

生物源抗氧化剂的研发及其在饲料中的应用前景

卢豪良¹ 杨哲² 蔺晓丽³

(1.厦门大学生命科学学院 361199 2.湖南农业大学 410128;
3.厦门牡丹饲料科技发展有限公司 361199)

摘要 :饲料中的油类、脂肪、类脂化合物如脂溶性维生素在贮运过程中易被氧化而产生酸败味和褪色,从而失去营养价值危害动物健康。如何提高饲料抗氧化能力成为饲料工业的挑战之一。生物源抗氧化剂具有安全性高、抗氧化能力强等优点,将在饲料工业领域具有广阔的应用前景。文章概述了饲料中容易氧化的主要成分及其环境影响因素,生物抗氧化剂的来源、活性成分和抗氧化作用机理以及生物源抗氧化剂在饲料中的应用,讨论了生物源抗氧化剂的开发与研究思路。

关键词 :生物源抗氧化剂;饲料;保存

由于正常生理活动或氧化压力的过剩,动物体内会不断产生活性氧(ROS)和活性氮(RNS)自由基,并保持自由基产生和清除的平衡,但出现失衡(或称氧应激)会产生连锁反应,自由基将不断产生并由此引起一系列的生物学反应,导致细胞损伤,引起心脏病、癌症和衰老等疾病。动物体内产生的自由基,只有在内源和外源抗氧化剂的作用下,才能不断地被清除,使其维持在有利无害的低水平上,履行其在生物体内的生理作用。此外,在饲料的生产、储存、运输过程中,饲料中的主要成分均不同程度易受外界影响而产生氧化反应,造成饲料的感光性质下降、营养价值降低、储存期缩短和适口性下降,氧化严重的可导致饲料酸败、蛋白质破坏和色素氧化,而且还具有一定的毒性,对畜禽造成一定程度的危害,给饲料业和畜禽业带来较大的损失。抗氧化剂是一类能够有效阻止或者延缓脂类化合物自动氧化的物质,是指在相对可氧化底物(如糖类、脂质或蛋白质等)浓度更低的情况下,能有效地延缓或阻止底物发生氧化反应的

物质,是饲料工业生产中不可缺少的一种添加剂。为了减缓饲料中的维生素、各种脂类物质等营养成分被氧化,以保证饲料的新鲜程度和提高饲料报酬,必须及早抑制氧化酸败乃至不令其发生,而添加抗氧化剂则成为解决饲料在生产、运输和储存过程中的被氧化问题的有效方法。目前工业上使用的大多数是合成抗氧化剂,虽然抗氧化效果较好,但其安全性一直受到质疑,如丁基羟基茴香醚(butyl hydroxyanisole, BHA)虽然有很强的抗脂质氧化的能力,但是大剂量的摄入会导致实验动物前胃发生癌变并与DNA的氧化损伤有关,二丁基羟基甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)有抑制人呼吸酶的作用,摄入量过多会引发癌症和畸形。生物抗氧化剂是从植物或者微生物中提取出的一类抗氧化剂。随着科学的进步和人们健康意识的提高,合成抗氧化剂的安全性已越来越引起了人们的关注,开发利用生物抗氧化剂已成为当今饲料科学的发展趋势。目前,生物抗氧化剂已从单独用于油脂和含油饲料的抗氧化,发展到作为体内氧

自由基的清除剂,可以起到保护动物细胞组织、保护血管循环系统、抗癌及延缓衰老等生理作用。饲料是人类的间接食品,因此,天然抗氧化剂的开发利用成为饲料工业领域研究的一大热点,大力开发天然抗氧化剂并应用于饲料工业领域具有重要而广阔的前景。

