

三种抗坏血酸脂肪酸酯对共轭亚油酸的抗氧化性研究

严梅荣

(南京财经大学 江苏省粮油品质控制及深加工技术重点实验室, 江苏 南京 210003)

摘 要: 本实验以葵花籽油为原料制备共轭亚油酸, 以 L-抗坏血酸、D-异抗坏血酸、棕榈酸和月桂酸为原料合成 L-抗坏血酸棕榈酸酯、L-抗坏血酸月桂酸酯和 D-异抗坏血酸棕榈酸酯, 并研究上述酯对于共轭亚油酸的抗氧化效果。结果表明, 添加 0.02%、0.04% 和 0.08% 的上述酯对于 CLA 具有明显且相似的抗氧化作用, 它们可以作为商品 CLA 的良好、安全的抗氧化剂。

关键词: 共轭亚油酸; L-抗坏血酸棕榈酸酯; L-抗坏血酸月桂酸酯; D-异抗坏血酸棕榈酸酯; 抗氧化

Study on Antioxidation of Three Ascorbyl Carboxylates on Conjugated Linoleic Acid

YAN Mei-rong

(Jiangsu Province Key Laboratory of Grain and Oil Quality Control and Deep Processing, Nanjing University of Finance and Economics, Nanjing 210003, China)

Abstract: Conjugated linoleic acid (CLA) was prepared from sunflower oil, while L-ascorbyl palmitate, L-ascorbyl laurate and D-isoascorbyl palmitate were prepared from L-ascorbic acid, D-isoascorbic acid, palmitic acid and lauric acid. Effects of the three esters on protecting CLA from oxidation were studied. Results showed that the antioxidant effects of the three esters in different amounts (0.02%, 0.04% and 0.08%) on CLA are prominent and similar with each other. They can be used as good and safe antioxidants for commercial CLA.

Key words conjugated linoleic acid; L-ascorbyl palmitate; L-ascorbyl laurate; D-isoascorbyl palmitate; antioxidation
中图分类号: TS202.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2007)12-0062-04

共轭亚油酸 (conjugated linoleic acid, 以下简称 CLA) 是亚油酸的共轭双烯的各种位置和空间异构体, 其中共轭双键主要位于 C₉、C₁₁ 或 C₁₀、C₁₂ 位。CLA 主要存在于反刍动物的奶和肉制品中, 但在人体血液、组织和乳中, 也可检测到低浓度的 CLA。动物实验发现 CLA 具有抗癌、抗动脉粥样硬化、增强免疫和减肥等多种生理作用, 因而具有重要的保健和临床意义, 在功能食品和医药方面应用潜力巨大^[1-4]。作为一种新的天然类脂功能因子, 近年来已被开发成减肥、抑制肿瘤、

促进生长发育等保健食品和各种类型的运动食品。

CLA 分子中存在不饱和双键, 从分子结构角度分析应易于氧化。近几年来, 随着 CLA 生理活性作用的不断发现以及商品 CLA 的出现, 对于防止 CLA 氧化, 延长产品货架寿命的研究开始有所重视, 陆续出现一些防止商品 CLA 氧化的研究报道。例如 yang 等^[5]报道从绿茶中提取茶多酚防止 CLA 氧化, 其效果好于 BHT。Pank 等^[6]研究将 CLA 与环糊精反应制取 CLA/环糊精包络物, 可以提高 CLA 的氧化稳定性。 α 、 β 、 γ 三种环糊

收稿日期: 2006-09-18

作者简介: 严梅荣 (1947-), 男, 教授, 研究方向为谷物化学。

(11): 692-699.

[9] WANG G L, MACKILL D J, BONMAN J M, et al. RFLP mapping of genes conferring complete and partial resistance to blast in a durably resistant rice cultivar[J]. Genetics, 1994, 136: 1421-1434.

[10] FENNEMA O R. 食品化学[M]. 3版. 王璋, 许时婴, 江波, 等, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.

[11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.

