

没食子酸酯对核桃油及其乳液的抗氧化作用

裴雪晨¹, 阴法文¹, 钟旭¹, 刘惠麟¹, 宋亮¹, 赵冠华¹, 王永富², 周大勇^{*1}

(1. 大连工业大学 食品科学与工程学院, 辽宁 大连 116034; 2. 青岛海智源生命科技有限公司, 山东 青岛 266200)

摘要: 研究了没食子酸(gallic acid, GA)及其烷基酯(没食子酸乙酯(GA-C2)、没食子酸丁酯、没食子酸辛酯、没食子酸月桂酯、没食子酸十六酯和没食子酸十八酯)在核桃油及其水包油乳液中的抗氧化性能。在水包核桃油乳液中,过氧化值(POV)、共轭二烯值、硫代巴比妥酸(TBA)值和茴香胺值的测定结果表明,GA及其烷基酯的抗氧化性能随烷基链长增加而上升,其中GA-C2的抗氧化性能最强,而后随链长增加而下降,呈“截断效应”。在核桃油中,POV和TBA值的测定结果表明,抗氧化性能随烷基链长度的增加而降低,符合“极性悖论”。作者探讨了不同油脂体系中GA及其烷基酯的烷基链长对抗氧化性能的影响,为选择适用于核桃油和水包核桃油乳液的抗氧化剂提供依据。

关键词: 核桃油;水包油乳液;没食子酸烷基酯;抗氧化剂;截断效应

中图分类号:TS 225.1 文章编号:1673-1689(2022)06-0091-07 DOI:10.3969/j.issn.1673-1689.2022.06.011

Antioxidative Effects of Gallic Acid Esters on Walnut Oil and its Emulsion

PEI Xuechen¹, YIN Fawen¹, ZHONG Xu¹, LIU Huilin¹, SONG Liang¹,
ZHAO Guanhua¹, WANG Yongfu², ZHOU Dayong^{*1}

(1. School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. Qingdao Seawit Life Science Co., Ltd., Qingdao 266200, China)

Abstract: The antioxidant efficiency of gallic acid (GA) and its alkyl esters including ethyl gallate (GA-C2), butyl gallate, octyl gallate, lauryl gallate, hexadecyl gallate, and octadecyl gallate in walnut oil and its oil-in-water emulsion were evaluated. The determination of peroxide value (POV), conjugated dienes, thiobarbituric acid (TBA) value as well as *p*-anisidine value assays in walnut oil-in-water emulsion showed that the antioxidant activity of GA and its alkyl esters increased with the increase of alkyl chain length, and GA-C2 showed the strongest antioxidant activity and then descended, which was called "cut-off effect". The results of POV and TBA in walnut oil indicated that the antioxidant activity of GA and its alkyl esters tended to decrease with the increase of alkyl chain length, which was consistent with "polarity paradox". The effects of alkyl chain length on antioxidant activity of GA and its alkyl esters in different oil systems were discussed to provide basis for selecting antioxidants suitable for walnut oil and walnut oil-in-water emulsion.

Keywords: walnut oil, oil-in-water emulsion, gallic acid alkyl esters, antioxidant, cut-off effect

收稿日期: 2022-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(31871759, 32001654); 国家重点研发计划项目(2018YFC1406806, 2018YFC1406805); 大连科技创新基金项目(2019J11CY005); 中央引导地方科技发展基金项目(2020JH6/10500002)。

* 通信作者: 周大勇(1977—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事海洋食品加工与技术研究。E-mail: zdyzf1@163.com

核桃(*Juglans regia* L.)因油脂含量高(质量分数40%~70%)而被认为是一种有价值的油料作物^[1]。核桃油不仅富含油酸和亚油酸,还含有生育酚、脂溶性维生素和植物甾醇等营养功能因子,具有降低心脏病风险、保护心血管健康以及抗癌等活性^[2]。核桃油既可用于直接烹饪,也可加工成水包油乳液产品,如牛奶、沙拉酱和酱汁。

