



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102579469 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201110004763. X

(22) 申请日 2011. 01. 11

(71) 申请人 南京华狮化工有限公司

地址 210047 江苏省南京市六合区南京化学
工业园长丰河路 299 号

(72) 发明人 李华山 史鲁秋 薛虹宇

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

代理人 徐冬涛

(51) Int. Cl.

A61K 31/702 (2006. 01)

A61P 11/06 (2006. 01)

A61P 29/00 (2006. 01)

A61P 11/04 (2006. 01)

A61P 27/02 (2006. 01)

A23K 1/16 (2006. 01)

A23L 1/30 (2006. 01)

A23L 2/52 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

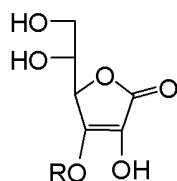
一种抗坏血酸糖苷的应用

(57) 摘要

本发明属于精细化工领域,公开了一种抗坏血酸糖苷的应用,具体涉及一种稳定性高、生理活性突出的抗坏血酸衍生物 L- 抗坏血酸-3-O- 糖苷的应用。L- 抗坏血酸-3-O- 糖苷可以在制备药品、饲料、食品、功能性饮料中应用。

1. L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在制备药品中的应用。

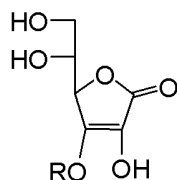
2. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征 在于所述的 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷具有如下结构:



其中,R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯,优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。

3. L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在制备饲料中的应用。

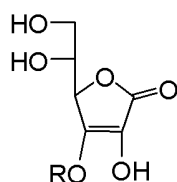
4. 根据权利要求 3 所述的应用,其特征 在于所述的 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷具有如下结构:



其中,R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯,优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。

5. L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在制备食品中的应用。

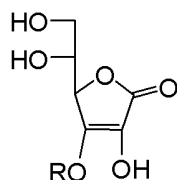
6. 根据权利要求 5 所述的应用,其特征 在于所述的 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷具有如下结构:



其中,R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯,优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。

7. L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在制备功能性饮料中的应用。

8. 根据权利要求 7 所述的应用,其特征 在于所述的 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷具有如下结构:



其中,R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯,优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。

一种抗坏血酸糖苷的应用

技术领域

[0001] 本发明属于精细化工领域,涉及一种抗坏血酸糖苷的应用,具体涉及一种稳定性高、生理活性突出的抗坏血酸衍生物 L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷的应用。

背景技术

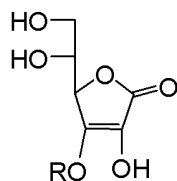
[0002] L- 抗坏血酸,即维生素 C(简称 VC),参与人或动物体内的很多生理活动。由于缺乏合成抗坏血酸的酶类,维生素 C 不能由人或动物体内自身合成,必须靠食物供给,因此它被列为人或动物的必需营养元素,在保护人类健康和动物生长过程中起到不可代替的重要作用。在临床上,抗坏血酸主要用于防治坏血病和抵抗传染疾病,促进创伤和骨折的愈合,并被作为辅助药物用于治疗 and 保健药品中。缺乏 L- 抗坏血酸会造成坏血病,导致毛细血管破裂,以皮肤虚弱、牙龈松动出血和骨骼脆弱易折断等为标志。除临床应用外,由于 VC 本身的化学结构和生理活性,它可作为酸味剂、还原剂 / 抗氧化剂、漂白剂和稳定剂等,用于化妆品、食品、药品和饲料中。例如,在化妆品中用作还原剂、紫外线吸收剂和黑色素形成抑制剂。在实际动物饲养中,VC 具有合成胶原、防止鱼虾坏血病及黑死病、提高幼体成活率、满足畜禽应激、防止鱼骨骼异常出血和糜烂等功能。

