

脂溶性天然抗氧化剂的研究进展

陈晓迪, 刘 飞, 徐 虹*

(北京工商大学食品学院, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 北京食品营养与人类健康高精尖创新中心, 北京 100048)

摘 要: 随着毒理学研究的不断深入以及公众对食品安全问题关注度的提高, 以天然抗氧化剂替代目前市场上使用较多的人工合成抗氧化剂将是今后的发展趋势。除了脂溶性较好的天然抗氧化剂之外, 在实际应用时, 通过对部分脂溶性较差的天然抗氧化剂进行改性, 也可达到提高其脂溶性并增强抗氧化效果的目的。本文综述了几种典型的脂溶性和脂溶改性天然抗氧化剂的研究进展, 并对其应用前景进行了展望, 旨在为其进一步的开发和利用提供参考。

关键词: 天然抗氧化剂; 脂溶性; 改性

State of the Art of the Study of Natural Liposoluble Antioxidants

CHEN Xiaodi, LIU Fei, XU Hong*

(Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: With increasing efforts in toxicological studies and increasing public concerns about food safety, natural antioxidants will tend to replace synthetic ones in the future, which are currently used widely in the market. Besides natural antioxidants with good liposolubility, modification of some poorly liposoluble antioxidants also shows improved liposolubility and enhanced antioxidant activity for practical application. With the aim to provide a reference for their further exploitation and utilization, this article reviews recent progress in studying several typical liposoluble and modified liposoluble natural antioxidants. Furthermore, their prospects for future applications are discussed.

Key words: natural antioxidants; liposolubility; modification

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201703047

中图分类号: TS202.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 03-0299-06

引文格式:

陈晓迪, 刘飞, 徐虹. 脂溶性天然抗氧化剂的研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 299-304. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201703047. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Xiaodi, LIU Fei, XU Hong. State of the art of the study of natural liposoluble antioxidants[J]. Food Science, 2017, 38(3): 299-304. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201703047. <http://www.spkx.net.cn>

美国食品药品监督管理局 (Food and Drug Administration, FDA) 把抗氧化剂定义为“作为延滞因氧化所引起劣变、酸败、或变色的物质”。食品的滋味、香气和外观等特征是消费者判断食品质量的主要因素^[1]。大多数食品含有不饱和脂肪酸, 在原料贮存、加工、热处理和最终成品存储当中都有可能发生氧化变质。如果添加适量的抗氧化剂, 则能够有效防止食品氧化酸败、色泽改变、营养损失以及毒性物质产生, 从而延长食品的保存期限^[2]。目前, 市场上广泛应用的是脂溶性的人工合成抗氧化剂, 如没食子酸丙酯 (propyl gallat, PG)、丁羟基茴香醚 (butyl hydroxy anisd,

BHA)、二丁基羟基甲苯 (butylated hydroxytoluene, BHT) 和特丁基对苯二酚 (tert-butylhydroquinone, TBHQ), 它们的抗氧化性能良好, 在油脂及食品中抗氧化效果显著。然而进一步的研究表明, 它们具有一定的毒性, 对人体有一定程度的伤害, 表现在致癌、致畸及致突变方面^[3-4]。而天然抗氧化剂主要来源于天然可食用的物质, 如蔬菜、水果、中草药、辛香料以及某些微生物发酵产品等, 相对安全、无毒副作用, 对其研究和开发能够消除消费者内心对合成抗氧化剂的不信任感, 在提高加工食品、药品的质量和人民健康水平方面意义重大^[5]。

收稿日期: 2016-07-08

基金项目: 北京市自然科学基金面上项目 (6162003)

作者简介: 陈晓迪 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品添加剂。E-mail: 2282334895@qq.com

*通信作者: 徐虹 (1977—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品营养与安全。E-mail: xuhong@th.btbu.edu.cn

当前研究较多的天然抗氧化剂主要包括水溶性和脂溶性两类,水溶性抗氧化剂包括茶多酚、肽类、植酸、VC、异VC及其盐类等,脂溶性抗氧化剂包括天然的VE、大部分类胡萝卜素、脂溶性迷迭香提取物等。还有少量天然抗氧化剂在水相和油相的溶解性都较差,如植物甾醇等,但可以通过改性提高其在油脂当中的分散性,增强其抗氧化效果^[6]。

天然抗氧化剂的研究和应用越来越受到研究者的关注,水溶性天然抗氧化剂研究概况已有学者总结^[7],脂溶性天然抗氧化剂却鲜有相关报道。本文将对脂溶性天然抗氧化剂的研究成果和应用前景进行综述,为其今后进一步的研究和开发提供理论参考。

