

酚类抗氧化剂的主要转化产物 ——醌的研究进展

于亚星^{1,2}, 鲁海龙³, 孙尚德^{1,2}, 毕艳兰^{1,2}

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中原食品实验室, 河南 漯河 462000;

3. 中粮工科(西安)国际工程有限公司, 西安 710082)

摘要: 酚类抗氧化剂在抗氧化过程中的主要转化产物为醌类物质, 为了更深入地了解这些醌类物质的特点, 从化学结构、检测方法、抗氧化作用等方面总结常用抗氧化剂生育酚、鼠尾草酚、迷迭香酚、茶多酚、特丁基对苯二酚(TBHQ)的主要转化产物生育醌、鼠尾草醌、迷迭香醌、表儿茶素类醌及叔丁基对苯醌(TBBQ)的研究进展, 另外, 对一些醌类的细胞毒性进行了归纳。上述几种酚类抗氧化剂的转化产物醌类物质, 多采用高效液相色谱法检测, 它们中大部分具有抗氧化活性, 有些则在一定条件下具有促氧化效果。目前, 关于醌类细胞毒性的研究主要集中在TBBQ和生育醌。今后应加强醌类物质抗氧化作用、细胞毒性以及定量分析方法等方面的研究, 以期科学认识抗氧化剂和开发新型抗氧化剂奠定基础。

关键词: 抗氧化; 生育醌; 鼠尾草醌; 迷迭香醌; 表儿茶素类醌; 叔丁基对苯醌; 细胞毒性

中图分类号: TS221; TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)03-0032-09

Progress on quinones: A major transformation product of phenolic antioxidants

YU Yaxing^{1,2}, LU Hailong³, SUN Shangde^{1,2}, BI Yanlan^{1,2}

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001,

China; 2. Food Laboratory of Zhongyuan, Luohe 462000, Henan, China;

3. COFCO ET(Xi'an) International Engineering Co., Ltd.,

Xi'an 710082, China)

Abstract: The main transformation products of phenolic antioxidants in the antioxidant process are quinones. In order to gain a deeper understanding of the properties of these quinones, the progress of research on the main transformation products (tocoquinone, sage quinone, rosemary quinone, epigallocatechin quinone and *tert*-butyl benzoquinone (TBBQ)) of the commonly used antioxidants (tocopherol, carnosol, rosemanol, tea polyphenols and *tert*-butyl hydroquinone (TBHQ)) was reviewed in terms of their chemical structures, detection methods, antioxidant activities, and the cytotoxicity of some of them. Quinones, the transformation products of the above phenolic antioxidants, are mostly detected by high performance liquid chromatography (HPLC) and most of them have antioxidant activity, while some have pro-oxidant effects under certain conditions. Currently, studies of quinone cytotoxicity mainly focus on TBBQ and tocoquinone. In the future, research on the antioxidant effects, cytotoxicity and quantitative analysis methods of quinones should be intensified to lay the foundations for

the scientific understanding of antioxidants and the development of new antioxidants.

Key words: antioxidation; tocoquinone; sage quinone; rosemary quinone; epigallocatechin quinone; *tert*-butyl benzoquinone; cytotoxicity

收稿日期: 2023-10-07; 修回日期: 2023-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(32172131)

作者简介: 于亚星(1999), 女, 在读硕士, 研究方向为脂质化学与品质(E-mail) yyx6653@163.com。

通信作者: 毕艳兰, 教授(E-mail) bylzry@126.com。

富含不饱和脂肪酸的油脂在加工、储存及使用过程中易发生氧化酸败,这直接影响其色泽、风味、口感及营养品质。在油脂中添加抗氧化剂是解决以上问题的有效途径,抗氧化剂不仅可以保护油脂的色泽、风味和品质,而且可以有效延长油脂的货架期^[1]。

抗氧化剂在油脂抗氧化方面的应用一直是一个热门话题,特别是酚类抗氧化剂备受关注。抗氧化剂可分为天然与合成抗氧化剂,其中天然酚类抗氧化剂主要有维生素 E(α -、 β -、 γ -和 δ -生育酚及 4 种生育三烯酚)、茶多酚(主要成分为表儿茶素类化合物)及迷迭香提取物(主要成分为迷迭香酚、鼠尾草酚等)等,合成酚类抗氧化剂主要有特丁基对苯二酚(TBHQ)、丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)等^[2]。这些酚类抗氧化剂在抗氧化过程中会不可避免地生成醌类转化产物,如生育酚的主要转化产物是生育醌和生育红,表儿茶素类化合物的主要转化产物是表儿茶素类醌,鼠尾草酚和迷迭香酚的主要转化产物分别是鼠尾草醌和迷迭香醌^[3-4],TBHQ 的主要转化产物是叔丁基对苯醌(TBBQ)^[5]等。这些醌类物质是否具有细胞毒性,是具有促氧化作用还是抗氧化作用,在不同体系中如何定量检测等,这些均引起了科研工作者的广泛关注。

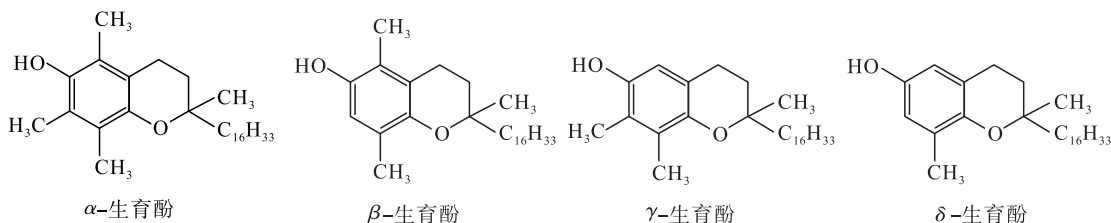


图1 α -、 β -、 γ -和 δ -生育酚的结构(参考文献[8])