精形成的包络物均有稳定 CLA 作用。

L-抗坏血酸是一种天然、有效的抗氧化剂。具有优良抗氧化性能且价格便宜,得到了广泛的应用。但 L-抗坏血酸属于水溶性物质而不溶于油脂和 CLA,因而不能用作油脂和 CLA 的抗氧化剂。若能将高级脂肪酸引入到 L-抗坏血酸分子中生成 L-抗坏血酸高级脂肪酸酯,不仅能保持 L-抗坏血酸的抗氧化性,提高产品的稳定性,还能增大在油脂等非水体系中的溶解度,拓宽 L-抗坏血酸的应用范围。有关 L-抗坏血酸脂肪酸酯的合成曾有过一些研究报道^[7-8]。本实验将研究合成 L-抗坏血酸棕榈酸酯及其对于 CLA 的抗氧化效果。目前文献对于 L-抗坏血酸棕榈酸酯的研究报道较多,但关于 L-抗坏血酸月桂酸酯的报道很少,鉴于 L-抗坏血酸月桂酸酯和 L-抗坏血酸棕榈酸酯均有一定的脂溶性及分子结构均含有 L-抗坏血酸组分, L-抗坏血酸月桂酸酯也应存在防止 CLA 氧化的可能性。考虑到 L-抗坏血酸脂肪酸酯的抗氧化部分在于 L-抗坏血酸,而棕榈酸是十六酸,月桂酸是十二酸,这两种 L-抗坏血酸脂肪酸酯结构中, L-抗坏血酸月桂酸酯的 L-抗坏血酸比例比棕榈酸酯大, L-抗坏血酸月桂酸酯对 CLA 的抗氧化性可能会好于 L-抗坏血酸棕榈酸酯,因而本实验同时研究 L-抗坏血酸月桂酸酯对 CLA 的抗氧化作用。此外,鉴于 D-异抗坏血酸的优良抗氧化性能且价格便宜,本实验还研究 D-异抗坏血酸棕榈酸酯对于 CLA 的抗氧化效果,以实验这三个酯能否作为商品 CLA 的抗氧化剂应用。目前未见文献有类似的研究报道。

1 材料与方法

1.1 材料

葵花籽油。

1.2 试剂与仪器

1.2.1 试剂

棕榈酸、月桂酸、L-抗坏血酸、D-异抗坏血酸钠、丙二醇、硫代硫酸钠、甲醇、浓硫酸、无水乙醇、氢氧化钾、碘化钾、三氯甲烷、冰乙酸、乙酸乙酯、乙醚、石油醚和甲苯等。

1.2.2 仪器

LXJ-II 型离心沉淀机、ZFQ85A 型旋转蒸发器、电子天平、恒温培养箱、数显恒温水浴锅和真空干燥箱等。

1.3 方法

1.3.1 葵花籽油制备共轭亚油酸^[9]

2L 四口烧瓶中加入 150g 氢氧化钾和 450g 丙二醇,通入氮气并加热搅拌溶解;待溶液加热至 110℃后加入 300g 葵花籽油并升温至 170℃,保持此温度回流搅拌反

应 3h。反应结束冷却至室温,加盐酸调节 pH 至中性,搅拌 15min,再调节 pH ≈ 3。加入 100ml 水并继续搅拌 5min,反应物转移到分液漏斗,用 500ml 正己烷分三次提取,弃去水层,合并提取液,分别用 5% NaCl 溶液和水洗涤三次,正己烷溶液用无水硫酸钠干燥后,在旋转蒸发器中减压蒸去溶剂,得到 CLA。

1.3.2 合成 L-抗坏血酸棕榈酸酯

1.3.2.1 棕榈酸甲酯的制备^[10]

称取 44g 棕榈酸,加入 70ml 甲醇,在摇振下滴加 4ml 浓硫酸,加热回流 6~8h。然后蒸去过量的甲醇,冷却。用适量的乙醚稀释,然后用蒸馏水洗至中性。无水硫酸钠干燥后,减压蒸馏,收集 153~160℃/3mmHg 馏分,得到白色的棕榈酸甲酯,熔点为 26.0~26.8℃。产品 45℃折光率为 1.4318。

1.3.2.2 L-抗坏血酸棕榈酸酯的制备

将 3.5g L-抗坏血酸溶于 15ml 100% 硫酸。熔化 5.4g 棕榈酸甲酯,将其加入到上述溶液中,搅拌 20min,室温放置 24h。将产物倒入冰水中,过滤,用水洗涤至无酸性,然后于 50℃真空干燥 15~20h,得到 L-抗坏血酸棕榈酸酯的粗品。粗品经乙酸乙酯重结晶,得到白色粉末,熔点为 107~117℃;比旋光度为 +21.5。

1.3.3 合成 L-抗坏血酸月桂酸酯^[11]

