



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I711600 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105108389

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 18 日

(51)Int. Cl. : **C07C31/20 (2006.01)**

C11B5/00 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/19 日本

2015-056511

(71)申請人：國立大學法人北海道大學 (日本) NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION
HOKKAIDO UNIVERSITY (JP)

日本

日商雪印惠乳業股份有限公司 (日本) MEGMILK SNOW BRAND CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：宮下和夫 MIYASHITA, KAZUO (JP)；鹽田誠 SHIOTA, MAKOTO (JP)；鈴木愛
SUZUKI, AI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

審查人員：簡正芳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 24 頁

(54)名稱

抗氧化劑及採用該抗氧化劑的含油脂飲食品

(57)摘要

一種抗氧化劑，以具有具神經鞘胺醇鹼(sphingoid base)結構之化合物的胺基與羰基化合物之羰基鍵結而得之結構的胺基羰基化合物作為有效成分。該抗氧化劑的抗氧化能力強，可抑制油脂類尤其是多元不飽和脂肪酸含量多之油脂的氧化而防止油脂類之氧化引起的變質。



I711600

【發明摘要】

IPC分類： **C07C 31/20** (2006.01)
C11B 5/00 (2006.01)

【中文發明名稱】

抗氧化劑及採用該抗氧化劑的含油脂飲食品

【英文發明名稱】

ANTIOXIDATION AGENT AND FOOD CONTAINING THE SAME

【中文】

一種抗氧化劑，以具有具神經鞘胺醇鹼(sphingoid base)結構之化合物的胺基與羰基化合物之羰基鍵結而得之結構的胺基羰基化合物作為有效成分。該抗氧化劑的抗氧化能力強，可抑制油脂類尤其是多元不飽和脂肪酸含量多之油脂的氧化而防止油脂類之氧化引起的變質。

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

抗氧化劑及採用該抗氧化劑的含油脂飲食品

【英文發明名稱】

ANTIOXIDATION AGENT AND FOOD CONTAINING THE SAME

【技術領域】

【0001】

本發明係關於抗氧化劑。更詳細為關於以神經鞘胺醇類 (sphingoid)與醛類等羰基化合物鍵結而得之物質作為有效成分的抗氧化劑、含有該抗氧化劑之油脂、及含有該油脂之食品。

【先前技術】

【0002】

以往於食品領域等中，廣泛地利用豬或牛等動物脂、魚油、植物油等來自天然材料的油脂類。

【0003】

油脂之組成成分的脂肪酸中，為必需脂肪酸之亞麻油酸、次亞麻油酸、花生油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸等具有雙鍵之不飽和脂肪酸，經活體內之各種代謝轉變為前列腺素等化合物，於活體之恆定性或維持活體之機能發揮重要的功能。

【0004】

最近於不飽和脂肪酸，尤其為具2個以上之雙鍵的多元不飽和脂肪酸的研究進展，已明瞭為n-3系或n-6系之必需脂肪酸的亞麻油酸、α-次亞麻油酸、γ-次亞

麻油酸、花生油酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸等的有效性。伴隨於此，開始大量地提供多數含有此等之不飽和脂肪酸之油脂，例如大豆油或紅花油等植物油、魚油或含有此等油脂的食品。

【0005】

另一方面，有人指出不飽和脂肪酸有著因空氣中的氧或溶解於溶液中之氧使其氧化而容易生成過氧化物等不理想之過氧化物的問題。尤其，有時會因為油脂或含有油脂之食品中所含有之微量的鐵或銅等金屬、或抗壞血酸等，或因為光化學反應而促進其氧化反應。因此，即使進行氮氣置換也難以防止因氧化導致之油脂或含有油脂之食品的腐敗、變色、返味(reversion flavor)等風味的劣化所致之品質下降。

【0006】

一般而言，以添加生育酚、山梨酸、大豆磷脂、二丁基羥基甲苯(BHT)或丁基羥基甲氧苯(BHA)等抗氧化劑來達到解決食品成分之氧化的問題。然而，要抑制不飽和脂肪酸之氧化，必須要大量使用此等之通常的抗氧化劑。

【0007】

已知藉由胺基酸與醣的胺羰反應生成之胺基羰基化合物也具有抑制自氧化或熱氧化等氧化反應的效果。然而，關於胺基羰基化合物一般為極性高具親水性，故並不能說其適合作為油脂的抗氧化劑。

【0008】

專利文獻1揭露以二氫神經鞘胺醇(dihydrosphingosine)作為有效成分之油脂的抗氧化劑。然而要充分發揮關於此抗氧化劑的有效性必須使二氫神經鞘胺醇與 α -生育酚共存。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

專利文獻1：日本特開2013-147636號公報

【發明內容】

【0010】

[發明所欲解決之課題]

本發明之目的係提供一種新穎的抗氧化劑，具有強力的抗氧化作用，可防止不飽和脂肪酸尤其是多元不飽和脂肪酸之氧化。

[解決課題之手段]

【0011】

爲了達成上述目的，本案發明者們發現神經鞘胺醇類之胺基與羰基化合物之羰基鍵結而生成之胺基羰基化合物具有非常強力的抗氧化作用，而完成了以下之本發明。

【0012】

(1) 一種抗氧化劑，以具有具神經鞘胺醇鹼(sphingoid base)結構之化合物的胺基與羰基化合物之羰基鍵結而得之結構的胺基羰基化合物作爲有效成分。

(2) 如(1)之抗氧化劑，其中，該羰基化合物係選自於醛類、酮類、酯類、脂肪酸類之化合物。

(3) 如(1)之抗氧化劑，其中，該羰基化合物係選自於由丙醛、丙烯醛、2-/3-己烯醛、2-戊烯醛、2,4,7-癸三烯醛、2-丁烯醛、2-丁基呋喃、乙醛、4,5-環氧-2-庚醛、丁醛、辛酸甲酯、9-側氧基壬酸甲酯、3,6-壬二烯醛、2,4-庚二烯醛、己醛、2-庚烯醛、庚醛、壬醛、戊醛、辛醛構成之群組中之化合物。

(4) 如(1)之抗氧化劑，其中，該羰基化合物係選自於由2-丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、3-辛烯-2-酮構成之群組中之化合物。

(5) 如(1)之抗氧化劑，其中，該羰基化合物係選自於由10-側氧基-8-癸烯酸甲酯、庚酸甲酯、10-側氧基癸酸甲酯、壬酸甲酯、8-側氧基辛酸甲酯、辛酸甲酯、9-側氧基壬酸甲酯、呋喃辛酸甲酯、2,4-辛二烯-2-酮、13-側氧基-9,11-十三碳二烯酸甲酯、庚酸、辛酸、壬酸構成之群組中之化合物。

(6) 如(1)~(5)中任一項之抗氧化劑，其中，該具神經鞘胺醇鹼結構之化合物係選自於由二氫神經鞘胺醇(dihydrosphingosine)、神經鞘胺醇(sphingosine)、N,N-二甲基神經鞘胺醇(N,N-dimethylsphingosine)、植物神經鞘胺醇(phytosphingosine)、2-胺基-4-十八烯-1,3-二醇(4-sphingenine)、2-胺基-8-十八烯-1,3-二醇(8-sphingenine)、2-胺基-8-十八烯-1,3,4-三醇(4-hydroxy-8-sphingenine)、2-胺基-4,8-十八碳二烯-1,3-二醇(4,8-sphingadienine)、9-甲基-2-胺基-4,8-十八碳二烯-1,3-二醇(9-methyl-4,8-sphingadienine)、2-胺基-4,8,10-十八碳三烯-1,3-二醇(4,8,10-sphingatrienine)及9-甲基-2-胺基-4,8,10-十八碳三烯-1,3-二醇(9-methyl-4,8,10-sphingatrienine)構成之群組中之化合物。

