

# 抗氧化剂的发展趋势及 新型抗氧化剂的效果

本文主要论述食用油脂的抗氧化问题。

## 一、食品用抗氧化剂

食品用抗氧化剂必须符合下列条件：

- (1) 低浓度即有效。
- (2) 抗氧化剂本身和其氧化物及在食品中的反应生成物均无毒性。
- (3) 在食品中不产生异味。
- (4) 在原料油和加工食品中均有效。
- (5) 加入食品后，检测分析方便。
- (6) 价格适宜。

从上述条件考虑，能够实际使用的抗氧化剂受到了相当的限制，目前日本允许用作食品添加剂的抗氧化剂有异抗坏血酸、异抗坏血酸钠、愈创木脂、2,6-二叔丁基对甲酚(BHT)、叔丁基对羟基茴香醚(BHA)、正二氢愈创酸(ND-GA)、倍酸丙脂、dl- $\alpha$ -维生素E等8种。

最近发现BHA对大白鼠有弱致癌作用，故日本于1982年5月曾指令BHA只可用于棕榈油和棕榈仁油而不能用于其他食品。因此，消费者对合成的食品添加剂越来越不感兴趣。

作为上述合成抗氧化剂的代替物——天然的

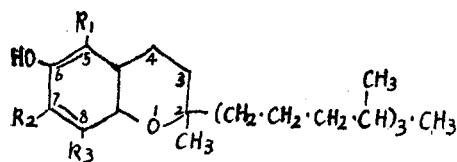


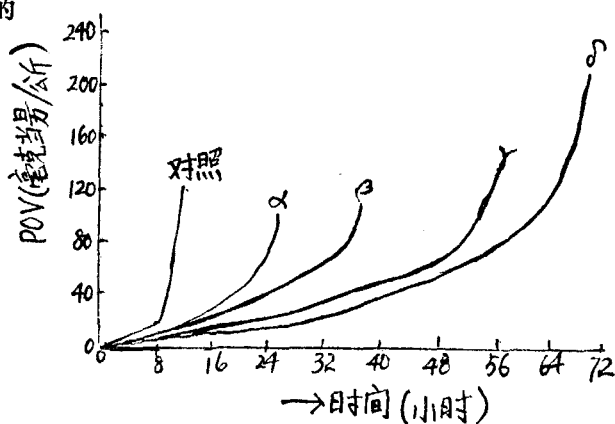
图1 维生素E的结构式和各类维生素对猪油的抗氧化作用

$R_1, R_2, R_3 = H$	生育酚
$R_1, R_2, R_3 = CH_3$	$\alpha$ -维生素E
$R_1, R_3 = CH_3, R_2 = H$	$\beta$ -维生素E
$R_1 = H, R_2, R_3 = CR_2$	$\gamma$ -维生素E
$R_1, R_2 = H, R_3 = CH_3$	$\delta$ -维生素E

抗氧化剂，日益受到普遍的关注。天然维生素E即是其代表物之一。植物油中维生素E的含量较多，且有各种同系物。维生素E同系物主要有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等4种，其抗氧化能力的大小依次为 $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ 。天然维生素E的结构式和对猪油的抗氧化作用，如图1所示。

芝麻油中一般含有0.4~1.1%的芝麻明、0.3~0.6%芝麻酸和少量的芝麻酚。其中，芝麻酸具有强抗氧化作用。现已查明，酚类物质一般都有抗氧化作用。聚苯酚的衍生物(如咖啡酸、阿魏酸等)广泛存在于植物界。可以酯的形式从咖啡豆、烟叶、桑叶等植物中分离出咖啡酸，而阿魏酸则是谷维素的组分之一。谷维素是糠油非皂化物，它是含不饱和萜烯醇的阿魏酸酯的混合物。

关于黄酮衍生物的抗氧化作用，目前已有许多报导。氨基酸和肽中，也有许多物质具有强抗氧化作用，它们若和糖发生美拉德反应，其生成物的抗氧化作用就更高。此结果之一例如图2所示。