[0003] 但作为水溶性维生素,VC 在水溶液中极不稳定,易被热或空气中的氧及其它氧化剂分解氧化而破坏;特别是光、微量重金属元素(如 Fe^{2+} , Cu^{2+}) 和荧光物质等更能促进其氧化,生成的脱氢抗坏血酸会迅速、不可逆地进一步氧化或分解成古洛糖酸或其它氧化产物,丧失 VC 活性;若暴露于中性 pH、热、光和重金属下,将导致其快速降解。这使得其在应用上受到了很大的限制。因此,如何增强抗坏血酸的稳定性是目前国内外学者所关心的问题。从 20 世纪 70 年代以来,人们一直从事抗坏血酸的各种衍生物的研究,希望能找到新的抗坏血酸衍生物,它既能克服抗坏血酸不稳定的缺点,又能更好地发挥出抗坏血酸的生理功能。

[0004] 抗坏血酸的衍生物可分为抗坏血酸的盐类、酯类衍生物等。目前国内外已有大量研究和文献报道,盐类如抗坏血酸钠盐、钾盐、镁盐、钙盐;酯类如其 Vc- 磷酸酯镁、Vc- 硫酸酯、Vc- 脂肪酸酯等。这些衍生物与抗坏血酸相比较,稳定性有一定的提高,并具有一定的生理活性,广泛应用于化妆品、饲料、药品、食品及功能饮料中,用作皮肤修复剂、美白剂、紫外吸收剂、添加剂、食品品质改善剂、维生素补充剂。在临床上,还用以预防或治疗易感染的疾病,如病毒性疾病、细菌性疾病和恶性肿瘤等。

[0005] 由中狮化学最新研制的抗坏血酸糖类衍生物 L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷,具有突出的稳定性,同时又具有相当理想的生理活性,其化学结构式如下:

[0006]

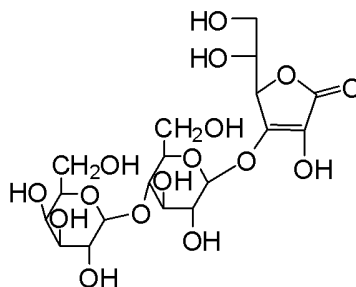


(I)

[0007] 其中 R 表示寡糖,或其生物可接受的盐或酯。

[0008] 在这类 3-O- 寡糖基抗坏血酸衍生物中, VCL 已经投入规模化生产, 这种化合物通过 3- 位糖苷键的保护, 减少氧化反应的发生。其水溶液中比较稳定, 在体内外可以被人体的糖苷酶水解, 产生的 VC, 在体内发挥 VC 的多种生理功能。

[0009]



VCL

发明内容

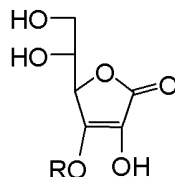
[0010] 本发明的目的是提供 L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷的多种应用。

[0011] L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷具有衰变期长、生理活性高等优点, 其应用领域十分广泛, 在化妆品、药品、饲料、食品及功能性饮料等领域中均有应用。

[0012] L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷在制备药品中的应用。

[0013] 所述的 L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷具有如下结构:

[0014]

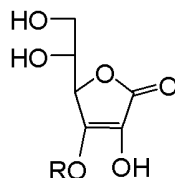


[0015] 其中, R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯, 优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。

[0016] L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷在制备饲料中的应用。

[0017] 所述的 L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷具有如下结构:

[0018]

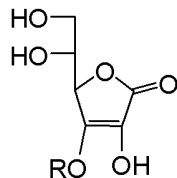


[0019] 其中, R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯, 优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。

[0020] L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷在制备食品中的应用。

[0021] 所述的 L- 抗坏血酸 -3-O- 糖苷具有如下结构:

[0022]

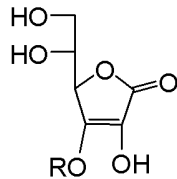


[0023] 其中，R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯，优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。

