ 83
- 10 Mukai, Kazuo. et al. Kinetic Study of the Reaction of Vitamin C Derivatives With Tocopheroxyl and Substituted Phenoxyl Radicals in Solution. Biochem. Biophys. Acta 1989, 93(2-3): 168 ~ 73
- 11 I. Kawashiro Food Additive 3rd ed. Koseikan. Tokyo 1979, 67

(上接第 8 页)

3 参考文献

- 1 Kandeel K. M., El-Sadek M. M., Yacout G. A. Acta Aliment 1988, 17(2): 144 ~ 145
- 2 Kapp. M, Meyer H. H. D.. Chromatogr Biomed. Appl 1989, 81(1): 181 ~ 189
- 3 Medina M. B., Schwart D. P., Food Addit Contom

1987, 4(4): 415 ~ 427

- 4 Van Peteghem C. H., Van Haver G. M. Anal Chem Acta 1986, 182: 293 ~ 298
- 5 林吉文. 甾体化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1989
- 6 南京药学院. 等. 药物分析. 北京: 人民卫生出版社, 1980
- 7 Moncan. N. M. A., El Sharaky A. S., Badrcldin M. M., Chromatogr. 1988, 438(2): 438 ~ 442

一种新型食品添加剂——抗坏血酸硬脂酸酯

的抗氧化效能研究——杨富清 石雁川 陈炳卿等