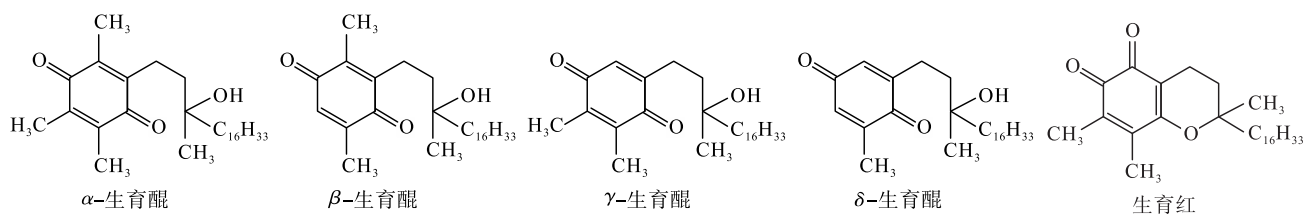


图2 α -、 β -、 γ -和 δ -生育醌及生育红的结构(参考文献[7-9, 12])

定性定量分析油脂中的生育醌,不仅可以分析生育酚与生育醌在油脂中的转化规律,还可以分析不同含量的生育醌对油脂品质如色泽等的影响。目前用于分析生育醌含量最常用的方法是高效液相色谱法(HPLC)。Kruk等^[13]以 1.5 mL 冷甲醇提取 100~150 mg 植物叶片中的 α -和 γ -生育醌,快速离心后获得甲醇提取液,在流动相为乙腈-甲醇-水(体积比 72:8:1)、 C_{18} 反相色谱柱及荧光检测器(290/330 nm 激发/发射波长)条件下进行 HPLC 分

析,结果表明,此方法具有灵敏度高、操作简便快速等优点,因植物叶片中油脂成分较少,其对生育醌检测的干扰程度较小。为了避免油脂干扰,Rennick等^[14]采用酸化(0.05% 乙酸)甲醇(每次 8 mL,共提取 3 次)于 60℃ 重复提取大豆油和葵花籽油(2 g)中的生育酚及生育醌,合并甲醇提取液,在氮气流下蒸发溶剂,复溶于 1 mL 甲醇中,离心分离,取甲醇层立即进行 HPLC 分析(Inertsil ODS-3 C_{18} 反相色谱柱,梯度洗脱,流动相 A 为 90% 甲醇溶液,流动相 B

1 几种酚类抗氧化剂的主要转化产物——醌的结构及检测方法

1.1 生育醌与生育红

维生素 E(V_E)广泛存在于植物油中,但不同植物油中所含 V_E 的种类和含量不同^[6]。 V_E 是生育酚和生育三烯酚的总称,除个别油脂如棕榈油含生育三烯酚(约占 V_E 的 33%)外,其他常见植物油中 V_E 的主要成分是生育酚^[2]。生育酚主要分为 α -、 β -、 γ -和 δ -生育酚(结构如图 1 所示),它们的主要转化产物有 α -、 β -、 γ -和 δ -生育醌^[7-8]及生育红^[9](结构如图 2 所示)。生育醌会使油脂的色泽加深,张余权^[10]在研究植物油回色机制时发现 γ -生育醌是导致油脂回色的主要因素,郑立友^[11]也报道了生育红会导致脂肪酸甲酯的脂质基质色泽加深,且生育红的浓度越高,色泽越深。

为 100% 甲醇, 荧光检测器激发波长和发射波长分别为 292 nm 和 326 nm), 以外标法进行定量, 结果表明, 该方法能够成功分离出生育酚与 α -生育醌, 但未能检测出 γ -和 δ -生育醌, 而且对 α -生育醌的提取是否完全及其他生育醌是否会干扰并未深入研究。为了解决生育酚及其醌的油溶性较强^[15] 所导致的从油脂中提取困难的问题, 科研人员尝试采用冷冻预处理的方法来解决, 如张余权^[10] 和黄留敏^[16] 以 300 mL 乙醇萃取含 γ -生育酚的油脂 (不含其他生育酚), 将乙醇萃取液分别置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中冷冻保存 24 h, 冷冻离心取上清液, 并用旋转蒸发仪除去乙醇, 薄层色谱法分离生育红, 再经甲醇萃取后采用反相 HPLC 进行分析, 结果表明, 冷冻预处理的方法可以有效避免油脂的干扰, 但作者仅用于 γ -生育酚氧化产物的定性分离及鉴定, 并未提及提取的准确度。另外, 正相 HPLC 可以省略从油脂中提取生育酚及其醌的步骤, 直接带油脂进行分析, 如: Zheng 等^[17] 将 0.2 g 玉米油溶解于 2 mL 正己烷中, 在 Sepax HP-Silica 正相色谱柱、流动相为异丙醇-正己烷 (体积比 1.5:98.5)、紫外检测器波长 284 nm 条件下, 利用正相 HPLC 定量分析了玉米油 (添加 50~1 000 mg/kg 的生育红) 中的生育红含量; Kreps 等^[8] 利用正相 HPLC, 在 Supelcosil LC-Diol 正相色谱柱、流动相为正己烷-异丙醇 (体积比 98.8:1.2) 条件下分析溶解于正己烷的葵花籽油 (油样用正己烷稀释至 0.1 g/mL) 中 α -生育酚和 α -生育醌, 分别在保留时间 5 min 和 13 min 时出现 α -生育酚和 α -生育醌的色谱峰, 但并未考虑油样中其他生育酚及其醌的干扰。可见, 当油脂中同时含有 α -、 β -、 γ -和 δ -生育酚及其醌时, 正相 HPLC 的流动相能否完全分离目标物还未可知。因此, 如何精准分离纯化油脂中的生育醌与生育酚是研究的难点。

1.2 鼠尾草醌

鼠尾草醌是一种天然抗氧化剂, 多为鼠尾草或迷迭香提取物, 其主要转化产物为鼠尾草醌^[1, 3] (结构如图 3 所示)。关于鼠尾草醌的定量分析方法也有一些报道, 最常用的方法是 HPLC。Masuda 等^[18] 以豆蔻酸乙酯和亚油酸乙酯为原料研究鼠尾草醌抗氧化性的热恢复机制, 以甲醇提取乙酯中的鼠尾草醌并采用反相 HPLC 以外标法定量分析鼠尾草醌的含量变化, 其检测条件为 Daisopak ODS-AP 色谱柱, 流动相为甲醇-水-冰乙酸 (体积比 85:15:1), 紫外检测器波长 284 nm。同样, Masuda 等^[19] 在水相鼠尾草醌恢复抗氧化活性的研究中, 采用反相