1 脂溶性天然抗氧化剂

1.1 天然VE

天然VE广泛存在于粮食种子和各种植物油中。它是一类化学结构相似的酚类化合物的总称,分为生育酚和生育三烯酚两类,其类型众多,结构复杂,可分为 α 、 β 、 γ 、 δ -生育酚和 α 、 β 、 γ 、 δ -生育三烯酚8种类型。因生育酚分子结构的不同,其抗氧化活性存在显著差异,其中 α -生育酚活性最高。VE能够产生酚氧基淬灭单线态氧,保护不饱和脂质免受单线态氧损伤,抑制脂质过氧化,还可以释放活泼氢,与脂氧自由基或脂过氧化自由基结合,形成较稳定的生育酚游离基,使不饱和油脂免受自由基攻击,从而起到抗氧化效果^[8]。因此VE既是自由基清除剂,又是脂质过氧化物的阻断剂。

国内外学者对VE的抗氧化性进行了广泛的研究,发现其具有良好的抗氧化性能。吴侯等^[9]研究结果说明,从大豆脱臭馏出物中提取得到的天然生育酚浓缩物,在100℃电导法实验中,其抗氧化活性和BHT基本相当,略弱于TBHQ,在(63±2)℃烘箱中与BHT基本相当。朱雪梅等^[10]将不同浓度的 α -生育酚分别添加到菜籽油、花生油和芝麻油中并采用Schaal烘箱法进行氧化实验,测定过氧化值(peroxide value, POV)、茴香胺值和总氧化值的变化,结果显示 α -生育酚对不同油脂的抗氧化效能不同,即氧化稳定性越好的油脂需要添加的 α -生育酚量越低,反之亦然;然而若添加的 α -生育酚量高于其最佳抗氧化添加浓度则会促进油脂氧化。马嫒等^[11]用VE分别与4种天然的抗氧化剂(茶多酚、迷迭香、硫辛酸、槲皮素)以质量比1:1复合,添加到猪油中,发现复合物抗氧化性能较单一的抗氧化剂都有一定的增效作用。Guerra-Rivas等^[12]的研究表明,在延长羊肉货架期方面,用VE进行膳食处理比用含有多酚的葡萄提取物处理更能降低微生物的数量并延缓肉的变色和脂质氧化,在预防腐败方面效果更好。已有大量研究表明,将VE添加

到含有不饱和脂肪酸的饲料中,不仅能提高喂养动物肝脏的不饱和脂肪酸含量,还能提高肉的抗氧化能力、防止自由基破坏胴体组织及肉品、改善并稳定肉色、延长肉的保质期、对保护畜禽肉制品品质作用明显^[13-14]。VE还可以作为一种生理抗氧化剂,阻断生物膜中不饱和脂肪酸氧化过程的链式反应,已有研究表明VE在抗衰老、保护内脏、提升免疫力等方面,发挥着重要的抗氧化功能^[15]。Meydani等^[16]的动物实验清楚地表明,适量的VE膳食能够减少高脂和高胆固醇喂食小鼠的死亡率和动脉粥样硬化病变。Ulas等^[17]研究发现通过给糖尿病大鼠补充VE能够减少其体内脂质过氧化物的产生从而增强抗氧化体系的功能。贺瑞坤等^[18]进行动物实验发现小麦胚芽油VE软胶囊对动物抗氧化功效明显,能显著降低小鼠血中丙二醛(malondialdehyde, MDA)水平($P<0.05$),显著提高血清超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)活力($P<0.05$)和血中谷胱甘肽(glutathione, GSH)含量($P<0.05$)。

天然VE是一种重要的绿色抗氧化剂,具有广阔的应用前景。目前,天然VE已广泛应用于葵花籽油、大豆油等多种食用油脂当中,另外还用于冻鱼冻肉及罐头等的保鲜,并作为一类安全的饲料添加剂用于动物饲料中以提高畜禽肉的品质。随着人们对天然VE的需求量不断增长,其生产以及下游产品的开发,将会是一个充满生机的产业。不过,天然VE在抗机体衰老、保护内脏、提升免疫力等方面的作用机制尚需深入研究。另外,关于天然VE与其他营养素互作影响机体免疫功能方面的研究甚少,有必要进行深入探讨。

1.2 脂溶性迷迭香抗氧化剂

迷迭香(*Rosemarinus officinalis*)又名艾菊,属唇形科亚灌木或多年生草本植物,种植面积广。迷迭香中含有多种生物活性物质,且抗氧化效果显著,因而逐渐成为研究热点。Cuvelier等^[19]采用高效液相色谱-质谱法分析迷迭香提取物发现,其中抗氧化成分主要为二萜酚类、黄酮类和少量的三萜类化合物;Richheimder等^[20]的研究结果证实,迷迭香中脂溶性高效抗氧化物质为酚类双萜化合物,鼠尾草酸和鼠尾草酚是其中最主要活性物质,对抗氧化功效贡献最大^[21]。脂溶性酚类双萜成分能淬灭单重态氧,清除自由基,终止类脂自动氧化反应,显示出显著的抗氧化效果,其中鼠尾草酸的含量最高、抗氧化性最强。杨磊等^[22]采用气相色谱-质谱法分析了鱼油贮存过程中多不饱和脂肪酸含量的变化,结果表明鼠尾草酸的抗氧化能力虽稍弱于BHT,但对鱼油的氧化仍有很强的抑制作用,且呈量效关系。随着鼠尾草酸添加量的增加,鱼油的氧化稳定性增强。当鼠尾草酸添加量为0.2 mg/g时可达良好的抗氧化效果,确保鱼油的质量。

