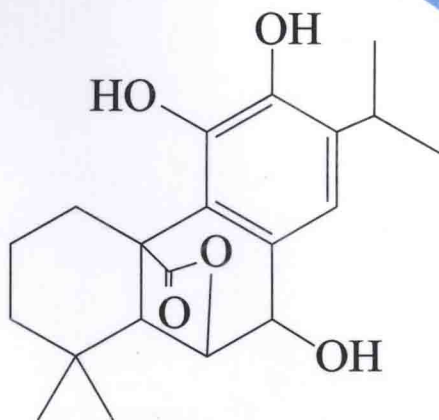




Antioxidants and
Antioxidant Mechanism

抗氧化剂 与抗氧化机制

翁新楚 著



科学出版社

抗氧化剂与抗氧化机制

Antioxidants and Antioxidant Mechanism

翁新楚 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是基于食品抗氧化和食用抗氧化剂来完成的。但是为了从理论上研究和讨论更方便,完整性更强,全书中出现了不少非食用化合物,甚至是高毒性的化合物。

油脂及脂肪食品氧化和抗氧化是一对矛盾,要深入系统地研究抗氧化剂和抗氧化机制,对氧化的机制也必须有全面深入的掌握。第1章即是对脂类的自动氧化进行讨论。第2~3章是全书的总纲,对抗氧化剂的定义、分类和抗氧化剂的抗氧化机制,以及抗氧化剂的测定方法、测定原理和各自的适应范围进行了概述。第4章介绍了几种常见合成食用抗氧化剂的抗氧化活性,以及参加抗氧化后所生成新的化合物的抗氧化活性。第5章从酚类(芳胺类)的化学结构、空间效应以及电子效应对酚类化合物抗氧化活性进行研究讨论。第6~7章对醌类和脂肪胺类的抗氧化活性及其抗氧化机制进行了专门的讨论和研究。第8章对抗氧化剂在乳液中的抗氧化活性规律和在油中有很大的不同进行了专门的研究。有关抗氧化剂在乳液中活性研究的参考文献和资料的丰度相对较小,其研究的深度、广度相对是有欠缺的,故此章的内容选择上受到一定的限制。第9章从捕捉自由基的能力研究抗氧化剂的方法。第10章研究如何设计高效高温抗氧化剂。第11章综述了天然抗氧化剂的研究。第12章讲述一般抗氧化剂合成的理论和实践。同时为保证本书的完整性,作者也利用第13~14章来论述抗氧化剂的营养和保健功能以及安全性和毒副作用。

本书可作为食品、粮油加工、医药、石油化工等专业本科生、研究生和研究技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

抗氧化剂与抗氧化机制/翁新楚著. —北京:科学出版社,2015.8

ISBN 978-7-03-044612-1

I. ①抗… II. ①翁… III. ①抗氧化剂-研究 IV. ①TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 124838 号

责任编辑:李 悦 张海洋/责任校对:张怡君

责任印制:徐晓晨/责任设计:北京铭轩堂设计公司

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年8月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年8月第一次印刷 印张:11 3/4

字数:240 000

定价:75.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

作者从接触抗氧化剂这个概念至今已经有 30 多个年头了,即使从正式进入这一方向的研究,屈指算来也已 27 年了。在这一狭小的研究领域里,作者从攻读博士学位开始对抗氧化剂及抗氧化机理的研究就从未间断过。从中得到唯一的感叹是“人生短暂而学海无涯”!到今天,我们对其中的内在规律还远未穷尽。

在自然界中,在工农业生产中,在日常生活中,在我们的体内,氧化与抗氧化时刻发生着,只是有时我们难以觉察。从塑料、橡胶轮胎的老化,人体老年斑的出现,到久存的饼干、方便面散发出的“哈味”,再到食用油脂的酸败都是自动氧化引起的。大部分氧化可归结为自动氧化,而自动氧化的过程中伴随自由基的产生。现代医学证明,许多疾病也与氧化和自由基相关,如癌症、老化、动脉粥样硬化、老年斑、白内障,以及糖尿病等。

人类在千百年的生活、生产实践中,发现利用烟熏和食用辛香料处理食用肉类,不但防止了肉类的腐败,也阻止了肉类中脂肪的氧化酸败,极大地延长了存放期。实际上,金华火腿和腊肉的制作,就是绝好的例子,这些传统的食品制作过程中不自觉地运用到了食用辛香料中黄酮类和其他酚类,以及柴火燃烧过程中产生的酚类化合物的抗氧化活性的事实。