(7) 一種油脂，係摻合如(1)~(6)中任一項之抗氧化劑而得。

(8) 如(7)之油脂，其中，對於油脂該抗氧化劑之摻含量為1ppt以上。

(9) 一種飲食品，含有如(7)或(8)之油脂。

[發明之效果]

【0013】

根據本發明之抗氧化劑的抗氧化能力強，可抑制油脂類尤其是多元不飽和脂肪酸之含量多之油脂的氧化，防止油脂類之氧化引起的變質。此外，根據本發明之抗氧化劑亦可適用於油脂以外的食品成分。

【圖式簡單說明】

【0014】

[圖1]圖1(A)表示神經鞘胺醇，圖1(B)表示二氫神經鞘胺醇。

[圖2]圖2(A)為羰基化合物之羰基的碳共價鍵結於神經鞘胺醇鹼中的胺基，且羰基氧還原為羥基而得之化合物；圖2(B)係圖2(A)之來自羰基氧的羥基與胺基的氫一起脫離為水而得之化合物；圖2(C)表示圖2(B)之雙鍵還原而得之化合物。

[圖3]表示測定本發明之抗氧化劑所致隨時間變化之吸氧量的結果。

[圖4]圖4(A)係丙醛之羰基的碳共價鍵結於二氫神經鞘胺醇之胺基，且羰基氧還原為羥基而得之化合物；圖4(B)係圖4(A)之來自羰基氧的羥基與胺基的氫一起脫離為水而得之化合物；圖4(C)表示圖4(B)之雙鍵還原而得之化合物。

【實施方式】

【0015】

本發明係關於一種抗氧化劑，以具有具神經鞘胺醇鹼結構之化合物的胺基與羰基化合物之羰基鍵結而得之結構的胺基羰基化合物作為有效成分。

【0016】

本發明之具神經鞘胺醇鹼結構之化合物，以係一種長鏈胺基醇的神經鞘胺醇類作為代表。本發明中可利用之神經鞘胺醇類係可舉例如二氫神經鞘胺醇、神經鞘胺醇、N,N-二甲基神經鞘胺醇、植物神經鞘胺醇、2-胺基-4-十八烯-1,3-二醇、2-胺基-8-十八烯-1,3-二醇、2-胺基-8-十八烯-1,3,4-三醇、2-胺基-4,8-十八碳二烯-1,3-二醇、9-甲基-2-胺基-4,8-十八碳二烯-1,3-二醇、2-胺基-4,8,10-十八碳三烯-1,3-二醇、9-甲基-2-胺基-4,8,10-十八碳三烯-1,3-二醇等。神經鞘胺醇鹼結構中雙鍵的位置與數量並沒有特別之限制。

圖1(A)、圖1(B)係表示具神經鞘胺醇鹼結構之化合物之代表例的化學結構的圖，圖1(A)表示神經鞘胺醇之結構，圖1(B)表示二氫神經鞘胺醇之結構。

【0017】

神經鞘胺醇類可藉由使含有神經鞘胺醇鹼之神經鞘脂質(sphingolipid)水解來製備。神經鞘脂質廣泛存在於動物或植物中，將長鏈鹼基成分之神經鞘胺醇鹼與脂肪酸以醯胺鍵結而得之神經醯胺(ceramide)作為共同結構，並具有對其更鍵結醣、或磷酸與鹼基而得之結構。與醣以醣苷鍵結者稱為神經鞘醣脂質(glycosphingolipids)，與磷酸及鹼基鍵結者稱為神經鞘磷脂質(sphingophospholipid)。

【0018】

本發明中具有神經鞘胺醇鹼結構之化合物係可從獲得自穀類或豆類等植物、乳汁、牛腦等動物或微生物等之神經鞘脂質製備而得。例如，可藉由將存在於乳汁中之為神經鞘磷脂質之神經鞘磷脂(sphingomyelin)、為神經鞘醣脂質之乳糖神經醯胺(lactosylceramide)或葡萄糖神經醯胺(glucosylceramide)等水解來製備二氫神經鞘胺醇。

【0019】

本發明中羰基化合物係只要是可和具神經鞘胺醇鹼結構之化合物之該鹼基中之胺基反應之具有羰基之化合物即可，可列舉醛類、酮類、酯類、脂肪酸類等。

【0020】

作為醛類，可使用例如丙醛、丙烯醛(acrolein)、2-/3-己烯醛、2-戊烯醛、2,4,7-癸三烯醛、2-丁烯醛、乙醛、4,5-環氧-2-庚醛、丁醛、3,6-壬二烯醛、2,4-庚二烯醛、己醛、2-庚烯醛、庚醛、壬醛、戊醛、辛醛。

【0021】

作為酮類，可使用例如2-丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、3-辛烯-2-酮、2,4-辛二烯-2-酮。

【0022】

作為酯類，可使用例如10-側氧基-8-癸烯酸甲酯、庚酸甲酯、10-側氧基癸酸甲酯、壬酸甲酯、8-側氧基辛酸甲酯、辛酸甲酯、9-側氧基壬酸甲酯、呋喃辛酸甲酯、13-側氧基-9,11-十三碳二烯酸甲酯。

【0023】

作為脂肪酸類，可使用例如己酸、庚酸、辛酸、壬酸。

【0024】

本發明中羰基化合物尤其宜為丙醛或丙烯醛(acrolein)。

【0025】

本發明之抗氧化劑可藉由上述具神經鞘胺醇鹼結構之化合物與可和該鹼基中之胺基反應之具有羰基之化合物的胺羰反應而獲得。

作為本發明之抗氧化劑之數個化學結構的例子，如圖2(A)~圖2(C)表示之具神經鞘胺醇鹼結構之化合物的神經鞘胺醇與羰基化合物(R_1 -CO- R_2)鍵結而得之胺基羰基化合物之結構。

【0026】

關於本發明之胺羰反應，可於與一般之胺羰反應相同的條件下進行。例如，將接近等莫耳比之具神經鞘胺醇鹼結構的化合物與具羰基之化合物在磷酸緩衝液等適當的溶劑中混合後，置於常壓， 60°C ~ 120°C 下放置10分鐘~2小時反應即可。此外反應物係可藉由管柱層析法之其他之一般方法來分離純化。

【0027】

本發明之抗氧化劑係一種胺基羰基化合物，故具有胺基羰基化合物具有之抑制自氧化或熱氧化等氧化反應的效果。另外，本發明之抗氧化劑因為具有長鏈鹼基結構，不同於習知之胺基羰基化合物，為油溶性，對於油脂之抗氧化有用。

【0028】

藉由添加本發明之抗氧化劑於油脂中，可防止油脂的氧化。尤其將本發明之抗氧化劑添加於常溫之油脂或加熱至熔點以上而呈液狀之油脂中並使其混合或分散較為理想。

【0029】

本發明之抗氧化劑於油脂的添加量係可因應油脂或含有油脂之食品之種類而適當地變更，但對於油脂宜以1ppt以上之比率含有本發明之抗氧化劑。若添加量未達1ppt，抗氧化效果會降低。目的為抗氧化效果時，隨著添加量的增加可獲得更顯著之效果。