目前,关于脂溶性迷迭香抗氧化剂的提取研究报道较多,主要方法包括有机溶剂提取法、超临界CO₂萃取法等。毕志成^[23]采用有机溶剂提取法,依据极性不同将迷迭香中的不同成分分离,分别得到脂溶性和水溶性产品。高鑫等^[24]通过乳化的方法,制备了水分散型脂溶性迷迭香,通过清除1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基的方法比较了脂溶性和水溶性两种迷迭香的抗氧化能力,结果显示,当体积分数在0.000 5%~0.020 0%之间时,脂溶性迷迭香的抗氧化能力明显高于水溶性迷迭香。水溶性迷迭香的抑制率在体积分数为0.02%时达到最大值30.9%,而脂溶性迷迭香抑制率则一直保持在81.9%~87.0%之间,没有明显波动。由此可见在抑制DPPH自由基方面迷迭香提取物中起最主要作用的是脂溶性抗氧化成分。Samotyja等^[25]通过将脂溶性迷迭香提取物在大豆油中的抗氧化活性与 α -生育酚和BHT进行比较,结果显示,脂溶性迷迭香提取物能明显减少大豆油在氧化过程中的初级和次级氧化产物的产生。国外有关实验将脂溶性迷迭香提取物、异抗坏血酸钠以及这两种的混合物分别添加到贮存在4℃条件下的土耳其肉丸中,进行理化、微生物和感官分析,发现单纯添加脂溶性迷迭香提取物对土耳其肉丸有最显著的抗氧化效果^[26]。Ma等^[27]研究了脂溶性迷迭香提取物、VE及二者的混合物对棕榈油及热油炸(180℃)后香蕉片质量的影响,同样发现单纯添加脂溶性迷迭香提取物对棕榈油氧化的抑制最有效,且对油炸香蕉片的风味没有显著影响。这表明迷迭香提取物可于高温下较长时间内保持较强抗氧化活性,因此将其作为油炸食品加工过程中的抗氧化剂是很好的选择。万苗等^[28]的研究表明,脂溶性迷迭香提取物对米糠油有良好的抗氧化作用,0.05%脂溶性迷迭香提取物与0.01% L-抗坏血酸棕榈酸酯复配后具有协同增效作用,抗氧化效果接近于0.02% TBHQ,能明显抑制米糠油的氧化酸败。国内外许多研究还表明,迷迭香提取物有抗炎、抗氧化及抗衰老等作用。饶光宇等^[29]研究发现,迷迭香二萜酚提取物对四氯化碳致小鼠急性肝损伤具有显著的保护作用,说明其能作为保肝降酶药物的原料使用。国外还有实验发现,较高剂量的迷迭香提取物能显著降低糖尿病兔的血糖水平并提高其血清的胰岛素水平,且有激活抗氧化酶和抑制机体脂肪氧化的作用,因此迷迭香提取物可作为草本药物,有开发成治疗糖尿病药物的潜力^[30]。

目前,脂溶性迷迭香抗氧化剂已有商业化生产,其产品为细微粉末,主要作为油脂和富油食品的抗氧化剂,其作为合成抗氧化剂的替代品将具有广阔的应用前景。不仅如此,迷迭香抗氧化剂也具有抗衰老、解热镇痛、抑菌消炎、抗癌等功效,是很好的药物原料,如其中的鼠尾草酚成分已广泛应用于保健药物、保健饮料、口服液等的开发^[31]。

1.3 脂溶性类胡萝卜素

类胡萝卜素是类异戊二烯化合物的总称,呈黄色、橙红色或红色。其大多难溶于水,而易溶于有机溶剂。分子的共同结构都含有一个带有9个双键异戊二烯的链,在链的两端各有一个 β -紫罗酮环,此环能以异构型、取代型和开环形式的形式存在,由此衍生出多种不同化合物。多年来研究表明,类胡萝卜素能够淬灭单线态氧从而减少光敏氧化物生成^[32],也能阻断由不饱和脂肪酸降解而引发的自由基连锁反应,从而降低或防止自由基的生成^[33],从而表现出抗氧化活性。国外相关文献探究了光氧化时具有不同共轭双键的类胡萝卜素对大豆油过氧化值的影响,结果表明不同结构的类胡萝卜素抑制光敏氧化的强弱不同,随着结构中共轭双键数的增加,其抗光敏氧化的能力增强^[34]。脂溶性类胡萝卜素包括 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、番茄红素、虾青素、叶黄素等。其中,研究较为详细的是 β -胡萝卜素和番茄红素两种。

