

抗氧化剂抑制人体皮脂油污自氧化反应研究

虞雅伦, 蔡慕远, 邵建中

(浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 服用纺织品的黄变现象与纺织品上人体皮脂组分残留物的自氧化反应密切相关。借鉴食品工程中减缓富脂食品氧化褐变的思路,选取几种在食品工程领域具有代表性的抗氧化剂(VE、VC、BHT、PG、TBHQ、BHA),研究其对于四种最易黄变的人体皮脂组分的抗氧化作用的差异性。结果表明:抗氧化剂能够抑制皮脂油污的自氧化反应,不同的抗氧化剂在不同皮脂油污组分中的抗氧化作用及自身的色变现象差别较大。抗氧化剂 BHT 具有显著的抗氧化能力,且自身的色变很小,适用于开发延缓服用纺织品老化黄变的新型纺织品洗护用品。

关键词: 抗氧化剂; 纺织品; 老化; 黄变

中图分类号: TS195.6 **文献标志码:** A

0 引言

纺织品在使用过程中发生的黄变、灰变现象大大降低了服装及家居纺织品的使用寿命^[1-2]。其中最主要的原因是纺织品在使用过程中有机、无机污渍的积聚和老化^[3-4]。相关研究报道,人类皮脂是服用纺织品上油性污渍的主要来源,且其不能在常规的洗涤过程中被完全去除^[5]。皮脂组分中的不饱和油污在服用者体温、空气中的氧气、紫外线(UV)辐射等条件催化下,发生自氧化反应形成生色团,引起难以去除的纺织品黄变现象^[6]。因此,抑制纺织品上皮脂油污的氧化黄变已成为国内外学者广泛关注和研究的热点之一。

本课题借鉴食品工业中添加抗氧化剂减缓油脂及富脂食品氧化酸败和褐变^[7-8]的思路,选取了几种具有代表性的天然抗氧化剂(VE、VC)和合成抗氧化剂(BHT、PG、TBHQ、BHA)^[9-10],采用过氧化值法研究上述抗氧化剂对4种黄变最严重的人体皮脂油污^[11-12](角鲨烯,油酸,橄榄油和棉籽油)老化黄变的抑制能力,为含抗氧化剂的新型纺织品洗护用品的开发提供理论依据。同时,关于抗氧化剂抑制人体皮脂油污自氧化反应的研究也有利于开发出有效

的纺织品抗氧化黄变整理或护理技术,进而改善纺织品在储存过程中的老化黄变现象,延长其使用寿命,提高纺织品的附加值。

1 试验

1.1 实验材料与仪器

实验试剂:橄榄油(分析纯,阿拉丁);角鲨烯、油酸、棉籽油(优级纯, Aldrich);维生素 E(VE,分析纯,阿拉丁);维生素 C(VC,分析纯,阿拉丁);2,6-二叔丁基对甲酚(BHT,分析纯,阿拉丁);没食子酸丙酯(PG,分析纯,阿拉丁);叔丁基对苯二酚(TBHQ,分析纯,阿拉丁);丁基羟基茴香醚(BHA,分析纯,阿拉丁);甲醇、三氯甲烷和浓盐酸(分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司);过氧化氢(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);氯化亚铁(分析纯,上海山海工学团实验二厂);硫氰酸钾和铁粉(分析纯,阿拉丁)。

主要仪器:紫外分光光度计(日本, SHIMADZU 公司);恒温恒湿箱(佐诚实验仪器公司);SF600+计算机测色配色仪(美国, DataColor International 公司);Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪(美国,热电公司);ULTRA55 场发射扫描电子显微镜(德国, ZEISS 公司)。