【0030】

本發明之抗氧化劑係可添加於油脂以外的飲食品中。添加於飲食品中的方法雖然並沒有特別之限制，例如將本發明之抗氧化劑懸浮或溶解於去離子水中，與其他之飲食品攪拌混合後，製備為適當之形態即可。作為攪拌混合的條件，只要是可均勻混合本發明之抗氧化劑者即可，可使用超分散器(IKA Japan公司製)或TK均質混合機(PRIMIX Corporation製)等來攪拌混合。此外，含有本發明之抗氧化劑的溶液，為了使其容易使用作為飲食品用原料，可因應需求以逆滲透膜(RO膜)等之濃縮或冷凍乾燥後使用。對於本發明之抗氧化劑，可進行醫藥品、飲食品或飼料製造時通常使用之殺菌處理，為粉末狀之抗氧化劑時也可進行乾熱殺菌。因此本發明之抗氧化劑係可利用於液狀、膠狀、粉末狀、顆粒狀等各種形態之醫藥品、飲食品或飼料的製造中。

【0031】

於油脂，尤其為含有多元不飽和脂肪酸之油脂或含此等油脂之食品中添加本發明之抗氧化劑，可抑制返味或維持食品之風味。此外，因為長時間抑制風味劣化，可以使摻合抗氧化劑而成之油脂及食品保存期限延長。此外，也可與公知之油溶性抗氧化劑(例如 β -胡蘿蔔素等)併用，可獲得相輔相成的效果。

【0032】

添加本發明之抗氧化劑而成之油脂可單獨作為通常的食用油脂使用，也可使用作為人造奶油、抹醬等油性食品、沙拉醬、餅乾、奶油蛋糕、嬰幼兒奶粉等配方奶粉、或咖啡奶油、鮮奶油等奶油類等食品的原料。以添加本發明之抗氧化劑而成之油脂作為原料的食品，其保存時之氧化受抑制，保存時所伴隨之過氧化值(以下也稱為「POV」)之上升或氧化臭味的產生等可受抑制。

【0033】

此外，使用添加本發明之抗氧化劑而成之油脂作為天婦羅、馬鈴薯片、甜甜圈、炸什錦、炸物等油炸物用的油時，即使長時間使用油也不容易產生劣化。因此添加本發明之抗氧化劑而成之油脂適合作為商業用製造大量油炸食品時的油炸油。通常，作為油炸油，會為了避免油的氧化而使用多元不飽和脂肪酸脂之含量相較較少的棕櫚油等，藉由利用本發明之抗氧化劑，也可使用多元不飽和脂肪酸含量多的大豆油或菜籽油作為油炸油。另外，使用添加本發明之抗氧化劑而成之油脂製備油炸物時，也可抑制製備之油炸物的氧化。

【0034】

以下將展示實施例及試驗例進行更詳細地說明，但本發明並非僅限定於以下示例。

[實施例]**【0035】****<實施例1>**

將神經鞘胺醇與丙醛溶解混合於磷酸緩衝液中，於100℃進行1小時之加熱處理。以液相層析-質譜法(以下也稱為「LC/MS」)確認生成神經鞘胺醇之胺基與丙醛之羰基鍵結而得之化合物。藉由矽膠管柱層析純化，獲得純度95%之本實施例之抗氧化劑(實施例品1)。

【0036】**<實施例2>**

於乳酪乳清(butter serum)粉末中加入乙醇浸漬一晚後，抽氣過濾後回收濾液。將殘渣於乙醇中浸漬一晚，重複進行萃取。濾液濃縮後，溶解於三氯甲烷/甲醇/水(10：5：3，v/v/v)，進行一晚之液液分配。回收下層之三氯甲烷層並將其濃縮。更進一步充分地除去溶劑而獲得乳酪乳清脂質。

【0037】

接著，使用液液分配與溶劑萃取法從乳酪乳清脂質除去中性脂質及分離極性脂質。於極性脂質級分加入大量的乙醚，於-20℃靜置一晚。之後過濾並回收濾液。將濾液濃縮，充分地除去溶劑而回收神經鞘脂質級分。

【0038】

於神經鞘脂質級分加入大量之吡啶，於-20℃靜置一晚。之後過濾並回收濾液。將濾液濃縮，充分地除去溶劑而回收神經鞘磷脂(SPM)級分。對於獲得之SPM使用鹽酸進行酸水解。分解物使用矽膠管柱層析純化，獲得99%之高純度的二氫神經鞘胺醇。

【0039】

將二氫神經鞘胺醇與2-戊烯醛溶解混合於磷酸緩衝液，於100℃進行1小時之加熱處理。以LC/MS確認生成二氫神經鞘胺醇之胺基與2-戊烯醇之羰基鍵結而得之化合物。藉由矽膠管柱層析純化，獲得純度90%之本實施例之抗氧化劑(實施例品2)。

【0040】**<試驗例1>**

針對實施例1及實施例2獲得之各抗氧化劑的抗氧化效果，藉由氧化實驗進行評價。將實施例品1、實施例品2及作為抗氧化劑之對照的 α -生育酚各別(1mg)

與魚油三酸甘油酯(以下也稱為「魚油TG」)(99mg)混合而成為分析試料。其中，使用魚油TG(100mg)作為不含抗氧化劑的對照。

【0041】

精秤分析試料加入分析用小瓶(5mL)中，以丁基橡膠瓶塞及小瓶用鋁蓋塞住瓶口。於40℃，暗處保溫(incubate)後，每隔一定時間採取小瓶上半部之空氣40μL打入熱傳導係數偵檢器(TCD)裝置之氣相層析儀(GC)中。因為隨著氧化而使空氣中之氧的峰值減少，藉由氧與氮之峰值比的變化算出脂質氧化所致之吸氧量。各測定值之平均值的變化如圖3所示。圖中之縱軸表示殘留氧量(%)，橫軸表示氧化時間(小時)。實驗中使用之魚油TG的脂肪酸組成及分析條件如下所示。

【0042】

【表1】

魚油三酸甘油酯之脂肪酸組成 (wt%)

14 : 0	6.7
16 : 0	7.9
16 : 1 n - 7	12.3
18 : 2 n - 6	1.4
20 : 0	3.8
20 : 5 n - 3	25.1
22 : 5 n - 3	2.2
22 : 6 n - 3	9.2

【0043】

(GC之分析條件)

裝置：島津GC-14B型氣相層析儀(島津製作所(股))

積分器：島津C-R8A型層析資料處理裝置(島津製作所(股))

電壓機：AMP-7B(島津製作所(股))

檢測器：TCD

管柱：Molecular sieves-5A(60/80mesh；3m)

管柱溫度：50℃

注入口溫度：100℃

檢測口溫度：100℃

載體氣體：氮氣

氮氣壓力：50kPa

【0044】

因爲魚油TG中稱爲20：5n-3(EPA)及22：6n-3(DHA)的高度不飽和脂肪酸的含量多(表1)，極爲容易氧化，測定開始經過50小時後已藉由氧化消耗小瓶中大部分的氧。另一方面，將實施例品1或實施例品2添加至魚油TG時的吸氧速度與無添加(只有魚油TG)時相比明顯地變慢，在測試開始後300小時後仍有大部分的氧殘留。相對於此，添加 α -生育酚至魚油TG時的吸氧速度，雖然比無添加時慢，但明顯地比添加實施例品1或實施例品2時快。從上述可明顯知道添加了實施例品1或實施例品2於魚油TG時可獲得優良的抗氧化效果。