由于自动氧化给我们的生活、生产带来了意想不到的经济损失,如油脂和脂肪食品氧化酸败后不仅产生难以接受的刺鼻气味,而且食用后会对身体产生很大的危害,所以只能销毁这些氧化酸败了的油脂和食品,这给商家和消费者都带来不小的经济损失。工程塑料和橡胶的氧化会使它们的工程强度大幅度降低,带来严重的安全隐患。大型运动机械的润滑油由于高温和过渡金属的催化作用,也很容易发生氧化分解,产生的有机酸会腐蚀机械,并且会使润滑油的润滑作用降低。随着科学的发展,尤其是化学研究的进展,人们有意识地来寻找一些延缓橡胶和塑料老化的添加剂。后来通过硫化和添加一定量的天然化合物,即抗氧化剂,如 **BHT** 达到了这个目的。实际上,几种常用的食用合成抗氧化剂也是从橡胶和塑料抗氧化剂,即化工原料衍生转化过来的。

在生育酚(维生素 E)被发现后,人们对抗氧化剂在体内的作用有了更多的研究。到目前为止,除了抗氧化以外,还未发现生育酚在人体内有其他更重要的生理作用。小鼠实验证明,具有很强抗氧化活性的二苯胺能起到维生素 E 的生理作用,在喂养的饲料中无维生素 E 的情况下,二苯胺能使小鼠顺利地传代;而在喂养的饲料中既无维生素 E,又无二苯胺的情况下,则小鼠完全失去了生殖繁衍

能力。

本书的主要内容是多年来作者及所带团队和学生对这一领域研究成果的总结。本书酝酿动笔始于 2001 年,此后断断续续。有一段时间我准备放弃,因为太耗时,太繁杂,且当时的杂事也很多,有很多具体事务的干扰。一个偶然的机,又使本书起死回生:我用过的一台电脑给学生使用,他在重新整理安装时发现了本书稿,问怎么回事。我说这些书稿已经存放在电脑中很久了,觉得太忙,没有精力继续完善了,准备放弃本书稿。他说看了部分书稿,觉得内容很有意思,放弃太可惜,并且自告奋勇帮助整理这些稿件。这才有本书稿的今生今世。现在想来,人生何不如此!成就任何一件有意义的事业都少不了周边的支持、帮助和鼓励,更需要自己的毅力和耐心,半途而废将一事无成。在此,真诚地感谢帮助我的老师、同事和学生!

本书能够出版,首先要感谢河南工业大学的叶彩文老师,没有她的鼓励和支持,是不可能完成本书的。叶老师对全书的初稿进行了三次全面细致入微的校对,同时对全书的结构、章节的排序与分布提出了建设性的建议。对一些专业和学术性的问题,也提出了不少好的意见。还要特别感谢我的恩师,英国 Reading 大学的 Mikael Gordon 教授,是他把我带进了这一十分有趣的研究领域,培养熏陶了我的科学精神,并且本书中也有一些我们合作研究的成果。感谢我的博士研究生侯建平和硕士生元顺平,他们对本书的完成也做出了很大的贡献,他们帮助查阅了大量的文献资料。同时也要感谢任国谱、段杉、姜竹茂以及硕士研究生张晨晓、李嘉焱、黄滢和蒋志武等对本书内容的贡献。衷心感谢科学出版社的编辑进行的精心编校工作。科学出版社确实是一家令人尊敬的出版机构,对书中的文字表述精益求精,对图表的处理也尽善尽美,其科学精神实至名归。

由于作者水平有限,书中难免有疏漏之处,恳请读者不吝指正。如果本书能够对读者有所裨益,我们将会感到无比欣慰。欢迎读者通过 E-mail 和作者讨论相关的学术问题。

作 者

wxch@staff.shu.edu.cn

2015 年 5 月

目 录

前言

第 1 章 脂类的空气氧化及其氧化机制	1
1.1 自由基	2
1.2 光氧化反应	4
1.3 酶催化氧化反应	5
1.4 金属催化氧化	6
1.5 自动氧化机制	10
1.6 影响脂类氧化速度的诸因素	13
1.7 结论	14
参考文献	14
第 2 章 脂类抗氧化剂及抗氧化机制	16
2.1 抗氧化剂的定义和分类	17
2.1.1 抗氧化剂的定义	17
2.1.2 抗氧化剂的分类	17
2.2 抗氧化机制	18
2.2.1 主抗氧化剂——提供氢原子型	18
2.2.2 提供氢原子型抗氧化剂强弱的决定因素	19
2.2.3 主抗氧化剂直接和活泼自由基结合	22
2.2.4 主抗氧化剂间的协同效应	23
2.2.5 还原剂型的次抗氧化剂	24
2.2.6 能再生主抗氧化剂的次抗氧化剂	25
2.2.7 能螯合金属的次抗氧化剂	26
2.3 未来抗氧化剂研究的取向	26
参考文献	27
第 3 章 抗氧化剂的抗氧化活性的测定方法及其评价	29
3.1 底物或基质体系	30
3.2 加速氧化的方法	30