收稿日期: 2014-07-28

作者简介: 虞雅伦(1991-),女,浙江海宁人,硕士研究生,主要从事纺织品功能整理方面的研究。

通信作者: 邵建中, E-mail: jshao@zstu.edu.cn

1.2 试验方法

1.2.1 油污老化试验方法

将选取的6种抗氧化剂(VE、VC、BHT、PG、TBHQ、BHA)以0.5%的浓度分别添加到所选的人体皮脂油污组分角鲨烯、油酸、橄榄油、棉籽油中,混合均匀,置于恒温恒湿试验箱(75℃,60%RH,光照)中强制老化,每隔一定时间取样测定吸光度值。并根据式(1)计算出油污老化不同时间后的过氧化值(POV)。观察老化前后含抗氧化剂皮脂油污体系的颜色变化及溶解状态,并记录相关性状变化。

1.2.2 脂质过氧化评价方法

参照 GB/T 5009.37—2003 食用植物油卫生标准测定过氧化值的分析方法^[13],将皮脂油污试样用三氯甲烷—甲醇混合溶剂溶解,皮脂油污在老化过程中产生的过氧化物能将二价铁离子氧化成三价铁离子,三价铁离子与硫氰酸盐反应生成橙红色硫氰酸铁配合物,该配合物在波长 500 nm 处有吸收,因而通过测定吸光度,并与铁标准曲线比较可定量测定过氧化值。过氧化值(POV 值)计算公式:

$$X = \frac{c - c_0}{m \times \frac{V_2}{V_1} \times 55.84 \times 2} \quad (1)$$

其中: X 为试样的过氧化值含量, meq/kg; c 为由标准曲线上所查得的试样体系中三价铁的质量, μg ; c_0 为由标准曲线上所查得的参比体系(不加抗氧化剂)的三价铁的质量, μg ; V_1 为定容后试样体系的总体积, mL; V_2 为测定时取样的体积, mL; m 为试样质量, g; 55.84 为 Fe 的原子量; 2 为换算因子。

本课题根据 GB/T 5009.37—2003 制得的三价铁的标准曲线,见图 1。标准曲线方程为:

$$Y = 0.01391x - 0.005, R^2 = 0.9921 \quad (2)$$

其中: x 表示铁含量/ μg , y 表示吸光度(扣除背景试剂干扰)。

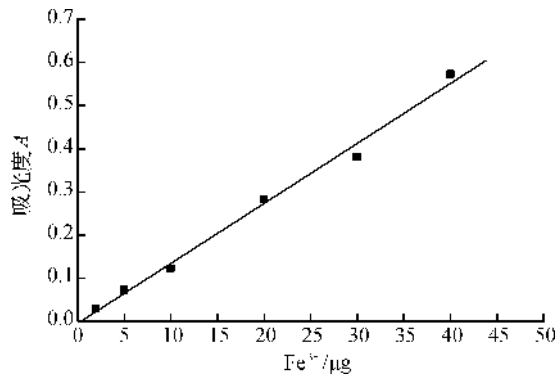


图1 Fe^{3+} 标准曲线

2 结果与讨论

2.1 不同抗氧化剂对单组分皮脂油污自氧化反应 POV 值的影响

2.1.1 不同抗氧化剂对角鲨烯自氧化反应 POV 值的影响

相同老化条件下,过氧化值增长幅度越大,其对应抗氧化剂抑制过氧化物产生的能力越差。由图 2 可见,随着老化时间的延长,不含抗氧化剂角鲨烯油污体系的过氧化值呈明显上升趋势;含不同抗氧化剂的角鲨烯油污体系的过氧化值虽然也随老化时间的延长而增加,但增加的幅度不同。比较各含抗氧化剂角鲨烯油污体系的过氧化值曲线增长趋势可知,天然抗氧化剂 VE、VC 对角鲨烯油污过氧化物的产生无明显的抑制效果,抗氧化剂 TBHQ、BHT 和 PG 能够相对有效地抑制人体皮脂油污角鲨烯老化过程中发生的自氧化反应,从而减少角鲨烯自氧化产物的生成,延缓角鲨烯自氧化反应引起的老化黄变现象。6 种抗氧化剂抑制油污老化黄变能力的大小排序为: $\text{TBHQ} > \text{PG} > \text{BHT} > \text{BHA} > \text{VE} \approx \text{VC}$ 。

