

# 抗氧化剂对共轭亚油酸甘油酯氧化稳定性的影响

周丹,陈启明\*,周煊,赵庆玲

(武汉工程大学化工与制药学院,湖北省新型反应器与绿色工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘要:**采用了强化氧化实验条件,以过氧化值为指标,研究了维生素C、维生素E、柠檬酸三钠、甘草抗氧化剂对共轭亚油酸甘油酯氧化稳定性的影响。由过氧化值的一元线性回归方程得出它们对共轭亚油酸甘油酯均有抗氧化作用,甘草抗氧化剂抗氧化效果最好。单独添加质量分数为0.5%VC、0.1%VE、0.05%柠檬酸三钠、0.7%甘草抗氧化剂时,共轭亚油酸甘油酯的氧化稳定性最好。

**关键词:**共轭亚油酸甘油酯;氧化稳定性;过氧化值;抗氧化剂

中图分类号:Q542

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.03.004

## 0 引言

共轭亚油酸(Conjugated Linoleic Acid)简称CLA,是一系列具有位置和立体异构的十八碳二烯酸的异构体的总称,是20世纪80年代末被发现的具有多重生理功能的天然不饱和脂肪酸之一<sup>[1]</sup>。

它具有抗癌;抗动脉粥样硬化;调控代谢,增加肌肉,减少脂肪;增强机体免疫力,减缓免疫系统副反应;调节血糖,抗糖尿病;促进动物生长发育<sup>[2]</sup>等功能,因此在化妆品、食品、饲料添加剂行业中逐步得到广泛应用。CLA甘油酯是CLA重要的衍生物之一,为微黄色透明的油状液体,有特征性的味道和气味。粘度不大,酸值较小。它具有优异的亲脂性,能协助其他活性成分透过皮肤角质层到达表皮层甚至真皮层,防止皮肤细胞脂质过氧化及紫外线引起的自由基损伤<sup>[3]</sup>。且该物质与CLA相比更易在人和动物体内消化吸收,不在体内积累形成新的脂肪,其生理功能优于CLA。

CLA甘油酯双键中含有流动性较大的 $\Pi$ 电子,这些 $\Pi$ 电子很容易受到氧化剂的攻击而断裂,烯烴类物质在空气中容易被氧化成环氧化物、醛和酮等化合物。于是CLA甘油酯在贮存和加工过程中会产生一系列的过氧化脂质。过氧化脂质是一类含有游离基的物质,对人体健康不利。防止和减少油脂氧化是保证油脂品质稳定性的一项重要工作。光氧化、酶促氧化和金属催化氧化是启动脂类自动氧化的三个主要因素<sup>[4-5]</sup>。在避光情况下,金属催化氧化是CLA甘油酯氧化最可能的途径<sup>[6]</sup>,

自由基清除剂能阻止或减缓脂类的自动氧化反应<sup>[7]</sup>。本研究选用了几种在化妆品、食品行业常用的相对安全的抗氧化剂添加到CLA甘油酯中,采用 $(63\pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴空气接触法,以GB/T 5538-2005/ISO 3960:2001指标中规定的过氧化值为标准,研究CLA甘油酯氧化稳定性,以期为保持CLA甘油酯的品质和开发功能产品提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市英峪予华仪器厂制造;AB204-S电子分析天平(精度0.0001);5 mL微量滴定管( $E\times 20^\circ\text{C}$ ) [MC]A。

共轭亚油酸甘油酯(质量分数 $\geq 80.00\%$ ),甘草抗氧化剂(甘草提取物质量分数 $\geq 98.00\%$ ),柠檬酸三钠(质量分数 $\geq 99.00\%$ ),维生素C(质量分数 $\geq 99.70\%$ ),维生素E(质量分数 $\geq 98.00\%$ ),HR-S1乳化剂,冰乙酸(分析纯),异辛烷(分析纯),碘化钾(分析纯),可溶性淀粉(分析纯),硫代硫酸钠(分析纯)。

### 1.2 样品处理

样品I:称取4份5 g CLA甘油酯,加入HR-S1乳化剂溶液,分别添加质量分数为0.1%VC、0.1%VE、0.1%柠檬酸三钠、0.1%甘草抗氧化剂,加热至 $80^\circ\text{C}$ ,搅拌冷却至室温。