3.3 氧化诱导期的指示方法	32
3.4 各方法的综合比较和评价	34
参考文献	36
第4章 常见合成抗氧化剂及其氧化产物的抗氧化活性	37
4.1 常见抗氧化剂及其理化性质	38
4.2 常用抗氧化剂的抗氧化行为	39
4.3 常见抗氧化剂参加抗氧化后的反应产物	43
参考文献	51
第5章 酚类抗氧化机制的进一步探讨	53
5.1 生育酚及单芳香环酚类的抗氧化活性	54
5.2 稠环芳香酚及杂环芳胺的抗氧化活性	63
参考文献	65
第6章 醌类抗氧化机制	67
6.1 丹参粉末及初提物的抗氧化活性	67
6.2 丹参中化合物的抗氧化活性	68
6.3 醌类的抗氧化机制	70
参考文献	74
第7章 脂肪胺类的抗氧化活性	75
7.1 脂肪胺类抗氧化剂的研究	75
7.2 脂肪胺类的抗氧化性能	75
7.3 结语	85
参考文献	85
第8章 抗氧化剂在乳浊液中的抗氧化活性	87
8.1 几种常见的抗氧化剂在乳浊液中的抗氧化活性	87
8.2 几种新合成抗氧化剂在乳浊液中的抗氧化活性	92
参考文献	93
第9章 抗氧化剂捕捉自由基原理之热力学和动力学	95
9.1 抗氧化剂捕捉自由基 DPPH [·] 的速度	95
9.2 抗氧化剂的 EC ₅₀	101
9.3 以清除自由基的速度和浓度 EC ₅₀ 来综合评价抗氧化剂的抗氧化活性	105
9.4 其他一些酚类化合物抗氧化活性的研究	108
参考文献	112

第 10 章 高温抗氧化剂的合成及其抗氧化活性	113
10.1 在 TBHQ 的苯环上接上一个月桂烃基	114
10.2 将两个 TBHQ 分子通过一个乙醛连接起来	119
10.3 通过乙二醛将 4 个对二酚连起来	123
参考文献	125
第 11 章 天然抗氧化剂的研究	126
11.1 植物油料中的抗氧化剂	126
11.2 香辛料中的抗氧化剂	129
11.3 天然抗氧化剂的筛选、研究与开发	132
参考文献	132
第 12 章 空阻邻二酚型抗氧化剂的合成及其抗氧化活性的系统研究	135
12.1 合成	135
12.2 抗氧化活性的研究	135
12.3 用捕捉 DPPH [•] 自由基的能力来测定其抗氧化活性	138
参考文献	141
第 13 章 抗氧化剂的营养、保健及体内抗氧化作用	142
13.1 自由基、过氧化物及其分解产物在人体内的作用	142
13.2 体内抗氧化剂的种类和抗氧化模型	144
13.2.1 自由基的来源和机制	144
13.2.2 超氧化物歧化酶(SOD)对超氧自由基的清除机制	144
13.2.3 非酶小分子抗氧化剂	145
参考文献	147
第 14 章 食用抗氧化剂的安全性及毒性	149
14.1 概述	149
14.2 叔丁基羟基茴香醚(BHA)	150
14.2.1 BHA 的遗传毒性研究	150
14.2.2 BHA 的致癌性研究	152
14.3 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)	154
14.3.1 BHT 的遗传毒性研究	154
14.3.2 BHT 的致癌性研究	155
14.4 叔丁基对苯二酚(TBHQ)	157
14.5 没食子酸丙酯(PG)	158

14.6	乙氧基奎宁	161
14.7	番茄红素	165
14.8	咖啡酸	168
14.9	去甲二氢愈创木酸(NDGA)	170
14.10	维生素 E	171
14.11	儿茶酚	176
14.12	其他抗氧化剂	177
	参考文献	178

第 1 章 脂类的空气氧化及其氧化机制

自然界中,氧化和抗氧化作为物质运动中的一对矛盾体,无时无刻不在发生。从塑料橡胶的老化到生命的运动和衰老,再到油脂和脂肪食品的酸败变质都涉及氧化。这些氧化机制和脂类的氧化有相当大的相似性。因此,弄清脂类的空气氧化及其氧化机制,对深入、系统地理解和研究脂类抗氧化剂及其抗氧化机制是十分必要的。

脂类的氧化大致可分为三大类,即脂类的化学试剂氧化、代谢氧化和空气自动氧化。化学试剂氧化往往是根据产品的需要或研究脂类本身结构的需要,按人的主观意志控制进行的化学反应;脂类在生物体内的代谢氧化是在特种酶催化作用下的氧化,是为生物体提供生存能量的重要途径;脂类的空气自动氧化反应则主要发生在油脂工业和食品工业中,这种氧化往往产生一些有害的物质,是人们要设法避免的。但是,有种情况是例外的,即桐油或其他干性油作为油漆使用的增稠和干燥反应(自动氧化聚合反应)。

