

荔枝草对鱼油的抗氧化作用*

董新伟 曹国峰 段 杉 谷利伟 翁新楚 刘玉鹏
姜爱莉 孙丽芹

(烟台大学食品所脂类室 264005)

提要 针对鱼油产品的易氧化问题,研究了荔枝草的抗氧化能力,发现荔枝草提取物在室温下(28℃)是一种良好的鱼油抗氧化剂,其抗氧化有效成分集中于花和叶中,以酚酸类为主,极性较弱,乙酸乙酯可以将该成分有效地提取出来。比较对鱼油的抗氧化能力,荔枝草石油醚提取物和茶多酚相当,但其溶解性远好于茶多酚,尽管远逊于TBHQ,仍不失为一种良好的天然抗氧化剂,具有较高的开发利用价值。

关键词 荔枝草,鱼油,抗氧化剂

因为缺乏有效的鱼油抗氧化剂等一系列问题,使其氧化稳定性较差,直接损害了产品质量和品牌声誉。针对这一现状,作者对鱼油的氧化稳定性问题进行了深入研究,通过广泛筛选,找到了几种新型的高效天然抗氧化剂,可直接用来提高鱼油产品的氧化稳定性。其中荔枝草的效果最好。

荔枝草为唇形科植物雪见草(*Salvia plebeia* R.Br.)的全草,在中药中被称为荔枝草,为二年生直立草本植物,在我国和印度分布非常广泛。国内既有野生分布,又有人工栽培,资源充足,价格低廉,具有潜在的开发利用价值。

荔枝草的研究主要集中在70、80年代,作为一种平喘、抗菌、抗病毒药物,人们对荔枝草的化学成分做了基础研究。Yang, T. H. 1972年, Gupta, H. C. 等1975年报道了荔枝草的黄酮类成分; R. G. Powell等1976年,R. D. Platner等1978年报道了荔枝草的木质素成分; Savona, G. 等1982年, Maria, C. G. 等1986年报道了荔枝草的二萜类成分。国内对黄酮、酚类、木质素、甾醇和挥发油等成分亦有报道^[1]。蒋毅等以抗病毒作用为目的,首次分出了咖啡酸。作为一种新的抗氧化植物资源,作者于1997年首次对荔枝草的抗氧化性能作了报道,并分离出一种新结构化合物木香醌酸^[2]。以寻找高效抗氧化剂为目的,对荔枝草进行了全面细致的植物化学研究,分离纯化了多种化合物,详情将另文报道。在此,作者以荔枝草的石油醚提取物、茶多酚和TBHQ为抗氧化剂对提高EPA和DHA乙酯产品的氧化稳定性

进行研究,发现在室温(28℃)条件下荔枝草石油醚提取物对EPA,DHA的抗氧化性强于茶多酚。在40℃(±0.2)条件下,荔枝草乙酸乙酯提取物对EPA,DHA的抗氧化性与V_E相当。

1 材料和方法

1.1 材料

EPA, DHA: EPA 为 26.51%; DHA 为 52.72%, 不含任何抗氧化剂, 购于山东禹王制药有限公司; 荔枝草饮片: 购于山东烟台中药行; 荔枝草全草: 采集于山东烟台大学校园; 猪油: 新鲜猪板油经湿法熬制而得; 茶多酚: 江苏无锡绿宝天然添加剂实业公司产品; TBHQ: 美国 Food-Grade Antioxidant, Affiliates of Eastman Kodak Company 公司产品; BHA 和 BHT: 广州食品添加剂公司产品, 食用级; V_E: 99%, Merk, Co. 公司产品。

1.2 仪器

OSI (Oxidative Stability Instrument): Omnim, ADM, USA。

1.3 实验方法

1.3.1 过氧化值(POV)的测定方法 见参考文献[3]。

1.3.2 EPA 和 DHA 乙酯的氧化稳定性测定方法 烘箱法。由于鱼油容易氧化, 在用烘箱法测定其氧化

* 国家自然科学基金资助项目 29502011号。

收稿日期: 1998-12-17; 修回日期: 1999-05-10

稳定性时,常常是把鱼油置于室温下,或者低温放置(0℃或5℃),本实验选用室温放置测定法。

准确称取50.0 g“忘不了”浓缩鱼油乙酯数份,以0.02%,0.04%,0.08%的相同浓度分别添加荔枝草的石油醚提取物,茶多酚和TBHQ,置于暗处,温度28±2℃,每隔一段时间T(d)测定一次过氧化值(POV),至POV达到100时停止实验,根据POV增加的速度,比较其氧化稳定性。

