

代谢中的 TCA 循环,而溴代富马酸二酯主要抑制 EMP 途径,二者混合作用时,对草菇呼吸代谢中的抑制率达 22.4%,比其它相同抑制途径的混合防腐剂的抑制率要大,可见抑制不同代谢途径的防腐剂混合使用时效果比单独使用要好,且抑制作用更显著。

上述结果表明 α -溴代肉桂醛和某些烷烯基酸酯类对新鲜草菇的呼吸代谢具南良好的抑制作用, α -溴代肉桂醛与某些烷烯基酸酯类间

具有协同增效作用,与抑制不同代谢途径的防腐剂混合使用,比单独使用效果好。

参 考 文 献

- 1 李德耀,叶济宇. 薄膜氧电极的制作与呼吸或光合控制的测定. 植物生理学通讯, 1980, (1): 35~37.
- 2 宁正祥,赵谋明. 食品生物化学. 广州: 华南理工大学出版, 1993.
- 3 Г. И. 容吉耶图(苏). 食品防腐剂的应用: 北京: 中国食品出版社, 1987, 125.

硫醚类化合物 对食用油脂抗氧化作用的研究与应用

李 炎 金正林 叶秀娇

暨南大学化学系 广州 510632

摘 要 硫醚类物质硫代二丙酸 (TDPA)、硫代二丙酸二月桂酯 (DLTP) 能有效地控制油脂氧化过程的过氧化值 (POV) 其抗氧化活性优于常用的叔丁基对羟基茴香醚 (BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT)、没食子酸丙酯 (PG)、以及 α -生育酚 (TP)、L-抗坏血酸 (AA)、与合成维生素 AA、TP 和天然抗氧化剂创树脂 (GR) 相比具有更高的安全性,与茶多酚 (TPP) 安全性相同,但便宜得多。

关键词 硫醚 硫代二丙酸 硫代二丙酸二月桂酯 油脂抗氧化

Abstract Thioether compounds, Thiodipropionic acid (TDPA) and Dilauryl thiodipropionate (DLTP), can efficaciously control POV of oxidation of oil & fat. These activities of antioxidation are better than the oil & fat and foodstuff usually used antioxidants: Butylated hydroxyanisole (BHA), Butylated hydroxytoluene (BHT), Propyl gallate (PG) and α -tocopherol (TP), L-Ascorbic acid (AA).

DLTP has higher safety compare to synthetic vitamin R (TP), vitamin C (AA) and natural antioxidant, e.g. Guaiacum (GR). it is as safe as Teapolyphenol (TPP), but it is cheaper.

Key Words Thioether TDPA DLTP Antioxidant of oil & fat.

1 前 言

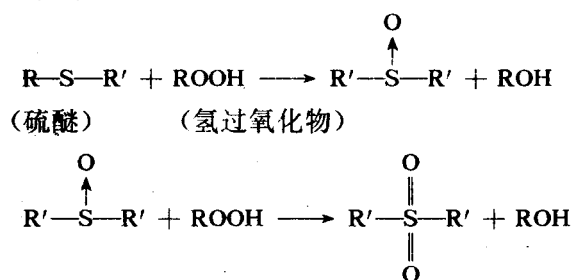
在食用油脂及富脂食品的贮藏等过程中,普遍采用添加抗氧化剂的方法,以延缓油脂自动氧化过程。常用的抗氧化剂按作用机理可分为:自由基捕获剂,氢的过氧化物分解剂,可以螯合金属离子以降低其对油脂自动氧化正向催化的金属钝化剂。

目前,我国批准使用的合成抗氧化剂有:叔丁基对羟基茴香醚 (BHA)、2,6-二叔丁基对甲

酚 (BHT), 没食子酸丙酯 (PG), 特丁基对苯二酚 (TBHQ), 异抗坏血酸 (EA) 及其钠盐 (SEA)。天然抗氧化剂茶多酚和在国外得到广泛使用的愈创树脂 (GR)^[1] 等均为向自由基提供氢离子以中断链锁反应的酚羟基或羟基型自由基捕获剂。

尚未在我国食品和油脂工业中得到应用的硫醚类物质: 硫代二丙酸 (TDPA)、硫代二丙酸二月桂酯 (DLTP) 作为油脂在氧化过程中氢的过氧化物分解剂,可以把过氧化物分解成不活