[0024] L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在制备功能性饮料中的应用。

[0025] 所述的 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷具有如下结构：

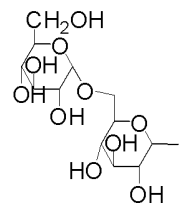
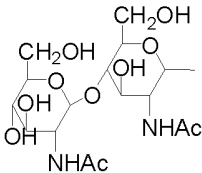
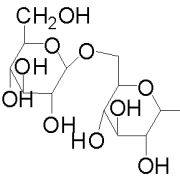
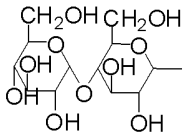
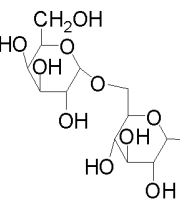
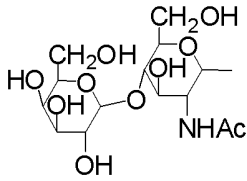
[0026]



[0027] 其中，R 为二糖、三糖或四糖或其生物可接受的盐或酯，优选麦芽糖、异麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、蜜二糖、纤维二糖、壳二糖或 N- 乙酰氨基乳糖或其生物可接受的盐或酯。表 1 列出了本发明部分 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷。

[0028] 表 1

编号	R	编号	R
[0029] (Ia)*	 乳糖基	(Ie)	 纤维二糖基

[0030]	(Ib)	 异麦芽糖基	(If)	 壳二糖基
	(Ic)	 龙胆二糖基	(Ig)	 麦芽糖基
	(Id)	 蜜二糖基	(Ih)	 N-乙酰氨基乳糖基

[0031] 本发明涉及 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在药品中的应用。其可以作为主药用于乳膏、药妆等,或作为辅料用于滴眼液、洗液、乳液、乳膏、软膏或者其它皮肤外用形式的药物。

[0032] 本发明涉及 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在食品中的应用。其用作为营养增补剂、抗氧化剂,其作用和维生素 C 相同,易溶于水,可广泛用作火腿、香肠、蛋糕、饼干的保鲜剂和月饼、蛋糕的防霉剂,较之现有的 VC 衍生物,月饼中加入适当比例的该类糖苷,能使其保持清香、新鲜、保存期可达 30 天以上,在蛋糕中添加可延长保存期 2 ~ 3 天,另外可应用于强化幼儿食品、老年食品、方便食品、功能食品、奶油、奶粉、炼乳、人造奶油、植物油、火腿、香肠、巧克力等各类食品,以提高人的健康水平。

[0033] 本发明涉及 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在饲料中的应用。其可以方便地用于饲料或草料的维生素 C 强化剂、调味剂强化剂、抗氧化剂、味觉改善剂等,如牲畜、家禽、蜜蜂、鱼虾等。可以使饲料营养平衡、促进其它营养物质的吸收,减少流失,支持动物的生长时的骨骼代谢。

[0034] 本发明还涉及 L- 抗坏血酸 -3-0- 糖苷在饮料中的应用。可以用于保持营养均衡,全面补充维生素、矿物质,优良的口感,不会产生由于蛋白质的聚集给舌头带来粗糙或者颗粒感,给人以良好的质感、且外观均匀光滑。适合于各种饮料,尤其适合无色透明的饮料,不会产生沉淀、色泽,且较长时间后仍能保持饮料新鲜、无色、透明。

[0035] 以下通过实施例对本发明作进一步描述。本发明的保护范围不受所描述的实施例的限制。

具体实施方式：

[0036] 实施例 1 在哮喘糖浆中的应用

[0037] 将 0.01g 异丙喹喘宁盐酸盐与 0.03g 化合物 Ie、50g 精制蔗糖和 49g D-甘露糖醇混合,制得干糖浆制剂。设置两个对照组:一组为空白对照,另一组为维生素 C 对照组,配方中其他组分相同,用等量维生素 C 替代化合物 Ie。

[0038] 添加化合物 Ie 的异丙喹喘宁干糖浆制剂稳定,即使用自来水进行稀释(1:3),其活性成份异丙喹喘宁也能保持较好的稳定性,尤其适合给儿童、老人服用。而空白对照组和维生素 C 对照组则发生颜色变化。

[0039] 表 2

[0040]