有关人员研究了不同添加量的 β -胡萝卜素对胡麻油的抗氧化性的影响,结果表明高添加量的 β -胡萝卜素能显著增强胡麻油的抗氧化稳定性^[35]。 β -胡萝卜素作为一种有效的抗氧化剂,也发挥着预防心血管疾病、提高免疫力、抗辐射等生理功能。Shih等^[36]进行动物实验,通过在小鼠的高胆固醇和高脂膳食中添加 β -胡萝卜素,发现其能改变小鼠体内脂质促氧化和抗氧化平衡,并且通过调节抗氧化系统和胆固醇代谢抑制胆固醇诱导的氧化应激。江咏梅等^[37]的实验证实 β -胡萝卜素可有效提高糖尿病大鼠抗氧化能力,减少体内脂质过氧化物MDA的产生。然而, β -胡萝卜素在人体内的作用机制还未十分清楚,深入研究其生理功能和相关机制十分必要。目前已有研究发现,番茄红素在众多类胡萝卜素中的抗氧化性能最强,淬灭单线态氧自由基的能力为VE的100多倍,抗氧化性能优越可能与其中所含的共轭双键有关,并且番茄红素对DPPH产生的自由基清除效率为 β -胡萝卜素的6.76倍^[38]。张坤生等^[39]在番茄红素对猪油的抗氧化性能研究中,通过对POV指标的检测发现,番茄红素具有较强的抗氧化作用,且呈剂量效应关系;抗坏血酸、柠檬酸、酒石酸、茶多酚对番茄红素的抗氧化作用有协同增效作用。Liu Donghong等^[40]的研究表明,番茄红素、VC、VE以及 β -胡萝卜素混合时能够产生协同抗氧化作用,当4种物质分别以15.00、5.00、0.16、10.83 $\mu\text{mol/L}$ 浓度混合后抗氧化性能最高,同时这种混合物的抗氧化强度高于4种物质单独作用之和。还有研究表明,番茄红素在一定程度上可替代危害人体健康的亚硝酸盐,作为一种天然无害的抗氧化保鲜剂应用到肉制品中^[41]。有研究还显示番茄红素能够预防机体的心血管疾病,并有一定的抗癌功效。Shen Cunsu等^[42]的研究显示番茄红素能有效抑制活性氧和MDA的形成,防止GSH的损失,

同时影响小鼠皮肤的氧化酶的活性,从而显著延迟癌变小鼠皮肤肿瘤的形成和生长,即显著降低肿瘤的发生率和体积。

目前,类胡萝卜素广泛用于饲料工业并对其发展起了巨大的作用,其在食品工业也始终扮演着积极的角色。许多类胡萝卜素具有潜在的生理调节功能,其活性物质可进一步研制成保健食品,如富含类胡萝卜素的口服液、饮料、婴儿食品以及老年食品等。

1.4 槲皮素

槲皮素(querletin),也称作五羟黄酮,是一类广泛存在于水果、蔬菜和谷物等植物中的脂溶性黄酮类化合物。其邻二酚羟基可经单电子转移方式直接清除超氧阴离子自由基和羟自由基,也能作用于与自由基有关的酶,沉淀蛋白质,间接清除氧自由基^[43]。

肖颖等^[44]采用清除DPPH自由基、清除2'-联氨-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸自由基(2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazonline-6-sulphonate), ABTS⁺·)和抑制体外肝脏线粒体脂质过氧化实验的方法,发现槲皮素有明显的抗氧化活性,并呈浓度依赖效应。吴春等^[45]通过实验得出,微胶囊化的槲皮素对油脂具有较强的抗氧化作用,且具有剂量效应关系;在相同浓度时,微胶囊槲皮素的抗氧化活性强于BHT、PG和VC。Ramadan^[46]将槲皮素和大豆卵磷脂以一定比例配合成新型抗氧化制剂添加到葵花籽油当中,在加速氧化条件下研究其氧化稳定性,结果显示,新型制剂模型氧化稳定性均优于只含卵磷脂或槲皮素的模型,在新型制剂中随着槲皮素浓度的增加,新型抗氧化制剂对葵花籽油的抗氧化能力也会提高。还有许多学者对槲皮素的抗氧化、抗炎作用进行了动物实验和临床研究。Jeong等^[47]的动物实验表明槲皮素可以有效改善2型糖尿病小鼠的高血糖、血脂异常和抗氧化状态。Maciel等^[48]采用化学诱导的糖尿病大鼠进行动物实验,结果表明在50 mg/kg的剂量条件下,槲皮素的抗氧化和抗炎效果最好。Russo等^[49]通过给患者补充槲皮素丰富的食品或槲皮素补充剂,发现其能够有效改善慢性炎症疾病,如癌症和心血管疾病的发生,且槲皮素的摄入量和改善炎症性心血管疾病风险结果之间呈正相关,这可能归功于其抗氧化作用。

总之,槲皮素具有良好的体内外抗氧化活性,作为新型天然抗氧化剂已被应用于油脂、肉类加工制品以及多种慢性疾病治疗当中。与此同时,尽管槲皮素及其衍生物的吸收代谢过程已被证实,但槲皮素进入体内后如何发挥,或者以什么形式发挥抗氧化作用,其机理仍有待进一步深入研究。