1.3.3 OSI法检测荔枝草提取物的抗氧化性

OSI法是一种新的油脂氧化稳定性测定方法,1992年被美国油脂化学家协会规定为标准方法(AOCS, Standard Method CD 12 B 92)。

1.3.4 荔枝草的处理方法 具有抗氧化性的植物,其抗氧化有效成分在植物各个部分并不一定是均匀分布的。将7月间采集的荔枝草全草,洗净、晾干,分成根、茎、叶、花、果实五部分,分别粉碎、干燥,做OSI实验,比较其抗氧化性强弱。

1.3.5 荔枝草提取物的提取方法 将荔枝草粉

表1 荔枝草粉末的OSI结果

Tab.1 The OSI data of *Salvia plebeia* powder

浓度(%)	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.2	2.0	5.0
IP(h)	5.40	24.30	24.75	50.90	73.15	84.65	91.10	111.15

注:浓度为重量浓度;IP为氧化诱导期(后同)。

2.2 荔枝草提取物的抗氧化性

采用方法1提取荔枝草,各溶剂系统的提取物得率见表2。从表2可以看出,随着溶剂极性的增加,提取物的得率增加。石油醚的极性最小,石油醚提取物的得率最低,乙醇的极性最大,乙醇提取物的得率最高,乙酸乙酯介于两者之间。影响得率的其他因素,主要有原料和提取时间。

表2 荔枝草提取物的得率(方法1)

Tab.2 The yield of extract from *S. plebeia*(method 1)

溶剂	粉末重(g)	提取物(g)	得率(%)
石油醚	60	1.30	2.2
乙酸乙酯	60	2.94	4.9
乙醇	60	6.21	10.3

将各提取物添加到猪油中作OSI实验,并与V_E和BHA比较,结果见表3。从表3可以看出,3种提取物在猪油中都有一定的抗氧化性,而且随着浓度升高抗氧化性增强,其中乙醇提取物的抗氧化性很弱;石油醚和乙酸乙酯提取物的抗氧化性很强,其抗氧化性强于V_E,略逊于BHA。

碎,在70℃,0.1 MPa条件下真空干燥2 h后,装入索氏抽提器,按不同方法提取。方法1:分别用石油醚,乙酸乙酯和95%乙醇进行单一溶剂提取;方法2:先后用石油醚,乙酸乙酯和95%乙醇为溶剂对荔枝草进行极性梯度提取。

2 结果和讨论

2.1 荔枝草粉末的抗氧化性

将荔枝草粉末按照0.1%,0.2%,0.4%,0.8%,1.2%,2%和5%的浓度添加到猪油中,做OSI实验,结果见表1。由表1可以看出,荔枝草粉末在猪油中有很强的抗氧化性,在0.2%的添加量时诱导期为空白猪油的5倍,添加量为0.4%时诱导期为空白猪油的10倍。而且随着粉末在猪油中的浓度的升高OSI值急剧上升,即其抗氧化能力随着浓度的升高而迅速增强。当浓度增加到1.2%以上时,诱导期增长的趋势减缓。

表3 荔枝草提取物的OSI结果(方法1)

Tab.3 The OSI data of extract from *S. plebeia*(method 1)

浓度 (%)	IP(h)				
	石油醚	乙酸乙酯	乙醇	V _E	BHA
0.00	2.30	2.30	2.30	2.30	2.30
0.02	8.75	8.85	5.20	9.85	-
0.04	17.90	19.10	5.60	10.98	24.35

注:-为未测值(后同)。

表4 荔枝草提取物的得率(方法2)

Tab.4 The yield of extract from *S. plebeia*(method 2)

溶剂	提取物(g)		得率(%)		平均得率 (%)
	粉末1	粉末2	粉末1	粉末2	
石油醚	1.07	1.17	4.29	4.68	4.49
乙酸乙酯	0.77	0.91	3.08	3.66	3.37
乙醇	1.28	1.39	5.10	5.54	5.32

注:粉末1,2重量均为60 g。

采用方法2提取荔枝草,得率见表4。可以看出,与方法1比较,按方法2提取时乙酸乙酯和乙醇提取物的得率明显降低。这说明采用此方法提取的乙酸乙酯和乙醇提取物的组份要比方法1简单。

将上述各提取物添加到猪油中作OSI实验,结果见表5。从OSI结果可以看出,3种溶剂的提取物在猪油中

都有一定的抗氧化性，其中乙醇提取物的抗氧化性较小；石油醚和乙酸乙酯的提取物具有很强的抗氧化性，随着在猪油中的浓度的升高，其 OSI 诱导期急剧上升，

表 5 荔枝草提取物的 OSI 结果(方法 2)

Tab. 5 The OSI data of extract from *S. plebeia* (method 2)

溶剂	IP (h)						
	浓度(%)						
	0	0.02	0.04	0.08	0.12	0.2	0.5
石油醚	5.4	27.10	49.35	60.10	85.90	109.35	102.30
乙酸乙酯	5.4	25.83	29.25	44.90	74.85	94.20	118.95
乙醇	5.4	/	/	15.95	/	/	/