样品II:称取4份5 g CLA甘油酯,加入HR-S1乳化剂溶液,分别添加质量分数为0.1%、

收稿日期:2009-12-29

作者简介:周丹(1985-),女,湖北武汉人,硕士研究生,研究方向:精细化学品。

指导老师:陈启明,女,教授,硕士研究生导师,研究方向:精细化学品。\*通信联系人

0.3%、0.4%、0.5%的VC,加热到80℃,搅拌冷却至室温。

样品Ⅲ:称取3份5g CLA甘油酯,加入IIR-S1乳化剂溶液,分别添加质量分数为0.01%、0.05%、0.1%、VE,加热到80℃,搅拌冷却至室温。

样品Ⅳ:称取5份5g CLA甘油酯,加入HR-S1乳化剂溶液,分别添加质量分数为0.02%、0.05%、0.1%、0.3%、0.6%的柠檬酸三钠,加热到80℃,搅拌冷却至室温。

样品Ⅴ:称取5份5g CLA甘油酯,加入HR-S1乳化剂溶液,分别添加质量分数为0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9%的甘草抗氧化剂,加热到80℃,搅拌冷却至室温。

### 1.3 油脂的氧化

将添加了抗氧化剂的CLA甘油酯分别装入磨口锥形瓶中,置于(63±1)℃的集热式恒温加热磁力搅拌器中,接回流冷凝水,通大气。每隔2h测一次过氧化值。

### 1.4 POV测定

按GB/T 5538-2005/ISO 3960:2001规定的滴定法进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同抗氧化剂对CLA甘油酯氧化稳定性的影响

抗氧化剂对CLA甘油酯氧化稳定性的影响由过氧化值线性回归方程的斜率,即氧化速率作为判据,在一定的时间内,氧化速率越小,氧化稳定性越好。几种常用的抗氧化剂在相同添加量下,CLA甘油酯过氧化值的测定结果及比较如图1所示。

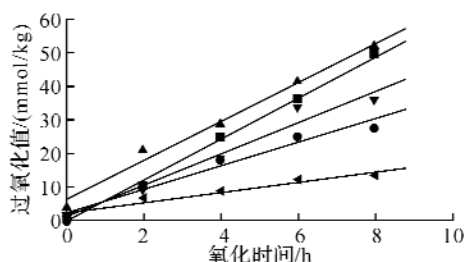


图1 4种常用抗氧化剂对CLA甘油酯POV的影响

Fig. 1 The effect of 4 commonly-used anti-oxidant on CLA glyceride's POV

注:■CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程 $y=0.019+6.110x$ ;

●添加质量分数0.1%VC的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程

$y=2.295+3.502x$ ;

▲添加质量分数0.1%VE的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程

$y=6.265+5.835x$ ;

▼添加质量分数0.1%柠檬酸三钠的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程

$y=1.094+4.691x$ ;

◆添加质量分数0.1%甘草抗氧化剂的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程

$y=2.326+1.502x$ 。

由图1可知,在相同添加量下,甘草抗氧化剂、VC、柠檬酸三钠、VE对CLA甘油酯均有抗氧化效果,添加甘草抗氧化剂时所得的过氧化值曲线的斜率最小,即CLA甘油酯的氧化速率最小,故甘草抗氧化剂对CLA甘油酯的抗氧化性最好,同理可知四种抗氧化剂对CLA甘油酯的抗氧化性由强到弱的排序是:甘草抗氧化剂>VC>柠檬酸三钠>VE。

添加剂抗氧化剂的作用就是提供一个氢原子来使自由基的电子形成稳定结构,代替了作为供氢体的油脂分子,抗氧化剂同样约束了油脂分子自氧化连锁反应,从而推迟了油脂的氧化。

$\text{AOH(抗氧化剂)} + \text{R} \cdot \rightarrow \text{AO} \cdot + \text{RH(稳定产物)}$

