

抗 氧 化 生 产 及 应 用 剂 的

郑裕国 王远山 薛亚平 等编著



化学工业出版社
现代生物技术与医药科技出版中心

抗氧化剂的生产及应用

郑裕国 王远山 薛亚平 等编著

化 学 工 业 出 版 社
现代生物技术与医药科技出版中心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

抗氧化剂的生产及应用/郑裕国等编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 9
ISBN 7-5025-4822-X

I. 抗… II. 郑… III. ①抗氧化剂-生产工艺②抗氧化剂-应用 IV. TQ047. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 087299 号

抗氧化剂的生产及应用

郑裕国 王远山 薛亚平 等编著

责任编辑: 侯玉周

文字编辑: 温建斌

责任校对: 顾淑云

封面设计: 关 飞

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
现代生物技术与医药科技出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 14 字数 379 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4822-X/TQ · 1827

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前　　言

地球上几乎所有的物质都与氧紧密接触，氧化反应无处不在。氧化反应使物质老化，与生物体中的许多代谢有关。当氧参与生命代谢时，会产生氧自由基，引起细胞损伤，导致疾病的发生，促进生物体衰老。能够阻遏氧化反应、清除氧自由基的物质称为抗氧化剂，抗氧化剂可广泛地应用于医药、食品、饲料、化妆品等领域，其生产技术一直受到人们的重视与关注。抗氧化剂产业的发展对提高经济效益，保障人们的身体健康等方面有重要意义。

为了促进抗氧化剂生产技术的发展，扩大抗氧化剂的应用领域，满足科技发展的需要，本书对国内外抗氧化剂的生产技术和应用进行了系统的综述和总结。愿本书对我国抗氧化剂品种增加、成本降低、质量提高、应用面的扩大等方面起到积极的作用，为我国抗氧化剂产业的发展作出贡献，这是我们最大的愿望。

本书由郑裕国、王远山、薛亚平、陈小龙、胡中策、金利群、王胜亮等同志编写，研究生吴元峰、申屠旭萍、张宪锋、王志江、郑仁朝、董华平为本书查阅了大量的资料，也参加了部分章节的编写工作。在全书编写的过程中，得到了中国工程院院士、浙江工业大学校长沈寅初教授的热情指导和鼓励，也得到了浙江工业大学研究生处的大力支持。在全书的构思、编写、修改、审阅、出版等各个环节中，得到了化学工业出版社编辑的大力支持与指导。在此，编者对所有对此书出版给予关心、指导、帮助和支持的前辈、同行和朋友们表示深切的谢意！由于编者水平有限，书中存在许多遗漏和不当之处，敬请读者批评和指正。

编　　者

2003年夏于浙江工业大学·杭州

内 容 提 要

抗氧化剂是指能够清除氧自由基，抑制或清除以减缓氧化反应的一类物质。它广泛地应用于食品、医药、饲料、化工等领域，其生产技术一直受到人们的重视与关注，近几年发展迅速。本书系统介绍了抗氧化剂类胡萝卜素、维生素及其衍生物、多酚类化合物、黄酮类化合物、酶和蛋白质及肽类抗氧化剂、植酸、人工合成抗氧化剂的性质、生产制备、分析检测、生理功能和应用。

本书可供广大生物、化工、食品、医药、饲料、化妆品相关领域从事生产、科研、教学的专业工作者和大专院校师生参考，也可以作为生物工程、商品工程、制药工程、发酵工程、化学工程等专业的教材和参考书。

目 录

1 绪论	1
1.1 氧自由基与氧化反应	1
1.2 抗氧化剂及其作用机理	3
1.3 抗氧化剂的应用	4
1.3.1 抗氧化剂在食品上的应用	4
1.3.2 抗氧化剂与人类疾病的关系	6
1.3.3 抗氧化剂在化妆品中的应用	9
1.3.4 抗氧化剂在饲料中的应用	10
2 类胡萝卜素	11
2.1 类胡萝卜素总论	11
2.1.1 结构	11
2.1.2 命名	13
2.1.3 类型	14
2.1.4 类胡萝卜素的特性	20
2.1.5 类胡萝卜素的分布及存在形式	22
2.2 β -胡萝卜素	24
2.2.1 性质	24
2.2.2 生产	26
2.2.3 分析检测	35
2.2.4 应用	36
2.3 虾青素	40
2.3.1 性质	41
2.3.2 生产	42
2.3.3 分析检测	54
2.3.4 应用	56
2.4 叶黄素	59
2.4.1 性质	60