2 天然抗氧化剂的脂溶改性

2.1 改性茶多酚

茶多酚是茶叶中多酚类物质及其衍生物的总称,主要由儿茶素、黄酮类、花青素、花白素和酚酸等物质组成。其中儿茶素是最主要的多酚类化合物,约占60%。茶多酚分子结构中具有活泼的羟基氢原子,能捕获过量的自由基,终止自由基的连锁反应,是一种安全无毒的天然抗氧化剂。但是在实际应用中,由于主体物质儿茶素类物质脂溶性差,需对儿茶素分子进行结构修饰,将水溶性改性为脂溶性,增加其在油相中的溶解度^[50]。

已有学者对茶多酚改性为脂溶性的方法及改性后的抗氧化活性进行了研究^[51],目前常用的改性方法有溶剂法、乳化法、分子修饰法等。卢聪聪等^[52]用乙酰化法和碳酸酯化法2种方法制备了脂溶性茶多酚,研究发现改性脂溶性茶多酚的抗氧化能力与TBHQ相近,且优于迷迭香提取物。研究还表明碳酸酯化法比乙酰化法具有更好的脂溶性,但其改性成本相对也更高。邓泽元等^[53]将水溶性的茶多酚通过冷喷雾法微胶囊技术改性成脂溶性的茶多酚,其包埋程度能达67.5%,实验证明,微胶囊茶多酚在油中分散均匀,且抗氧化效果明显优于BHA、PG。许冲^[54]通过对茶多酚进行酶法改性,显著提高了茶多酚在大豆油中的溶解度,抗氧化实验进一步证实了改性茶多酚在大豆油中的抗氧化效果明显优于茶多酚、VE、BHT、BHA,而低于TBHQ。陈晓东^[55]以脂溶性抗氧化剂VE、PG、TBHQ为对照物,考察了改性的茶多酚酯抗氧化性大小,研究显示茶多酚酯在改善茶多酚脂溶性的同时还保留了茶多酚的抗氧化性等生物活性,并得出这5种物质同浓度下的抗氧化性大小为:PG>TBHQ>VE>茶多酚硬脂酸酯>茶多酚油酸酯。Yu Qiongyao等^[56]采用Schaal烘箱法研究了脂溶性茶多酚对大麻籽油的抗氧化作用,并与合成抗氧化剂进行比较,结果表明,脂溶性茶多酚在大麻籽油表现出优良的抗氧化活性,且其抗氧化活性与浓度有关。研究得出脂溶性茶多酚在大麻籽油中最适宜的添加量为100 mg/kg,在相同添加量(100 mg/kg)条件下,脂溶性茶多酚、TBHQ和BHT对大麻籽油过氧化数的抑制率分别为50.9%、75.7%和11.2%。申雷等^[57]的实验采用天然抗氧化剂茶多酚的脂溶改性物对中式培根进行涂膜处理,结果发现改性茶多酚抗氧化性能提高,有效抑制了中式培根的脂质氧化。Shen Ting等^[58]通过动物实验发现脂溶改性后的茶多酚能够发挥化学预防作用,具有抵消化学诱导导致的小鼠肝纤维化形成的功效。

目前,茶多酚在医药保健、食品和化工领域已有了广泛的应用,而改性后的脂溶性茶多酚能够增加其在多个领域的应用范围,值得深入投资研究与开发。但改性成本以及原料损失都制约着改性茶多酚的发展,因此改性的方法和条件还需深入探索。

2.2 改性植物甾醇

植物甾醇又称植物固醇,是一种植物活性成分,广泛存在于植物的根、茎、叶、果实和种子中。有研究表明植物甾醇具有抗氧化活性,而且还有降低血清胆固醇、消炎退热、抗肿瘤等功效。植物甾醇由于在水相及油相中溶解度相当有限,使其应用受到限制。因此通过对植物甾醇进行改性,可以有效改善其溶解性,提高其生物利用率^[3]。

目前对植物甾醇改性的研究主要集中在脂溶改性方面,主要途径是将其与脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪酸酐反应制备植物甾醇酯。植物甾醇酯的合成方法主要包括化学合成法、酶催化合成法及离子液体催化合成法^[59]。早期人们采用化学合成法,发现较易产生副产物而使产品纯度不高,而酶法副产物少、产品质量好且易于纯化分离,因此近几年在酶法上的研究比较多^[60]。Sengupta等^[61]的实验发现植物甾醇酯能显著降低高胆固醇膳食的小鼠的血浆总胆固醇、非高密度脂蛋白胆固醇和甘油三酯水平。何文森^[62]的研究进一步表明经脂溶改性后的植物甾醇仍保留游离植物甾醇的功能,主要表现为降低血清总胆固醇和低密度脂蛋白胆固醇的水平,而对甘油三酯和高密度脂蛋白胆固醇含量没有影响,即经月桂酸修饰后的甾醇酯不改变植物甾醇的生理功效。张情等^[63]的实验表明,脂溶改性植物甾醇抗氧化活性的发挥呈剂量效应关系,即低于最佳浓度时,样品对自由基的清除率随浓度增大而升高,超过最佳浓度后,其清除率则呈下降趋势。Fu Yuanqing等^[64]通过化学Steglic酯化反应合成没食子酸甾醇酯,经测定发现这种甾醇酯对油脂的抗氧化效果优于TBHQ。

