

量子化学计算白藜芦醇与芝麻酚在油脂中的 抗氧化协同作用

Quantum chemistry calculation of antioxidant synergistic effect of resveratrol and sesamol in oil

高伟洪 曲潇笛 姚云平 李昌模

GAO Weihong QU Xiaodi YAO Yunping LI Changmo

(天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457)

(College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and
Technology, Tianjin 300457, China)

摘要:目的: 研究白藜芦醇与芝麻酚间的抗氧化协同机理。方法: 通过 DPPH 和氢过氧化物分别检测葵花籽油中自由基和过氧自由基的含量变化, 并结合诱导期的测定, 优化组合白藜芦醇与芝麻酚二者比例, 并采用量子化学计算模拟反应过程。结果: 在 180 °C 加热 2 h, 添加白藜芦醇与芝麻酚的葵花籽油中, 总自由基含量分别为 (0.08 ± 0.03) , (0.20 ± 0.03) mol/L, 相比于空白 $[(0.44 \pm 0.01)$ mol/L], 白藜芦醇具有最佳抑制效率, 且芝麻酚清除过氧自由基的能力最强。二者在纯化的葵花籽油中发生协同作用的最佳添加量为 1 400, 200 mg/kg, 且在 180 °C 降解速率下, 白藜芦醇具有保护芝麻酚的作用。结论: 利用量子化学的手段发现二者存在动态平衡的过程, 由于白藜芦醇的添加量是芝麻酚的 7 倍, 所以反应更倾向于白藜芦醇向芝麻酚自由基供 H。

关键词: 芝麻酚; 白藜芦醇; 自由基; 量子计算; 协同作用

Abstract: Objective: This study focused on the antioxidant synergistic mechanism between resveratrol and sesamol. **Methods:** The levels of free radicals and peroxide free radicals in sunflower seed oil were assessed using the 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and hydrogen peroxide assays, respectively. The proportion of resveratrol and sesamol were optimized by integrating the measurements with the determination of the induction period. Additionally, quantum chemical simulations were employed to elucidate the underlying reaction processes. **Results:** Upon heating sunflower seed oil

supplemented with resveratrol and sesamol at 180 °C for 2 hours, the total content of free radicals was determined as (0.08 ± 0.03) mol/L and (0.20 ± 0.03) mol/L, respectively, in comparison to (0.44 ± 0.01) mol/L in the control sample. Resveratrol exhibited the highest inhibitory efficiency, while sesamol has the strongest scavenging ability of peroxide radicals. The optimal concentrations for their synergistic effect in purified sunflower seed oil were determined as 1 400, 200 mg/kg, and resveratrol had protective effect on sesamol at the degradation rate of 180 °C. **Conclusion:** By utilizing quantum chemical methods, it was found that a dynamic equilibrium process exists between the two compounds. As the amount of resveratrol added is seven times that of sesamol, and the reaction is more inclined to supply hydrogen to sesamol radicals by resveratrol.

Keywords: sesamol; resveratrol; free radical; quantum computation; synergistic effect

近年来,随着生活水平的提高,食用油脂的安全问题受到关注与重视^[1-2]。脂质过氧化与许多外在因素有关,例如辐射、金属离子和光照。脂类氧化不仅会在食品中产生令人不快的酸败味,还会在烹饪和加工后形成有害的氧化产物,从而降低营养质量和安全性^[3]。人工合成的抗氧化剂虽对油脂的抗氧化效果显著,但因具有潜在毒性,过量使用有一定致癌作用^[4]。安全、高效、绿色的天然抗氧化剂开发已成为当今食品科学研究领域的重点和发展趋势^[5-6]。

白藜芦醇和芝麻酚是天然的酚类物质,具有抗自由基、抗氧化等生理活性,作为抗氧化剂添加到油脂中能明显降低油脂的氧化、劣变^[7-12]。Huang 等^[13]发现白藜芦醇与芝麻酚对高油酸花生油能起到协同保护作用,并对

基金项目: 国家重点研发计划(编号:2019YFC160620202)