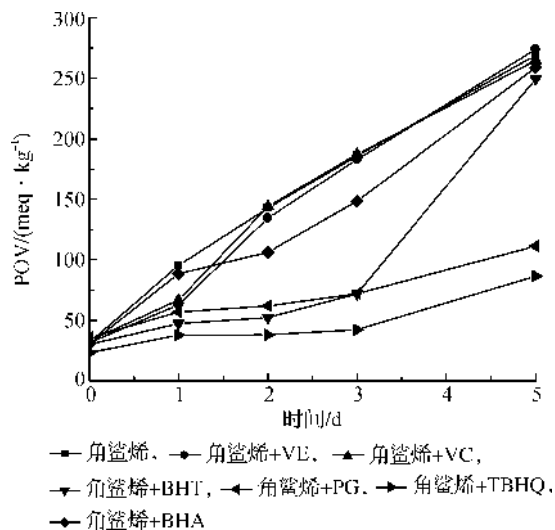


图2 不同抗氧化剂对角鲨烯过氧化值的影响

2.1.2 不同抗氧化剂对油酸自氧化反应 POV 值的影响

各抗氧化剂对油酸 POV 值的影响如图 3 所示。由于含个别抗氧化剂的油酸体系老化 3 d 及以上会出现红褐色色变,影响波长 500 nm 处吸光度测试的结果,本文仅对老化前两天的数据进行讨论。图 3 可见,随着老化时间的延长,各抗氧化剂在油酸油污体系中显示出不同的抗氧化性能,其在油酸油污中的抗氧化能力大小排序为: TBHQ

>PG>BHT>BHA>VE>VC。在老化 24 h 时,除 VC 外的 5 种抗氧化剂均对油酸过氧化物的产生具有较好的抑制效果;而随着老化时间的延长,各抗氧化剂间抗氧化性能的差异增加。天然抗氧化剂 VC 对油酸体系的抗氧化能力较差,这是由于 VC 对光、热、氧的环境敏感性较强,还原特性极不稳定^[14],且其为水溶性物质,与油性的油酸不能混溶,故在油酸中显示出较弱的抗氧化性能。而由油酸+VE 的 POV 值曲线可知,天然抗氧化剂 VE 在油酸中的初始抗氧化能力较强,但随着时间的延长 VE 的抗氧化性急剧下降,这可能是由于氧化作用使 VE 活性大量损失所致^[15]。不同抗氧化剂对皮脂油污自氧化反应的抑制效率不同,在相同老化条件下,抗氧化剂与油污体系的相容性和抗氧化剂抗氧化活性的稳定性均会影响其对人体皮脂油污自氧化反应的抑制效率。

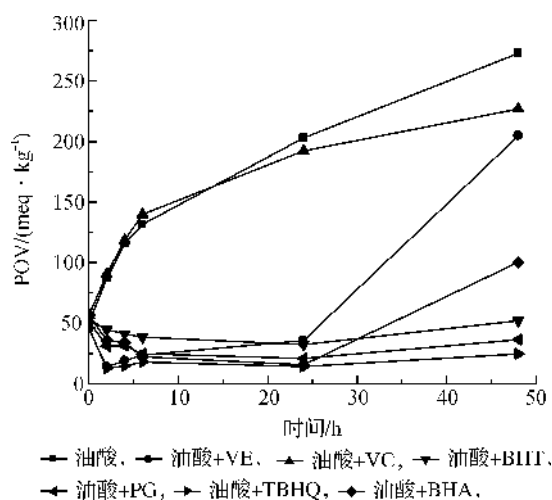


图3 各抗氧化剂对油酸过氧化值的影响

2.1.3 不同抗氧化剂对橄榄油自氧化反应 POV 值的影响

由图4可见,随着老化时间的延长,添加不同抗氧化剂的橄榄油体系的过氧化值与不含抗氧化剂的橄榄油参照样的过氧化值的增长幅度相似,这意味着各种抗氧化剂对橄榄油自氧化反应的抑制能力均较弱。相对于其他5种抗氧化剂,TBHQ 对橄榄油油污的自氧化反应及过氧化物的产生有相对较好的抑制作用。进一步分析可知,与图2和图3中的角鲨烯和油酸体系相比较,橄榄油自身的 POV 值最小,表明橄榄油自身有相对较好的抗氧化性,这可能使得其它抗氧化剂的作用效果不明显。由此可见,不同性质的油污体系也会影响抗氧化剂的抗氧化能力的体现。

