

维生素 E 抗油脂氧化的功能^{*}

赵贵兴

(黑龙江省农科院大豆所, 哈尔滨 150086)

摘要: 抗氧化功能是维生素 E 的一种基本功能. 维生素 E 特殊的化学结构与性质使得它既能抗油脂自动氧化, 又具有一定的淬灭¹O₂ 的能力. 本文根据目前公认的油脂氧化机理, 就维生素 E 抗油脂氧化的机理与具体功能进行了研究, 并且介绍了一些常见的油脂中的 PUFA 与维生素 E 的水平.

关键词: 维生素 E; 生育酚; 生育三烯酚; 抗氧化剂

中图分类号: TS 201.2 **文献标识码:** E **文章编号:** 1002-2767(2003)01-0045-04

The Function of Vitamin E as Oil Antioxidant

ZHAO Gui-xing

(Soybean Research Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086)

Abstract: Antioxygenation is a general function of vitamin E. The particular chemical structure and property of vitamin E make it an oil autoxidation inhibitor and a single oxygen quencher. According to the universally accepted oil oxidation mechanism, the oil antioxidation mechanism and concrete function of vitamin E are researched in this paper. Besides, the PUFA level and vitamin E level of some types of common oil and fat are introduced as well.

Key words: vitamin E; tocopherol; tocotrienol; antioxidant

0 前言

在油脂化学领域里, 关于延缓油脂的自动氧化及光氧化反应的研究是一项重要而艰巨的课题. 目前, 一般仍是采用加入药剂予以抑制的方法. 多年来, 世界卫生组织(WHO)批准的合成抗氧化剂只有十多种, 由于毒性、溶解度、变色及价格等问题, 使用上越来越受到限制. 天然维生素 E、阿魏酸、角鲨烯等天然抗氧化剂的开发利用正日益受到关注和重视.

天然维生素 E 是植物油脂中普遍存在的一类抗氧化剂, 它有两种基本结构, 一种是母育酚(Tocol)结构, 另一种是三烯酚(Trienol)结构. 随着 5, 7, 8 三个位置上的甲基数目的不同, 维生素 E 的结构与性质也不同. 具有母育酚结构的同系物称为生育酚(Tocopherol), 具有三烯酚结构的同系物称为生

育三烯酚(Tocotrienol).

1 油脂的氧化机理

在有空气存在的情况下, 油脂的氧化反应有如下三种类型: (1)自动氧化或空气氧化, 这是一种不须任何外加条件, 即使在黑暗与低温处也能进行的氧化反应; (2)光氧化, 即油脂在光照下进行的氧化反应; (3)酶氧化, 即有脂氧酶存在下的氧化反应.

由于三种氧化反应的机理各不相同, 所以同一种类型的脂肪酸酯分别进行以上三种不同的氧化反应, 所生成的不饱和氢过氧化物的结构也各不相同. 酶氧化的生成物具有光学活性, 反应十分复杂, 本文主要讨论自动氧化与光氧化.

1.1 油脂的自动氧化

油脂的自动氧化反应是自发的反应, 属于自由基链式反应的范畴. 经研究有下列三个阶段.

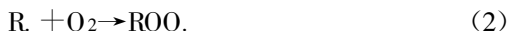
* 收稿日期: 2002-07-06

作者简介: 赵贵兴(1978-), 男, 吉林省永吉人, 在读硕士, 从事大豆品质分析及加工研究.

1.1.1 诱导阶段(Induction step)



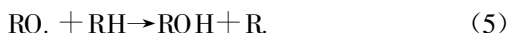
1.1.2 传播阶段(Propagation step)



生成的 ROOH 很容易发生各式各样的分解反应,例如:



RO· 和 HO· 都是非常活泼的自由基,与 RH 起反应均能生长 R·:



式(5)和(6)所生成的 R· 又重复(2)~(4)的反应,如此循环不止。

1.1.3 终止阶段(Termination step) 各种自由基在量的增加后相互结合,链式反应终止:



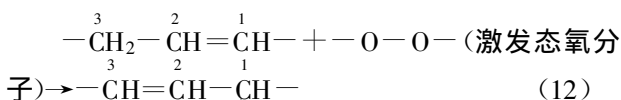
式中 RH 为参加反应的油脂中的不饱和底物, H 是邻近双键两旁的亚甲基上的氢原子。反应过程中产生的 R·、ROO·、RO· 及 HO· 等自由基均可以由电子自旋共振仪测定。但是如何引发(1)式,至今仍不太明确,其中有许多不同的争论,比较符合实际的还是通过 RO· 和 HO· 引发。根据(4)式,RO· 和 HO· 是由 ROOH 分解而来,而最初的 ROOH 是在自动氧化前经光氧化生成的。由光氧化生成的 ROOH 在过渡金属离子引发下迅速按式(10)及(11)分解:



式中 M 代表金属, n 为金属离子的价数。RO·、ROO· 及(4)式中的 HO· 均可以使式(1)生成 R·, 为链式反应创造了条件。因此,过渡金属离子是引发油脂自动氧化反应的主要因素之一,油脂在过渡金属离子限量以下及避光避热的条件下储存,可以阻止或延缓氧化反应的速度。

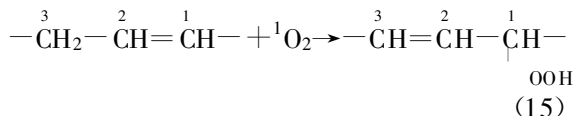
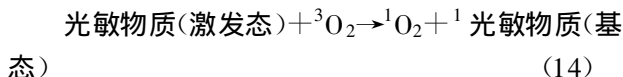
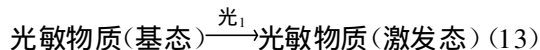
1.2 油脂的光氧化

油脂的光氧化机理不同于自动氧化,它是油脂与激发态氧分子之间的协同反应,如式(12):



基态氧分子具有三电子层结构,是顺磁性的,与其他大多数双原子分子化合物相反,它的基态是三线态($^3\text{O}_2$),而激发态是单线态($^1\text{O}_2$)。

基态氧分子并不是光敏物质,需要由其他激发态光敏物质传递能量,氧分子才能由 $^3\text{O}_2$ 变为 $^1\text{O}_2$,其反应过程如下:



在反应过程中,油脂的烯丙基有一个 σ 键的转移(即 1, 3 转移),因此生成的氢过氧化物以 1—OOH Δ^2 为主要形式。

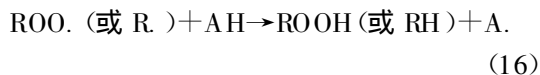
油脂光氧化的速度常数是自动氧化的 1 000 倍以上,所生成的氢过氧化物极易分解,分解产物 RO· 及 HO· 等自由基均能促使自动氧化反应所需的 R· 的产生。

2 维生素 E 既能抗油脂自动氧化又能淬灭 $^1\text{O}_2$

在油脂化学和食品化学中,将具有抑制自动氧化效能的物质称为抗氧化剂,具有抑制光氧化效能的物质称为激发态氧分子(或单线态氧分子,即 $^1\text{O}_2$)淬灭剂。

2.1 维生素 E 抗油脂自动氧化的作用机理

油脂的自动氧化是自由基链式反应,我们可以预期,如果一种物质具有与 RH 争夺 ROO· (或 R·) 的能力,那么它就能阻止或减少 R· 的生成,从而就可以抑制自动氧化反应的速度。这种物质一般被称为抗氧化剂,其反应机理如下:



式中 AH 为抗氧化剂, A 为抗氧化剂的自由基。常用的 AH 多为酚型化合物(如 δ -生育酚)。

作为油脂的抗氧化剂,除了与 ROO· 的反应速度要远大于 RH 之外,还须具备以下两个重要条件:(1)在油脂中有一定的溶解度;(2)与 ROO· 反应生成的抗氧化剂自由基必须具备一定的稳定性,而且没有氧化 RH 的能力。

生育酚(或生育三烯酚)是一种脂溶性维生素,具有酚型结构。而且生育酚有一条很大的侧链— $\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_3\text{H}$,生育三烯酚具有类

似的侧链, 只是 3', 7', 11' 位具有三个双键。这一侧链的体积很大, 因而可以降低酚的活力, 与 ROO· 反应生成稳定的生育酚醌自由基, 并且不会氧化 RH。

各种生育酚的抗氧化效能一般情况下, δ -生育酚 > γ -生育酚 > β -生育酚 > α -生育酚, 生育三烯酚大于相应的生育酚 (这可能与三烯酚的侧链上有三个双键有关)。天然维生素 E 的抗氧化能力大于合成的 BHA (叔丁基羟基茴香醚) 和 BHT (二叔丁基羟基甲苯), 并且天然维生素 E 无毒性, 因此, 天然维生素 E 已成为世界上广泛使用的抗氧化剂之一。

2.2 维生素 E 具有淬灭单线态氧(1O_2)的能力

激发态氧分子(1O_2)与油酸酯及亚油酸酯的反应速度常数约为 $1 \times 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 而 1O_2 与生育酚的反应速度常数为 $1 \times 10^{6-3} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (在不同溶剂中), 是前者的 100 倍左右, 因而生育酚有一定的淬灭的 1O_2 能力, 这是其他酚型化合物所无法相比的。但是在淬灭 1O_2 的同时, 生育酚本身也极易被 1O_2 所氧化, 产生氢过氧化物, 从而导致 R· 的生成。