氧气约占大气体积的 21%,它在水中的溶解度为 0.212mol/L (25℃)。在非极性液体中,氧的溶解度是在水中的 7~8 倍。氧在水或有机溶剂中的溶解度是随温度的升高而降低的。在大气中,氧以三线基态 ($^3\Sigma_gO_2$) (图 1-1) 形式存在。在高空的大气层中,存在一个臭氧 (O_3) 层,吸收了大量太阳紫外线的辐射,保护了地球生物及人类的健康。在光和光敏物质的作用下,基态氧被激发成单线态氧 ($^1\Delta_gO_2$) 和高能单线态氧 ($^1\Sigma_gO_2$) (图 1-1)。

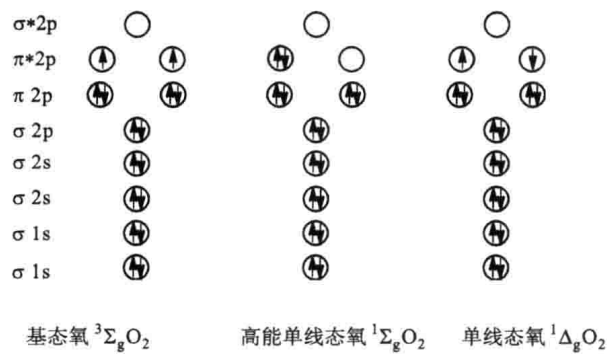


图 1-1 三线基态氧和两种单线态氧的分子轨道

脂类的空气氧化诱因有多种, 反应历程也各不相同。脂类的空气氧化可以分为光氧化、酶催化氧化、金属催化氧化和自动氧化等形式, 它们和脂类的化学试剂氧化不同, 也和脂类的代谢氧化不同, 但是它们都有共同的特征, 即其初级产物几乎都是过氧化物, 特别是氢过氧化物占绝对优势。

1.1 自由基

谈到脂类的自动氧化和抗氧化, 就不能绕开自由基, 否则就无法对其机制进行深入地讨论, 在这里有必要将自由基的理化性质作一介绍。

所谓自由基, 就是任何含有一个或多个未配对电子, 能独立存在的原子或基团。根据这一定义, 人们最熟悉的, 并且是生命时时刻刻不可缺少的氧气(基态氧)就是一种自由基, 而高能单线态氧是非自由基(图 1-1)。

对于自由基来说, 大多数是极不稳定的, 反应活性很强。但也有部分自由基是比较稳定的, 能够存在数秒或数小时, 甚至数年, 如铁盐、钴盐、铜盐、镍盐溶液中的金属离子和空气中的氧(基态氧 O_2), 以及三苯基甲烷自由基(图 1-2 中 1)和 Galvinoxyl 自由基(图 1-2 中 2)等, 都是很稳定的自由基。一般说来, 半衰期小于或等于千分之一秒($t_{1/2} \leq 10^{-3} s$)的自由基为不稳定自由基, 半衰期为大于千分之一秒到小于或等于十分之一秒的自由基为亚稳定自由基($10^{-1} s \geq t_{1/2} > 10^{-3} s$); 半衰期在大于十分之一秒到小于或等于十秒之间的自由基为稳定自由基($10 s \geq t_{1/2} > 10^{-1} s$); 半衰期大于十秒的为超稳定自由基($t_{1/2} > 10 s$)。图 1-2 所示的几种自由基都是比较稳定的自由基。其中, 自由基 1、3、6、7、8 能以自由基状态存在数秒或数小时, 自由基 2、4、5 存在的时间可以达到数年, 这些都可称

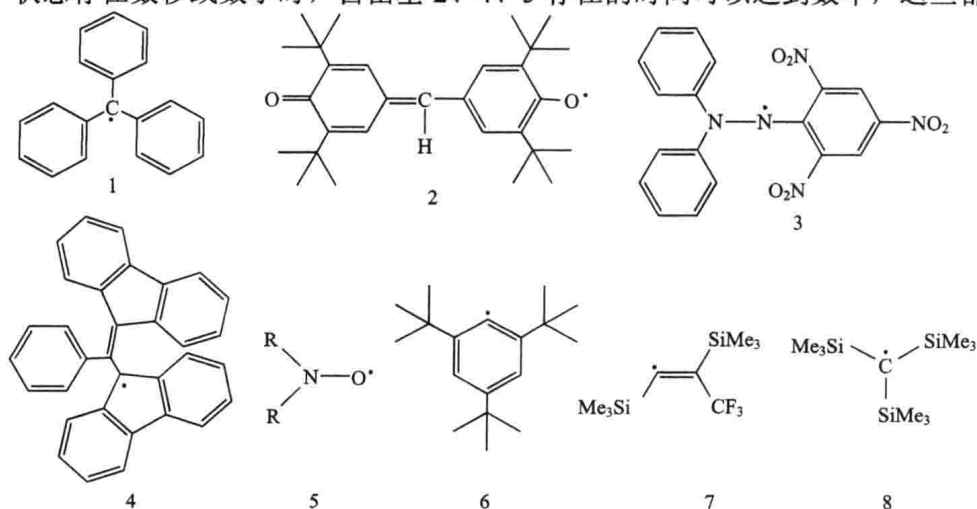
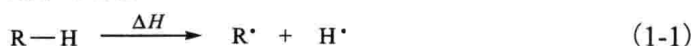