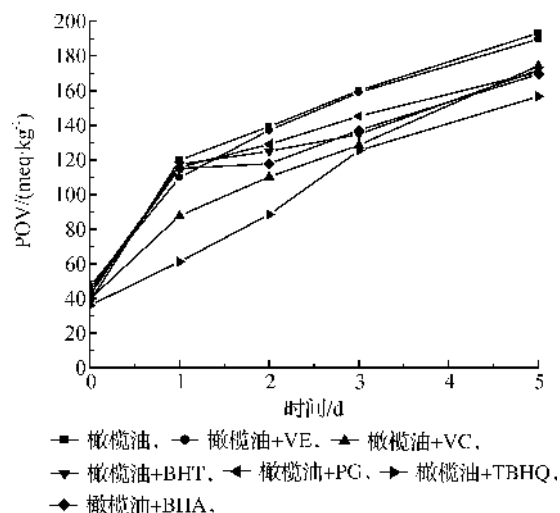


图4 各抗氧化剂对橄榄油过氧化值的影响

2.1.4 不同抗氧化剂对棉籽油自氧化反应 POV 值影响

由图5可见,含 TBHQ 的棉籽油油污体系的过氧化值曲线增长幅度平缓,而含其他5种抗氧化剂的棉籽油油污体系的过氧化物曲线增长趋势与不含抗氧化剂的空白参照样相近。在高温条件下强制老化 5 d 后,含 TBHQ 的棉籽油油污体系的 POV 值仅上升约 90 meq/kg,而其余平行试验组的 POV 值均上升 350 meq/kg 左右。这表明,在相同老化条件下,棉籽油油污自身极易发生自氧化反应生成过氧化物;相比于其他5种抗氧化剂,抗氧化剂 TBHQ 对于人体皮脂组分棉籽油的自氧化反应有较强的抑制作用。

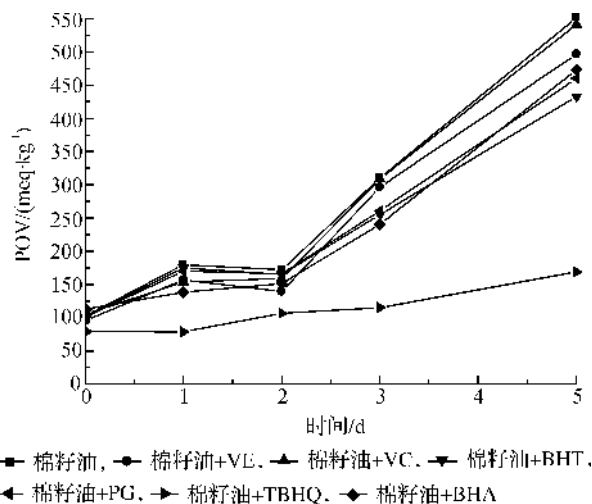


图5 各抗氧化剂对棉籽油过氧化值的影响

2.2 含抗氧化剂的皮脂油污体系老化后的表观性状研究

表1记录了含抗氧化剂皮脂油污组分老化后的体系颜色及不同抗氧化剂在人体皮脂油污中的溶解情况。其中,TBHQ、VE、BHT、PG 能够很好地溶

解于人体皮脂油污各组分的体系中;而 VC 为亲水性物质,在油性皮脂组分中溶解度较低,静置后出现白色沉淀,BHA 在角鲨烯和棉籽油油污中溶解能力也较弱。较低的溶解度会导致抗氧化剂与皮脂油污不能很好地混合接触,以致抗氧化剂的作用不能得到充分发挥。在体系颜色变化方面,抗氧化剂 BHT、VC 乙醇参照样老化前后未观察到目测可见的色差,其余 4 种抗氧化剂乙醇溶液老化后呈浅黄或浅褐色;含抗氧化剂 TBHQ 的油酸、橄榄油油污