1.3.3.1 月桂酸甲酯的制备

称取 40g 月桂酸,加入 64g 甲醇,慢慢加入 3.5g 浓 H₂SO₄,加热回流 18h。冷却,将反应物倒入水中,分出酯层,依次用水,饱和 NaHCO₃ 溶液和水洗涤至中性,再用无水 Na₂SO₄ 干燥,减压蒸馏(172℃/60mmHg, 178℃/65mmHg)得月桂酸甲酯。产品为无色油状液体,熔点为 5.2℃,常压下沸点为 262℃。

1.3.3.2 L-抗坏血酸月桂酸酯的制备

将 8.75g L-抗坏血酸溶于 30ml (0.56mol) 100% H₂SO₄,熔化 10.7g 月桂酸甲酯,将其加入到上述溶液中,搅拌 20min,室温放置 24h,将产物倒入冰水中,过滤,用冰水洗涤至无酸性。再在 50℃真空干燥 15~20h,得到的粗产品为白色或微黄色固体,粗产品用乙醚-石油醚重结晶,得白色固体。

1.3.4 合成 D-异抗坏血酸棕榈酸酯

1.3.4.1 D-异抗坏血酸的制备

参考文献[12]进行。

1.3.4.2 D-异抗坏血酸棕榈酸酯的制备

将 3.5g D-异抗坏血酸研磨成粉溶于 15ml 100% 硫酸,熔化 5.4g 棕榈酸甲酯,将其加入到上述溶液中,搅拌 20min,室温放置 24h。将产物倒入冰水中,过滤,用水洗涤至无酸性。然后于 50℃真空干燥 15~

20h, 得到D-异抗坏血酸棕榈酸酯粗产品。粗产品用甲苯重结晶得白色固体。

1.3.5 三种抗坏血酸酯对CLA的抗氧化性实验

将CLA样品, 分别含有0.02%、0.04%和0.08% L-抗坏血酸棕榈酸酯, 0.02%、0.04%和0.08% L-抗坏血酸月桂酸酯, 以及0.02%、0.04%和0.08% D-异抗坏血酸棕榈酸酯的CLA的10种样品置于65℃恒温培养箱内加速氧化, 定时取样测定过氧化值, 并交换样品在恒温培养箱中的位置。

1.3.6 过氧化值的测定

按GB/T5009.37—2003中的滴定法测定。

2 结果与分析

2.1 L-抗坏血酸棕榈酸酯对CLA的抗氧化效果

L-抗坏血酸棕榈酸酯(文中以L-AP表示)对CLA的过氧化值的影响见图1。

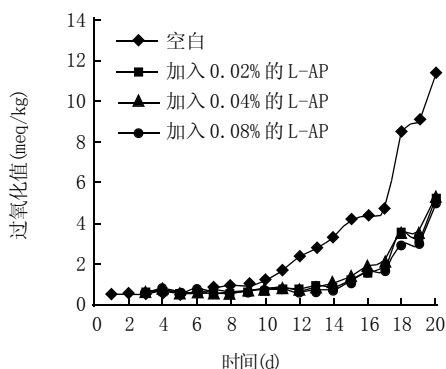


图1 L-抗坏血酸棕榈酸酯对CLA的抗氧化效果
Fig.1 Antioxidant effects of L-ascorbyl palmitate on CLA

图1表明, 三个不同浓度的L-抗坏血酸棕榈酸酯对CLA都具有明显的抗氧化作用。各个样品CLA的过氧化值在前10d时没有明显的差别, 抗氧化剂的抗氧化效果从第11d开始显示。空白CLA的过氧化值从第11d开始显示突变。而加入不同浓度L-抗坏血酸棕榈酸酯的CLA样品的过氧化值从第15d起才发生突变。加入0.02%、0.04%、0.08%的L-抗坏血酸棕榈酸酯的CLA样品第20d的过氧化值均在5左右, 而未加抗氧化剂的CLA过氧化值则上升为11.4, 约为前者的2倍。在0.02%至0.08%的L-抗坏血酸棕榈酸酯浓度范围以及20d的抗氧化实验时间内, CLA样品中的L-抗坏血酸棕榈酸酯的浓度对过氧化值的影响很小。