HPLC 以外标法定量分析乙腈溶液 (乙腈与水体积比 9:1) 中鼠尾草醌与鼠尾草酚的含量, 测定方法较脂肪酸乙酯体系仅有流动相更改为甲醇-水-冰乙酸 (体积比 75:25:1), 这可能是由于鼠尾草醌所处的体系极性不同导致的。可见, 鼠尾草醌在不同体系中 (乙酯体系或含水体系) HPLC 测定的流动相有所不同, 因此需要根据鼠尾草醌所处的体系科学合理地选择分析方法, 才能更准确地定量分析。

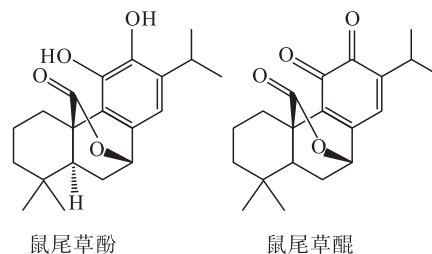


图 3 鼠尾草酚与鼠尾草醌的结构 (参考文献[3, 18])

1.3 迷迭香醌

迷迭香醌也是鼠尾草或迷迭香提取物中的一种天然抗氧化剂, 在油脂中具有显著的抗氧化作用^[1], 其主要转化产物为迷迭香醌^[19] (结构如图 4 所示)。对比图 3 和图 4 可知, 迷迭香酚与鼠尾草酚的结构相似, 其转化产物迷迭香醌与鼠尾草醌的结构也极为相似, 因此理论上采用 HPLC 也可实现对迷迭香酚及其醌的定量分析, 但目前关于迷迭香醌在油脂中定量分析方法的报道非常少, 亟需科研工作者对其展开深入研究。

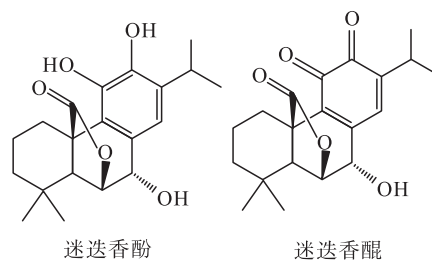


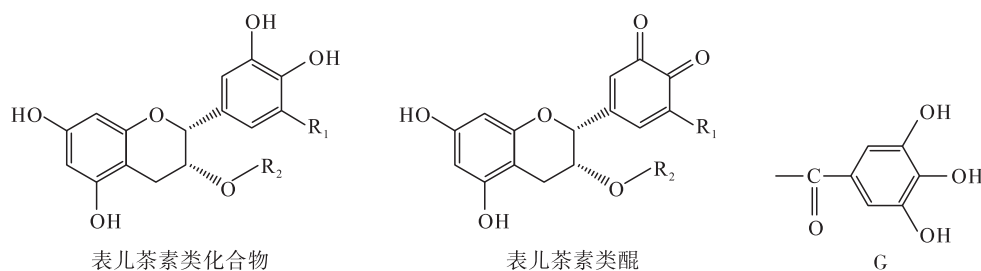
图 4 迷迭香酚与迷迭香醌的结构 (参考文献[19-20])

1.4 表儿茶素类醌

表儿茶素类化合物是茶多酚中的主要物质, 也是常见的天然抗氧化剂^[21]。表儿茶素类物质主要有 4 种, 分别为表儿茶素 (Epicatechin, EC)、表没食子儿茶素 (Epigallocatechin, EGC)、表儿茶素没食子酸酯 (Epicatechin gallate, ECG) 和表没食子儿茶素没食子酸酯 (Epigallocatechin gallate, EGCG)^[22]。4 种表儿茶素类化合物的主要转化产物分别为表儿茶素醌 (ECQ)、表没食子儿茶素醌 (EGCQ)、表儿茶素没食子酸酯醌 (ECGQ)、表没食子儿茶素没食子酸酯醌 (EGCGQ)^[22-25] (结构如图 5 所示)。表儿茶素类化合物及其醌一般采用 HPLC 进行定量分析。

Tanaka 等^[26]在研究不同植物组织匀浆(分别将 50 g 枇杷、梨和蓝莓等 62 种植物原料在 100 mL 水中均质并过滤后的组织匀浆作为氧化酶)对 EC、EGC 的转化产物醌类物质生成的影响时,采用 HPLC [Cosmosil 5C₁₈ - AR II 色谱柱,流动相为含 50 mmol/L H₃PO₄的乙腈溶液,梯度洗脱程序为 10% ~ 30% (15 min) 和 30% ~ 75% (30 min),流速为 0.8 mL/min,MD-910 光电二极管阵列检测器]分析 EC、EGC 的转化产物醌类物质含量,以外标法定量。Hernández 等^[27]通过 HPLC-MS 确定了 EC 和 EGCG 的主要转化产物分别为 ECQ 和 EGCGQ,其 HPLC 条件为 Sunfire™ C18 色谱柱,流动相 A 为含 0.05% 甲酸的水溶液,流动相 B 为乙腈-流动相 A (体积比 1:4)、流动相 C 为乙腈,梯度洗脱,以外标

法分别定量。HPLC 可以很好地定量分析表儿茶素类化合物及其醌,由于其油溶性差,因此比生育酚及其醌、鼠尾草酚及其醌、迷迭香酚及其醌的分析步骤简单,理论上通过甲醇或者乙腈等溶剂就可从油脂中提取表儿茶素类物质及其醌,然后采用反相 HPLC 进行定量分析。然而,目前仅局限于表儿茶素类物质及其醌的研究,茶多酚中其他化合物(如黄酮类、花青素类、酚酸类)转化产物的研究非常少,亟需进一步研究它们在油脂中转化产物的性质及定量分析的方法。另外,茶多酚中的表儿茶素等系列多酚类物质不稳定,极易氧化,如何降低或避免提取过程中的转化也是定量检测及制备过程需要深入研究的问题。



注:EC、ECQ. R₁ = H、R₂ = H;EGC、EGCQ. R₁ = OH、R₂ = H;ECG、ECGQ. R₁ = H、R₂ = G;EGCG、EGCGQ. R₁ = OH、R₂ = G

图5 4种表儿茶素及其醌的结构(参考文献[22-25])