泼产物,达到抑制氧化过程的目的;其作用机理如下^[2]:



这一性质已在其他不饱和长链烷烃物等方面得到应用^[2~7]。

食用油脂抗氧化剂的选用受效能,安全性,食品制作过程条件,价格等因素的综合制约。在充分了解和评价硫醚类物质的安全性以后,发达国家在80年代中期已批准 TDPA, DLTP 作为食用油脂,富脂食品的抗氧化剂,并应用在肉类,奶粉及乳制品等上^[8~11]。

本文就 DLTP, TDPA 的抗氧化性能与 DLTP 的安全性进行了研究,希望能为我国食品和油脂工业提供和开拓一类高效,安全和经济的抗氧化剂。

2 实验部分

2.1 试验材料,试剂与受试动物

食用油脂:新榨出的花生油与刚熬制的猪油经热过滤后使用。

抗氧化剂:

TDPA, DLTP 广州暨南大学食品添加剂工艺研究室制,产品符合 FCC 质量标准。

BHA, BHT, PG, TP, AA, TPP 市售食品级商品

GR 日本超纯级试剂

其他试剂:均为分析纯

受试动物:广东省医用动物场提供的 SD 种健康大白鼠,体重250~300g, NIH 种健康小白鼠,体重18~22g。

2.2 试样制备:

效能试验:准确地将一定量的抗氧化剂,或按一定比例的抗氧化剂复配物加入食用油脂中,在70℃下加热1h,使加入物充分溶解,移入

玻璃瓶内,60℃恒温箱内鼓风和不鼓风下保存,同时做未加抗氧化剂的油样空白对照^[13]。

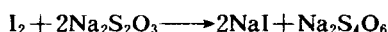
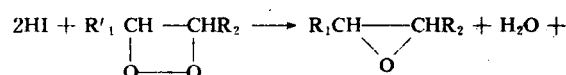
动物毒性试验:将 DLTP 研磨后,用进口粟米油制成所需的混悬液进行动物急性毒性和致突变试验^[12]。

2.3 油脂过氧化值 (POV) 的测定:

国内外一直把 POV 作为食用油脂酸败的主要指标。我国食用植物油卫生标准规定 POV 不得大于0.15%。

POV 的测定方法有多种^[12~16]。本实验仍采用美国油脂化学会 (JOAS) 认可的碘量法,该法虽然费时,但准确,可避免在效能比较时因测定方法本身的误差引起的偏差。

当油脂氧化的过氧化物与碘化氢 (HI) 反应析出碘,用硫代硫酸钠标准溶液滴定,计算 POV,反应式如下:



2.4 动物急性毒性试验,微核试验:

急性毒性试验:大鼠半致死量 (LD₅₀) 试验按霍恩 (Hom) 法,将大鼠每10只 (雌雄各半) 分为一组,按不同的 DLTP 剂量,一次性空腹灌胃,观察一周死亡数。小鼠则采用雌雄各10只为一组,按同法则1周后 LD₅₀。

微核试验:以小鼠为受试动物,按卫生部“食品安全性毒理学评价程序”方法进行操作,以排除 DLTP 致癌的可能性:将小鼠10只 (雌雄各半) 为一组,按不同剂量空腹灌胃,并分别以蒸馏水和致癌物质环磷酰胺 (0.06克/公斤体重) 为对照组,测定微核率。

3 结果与讨论

3.1 不同抗氧化剂效能比较:

油脂中物质结构化学键的断裂方式决定了这种自动氧化过程无法通过外界方法来避免,即使在低温,避光,不与外界空气直接接触的情况下,油脂的自动氧化过程仍在进行。添加抗氧化剂可以延缓这一过程,但在规定限量下,各

种抗氧化剂效能不一。为避免添加的抗氧化剂与植物油下天然抗氧化剂可能的协同或拮抗作用,采用猪油进行比较。

表1 TDPA、DLTP与常用合成抗氧化剂在60℃下放能比较 POV (%)

