

白藜芦醇对花生油热致异构反式脂肪酸的抑制作用

李甜¹, 郭芹¹, 屈阳¹, 梁蔓竹¹, 张巧真¹, 秦晶晶¹, 黄雪港¹, 张雨², 王强^{1,*}
(1. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193; 2. 中国农业科学院生物技术研究所, 北京 100081)

摘要: 采用气相色谱、液相色谱结合理论计算的方法, 研究白藜芦醇抑制花生油热致异构反式脂肪酸形成作用及其构效关系。结果表明, 白藜芦醇含量随着温度的升高不断减少, 温度过高时存在截止效应。白藜芦醇能显著抑制花生油中反式脂肪酸的形成, 对总反式脂肪酸的抑制率随着温度的升高而减少, 抗异构率最高为30.30%。白藜芦醇主要通过降低异构化反应的速率和提高反式脂肪酸形成的能垒从而起到抑制作用, 其量化参数(内禀热力学能和总熵)决定了抗异构效果, 建立了白藜芦醇与其抗异构率的构效关系, 为反式脂肪酸的精准调控奠定理论基础。

关键词: 花生油; 白藜芦醇; 反式脂肪酸; 抗异构

Inhibitory Effect of Resveratrol on Thermally Induced *Trans* Fatty Acids in Peanut Oil

LI Tian¹, GUO Qin¹, QU Yang¹, LIANG Manzhu¹, ZHANG Qiaozhen¹, QIN Jingjing¹, HUANG Xuegang¹, ZHANG Yu², WANG Qiang^{1,*}
(1. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China;
2. Biotechnology Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The inhibition of resveratrol on the formation of thermally induced *trans* fatty acids in peanut oil and its structure-activity relationship were studied by gas chromatography (GC), liquid chromatography (LC), and theoretical calculation. The results showed that the content of resveratrol decreased with an increase in temperature, and too high temperatures caused a cut-off effect. Resveratrol significantly inhibited the formation of *trans* fatty acids in peanut oil, and the inhibition rate of total *trans* fatty acids decreased with increasing temperature. The highest inhibition rate of *cis-trans* isomerization of fatty acids was 30.30%. The inhibitory effect could be attributed to the energy barrier formed by reducing the rate of isomerization reaction and increasing the amount of *trans* fatty acids. Its quantitative parameters (intrinsic thermodynamic energy and total entropy) determined the anti-isomerization effect. Moreover, the structure-activity relationship for the anti-isomerization effect was established, which will lay a theoretical foundation for the precise regulation of *trans* fatty acids.

Keywords: peanut oil; resveratrol; *trans* fatty acids; anti-isomerization effect

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220826-318

中图分类号: TS201.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)18-0034-06

引文格式:

李甜, 郭芹, 屈阳, 等. 白藜芦醇对花生油热致异构反式脂肪酸的抑制作用[J]. 食品科学, 2023, 44(18): 34-39.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220826-318. <http://www.spkx.net.cn>

LI Tian, GUO Qin, QU Yang, et al. Inhibitory effect of resveratrol on thermally induced *trans* fatty acids in peanut oil[J].

Food Science, 2023, 44(18): 34-39. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220826-318.

<http://www.spkx.net.cn>

我国花生品种资源丰富、种植广泛, 2021年我国花生种植面积达7 125万亩, 主要分布在河南、山东、河

北、广东、辽宁、四川、湖北等省^[1]。其中一半以上花生都用作榨油(55.77%), 2021年我国花生油产量和消费

收稿日期: 2022-08-26

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发计划项目(2021B02003; 2021B02003-4); 国家自然科学基金面上项目(31772097)

第一作者简介: 李甜(1995—)(ORCID: 0000-0001-5119-531X), 女, 博士研究生, 研究方向为粮油加工利用。

E-mail: 18811777506@163.com

*通信作者简介: 王强(1965—)(ORCID: 0000-0001-8275-3185), 男, 研究员, 博士, 研究方向为植物蛋白结构与功能调控。

E-mail: wangqiang06@caas.cn

量分别达到了324.8万 t和345.8万 t, 分别占全球的50.2%和49.4%, 均居世界首位^[2]。花生油组成98%以上为甘油三酯, 另外还含有微量的甘油二酯和甘油一酯等。甘油三酯是甘油和3个脂肪酸酯化形成, 花生油中脂肪酸主要为油酸(O)和亚油酸(L), 因此其甘油三酯主要由OOL(14.7%)、OOO(13.6%)和OLL(12.2%)组成^[3]。新鲜压榨的花生油中甘油三酯链上饱和脂肪酸的双键都为顺式结构, 由于双键不稳定, 在加工贮藏过程中容易发生异构反应生成反式结构, 即反式脂肪酸^[4]。