核桃油中多不饱和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids, PUFAs)含量高(质量分数约70%),易被氧化。此外,在水包核桃油乳液中,因脂质与水中的促氧化剂之间的接触面积更大,脂质氧化更快^[3]。近年来,抗氧化剂被广泛应用于提高富含PUFAs的植物油及其水包油乳液的稳定性。其中,多酚类抗氧化剂因出色的抗氧化能力、安全性以及抗癌、抗炎和保护血管等多种活性而被广泛应用^[4-5]。研究人员已经使用多酚来延缓核桃油的氧化。例如Martínez等报道了迷迭香提取物可以延缓核桃油的氧化^[4]。施琳等发现苦杏仁木醋液多酚在核桃油中表现出良好的抗氧化活性^[5]。

酚酯是一种多酚衍生物,通过酯键将脂肪酸与酚结合而得,与游离多酚相比,具有更强的疏水性。因此,酚酯比游离多酚更容易与脂肪和油脂基体结合,并能更有效地发挥抗氧化能力^[6]。近年来,游离多酚及其酚酯在散装油和水包油乳液中的抗氧化性能得到了广泛研究。在油脂中,游离多酚及其酚酯的抗氧化性能并不完全依赖于疏水性,极性的游离多酚抗氧化效果甚至强于疏水性强的酚酯^[7]。然而在乳液中,人们发现其抗氧化性能与链长之间呈现抛物线关系,特定疏水性阈值范围内的酚酯具有优异的抗氧化性能,这种现象被称为“截断效应”^[8]。然而,游离多酚及其酚酯在核桃油及其水包油乳液中的抗氧化性能尚未得到研究。

作者研究了没食子酸(gallic acid, GA)及其烷基酯(没食子酸乙酯(GA-C2)、没食子酸丁酯(GA-C4)、没食子酸辛酯(GA-C8)、没食子酸月桂酯(GA-C12)、没食子酸十六烷基酯(GA-C16)、没食子酸十八烷基酯(GA-C18))在核桃油和水包核桃油乳液中的抗氧化性能。此外,还采用1,1-二苯基-2-苦肼基(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH)和2,2'-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(2,2'-azino-bis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid, ABTS)自由基清除能力表征了GA及其烷基酯的抗

氧化能力。研究结果为选择适用于核桃油及其水包油乳液的抗氧化剂提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

精制核桃油(不含抗氧化剂):青岛海智源生命科技有限公司提供。抗氧化剂GA、GA-C2、GA-C4、GA-C8、GA-C12、GA-C16和GA-C18:北京宝希迪有限公司产品。所有分析纯试剂均为天津科密欧化学试剂有限公司产品。

1.2 仪器与设备

AB204-N型电子分析天平:梅特勒-托利多有限公司产品;电热鼓风干燥箱:上海一恒科学仪器有限公司产品;XW-80A漩涡振荡器:上海精科实业有限公司产品;Infinite M200多功能酶标仪:美国Tican公司产品;UV-5500紫外可见分光光度计:上海元析仪器有限公司产品;T25数显匀浆机:德国IKA公司产品;倒置显微镜:日本尼康公司产品。

1.3 研究方法

1.3.1 油和乳液样品的制备 样品中抗氧化剂的添加量见表1。对于含有GA及其烷基酯的油样,添加量为0.47 mmol/kg(中国标准GB 2760—2014^[9]所允许的没食子酸丙酯的最大添加量)。以上述核桃油样品为原料,制备了以吐温20为乳化剂的油与水体积比为6:4的水包核桃油乳液。首先,将2g吐温20溶于48g去离子水。然后,将油样(12g)与乳化剂溶液(8g)混合,用高速匀浆机匀浆5min制得乳液。采用倒置显微镜观察新制备乳液的明场显微图。

表1 不同样品中抗氧化剂的添加量

Table 1 Addition of adding antioxidants in different samples

样品名称	抗氧化剂	总添加量/(mg/kg)
对照	无	0
GA	没食子酸	80.16
GA-C2	没食子酸乙酯	93.34
GA-C4	没食子酸丁酯	106.6
GA-C8	没食子酸辛酯	132.99
GA-C12	没食子酸月桂酯	159.38
GA-C16	没食子酸十六烷基酯	185.77
GA-C18	没食子酸十八烷基酯	199.15