体系和含 PG 的棉籽油油污体系在高温下强制老化后发生严重色变,其色变程度大于不含抗氧化剂的皮脂油污空白样和不含皮脂油污的抗氧化剂参照样,对皮脂油污体系的表观性状产生了较大影响。而抗氧化剂 BHT 在各皮脂油污体系中均不发生明显色变。分析原因可能在于,抗氧化剂 TBHQ、PG 自身氧化产物含有发色团或与其与皮脂组分油污反应生成了有色物质,抗氧化剂 TBHQ 在自身的氧化过程中易生成褐色物质^[16]。

表 1 含不同抗氧化剂的皮脂油污体系老化 5 d 后的表观性状

皮脂油污体系	角鲨烯		油酸		橄榄油		棉籽油		抗氧化剂乙醇溶液	
	溶解性	颜色	溶解性	颜色	溶解性	颜色	溶解性	颜色	老化前	老化后
空白	—	浅黄	—	浅黄	—	浅黄	—	浅黄	—	—
VE	溶解	浅黄	溶解	黄	溶解	黄	溶解	黄	无色	浅黄
VC	有沉淀	浅黄	有沉淀	浅黄	有沉淀	无色	有沉淀	浅黄	无色	无色
BHT	溶解	无色	溶解	浅黄	溶解	无色	溶解	浅黄	无色	无色
PG	溶解	浅黄	溶解	浅黄	溶解	黄	溶解	黄褐	无色	浅黄
TBHQ	溶解	浅黄	溶解	红褐	溶解	红褐	溶解	浅黄	无色	浅褐
BHA	有沉淀	浅黄	溶解	黄	溶解	黄褐	有沉淀	黄	无色	浅黄

综合分析图 2—图 5 和表 1 结果可知,各抗氧化剂在人体皮脂油污的主要组分角鲨烯、油酸、橄榄油、棉籽油中的行为和作用不同。合成抗氧化剂 TBHQ 对 4 种皮脂油污自氧化反应都具有最高的抑制率,其次为 BHT 和 PG。TBHQ 和 BHT 都属于酚类抗氧化剂,其之所以能抑制油脂的自氧化反应是由于此类抗氧化剂能提供氢原子与油脂过氧化自由基结合,使自由基转化为惰性化合物,从而使氧化过程连锁反应中断,即终止油脂的氧化^[17]。而抗氧化剂 TBHQ 和 PG 自身的氧化产物含有发色团,且其可能与皮脂油污组分发生反应生成有色产物,导致油污体系在老化后发生明显色变。因此,广泛应用于食品工程领域的 TBHQ 和 PG 并不适用于纺织品洗护产品的开发。BHT 具有较好的抗氧化性能,且在试验周期内,其自身氧化产物不含有色物质,进一步的应用研究也表明 BHT 对粉状洗涤剂各组分的相容性好,能在一定程度上提升粉状洗涤剂的去污能力和纺织品的耐黄变性,并对纺织品的色泽没有不利影响,因而更适合应用于纺织品洗护领域(具体的应用性能数据及相关产品和应用技术的开发将另文发表)。天然抗氧化剂方面,VC 对人体皮脂油污自氧化反应的抑制性能虽不及合成抗氧化剂,但其长期使用对人体无毒副作用^[18],且有延缓皮肤衰老、护肤等多重功效,具有作为功能性添加剂应用于纺织品洗护产品的潜在能力。

3 结 论

抗氧化剂能够有效抑制皮脂油污自氧化反应,延缓皮脂油污自氧化反应的进行,从而起到延缓油污老化黄变的效果。不同抗氧化剂在皮脂油污组分中的抗氧化性能差异较大,其中抗氧化剂 TBHQ、BHT 对皮脂油污自氧化反应具有较好的抑制效果,但 TBHQ 自身氧化后产生严重色变,生成的黄褐色物质使皮脂油污体系的黄变加剧,故不适用于纺织品洗护产品的开发。BHT 具有较好的抗氧化性能,且不会沾污纤维,有望应用于纺织品洗护领域的产品开发。