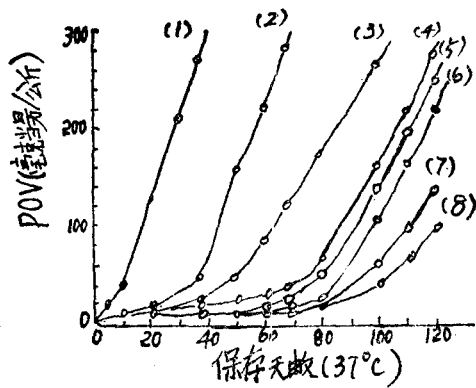


图2 添加葡萄糖和氨基酸的烤制点心中猪油的稳定性

(1)蔗糖 (2)0.5%赖氨酸 (3)0.5%苯基丙氨酸、2.5%葡萄糖 (4)0.5%苏氨酸、2.5%葡萄糖 (5)0.5%赖氨酸、2.5%葡萄糖 (6)0.5%缬氨酸、2.5%葡萄糖 (7)0.5%甘氨酸、2.5%葡萄糖 (8)BHT

香辛料中，也有许多物质对油脂有抗氧化作用，以这些天然物为主要成分的抗氧化剂的开发工作，十分兴盛、市售品种也多。但它们和天然维生素E不同，香辛料的口味和气味是一个问题，且因用途的不同，其抗氧化作用也不充分。氨基酸、肽和谷维素一类物质虽有抗氧化作用但都存在价格太高等缺点。因此，目前能实际使用的天然抗氧化剂，只有维生素E，别无他物。

作者为了开发新的天然抗氧化剂，特别注重研究了天然槲酸。由表1可知，槲酸丙脂具有强抗氧化作用。研究表明，可以把它用作新的天然抗氧化剂。

用活性氧测定法(AOM)(小时)测定的对比结果：

表1 各种抗氧化剂对贮藏猪油的作用

抗氧化剂	抗氧化剂添加量		
	0.01%	0.05%	0.10%
未添加	4	4	4
卵磷脂	5	6	7
愈创木脂	3	9	12
$\alpha$ -维生素E	17	11	5
$\gamma$ -维生素E	19	18	11
BHA	19	20	21

BHT	23	50	68
0-正二氢愈创木脂	26	43	44
正二氢愈创木醇	26	50	49
芝麻酚	31	65	75
槲酸丙脂	44	90	88
NDGA	50	42	35

## 二、槲酸的一般性质

槲酸可由水解天然单宁酸制取。天然单宁酸是五倍子含有的单宁酸，而五倍子是自古以来众所周知的药材。它是漆树科盐肤木或青麸杨、红麸杨叶上的干燥虫瘿。其成分为：槲单宁50~70%、槲酸子2~4%。其形状为球形，直径1~2.5厘米，重量3.8~5克。外表