1.5 TBBQ

TBHQ 作为强抗氧化剂被广泛应用于油脂和含油食品中,其在发挥抗氧化作用时很容易转化为 TBBQ^[28-29](结构如图6所示)。

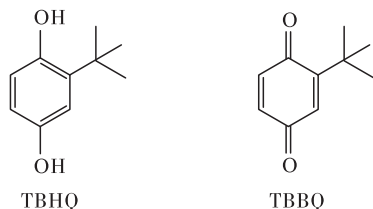


图6 TBHQ 与 TBBQ 的结构(参考文献[29-30])

TBHQ 与 TBBQ 在食品中的定量分析方法比较常见的是 HPLC^[30]、气相色谱法(GC)^[30]和红外光谱法^[31]等。Li 等^[32]建立了一种正相 HPLC 测定食用油中 TBHQ 和 TBBQ 含量的方法,其使用甲醇从油脂中萃取 TBHQ 和 TBBQ,然后在正相硅胶色谱柱,流动相 A 为含 5% 乙酸乙酯的正己烷,流动相 B 为含 5% 异丙醇的正己烷,梯度洗脱,流速 0.8 mL/min,紫外检测器双检测波长分别为 280 nm (TBHQ) 和 310 nm (TBBQ),柱温 30℃ 条件下进行 HPLC 分析,与反相 HPLC [Symmetry C₁₈ 色谱柱,流动相为含 0.5% 甲酸的甲醇溶液(体积分数 65%)] 的检测效果相比,正相 HPLC 克服了 TBBQ 的还原

问题(TBBQ 容易被反相 HPLC 的流动相甲酸或水还原为 TBHQ),能够同时准确地分析油脂中 TBHQ 和 TBBQ 含量。叶沁^[33]分别利用乙腈饱和的正己烷溶液和正己烷饱和的乙腈溶液萃取油样中的 TBHQ 和 TBBQ,溶剂旋蒸近干后,用乙腈溶解定容,再采用 GC 定量分析 TBHQ 和 TBBQ 的含量,其 GC 检测条件:HP-5 色谱柱;载气为氦气;进样口温度 280℃;升温程序为初温 60℃(保持 2 min),然后以 10℃/min 升到 250℃(保持 10 min)。叶沁等^[31]对红外光谱法快速测定油脂中 TBBQ 含量进行了研究,其中油样处理方式为用正己烷饱和的乙腈溶液萃取,定容后得到 TBBQ 乙腈溶液,然后进行红外光谱采集,对比分析了朗伯比尔定律及偏最小二乘法的建模效果,结果表明,两种建模方法均能有效测定油脂中 TBBQ 的含量,且朗伯比尔定律法预测准确度更高。另外,Dong 等^[34]利用聚乙烯亚胺(PEI)的胺基易与 TBBQ 结合形成有色化合物(在 478 nm 处有最大吸收)的性质,建立了一种比色法测定食用油中 TBBQ 的含量,该方法中 TBBQ 的线性范围为 3.0 ~ 100.0 μg/g,检出限为 1.8 μg/g,比色法的定量分析结果与 HPLC 高度吻合,说明建立的比色法对食用油中 TBBQ 含量的监测具有较好的适用性。

可见,针对 TBBQ 在油脂中的定量分析方法已趋于成熟,或可考虑测定成本、检测简便性、精确度等方面合理地选择食品中 TBBQ 的定量测定方法。

2 几种酚类抗氧化剂的主要转化产物——醌的抗氧化作用

2.1 生育醌及生育红

生育酚是植物油中天然存在的微量成分,已有大量研究表明生育酚具有很好的抗氧化效果,有学者提到生育酚的转化产物在植物油中可能是一种潜在的抗氧化剂^[14],在人体细胞中也具有抗氧化活性^[35-36]。但是生育酚的醌类转化产物在油脂体系中有时表现为抗氧化作用,有时表现为促氧化作用。Rennick 等^[14]在一级大豆油和葵花籽油的煎炸体系中研究了生育酚和生育醌的含量变化,结果发现,在添加 α -生育酚的葵花籽油(α -生育酚含量为 1 128 mg/kg)中,煎炸时间 0~10 h 时, α -生育醌含量从 0 上升至 164 mg/kg,而随着煎炸时间的延长 α -生育醌的含量逐渐减少,在 40 h 时显著降低至 54 mg/kg,同样在添加 α -生育酚的大豆油中, α -生育醌也呈先上升后下降的趋势,该作者认为生育醌含量的上升是由于 α -生育酚发挥抗氧化作用部分转化为 α -生育醌,而生育醌含量的降低可能是因为 α -生育醌具有与 α -生育酚类似的抗氧化作用所致。也有学者报道 γ -生育酚的转化产物醌类物质在低浓度(10~50 mg/kg)时具有一定的抗氧化活性^[9]。郑立友^[11]利用 Rancimat 法研究了 γ -生育酚的转化产物之一——生育红的抗氧化活性,结果发现,添加 1 000 mg/kg 生育红的玉米油的氧化诱导期(3.41 h)显著低于添加 1 000 mg/kg γ -生育酚(4.52 h)和添加 200 mg/kg TBHQ(7.61 h)的,但显著高于空白油样(1.52 h)的。从结构上看,生育红并不具备抗氧化作用,但却在玉米油中表现出明显的抗氧化效果,这可能是因为生育红与生育酚可以相互转化,即生育酚氧化后生成生育红,生育红在有还原物质供氢的情况下也可以转化为生育酚。Harrison 等^[37]的研究也发现生育醌与生育酚在一定条件下可以相互转化。Lindsey 等^[36]探究了 α -生育酚及其醌、 γ -生育酚及其醌在花生四烯酸中的抗氧化效果,结果表明, α -生育醌具有抗氧化作用,而 γ -生育醌在低浓度时表现出抗氧化作用,在高浓度时表现出促氧化作用。郭晓峰^[12]研究了 δ -生育酚转化产物(主要成分是 δ -生育醌)对猪油氧化诱导期的影响,也发现添加 50~2 000 mg/kg 的 δ -生育醌后,猪油的氧化诱导期显著降低,且随着 δ -生育醌添加量的增大,氧化诱导期逐渐缩短,