时间 (d)	0	7	14	21	28	35	42	49	52	59	62	72
空白	0.014	0.059	0.136	0.670	0.892	1.248	1.579	—	1.844	—	2.077	2.259
BHA	0.014	0.039	0.072	0.100	0.154	1.203	0.242	—	0.264	—	0.310	0.350
BHT	0.014	0.025	0.038	0.071	0.071	0.097	0.107	—	0.125	—	0.146	0.229
PG*	0.014	0.023	0.031	0.060	0.052	0.060	0.065	—	0.066	—	0.076	0.112
TDPA	0.005	0.006	0.010	0.011	0.012	0.015	0.022	0.032	—	0.035	—	—
DLTP	0.014	0.015	0.023	0.047	0.038	0.046	0.048	—	0.056	—	0.083	0.113

* 为进行等量较 PG 用量超过 GB2760—86 规定用量一倍

由表1可知; TDPA, DLTP 在60℃下对猪油的抗氧化效能远大于 BHA, BHT。DLTP 超过规定用量一倍的 PG 相似。

TDPA 的抗氧化效能比 DLTP 更高,但 TDPA 脂溶性比 DLTP 差得多。

3.1.2 DLTP 与维生素类 TP, AA 对不饱和度高的花生油在60℃下抗氧化效能比较见图1。

图1表明 DLTP 抗氧化效能远远大于 TP 和 EA。从图中还可了解到,当抗氧化剂耗尽时,POV 值将趋于相近。

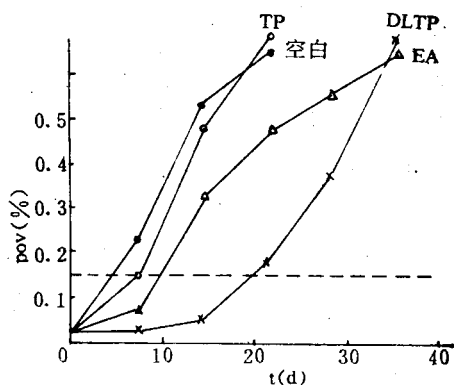


图1 DLTP 与高安全性合成抗氧化剂效能比较

3.1.3 DLTP 与天然物 TPP 和 GR 在60℃下对花生油的抗氧化效能比较见图2。

3.2 安全性实验:

动物急性毒性试验;采用剂量为1.00, 2.15, 4.64, 10.00 (g/kg 体重) 一次性空腹灌胃,1周后大鼠无一死亡,活动,饮食均正常。大鼠经口 $LD_{50} > 10\text{g/kg}$, 小鼠经口 $LD_{50} > 15\text{g/}$

3.1.1 相同浓度 (0.02%) 的合成抗氧化剂 BHA、BHT, PG 和 TDPA, DLTP 在60℃加速氧化下,对猪油的抗氧化试验结果见表1。

kg, 属无毒级物质。

小鼠微核试验结果见表2:

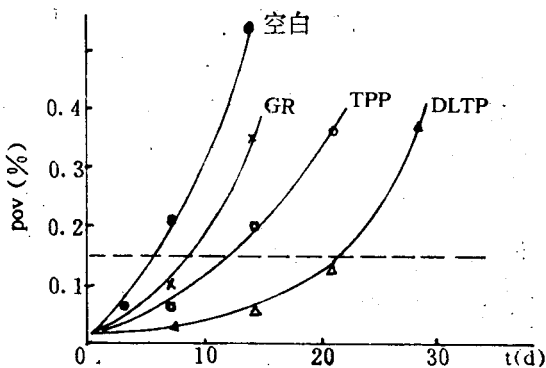


图2 DLTP 与某些天然抗氧化物性能比较

图2表明, DLTP 抗氧化性能大于从茶叶中提取的 TPP 和天然树脂 GR。

从单一使用的结果来看, DLTP 具有较高的抗氧化活性和良好的脂溶性。

表2 小鼠微核试验

剂量 g/kg	动物数 (只)		PCE 数	微核数	微核率
	雌	雄	(个)	(个)	(%)
7.50	5	5	10000	14	1.4
3.75	5	5	10000	15	1.5
1.88	5	5	10000	14	1.4
0.94	5	5	10000	13	1.3
蒸馏水	5	5	10000	12	1.2
环磷酸胺	5	5	10000	249	24.9*
10.00					

* 空白对照组及各剂量阳性对照组比较 $T < 0.001$, 对双测检验法统计处理。

从表2可见,各剂量组与对照组的微核率无

显著性差异, 结果为阴性, 未发现 DLTP 有致突变作用。

3.3 安全性比较。

采用常用的人体每日允许摄入量 (ADI), 动物半致死量 (LD₅₀) 和联合国食品添加剂专家委员会的安全评价来比较 DLTP 与常用合成及天然抗氧化剂的安全性。见表3。