	添加物	色泽
1	Ib	无色
2	空白	淡黄色
3	维生素 C	淡黄色

[0041] 由此可见,即使用含杂质较多的自来水稀释,也能保持比维生素 C 更好的稳定性。

[0042] 实施例 2 在中药饮品中的应用

[0043] 将桑叶、余甘子各 10g 及 0.1g 菊花加入 20g 水中,加热提取,并浓缩至 2.0mL,再加入 0.5g 蜂蜜、0.1g 薄荷、0.01g 化合物 Id 混合均匀,100mL 溶解稀释,拌匀过滤即可。

[0044] 所得饮品具有清热、利咽消肿、缓解风热感冒及长时间用眼引起的不适等症状。
实施例 3 在宠物饲料中的应用

[0045] 将 18.0g 砂糖、18g 酱油、2.0g 鸡油加入 950.0g 水中,强力搅拌成调味液,备用。

[0046] 再分别将 550.0g 鸡肉绞成馅;等量土豆、芋头、豌豆(30.0g)、45.0g 红薯及 50.0g 胡萝卜混合并切成粒状(粒<3mm),与 60.0g 玉米淀粉、25.0g 海藻胶、21.0g 小麦粉、16.0g 砂糖、15.0g 复合维生素粉、12.0g 食盐、3.0g 酶化血粉、1.2g 叶素、1.2g 化合物 If 及 80.0g 水混合,搅拌均匀制成馅状,置于盘中蒸 20min,冷却,再于 0~2℃冰水浴中恒温 1.0h,取出切成 20mm 左右的小块。

[0047] 将鸡肉馅块与调味液汁按比例装铝箔袋,真空包装,于 120℃消毒杀菌锅中 40min,所得成品呈浅褐色,微香甜。

[0048] 实施例 4 在鱼饲料中的应用

[0049] 将 12g 维生素 A、1.2g 维生素 D、1000g 维生素 E、340g 维生素 K、60.0g 硫胺素、50g 核黄素、81.0g 泛酸钙、200g 烟酸、40.0g 吡哆醇、100g 生物素、20.0g 叶酸、2g 氰钴氨素、400.0g 化合物 Ig、245g 肌醇混合均匀,备用。

[0050] 将 20.2Kg 豆粕碎制成粉,将 2000g 氯化胆碱粉碎并加入 4550g 油脂混合包装,将其他各维生素添加物准确称量,将豆粕粉和油脂搅拌均匀,再将预混维生素加入,继续搅拌,混合均匀即可。所得的饲料具有促进鱼、虾、蟹类水产生物的生长发育,特别适合产卵期的各种鱼类。

[0051] 实施例 5 烤火腿中的应用

[0052] 将 90g 氯化钠、30g 面粉、15g 三聚磷酸钠(STPP)、12g 蔗糖、5g 味精、1.5g 化合物 Ia(Everwhite™VCL)、1.5g 糊精、0.3g 亚硫酸钠及 820g 纯净水搅拌均匀,得浸泡液 1;将以

上各料去除 Ia 同上制备,作为浸泡液 2;将浸泡液 2 中的 Ia 换为同等量的维 C 磷酸酯镁,作为浸泡液 3。

[0053] 取以上浸渍液 1、2、3 各 30mL,分别注入 100g 食用后腿肉中,并翻滚 8h,再将其风干 2h,于 60℃下干燥、烟熏各 30min,再蒸 1h,从而制得烤火腿 1、2、3。

[0054] 将所得火腿 1、2、3 冷藏过夜(5℃),切成片状,风干 2h,然后检查其外观。所得火腿 1(浸泡液 1 浸泡)外观呈红色,比空白部分明显好,具体情况如下表 3:

[0055] 表 3

	添加物	切面色泽
1	Ia	鲜红色(+++)
2	空白	暗红色(-)
3	维 C 磷酸酯镁	红色(+)

[0057] 实施例 6 在水果罐头中的应用

[0058] 将 4g 氢氧化钠、0.2g 硬脂酰乳酸钠、5ml 食用酒精、100ml 水配制成碱液,然后将洗好的梨子放入其中浸泡,于 80℃时去皮,梨子表面碱残留液用少量醋酸中和,再用清水洗涤,去芯切半,备用。