作者简介: 高伟洪,男,天津科技大学在读硕士研究生。

通信作者: 李昌模(1971—),男,天津科技大学教授,博士。

E-mail: licm@tust.edu.cn

收稿日期: 2023-05-06 **改回日期:** 2023-09-20

脂肪酸的异构化有明显抑制作用。虽然白藜芦醇与芝麻酚在油脂保护方面具有明显的协同作用,但协同机理尚不清楚,且二者对油脂中自由基清除的相关报道较少。随着计算科学的发展,量子化学模拟技术在学术和工业研究领域发挥着重要作用。与传统的试验方法相比,量子化学模拟可以从化学动力学角度揭示化学反应的机理^[14-15]。Tang 等^[16]利用量子化学观察到不同烷基链长的抗氧化剂对橄榄油的影响,其中极性抗氧化剂表现出良好的抗氧化性和相对适宜的迁移性。

研究拟将去除天然抗氧化剂的葵花籽油作为基质,研究白藜芦醇和芝麻酚之间的相互作用。通过自由基分析和量子计算相结合的方法,深入研究白藜芦醇与芝麻酚在葵花籽油中的协同抗氧化行为,以期对脂溶性抗氧化剂的协同作用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

葵花籽油:市售;

芝麻酚、白藜芦醇:纯度 98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH):纯度 99%,西亚化学科技有限公司;

其他试剂均为国产分析纯。

1.1.2 主要仪器设备

烘箱:DH-101-1BY 型,天津市中环电炉股份有限公司;

紫外—可见分光光度计:Evolution 300 型,北京瑞利分析仪器有限公司;

高效液相色谱仪:LC-20AT 型,日本岛津公司;

油脂氧化稳定仪:892 型,瑞士万通公司。

1.2 方法

1.2.1 葵花籽油的纯化 100 g 硅胶中加入 150 mL 浓盐酸进行酸化,然后水洗至中性,于 110 °C 烘箱中活化 6 h,加入 50 g 活性炭,搅拌均匀,加入 100 g 葵花籽油,200 mL 正己烷,超声、搅拌 2 h,抽滤、50 °C 旋蒸,置于一 18 °C 贮藏备用。

1.2.2 自由基检测 将油样于 180 °C 加热 5 h,每隔 1 h 取样,将 50 μ L 氧化的油样与 4 mL 6 μ mol/L 的 DPPH—乙醇溶液涡旋混合,暗处反应 30 min,利用紫外—可见分光光度计测定 517 nm 处的吸光度。

1.2.3 氢过氧化物的检测 将油样于 60 °C 加热 5 d,每 24 h 取样一次。取 40 mg 样品,加入 5 mL 正己烷,加入 5 mL 脂肪酶缓冲液(A 液:取 1.78 g 磷酸氢二钠溶于 100 mL 水,B 液:取 0.78 g 磷酸二氢钠溶于 100 mL 水;将 100 mg 脂肪酶溶于 49 mL A 液与 51 mL B 液的混合

液体中),涡旋 15 min,静置后取上层清液,重复 3 次,合并有机相,氮气吹干后用正己烷定容至 1 mL,过 0.45 μ m 微孔有机滤膜,待进样。

液相条件:色谱柱为 Inertsil SIL 100A(5 μ m,4.6 mm $\times$ 250 mm),柱温 40 °C,检测波长 234 nm,等度洗脱,流速 2 mL/min,流动相为正己烷:异丙醇:冰乙酸($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{异丙醇}}:V_{\text{冰乙酸}}$ 为 100:1:0.1);进样量为 20 μ L。

1.2.4 诱导期测量 使用 Rancimat 892 油脂氧化稳定仪测量诱导期(IP),取 3.0 g 油脂样品于仪器专用测量管中,加入 60 mL 蒸馏水。仪器温度为 110 °C,空气流量为 20 L/min。按式(1)、式(2)分别计算抗氧化保护系数和协同效应。

$$PF=IP'/IP_c, \quad (1)$$

$$SE=E_E/(E_1+E_2), \quad (2)$$

式中:

PF——抗氧化保护系数;