【0045】

<實施例3>

將使蛋白酶作用於乳清蛋白質濃縮物(WPC)之10%水溶液中而得之反應液以三氯甲烷-甲醇(2：1)溶液萃取後濃縮，更進一步地以丙酮萃取而獲得磷脂質級分。獲得之磷脂質級分供至矽膠層析，將以三氯甲烷-甲醇溶液階段萃取而得者冷凍乾燥，獲得純化神經鞘磷脂。將純化標準品以薄層色層層析法分離，以dittmer試藥顯色後，使用密度計定量。其結果，神經鞘磷脂之含量爲95.2%。

【0046】

對於神經鞘磷脂，使用鹽酸進行酸水解。使用矽膠管柱層析純化分解物，獲得99%之高純度的二氫神經鞘胺醇。

【0047】

將二氫神經鞘胺醇及丙烯醛溶解混合於磷酸緩衝液，在100℃進行1小時加熱處理。以LC/MS確認生成二氫神經鞘胺醇之胺基與丙烯醛之羰基鍵結而得之化合物。藉由矽膠管柱層析純化，獲得純度92%之本實施例的抗氧化劑(實施例品3)。

【0048】**<實施例4>**

將於神經鞘磷脂 5~6mg 加入含 0.03M 之 CaCl_2 的 0.1M Tris 緩衝液 (pH7.4) 1.5mL 而得之混合物進行10秒的音波處理，加入來自產氣莢膜桿菌(*C. perfringens*)之磷脂酶C 3mg及乙醚1.5ml。將混合物劇烈搖晃混合後，於室溫下持續搖晃的同時保溫放置3小時。加入醚3ml，將混合物搖晃混合後離心，取出醚層。將混合物再次以醚3ml萃取。全部的醚萃取液以蒸餾水清洗並離心，爲了去除微量的水於氮氣氣流下使醚溶液濃縮並乾燥硬化而獲得神經醯胺混合物。

【0049】

將神經醯胺混合物4mg與1M KOH/甲醇 2mL於70℃回流18小時使其水解。接著加入乙醚4ml與蒸餾水2ml，使長鏈鹼基分配至醚層，將其回收後濃縮並乾燥硬化。將此長鏈鹼基使用矽膠管柱層析純化，獲得99%之高純度的二氫神經鞘胺醇。

【0050】

將二氫神經鞘胺醇與丙醛溶解混合於磷酸緩衝液，於100℃進行1小時加熱處理。以LC/MS確認生成二氫神經鞘胺醇之胺基與丙醛之羰基鍵結而得之化合物(圖4(A)~圖4(C))。藉由矽膠管柱層析純化，獲得純度92%之本實施例之抗氧化劑(實施例品4)。

【0051】

<實施例5>

將植物神經鞘胺醇與2-戊酮溶解混合於磷酸緩衝液，於100℃進行1小時加熱處理。以LC/MS確認生成植物神經鞘胺醇之胺基與2-戊酮之羰基鍵結而得之化合物。藉由矽膠管柱層析純化，獲得純度89%之本實施例之抗氧化劑(實施例品5)。

【0052】

<實施例6>

將二氫神經鞘胺醇與辛酸甲酯溶解混合於磷酸緩衝液，於100℃進行1小時加熱處理。以LC/MS確認生成二氫神經鞘胺醇之胺基與辛酸甲酯之羰基鍵結而得之化合物。藉由矽膠管柱層析純化，獲得純度86%之本實施例之抗氧化劑(實施例品6)。

【0053】

<實施例7>

將神經鞘胺醇與己酸溶解混合於磷酸緩衝液，於100℃進行1小時加熱處理。以LC/MS確認生成神經鞘胺醇之胺基與己酸之羰基鍵結而得之化合物。藉由矽膠管柱層析純化，獲得純度92%之本實施例之抗氧化劑(實施例品7)。

【0054】

<試驗例2>

針對實施例品3~7對於魚油之抗氧化效果，藉由過氧化值(POV)之測定與官能評價進行評價。各實施例品(1mg)各別與魚油TG(99mg)混合而成爲分析試料。其中，使用魚油TG(100mg)作爲不含抗氧化劑之對照。精秤分析試料加入分析用小瓶(5mL)中，以丁基橡膠瓶塞及小瓶用鋁蓋塞住瓶口。於40℃，暗處保溫2個月。保溫後之試料藉由POV之測定與8名品評員評價。官能評價係將作爲對照之無添加之魚油的返味定爲5分，來評價分數。也就是說，分數低表示沒有返味且風味良好。結果如表2所示。

【0055】

【表2】

	POV(kg/meq)	官能評價結果
魚油	1.5	5
魚油+實施例品3	0.4	1
魚油+實施例品4	0.4	1
魚油+實施例品5	0.5	1
魚油+實施例品6	0.5	1
魚油+實施例品7	0.5	1

【0056】

如表2所示，保存2個月後，相對於無添加的魚油TG的POV為1.5kg/meq，而添加各實施例品而成之魚油TG的POV為0.4或0.5kg/meq。此外，相較於無添加之魚油TG，添加各實施例品而成之魚油的返味受抑制。從以上之結果，可明顯得知於魚油TG中添加各實施例品之抗氧化劑可提高氧化安定性，並抑制魚油中之不飽和脂肪酸之氧化導致之返味的生成，有防止風味劣化的效果。

【0057】

<試驗例3>

爲了評價抗氧化劑之有效量，使用各抗氧化劑之量分別爲0ppt(水平1)、0.1ppt(水平2)、0.5ppt(水平3)、1ppt(水平4)之4個水平的試驗試料，使用與試驗例1之同樣的方法進行氧化安定性試驗。結果如表3所示。

【0058】

【表3】

		水平1	水平2	水平3	水平4
100小時後之 殘留氧量(%)	實施例品1	48	50	51	92
	實施例品2	47	48	52	90
	實施例品3	44	45	50	93
	實施例品4	45	48	50	90

【0059】

如表3所示，魚油試料中之各實施例品的摻含量為未達1ppt之水平1~3，100小時後之殘留氧量與無添加者幾乎沒有差異。如上述，各實施例品的抗氧化效果藉由添加1ppt以上而得以發揮，未達1ppt則無法獲得充分的效果。

【0060】

<試驗例4>

針對實施例品1~4對於大豆油之光劣化的抗氧化效果，藉由官能評價進行評價。將實施例品1~4(1mg)各別與大豆油TG(99mg)混合而成為分析試料。其中，使用大豆油TG(100mg)作為不含抗氧化劑之對照。精秤分析試料加入分析用小瓶(5mL)後，以丁基橡膠瓶塞及小瓶用鋁蓋塞住瓶口，於5℃之展示櫃內(3500勒克司)保溫7天。保溫後之試料藉由8名品評員評價。官能評價係將作為對照之無添加之大豆油的返味定為5分，來評價分數。也就是說，分數低表示沒有返味且風味良好。結果如表4所示。

【0061】

【表4】

	官能性評價
大豆油	5
大豆油+實施例品1	1
大豆油+實施例品2	1
大豆油+實施例品3	1
大豆油+實施例品4	1

【0062】

如表4所示，與無添加之大豆油TG相比，添加實施例品1~4而成之大豆油的返味受抑制。從以上結果，可明顯得知於大豆油TG中添加實施例品1~4之抗氧化劑使氧化安定性提高，並抑制大豆油中之不飽和脂肪酸之氧化導致之返味的生成，有防止風味劣化的效果。