图 1-2 几种典型的自由基结构

为超稳定自由基。在自由基 1、4、6、7 和 8 中，空间效应对其稳定性起着主要作用，其中自由基 1 和 4 中，电子效应也有较大的作用；而自由基 2、3 和 5 的稳定性主要是热力学或电子效应贡献的，在自由基 3 中，空间效应也有较大的贡献。

自由基的稳定性取决于式(1-1)中的反应能 ΔH ，而 ΔH 主要取决于自由基 $R^\cdot$ 的热力学稳定性。共轭效应、超共轭效应、杂化效应及对电子的推拉效应(captodative effect)等，或总称为电子效应，又决定自由基 $R^\cdot$ 的热力学稳定性。但是也有一些自由基的稳定性远高于 ΔH 所对应的稳定性，这往往是由动力学稳定性所决定的，它主要由空间效应支配。



自由基 $R^\cdot$ 相对于自由基 $CH_3^\cdot$ 的稳定性可用式(1-2)定义出。各种物质 $R-H$ 离解后的自由基 $R^\cdot$ 的稳定化能见表 1-1。

$$Es(R^\cdot) = BDE(CH_3-H) - BDE(R-H) \quad (1-2)$$

表 1-1 各物质中的氢原子从分子均裂所需能量，即离解键能(BDE)*，以及它们和甲烷离解键能之差[$Es(R^\cdot)$]*

R—H	BDE	Es(R $^\cdot$)	R—H	BDE	Es(R $^\cdot$)
CH ₃ —H	105	0	BrCH ₂ —H	103	2
CH ₃ CH ₂ —H	101	4	ClCH ₂ —H	103	2
(CH ₃) ₂ CH—H	99	6	FCH ₂ —H	103	2
(CH ₃) ₃ C—H	95	10	Cl ₃ C—H	96	5
(CH ₃) ₃ CCH ₂ —H	100	5	F ₃ C—H	108	-3
CH ₂ =CHCH ₂ —H	86	19	cyclopropyl—H	106	-1
PhCH ₂ —H	85	20	cyclobutyl—H	97	8
	73	32	CH ₂ =CH—H	104	1
CH ₃ C(O)CH ₂ —H	92	13	Ph—H	111	-6
H—CH ₂ CO ₂ CH ₃	99	6	CH ₃ O—H	104	1
RC(O)—H	86	19	PhO—H	87	18
H—CH ₂ NO ₂	96	9	HOCH ₂ —H	94	11
H—CH ₂ CO ₂ H	97	8	CH ₃ OCH ₂ —H	93	12
H—CH ₂ NH ₂	95	10	Ph ₃ C—H	77	28

* 键能单位为 kcal/mol, 1cal=4.1868J。

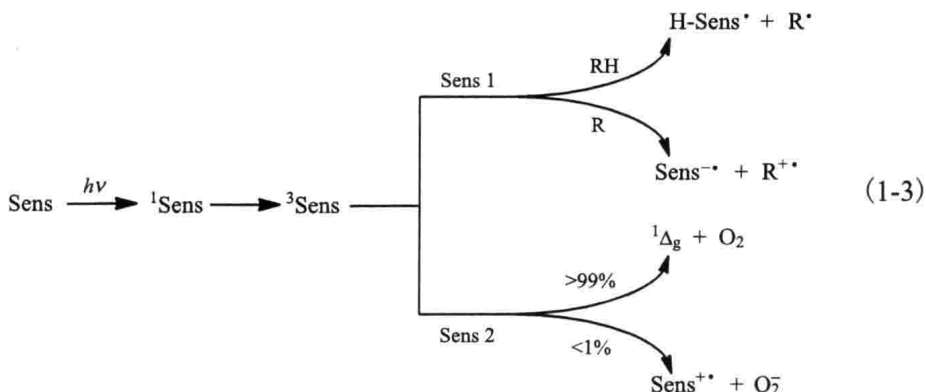
所有自由基的共同特点是它们都有顺磁性，能被电子旋转共振(electron spin resonance, ESR)光谱仪测出。

1.2 光氧化反应

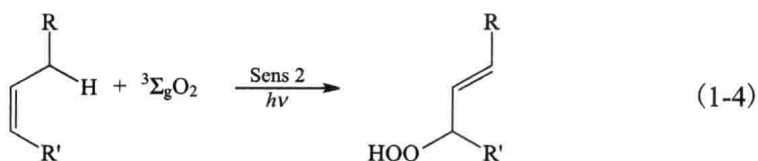
当脂类含有光敏物质(photosensitiser)，并有光直接照射时，无论是紫外光还是可见光，光氧化(photooxidation)都会产生。