花生油中的反式脂肪酸有害人体健康, 摄入过多易引起心血管疾病^[5]、癌症^[6]、炎症反应^[6]、损害记忆力^[7]等。据研究报告, 人体每增加2%反式脂肪酸摄入量, 患冠心病风险增加23%^[8]。反式脂肪酸的危害也已引起了国际社会的关注, 2018年5月14日世界卫生组织发布了名为“取代”的行动指导方案, 计划在2023年之前彻底清除全球食品供应链中使用的人造反式脂肪^[9]。世界各国也出台了相关政策限制食品中反式脂肪酸的含量^[10], 美国禁止在食品中使用反式脂肪^[11], 日本等国家要求必须有包装标识, 我国也规定婴幼儿配方食品中反式脂肪酸低于脂肪的3%^[12]。因此, 抑制花生油中反式脂肪酸的形成刻不容缓且至关重要。

目前抑制油中反式脂肪酸形成主要通过以下3种途径, 包括提高制油技术、优化工艺参数、添加抗氧化剂等。提高制油技术是指在传统常规工艺方法(高温压榨法、低温物理压榨法、浸出法、水酶法等)的基础上, 选择新型绿色制备方法(亚临界萃取法、超临界CO₂萃取法^[13]等)和组合制备方法(高温压榨-浸出法、低温物理压榨-浸出法等)。提高工艺方法虽能抑制高温、氧气等带来的反式脂肪酸, 但部分设备昂贵, 难以实现产业化应用。优化工艺参数包括控制加工贮藏中反应温度、反应时间等方面^[14], 但是抑制反式脂肪酸的同时也会影响食品的品质^[15]。抗氧化剂主要包括人工合成添加剂和天然添加剂两大类, 常用的人工合成添加剂有丁基羟基茴香醚(butyl hydroxyanisole, BHA)、没食子酸丙酯、特丁基对苯二酚(*tert*-butyl hydroquinone, TBHQ)和2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(butylated hydroxytoluene, BHT)等^[16-17]。人工合成添加剂由于其长期使用带来的毒性累积已经被许多国家禁止使用, 例如日本、罗马尼亚、瑞典和澳大利亚等国禁止在油脂加工领域使用人工合成添加剂, 欧洲食品安全局也规定食用油中BHA、TBHQ和BHT等限量标准。而天然活性物质(VE、生育酚、迷迭香等^[18])比人工添加剂更加绿色健康, 除了可抑制油脂酸败变哈外, 通常也具有独特的生理活性作用, 因此具有抑制危害物产生和提高健康效益的优点, 近年来受到消费者的欢迎, 是油脂加工领域发展的必然趋势^[19]。

白藜芦醇(C₁₄H₁₂O₃)是花生中独特的天然多酚物质, 在花生及其副产物中含量丰富, 其中仁、红衣、壳、茎、叶、根中含量分别为0~12.89、0~650、2.5~29.3、8~8.88、0.06~997、0.015~388 μg/kg^[20]。由于其结构中具有3个酚羟基, 酚羟基具有较强的自由基清除能力, 大量研究也表明白藜芦醇有抗氧化、抗炎、抑制肿瘤、抗自由基等作用^[21-22]。同时研究报告发现其在油中具有抗氧化等作用, 且其抗氧化作用优于天然VE, 与其他抗氧化剂具有协同增效的作用^[23]。目前研究发现白藜芦醇对花生油具有抗氧化和抗异构作用^[3], 且与芝麻酚具有协同增效作用^[24]。目前研究虽证明白藜芦醇具有抗异构作用, 但是没有系统地明晰白藜芦醇的作用效果、途径和规律等。

本研究采用花生油为对象, 探究白藜芦醇对花生油热致反式脂肪酸的抑制效果。分析不同加热温度和加热时间下反式脂肪酸的变化规律, 构建动力学模型, 确定反应级数、反应速率和抑制率等。同时结合密度泛函理论的方法, 建立结构参数与抗异构作用的构效方程^[25], 以期为实现反式脂肪酸的精准调控、科学合理设计降低反式脂肪酸的加工工艺而提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

反式白藜芦醇(标准品, 纯度>99%) 阿拉丁试剂有限公司; 花生油 山东西王集团有限公司; 二甲硅油(黏度为500 cs) 北京顶业有限公司; 异辛烷(色谱级) 美国Fisher Scientific公司; 其他试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

OA-SYS型氮吹仪 美国Organomation公司; T18分散机、RT 10磁力搅拌器 德国IKA公司; KQ-500DE型超声清洗器 昆山市超声仪器有限公司; THZ-82(A)水浴恒温振荡器 常州荣华仪器制造有限公司; LXJ-IIIB型离心机 上海安亭科学仪器厂; Vortex-Genie 2涡旋振荡器 美国Scientific Industries公司; GC-2010型气相色谱仪 日本岛津公司。Gaussian 16软件、GaussianView 6.0 美国高斯公司; SPSS (Version16.0) 美国IBM公司。