[產業上利用性]

【0063】

本發明的抗氧化能力強，可利用作為抑制油脂類，尤其為多元不飽和脂肪酸含量多之油脂的氧化，防止油脂類之氧化引起之變質的抗氧化劑。此外本發明係可利用於油脂以外之食品成分。

【符號說明】

無。

【生物材料寄存】

無。

【發明申請專利範圍】 109年5月28日修正本

【第 1 項】

一種抗氧化劑，以具有具神經鞘胺醇鹼(sphingoid base)結構之化合物的胺基與羰基化合物之羰基鍵結而得之結構的胺基羰基化合物作為有效成分，

該具神經鞘胺醇鹼結構之化合物係選自於由二氫神經鞘胺醇(dihydrosphingosine)、神經鞘胺醇(sphingosine)、N,N-二甲基神經鞘胺醇(N,N-dimethylsphingosine)、植物神經鞘胺醇(phytosphingosine)、2-胺基-4-十八烯-1,3-二醇(4-sphingenine)、2-胺基-8-十八烯-1,3-二醇(8-sphingenine)、2-胺基-8-十八烯-1,3,4-三醇(4-hydroxy-8-sphingenine)、2-胺基-4,8-十八碳二烯-1,3-二醇(4,8-sphingadienine)、9-甲基-2-胺基-4,8-十八碳二烯-1,3-二醇(9-methyl-4,8-sphingadienine)、2-胺基-4,8,10-十八碳三烯-1,3-二醇(4,8,10-sphingatrienine)及9-甲基-2-胺基-4,8,10-十八碳三烯-1,3-二醇(9-methyl-4,8,10-sphingatrienine)構成之群組中之化合物，

該羰基化合物係選自於醛類、酮類、酯類之化合物。

【第 2 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗氧化劑，其中，該羰基化合物係選自於由丙醛、丙烯醛、2-/3-己烯醛、2-戊烯醛、2,4,7-癸三烯醛、2-丁烯醛、2-丁基呋喃、乙醛、4,5-環氧-2-庚醛、丁醛、3,6-壬二烯醛、2,4-庚二烯醛、己醛、2-庚烯醛、庚醛、壬醛、戊醛、辛醛構成之群組中之化合物。

【第 3 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗氧化劑，其中，該羰基化合物係選自於由 2-丙酮、2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮、3-辛烯-2-酮構成之群組中之化合物。

【第 4 項】

如申請專利範圍第 1 項之抗氧化劑，其中，該羰基化合物係選自於由 10-側氧基-8-癸烯酸甲酯、庚酸甲酯、10-側氧基癸酸甲酯、壬酸甲酯、8-側氧基辛酸甲酯、辛酸甲酯、9-側氧基壬酸甲酯、呋喃辛酸甲酯、2,4-辛二烯-2-酮、13-側氧基-9,11-十三碳二烯酸甲酯構成之群組中之化合物。

【第 5 項】

一種油脂，係摻合如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之抗氧化劑而成。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 5 項之油脂，其中，該抗氧化劑之摻含量為 1ppt 以上。

【第 7 項】

一種飲食品，含有如申請專利範圍第 5 或 6 項之油脂。

【發明圖式】

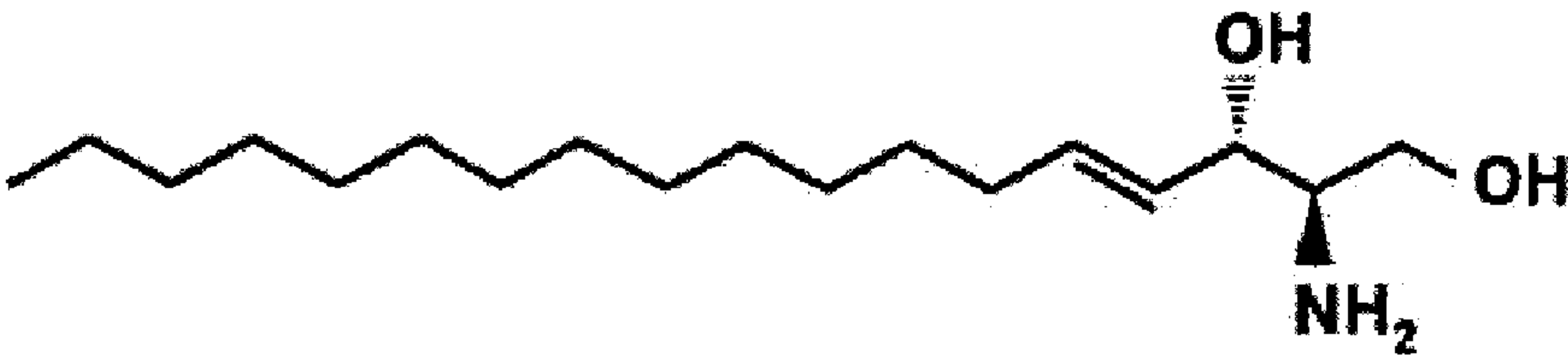


圖 1(A)

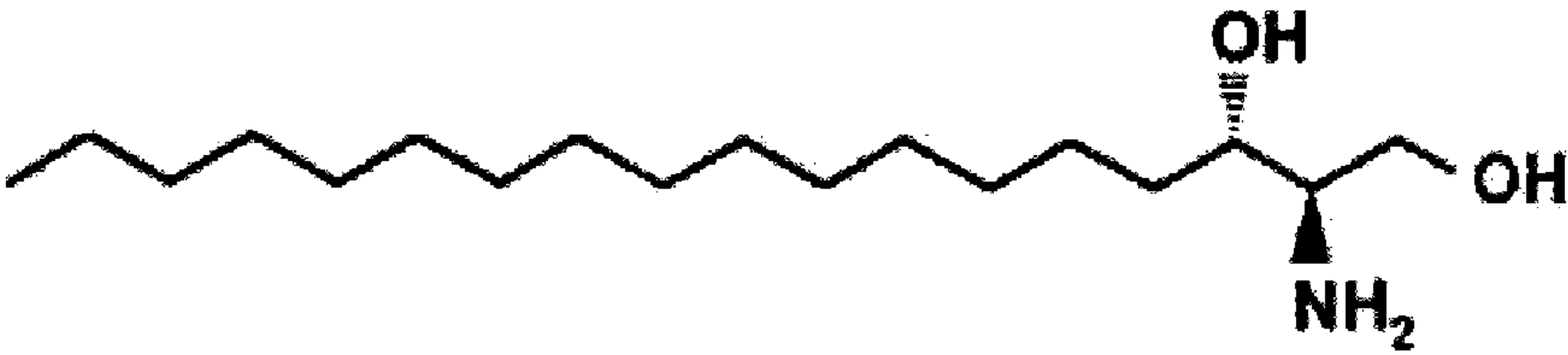


圖 1(B)