1.3.2 脂质氧化程度测定 将上述油和乳液样品置于避光容器中,贮藏在 60 ℃ 的烘箱中,在规定的时间内取样测定。

1)POV 的测定 参考 Wagner 等的方法^[10]。将乳液样品(0.167 g)或油样品(0.1 g)分别溶解在 1.5 mL 异辛烷与异丙醇的混合溶液(体积比 3:1)和 1.5 mL 异辛烷中。取乳液的上层有机相或油的稀释液(50 μL)溶解在 1.45 mL 甲醇与正丁醇的混合溶液(体积比 2:1)中,与 10 μL 二价铁离子溶液(通过将 0.806 g 氯化钡、1 g 硫酸亚铁、1 mL 10 mol/L 盐酸溶解在 25 mL 去离子水制得)和 10 μL 3.94 mol/L 硫氰酸铵溶液在避光条件下反应 20 min,测定 510 nm 处的吸光度。根据过氧化氢异丙苯标准曲线计算样品的 POV。

2)共轭二烯值(CD)的测定 参考中国标准 GB/T 22500—2008 的方法^[11]并适当修改。将 0.016 7 g 乳液样品用异辛烷与异丙醇的混合溶液(体积比 3:1)稀释至 10 mL,以 233 nm 处测定的吸光度表示,以异辛烷与异丙醇的混合溶液(体积比 3:1)为空白,并计算 CD。

$$CD = \frac{A_{\lambda}}{C} \quad (1)$$

式中: A_{λ} 为样品溶液在波长 λ 处的吸光度; C 为样品溶液的质量浓度, g/dL。

3)硫代巴比妥酸(TBA)值的测定 参考 John 等的方法测定^[12]。将乳液样品(0.167 g)或油样(0.1 g)溶于 1 mL 氯仿与乙醇的混合溶液(体积比 1:1)中,然后加入 2.5 mL TBA 试剂。沸水浴 10 min 后冷却,在 2 500 r/min 的条件下离心 10 min,在 532 nm 处测定反应混合物的吸光度。根据丙二醛标准曲线计算 TBA 值。

4)茴香胺值(p -AV)的测定 基于中国标准 GB/T 24304—2009 的方法^[13],并稍微修改。将乳液样品(1.25 g)用异辛烷与异丙醇的混合溶液(体积比 3:1)稀释至 25 mL,在 350 nm 处测定吸光度。将上述混合物(5 mL)与 1 mL 质量分数 0.25%的 p -茴香胺试剂(通过将 0.25 g 的 p -茴香胺溶解于 100 mL 冰乙酸中制得)反应 10 min 后,再次在 350 nm 处测定吸光度,并计算 p -AV 值。

$$p\text{-AV} = \frac{100QV(1.2A_2 - A_1)}{m} \quad (2)$$

式中: Q 为测定溶液中的样品质量浓度, 1 g/dL; V

为溶解试样的体积, 25 mL; A_2 为与 p -茴香胺试剂反应后样品溶液的吸光度; A_1 为样品溶液的吸光度; m 为样品的质量, g。

1.3.3 自由基清除能力测定

1)DPPH 自由基清除能力的测定 根据 Xu 等的方法对 GA 及其烷基酯的 DPPH 自由基清除能力进行评估^[14]。将 2 mL GA 及其烷基酯的乙醇溶液(0.047 mmol/L)与 2 mL DPPH 乙醇溶液(0.3 mmol/L)涡旋 1 min,然后避光贮存 30 min,于 517 nm 处测定吸光度,并计算 DPPH 自由基清除能力。

$$\text{DPPH 自由基清除能力}(\%) = \left(1 - \frac{A_s}{A_c}\right) \times 100 \quad (3)$$

式中: A_s 为样品反应液在 517 nm 处的吸光度; A_c 为乙醇溶液在 517 nm 处的吸光度。

2)ABTS 自由基清除能力的测定 采用 Re 等的方法并稍微改进,以评价 GA 及其烷基酯的 ABTS 自由基清除能力^[15]。制备好 ABTS 溶液后用乙醇稀释,至其在 734 nm 处的吸光度为 0.70±0.02。将 0.8 mL GA 及其烷基酯的乙醇溶液(0.047 mmol/L)与 0.2 mL ABTS-乙醇试剂涡旋 1 min,然后避光贮存 6 min,于 734 nm 处测定吸光度,并计算 ABTS 自由基清除能力。

$$\text{ABTS 自由基清除能力}(\%) = \left(1 - \frac{A_s}{A_c}\right) \times 100 \quad (4)$$