2.4.2 生产	61
2.4.3 分析检测	71
2.4.4 应用	73
2.5 番茄红素	75
2.5.1 性质	76
2.5.2 生产	79
2.5.3 分析检测	92
2.5.4 应用	96
2.6 玉米黄素	98
2.6.1 性质	98
2.6.2 生产	99
2.6.3 应用	107
2.7 角黄素	111
2.7.1 性质	111
2.7.2 生产	112
2.7.3 应用	118
3 维生素及其衍生物	120
3.1 维生素 E	121
3.1.1 性质	122
3.1.2 生产	123
3.1.3 生理功能及应用	134
3.2 维生素 C	145
3.2.1 性质	146
3.2.2 生产	146
3.2.3 生理功能及应用	155
3.3 L-抗坏血酸棕榈酸酯	160
3.3.1 性质	161
3.3.2 生产	162
3.3.3 应用	164
3.4 辅酶 Q ₁₀	167
3.4.1 性质	167
3.4.2 生产	168
3.4.3 生理功能及应用	176

4 酶、蛋白质及肽类抗氧化剂	181
4.1 概述	181
4.1.1 酶、蛋白质和肽抗氧化剂的分子结构	181
4.1.2 酶、蛋白质和肽抗氧化剂的抗氧化机理	182
4.1.3 酶、蛋白质和肽抗氧化剂的生产制备	182
4.1.4 酶、蛋白质和肽抗氧化剂的应用	184
4.2 过氧化氢酶	184
4.2.1 分子结构与理化性质	185
4.2.2 生产制备	188
4.2.3 抗氧化机理及其生理作用	196
4.2.4 应用	197
4.3 超氧化物歧化酶 (SOD)	198
4.3.1 分子结构与理化性质	199
4.3.2 生产制备	204
4.3.3 抗氧化机理及生理作用	217
4.3.4 应用	219
4.4 葡萄糖氧化酶	221
4.4.1 分子结构与理化性质	221
4.4.2 生产制备	222
4.4.3 抗氧化机理	225
4.4.4 应用	226
4.5 谷胱甘肽过氧化物酶	228
4.5.1 分子结构与理化性质	229
4.5.2 生产制备	231
4.5.3 抗氧化机理及生理作用	238
4.5.4 应用	240
4.6 谷胱甘肽转硫酶	241
4.6.1 分子结构与理化性质	241
4.6.2 生产制备	244
4.6.3 抗氧化机理及生理作用	250
4.6.4 应用	251
4.7 蛋白质类抗氧化剂	251
4.7.1 分子结构与理化性质	252

4.7.2 生产制备	256
4.7.3 抗氧化机理及生理作用	259
4.7.4 应用	260
4.8 谷胱甘肽	261
4.8.1 分子结构与理化性质	261
4.8.2 生产制备	262
4.8.3 抗氧化机理及生理功能	269
4.8.4 应用	272
4.9 肌肽	274
4.9.1 分子结构与理化性质	275
4.9.2 生产制备	275
4.9.3 抗氧化机理及生理作用	275
4.9.4 应用	277
5 黄酮类化合物	279
5.1 结构与性质	279
5.1.1 结构	279
5.1.2 命名和分类	281
5.1.3 性质	284
5.2 生产技术	291
5.2.1 提取方法	291
5.2.2 分离纯化方法	297
5.3 应用	300
5.3.1 黄酮类化合物的生理功能	300
5.3.2 黄酮类化合物的应用	309
5.4 银杏黄酮	312
5.4.1 银杏黄酮的性质	313
5.4.2 银杏黄酮的提取	314
5.4.3 银杏黄酮的生理功能及应用	319
5.5 葛根黄酮	320
5.5.1 葛根黄酮的性质	320
5.5.2 葛根黄酮的制备	321
5.5.3 葛根黄酮的生理功能及应用	324
5.6 山楂叶黄酮	326