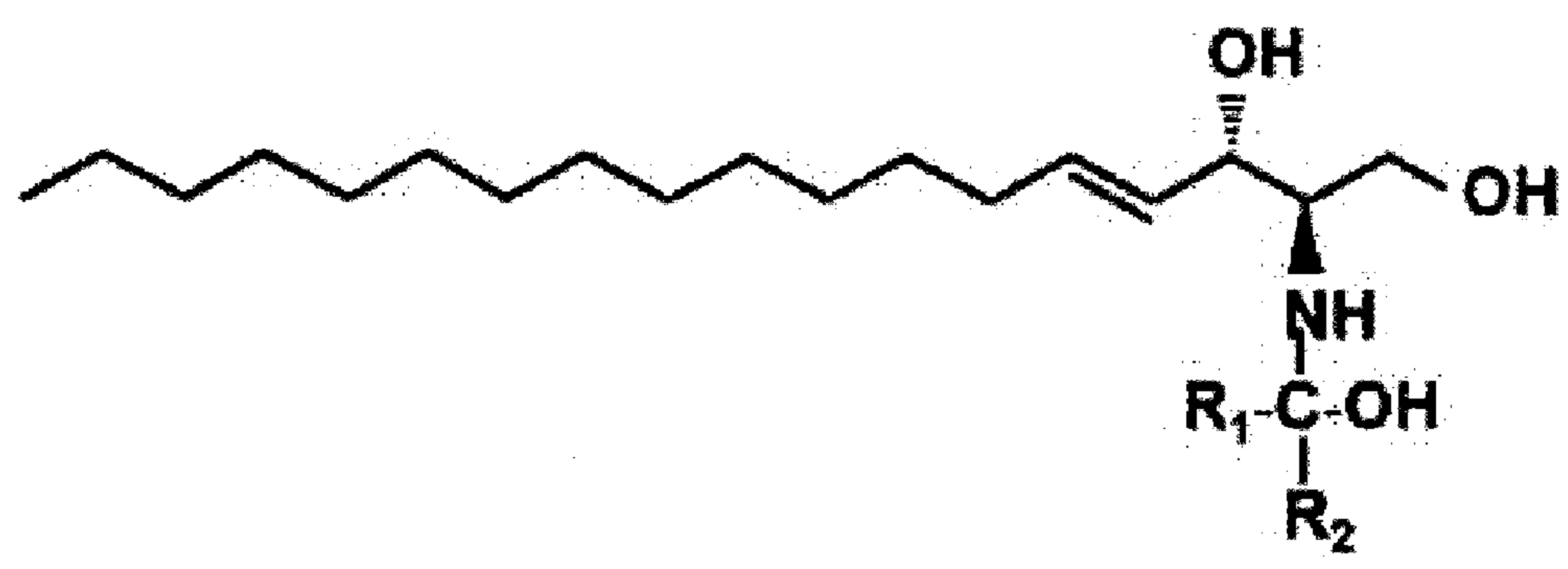


圖 2(A)

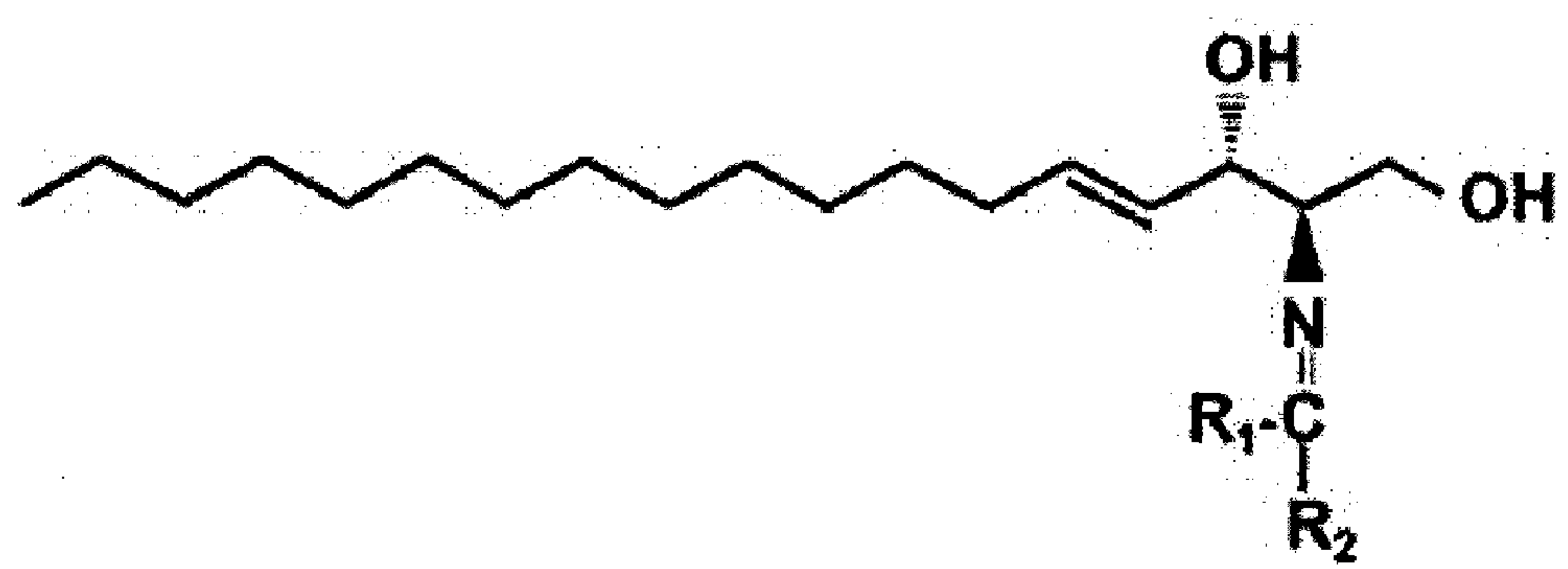


圖 2(B)

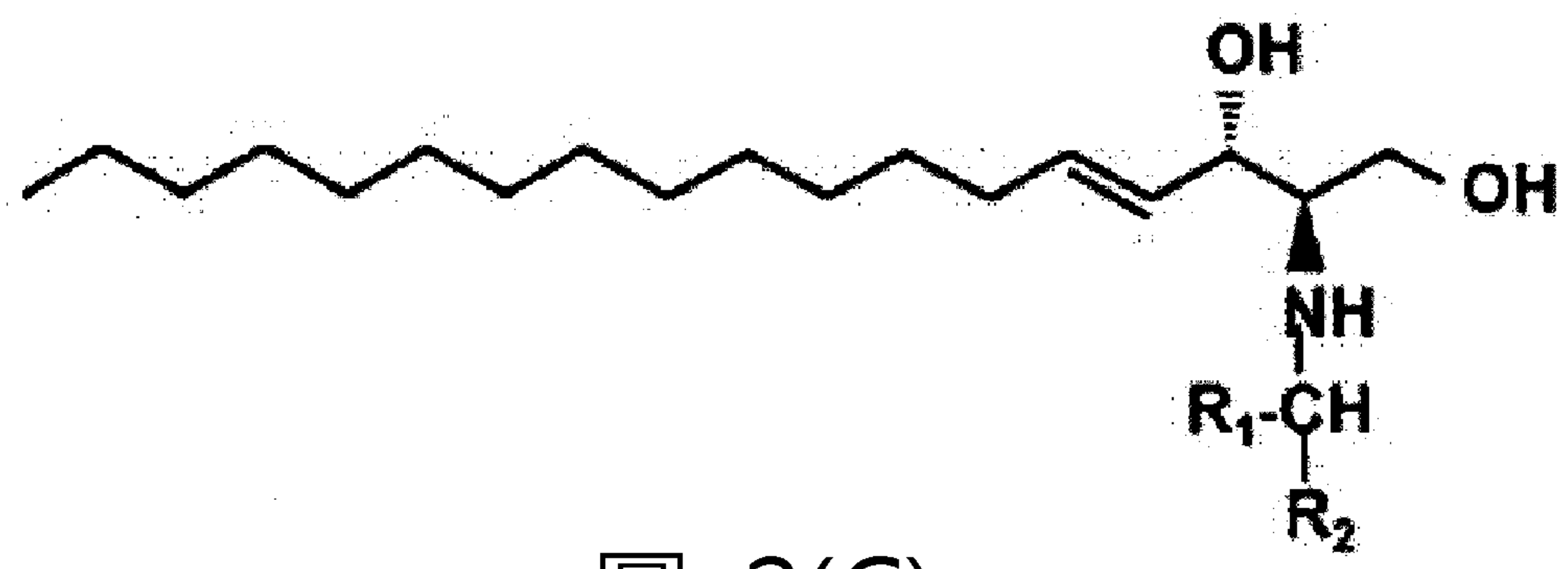


圖 2(C)