式中: A_s 为样品反应液在 734 nm 处的吸光度; A_c 为乙醇溶液在 734 nm 处的吸光度。

1.3.4 数据分析 采用 SPSS 19.0 软件、Origin 2018 和 Excel 2010 进行数据分析。所得数据以平均值±标准差表示。采用单因素方差分析(Student-Newman-Keuls test)对平均值进行比较和显著性检验($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 水包核桃油乳液的表征

新制备的含有 GA 及其烷基酯的水包核桃油乳液的外观和微观图片见图 1 和图 2。所有新鲜乳液呈白色,分散均匀。这些乳液的油滴呈圆形,表面光滑,彼此之间没有交联。此外,所制备的乳液在 60 ℃ 加速贮存 5 d 仍保持物理稳定性。可见,所制备的水包油乳液是成功的且抗氧化剂对乳液的微观形貌影响不大。

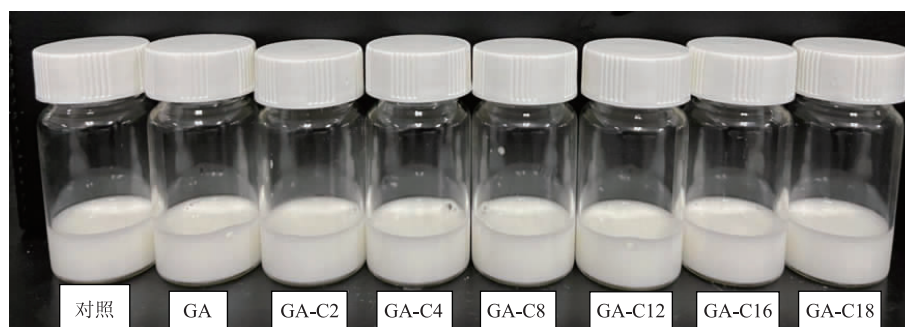


图 1 新制备的水包核桃油乳液的外观照片

Fig. 1 Macroscopic pictures of the freshly prepared walnut oil-in-water emulsions

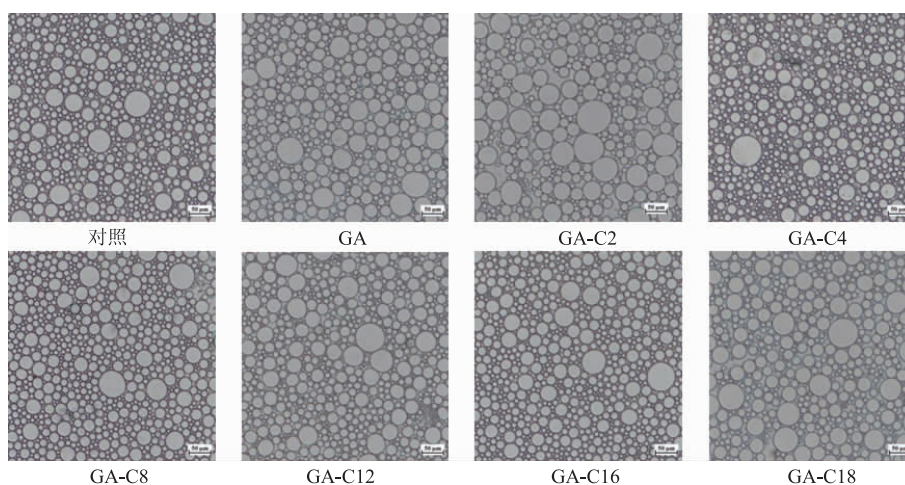


图 2 新制备的水包核桃油乳液的明场微观显微图

Fig. 2 Brightfield microscopy micrographs of the freshly prepared walnut oil-in-water emulsions