IP'——加入抗氧化剂的油脂氧化诱导时间,h;

IP_c——未添加抗氧化剂的油脂氧化诱导时间,h;

SE——协同效应(SE>1 为协同作用,SE<1 为拮抗作用^[17]);

E_E——组合抗氧化剂的试验值减去空白油样的试验值,h;

E₁、E₂——单一抗氧化剂的试验值减去空白油样的试验值,h。

1.2.5 抗氧化剂检测

(1) 芝麻酚检测:取 2.0 g 样品和 4 mL 甲醇置于 10 mL 试管中,涡流混匀 3 min,超声 15 min,4 °C、5 000 r/min 离心 15 min,将上清液转移到 10 mL 试管中,萃取过程重复 3 次(每次 3 mL 甲醇),合并提取溶剂,氮气吹干,复溶 1 mL,并使用 0.22 μ m 微孔有机滤膜过滤待进样。

色谱条件:色谱柱为 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 柱;流动相为含 5% 乙酸乙酯的甲醇—水($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}$ = 7:3);柱温 30 °C;等度洗脱;流速 0.8 mL/min;检测波长 298 nm;进样体积 20 μ L。

(2) 白藜芦醇检测:取 2.0 g 样品和 4 mL 甲醇置于 10 mL 试管中,涡流混匀 3 min,超声 15 min,4 °C、5 000 r/min 离心 15 min,将上清液转移到 20 mL 试管中,萃取过程重复 3 次(每次 3 mL 甲醇),合并提取溶剂,氮气吹干,复溶 1 mL,并使用 0.22 μ m 微孔有机滤膜过滤待进样。

色谱条件:色谱柱为 ZORBAX Eclipse Plus C₁₈ 柱;柱温 35 °C;进样量 10 μ L;流动相 A 为水;流动相 B 为甲醇。梯度洗脱程序:0~5 min,60% B;5~11 min,90% B;11~15 min,100% B。检测波长 306 nm;温度 35 °C,流速 1 mL/min,进样量 10 μ L。

1.2.6 量子化学计算 利用第一性原理的从头计算方法,采用密度泛函理论(DFT)进行计算。在 B3LYP/6-311G(d,p)基础上计算,利用过渡态(TST)理论公式进行动力学常数计算。TST 理论公式:

$$K^{\text{TST}} = \sigma \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{-\Delta G/Tk_B}, \quad (3)$$

式中:

σ ——反应路径简并度,一般为 1;

k_B ——玻尔兹曼常数;

ΔG ——标准态的活化能(过渡态与反应物的能量差值);

T ——反应温度,°C;

h ——普朗克常量;

R ——理想气体常数。

1.2.7 数据处理 所有数据为 3 次平行测量的平均值,用平均值±标准差表示。采用 Origin 2019 软件作图, Gaussian09 软件进行相关的量子计算。

2 结果与分析

2.1 油脂高温氧化下的自由基变化

由图 1 可知,分别添加 100 mg/kg 白藜芦醇和芝麻酚至葵花籽油中,氧化 2 h 时,抑制油脂氧化产生的自由基效果为白藜芦醇>芝麻酚。相比于空白组,白藜芦醇将自由基含量从 0.21 mol/L 下降到 0.08 mol/L,减少了 61.9%。加热至 3 h 后,油样中自由基含量趋于一致,且无显著差异,与 Lee 等^[18]的研究结果一致。所有样品在氧化 3 h 后表现出相似的自由基含量,这与抗氧化剂的种类无关,可能是由于加入抗氧化剂后油脂残留的脂自由基所导致的。白藜芦醇具有较强的清除自由基能力可能归因于它不仅能起到供氢的作用,且在供氢后白藜芦醇自由基能与脂肪酸自由基结合,影响其空间结构,增大了异构化的能垒,从而防止异构化的作用^[19],进而间接影响自由基含量。