一、饲料中容易氧化的主要成分及其影响因素

饲料中含有油类、脂肪、类脂化合物如脂溶性维生素,以及各种色素等。这些化合物通过自氧化作用均有分解和损失营养价值的倾向。如果不加以控制,这种变质将导致产生氢过氧化物和其它氧化分解产物。结果饲料就会氧化酸败,使适口性变差,代谢能损失。最终导致动物生长缓慢。饲料中常见的容易氧化的原料成分主要有油脂性类:如大豆油、花生油、鱼油等;饼粕类:如豆粕、花生粕、菜籽粕等;糠麸类:如全脂米糠、统糠和小麦麸皮;饲用香味剂:主要含有醚、醛、酯等具有挥发性芳香类物质,有些成分本身易被氧化,有些则提供非配对电子将其它成分氧化,因而是一类极不稳定的物质。维生素添加剂:如脂溶性维生素、胡萝卜素及类胡萝卜素等物质易被空气中的氧氧化、破坏,使饲料营养价值下降、适口性变差;金属离子:如铁、钴、铜、锰等二价或多价过渡金属离子,由于具有合适的氧化还原电位,能够促进油脂的自动氧化,是主要的助氧化剂。具有助氧化作用的金属离子能够促进自由基的产生,也就加速了油脂自动氧化的链式反应,加速抗氧剂的消耗,使抗氧效果降低。含油脂率高的饲料原料如肉骨粉、鱼粉。影响饲料氧化反应的因素有氧气、温度、湿度金属离子、光照和酶等因素。氧气是饲料氧化的基本因素之一,接触空气程度越高越易促进氧化。高温高湿可以加速氧化的进行,这也是饲料的氧化主要发生在夏季的原因。金属离子是饲料氧化的强催化剂,特别是铜、铁、锰等光照引起的光化学作用会加速大气对饲料的氧化过程。而饲料中多种微量的酶,在适宜条件下可催化、活化作用于饲料中的物质,加速氧化变质。

二、生物源抗氧化剂的主要类型及其抗氧化机理

2.1 类胡萝卜素

类胡萝卜素在自然界里广泛分布并执行各种生理功能,其中最主要的功能之一是体内的抗氧化功能。在生物系统中普遍存在一些作为电子传递媒介的物质,如活性氧和OH⁻等,这些物质极易被氧化或成为链式氧化反应的中间体。类胡萝卜素可以成为保护这些化合物不被氧化的有效抗氧化剂。一些用来解释类胡萝卜素在生物体内抗氧化作用的机理已经被提出,包括淬灭激发态电子类化合物(如单线态氧)和淬灭活性基团化合物(如过氧化物和烷氧基化合物)的机理。类胡萝卜素的体外抗氧化性研究已经有很多文献报道,包括在均一的有机溶液中、在脂质体中、在分离的膜中和完整的细胞中所观察到的结果。值得注意的是:类胡萝卜素的这些抗氧化作用都同其分子结构有密切的相关性。这方面的研究结果对类胡萝卜素在食品中的应用有直接关系。类胡萝卜素在动物模型中的抗氧化功能也有直接的证据报道。这些研究表明,类胡萝卜素的保护作用既包括直接的抗氧化作用,又包括协调细胞的整体抗氧化水平。类胡萝卜素既可以作为光保护剂来降低光、氧和光敏色素在细胞内的氧化损伤,又可以作为易参与反应的化合物来消除细胞内产生的能导致氧化损伤的化学物质。

2.2 植物多酚

植物提取物的抗氧化活性与其总酚含量有密切关系。植物多酚的抗氧化活性随着分子量的增大而增强,还与酚羟基的数量和位置有很大关系,是当前研究较深入的一类天然抗氧化剂,包括植物单宁、黄酮类化合物和酚酸化合物等。植物单宁单宁通常指分子量在500~3000的植物多酚,近来研究发现,许多富含单宁的植物提取物具有很强的清除自由基活性。单宁的抗氧化性体现在通过还原反应降低环境中氧含量,或作为氢供体与环境中自由基结合,终止自由基引发的连锁反应。黄酮类化合物:现在已知的黄酮化合物有4000多个,如茶叶提取的茶多酚、法国海岸松的碧萝芷(Pycnogenol)、葡萄籽和苹果的花青素、大豆的染料木素和大豆素等都属于黄酮类化合物,其本身的抗氧化活性较强。黄酮也是许多中草药提取物的抗

氧化活性成分,竹叶的总黄酮含量及其清除 ROS 的能力与银杏叶具有可比性,是一种优良的自然抗氧化剂新资源。酚酸化合物 阿魏酸、鞣花酸和绿原酸等通常以单体存在,也可与糖形成苷,均具有较强的抗氧化活。

2.3 活性多糖

多糖是由 10 个以上多种单糖聚合而成的高分子物质,现代研究发现,多糖可通过直接清除 ROS、络合产生 ROS 所必需的金属离子等途径实现抗氧化作用。从传统中药人参、黄芪、牛膝、麦冬和大黄提取的多糖均体现很好的生理活性,茶叶、银杏叶和竹叶提取的活性多糖有确切的清除自由基能力。海藻多糖的抗氧化活性的研究也比较深入,特别是海洋硫酸多糖具有多种生理活性。