2.2 没食子酸烷基酯在水包核桃油乳液中的抗氧化性能

POV 和 CD 分别是反映脂质过氧化物和共轭二烯等初级氧化产物生成的指标。如图 3(a)和图 3(b)所示,60 °C加速贮藏时,两项指标均随贮藏时间延长逐渐增加,表明水包油乳液中持续生成初级氧化产物。与未添加抗氧化剂的水包油乳液相比,添加 GA 及其烷基酯的水包油乳液的 POV 和 CD 水平显著降低 ($P<0.05$),表明 GA 及其烷基酯具有良好的抗氧化性能。此外,烷基链长影响没食子酸烷基酯在水包核桃油乳液中的抗氧化性能,其中 GA-C2 的抗氧化活性最强 ($P<0.05$)。

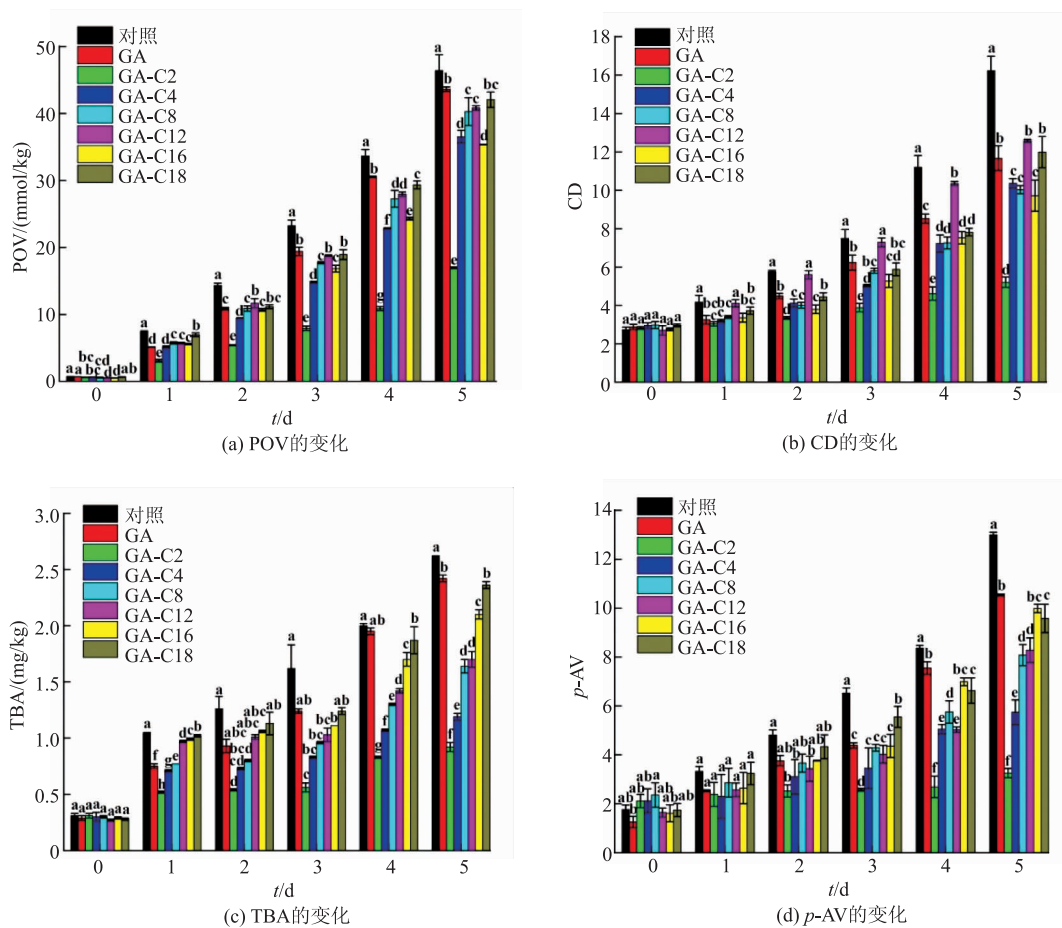
采用 TBA 和 *p*-AV 来监测丙二醛、2,4-二烯醛和 2-烯醛等次级氧化产物的形成。如图 3(c)和图 3(d)所示,60 °C加速贮藏过程中,两项指标均随贮藏时间延长不断增加,说明初级氧化产物不断分解为次级氧化产物。添加 GA 及其烷基酯的水包油乳液的 TBA 和 *p*-AV 水平均显著低于未添加抗氧