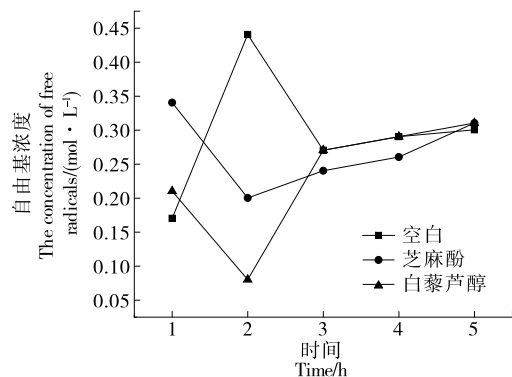


图 1 白藜芦醇与芝麻酚对自由基的抑制影响

Figure 1 Inhibitory effects of sesamol and resveratrol on free radicals

2.2 氢过氧化物含量变化

根据已知的脂质链式反应,油脂在形成烷基自由基后,易与三线态氧($^3\text{O}_2$)反应,产生过氧自由基,过氧自由基通过抽氢形成氢过氧化物,通过对氢过氧化物的分析可知过氧自由基的变化。由图 2 可知,60 °C 下,未添加酚类抗氧化剂的葵花籽油在加热后的第 4 天氢过氧化物含量最高。添加 100 mg/kg 的白藜芦醇和芝麻酚,其氢过氧化物含量分别从 32 mg/g 下降至 16,5 mg/g。白藜芦醇和芝麻酚均能抑制已鉴定的氢过氧化物的形成。根据已提出的自由基介导机制,可以推测自由基清除剂可能通过阻止氧化过程中的过氧自由基的形成来抑制氢过氧化物的形成。

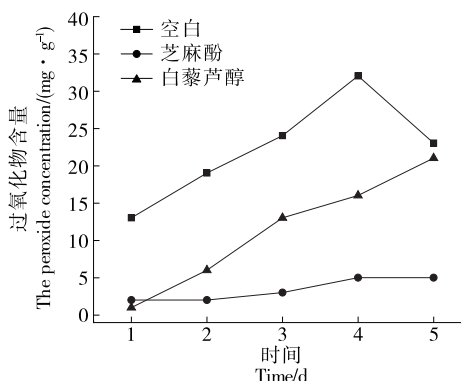


图 2 60 °C 下氢过氧化物含量变化

Figure 2 Changes of hydroperoxide content at 60 °C

2.3 油脂热稳定性分析

当白藜芦醇和芝麻酚添加量从 100 mg/kg 提高到 2 000 mg/kg 时,能够显著增加葵花籽油的氧化诱导时间,且二者添加量为 1 400 mg/kg 时,氧化诱导时间分别达 (3.60 ± 0.09) , (8.32 ± 0.48) h,相比于空白油样分别延长了 4.1, 11.2 倍,PF 值最高。通过表 1 可知,白藜芦醇和芝麻酚能起到协同作用的最佳添加量分别为 1 400, 200 mg/kg。与空白组相比,氧化诱导时间延长了 9.18 倍;与单独添加芝麻酚相比,氧化诱导时间增加了 3 倍;与单独添加白藜芦醇相比,氧化诱导时间增加了 1.89 倍,说明二者按照一定配比添加到葵花籽油中,对亚油酸体系的氧化诱导时间的延长有更好的效果。

2.4 组合抗氧化剂的降解

白藜芦醇和芝麻酚于 180 °C 下加热 7 h,其含量与降解速度变化分别如图 3、图 4 所示。

由图 3 可知,单独添加,白藜芦醇添加量随加热时间的延长呈下降趋势,对比混合添加,白藜芦醇添加量在加热时间 ≤ 3 h 时,其含量一直保持在相对稳定的状态,3 h 后其含量开始下降。由图 4 可知,白藜芦醇消耗速度最快的时间为 2.5 h,混合添加时消耗速度最快的时间为

4.5 h。与单独添加相比,芝麻酚的加入延缓了白藜芦醇的消耗,一方面是前期白藜芦醇的消耗量较少,其消耗速度明显减缓。由此推测:① 芝麻酚与白藜芦醇同时存在时,芝麻酚先参与抗氧化;② 二者前期都有一定的消耗,但是前期白藜芦醇失去一个 H 后,能够接受芝麻酚提供的 H,导致白藜芦醇的降解速度变得缓慢。