脂溶改性植物甾醇改善了其在油相中的溶解性,使其抗氧化等性能得到更大发挥,在食品或药物中具有巨大的应用潜力,因而开发适用于工业化生产的新型绿色、经济、环保、高效的改性方法是业界追求的目标。

3 结 语

脂溶性天然抗氧化剂抗氧化效果相比于人工合成抗氧化剂并不差,且绿色环保,因此以脂溶性天然抗氧化剂取代人工合成抗氧化剂应用于油脂及富含油脂的食品中将是食品工业的发展趋势之一。当然,其在化妆品和医药等领域也有着巨大的开发潜力。在今后的探索中,一方面理论基础研究应尽量针对分离并收集一系列天然单体化合物,以明确其化学结构、抗氧化机制与抗氧化活性及稳定性之间关系;另一方面,由于单一天然活性成分抗氧化作用往往弱于混合物,应用开发需加大对抗氧化活性成分之间协同作用的研究,复配出高效、安全的新型抗氧化剂;针对部分在油相中分散性能较差的天然抗氧化成分,仍需继续探索成本更低、性能更高的改性方法和条件,以加快其工业化生产的进程。

参考文献:

- [1] 杜玲玲, 苏国成, 周常义, 等. 现代食品工业设计理念[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(11): 201-204. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2016.11.048.
- [2] 吴时敏. 煎炸用油和油炸食品的质量安全问题及对策[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33(1): 6-12. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.01.002.
- [3] BREWER M S. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2011, 10(4): 221-247.
- [4] 饶平凡, 刘树滔, 周建武, 等. 食品科学还必须研究什么?[J]. 食品科学技术学报, 2015, 33(3): 1-4. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2015.03.001.
- [5] 孙宝国, 曹雁平, 李健, 等. 食品科学研究前沿动态[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(2): 1-11. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2014.02.001.
- [6] 何文森, 王慧慧, 马海乐, 等. 植物甾醇的改性研究进展[J]. 中国油脂, 2015, 40(11): 85-90. DOI:10.3969/j.issn.1003-7969.2015.11.017.
- [7] 刘萍. 我国水溶性抗氧化剂研究概况[J]. 中国食品添加剂, 2003, 23(6): 70-72. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2003.06.016.
- [8] 刘成梅, 冯妹元, 刘伟, 等. 天然维生素E及其抗氧化机理[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(6): 205-208. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2005.06.065.
- [9] 吴侯, 翁新楚. 天然生育酚抗氧化活性的研究[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2001, 7(2): 142-146. DOI:10.3969/j.issn.1007-2861.2001.02.011.
- [10] 朱雪梅, 吴俊峰, 胡蒋宁, 等. α -生育酚在花生油、芝麻油和菜籽油中的抗氧化效能[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(10): 85-90.
- [11] 马嫒, 朱胜华, 胡春梅, 等. VE复合抗氧化剂在猪油中的抗氧化性能研究[J]. 食品工业, 2012(1): 48-50.
- [12] GUERRA-RIVAS C, VIEIRA C, RUBIO B, et al. Effects of grape pomace in growing lamb diets compared with vitamin E and grape seed extract on meat shelf life[J]. Meat Science, 2016, 116: 221-229. DOI:10.1016/j.meatsci.2016.02.022.
- [13] 王思维. 维生素E对蛋雏鸭生长性能及血液生化指标的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2013: 24-41.
- [14] 徐昊翔. 日粮中添加肌肽和维生素E对育肥猪抗氧化性能和肉品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2013: 26-42.
- [15] 侯文彬, 许艳萍. 维生素E功能研究进展[J]. 中国医学工程, 2015(2): 199; 201.
- [16] MEYDANI M, KWAN P, BAND M. Long-term vitamin E supplementation reduces atherosclerosis and mortality in Ldlr(-/-) mice, but not when fed Western style diet[J]. Chinese Journal of Clinical Medical and Drug Research, 2014, 223(1): 196-205. DOI:10.1016/j.atherosclerosis.2013.12.006.
- [17] ULAS M, CAY M. The effects of 17beta-estradiol and vitamin E treatments on oxidative stress and antioxidant levels in brain cortex of diabetic ovariectomized rats[J]. Acta Physiologica Hungarica, 2010, 97(2): 208-215.
- [18] 贺瑞坤, 殷光玲, 黄远英. 小麦胚芽油维生素E软胶囊抗氧化功效研究[J]. 生物技术世界, 2016(1): 13-14.
- [19] CUVELIER M E, RICHARD H, BERSSET C. Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extracts of sage and rosemary[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(5): 645-652.
- [20] RICHHEIMDER S L, BERNART M W, KING G A, et al. Antioxidant activity of lipid-soluble phenolic diterpenes from rosemary[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(4): 507-514.
- [21] NGALA-KALUCKA M, KORCZAK J, DTATWIA M, et al. Change in antioxidant activity and free radical scavenging potential of rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests[J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 227-235.