比较两种提取方式，可以看出方法 1 的乙酸乙酯提取物的抗氧化性比石油醚提取物的抗氧化性稍强，而方法 2 的石油醚提取物的抗氧化性比乙酸乙酯提取物的抗氧化性要强得多。这说明，荔枝草的强抗氧化性可能是不同极性抗氧化有效成分共同作用的结果，其抗氧化有效成分包括弱极性和中极性部分，强极性组分的抗氧化有效成分分布较少。石油醚和乙酸乙酯提取物是脂溶性的，易溶于油，抗氧化效果较好。由此可见，在分离荔枝草的抗氧化有效成分时，采用方法 2 将会比方法 1 简单。

2.3 荔枝草各部分的抗氧化性

将荔枝草全草分为根、茎、叶、花、果实 5 部分，将各部分粉碎、真空干燥后，作 OSI 实验，结果见表 6。由表 6 可以看出，荔枝草中以花和叶两部分的抗氧化性最强，根和果实两部分的抗氧化性最弱，茎部有较明显的抗氧化性，花和叶两部分的抗氧化性随着浓度的增加而增强。

表 5 和表 6 的结果表明，在分离荔枝草的抗氧化有

即抗氧化性随着浓度的升高而增强。当浓度超过 0.2 % 时，石油醚提取物的抗氧化性增强趋势减弱，乙酸乙酯提取物的抗氧化性仍呈上升的趋势。

效成分时选择花或叶部分作为原料，采用方法 2 进行提取，可以简化分离过程，提高效率。

2.4 荔枝草石油醚提取物对 EPA, DHA 乙酯的抗氧化作用

分别以 0.02 %, 0.04 %, 0.08 % 的相同浓度向浓缩 EPA 和 DHA 乙酯中添加荔枝草的石油醚提取物、茶多酚和 TBHQ 3 种抗氧化剂，室温 (28 ± 2 °C) 下自然放置，比较其氧化稳定性，结果见表 7。可以看出荔枝草的石油醚提取物、茶多酚和 TBHQ 在浓缩 EPA 和 DHA 乙酯中都具有一定的抗氧化性，其中合成抗氧化剂 TBHQ

表 6 荔枝草各部分的 OSI 结果

Tab. 6 The OSI data of *S. plebeia*'s every part

浓度 (%)	IP(h)				
	根	茎	叶	花	果
0.0	10.20	10.20	10.20	10.20	10.20
0.5	10.30	24.45	42.50	/	13.80
1.0	10.70	35.20	80.30	87.50	/
2.0	15.80	43.50	94.65	122.35	/

表 7 EPA 和 DHA 乙酯室温 (28 ± 2 °C) 放置下的过氧化值

Tab. 7 The POV of EPA and DHA ethyl at room temperature (28 ± 2 °C)

时间 (d)	POV (meq/kg)									
	空白		石油醚(%)		茶多酚(%)			TBHQ(%)		
	0.00	0.02	0.04	0.08	0.02	0.04	0.08	0.02	0.04	0.08
0	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20	18.20
1	43.95	34.85	33.35	30.30	30.30	22.75	27.30	21.20	20.45	19.70
2	74.25	51.50	48.50	43.20	44.70	33.35	39.40	23.50	22.00	19.70
3	124.25	69.70	65.15	57.85	62.10	50.00	54.55	25.00	23.50	20.45
4	-	90.90	83.35	73.50	86.35	75.75	73.80	27.30	24.25	21.20
5	-	116.7	106.05	90.90	124.25	107.60	93.55	28.80	25.75	21.35
6	-	-	133.35	109.10	-	-	116.7	31.80	27.30	22.00
7	-	-	-	-	-	-	-	33.35	30.30	22.75
8	-	-	-	-	-	-	-	34.85	31.30	22.75

注：- 表示 POV 已远大于 100，所以未测。

的效果最好；天然抗氧化剂荔枝草的石油醚提取物和茶多酚的抗氧化性较弱，二者中前者稍微强于后者。在实验中观察到，茶多酚在浓缩 EPA 和 DHA 中不能全部溶解，底部出现沉淀，而荔枝草石油醚提取物则无此现象。这可能和荔枝草石油醚提取物与茶多酚在油中的溶解性不同有关。