单独添加芝麻酚时,其在 3 h 内消耗殆尽,且诱导期数
据也表明添加 200 mg/kg 的芝麻酚可以在 2.2 h 内保证油
的稳定性。混合添加时,加热时间为 3 h 时,芝麻酚的拨云
见日一分数为 75 mg/kg,到加热第 7 h 时,芝麻酚剩余
10 mg/kg。白藜芦醇的加入,能够延长芝麻酚的保护时
间,可能是因为白藜芦醇能够对芝麻酚起到再生作用。

表 1 白藜芦醇与芝麻酚混合作用对葵花籽油氧化诱导时间的影响

Table 1 Effects of synergistic antioxidation of sesamol and resveratrol on oxidation induction time of sunflower oil

白藜芦醇+芝麻酚/ (mg · kg ⁻¹)	诱导期	SE	白藜芦醇+芝麻酚/ (mg · kg ⁻¹)	诱导期	SE
100+1 400	8.01±0.12	0.91	1 400+100	5.78±0.25	1.02
200+1 400	8.31±0.09	0.85	1 400+200	6.81±0.17	1.38
400+1 400	8.62±0.29	0.88	1 400+400	7.35±0.04	0.88
600+1 400	9.19±0.16	0.90	1 400+600	8.58±0.05	0.93
800+1 400	8.87±0.04	0.85	1 400+800	9.11±0.16	1.01
1 000+1 400	10.16±0.21	0.95	1 400+1 000	9.63±0.09	0.95
1 200+1 400	9.49±0.20	0.87	1 400+1 200	9.44±0.14	0.91
1 400+1 400	10.31±0.30	0.92	1 400+1 400	10.31±0.30	0.92