5.6.1 山楂叶黄酮的性质	326
5.6.2 山楂叶黄酮的制备	327
5.6.3 山楂叶黄酮的应用	328
5.7 其他黄酮	330
5.7.1 苦丁茶黄酮	330
5.7.2 黄芩黄酮	331
5.7.3 竹叶黄酮	332
6 多酚类化合物	334
6.1 茶多酚	334
6.1.1 茶多酚的结构	334
6.1.2 茶多酚的性质	336
6.1.3 茶多酚的制备	337
6.1.4 儿茶素的精制	352
6.1.5 茶多酚的改性	356
6.1.6 茶多酚的分析方法	359
6.1.7 茶多酚的应用	362
6.2 其他多酚	373
6.2.1 原花色素结构与性质	373
6.2.2 原花色素的制备	376
6.2.3 原花色素的应用	379
7 植酸	381
7.1 结构与性质	381
7.1.1 结构	381
7.1.2 理化性质	382
7.1.3 植酸的特性	383
7.2 生产	388
7.2.1 提取法生产植酸	388
7.2.2 微生物发酵法	393
7.3 分析检测	393
7.4 植酸的应用	395
7.4.1 用于生产肌醇	395
7.4.2 食品工业	395
7.4.3 日化工业	397

7.4.4 医学	398
7.4.5 纺织工业	398
7.4.6 金属加工与防护业	398
7.4.7 塑料加工业	399
7.4.8 其他	399
8 化学合成抗氧化剂	401
8.1 丁基羟基茴香醚	401
8.1.1 理化性质	402
8.1.2 生产方法	402
8.1.3 BHA 的应用	403
8.2 二丁基羟基甲苯	405
8.2.1 理化性质	405
8.2.2 生产方法	406
8.2.3 BHT 的应用	409
8.3 没食子酸丙酯	411
8.3.1 理化性质	411
8.3.2 生产方法	412
8.3.3 PG 的应用	414
8.4 叔丁基对苯二酚	414
8.4.1 理化性质	415
8.4.2 生产方法	415
8.4.3 TBHQ 的应用	416
8.5 4-己基间苯二酚	417
8.5.1 理化性质	418
8.5.2 生产方法	418
8.5.3 4-HR 的应用	419
8.6 硫醚类抗氧化剂——硫代二丙酸二月桂酯	419
8.6.1 理化性质	420
8.6.2 生产方法	420
8.6.3 DLTP 的应用	421
主要参考文献	423

1 絮 论

1.1 氧自由基与氧化反应

氧是地球上的重要物质，大气层中含有 21% 的氧气，地球上所有物质都与氧气紧密接触。除厌氧生物外，几乎所有的动物、植物和需氧生物的生命活动都与氧密切相关，氧是生物体中生命活动的基础物质之一。氧气一方面参与生物体的生命活动，作为氧化磷酸化的最终受体，在很多有氧代谢过程中起着至关重要的作用，为生物体提供能量；另一方面在氧的代谢过程中，电子的转移会导致形成活性氧，产生氧自由基。自由基是指外层轨道上含有一个或一个以上未配对电子的分子、原子、离子或基团，氧分子轨道上有两个未成对电子，很容易转变为自由基和活性氧。在生物体内还原代谢过程中，氧气分子首先经单电子还原生成超氧阴离子自由基，再经双电子还原生成过氧化氢，然后经三电子还原生成羟基自由基，最后经四电子还原生成水。在这一系列的还原过程中，氧气共接受了 4 个电子，氧分子每接受一个电子，就生成一个氧自由基或活性氧。在正常情况下，生物体内的氧自由基的产生和消除是平衡的。一旦氧自由基产生过多，或抗氧化体系出现故障，体内的氧自由基代谢就会失去平衡。引起人体内氧自由基产生的原因很多，一方面，由紫外线和宇宙射线的照射，环境污染，以及农药、食物添加剂、酒精、吸烟等外来因素引发的自由基称为“外源性自由基”；而另一方面，在新陈代谢过程中，人体所吸进的氧气常有 1% 左右变成化学性质极其活泼的活性氧，这种由人体内生化反应所产生的自由基称为“内源性自由基”。人体内代谢紊乱，体内缺乏维生素及微量元素等营养素，以及药物自由基、高压氧等因素均会促进人体内氧自由基的产生。人体细胞内所含的黄嘌呤氧化酶、过氧化物