表3 常用抗氧化剂安全性评价^[19,20]

抗氧化剂	AD (mg/kg)	LD ₅₀ (g/kg)	安全评价	备注
DLTP	0~9	>10 (大鼠经口) >15 (小鼠经口)	A (1)	LD ₅₀ 实测值
合成物	BHA	0~0.3	2.5~3 (大鼠经口)	A (2)
	BHT	0.25	2.0 (大鼠经口)	A (2)
	PG	0~0.2	3.6 (大鼠经口)	A (1)
	TP	0~20	>5.0 (大鼠经口)	A (1)
	EA	0~15	≥5.0 (大鼠经口)	A (1)
天然物	GR	0~2.5	—	A (1)
	TPP	—	>10 (大鼠经口)	—

从表3可见, DLTP 是一种高安全性的抗氧化剂, 这是因为 DLTP 是一种长脂肪链的硫醚类物质。对动物体内代谢途径的研究表明, DLTP 在体内能很快地分解, 而不滞留于人体内, 不易对人体造成长期和慢性毒害作用^[1]。

3.4 其他:

DLTP 具有良好的脂溶性和高温稳定性, 不着色食品等优点有利于它在油脂及富脂食品中的应用。

通过对硫醚类化合物在食用油脂中抗氧化效能的研究及对 DLTP 的安全性评价, 可以纠正长期以来人们认为天然物的安全性一定比合

成物高的片面看法, 也有助于高效, 安全和经济的食品级 DLTP 新工艺的开发, 从而填补我国食用 DLTP 抗氧化剂的空白。

参 考 文 献

- 1 GB 2760—86; 87—90.
- 2 吕世光编, 塑料助剂手册, 北京轻工业出版社, 1986.
- 3 JP 54, 102, 373.
- 4 USSR 1, 214, 646.
- 5 JP 62, 177, 077.
- 6 Crine J P, etc Polym Eng. Sci, 1988, 28 (22): 1445—1449
- 7 US 3, 278, 434.
- 8 FDA 182, 3280, 1985.
- 9 MA Augustin, etc. JAOCS, 1983, 60 (1): 105—107.
- 10 US 4, 504, 499.
- 11 US 4, 559, 234.
- 12 中国光学学会光谱专业委员会译 AOAC 分析方法手册 (上册) 1984年版, P911.
- 13 T. W. Ryan, etc. Journal of chromatography, 1990, 505, 273—282.
- 14 J. Sedlap, etc Analyst, 1954, 99 (12): 50—53.
- 15 王中一. 中华预防医学杂志, 1988, 20 (3): 164—165.
- 16 王洪新等, 中国油脂1989, 3, 12—13.
- 17 天津轻工学院编, 食品添加剂 (像订版), 北京轻工出版社, 1985.
- 18 Reynold R. C. etc. Toxicol. Appl. Pharmacol. 1974, 28 (1): 133—141.
- 19 贾之慎等, 食品科学1990 (11), 1—5.
- 20 凌关庭等编, 食品添加剂手册 (上册) 北京: 化学工业出版社, 1989.

欢迎订阅 刊登广告

《食品与机械》杂志

《食品与机械》杂志由中国食品科学技术学会委办, 是中国全面反映食品工业及食品机械和包装业发展动态和主要成果的大型刊物。旨在指导行业发展, 促进科技进步, 指引投资方向, 引导产品开发。以专业与行业相结合, 科技与经济相结合, 工艺与设备相结合, 国内与国外相结合为特色。内容丰富, 信息量大, 实用性强, 大16开国际标准开本, 印刷精美。国内外公开发行, 双月刊, 每期定价3.80元, 年价22.8元, 全国各地邮局和本刊社均可订阅。邮发代号42—83。

《食品与机械》杂志经营广告业务, 发行量大, 设计出色, 印刷精美, 广告效果好, 尤其适于发布面向食品工业的食品机械以及包装机械、添加剂和技术类广告。

地址: 中国长沙市扫把塘81号 邮编: 410007 电话/传真: (0731) 5555021 电报: 0781