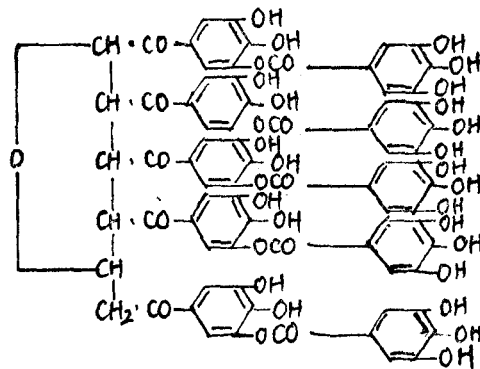


图3 五倍子单宁酸的化学结构式

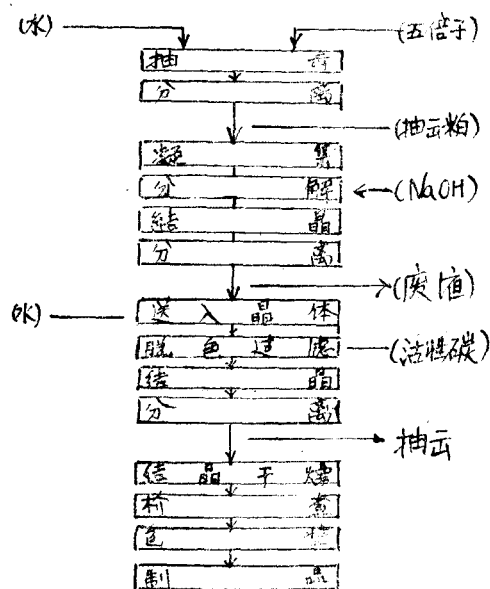


图4 制取天然槲酸的工艺流程图

呈褐色，有小突起，质地较硬。

由五倍子提取天然单宁酸的化学结构式，如图 3 所示。

天然单宁酸经水解即生成葡萄糖和鞣酸。制取天然鞣酸的工艺流程如图 4 所示。

此外，还有加酶水解法，可用 *Asperigillusgallomyces* 作为分解菌。近来，由于提纯技术的进步，现在已能制得纯度高而价廉的天然鞣酸了。

鞣酸的结构式如图 5 所示。鞣酸即 3,4,5-三羟基苯酸，为无色柱状或针状晶体，含 1 分子的结晶水。熔点为 225—250℃。一经熔解，即同时分解生成连苯三酚和二氧化碳。它溶于水、乙醇、丙酮，不溶于苯、氯仿和石油醚。鞣酸的用途广泛，可用于抗氧化剂、紫外线吸收剂、染料、墨水和药品等方面。连苯三酚及其衍生物可用于杀虫剂和胶片显影液等。如上所述，单宁酸水解时，先是生成苯基丙氨酸或莽草酸，而后生成鞣酸。因此，植物和果实的抽出液中，也可分离出部分鞣酸。例如，用液相色谱分离法对葡萄酒中的鞣酸进行定量分析的结果是，11 种（日本 6 种、外国 5 种）酒中，红葡萄酒含鞣酸 10—30ppm、白葡萄酒含鞣酸 1 ppm 以下至 3 ppm，这可能是由于葡萄皮中存在大量鞣酸之故。

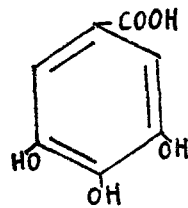


图 5 鞣酸的化学结构式

鞣酸对大白鼠的半致死量为 5 克/公斤体重 (BHA 为 2.9 克/公斤体重、BHT 为 1.7~1.9 克/公斤体重)，所以是比较安全的物质。最近已被日本卫生部列入天然添加物——天然抗氧化剂的目录中。

### 三、鞣酸的物理化学特性

鞣酸在水中的溶解度曲线如图 6 所示。它

在油中的溶解度随温度而变化，常温下大约为 200PPm (图 7)。

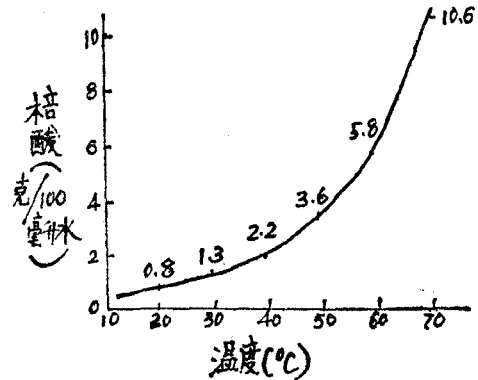


图 6 鞣酸在水中的溶解度

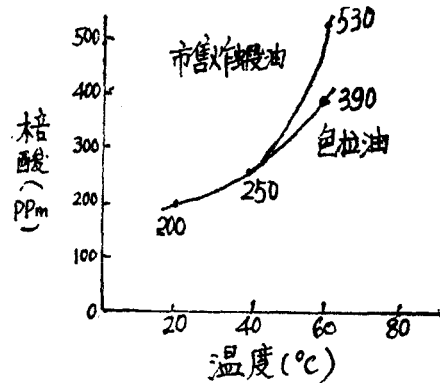


图 7 鞣酸在油中的溶解度

鞣酸较易溶于甘油和中链脂肪酸三甘油酯 (MCT) (1% 以上) 中。油脂中直接添加鞣酸时，由于温度和搅拌效率的不同，有时会残留部分处于分散状态的针状晶体。此外，鞣酸有酸味和微苦味，但用于抗氧化必须的添加量，则不成为问题。

有关鞣酸的着色性，如图 8 和表 2 所示。鞣酸同微量铁反应呈兰色，故鞣酸用作抗氧化剂时，存在下列缺点：(1) 难以直接溶解于油脂；(2) 和微量金属反应而着色。不过，实际应用时，能够采取一些措施来克服上述缺陷。方法之一是同时加用增效剂。这样，既可增强其抗氧化作用，同时还可减轻鞣酸和金属的着色反应。加用作为增效剂的维生素 C 或植酸时，其减轻着色的试验结果，如表 3 所示。由此可