- [22] 杨磊, 刘芳, 王化, 等. 鼠尾草酸的抗氧化活性及对鱼油的氧化稳定性[J]. 中国食品学报, 2010, 10(3): 33-39. DOI:10.3969/j.issn.1009-7848.2010.03.005.
- [23] 毕志成. 迷迭香精油和水溶性、脂溶性抗氧化剂的提取、分离及纯化研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2013: 53-95.
- [24] 高鑫. 水分散型脂溶性迷迭香的制备及其应用[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2008: 30-38.
- [25] SAMOTYJ U, MALECKA M. Antioxidant activity of blackcurrant seeds extract and rosemary extracts in soybean oil[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010, 112(12): 1331-1336. DOI:10.1002/ejlt.201000042.
- [26] KARPINSKA-TYMOSZCZYK M. The effect of oil-soluble rosemary extract, sodium erythorbate, their mixture, and packaging method on the quality of Turkey meatballs[J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, 50(3): 443-54.
- [27] MA Y B C, AMMAWATH W, RAHMAN R A, et al. Quality characteristics of refined, bleached and deodorized palm olein and banana chips after deep-fat frying[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 83(5): 395-401.
- [28] 万苗, 周裔彬, 徐亚元, 等. 脂溶性迷迭香提取物对米糠油的抗氧化作用[J]. 中国油脂, 2013, 38(9): 52-54.
- [29] 饶光宇, 陈秀芬, 张高, 等. 迷迭香二萜酚提取物对几种肝损伤的保护作用[J]. 中草药, 2001, 32(5): 52-54. DOI:10.3321/j.issn.0253-2670.2001.05.025.
- [30] BAKIREL T, BAKIREL U, KELES O Ü, et al. *In vivo* assessment of antidiabetic and antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) in alloxan-diabetic rabbits[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2008, 116(1): 64-73.
- [31] 安·福勒, 瑞吉纳·格劳克泽克, 克劳斯·吉尔伯特, 等. 包含鼠尾草酚和/或迷迭香酚的膳食和药物组合物及其用途: CN105476026A[P]. 2007-11-22.
- [32] ABE K, HATTORI H, HIRANO M. Accumulation and antioxidant activity of secondary carotenoids in the aerial microalga *Coelastrella striolata* var. *multistriata*[J]. Food Chemistry, 2007, 100(2): 656-661. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.10.026.
- [33] 韩瑞敏, 程红, 李丹丹, 等. 类胡萝卜素的抗氧化自由基分子反应机理研究[C]//中国化学会第29届学术年会摘要集—第39分会. 北京: 化学动力学, 2014: 1.
- [34] PARK J W, KIM T S, KIM M J, et al. Prooxidative and antioxidative properties of β -carotene in chlorophyll and riboflavin photosensitized oil-in-water emulsions[J]. Food Chemistry, 2013, 140(1/2): 255-261.
- [35] 云少君, 戴玥, 延莎. β -胡萝卜素和植酸对胡麻油抗氧化活性的影响[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2015, 35(3): 277-280. DOI:10.3969/j.issn.1671-8151.2015.03.011.
- [36] SHIH C K, CHANG J H, YANG S H, et al. beta-Carotene and canthaxanthin alter the pro-oxidation and antioxidation balance in rats fed a high-cholesterol and high-fat diet[J]. British Journal of Nutrition, 2008, 99(1): 59-66.
- [37] 江咏梅, 郭志丽, 李玲芳. 镁和 β -胡萝卜素对2型糖尿病大鼠胰岛素抵抗及抗氧化能力影响的研究[J]. 中国实验诊断学, 2009, 13(6): 735-738. DOI:10.3969/j.issn.1007-4287.2009.06.010.
- [38] MAIANI G, CASTÓN M J P, CATASTA G, et al. Carotenoids: actual knowledge on food sources, intakes, stability and bioavailability and their protective role in humans[J]. Molecular Nutrition and Food Research, 2009, 53(Suppl 2): 194-218. DOI:10.1002/mnfr.200800053.
- [39] 张坤生, 任云霞, 范幼静. 番茄原浆提取物对油脂的抗氧化性的研究[J]. 食品工业科技, 2003, 24(1): 38-40. DOI:10.3969/j.issn.1002-0306.2003.01.017.
- [40] LIU D H, SHI J, IBARRA A C, et al. The scavenging capacity and synergistic effects of lycopene, vitamin E, vitamin C, and β -carotene mixtures on the DPPH free radical[J]. Food Science and Technology, 2008, 41: 1344-1349. DOI:10.1016/j.lwt.2007.08.001.
- [41] 沈嘉川, 戴奇成, 韩鹏飞. 番茄红素—新型加工肉制品添加剂[J]. 肉类研究, 2010, 24(10): 24-28. DOI:10.3969/j.issn.1001-8123.2010.10.007.