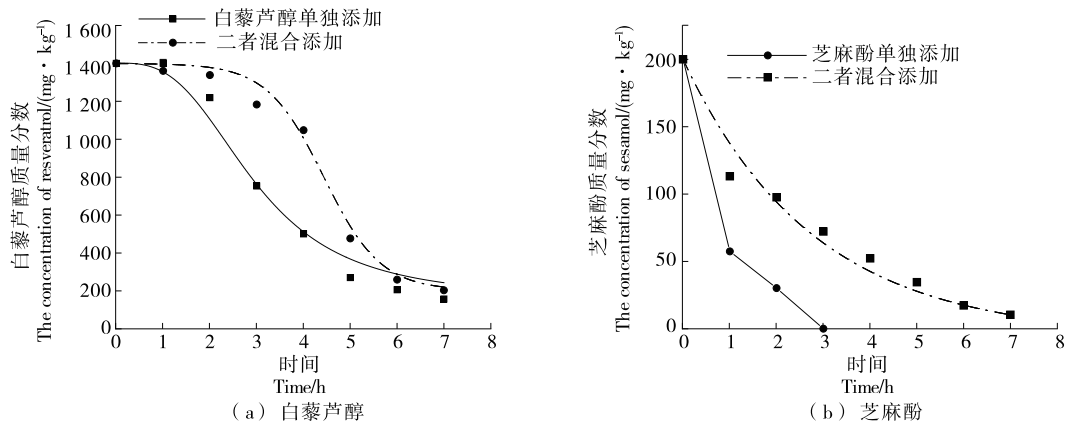


图 3 白藜芦醇和芝麻酚于 180 °C 下的降解曲线

Figure 3 Degradation of resveratrol and sesamol at 180 °C

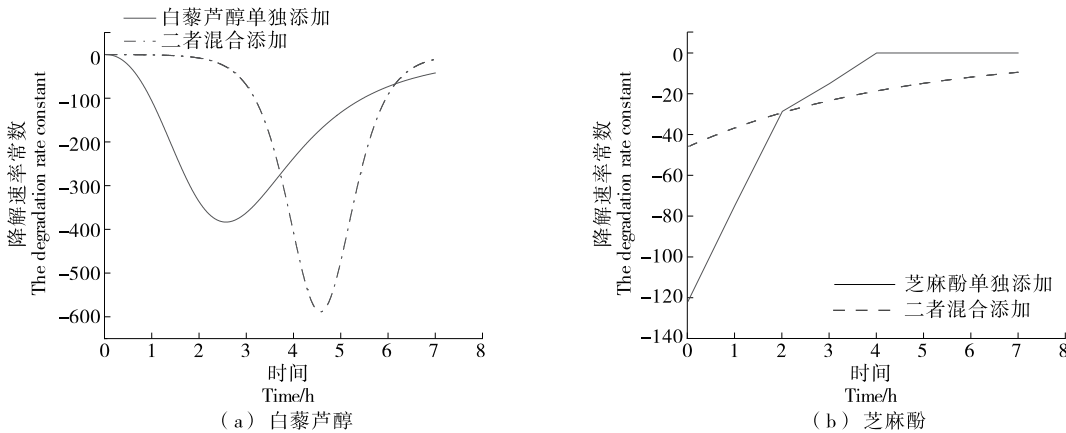


图 4 白藜芦醇和芝麻酚于 180 °C 下的降解速度变化曲线

Figure 4 Changes of degradation rate of resveratrol and sesamol at 180 °C

2.5 协同抗氧化机理分析

2.5.1 反应活性位点的确定 量子化学分子轨道理论认为,最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)分布直观地显示了抗氧化剂的主要活性中心,这些参数可以直观地表达抗自由基活性相关的重要参数,HOMO 的形状决定了自由基攻击的位置^[20]。

由图 5 可知,芝麻酚的 HOMO 定位于苯酚环和亚甲基二氧基位置,白藜芦醇的 HOMO 定位于除间位的羟基以外的整个分子中。由图 6 可知,羟基的键解离能相比于其他位置的碳氢键要低 112.97~138.07 kJ/mol,因此二者的活性位点位于羟基基团附近。在脂质环境中,酚类抗氧化剂的羟基基团在热力学上优先选择 H 原子转移机制^[21],进而阻止油脂氧化中的链传播。所以这二者更是一种通过供 H 的方式来实现其动态平衡。

2.5.2 白藜芦醇与芝麻酚之间的 H 转移 由图 7 可知,白藜芦醇向芝麻酚自由基供 H 的能垒为 17.66 kJ/mol,芝麻酚向白藜芦醇自由基供 H 的能垒为 12.93 kJ/mol,