酶和 NADPH 氧化酶等在进行酶促催化反应时，也会诱导产生大量的自由基中间物。自由基都有一个未成对电子，具有强烈的配对倾向，所以大多数自由基都很活泼，很容易与其他分子或自由基反应生成新的自由基，由此引发连锁反应从而产生自由基。自由基有 3 个明显特点：①化学反应活性强；②具有顺磁性；③寿命短。在生物体内的氧自由基能够氧化类脂、蛋白质、酶、DNA 等生物体的各个组成部分，从而导致生物膜的损伤、蛋白质变性、酶失活和 DNA 复制出现错误，引起生物体内的各种疾病的产生。因此，氧自由基的存在和活动，与生物体的病变有很大关系，从人类死亡率很高的心脑血管疾病，到人类最可怕的癌症以及近几年人类最为恐怖的艾滋病，无一不与氧自由基相关联。生物体的衰老和细胞的凋亡也是由氧自由基所引起。

氧气具有氧化性，与许多物质能发生氧化反应。空气中的氧与有机化合物的自发反应导致了许多化学制品，特别是聚合物发生降解，从而缩短了它们的寿命。早在 100 多年以前就已证明橡胶老化与氧有关。同样，食品中的油脂、脂溶性成分（如维生素、类胡萝卜素）及其他组分与氧接触后，也会发生氧化反应，出现食品的酸败、变质、褪色、产生异味等现象，使得食品中有效成分受到破坏，降低了食品质量和营养价值，误食这类食品可能会发生中毒。含有不饱和脂肪酸甘油酯的油脂类很容易与氧分子直接进行自动氧化反应。尽管在有机物质的氧化过程中还存在光氧化及酶氧化，但最主要的是自动氧化反应。在自动氧化过程中，有两个基本物质，一个是作为供氧体的氧，另一个是被氧化的脂类。在脂类物质的氧化过程中，多数情况下遵循自由基的连锁反应机理，会受到光、热和可变价金属如铁、铜、锰、铬等所促进，也会受阻氧剂所抑制。在反应过程中，通常会形成过氧化物、氢过氧化物或过氧酸等中间物。一般脂类的氧化首先在易活化的不饱和双键的 α -亚甲基上取走氢原子，再被氧化成脂肪自由基，然后形成过氧化自由基。过氧化自由基再与未氧化的脂肪形成氢过氧化物和脂肪自由基。如此连续反应下去，使脂肪不断被氧化。氢过氧化物作为脂类自动氧化的主

要初期产物是不太稳定的。它经过许多复杂的分裂和相互作用，最终形成有油脂酸败特征的醛、酮、醇、碳氢化合物、环氧化物及酸之类低分子物质；也可经聚合作用生成深色的、有毒副作用的聚合物；同时也会促使色素、香味物质和营养物质等被氧化。

由于氧自由基和氧化反应普遍存在，由氧自由基和氧化反应引起的负面影响已经引起人们的高度重视。猝灭生物体内的过多氧自由基，阻断由氧化反应引起的食品氧化腐败，可以通过添加抗氧化剂来实现。抗氧化剂的研究和开发是近年来生物、医药、食品、饲料界非常令人关注的一个研究领域。