显示出明显的促氧化作用。郭晓峰等^[38]还报道了 α -生育酚在大豆油中添加量高于 200 mg/kg 时表现出促氧化作用,认为其可能是 α -生育酚部分转化为 α -生育醌所致。

目前,关于不同生育醌在植物油中的抗氧化或者促氧化效果及其机制的研究还不充分,亟需研究验证。

2.2 鼠尾草醌

鼠尾草醌广泛存在于唇形科芳香植物(如鼠尾草和迷迭香)中,且低浓度的提取物就可以有效延缓煎炸油的氧化^[39]。目前,已有大量研究表明鼠尾草醌在食品中表现出明显的抗氧化效果^[40-41],也有研究发现其主要转化产物——鼠尾草醌具有较好的抗氧化活性,这可能来源于鼠尾草醌在抗氧化过程中转化成了鼠尾草醌而表现出抗氧化活性^[42]。Masuda 等^[18]研究发现,含鼠尾草醌的亚油酸乙酯体系在 37℃ 热处理 2 h 后没有显示出任何抗氧化活性(诱导期为 0 h),而在 150℃ 处理 2 h 后观察到较强的抗氧化活性,并显示出清晰的诱导期(1.4 h),对比不同处理温度,在 170℃ 处理显示出最大的抗氧化活性(诱导期显著延长至 2.3 h),通过 HPLC 分析发现鼠尾草醌在高温下部分转化为鼠尾草醌,从而解释了高温下鼠尾草醌具有较强抗氧化活性的原因。Masuda 等^[19]发现鼠尾草醌在含水乙腈中处理恢复了其较强的抗氧化活性,经 HPLC 分析,鼠尾草醌部分被还原成鼠尾草醌。可见,在不同体系下,鼠尾草醌被还原的条件有所不同,还原的条件是否影响油脂的品质有待深入研究。

2.3 迷迭香醌

迷迭香醌是一种天然的多酚化合物,常在迷迭香等植物中发现,且已被证实具有很强的抗氧化活性,能够中和自由基并增强油脂的稳定性和延长保质期,其主要转化产物为迷迭香醌。目前还没有研究表明迷迭香醌具有抗氧化效果,但迷迭香醌(图 4)与鼠尾草醌(图 3)的结构相似,因此推测迷迭香醌或许具有与鼠尾草醌相似的抗氧化活性,还需进一步深入的研究。

2.4 表儿茶素类醌

表儿茶素类化合物是从茶叶中提取的一种天然多酚化合物,与茶的香气、味道和抗氧化特性密切相关。大量研究表明,表儿茶素类化合物具有很强的抗氧化作用,其主要转化产物表儿茶素类醌(ECQ、EGCQ、ECGQ 以及二聚体醌)可能也有一定的抗氧化作用^[43-44]。Tanaka 等^[45]将 EGCG 在含水体系中(562 g 梨在 500 mL 水中均质并过滤作为

氧化酶)进行酶促氧化来研究 EGCG 的转化产物,结果发现,二聚体醌的生成可能与 EGCGQ 具有较高的抗氧化活性有关。

目前,关于表儿茶素类醌抗氧化机制的研究还比较少,Sawai 等^[46]在研究表儿茶素、没食子酸乙酯、抗坏血酸与 α -生育酚清除 DPPH 自由基的效果中提到,在表儿茶素(0.015 mmol)分别与没食子酸乙酯(0.015 mmol)和 α -生育酚(0.015 mmol)混合作用时,没食子酸乙酯或 α -生育酚可将表儿茶素醌还原为表儿茶素(¹³C 核磁共振鉴定),从而使其清除 DPPH 自由基的能力增强。笔者认为即使表儿茶素醌不被还原为表儿茶素,由于表儿茶素醌的结构(图5)中仍含有酚羟基,可能有利于其参与延缓油脂自由基氧化反应,从而发挥抗氧化作用。具体哪种作用效果更大,还需深入研究表儿茶素醌的复杂化学性质和抗氧化机制。

目前,表儿茶素类化合物和表儿茶素类醌因难溶于油脂而使其在油脂中抗氧化效果的研究极少,为了提高表儿茶素类物质在油脂中的溶解度,将茶多酚(表儿茶素类化合物丰富)与棕榈酰氯(棕榈酸羧基端的羟基被氯取代)酯化生成的茶多酚棕榈酸酯产品也在广泛开发与应用^[47],但是针对茶多酚棕榈酸酯转化产物的研究尚不充分。

2.5 TBBQ

TBHQ 是目前常用的一种合成抗氧化剂,广泛应用于油脂储存和食品加工过程中,可有效延长产品的货架期。TBBQ 是 TBHQ 的主要转化产物,人们普遍认为 TBHQ 在食用油中向 TBBQ 转化有两种途径,一种途径是 TBHQ 被食用油中溶解的氧气直接氧化生成 TBBQ,另一途径是 TBHQ 与脂质自由基($R\cdot$)或脂质过氧化自由基($ROO\cdot$)反应生成

TBBQ^[48](见图7),而且 TBBQ 的生成量会影响 TBHQ 的抗氧化效果。Kurechi 等^[49]的研究证实了 TBBQ 是 TBHQ 的一种转化产物,并采用活性氧法测定了 TBBQ 在不同基础油(猪油、大豆油和油酸甲酯)中的抗氧化活性,结果表明,当添加量为油质量的 0.01% 时,TBBQ 可以使猪油(5.1 h)、大豆油(10.3 h)和油酸甲酯(7.0 h)的氧化诱导期分别延长至 10.8、10.8、8.0 h,但抗氧化效果显著弱于 TBHQ(64.0、35.1、22.3 h)和 BHA(47.8、12.5、38.8 h)。许晓兰^[50]采用 Rancimat 法探讨了不同温度(100、110、120、130、140 °C)、不同添加量(0、25、50、100、150、200 mg/kg)的 TBBQ 在猪油中的抗氧化效果,结果显示,TBBQ 的抗氧化效果随添加量的增加而增强,如在 100 °C 时,TBBQ 添加量从 0 增加到 200 mg/kg,氧化诱导期最高延长至空白猪油的 1.88 倍,但随着温度的升高 TBBQ 的抗氧化活性减弱,这可能与 TBBQ 在高温下以挥发的形式损耗有关。