2.2 L-抗坏血酸月桂酸酯对CLA的抗氧化效果

L-抗坏血酸月桂酸酯(文中以L-AL表示)对CLA的过氧化值的影响见图2。

图2表明, 与L-抗坏血酸棕榈酸酯相似, 三个不

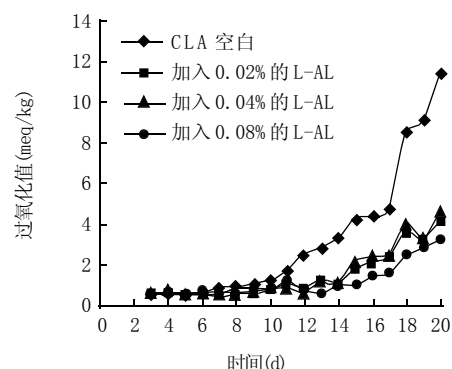


图2 L-抗坏血酸月桂酸酯对CLA的抗氧化效果
Fig.2 Antioxidant effects of L-ascorbyl laurate on CLA

同浓度的L-抗坏血酸月桂酸酯对CLA都具有明显的抗氧化作用。其中0.02%和0.04%的曲线几乎重合, 而0.08%的L-抗坏血酸月桂酸酯的抗氧化效果最好, 说明L-抗坏血酸月桂酸酯的浓度对CLA的抗氧化效果有一定影响, 但总体影响不大。

2.3 D-异抗坏血酸棕榈酸酯对CLA的抗氧化效果

D-异抗坏血酸棕榈酸酯(文中以D-IP表示)对CLA的过氧化值的影响见图4。

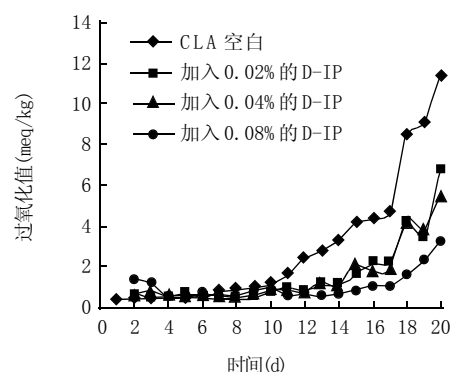


图3 D-异抗坏血酸棕榈酸酯对CLA的抗氧化效果
Fig.3 Antioxidant effects of D-isoascorbyl palmitate on CLA

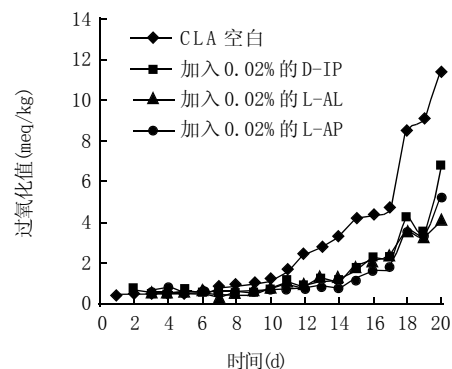


图4 0.02% L-AP、L-AL和D-IP对CLA的抗氧化性比较
Fig.4 Comparison of antioxidant effects of 0.02% L-AP, L-AL and D-IP on CLA

与L-抗坏血酸月桂酸酯的情况类似,图3在显示D-异抗坏血酸棕榈酸酯对CLA的抗氧化作用的同时,也表明其浓度对CLA的抗氧化效果的影响。加入0.08%的D-异抗坏血酸棕榈酸酯的CLA的过氧化值的突变时间明显推迟,它在第20d的过氧化值为3.35,等于CLA空白样品过氧化值的29%,说明该浓度下的抗氧化效果最好。

2.4 三种抗坏血酸脂肪酸酯对CLA的抗氧化性比较

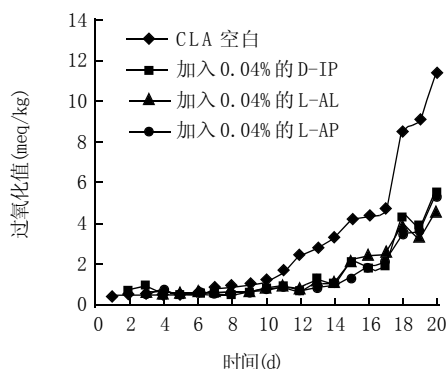


图5 0.04% L-AP、L-AL和D-IP对CLA的抗氧化性比较
Fig.5 Comparison of antioxidant effects of 0.04% L-AP, L-AL and D-IP on CLA

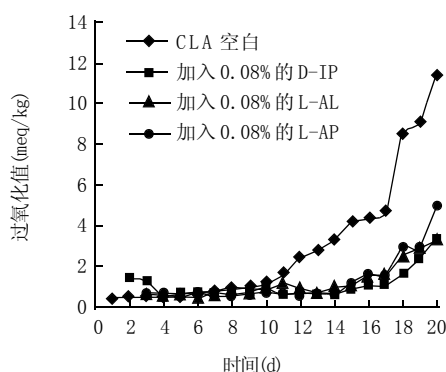


图6 0.08% L-AP、L-AL和D-IP对CLA的抗氧化性比较
Fig.6 Comparison of antioxidant effects of 0.08% L-AP, L-AL and D-IP on CLA