化剂的水包油乳液 ($P<0.05$),再次彰显了其良好的抗氧化性能。实验结果同样显示 GA-C2 具有最强的抗氧化活性 ($P<0.05$)。

加速贮藏实验表明,GA 及其烷基酯在水包核桃油乳液中的抗氧化性能随链长增加出现先增加后降低的趋势,呈现“截断效应”。此前也有研究报道游离多酚及其酚酯在水包油乳液体系中存在“截断效应”。例如,Elder 等观察到烷基间苯二酚及其烷基酯在水包藻类油乳液中的抗氧化性能呈上升又下降趋势,当烷基链长为 20 时表现出最佳的抗氧化性能^[6]。Almeida 等发现,在水包橄榄油乳液中,羟基酪醇及其脂肪酸酯的抗氧化性能随链长增加先升高后降低,羟基酪醇辛酯具有最优的抗氧化性能^[7]。

2.3 没食子酸烷基酯在核桃油和均相溶液中的抗氧化性能

选择 POV 和 TBA 分别监测核桃油中初级氧化产物和次级氧化产物的生成。如图 4(a)和图 4(b)所示,在贮藏相同时间后,添加 GA 及其烷基酯的核



不同字母表示同一贮藏时间下各样品之间差异显著($P < 0.05$)。

图3 没食子酸及其烷基酯在水包核桃油乳液中的抗氧化性能

Fig. 3 Antioxidant performances of GA and its alkyl esters in walnut oil-in-water emulsions

桃油POV和TBA水平均显著低于未添加抗氧化剂的核桃油($P < 0.05$),表明GA及其烷基酯具有较好的抗氧化活性。此外,烷基链长对GA及其烷基酯在核桃油中的抗氧化性能影响不大,但整体的抗氧化性能随链长的增加而下降($P > 0.05$)。Laguerre等也发现,烷基链长对绿原酸及其烷基酯在玉米油中的抗氧化性能影响不显著^[18]。

GA及其烷基酯在乙醇溶液中的DPPH自由基和ABTS自由基清除能力见图5(a)和图5(b)。0.047 mmol/L GA及其烷基酯的DPPH自由基清除能力为(63.35±0.75)%~(69.19±0.68)%,ABTS自由基清除能力为(67.69±0.45)%~(74.42±0.62)%。可见,烷基链长对没食子酸烷基酯在均相溶液中的抗氧化能力影响不大。

上述结果表明,在均相体系、散装油体系和水

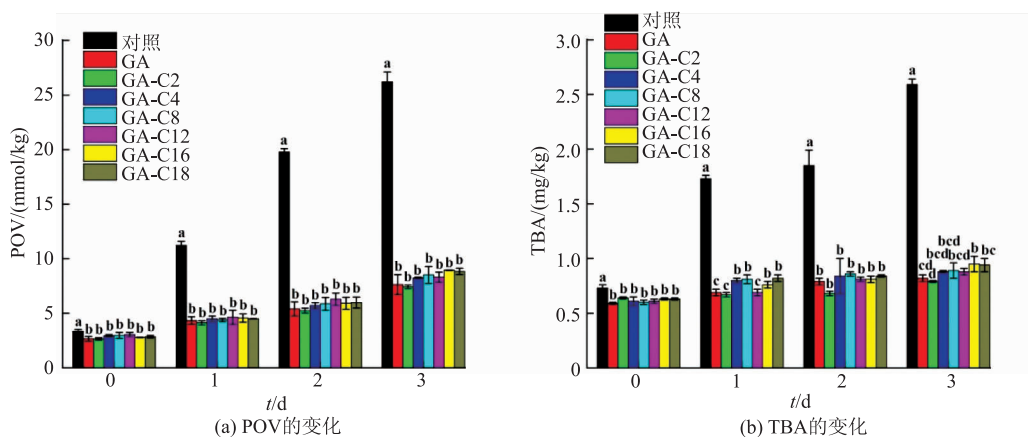
包油乳液体系中,烷基链长对GA及其烷基酯的抗氧化性能有不同的影响。在均相溶液中,GA及其烷基酯通过酚羟基提供氢原子来清除自由基^[19]。由于它们都有3个酚羟基。因此,其在均相溶液中的抗氧化性能相似。