此外,有学者报道了 TBBQ 可能的抗氧化机制(见图8),在加热过程中一部分 TBBQ 会转化成 TBHQ,从而表现出抗氧化活性^[50]。Li 等^[51]报道了 TBBQ 会在食用油中被还原为 TBHQ,但转化量很小,例如,当大豆油样品在室温下保存 4 周和 8 周时,TBBQ 含量分别从最初的 196.11 mg/kg 下降到 181.27 mg/kg 和 147.42 mg/kg,TBHQ 含量分别从最初的不存在增加到 5.41 mg/kg 和 7.81 mg/kg,但 TBBQ 的损失量远高于 TBHQ 的增加量。那么 TBBQ 大量损失的原因是什么,是否有 TBHQ 以外的物质生成,需要进一步鉴定。

综上所述,已有大量的研究充分说明了 TBBQ 在油脂体系中的确具有抗氧化活性,但对 TBBQ 在油脂中的转化规律还需进一步探索。

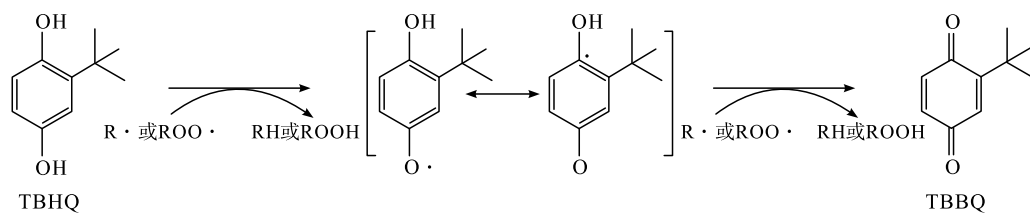


图7 TBHQ 转化为 TBBQ 的一种途径(参考文献[48])

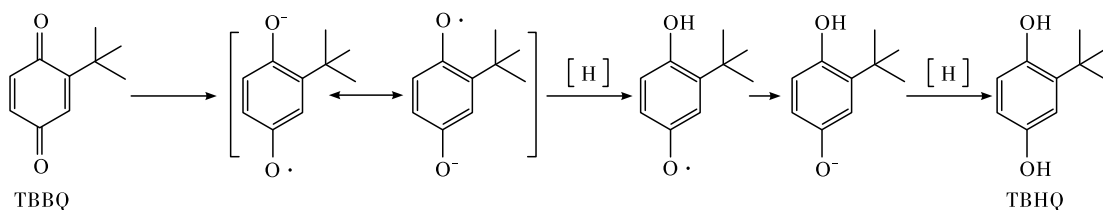


图8 TBBQ 可能的抗氧化机制(参考文献[50])

3 某些酚类抗氧化剂主要转化产物——醌的细胞毒性

细胞毒性一般是指细胞在接受有害刺激时发生的一种不正常的细胞凋亡或细胞坏死。随着抗氧化剂在食品行业的广泛使用,在关注抗氧化剂在食品中抗氧化效果的同时,它们的安全性也引起了广泛的关注,因此对其添加量有一定的限制,粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)要求几种合成抗氧化剂(TBHQ、BHA、BHT等)的添加量不能超过200 mg/kg^[52]。近年来,有研究发现有些酚类抗氧化剂的转化产物——醌类具有细胞毒性^[53],但目前报道的关于醌类细胞毒性的研究主要集中在TBBQ^[33]和生育醌^[54]。Ye等^[55]采用MTT法、Hoechst 332528染色法和流式细胞术分析评估了TBBQ对RAW 264.7细胞的毒性,结果表明,TBBQ通过调节S/G2转变,剂量依赖性和时间依赖性抑制细胞生长,抑制DNA合成,并且当TBBQ的质量浓度为10.71 μg/mL时,对RAW 264.7细胞有50%的抑制作用,这一阈值低于油中TBBQ的残留水平。Jones^[56]、Calviello^[57]等研究发现,生育醌对淋巴细胞和癌细胞均具有较强的细胞毒性,可诱导细胞凋亡,并且一致认为γ-生育醌也可能是一种潜在的化疗药物。由此可见,不同醌类物质引起的细胞毒性对人体健康并不只有消极影响,也有可能是治疗癌症的有效药物,但还需进一步验证。

4 结 语

酚类抗氧化剂在发挥抗氧化作用的同时不可避免地会转化成醌类物质,某些醌类转化产物具有一定的细胞毒性,但大部分醌类物质具有不同程度的抗氧化活性,而有些则在一定条件下具有促氧化效果。因此,亟需进一步探究醌类物质在油脂中的抗氧化效果、作用机制、转化条件及转化规律,加强对醌类物质与相应酚之间分离纯化及定量分析方法的研究,同时深入研究各种醌类物质的细胞毒性和进行动物实验,以期科学认识抗氧化剂并开发应用新型抗氧化剂奠定基础。

参考文献:

[1] SHAHIDI F, WANASUNDARA P K. Phenolic antioxidants [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 1992, 32(1):67-103.
[2] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2023.
[3] WEI G J, WANG M F, ROSEN R T. Identification of thermal decomposition products of carnosol, an antioxidant in rosemary and sage [J]. *J Food Lipids*, 1999, 6(2): 173-179.