2.4 维生素类

V_E 、 V_C 及其衍生物,既是食品营养素,又可作为抗氧化剂。 V_E 是脂溶性小分子抗氧化剂代表性物质,可通过清除羟基自由基而中断链式反应,与一些植物抗氧化剂具有协同作用。类胡萝卜素的抗氧化活性会因氧压力的不同而变,低压时是高效抗氧化剂,而在高压时成为氧化强化剂。 β -胡萝卜素或番茄红素可与过氧化氢自由基反应生成碳自由基而稳定下来。

2.5 酶、植物蛋白质、多肽和氨基酸

植物酶的活性很强,并影响植物的生长和抗逆性,但离体提取较为困难,其中过氧化歧化酶(SOD)可通过清除氧化剂或将 ROS/RNS 转变为相对稳定的化合物,减少自由基的产生。氨基酸和蛋白质在植物体内可以游离形式,更多的是以与多糖、酚类化合物等结合的形式存在。例如从蓝绿藻提取得到的藻胆蛋白和藻青蛋白,大蒜提取的 S-烯丙基半胱氨酸, S-烯丙基巯基半胱氨酸等均具有抗氧化活性,单宁-蛋白质复合物也可清除自由基。

三、生物源抗氧化剂的协同增强作用及其在饲料上的应用

类胡萝卜素是一种营养性抗氧化剂,在动物体细胞中,其抗氧化损伤机理主要是:淬灭单线态氧和以热的形式散失热量;消除自由基以阻碍或终止反应链的进行。 β -胡萝卜素的抗氧化性在局

部低氧环境中的作用显著,在高氧浓度下,它失去了抗氧化活性,并有一定的自动助氧化效果。这一特点正好弥补了 V_E 作为抗氧化剂的不足, V_E 可在局部高氧环境中发挥作用。 β -胡萝卜素是防止红细胞氧化老化的有效物质之一。如 β -胡萝卜素摄入量的增加,红细胞膜中 β -胡萝卜素的含量也相应增高,而红细胞中过氧化脂质的含量相应降低。如以大鼠为对象,共分 3 组,第 1 组喂以常规所用饲料,第 2 组外加 β -胡萝卜素 0.6%,第 3 组外加 β -胡萝卜素 3.0%。实验结果表明,红细胞膜中过氧化脂质的含量随 β -胡萝卜素含量的增加而显著降低。 β -胡萝卜素在均相溶液中显示明显的抗氧化作用,不论在任何介质中当 β -胡萝卜素 V_E 同时使用时都显示明显的抗氧化协同作用和相互保护作用,它们同时使用时对过氧化反应产生的抑制期大于二者单独使用时产生的抑制期的加和,而且它们的衰减速率都比二者单独使用时的衰减速率慢。这种协同作用的原因是 β -胡萝卜素的氧化产物视黄醛及其他 β -胡萝卜素降解解(RCHO)可以还原 V_E 自由基使 V_E 再生。

植物多酚各组分之间及与其他抗氧化剂之间的协同作用增强了植物多酚的抗氧化效果。这一作用基于氧化还原电位的偶联氧化机理。一方面偶联作用降低了直接反应的 2 种物质间的电位落差,使反应易于进行;另一方面,偶联的抗氧化剂油水分配系数互为补充,在体系中合理分布,充分发挥了每一种抗氧化剂的功能。茶多酚能防止亚油酸体系中 β -胡萝卜素的氧化,其原因是茶多酚抑制了 β -胡萝卜素的氧化分解,提高了体系中 β -胡萝卜素的保存率。茶多酚通过保护 β -胡萝卜素,使 β -胡萝卜素发挥其独特的生理功能。在某些体系中,两者可以协同作用,增强抗氧化效果。

黄酮类化合物较易溶于水及乙醇,不易溶于油脂,因此黄酮类化合物在油体系中分散不均匀,不利于保护油脂免遭氧化,而在乳化体系中,乳化剂分子内具有亲水和亲油 2 种基团,易在水和油的界面形成吸附层,并将两者联结起来,达到乳化的目的。黄酮类化合物是亲水型的抗氧化剂,处于细小的水颗粒表面,有利于保护水油界面,防止脂质氧化。但也有一些黄酮化合物(下转第 33 页)