然而,在散装油体系和水包油乳液体系中,抗氧化剂的性能不仅与其化学性质有关,还与其物理性质有关。在散装油体系中,抗氧化剂性能受其在油脂中的溶解度和油脂中存在的纳米环境(微量水分和表面活性剂可组成反胶束,亲水抗氧化剂易与其接近而发挥作用)的影响^[20]。此外,Zhong等研究指出,抗氧化剂的浓度会进一步影响上述两个影响因素^[21]。在高浓度下,纳米环境的影响大于抗氧化剂在油脂中溶解度的影响,因此亲水抗氧化剂的效率优于疏水抗氧化剂,而在低浓度下则相反。作者使

用的核桃油可能含有微量的水,因此可形成反胶束。同时,油样中 GA 及其烷基酯的添加量为 0.47 mmol/kg,是中国标准 GB 2760—2014^[9]允许的没食子酸丙酯的最大添加量,浓度较高。因此,GA 及其烷基酯在核桃油中的抗氧化性能随链长(疏水性)的增加而下降,符合“极性悖论”^[20]。

在水包油乳液体系中,由于油-水界面是氧化

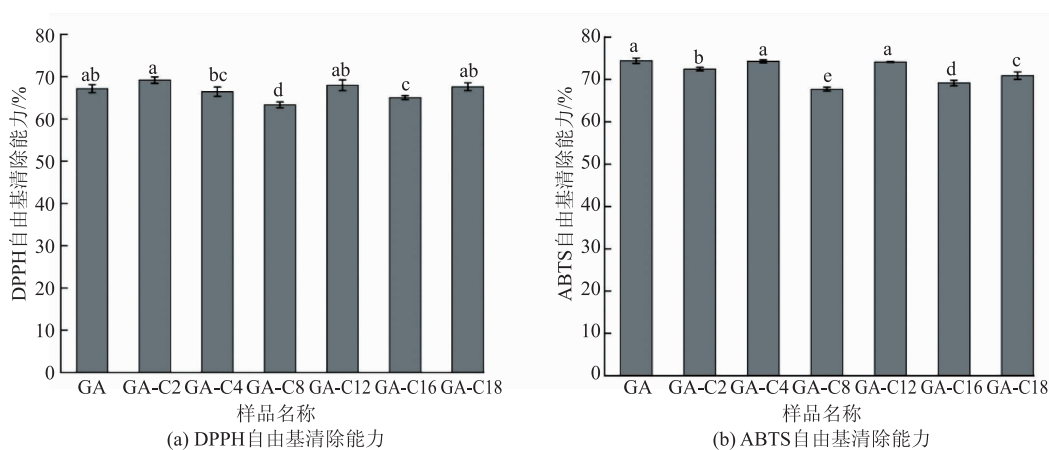
的关键位点,抗氧化剂在水相、油相和油-水界面的分配对抗氧化效率有关键影响。同时,抗氧化剂的分配会受到其疏水性的影响^[22]。由于烷基酯的疏水性由其链长决定,在一定链长阈值范围内的烷基酯更容易分布在油水界面上。因此,具有适当疏水性的 GA-C2 可以更好地集中在油水界面上发挥抗氧化作用。



不同字母表示同一贮藏时间下各样品之间的差异显著 ($P < 0.05$)。

图 4 没食子酸及其烷基酯在核桃油中的抗氧化性能

Fig. 4 Antioxidant performances of GA and its alkyl esters in walnut oils



不同字母表示各样品之间的差异显著 ($P < 0.05$)。

图 5 没食子酸及其烷基酯的自由基清除能力

Fig. 5 Scavenging ability of GA and its alkyl esters

3 结语

在核桃油和水包核桃油乳液中,烷基链长对没食子酸及其烷基酯的抗氧化能力影响不同。在水包核桃油乳液中,随着烷基链长的增加,抗氧化效率

先增加后下降,其中 GA-C2 的抗氧化效率最高,呈“截断效应”。而在核桃油中,其抗氧化效率随链长增加呈下降趋势,但差异不显著,符合“极性悖论”。这有助于选择合适的抗氧化剂来稳定核桃油及其水包油乳液。

参考文献:

- [1] NGUYEN T H D, VU D C. A review on phytochemical composition and potential health-promoting properties of walnuts[J]. **Food Reviews International**, 2021, 1: 1-27.
- [2] 缪福俊, 耿树香, 肖良俊, 等. 核桃油生物活性研究进展[J]. **中国油脂**, 2021, 46(6): 85-88.
- [3] WARAHO T, MCCLEMENTS D J, DECHER E A. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions[J]. **Trends in Food Science and Technology**, 2011, 22(1): 3-13.
- [4] MARTÍNEZ M L, PENCI M C, IXTAINA V, et al. Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions[J]. **LWT—Food Science and Technology**, 2013, 51(1): 44-50.
- [5] 施琳, 尉芹, 赵忠, 等. 苦杏仁木醋液多酚对核桃油过氧化的抑制作用[J]. **食品科学**, 2013, 34(5): 76-80.
- [6] CRAUSTE C, MELISSA R, THIERRY D, et al. Omega-3 polyunsaturated lipophenols, how and why?[J]. **Biochimie**, 2016, 120: 62-74.
- [7] PHONSATTA N, DEETAE P, LUANGPITUKSA P, et al. A comparison of antioxidant evaluation assays for investigating antioxidative activity of gallic acid and its alkyl esters in different food matrices[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2017, 65(34): 7509-7518.
- [8] COSTA M, LOSADA-BARREIRO S, PAIVA-MARTINS F, et al. A direct correlation between the antioxidant efficiencies of caffeic acid and its alkyl esters and their concentrations in the interfacial region of olive oil emulsions. The pseudophase model interpretation of the “cut-off” effect[J]. **Food Chemistry**, 2015, 175: 233-242.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [10] WAGNER C D, CLEVER H L, PETERS E D. Evaluation of the ferrous thiocyanate colorimetric method[J]. **Analytical Chemistry**, 1947, 19(12): 980-982.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 动植物油脂 紫外吸光度的测定: GB/T 22500—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [12] JOHN L, CORNFORTH D, CARPENTER C E, et al. Color and thiobarbituric acid values of cooked top sirloin steaks packaged in modified atmospheres of 80% oxygen, or 0.4% carbon monoxide, or vacuum[J]. **Meat Science**, 2005, 69(3): 441-449.
- [13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 动植物油脂 茴香胺值的测定: GB/T 24303—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [14] XU B J, CHANG S K C. A comparative study on phenolic profiles and antioxidant activities of legumes as affected by extraction solvents[J]. **Journal of Food Science**, 2007, 72(2): 159-166.
- [15] RE R, PELLEGRINI N, PROTEGGENTE A, et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay[J]. **Free Radical Biology and Medicine**, 1999, 26(10): 1231-1237.
- [16] ELDER A S, COUPLAND J N, ELIAS R J. Effect of alkyl chain length on the antioxidant activity of alkylresorcinol homologues in bulk oils and oil-in-water emulsions[J]. **Food Chemistry**, 2021, 346: 1-11.
- [17] ALMEIDA J, LOSADA-BARREIRO S, COSTA M, et al. Interfacial concentrations of hydroxytyrosol and its lipophilic esters in intact olive oil-in-water emulsions; effects of antioxidant hydrophobicity, surfactant concentration and the oil to water ratio on the oxidative stability of the emulsions[J]. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 2016, 64(25): 5274-5283.
- [18] LAGUERRE M, CHEN B C, LECOMTE J, et al. Antioxidant properties of chlorogenic acid and its alkyl esters in stripped corn oil in combination with phospholipids and/or water[J]. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 2011, 59(18): 10361-10366.
- [19] LEOPOLDINI M, RUSSO N, TOSCANO M, et al. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants[J]. **Food Chemistry**, 2011, 125(2): 288-306.
- [20] LIU L Y, JIN C, ZHANG Y. Lipophilic phenolic compounds (Lipo-PCs): emerging antioxidants applied in lipid systems[J]. **RSC Advances**, 2014, 4(6): 2879-2891.
- [21] ZHONG Y, SHAHIDI F. Antioxidant behavior in bulk oil: limitations of polar paradox theory[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2012, 60(1): 4-6.
- [22] LAGUERRE M, BAYRASY C, PANYA A, et al. What makes good antioxidants in lipid-based systems? The next theories beyond the polar paradox[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 2015, 55(2): 183-201.