[4] WEI G J, HO C T. A stable quinone identified in the reaction of carnosol, a major antioxidant in rosemary, with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical [J]. *Food Chem*, 2006, 96(3): 471-476.
[5] KURECHI T, AIZAWA M, KUNUGI A. Studies on the antioxidants XVIII: Oxidation product of tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) (I) [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1983, 60(11): 1878-1882.
[6] 温运启, 刘玉兰, 王璐阳, 等. 不同食用植物油中维生素E组分及含量研究[J]. *中国油脂*, 2017, 42(3): 35-39.
[7] KOBAYASHI N, DELLAPENNA D. Tocopherol metabolism, oxidation and recycling under high light stress in *Arabidopsis* [J]. *Plant J*, 2008, 55(4): 607-618.
[8] KREPS F, KYSELKA J, BURCOVA Z. Synthesis and analysis of tocopheryl quinone and tocopherol esters with fatty acids in heated sunflower oil [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2016, 118(5): 788-802.
[9] ZHENG L Y, JIN J, SHI L K, et al. *Gamma* tocopherol, its dimmers, and quinones: Past and future trends [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2020, 60(22): 3916-3930.
[10] 张余权. 植物油储存过程中回色机理研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2015.
[11] 郑立友. 生育红的合成、化学稳定性及其与油脂回色的相关性研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2020.
[12] 郭晓峰. δ-生育酚在精炼油脂中的抗氧化、热损耗及其转化产物的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
[13] KRUK J, SZYMAŃSKA R, KRUPINSKA K. Tocopherol quinone content of green algae and higher plants revised by a new high-sensitive fluorescence detection method using HPLC: Effects of high light stress and senescence [J]. *J Plant Physiol*, 2008, 165(12): 1238-1247.
[14] RENNICK K A, WARNER K. Effect of elevated temperature on development of tocopherolquinones in oils [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(6): 2188-2192.
[15] MBA O I, DUMONT M J, NGADI M. Thermostability and degradation kinetics of tocopherols and carotenoids in palm oil, canola oil and their blends during deep-fat frying [J]. *LWT - Food Sci Tech*, 2017, 82: 131-138.
[16] 黄留敏. 热损大豆的油脂成分分析及其中四种色素的稳定性及吸附脱除效果的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022.
[17] ZHENG L Y, KARRAR E, XIE L L. High-purity tocopherol improves the stability of stripped corn oil under accelerated conditions [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2020, 122(2): 0307[2023-10-07]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900307>.
[18] MASUDA T, KIRIKIHARA T, TAKEDA Y. Thermal recovery of antioxidant activity from carnosol quinone, the

- main antioxidation product of carnosol[J]. J Sci Food Agric, 2004, 84(11): 1421-1427.
- [19] MASUDA T, KIRIKIHARA T, TAKEDA Y. Recovery of antioxidant activity from carnosol quinone: Antioxidants obtained from a water - promoted conversion of carnosol quinone[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(17): 6831-6834.
- [20] 陈四利, 周雪晴, 刘祥义, 等. 迷迭香化学成分研究[J]. 精细化工, 2009, 26(9): 882-884, 899.
- [21] 王利, 翟金兰, 杨婷, 等. 茶多酚的应用及提取方法[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(3): 154-156.
- [22] TANAKA T, KOUNO I. Oxidation of tea catechins: Chemical structures and reaction mechanism[J]. Food Sci Technol Res, 2003, 9(2): 128-133.
- [23] SANG S, YANG I, BUCKLEY B, et al. Autoxidative quinone formation *in vitro* and metabolite formation *in vivo* from tea polyphenol (-) - epigallocatechin-3-gallate: Studied by real-time mass spectrometry combined with tandem mass ion mapping[J]. Free Radic Biol Med, 2007, 43(3): 362-371.
- [24] KONDO K, KURIHARA M, MIYATA N, et al. Mechanistic studies of catechins as antioxidants against radical oxidation[J]. Arch Biochem Biophys, 1999, 362(1): 79-86.
- [25] ROGINSKY V, ALEGRIA A E. Oxidation of tea extracts and tea catechins by molecular oxygen[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(11): 4529-4535.
- [26] TANAKA T, MINE C, INOUE K, et al. Synthesis of theaflavin from epicatechin and epigallocatechin by plant homogenates and role of epicatechin quinone in the synthesis and degradation of theaflavin[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(7): 2142-2148.
- [27] HERNÁNDEZ I, ALEGRE L, MUNNÉ - BOSCH S. Enhanced oxidation of flavan-3-ols and proanthocyanidin accumulation in water-stressed tea plants[J]. Phytochemistry, 2006, 67(11): 1120-1126.
- [28] XU X L, BI Y L, WANG H Y. Transformation of TBHQ in lard and soybean oils during room temperature storage [J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2019, 121(8): 0510 [2023-10-07]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800510>.
- [29] WU Z Y, YE Q, WANG J S. Accumulation of 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone in fried food rich in protein and its conversion in oil during deep-frying [J/OL]. Food Control, 2022, 131: 108437 [2023-10-07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108437>.
- [30] YE Q, XIA C S, NIE X H. Accumulation of 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone in frying oil and fried food during repeated deep fat frying processes[J]. J Am Oil Chem Soc, 2020, 97(8): 879-888.
- [31] 叶沁, 卢文静, 谌迪, 等. 基于 FTIR 技术快速测定食用油中叔丁基对苯醌含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(12): 151-157.
- [32] LI J, BI Y L, LIU W. Simultaneous analysis of tertiary butylhydroquinone and 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone in edible oils by normal-phase high-performance liquid chromatography [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(38): 8584-8591.
- [33] 叶沁. 油脂煎炸过程中 TBBQ 生成规律、危害控制及其细胞毒性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- [34] DONG B, QU H, YAN L, et al. Colorimetric detection of 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone in edible oils based on a chromogenic reaction with commercial chemicals [J/OL]. Food Chem, 2023, 400: 134037 [2023-10-07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134037>.
- [35] SIEGEL D, BOLTON E M, BURR J A, et al. The reduction of α -tocopherolquinone by human NAD(P)H: Quinone oxidoreductase: The role of α -tocopherolhydroquinone as a cellular antioxidant[J]. Mol Pharmacol, 1997, 52(2): 300-305.
- [36] LINDSEY J A, ZHANG H, KASEKI H, et al. Fatty acid metabolism and cell proliferation. VII. Antioxidant effects of tocopherols and their quinones[J]. Lipids, 1985, 20(3): 151-157.
- [37] HARRISON W H, GANDER J E, BLAKLEY E R, et al. Interconversions of α -tocopherol and its oxidation products [J]. Biochim Biophys Acta, 1956, 21: 150-158.
- [38] 郭晓峰, 毕艳兰, 陈佳丽. 加热条件下 α -生育酚在油脂中的抗氧化活性、损耗及其对油脂全氧化值的影响 [J]. 食品科学, 2018, 39(20): 27-33.
- [39] KALANTZAKIS G, BLEKAS G. Effect of Greek sage and summer savory extracts on vegetable oil thermal stability [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2006, 108(10): 842-847.
- [40] POULIOS E, GIAGINIS C, VASIOS G K. Current state of the art on the antioxidant activity of sage (*Salvia* spp.) and its bioactive components[J]. Planta Med, 2020, 86(4): 224-238.
- [41] GHAFOOR K, AL JUHAIMI F, OZCAN M M. Evaluation of the antioxidant activity of some plant extracts (rosemary, sage, and savory, summer) on stability of moringa oil [J/OL]. J Food Process Pres, 2021, 45(3): 15203 [2023-10-07]. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15203>.
- [42] MASUDA T, INABA Y, MAEKAWA T, et al. Recovery mechanism of the antioxidant activity from carnosic acid quinone, an oxidized sage and rosemary antioxidant[J]. J Agric Food Chem, 2002, 50(21): 5863-5869.