农村建设总体规划。将村级动物防疫室建设投入纳入县、乡(镇)动物防疫预算资金范畴,每年从动物防疫预算资金中拿出10%~20%投入到村级动物防疫室建设,通过多项投入,力争在2015年前建立起覆盖全县各行政村、基础设施设备齐全、服务功能完善的村级动物防疫室,增强村级动物疫病防控能力。

4、加强人才培养,充实队伍力量。县级兽医行政主管部门要与劳动、人社部门通力协作,积极创造有利条件,增加人员编制,吸收部分大、中专院校校学生加入基层动物防疫队伍,把工作灵活、业务素质高、技术水平高、责任心强、热爱畜牧兽医事业的年轻人充实这支队伍,有计划、有步骤地实现新老更新。

5、提高工作待遇,健全保障机制。各级人民政府及财政部门要认真研究村级防疫队伍工作激励机制,将村级防疫员纳入村干部管理序列,从而提高村级动物防疫员的政治地位和工作地位。制订出台村级动物防疫员从事社会公益性服务补助标准相关文件,明确将村级动物防疫员工作补贴经费纳入各级财政预算,并按省、市、县各级财政比

例配套解决,有力保证村级动物防疫员的劳务报酬,建立绩效考核评估机制,提高基层动物防疫工作经费保障水平,稳定基层动物防疫队伍。建立科学、统一的意外风险补偿机制,各地要结合农村养老保险和农村新型合作医疗的规定,为村级防疫员购买人身意外保险、养老保险和医疗保险,逐步解决村级防疫人员的后顾之忧。

6、落实防疫责任,完善考核机制。各级政府要进一步完善动物疫病防控的领导责任制,将动物疫病防控纳入到对各级政府的总体目标考核。定期对村级动物防疫员工作情况进行检查考核,特别是在春、秋两季集中免疫后开展综合评定,将评定结果与报酬补贴挂钩。坚决杜绝只拿钱不干事的现象发生,一经发现,终止聘用。对工作表现突出、有显著成绩和贡献的村级动物防疫员给予表彰奖励,对完不成工作任务的,给予相应经济制裁,并帮助其分析原因,指导他更好地工作。建立健全村级动物防疫员监督管理办法,坚持人员动态管理,对综合评定不合格的,要及时终止聘用,严肃村级动物防疫员工作纪律,规范村级动物防疫员行为。

(上接第22页)在水相中的表现不如在油相中,如黄酮醇在油相中悬浮具有很好的抗氧化作用,加入到猪油和奶油中或加入亚油酸甲酯中可防止其氧化变质。许多黄酮类化合物在用于乳制品、猪油、黄油的抗氧空气中均有效,如果与柠檬酸、抗坏血酸或磷酸配合使用效果更好。

生物源抗氧化剂在饲料上的应用表现为提高饲料的保存效果,通过体内抗氧化,提高动物的免疫机能以及改善肉质等方面。复合生物抗氧化剂组分间有协同增效作用。它在发挥抗氧化作用时,各组分间可能发生一系列复杂的反应,表现协同增效的作用,从而大大提高其抗氧化能力。利用已有的合成抗氧化剂与天然抗氧化剂复配,天然抗氧化剂之间的互配,天然抗氧化剂与增效剂配合使用等使其发生增效作用,减少合成抗氧化剂的用量,充分利用抗氧化剂的协同作用,可以大量节省资源,降低使用量,使天然抗氧化剂更具发展前景。

四、生物源抗氧化剂的在饲料中的开发方向

科学的选择抗氧化剂应该了解抗氧化剂的种类、作用机制、使用效果等多方面的内容,最终才能够选择到性能价格比最合理的产品。我国具有丰富的植物资源,具有开发天然抗氧化剂的潜力。天然抗氧化剂取代化学合成抗氧化剂必将是饲料工业的发展趋势之一,研发安全、高效、成本低廉的天然抗氧化剂应用于饲料中是今后的研究方向。研究应集中向资源丰富、含量高的植物发展,利用生物工程与发酵技术实现生物源抗氧化剂的规模化生产,降低成本,并运用现代化生物技术开发高性能、高纯度、高稳定性的产品;对于单一活性成分抗氧化作用应重视对抗氧化活性成分之间抗氧化协同作用的研究,寻找高效、低毒、复合型抗氧化剂。利用多学科交叉,开拓新的研究方法与手段,发现新的抗氧化剂,明确其作用机理,提高提取效率,降低生产成本,以期实现天然抗氧化剂在饲料工业中的产业化与集约化。