知，维生素C减轻着色的效果显著，故最好加用维生素C。其他的有机酸，如柠檬酸，其减轻着色的效果微弱，而苹果酸则无效。

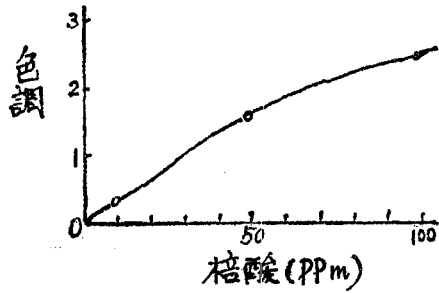


图8 栲酸的着色性(在水溶液中)  
图中，色调(拉维邦比色计1"管B(兰色))供试溶液为FeCl<sub>3</sub>水溶液，以Fe计，含量调整至40ppm  
供试溶液为FeCl<sub>3</sub>水溶液，以Fe计，含量调整至40ppm。

表2 栲酸的着色性(含铁油质的变黄)

栲酸	变黄度
0.002%	—
0.005%	±
0.01%	+
0.05%	+++

含Fe87.5ppm、Cu0.2ppm的油，在120℃温度下搅拌(800转/分)20分钟的结果。

表3 减轻栲酸着色的实验结果

1%维生素C用量	着色度	1%植酸用量	着色度
0.2毫升	+	0.2毫升	+(生成沉淀)
0.4毫升	±	0.4毫升	+(生成沉淀)
0.6毫升	—	0.6毫升	+(生成沉淀)
0.8毫升	—	0.8毫升	+(生成沉淀)
1.0毫升	—	1.0毫升	+(生成沉淀)

10毫升含1%栲酸和0.25%的FeCl<sub>3</sub>有色水溶液中，加入1%维生素C液和1%的植酸。

关于栲酸在油脂中的溶解问题，因为可以将用作抗氧剂的栲酸的必须添加量降低到100ppm以下，而栲酸在油脂中可溶解200ppm左右，故使用上是不成问题的。目前由于方法的改进，已能使栲酸在油脂中溶解几百ppm，所以不必采用过去使栲酸脂化的办法，也能充分发挥其抗氧作用。

#### 四、天然栲酸的抗氧作用

栲酸制剂、BHA、维生素E对棕榈油、猪油、氢化鱼油和糠油的抗氧作用(用活性氧测定法(AOM)稳定程度表示)，如图9所示。

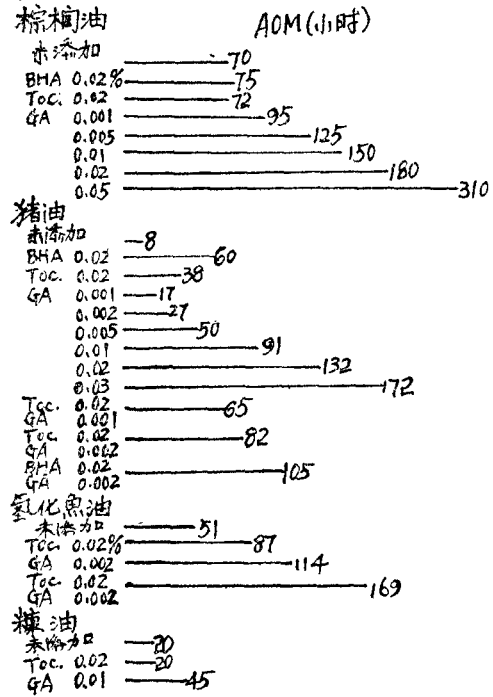


图9 栲酸制剂的抗氧作用  
(对各种油脂的抵氧作用AOM稳定度)  
图中，TOC: 维生素混合物  
GA: 加有维生素C的栲酸制剂(G-1000)

由图9可知，维生素E对棕榈油几乎无效。这是由于棕榈油中含有必要的维生素E，故过剩加入维生素E仍无效。BHA对棕榈油的抗氧作用也小，而栲酸制剂对棕榈油的抗氧作用极大。添加量相同时，栲酸制剂对猪油的抗氧作用为BHA的2.2倍，为维生素E的3.4倍。此外，维生素E加用栲酸制剂可显著增强其抗氧作用，如添加维生素E用量的1/10的栲酸制剂时，其抗氧作用为单独使用维生素E时的两倍左右。栲酸制剂对氢化鱼油和糠油的抗氧作用也大。