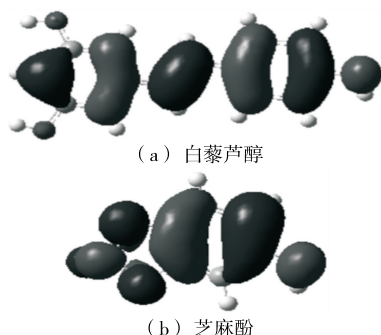


图 5 白藜芦醇和芝麻酚的最高占据轨道

Figure 5 The highest occupied orbitals of sesamol and resveratrol

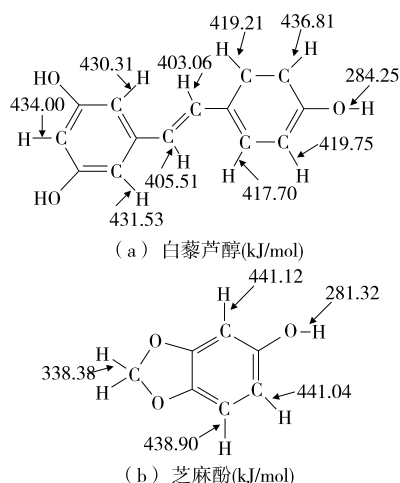


图 6 白藜芦醇和芝麻酚的键解离能

Figure 6 The bond dissociation energies of resveratrol and sesamol

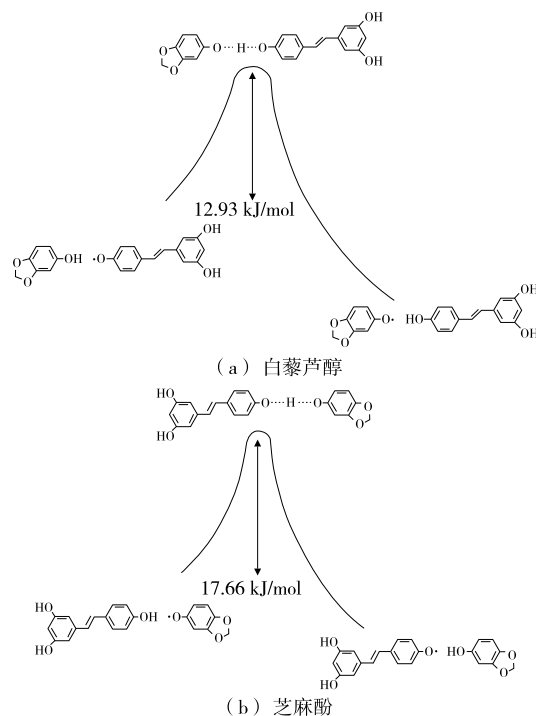


图 7 白藜芦醇和芝麻酚之间的反应路径

Figure 7 The reaction pathway between resveratrol and sesamol

这两种反应均可自发进行,表明白藜芦醇与芝麻酚之间存在一种反应平衡。相比之下,自由基更容易夺取芝麻酚中的 H。虽然芝麻酚的能垒比白藜芦醇的低 4.73 kJ/mol,但当芝麻酚添加量较少时,白藜芦醇才能与芝麻酚发生协同作用。当芝麻酚添加量>400 mg/kg 时,芝麻酚向白藜芦醇自由基供 H 占据整个体系中的主导反应,所以二者发生拮抗作用,与表 1 结果一致。

反应动力学常数是描述化学反应速率的重要参数。利用 TST 理论公式对白藜芦醇与芝麻酚之间的供 H 反应分别进行动力学常数计算,其中白藜芦醇向芝麻酚自由基供 H 的反应速率常数为 $8.682 \times 10^{10} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$,芝麻酚供 H 给白藜芦醇的反应速率常数为 $3.040 \times 10^{11} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$,芝麻酚供 H 给白藜芦醇的速率更快,与二者混合添加时白藜芦醇在前期的降解消耗较慢相对应。随着降解时间的延长,芝麻酚一方面保护葵花籽油,另一方面保护白藜芦醇,导致其含量不断下降,向白藜芦醇供 H 反应速率下降,打破了互相供 H 的局面,特别是加热 4.5 h 时,白藜芦醇的消耗速度最快,反应后期更倾向于白藜芦醇供 H 给芝麻酚自由基,导致芝麻酚再生。

3 结论

试验表明,白藜芦醇和芝麻酚对葵花籽油中的总自由基和过氧自由基分别有最佳抑制效果。当白藜芦醇和芝麻酚添加量分别为 1 400,200 mg/kg 时具有最佳抗氧

化性,诱导期达到 (6.81 ± 0.17) h,为空白组的 9.2 倍。反应后期,反应平衡更倾向于白藜芦醇向芝麻酚自由基供氢,从而间接地保护了芝麻酚。后续可从抑制不同自由基的作用与抗氧化剂之间相互作用相结合进一步阐明协同抗氧化性的研究机制。