但是, 如果在加入生育酚的同时, 向油脂中加入少量 β -胡萝卜素 (0.01%), 则既可以抑制自动氧化, 又可以抑制光氧化。这是由于生育酚在淬灭 1O_2 的同时, 可能产生的 R· 基均被 β -胡萝卜素所网络。

3 维生素 E 与硒在抗油脂氧化中的协同作用

很早就有人发现, 在油脂抗氧化方面, 维生素 E 与硒之间有着相互促进和相互弥补的效应。Rotruck 认为, 在抗油脂氧化过程中, 维生素 E 可以减少过氧化物的产生, 而硒作为 GCSH—Px (含硒谷胱甘肽过氧化酶) 的组成部分, 能够催化导致过氧化物的破坏反应, 因而二者殊途同归, 共同阻碍了能够引发式(1)的自由基的产生。

Scott 和 Shamberger 等从生物学角度上提出, 维生素 E 结合于生物膜上, 保护膜免受自由基进攻与氧化损伤; 而硒通过 GSH—Px 破坏过氧化物, 防止了有害自由基的形成及其对不饱和脂肪酸的进攻。

因此, 维生素 E 与硒在抗氧化方面有着不可分割的联系, 含硒 GSH—Px 分解已形成的过氧化物, 阻止了可能引发油脂过氧化的羟基自由基(HO·)和单线态氧(1O_2)的生成。维生素 E 阻止油脂氧化的链式反应, 减少了氢过氧化物的产生, 因而二者之间表现出“相互节省”的效应。

4 维生素 E 是生物体内 PUFA 的有效抗氧化剂

为了防止大量胆固醇在血管中沉积, 需摄取含有多元不饱和脂肪酸(PUFA)的植物油脂。这些不饱和脂肪酸是构成生物体内组织的必须成分, 而且可以清除血管中的胆固醇。因为动物体自身无法合成多元不饱和脂肪酸, 必须靠食物补充, 所以称为必须脂肪酸。代表性的必须脂肪酸有亚油酸, 曾一度被称为“维生素 F”, 另外还有花生四烯酸, 但在生物体内, 亚油酸可以转变为花生四烯酸。

PUFA 容易被氧化, 双键愈多, 被氧化的可能性愈大。摄入 PUFA 与维生素 E 缺乏之间的关系很早就已被人发现。让老鼠食用富含 PUFA 而缺乏维生素 E 的食物, 在其脂肪组织中测出有大量过氧化物的存在。而合成抗氧化剂, 如乙氧基醌和二苯基对苯二胺(DPPD), 虽然与生育酚的结构没有什么相似之处, 却被发现可以阻止维生素 E 的缺乏症状。

因此, 维生素 E 在生物体的组织中, 同样具有抗 PUFA 氧化的能力。普遍接受的抗氧化机理是, 引发和传递均属于自由基氧化, 维生素 E 可以阻止 PUFA 的自氧化传递(见表 1)。

表 1 自氧化反应与抗氧化反应

1 链引发(形成自由基)	$RH \rightarrow R\cdot$
2 自由基与氧气反应	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$
3 传递	$ROO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROOH$
4 抗氧化反应	$ROO\cdot + ArOH \rightarrow ArO\cdot + ROOH$ $ZrO\cdot + GSH \rightarrow ArOH + GS\cdot$
5 再生	$ZGS\cdot \rightarrow GSSG$ $GSSG + NADPH_2 \rightarrow ZGSH + NADP$

注: ArOH—生育酚或生育三烯酚; GS·—谷胱甘肽自由基;
GSSG—氧化谷胱甘肽; GSH—还原谷胱甘肽

Molenaar et al. 提出, 生育酚的苯并二氢吡喃环位于膜的极性表面, 植物醇侧链在膜的非极性内部与磷脂层中的 PUFA 相互作用。有人进一步提出, 生育酚与产生自由基的膜结合酶(NADPH 酶)相邻接。生育酚也可能是一种膜内自由基的有效净化剂, 因为通过膜的非极性部分生育酚移动非常快。

Mc Cay 与 King 提出, 过氧基与氢离子作用生成过氧化氢, 然后过氧化氢分别进入细胞的水相和膜内。谷胱甘肽过氧化酶(一种含硒酶)毁坏水相中的过氧化氢, 膜内的过氧化氢与过氧基作用生成羟基, 羟基能与膜内的生育酚反应。如果没有足够的生育酚来网络这些羟基, 这种强反应性基因将引发

膜内 PUFA 的过氧化反应。

5 几种常见油脂中的维生素 E 与 PUFA 的水平

饮食结构的合理化是维持身体健康的基本条件。其中脂肪方面,动物性脂肪与植物性脂肪的比例应以 1:2 为最理想,再高也要保持在 0.7 以下。动物性脂肪不但含有不少胆固醇,而且含有所谓储藏脂肪的饱和脂肪酸。另一种参考指标是多元不饱和脂肪酸(P)与饱和脂肪酸(S)-之比,即 P/S 值,应保持在 2 以上为宜。