1.2 抗氧化剂及其作用机理

抗氧化剂是指能够清除氧自由基，抑制或消除以及减缓氧化反应的一类物质。抗氧化剂种类繁多，性质各异，不同的应用领域有不同的分类方法。

按抗氧化剂的溶解性可以将其分为水溶性抗氧化剂和脂溶性抗氧化剂两大类。前者如维生素 C，后者如维生素 E、虾青素、 β -胡萝卜素等。

抗氧化剂按照其性质，可以分为两大类。第一类为预防性抗氧化剂，这类抗氧化剂可以清除脂质过氧化链启动阶段的自由基引发剂，如 SOD、过氧化物酶、谷胱甘肽过氧化物酶等；第二类为脂质过氧化链式反应的阻断剂，这类抗氧化剂可以捕捉脂质过氧化链式反应所产生的自由基，缩短过氧化反应链长度，因此可以阻断或减缓脂质过氧化的进行，如维生素 E、维生素 C 就属于这一类抗氧化剂。

按照抗氧化剂的来源可将其分为天然抗氧化剂和人工合成抗氧化剂。天然抗氧化剂有时也称为生物抗氧化剂，主要是指在生物体内合成的具有抗氧化作用或诱导抗氧化剂产生的一类物质。生物体可以是植物、动物，也可以是微生物。如植物体内的多酚类物质、黄酮类物质等，微生物细胞产生的类胡萝卜素、维生素类物质等。

按照抗氧化剂的化学结构可将其分为类胡萝卜素类抗氧化剂、

维生素类抗氧化剂、多酚类抗氧化剂、黄酮类抗氧化剂、酶类抗氧化剂、蛋白质和氨基酸类抗氧化剂等。

按照抗氧化剂的作用方式可以将其分为自由基吸收剂、金属离子螯合剂、氧消除剂、酶类抗氧化剂、紫外线吸收剂或单线态氧淬灭剂等几类。也有人将自由基吸收剂称为第一类抗氧化剂，将除酶抗氧化剂以外的其他抗氧化剂称为第二类抗氧化剂。

阻断脂质氧化的最有效的手段是清除自由基。当一种物质能够提供氢原子或正电子与自由基进行反应，使得自由基转变为非活性的或较稳定的化合物，从而中断自由基的氧化反应历程，达到消除氧化反应的目的时，这样的一类物质成为自由基吸收剂。大多数抗氧化剂都是有效的自由基吸收剂，能迅速地将氢原子提供给自由基。提供氢原子的形式有两种：一种是向已被氧化脱氢的脂质自由基提供氢，使其还原到脂质的原来状态，从而阻止脂质的继续氧化；另一种是向过氧化自由基提供氢而使之成为氢过氧化物，终止了由过氧化自由基与未氧化的脂质成为脂质自由基，从而阻止脂质的自动氧化过程。

在生物体中各类抗氧化剂主要由以下作用机制单个或联合发生作用而起到抗氧化作用：

- ① 减少氧化底物中的局部氧浓度；
- ② 消除启动脂质过氧化的引发剂；
- ③ 结合金属离子，使其不能启动脂质过氧化的羟基自由基或使其不能分解脂质过氧化产生的脂过氧化氢；
- ④ 将脂质过氧化物分解为非自由基产物；
- ⑤ 阻断脂质过氧化的反应链，即脂质过氧化的中间自由基，如脂自由基、脂氧自由基和脂过氧自由基。

1.3 抗氧化剂的应用

1.3.1 抗氧化剂在食品上的应用

民以食为天，食品在人们的生活中占有非常重要的地位，它提供给人类生活所需要的各种营养和能量。人们每天必须食用一定数

量的食物以维持自己的生命和身体健康，保证正常生长、发育和各种活动的能量需求。同时，人们在解决温饱的基础上，对食品的质量要求越来越高，对食品的营养、口味、色泽等方面提出了更高的要求。食品在储藏、运输过程中除受微生物的作用而发生腐败变质外，还与空气中的氧发生氧化反应，造成油脂及富脂食品色、香、味与营养价值等方面的劣化。抗氧化剂正是为满足人们对食品质量和保存期的要求在食品中得到广泛应用。抗氧化剂能够阻断食物由于空气的氧化作用引起的氧化腐败，对油脂和脂溶性营养成分以及其他天然组分起保护作用，延缓食品的氧化引起的不利变化。