所谓光敏物质就是一类能吸收光能，然后释放能量激发其他化学反应的物质。更准确地说，光敏物质是一类催化剂，能起到传递能量、激活电子和加速反应的作用。当缺少光敏物质时，脂类的光氧化反应就很难进行。

根据其反应机制，光敏物质又可分为两类(Foote, 1976; Swern, 1979)：第一类光敏物质(又称为底物光敏剂，简称为 Sens 1)能直接把反应底物活化成自由基，如核黄素；第二类光敏物质(又称为氧光敏剂，简称为 Sens 2)首先将基态氧激发成单线态氧，如叶绿素。光氧化机制如式(1-3)所示，光将光敏物质激发成单线态。尽管三线态的光敏物质更稳定些，且在反应中起着主要作用，但是单线态光敏物质是吸收光后的初级产物(Foote, 1976)[式(1-3)]。

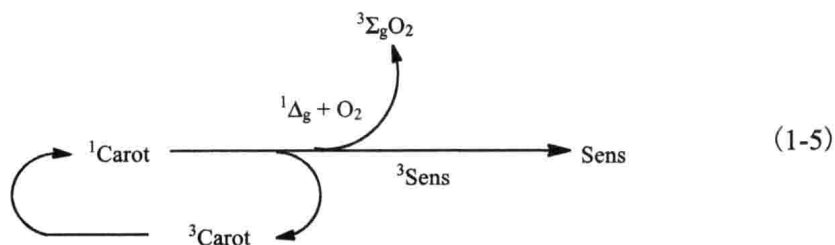


由于第一类光敏物质和底物作用产生了自由基，故能启动自由基的链锁反应，所以其氧化产物和自动氧化产物相似。但第二类光敏物质使超过99%的基态氧被激发成单线态氧，只有少于1%的氧生成带负电荷的自由基(Foote, 1976)。由于两种单线态氧的电子分布违反了洪德规则，故其能量远高于基态氧(分别高出95kJ/mol 和153kJ/mol)，非常活泼。所以第二类光敏物质诱发的反应主要是先将三线基态氧激发成高能单线态氧，然后高能单线态氧再和底物协同氧化反应[式(1-4)]，其氢过氧化产物不同于自动氧化反应的产物。



Allen(1983)报道,高能单线态氧和油酸甲酯的反应要比基态氧和油酸甲酯的反应快 1500 倍。Gunstone 和 Norris(1983)的研究表明,油酸、亚油酸和亚麻酸的光氧化速度比是 1:1.3:2.3。与此相对照,它们的自动氧化速度之比是 1:27:77。显而易见,和自动氧化相比,脂类的不饱和度对光氧化速度的影响要小得多。自动氧化和光氧化的产物也不同。现以油酸甲酯的光氧化产物为例,在控制条件下,它们由 51% 9-OOHA¹⁰ 和 49% 10-OOHA⁸ 组成,而没有 8-OOH 和 11-OOH 的亚油酸存在(Neff and Frankel, 1980)。而在自动氧化中,有 4 种异构体:25% 8-OOH、25% 9-OOHA¹⁰、22% 10-OOHA⁸ 及 28% 11-OOH(Neff and Frankel, 1980)。

有人认为,油脂的自动氧化反应可能部分地由光氧化所诱发,因为即使在油脂得到了较好的精炼后,仍有一些起光敏作用的色素(如叶绿素)残留其中。带有 11 个共轭双键以上的类胡萝卜素[carotenoid, 式(1-5)中简写为 Carot]能有效地将三线态光敏物质和高能单线态氧猝灭,其能量以热能的形式释放出来。故一般说来,类胡萝卜素,尤其是β-胡萝卜素是很有效的光氧化阻止剂(Min and Smouse, 1988)。