对猪油的开放试验(采用感官检查法，计算在温度为60℃条件下贮藏的试样到发臭的天

数)结果,如图4所示。添加枞酸制剂的效果极好,其效果为维生素E的3倍以上。枞酸制剂和BHT抗氧化作用的对比如表5所示。由此可知,添加量相同时,枞酸制剂的抗氧化作用比BHT大2倍左右。

表4 枞酸制剂的抗氧化作用

<对猪油的开放试验>

		到恶化的时间
未添加		6 天
TOC	0.02%	18 天
GA	0.002%	26 天
{ TOC	0.02 %	30 天
{ GA	0.001 %	
{ TOC	0.02 %	40 天
{ GA	0.002 %	
{ BHA	0.02 %	50 天
{ GA	0.002 %	

表5 枞酸制剂的抗氧化作用(与BHT对比)

<对猪油的AOM试验中的过氧化值的经时变化>

		24小时	64小时	72小时
未添加		600		
BHA	0.01%	210		
BHA	0.02%	12	520	
GA	0.005%	17.2	540	
GA	0.01 %	6.1	24.0	550
GA	0.015%	6.0	15.2	18.5

综上所述,枞酸制剂的抗氧化能力极强,通常对油脂只需添加10~100PPm,而和维生素E同时使用时,添加量为几十PPm,即可获得充分的效果。枞酸制剂的耐热性较好,如采用快速试验,棕榈油在170℃下加热5小时的开放试验结果是,未添加时为5天,添加0.002%枞酸制剂时为9天,添加0.006%枞酸制剂时,可达20天。

## 五、作为抗氧化剂的具体应用

### 1. 煮干等水产品的抗氧化

因BHA可能有致癌性,其使用范围已大大缩小(实际上渐趋停用),故水产加工品的品质保持已成问题,特别是煮干的水产加工品的品质保持更难,急待开发新的天然抗氧化剂以代替以往使用的BHA。为此目的,可以说,枞酸制

剂是最适合的了。

为此,可应用乳化技术,将天然枞酸和维生素E加工成高效O/W(水色油型)乳剂型的抗氧化制剂(天然维生素E20%、维生素C2%、脂肪酸甘油酯1%、天然枞酸77%)。此制剂容易分散于水中。经含本制剂300~500PPm的水(或海水)浸渍或煮热的水产品,可以防止煮干等水产品因“油烧”而引起的变黄、退色及脂质的氧化。同时,用本制剂喷涂鱼体表面以代替浸渍或煮热处理,也能获得同样的效果。

### 2. 鱼类的保鲜

鱼肉内含的能量物质,在鱼死后发生变化而分解。此分解产物的多少用K值(判定鱼类鲜度的常数)表示。对于沙丁鱼、青花鱼、秋刀鱼来说,高鲜度:K<20%、良鲜度:K<40%。同时,鱼体脂肪的氧化度(过氧化值)和K值成正比例关系,用作表示鱼类鲜度的另一个参数,也是有效的。

以往,鱼类的保鲜大都采用冰冻法。冷冻再加天然枞酸制剂的鱼类保鲜实验结果,如图10、11所示。由图可知,此法对鱼类保鲜的效果更好。

枞酸制剂用于鱼类保鲜的作用如下:(1)使鱼体外观保持鲜类。(2)防止鱼体脂肪的氧化和“油烧”。(3)抑制鲜鱼因自身消化而引起的肉质软化和风味降低的进程,从而保持其鲜度。

<将渔港捕获的新鲜沙丁鱼放入含0.15%枞酸制剂的海水溶液(加冰)中浸渍60分钟或放入含0.3%枞酸制剂的海水中浸渍30分钟后,冷冻贮藏,对照组为实验开始时冰冻的未处理的沙丁鱼。24小时、48小时后的K值、过氧化值(POV)及外观的对比图>。