参考文献

- [1] 蔡新华, 钱小君. 油脂抗氧化剂的研究进展[J]. 粮食与食品工业, 2013, 20(4): 33-36.
CAI X H, QIAN X J. Research progress of antioxidants in oil and fat[J]. Cereal & Food Industry, 2013, 20(4): 33-36.
- [2] 王宪青, 余善鸣, 刘妍妍. 油脂的氧化稳定性与抗氧化剂[J]. 肉类研究, 2003(3): 18-20, 47.
WANG X Q, YU S M, LIU Y Y. Oxidative stability and antioxidants of fats and oils[J]. Meat Research, 2003(3): 18-20, 47.
- [3] MOHDALY A A, SARHAN M A, MAHMOUD A, et al. Antioxidant efficacy of potato peels and sugar beet pulp extracts in vegetable oils protection[J]. Food Chemistry, 2010, 123(4): 1 019-1 026.
- [4] NICOLI M C, ANESE M, PARPINEL M T, et al. Loss and/or formation of antioxidants during food processing and storage[J]. Cancer Letters, 1997, 114(1/2): 71-74.
- [5] 吴晓霞, 李建科. 两种天然抗氧化剂对食用油脂抗氧化效果研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(18): 21-25.
WU X X, LI J K. Study on antioxidant effect of two natural antioxidants on edible oils[J]. Food Research & Development, 2017, 38(18): 21-25.
- [6] 李杰, 赵声兰, 陈朝银. 食用油天然抗氧化剂的研究与开发[J]. 食品工业科技, 2015, 36(2): 373-378.
LI J, ZHAO S L, CHEN C Y. Research and development of natural antioxidants in edible oil [J]. Science & Technology of Food Industry, 2015, 36(2): 373-378.
- [7] YU M, LIU H, SHI A, et al. Preparation of resveratrol-enriched and poor allergic protein peanut sprout from ultrasound treated peanut seeds[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 28: 334-340.
- [8] RICCIONI G, GAMMONE M A, TETTAMANTI G, et al. Resveratrol and anti-atherogenic effects[J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2015, 66(6): 603-610.
- [9] LEE J, LEE Y, CHOE E. Effects of sesamol, sesamin, and sesamolol extracted from roasted sesame oil on the thermal oxidation of methyl linoleate[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(10): 1 871-1 875.
- [10] HAYES J, ALLEN P, BRUNTON N, et al. Phenolic composition and in vitro antioxidant capacity of four commercial phytochemical products: Olive leaf extract (*Olea europaea* L.), lutein, sesamol and ellagic acid[J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 948-955.
- [11] JOSHI R, KUMAR M S, SATYAMOORTHY K, et al. Free radical reactions and antioxidant activities of sesamol: Pulse radiolytic and biochemical studies [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(7): 2 696-2 703.
- [12] HWANG H S, WINKLER-MOSER J K, BAKOTA E L, et al. Antioxidant activity of sesamol in soybean oil under frying conditions[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013, 90(5): 659-666.
- [13] HUANG J, SUN Q, SONG G, et al. Antioxidant and anti-isomerization effects of sesamol and resveratrol on high oleic acid peanut oil[J]. LWT, 2020, 123(4): 109077.
- [14] KEMEL A, FLORENCI V, VICENT M. Quantum mechanics/molecular mechanics studies of the mechanism of cysteine proteases inhibition by dipeptidyl nitroalkenes [J]. Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2020, 26(9): 2 002-2 012.
- [15] DING C, WANG L, YAO Y P, et al. Mechanism of the initial oxidation of monounsaturated fatty acids[J]. Food Chemistry, 2022, 392: 133298.
- [16] TANG J, YOU G, RUAN L, et al. Antioxidant behavior affected by polarity in the olive oil: Experimental and molecular simulation investigations[J]. ACS Omega, 2021, 6(10): 7 119-7 126.
- [17] LIU R, XU Y, ZHANG T, et al. Interactions between liposoluble antioxidants: A critical review[J]. Food Research International, 2022, 155: 111104.
- [18] LEE J M, CHUNG H, CHANG P S, et al. Development of a method predicting the oxidative stability of edible oils using 2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH)[J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 662-669.
- [19] LI T, GUO Q, QU Y, et al. Inhibition mechanism of trans-resveratrol on thermally induced trans fatty acids in peanut oil[J]. Food Chemistry, 2023, 406: 134863.
- [20] BOULEBD H. Comparative study of the radical scavenging behavior of ascorbic acid, BHT, BHA and Trolox: Experimental and theoretical study [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1 201: 127210.
- [21] MEDINA E M, IUGA C, ALVAREZ-LDABOY J R, et al. Antioxidant activity of fraxetin and its regeneration in aqueous media: A density functional theory study[J]. RSC Advances, 2014, 4(95): 52 920-52 932.