PUFA 是生物膜(细胞膜、线粒体膜等)的基本组成部分,如果 PUFA 严重缺乏,人体(或动物体)就会出现一系列紊乱和病变。而大量摄取 PUFA 时,必须有维生素 E 等生物抗氧化剂的配合保护。这是因为 PUFA 容易被氧化,所生成的氧化物与蛋白质结合后,变成老化色素,促使人体老化。通过各种试验与统计,营养学家已求出 PUFA/VE 值在 0.6~0.8 之间较适宜。几种主要油脂中的多元不饱和脂肪酸及维生素 E 的含量列于表 2。

表 2 几种主要油脂中的脂肪酸及维生素 E 的水平

油脂种类	PUFA(g/100g)	P/S(PUFA/ SFA)	VE(mg)/PUFA(g)
大豆油	57.8	3.8	0.17
菜籽油	34.9	5.1	0.70
米糠油	35.2	1.8	0.77
玉米胚芽油	58.4	4.6	0.58
棉籽油	51.5	2.0	0.73
芝麻油	41.3	2.7	0.72
红花籽油	74.3	7.8	0.39
棕榈油	9.8	0.2	0.59
椰子油	2.3	0.03	0.19
牛油	12.4	0.3	
猪油	15.2	0.4	0.02
鸡油	15.4	0.2	
奶油	6.0	0.1	0.62
鱼油	25.1	0.6	

注: PUFA—多元不饱和脂肪酸; SFA—饱和脂肪酸。

由表 2 可见,菜籽油、玉米胚芽油、米糠油、棉籽油及芝麻油等都在较合理的范围之内,所以被认为是营养均衡的植物油。棕榈油与奶油中维生素 E 含量虽然甚低,但是其中 PUFA 含量也很低,所以尚可以列在平衡范围之内。而大豆油与红花籽油中,虽然 PUFA 含量较大,但是维生素 E 含量却甚低,所以在大量摄取这两种植物油时,必须主动加强维生素 E 的摄入量,以保护摄入的 PUFA 免被

氧化。

6 维生素 E 的安全性

维生素 E 被认为是不具有过剩症的脂溶性维生素,FAO/WHO 评估其安全性为 A(1)(即由食品添加物专门委员会认定为使用在食品中已完成毒性的鉴定之食品添加物),而且 FDA 将其排在 GRAS,所以安全性甚高。老鼠经口摄取的半致死量为 40mL/kg·d,7 d 间经口喂食,尚未发现有不良影响及毒性。而化学合成的维生素 E 可能因在生产过程中带入少量不明物而影响了产品的安全性,这不是维生素 E 本身的问题。

7 结束语

不饱和植物油的氧化稳定性不会比饱和的猪油差,其原因就是不饱和的植物油中含有大量生育酚,保护了不饱和的植物油脂。

多年以来,世界卫生组织(WHO)批准的合成抗氧化剂只有十多种,其中最常用的是 BHA 和 BHT,但是由于毒性问题,BHT 在美国和日本均已停止使用,BHA 在日本也已禁止使用。天然维生素 E 的抗氧化能力大于合成抗氧化剂 BHA 及 BHT,用量在 0.03%以内,其抗氧化效能就足够高。因此,天然维生素 E 等天然抗氧化剂必将日益受到人们的青睐。

参考文献:

[1] David DK. , An evaluation of the mutiple effects of the antiox-
idant vitamins[J] . Trend in food science & technology, 1997, 8
(6): 198-203.

[2] Bran AL, Toxicology and biochemistry of BHA and BHT[J] .
JAOCS. 1975, 52(2): 372-375.

[3] A. O. A. C., Official methods of analysis. 14th edition Ed[M] .
Washington, Willams S., Assoc of off anal chemists, DC. 1984.

[4] Namiki M. Antiox idants/ antimutagens in food, in CRC Crit
[M] . Boca Raton. Rev. Food Sci. nutr., CRC press. 1990.

[5] 孙登文. 维生素 E 抗油脂氧化的功能探讨[J] . 中国油脂, 1996,
21(3): 23-27.

[6] 杨貌端. 食用油脂中过氧化脂质的快速测定[J] . 食品与发酵工
业, 1994, (3): 57-59.

[7] 韩国麒. 用于食用油脂的抗氧化剂[J] . 郑州粮食学院学报,
1981, (2): 24-43.

[8] 凌关根. 食品添加剂手册[M] . 北京: 化学工业出版社,
1989. 64.

[9] 陈英译. 大学化学[M] . 上册, 香港: 香港新兴图书公司,
1979. 201-203.

[10] 邢其毅. 基础有机化学[M] . 上册, 北京: 化学工业出版社,
1980. 61.