$\text{AOH} + \text{ROO} \cdot \rightarrow \text{AO} \cdot + \text{ROOH(稳定产物)}$

甘草中的抗氧化有效成分主要为黄酮类和类黄酮类物质的混合物,含甘草甙、异甘草甙、甘草甙元、异甘草甙、甘草查尔酮等。甘草提取物有较强的清除自由基作用,尤其对氧自由基有明显的清除效果,并对油脂过氧化终产物丙二醛的生成也有明显的抑制作用,而且能从低温到高温(250℃)发挥强的抗氧化性,抑制油脂酸败,抑制光氧化。VC是强还原剂,当它进行作用时,会转化为它的氧化形式为左式脱氢抗坏血酸,经由体内的酶和谷胱甘肽可回复至活性的左式抗坏血酸的形式。左式旋光抗坏血酸是一个与葡萄糖相似的弱糖酸结构,能够很自然的使氢离子附着上去而形成抗坏血酸,或是附着金属离子,形成抗坏血酸矿物质,从而达到抗氧化的作用。维生素C极易受到热、光和氧的破坏,所以抗氧化效果稍弱于甘草。柠檬酸钠是金属离子螯合剂,可减少变价金属离子,能在很大程度上延缓CLA甘油酯的氧化。但它本身没有抗氧化性,所以抗氧化效果并不十分明显。VE也是一种常用的抗氧化剂,本身可释出氢离子,破坏或中止油脂在氧化过程中所产生的过氧化物,使之不能继续被分解成醛或酮类等低分子物质。但VE在高温、有氧接触、存在金属离子的条件下,自身极易氧化分解,所以在这里对CLA甘油酯的抗氧化效果不明显。

2.2 抗氧化剂添加量对CLA甘油酯氧化稳定性的影响

维生素C、维生素E、柠檬酸三钠、甘草抗氧化剂这四种抗氧化剂在某些含有CLA甘油酯的产品中需要单独添加,其各自不

同添加量对 CLA 甘油酯氧化稳定性的影响如图 2~5 所示。

2.2.1 VC 添加量对 CLA 甘油酯氧化稳定性的影响 不同 VC 添加量的 CLA 甘油酯在同一时间段内的过氧化值变化如图 2 所示。

由图 2 可知,随着 VC 添加量的增加,CLA 甘油酯的氧化稳定性逐渐增大,VC 的浓度越高,还原性越强.在强化氧化实验条件下,添加质量分数为 0.5% VC 的 CLA 甘油酯过氧化值趋近于 0,这可能是由于高浓度的 VC 对 CLA 甘油酯中的过氧化物自由基有清除作用,并能长时间抑制它的氧化,添加质量分数为 0.5% 也是 CLA 甘油酯单独以 VC 为抗氧化剂的最佳添加量。

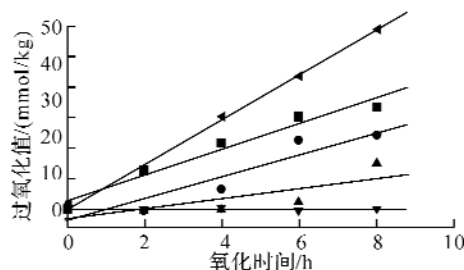


图 2 VC 添加量对 CLA 甘油酯 POV 的影响

Fig. 2 The effect of VC addition on CLA glyceride's POV

注: ■ 添加质量分数 0.1% VC 的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 2.295 + 3.501x$ ;  
● 添加质量分数 0.3% VC 的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 2.115 + 2.968x$ ;  
▲ 添加质量分数 0.4% VC 的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 2.502 + 1.367x$ ;  
▼ 添加质量分数 0.5% VC 的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 0$ ;  
■ CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 0.019 + 6.110x$ 。

2.2.2 VE 添加量对 CLA 甘油酯氧化稳定性的影响 不同 VE 添加量的 CLA 甘油酯在同一时间段内的过氧化值变化如图 3 所示。

由图 3 可知,当 VE 添加质量分数为 0.05% 时,CLA 甘油酯的氧化稳定性最好.VE 添加质量分数为 0.01% 次之,可能因为浓度太小,抗氧化作用不强.当 VE 添加质量分数为 0.1% 时,CLA 甘油酯氧化稳定性反而又变差,说明 VE 对 CLA 甘油酯的抗氧化效果随着浓度的变化是由小变大再变小。