<将新鲜的青花鱼放入含0.15%枞酸制剂的海水溶液(加冰)中浸渍60分钟,然后冰冻贮藏,对照组为捕获后即行冰冻的青花鱼。其24小时、48小时后的过氧化值如图>。

### 3. 饲料用油脂的抗氧化

目前,饲料业很愿意使用安全性比乙氧基喹(LD<sub>50</sub>为0.8克/公斤体重)、BHT、BHA高

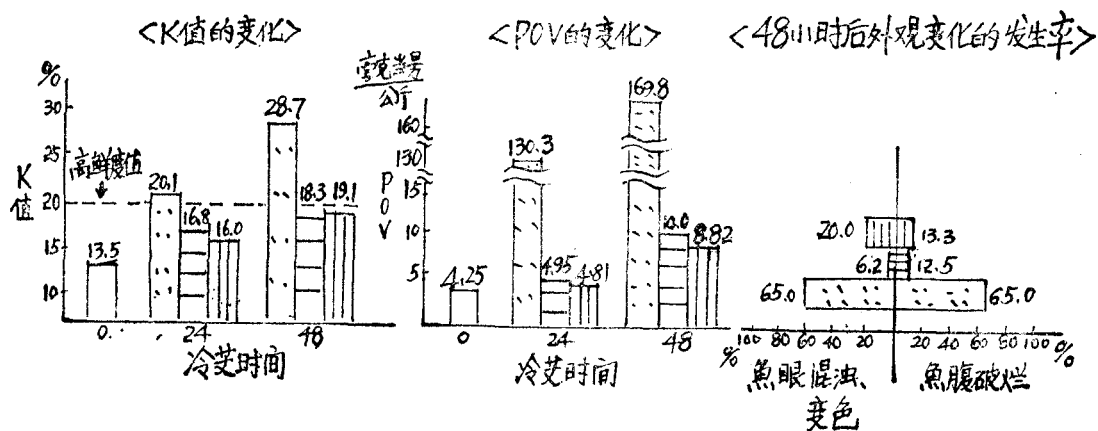


图10 柠檬酸制剂对沙丁鱼的保鲜效果

图中  
 未处理  
 0.15% 柠檬酸制剂浸渍60分钟  
 0.3% 柠檬酸制剂浸渍30分钟

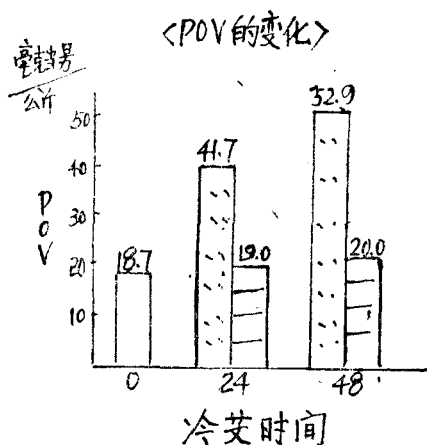


图11 柠檬酸制剂对油脂的抗氧化效果

图中，  
 未处理  
 0.15% 柠檬酸制剂水溶液浸渍60分钟  
 的天然柠檬酸制剂。柠檬酸制剂和乙氧基喹对饲料用低级油脂的抗氧化作用的对比，如图12所示，由经时的过氧化值和酸值的变化可知，柠檬酸制剂与乙氧基喹的抗氧化作用，几乎相同。

此外，正在开发利用柠檬酸易溶于乙醇、MCT(中链脂肪酸三甘油酯)这一特性的制品。由此可以大幅度地提高它在油脂中的溶解度，从而进一步增强其抗氧化能力。

(分散有0.015%柠檬酸制剂的牛油，添加了

牛油	添加时	30天	60天	90天
未添加	5.8	7.6	12.5	15.3
BHA 0.02%	5.8	5.8	6.0	6.0
乙氧基喹 0.05%	5.8	5.8	6.0	6.0
GA 0.015%	5.8	5.8	6.0	6.0