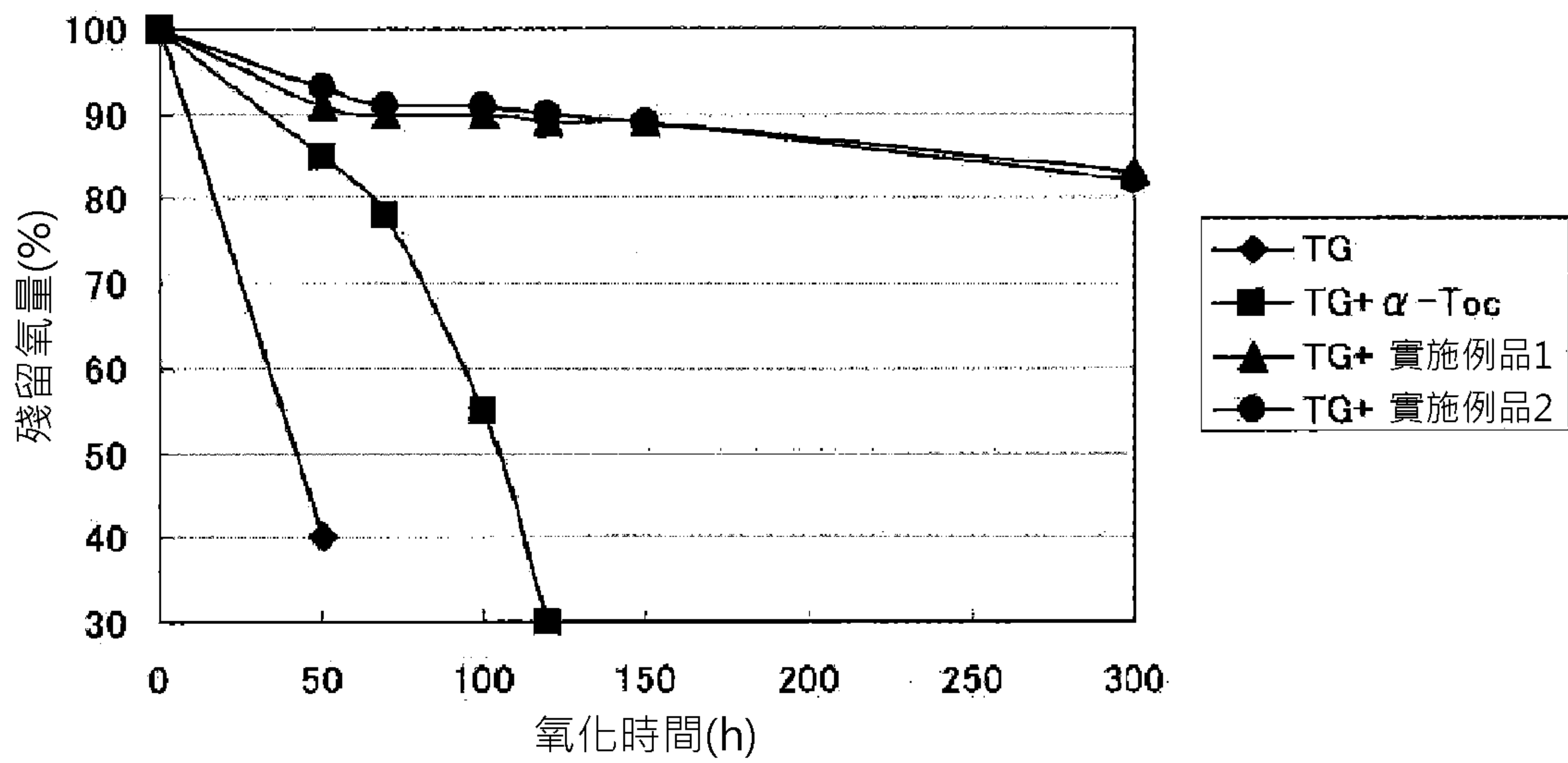


圖 3

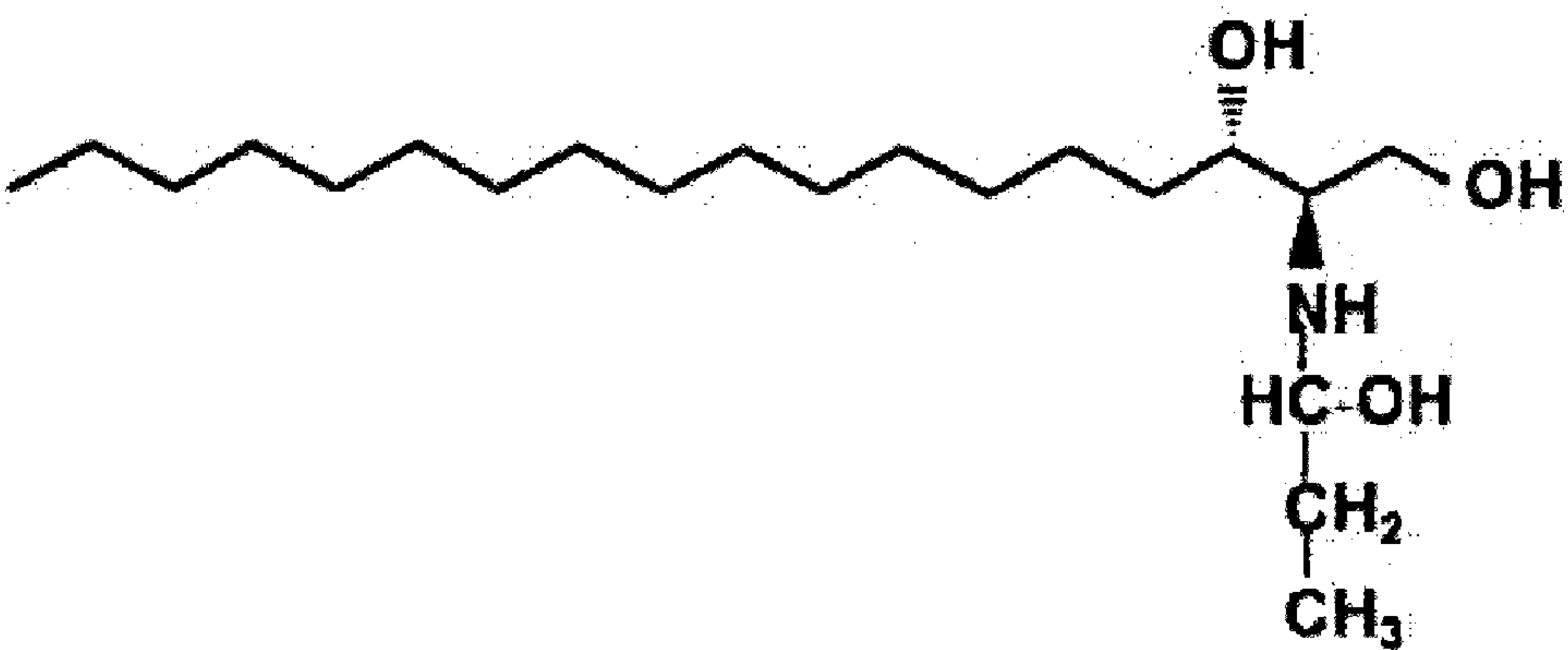


圖 4(A)