[0059] 另将 0.6g 乳酸钙、0.5g 氯化钠、0.25g 柠檬酸、0.04g 化合物 Ib、100mL 水配成浸泡液,放入以上梨片,常温浸泡 2.0h,取出放入浓度 60%的砂糖溶液中,80℃浸泡 40min,冷至室温,静置 12h,取出入罐,灌注糖水、排气、封罐、杀菌、冷却制成糖水梨罐头。同时设置两个对照组,一组为空白对照,配方中去除化合物 Ib,其他组分及用量相同;另一组为维生素 C 对照,将配方中的化合物 Ib 替换为维生素 C。所制得的开罐糖水浓度约为 25%,梨块的可溶性固形物>18%,各组梨块的硬度对比见表 4,由表 4 可知配方中使用 L-抗坏血酸-3-O-糖苷的梨块硬度与其他两组糖水梨罐头梨片硬度差异显著。

[0060] 表 4

	添加物	糖水颜色	梨块硬度
1	Ib	接近无色	++
2	空白	浅黄色	-
3	维生素 C	黄色	+

[0062] 实施例 7 在饼干中的应用

[0063] 将 100g 面粉、2g 泡打粉、2g 食盐及 0.05g 化合物 Ic,混合均匀,再将 2g 酵母溶于 66ml 温水中,慢慢地倒入以上面粉中,混匀、和成面团,于 28℃发酵 20min,得面团 1;将以上配料除去 Ic,得面团 2;用等量维生素 C 替换配料中的化合物 Ic,得面团 3。

[0064] 另取 50g 面粉与 33g 酥油搅匀制成油酥面,用以上发酵好的面团 1、2、3 分别包裹油酥面并切成小块,压制成饼,190℃烘培 20min,得饼 1、饼 2、饼 3。

[0065] 按照国家标准(食品中丙烯酰胺含量的测定方法)检测上述饼中的丙烯酰胺含

量,结果见表 5 饼 1 为 :30.8 μ g/Kg、饼 2 为 :110.0 μ g/Kg,饼 3 为 70.2 μ g/Kg,可见添加了 Ic 的饼中的丙烯酰胺有明显降低。

[0066] 表 5

[0067]

	添加物	丙烯酰胺含量
1	Ib	30.8 μ g/Kg
2	空白	110.0 μ g/Kg
3	维生素 C	70.2 μ g/Kg

[0068]

[0069] 由表 6 中的数据可见,化合物 Ib 能有效控制致癌物质的产生。

[0070] 实施例 8 在保健饮料中的应用

[0071] 将 28.0g 白糖浆 (50%)、25.0g 无花果汁、3.0g 蜂蜜、0.3g 琼脂、0.05g 化合物 Id、0.04g 苯甲酸钠及 44.0g 饮用水 (硬度< 8) 混合均匀,从而制得饮料。

[0072] 所得饮品具有利咽解渴、抗炎消肿、清热生津、补充人体所需维生素等作用。

[0073] 实施例 9 在乳制品中的应用

[0074] 将 10.0g 高果糖玉米糖浆、9.0g 乳制品基质、0.29g 乳蛋白、0.19g 果胶、0.15g 乳酸、0.035g 化合物、0.67mg 食用氧化镁,加入 100g 纯净水,混合均匀即可。

[0075] 将以上混合物巴氏杀菌,并且暴露于光下 8 小时,并且将其与添加 Vc 磷酸酯镁样品做比较。品尝口感更好,外观也表现出其具有更好的稳定性。

[0076] 实施例 10 在啤酒中的应用

[0077] 将 2.0L 新制无任何添加剂的啤酒中,加入 0.01g 化合物 Ia,再将其与添加 Vc 磷酸酯镁样品放于日光下照射 15 天,取出对比,可见空白样明显色深。

[0078] 表 6

[0079]

	添加物	颜色
1	Ia	浅色
2	维生素 C	黄色

[0080] 由表可见化合物 Ia 较之维生素 C 可增加啤酒的稳定性,使保质期更长。