- [43] 李春美, 窦宏亮, 陈美红, 等. 儿茶素氧化产物的分离鉴定及其抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(12): 141-145.
- [44] 尧渝. 儿茶素氧化产物的分离纯化及生物活性分析[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.
- [45] TANAKA T, MATSUO Y, KOUNO I. A novel black tea pigment and two new oxidation products of epigallocatechin-3-O-gallate[J]. J Agric Food Chem, 2005, 53(19): 7571-7578.
- [46] SAWAI Y, MOON J H. NMR analytical approach to clarify the molecular mechanisms of the antioxidative and radical-scavenging activities of antioxidants in tea using 1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(12): 6247-6253.
- [47] WANG Y, ZHOU S, JIANG Y R, et al. Effects of tea polyphenol palmitate on the crystallization of rice bran oil[J/OL]. J Food Eng, 2021, 292:0279 [2023-10-07]. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110279>.
- [48] LIU C, LI J, BI Y, et al. Thermal losses of tertiary butylhydroquinone (TBHQ) and its effect on the qualities of palm oil[J]. J Oleo Sci, 2016, 65(9): 739-748.
- [49] KURECHI T, KUNUGI A. Studies on the antioxidants XIX: Photooxidation products of tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) (II)[J]. J Am Oil Chem Soc, 1983, 60(11): 1882-1887.
- [50] 许晓兰. 叔丁基对苯二酚(TBHQ)及叔丁基对苯醌的抗氧化性与常温下油脂中TBHQ的转化规律、机理研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- [51] LI J, BI Y, YANG H, et al. Antioxidative properties and interconversion of *tert*-butylhydroquinone and *tert*-butylquinone in soybean oils[J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(48): 10598-10603.
- [52] XU X, LIU A, HU S, et al. Synthetic phenolic antioxidants: Metabolism, hazards and mechanism of action[J/OL]. Food Chem, 2021, 353: 129488 [2023-10-07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129488>.
- [53] MENG X, XIA C, YE Q, et al. *Tert*-butyl-*p*-benzoquinone induces autophagy by inhibiting the Akt/mTOR signaling pathway in RAW 264.7 cells[J]. Food Funct, 2020, 11(5): 4193-4201.
- [54] KREPS F, BURCOVA Z, SCHMIDT S. Degradation of fatty acids and tocopherols to form tocopheryl quinone as risk factor during microwave heating, pan-frying and deep-fat frying[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2017, 119(5):0309 [2023-10-07]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600309>.
- [55] YE Q, MENG X H, JIANG L Z. Identification and assessment of residual levels of the main oxidation product of *tert*-butylhydroquinone in frying oils after heating and its cytotoxicity to RAW 264.7 cells[J]. Food Chem, 2018, 264: 293-300.
- [56] JONES K H, LIU J J, ROEHM J S, et al. γ -Tocopheryl quinone stimulates apoptosis in drug-sensitive and multidrug-resistant cancer cells[J]. Lipids, 2002, 37(2): 173-184.
- [57] CALVIELLO G, D NICUOLO F, PICCIONI E, et al. γ -Tocopheryl quinone induces apoptosis in cancer cells via caspase-9 activation and cytochrome c release[J]. Carcinogenesis, 2003, 24(3): 427-433.

(上接第31页)

米油、一级葵花籽油、一级大豆油和亚麻籽油等植物油的脂肪酸组成及微量营养成分对比发现, 特级初榨橄榄油的油酸、角鲨烯和多酚含量最高, 而甾醇、总生育酚含量偏低。

参考文献:

- [1] 李雪, 张玉, 王君虹, 等. 初榨橄榄油中多酚化合物的UPLC-FLD检测及其抗氧化活性研究[J]. 浙江农业学报, 2021, 33(5): 907-915.
- [2] 邓俊琳, 李旭, 王寒冬, 等. 油橄榄鲜果中多酚化合物含量测定的HPLC法研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2017, 45(1): 185-189.
- [3] 吴学君, 汤婷. 世界橄榄油的生产及贸易动向分析[J]. 中国油脂, 2015, 40(12): 1-6.
- [4] 李少华, 阮海健. 橄榄油的加工技术与开发利用研究[J]. 粮油加工, 2006(5): 45-47, 50.
- [5] 橄榄油市场潜力大, 中国将是世界最大的橄榄油消费国[EB/OL]. [2022-11-28]. <http://www.fjolive.com/hnd-212.html>.
- [6] 陈银基, 鞠兴荣, 周光宏. 饱和脂肪酸分类与生理功能[J]. 中国油脂, 2008, 33(3): 35-39.
- [7] 吴晶晶, 郎春秀, 王伏林, 等. 我国食用植物油的生产开发现状及其脂肪酸组成改良进展[J]. 中国油脂, 2020, 45(5): 4-10.
- [8] 秦天苍, 于新华. 加快国内食品专用煎炸油开发应用[J]. 粮油加工, 2009(4): 55-58.
- [9] 余文三. 多不饱和脂肪酸的研究概况[J]. 国外医学: 卫生学分册, 1998, 25(6): 4.
- [10] 孙玉萍, 刘启东, 杨亚, 等. 大豆油和棕榈油煎炸薯条过程品质评价[J]. 中国油脂, 2023, 48(3): 18-24.