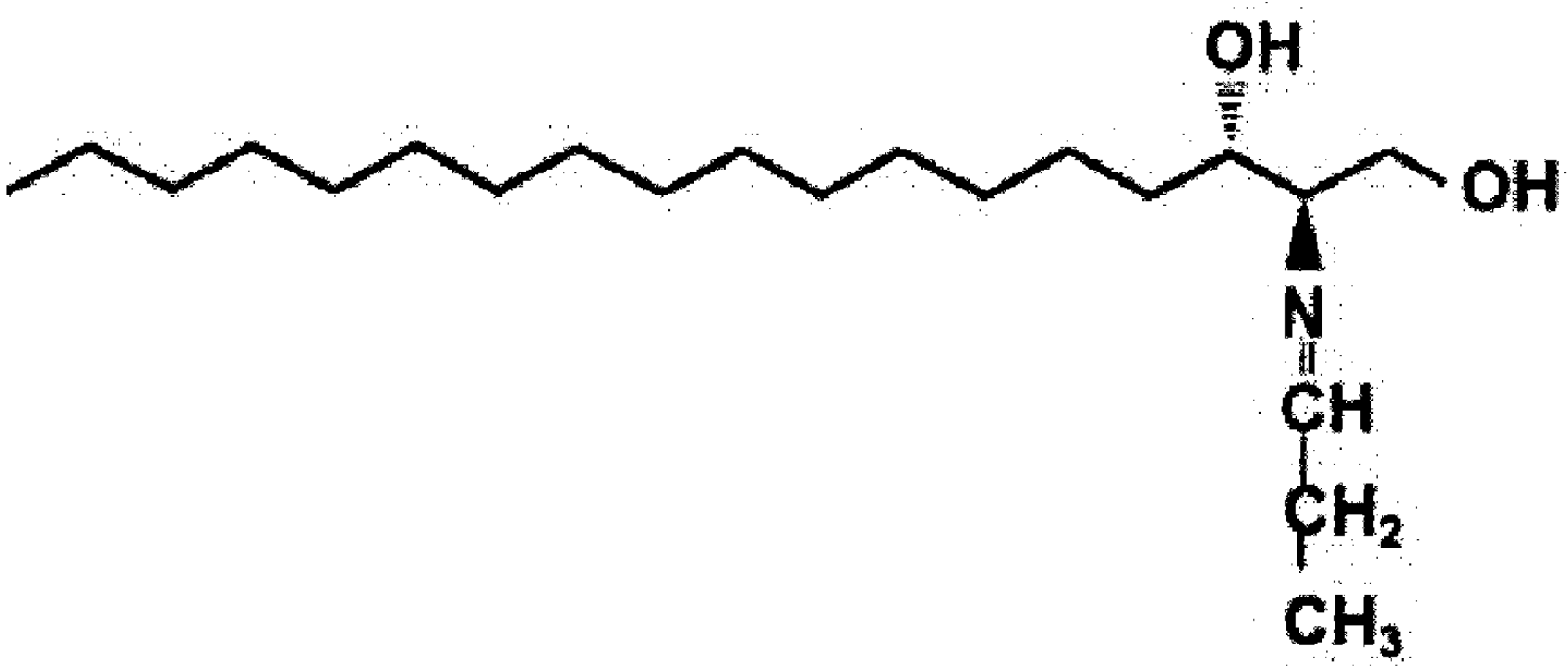


圖 4(B)

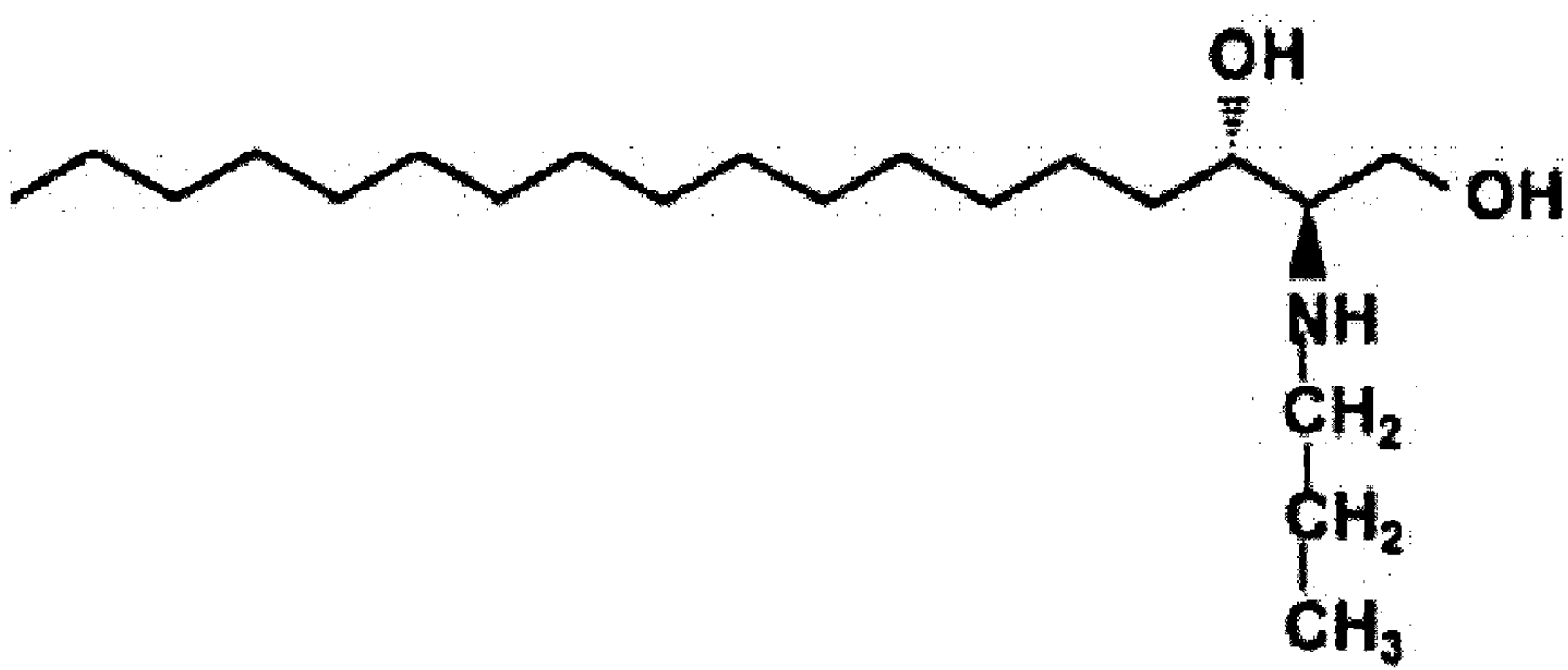


圖 4(C)