2.2.3 柠檬酸三钠添加量对 CLA 甘油酯氧化稳定性的影响 不同柠檬酸三钠添加量的 CLA 甘油酯在同一时间段内的过氧化值变化如图 4 所示。

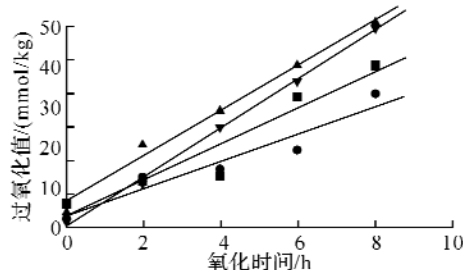


图 3 VE 添加量对 CLA 甘油酯 POV 的影响

Fig. 3 The effect of VE addition on CLA glyceride POV

注: ■ 添加质量分数 0.01% VE 的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 2.263 + 4.5105x$ ;  
● 添加质量分数 0.05% VE 的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 2.6 + 3.384x$ ;  
▲ 添加质量分数 0.1% VE 的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 6.265 + 5.8035x$ ;  
▼ CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 0.019 + 6.11025x$ 。

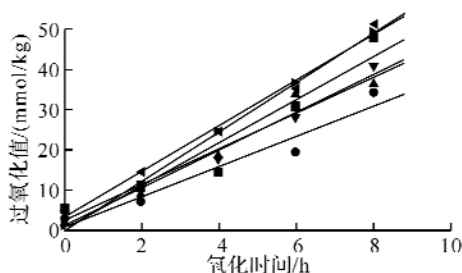


图 4 柠檬酸三钠添加量对 CLA 甘油酯 POV 的影响

Fig. 4 The effect of sodium citrate addition on CLA glyceride POV

注: ■ 添加质量分数 0.02% 柠檬酸的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 0.473 + 5.322x$ ;  
● 添加质量分数 0.05% 柠檬酸的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 0.826 + 3.739x$ ;  
▲ 添加质量分数 0.1% 柠檬酸的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 1.094 + 4.691x$ ;  
▼ 添加质量分数 0.3% 柠檬酸的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 2.5 + 4.436x$ ;  
■ 添加质量分数 0.6% 柠檬酸的 CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 3.378 + 5.640x$ ;  
■ CLA 甘油酯氧化的 POV (mmol/kg), 线性回归方程  $y = 0.019 + 6.110x$ 。

由图 4 可知,添加了柠檬酸三钠的 CLA 甘油酯的氧化速率普遍偏大,抗氧化效果不如预期的好.柠檬酸三钠添加质量分数在 0.05%~0.3% 范围内时,CLA 甘油酯氧化稳定性较好,添加质量分数过少无法对其起到抗氧化作用,而添加量过大时柠檬酸三钠大面积暴露在空气中加速氧化易发

生物降解,反而降低了抗氧化效果.总而言之,添加质量分数 0.05% 是柠檬酸三钠作为 CLA 甘油酯抗氧化剂的最佳添加量。

2.2.4 甘草抗氧化剂添加量对 CLA 甘油酯氧化稳定性的影响 不同甘草抗氧化剂添加量的 CLA 甘油酯在同一时间段内的过氧化值变化如图

5所示。

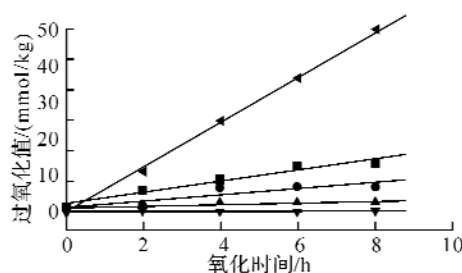


图5 甘草抗氧化剂添加量对CLA甘油酯POV的影响

Fig. 5 The effect of licorice antioxidants addition on CLA glyceride's POV

注:■添加质量分数0.1%甘草抗氧化剂的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程  $y=2.326+1.517x$ ;

●添加质量分数0.3%甘草抗氧化剂的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程  $y=1.177+0.862x$ ;

▲添加质量分数0.5%甘草抗氧化剂的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程  $y=1.177+0.190x$ ;

▼添加质量分数0.7%甘草抗氧化剂的CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程  $y=0$ ;

◀CLA甘油酯氧化的POV(mmol/kg),线性回归方程  $y=0.019+6.110x$ 。

由图5可知,甘草抗氧化剂抗氧化性随着浓度的增加而增加,CLA甘油酯氧化速率都很小,说明CLA甘油酯在各个添加量下氧化速率均较小,特别是添加质量分数在0.7%时过氧化值基本保持在0附近,故甘草抗氧化剂在CLA甘油酯中的最佳添加质量分数为0.7%。

### 3 结 语

a. 四种常用抗氧化剂添加到CLA甘油酯中抗氧化效果由好到差的顺序是:

甘草抗氧化剂>VC>柠檬酸三钠>VE。

b. 四种抗氧化剂在CLA甘油酯中单独添加时,抗氧化效果最好的添加质量分数分别是:甘草抗氧化剂为0.7%,VC为0.5%,柠檬酸三钠为0.05%,VE为0.05%。

参考文献:

[1] Yurawecz M P, Mossoba M M, Kramcr J K G, et al.