2.5 荔枝草乙酸乙酯提取物对 EPA、DHA 的抗氧化作用

如表 8 所示，在 40℃(± 0.2)条件下，用 OSI 法比较不同浓度下荔枝草乙酸乙酯提取物和其他抗氧化剂对 EPA、DHA 的抗氧化作用，结果发现，荔枝草乙酸乙酯提取物抗氧化效果与 V_E 相当，高浓度时(0.05% ~ 0.1%)荔枝草略强，其抗氧化保护系数(Pf)为 0.05% 时，Pf = 3.6，0.1% 时 Pf = 5.4 但远逊于 BHA(8.1; 13.1)、BHT(8.3; 13.6)、茶多酚(9.8; 16.6)和 TBHQ(22.4; 26.4)，值得注意的是，尽管茶多酚(TP)的溶解性不好，但是，茶多酚在高浓度下表现出良好的抗氧化能力(0.05% 时 Pf = 9.8，0.1% 时 Pf = 16.6)，仅次于 TBHQ(0.05% 时 Pf = 22.4, 0.1% 时 Pf = 26.4)，强于 BHA 和 BHT。在浓度小于 0.1% 时，各种抗氧化剂的抗氧化能力都随着浓度的增

高而增高。以 0.05% 为分界点，可将添加量分为高低两种浓度，低浓度时，荔枝草、V_E、BHA、BHT 的抗氧化效果不显著，所以，在实际应用时，作者建议荔枝草乙酸乙酯提取物的使用浓度应以大于 0.1% (Pf = 5.3)为好。

表 8 荔枝草乙酸乙酯提取物的 OSI 结果

Tab. 8 The OSI data of ethyl acetate extract from *S. plebeia* (40℃)

浓度 (%)	IP(h)					
	V _E	BHA	BHT	TP	SP	TBHQ
0.00	14	14	14	14	14	14
0.01	32	40	43	34	26	52
0.02	36	57	62	44	27	88
0.05	47	13	116	137	50	314
0.10	74	187	191	233	75	370

2.6 提取工艺

经过深入系统的研究，作者在实验室工作的基础上总结了一条提取高效食用或药用抗氧化剂的工艺路线，其实际效果如何，有待于实践的检验。荔枝草抗氧化剂的提取工艺如下：

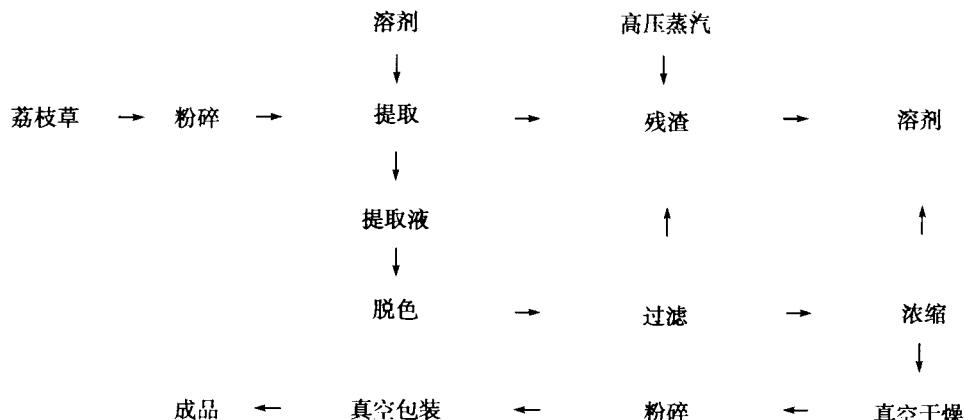


图 1 荔枝草的提取工艺

Fig. 1 Technology for extracting *Salvia plebeia* ☾

参考文献

- 1 江苏新医学院。中药大词典(下册)。上海：上海科技出版社，1977。1 615
- 2 翁新楚, 谷利伟, 董新伟等。烟台大学学报, 1997, 10(4), 305 ~ 312
- 3 Paquet, C. . IUPAC, Standard Methods for the Analysis of Oils and Derivatives. 6th Ed. Pergamon Press, Oxford, 1997

ANTIOXIDANT EFFECT OF *Salvia plebeia* ON FISH OIL

DONG Xin-wei CAO Guo-feng DUAN Shan GU Li-wei WENG Xin-chu LIU Yu-peng JIANG
Ai-li SUN Li-qing

(*Lipid Research Laboratory, Yantai University, 264005*)

Received: Dec. 17. 1998

Key words: *Salvia plebeia*, fish oil, antioxidant

Abstract

Fish oil is extremely oxidizable. It is found that *Salvia plebeia* has strong antioxidant activity for fish oil under 28 °C by oven method. The antioxidant compounds mainly occur in the leaves and flowers of *Salvia plebeia*. The compounds are mainly phenolic and have weak polarity. Ethyl acetate can be used to extract effective antioxidant components. Antioxidant activity of Petroleum ether of *Salvia plebeia* is equivalent to tea polyphenols. *Salvia plebeia* antioxidant is considered as a good natural resource, with a good prospect to develop. We have developed a processing method to prepare *Salvia plebeia* antioxidant.