图4~6分别显示上述三种抗坏血酸脂肪酸酯在0.02%、0.04%和0.08%的浓度下对CLA的抗氧化效果。

尽管抗坏血酸脂肪酸酯的浓度不同,但三个图均显示了其对CLA的明显抗氧化作用。总体说来,在相同浓度下,三个酯对CLA表现出较相似的抗氧化性能,这是因为它们分子中的L-抗坏血酸或D-异抗坏血酸组分均含有连烯二醇结构,而该结构具有还原性,使它们具有相似的抗氧化功能。从图中可以看出第20d三个不同浓度的L-抗坏血酸月桂酸酯样品对CLA的抗氧化效果均好于相应的L-抗坏血酸棕榈酸酯,可能由于L-抗坏血

酸月桂酸酯中L-抗坏血酸的比例略大,使得L-抗坏血酸月桂酸酯对CLA的抗氧化效果好于L-抗坏血酸棕榈酸酯。D-异抗坏血酸棕榈酸酯对CLA的抗氧化性受浓度影响较大,当浓度达0.08%时,显示出比另两种酯略为优良的抗氧化性能。

3 结论

3.1 L-抗坏血酸棕榈酸酯, L-抗坏血酸月桂酸酯和D-异抗坏血酸棕榈酸酯对于CLA均有明显而且相似的抗氧化效果。

3.2 在0.02%至0.08%的抗坏血酸脂肪酸酯浓度范围以及20d的抗氧化实验时间内, L-抗坏血酸棕榈酸酯的浓度对CLA的过氧化值影响很小,添加0.08% D-异抗坏血酸棕榈酸酯对CLA的抗氧化效果较好,三种浓度L-抗坏血酸月桂酸酯第20d显示的抗氧化性好于L-抗坏血酸棕榈酸酯。

3.2 上述三种脂肪酸酯系由L-抗坏血酸、D-异抗坏血酸和棕榈酸、月桂酸为原料合成制取,因此安全性高,可以用作商品CLA的抗氧化剂延长货架寿命。

参考文献:

- [1] BLANKSON H, STAKKSTAD J, FAGERTUN H, et al. Conjugated linoleic acid reduces body fat mass in overweight and obese humans[J]. Nutr, 2000, 130: 2943-2948.
- [2] CHIN S F, LIU W, STORKSON J M, et al. Dietary sources of conjugated dienoic isomers of linoleic acid, a newly recognized class of anticarcinogens[J]. J Food Compos Anal, 1992(5): 185-197.
- [3] PARODI P W. Conjugated linoleic acid: an anticarcinogenic fatty acid present in milk fat[J]. Aust J Dairy Technol, 1994, 49: 93-97.
- [4] COOK M E, MILLER C C, PARK Y, et al. Immune modulation by altered nutrient metabolism: Nutritional control of immune-induced growth depression[J]. Poult Sci, 1993, 72: 1301-1305.
- [5] YANG L, LEUNG L K, HUANG Y, et al. Oxidative stability of conjugated linoleic acid isomers[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 3072-3076.
- [6] PARK C W, KIM S J, PARK S J, et al. Inclusion complex of conjugated linoleic acid (CLA) with cyclodextrins[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 2977-2983.
- [7] 龚大春, 周强, 席祖江. L-抗坏血酸棕榈酸酯合成工艺研究[J]. 沈阳化工学院报, 2000, 14(3): 199-200.
- [8] 汤鲁宏, 张浩. 非水相脂肪酶催化合成L-抗坏血酸棕榈酸酯的研究I[J]. 生物工程学报, 2000, 16(3): 363-367.
- [9] IWATA T, KAMEGAI T, SATO Y, et al. Method for producing conjugated linoleic acid: US Patent 5986116[P]. 1999-11.
- [10] 吕维忠. 利用棕榈油合成棕榈酸甲酯的研究[J]. 现代化工, 1995(1): 26-27.
- [11] SEIB P A, COUSINS R C, HOSENEY R C. Method of synthesizing fatty acid esters of ascorbic acid: US Patent, 4151178[P]. 1979.
- [12] 王敬臣, 李志初, 成兰兴, 等. 异抗坏血酸的制备方法: 中国专利, 1106808A[P]. 1995-08.