参考文献:

- [1] Obendorf S K, Webb J J. Detergency study: distribution of natural soils on shirt collars[J]. Textile Research Journal, 1987, 57(10): 557-563.
- [2] Sontag M S, Purchase M E, Smith B F. A double-label radioactive tracer analysis of the retention of selected fats on cotton and its relation to yellowing[J]. Textile Research Journal, 1970, 40(6): 529-536.
- [3] Bangee O D, Wilson V H, East G C, et al. Antioxidant-induced yellowing of textiles[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 50(3): 313-317.
- [4] 蔡光明. 光热作用下几种高性能纤维的疲劳及老化性能表征[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [5] Chi Y S, Obendorf S K. Aging of oily soils on textiles:

- chemical changes upon oxidation and interaction with textile fibers[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1998, 1(3): 371-380.
- [6] Park E K C, Obendorf S K. Chemical changes in unsaturated oils upon aging and subsequent effects on fabric yellowing and soil removal[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1994, 71(1): 17-30.
- [7] 李 涛, 余旭亚, 陈朝银, 等. 抗氧化剂的研究与应用现状[J]. *食品研究与开发*, 2003, 24(2): 23-26.
- [8] 陈 莹. 抗氧化剂的抗氧化活性评价方法研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [9] 朱启思, 钟国才, 王亚军, 等. 复合天然抗氧化剂延长储备花生油储存期的效果研究[J]. *粮食储藏*, 2014, 43(1): 33-36.
- [10] 蔡新华, 钱小君. 油脂抗氧化剂的研究进展[J]. *粮食储藏*, 2013, 20(4): 33-36.
- [11] MacKenna R M B, Wheatley V R, Wormall A. The composition of the surface skin fat ('Sebum') from the human forearm [J]. *Journal of Investigative Dermatology*, 1950, 15(1): 33-47.
- [12] 辛淑君, 刘之力, 史月君. 我国正常人皮肤表面皮脂和水分含量的研究[J]. *临床皮肤科杂志*, 2007, 36(3): 131-133.
- [13] GB/T 5009. 37—2003, 食品植物油卫生标准的分析方法[S].
- [14] 王春利, 李京东. 茶多酚和维生素 C 对橄榄油抗氧化性的影响[J]. *化学工程师*, 2012(9): 57-59.
- [15] 刘成梅, 冯妹元, 刘 伟. 天然维生素 E 及其抗氧化机理[J]. *食品研究与开发*, 2006, 26(6): 205-208.
- [16] 章佳妮, 侯建平, 翁新楚. 合成抗氧化剂及其氧化产物的抗氧化活性[J]. *粮油加工*, 2009(1): 59-63.
- [17] 何碧烟, 欧光南. 茶多酚、BHT 和 TBHQ 抗氧化活性的比较研究[J]. *集美大学学报: 自然科学版*, 1999, 4(3): 40-44.
- [18] 黄 进, 杨国宇, 李宏基, 等. 抗氧化剂作用机制研究进展[J]. *自然杂志*, 2003, 26(2): 74-78.

Study on Antioxidant's Inhibition of Human Sebum Soil from Autoxidation

YU Ya-lun, CAI Mu-yuan, SHAO Jian-zhong

(Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Yellowing of clothing and household textiles is closely related to the autoxidation of residual oily soil from human sebum. Several representative antioxidants (VE, VC, BHT, PG, TBHQ and BHA) used in food engineering field were selected through referring to the thought of slowing down rich-fat food oxidation and browning, and their differences in antioxidation behavior in sebum components were studied. The results show that antioxidants are able to slow down the autoxidation of sebum oil; different antioxidants have large differences in antioxygenation and color change phenomena in different sebum oil components. BHT has significant antioxidant ability and shows small color change. So, it is suitable for developing textile care products to delay aging and yellowing of household textiles.

Key words: antioxidant; textile; aging; yellowing

(责任编辑: 许惠儿)