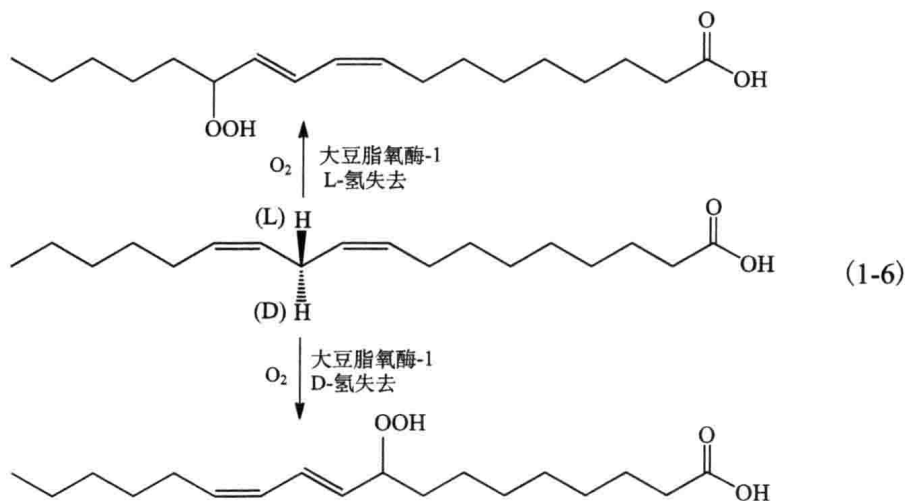
1.3 酶催化氧化反应

脂氧酶(lipoxygenase)催化的过氧化反应主要发生在生物体内及未加工的植物种子和果子中,这些酶能有选择地催化多不饱和脂肪酸的氧化反应。

脂氧酶首先在黄豆粉中被发现。后来,这些酶又从黄豆中以结晶形式被分离出来。

研究表明,有几种不同催化特性的脂氧酶,其中一种脂氧酶能催化三酰甘油的氧化,而另一种只能催化脂肪酸的氧化。黄豆中至少存在 4 种脂氧酶。此外还有不少植物中含有脂氧酶,如花菜薹、亚麻籽、小麦胚芽、玉米胚芽、茄子、燕麦、番茄、土豆及青椒等。

脂氧酶的活性中心含有一个铁原子，必需脂肪酸是它们主要的氧化底物(Eskin et al., 1977)。如式(1-6)所示，来自大豆中的脂氧酶-1把亚油酸氧化成了13-S-OOH-顺-9-反-11-十八碳共轭二烯酸(翁新楚, 1993)。而其他从玉米、番茄、土豆中制取的脂氧酶则将亚油酸氧化成9-R-OOH-反-10-顺-12-十八碳共轭二烯酸。与此相对照，自动氧化和光氧化则将亚油酸氧化生成更为复杂的手性异构体的混合物。而在动物体内，一组脂氧酶能够将花生四烯酸通过过氧化物的途径转化成一系列的前列腺素(Gunstone and Norris, 1983)。



1.4 金属催化氧化

金属催化氧化(Weng and Gordon, 1992)的本质也是自由基反应，之所以把它单独列出来研究，是因为这一类反应的重要性和复杂性。金属催化氧化反应本身有独特之处。

众所周知，金属或其离子无处不在，尽管有时极为微量，但是常见的几种金属及其离子具有很强的催化活性。尤其是在油脂的制取、运输、储存、精炼和氢化过程中，往往被金属设备和催化剂所污染，使得金属催化氧化成为诱发油脂变质的最主要的途径之一。在脂类的氧化过程中，金属通过价态的变化起着传递电子的作用，脂类的自动氧化由此而诱发、催化。

作者和 Gordon 发现， $2\text{ppm}^{\text{①}}$ 的三价铁离子能大大地加速油脂的氧化速度，使得醌类和酚类的抗氧化能力极大地受到抑制(Weng and Gordon, 1992; Gordon and Weng, 1992)。三价铁离子是非常强的自由基诱发剂，能极大地诱发自由基的链

① $1\text{ppm}=1\times 10^{-6}$ 。

锁反应(Chan, 1987)。另外, 三价铁离子也可直接将酚类抗氧化剂氧化, 使其失去抗氧化活性。铁的氧化催化机制可通过铁原子的价电子层结构来加以解释(图 1-3)。

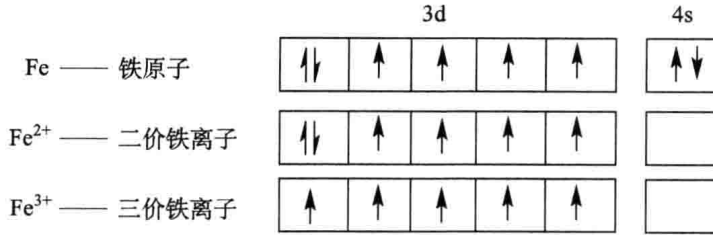
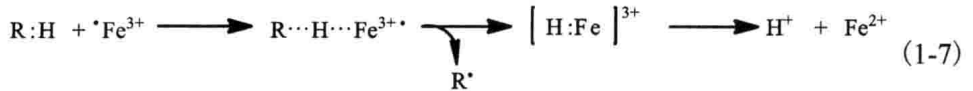
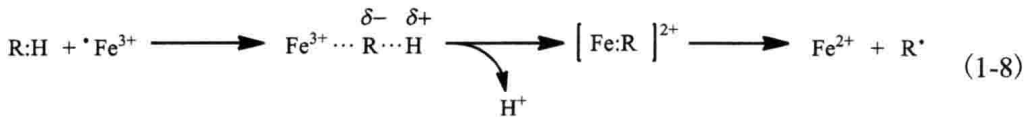