食品工业是目前抗氧化剂最大的应用领域。食品工业的快速发展促进了抗氧化剂的研究、开发和生产，同时抗氧化剂的研究成果也极大地推动了食品工业的发展。水溶性抗氧化剂和脂溶性抗氧化剂在食品中都在使用，前者大多用于食品的护色，后者主要用于富脂类食品的抗氧化。

由于食品与人类的健康关系密切，用于食品的抗氧化剂必须通过严格的毒理学研究，并通过国家立法准许才能使用。食品抗氧化剂应该具备如下基本条件：

- ① 对于食品有优良的抗氧化效果，低浓度有效；
- ② 使用时和分解后都无毒、无害，对食品的感官性质（包括嗅、味、颜色等）没有影响；
- ③ 使用中稳定性好，与食品可以共存，便于分析和检测；
- ④ 容易制取，价格适中。

食品抗氧化剂只能阻碍氧化作用，延缓食品的氧化酸败。因此，在使用食品抗氧化剂时，必须十分注意抗氧化剂的加入时机，一般应当在食品保持新鲜状态和氧化变质之前使用，这样才能有效阻断氧化链式反应的开始。否则，即使增加抗氧化剂的用量也无济于事，而且还会适得其反，因为抗氧化剂本身就是一种易氧化的物质，一旦自身被氧化，反而会加剧食品的氧化，不能改变已经变坏的后果。

在食品抗氧化剂的使用过程中，将两种抗氧化剂混合添加时，

其抗氧化的效果要比单独一种抗氧化剂好，此时，功效低的抗氧化剂就成为增效剂。确切地讲，所谓的增效剂是指能够辅助抗氧化剂发挥作用或使抗氧化剂的功效更强发挥的一类物质。它们主要是金属离子螯合剂、过氧化物分解剂等，如柠檬酸、磷酸、酒石酸、磷脂、氨基酸、抗坏血酸等。增效剂使用的积极意义不仅在于可以降低抗氧化剂的使用成本，而且可以降低抗氧化剂的使用量，减少抗氧化剂带来的负面影响。

光、热、氧气、金属离子等因子都会促使抗氧化剂的分解，增加食品的氧化速度。例如，随着温度的升高，油脂的氧化速度明显加快，温度每升高 10°C ，其氧化速度增加10倍。抗氧化剂在高温下很容易分解，抗氧化剂BHT、BHA在 170°C 时，完全分解的时间分别为90min和60min。因此，在食品中使用抗氧化剂时，必须尽可能避免与光、氧气和金属离子等的接触，避免高温，使抗氧化剂发挥作用。

抗氧化剂不仅作为食品添加剂使用，而且可以作为食品保健品。和食品添加剂不同的是，抗氧化剂食品保健品是要把抗氧化剂直接输送到身体内，使其发挥类似医药的作用，但它并不是直接治疗某种疾病，而是预防某种疾病。抗氧化剂食品保健品主要功效是清除氧自由基，防止脂质过氧化。以维生素、类胡萝卜素、黄酮类、多酚类物质等抗氧化剂为原料研制的各类食品保健品在市场上已有供应。从服用抗氧化剂食品保健品人群的反馈结果上可以看出，这一类食品保健品确实可以预防和治疗一些与氧自由基有关的一些疾病，起到保健的作用，其经济效益和社会效益将是十分巨大的。

1.3.2 抗氧化剂与人类疾病的关系

自由基是许多代谢紊乱的重要诱因，事实上人类所患的所有疾病都涉及一些亚细胞水平上的氧化。有的是原发性的，有的是继发性的。许多流行病学研究指出：某些人群处于过度氧化之中，有的是因为不平衡的饮食习惯，包括摄入过多的动物脂肪、烟熏食品、酒精、缺乏蔬菜、环境污染等。有的是长期接受促氧化治疗或放疗