- [42] SHEN C S, WANG S L, SHAN Y L, et al. Chemomodulatory efficacy of lycopene on antioxidant enzymes and carcinogen-induced cutaneous carcinoma in mice[J]. Food and Function, 2014, 5(7): 1422-1431. DOI:10.1039/C4FO00035H.
- [43] 肇莹, 张蕾, 李会, 等. 槲皮素抗氧化作用的研究进展[J]. 杂粮作物, 2009, 29(2): 99-100. DOI:10.3969/j.issn.2095-0896.2009.02.015.
- [44] 肖颖, 余英才, 余雄英, 等. 异鼠李素和槲皮素抗氧化活性研究[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(5): 1118-1120. DOI:10.3969/j.issn.1008-0805.2012.05.031.
- [45] 吴春, 孔琪, 许威, 等. 微胶囊槲皮素的制备及其在油脂中的抗氧化性能[J]. 食品工业, 2005, 26(3): 27-29.
- [46] RAMADAN M F. Antioxidant characteristics of phenolipids (quercetin-enriched lecithin) in lipid matrices[J]. Industrial Crops and Products, 2012, 36(1): 363-369. DOI:10.1016/j.indcrop.2011.10.008.
- [47] JEONG S M, KANG M J, CHOI H N, et al. Quercetin ameliorates hyperglycemia and dyslipidemia and improves antioxidant status in type 2 diabetic db/db mice[J]. Nutrition Research and Practice, 2012, 6(3): 201-207.
- [48] MACIEL R M, COSTA M M, MARTINS D B, et al. Antioxidant and anti-inflammatory effects of quercetin in functional and morphological alterations in streptozotocin-induced diabetic rats[J]. Research in Veterinary Science, 2013, 95(2): 389-397. DOI:10.1016/j.rvsc.2013.04.028.
- [49] RUSSO M, SPAGNUOLO C, TEDESCO I, et al. The flavonoid quercetin in disease prevention and therapy: facts and fancies[J]. Biochemical Pharmacology, 2012, 83(1): 6-15. DOI:10.1016/j.bcp.2011.08.010.
- [50] 张健奇, 胡静波, 张玉军, 等. 茶多酚改性及其抗氧化性能的研究[J]. 粮食与食品工业, 2008, 15(2): 33-37. DOI:10.3969/j.issn.1672-5026.2008.02.012.
- [51] YING L, ZHANG S K, WANG Y F, et al. Progress on the modification of tea polyphenols and antioxidant properties of lipid-soluble tea polyphenols[J]. Journal of Tea Science, 2010, 30(Suppl 1): 511-516.
- [52] 卢聪聪, 邵卫梁, 杭晓敏, 等. 两种茶多酚化学改性制备的脂溶性茶多酚抗氧化性能研究[J]. 安徽医药, 2008, 12(3): 201-204. DOI:10.3969/j.issn.1009-6469.2008.03.004.
- [53] 邓泽元, 余迎利, 黄建龙. 微胶囊脂溶性茶多酚及其抗氧化能力的研究[J]. 食品科学, 2001, 22(11): 37-39.
- [54] 许冲. 脂溶性茶多酚的酶催化合成及抗氧化活性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014: 17-46.
- [55] 陈晓东. 茶多酚酯的合成、抗氧化特性及应用研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013: 20-24.
- [56] YU Q Y, LI F J, YANG X Q, et al. Study on antioxidation of liposoluble tea polyphenols in hemp seed oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 27(1): 66-69.
- [57] 申雷, 章建浩, 靳国锋. 改性茶多酚对中式培根发酵成熟过程脂肪氧化的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(23): 64-69.
- [58] SHEN T, KHOR S C, ZHOU F, et al. Chemoprevention by lipid-soluble tea polyphenols in diet hylnitrosamine/phenobarbital-induced hepatic pre-cancerous lesions[J]. Anticancer Research, 2014, 34(2): 683-693.
- [59] ZHAO Y, TANG G S, HOU Y Y, et al. Research on synthesis technology of phytosterol esters[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2015, 6(2): 585-590.
- [60] 张斌, 郁昕, 栗磊, 等. 植物甾醇的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 190-195. DOI:10.3969/j.issn.1001-0084.2009.06.003.
- [61] SENGUPTA A, GHOSH M. Effects of short-term ingestion of different sitosterol esters on plasma lipids, faecal steroids, fats and proteins in rats[J]. Journal-Indian Chemical Society, 2012, 89(1): 101-106.
- [62] 何文森. 植物甾醇衍生物的制备、功效及降胆固醇机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 62-93.
- [63] 张情, 王貽若, 宋立华. 水溶性和脂溶性植物甾醇酯体外抗氧化活性研究[J]. 食品科技, 2014, 39(12): 84-90.
- [64] FU Y Q, ZHANG Y, HU H Y, et al. Design and straightforward synthesis of novel galloyl phytosterols with excellent antioxidant activity[J]. Food Chemistry, 2014, 163(20): 171-177.