图 1-3 铁原子及其离子的价电子在轨道上的分布情况

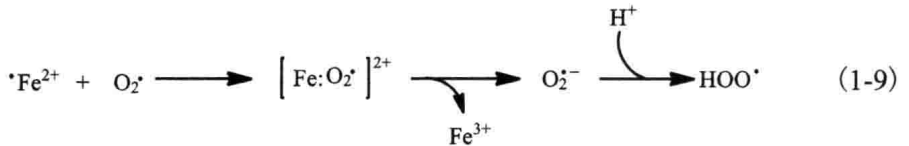
在 3d 轨道上, 铁原子及其离子都有未配对电子, 故根据自由基的定义, 铁及其离子都是自由基。三价铁离子可通过式(1-7)的途径来诱发自由基反应。



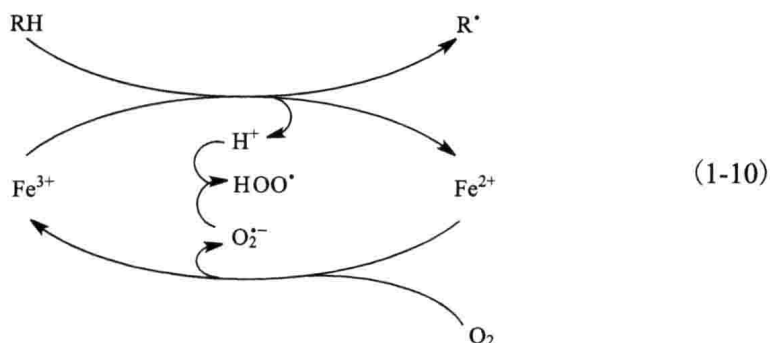
从另外一个角度来说, 三价铁离子是强的路易斯酸, 而 $R^{\delta-}:H^{\delta-}$ 可看作较弱的路易斯碱。三价铁离子可能通过式(1-8)的方式来启动自由基反应。



又因铁原子价态的变化, 可起到传递电子的作用, 故具有双自由基特性的基态氧也能和自由基的 Fe^{2+} 反应, 如式(1-9)所示。



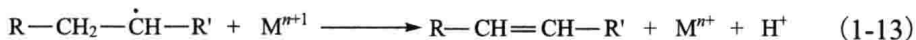
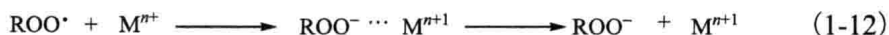
省略过渡状态, 整个过程可以用式(1-10)来表示这个循环。



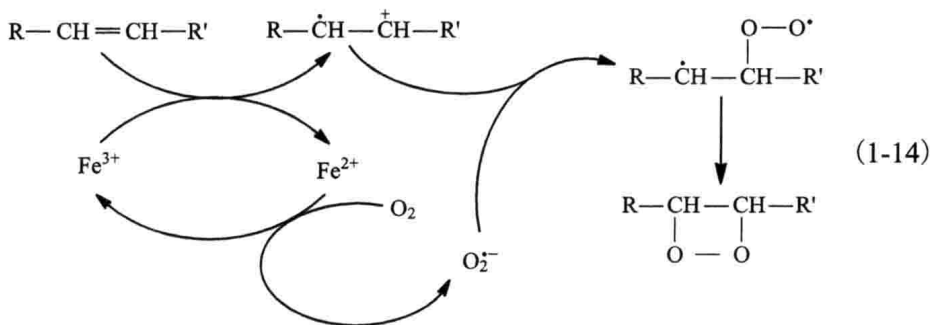
或更为简洁地表达成式(1-11)。



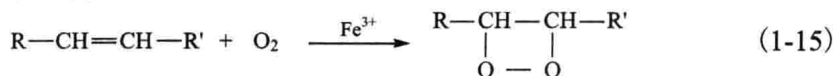
当变价金属离子的浓度超过一定限度时, 这些变价金属离子能从其他自由基上夺得电子[式(1-13)]或将电子给予自由基[式(1-12)](Chan, 1987a), 从而使自由基非自由化。



三价铁离子也可直接和脂类双键反应, 生成脂类自由基正离子, 而三价铁离子被还原成二价铁离子。二价铁离子又和氧反应生成三价铁离子和负离子自由基。然后, 相邻的负离子自由基和碳结合生成环状过氧化物。至此, 一个循环完成, 见式(1-14)。



或可简单地表达为



当然, 式(1-14)中所生成的脂自由基正离子可能更多地直接参与链锁反应(见自动氧化反应机制)。

在氢过氧化物存在时, 因为过氧化键(O—O)的键能(142kJ/mol)很低, 比亚油酸 11-位上的 C—H 键的键能(299kJ/mol)低得多, 所以, 铁离子能非常有效地