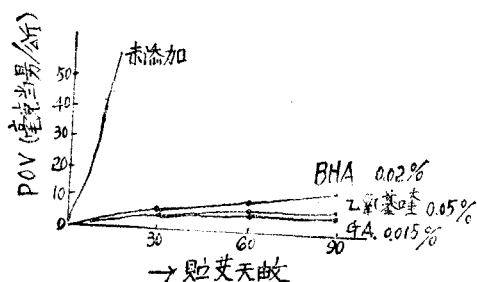


图12 柠檬酸制剂对牛油的抗氧化作用

其他抗氧化剂的牛油和未添加抗氧化剂的牛油，均用厚度为4毫米的薄膜复盖，在常温(25℃)下贮藏，其经时的过氧化值及酸值如图)。

#### 4. 水产用饲料的抗“油烧”和强化维生素的抗氧化

通常使用鱼粉、动植物油脂、玉米、大豆等谷类和豆粕以及沙丁鱼碎肉等作为养殖鱼类的饲料。但这些物质含不饱和脂肪酸，故易受紫外线、氧化剂、温度等的影响而被氧化，发生所谓的“油烧”现象。“油烧”部份的饲料中，生有过氧化脂质和炭基化合物。当此类生成物超

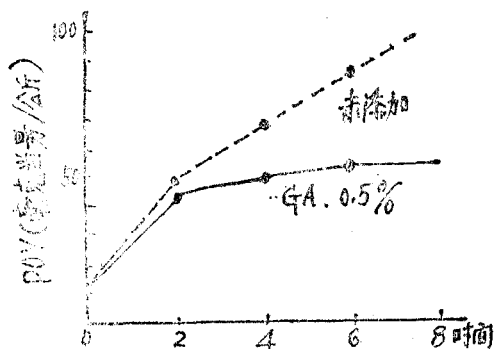


图13 桔酸制剂对沙丁鱼碎肉的抗氧化作用

过一定限量时，就会损伤生物膜而引起细胞机能障碍和肝脏、心脏、肾脏肿大以及肠道功能障碍，从而导致鱼类生长发育不良。所以，饵料的抗“油烧”极为重要。为此目的，使用桔酸制剂，也极有效。桔酸制剂对沙丁鱼碎肉的抗氧化作用如图13所示。饲料用鲜鱼粉过氧化值的变化如图14所示。由此二图可知，桔酸制

剂具有极强的抗氧化作用。

众所周知，养殖鱼类的饵料中，加入维生素于以强化，可以提高养殖效率。维生素C的效果特别显著，它具有如下的作用：(1) 抗紧张。(2) 增强免疫功能。(3) 抗病毒。(4) 防止过氧化脂质对生物体的危害。(5) 调整钙的作用等等。但饵料中的维生素C容易遭受破坏，鲜饵中的维生素C在冷冻贮藏中也要大量减少。故必须强化维生素C，并使之稳定。而桔酸对于饵料中的维生素C的稳定化也有作用。

用桔酸、维生素C的混合剂强化的饵料养殖鳊鱼的实验结果表明，其生存率和体重平均增长量都比对照群（未强化饵料养殖的鱼群）好。

俸廷秀、宋公毅摘译自日本《食品科学》

1984年第7期37~45页

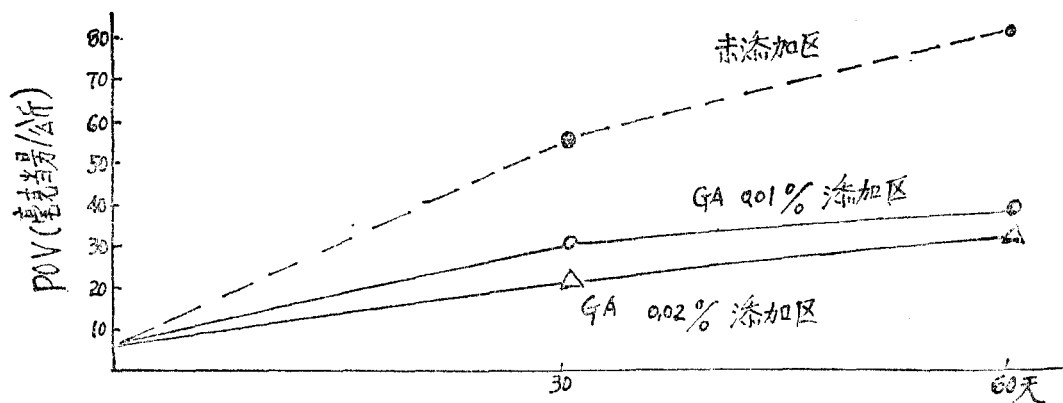


图14 鲜鱼粉(饲料用)过氧化值的变化