Advances in conjugated linoleic acid research [M]. Champaign, IL USA: AOCS Press, 1999:12-18.

[2] 李珍. 共轭亚油酸的皮肤分子药理及在皮肤科学的应用[J]. 中国美容医学, 2006, 15(16): 745-747.

[3] Natural Nutrition Ltd, AS (NO). Conjugated linoleic acid delivery system in cosmetic preparations; US, 6019990[P]. 2000-02-01.

[4] 王凤玲, 孙丽芹. 脂类的催化氧化[J]. 中国油脂, 1998, 23(4): 52-54.

[5] 孙丽芹, 董新伟. 脂类的自动氧化机理[J]. 中国油脂, 1998, 23(5): 56-57.

[6] Gordon M H, Weng X C. Antioxidant properties of extracts from tanshen[J]. Food Chem, 1992, 44: 199-122.

[7] 凌关庭. 食品抗氧化剂及其进展(1)[J]. 粮食与油脂, 2000(6): 45-48.

(下转第24页)

- 丝氨酸和甘氨酸的含量[J]. 食品与发酵工业, 2007, 31(3): 119-121.
- [19] Zerweck J, Masch A, Schutkowski M, et al. Peptide microarrays for profiling of mA570ification state-specific antiA570ics[J]. MethA570s Mol Biol, 2009, 24: 169-180.
- [20] Stabler T V, Byers S S, Zura R D, et al. Amino acid racemization reveals differential protein turnover in osteoarthritic articular and meniscal cartilage[J]. S Arthritis Res Ther, 2009(2): 34-37.
- [21] 陈忠云.  $\alpha$ -氨基酸与茚三酮显色反应机理研究[J]. 化学与生物工程, 2002(6): 11-13.
- [22] 张振华.  $\alpha$ -氨基酸与茚三酮显色反应影响因素的探究[J]. 邵阳师范学报, 2003(1): 19-22.

## Serine standard curves at different pH

PENG Ji-ming, ZHANG You-hong, XU Peng, CHEN Lin, MA Jing, WEI Wei

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** According to the principle of color reaction between  $\alpha$ -amino-acids and ninhydrin, ninhydrin spectrophotometric method of determining the serine level has been set up and A570 value was determined. The optimal experimental conditions of ninhydrin spectrophotometry such as pH, the relative amount of ninhydrin added and reaction time have been investigated. The results showed that: the relationship of the amount of serine in 0—0.20 g/L with A570 at pH of 4.5 was a good linear  $y=5.595x+0.056$  ( $R^2=0.9912$ ); For the serine in 0—0.10 g/L at pH of 5.0, the linear correlation equation is  $y=10.59x+0.023$  ( $R^2=0.9985$ ); For the serine in 0—0.04 g/L with A570 at pH of 6.0, the linear correlation equation is  $y=37.388x+0.0052$  ( $R^2=0.9915$ ).

**Key words:** Spectrophotometry; L-serine; linear relationship; standard curve

本文编辑:张 瑞



(上接第 19 页)

## Influence of commonly used antioxidants on conjugated linoleic acid glyceride's oxidative stability

ZHOU Dan, CHEM Qi-ming, ZHOU Xuan, ZHAO Qing-ling

(Novel Reactor and Green Chemistry Key Lab of Hubei Province, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Using intensified oxidation experimental conditions, peroxide value as an indicator, the influence of VC, VE, sodium citrate, licorice antioxidants on Conjugated linoleic acid glyceride's oxidative stability has been studied. As the peroxide value's one-dimensional linear regression equation indicated, all of them on conjugated linoleic acid glycerides has the antioxidant effect, licorice antioxidant has the best anti-oxidant effect. Under the conditions of adding 0.5% VC, 0.1% VE, 0.05% sodium citrate, 0.7% licorice antioxidants into Conjugated linoleic acid glycerides, it has best oxidation stability.

**Key words:** conjugated linoleic acid glycerides; oxidation stability; peroxide value; antioxidants

本文编辑:张 瑞