1.3 方法

1.3.1 白藜芦醇花生油的制备方法

采用本实验室前期增溶方法制备白藜芦醇花生油^[3]。称取100 mg白藜芦醇于500 g花生油中, 置入棕色避光蓝口试剂瓶中, 高纯氮吹5 min后除去氧气, 在3 000 r/min分散10 s, 在500 W功率下超声40 min, 40 °C水浴振荡温度振荡1 h, 50 °C磁力搅拌3.5 h, 5 000 r/min离心10 min后去掉沉淀得到含白藜芦醇的花生油(175 mg/kg)。

1.3.2 样品加热方法

分别取2.5 g白藜芦醇花生油与对照新鲜花生油于3 mL安瓿瓶中, 氮吹除氧, 氢火焰加热封熔。油浴锅在不同温度(120、130、140、150、160 °C)条件下分别加热0、4、8、12、16、24、28、32 h和48 h。

1.3.3 花生油中白藜芦醇的检测

首先采用白藜芦醇标准品建立标准曲线, 相关系数达到0.99以上。称取2.0 g油样, 加入15 mL 80%乙醇溶液涡旋5 min提取后, 转速5 000 r/min离心10 min, 取上层乙醇提取清液。重复步骤, 乙醇提取3次后, 合并上清液乙醇提取液并定容至50 mL, 滤液过0.22 μm有机滤膜后, 采用王强等^[26]建立的超高相液相色谱方法检测白藜芦醇含量。

1.3.4 花生油中反式脂肪酸的检测方法

采用Li Tian等^[27]的方法检测样品中脂肪酸组成和含量。称100 mg花生油于10 mL离心管中, 加入1 mL异辛烷, 其中内标为C_{11:0}甲酯标准品, 质量浓度为4 000 mg/L。加入50 μL 2 mol/L的氢氧化钾-甲醇溶液, 旋涡混匀1 min, 4 000 r/min离心10 min。取上清液20 μL以异辛烷为溶剂定容至1 mL, 气相色谱检测反式脂肪酸组成和含量。采用CP Sil 88气相色谱柱(100 m×0.25 mm, 0.20 μm)进行气相色谱检测, 进样口温度230 °C, 进样量1 μL, 分流比10:1, 氮气流速10.6 cm/s, 恒定线速度模式。色谱柱在60 °C保持5 min, 以25 °C/min速率升温至160 °C保持4 min, 以2 °C/min速率升温至225 °C保持50 min, 以1 °C/min速率升温至230 °C保持5 min。检测器为氢火焰离子化检测器, 检测器温度为230 °C, 尾吹流量为3 mL/min。

1.3.5 白藜芦醇抗异构率的计算

由于对照组(新鲜花生油)中不含反式脂肪酸(前期已检测), 故白藜芦醇的抗异构率按下式计算:

$$Y\% = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

式中: Y为白藜芦醇在某一温度下的抗异构率/%; C₁为空白花生油中反式脂肪酸的含量/%; C₂为相同条件下含有白藜芦醇的花生油中反式脂肪酸的含量/%。

1.3.6 白藜芦醇花生油中反式脂肪酸的形成动力学研究

参考郭芹等^[17]报道的方法, 根据相关系数(R²)值大小确定样品中形成反式脂肪酸的反应级数, 并根据Arrhenius公式计算不同温度下反应速率(k)、反应活化能(E_a)和反应动力学模型。

1.3.7 Gaussian 16理论计算程序

采用Gaussian view软件构建白藜芦醇分子结构模型, 根据密度泛函法B3LYP/6-311G(d, p)基组对分子结构模型全几何构型优化, 同时对结构振动红外光谱分

析, 当无虚频产生时确定白藜芦醇优势构型, 同时获得此最优白藜芦醇结构下二面角、键长等结构参数。在此基础上, 计算白藜芦醇结构相关的量化参数, 包括自洽场能(E_{SCF})、零点能(ZPE)、吉布斯自由能(G)、热力学焓(H)、内禀热力学能(E)、体积恒定时的热容(C_V)和总熵(S)等。

1.3.8 相关分析和回归分析

为寻找反式白藜芦醇与抗异构作用的定量构效关系, 参照游士兵等^[28]方法, 选择实验所得4个抗异构率为参数, 与量化计算得到的量子化学参数进行相关分析和多元线性回归分析。

1.4 数据处理

每次实验重复3次, 取平均值, 用SPSS (Version 16.0)软件对数据进行分析。采用OriginPro 8.5软件画图并拟合线性方程和logistic回归方程, 计算相关系数。

2 结果与分析

2.1 花生油中白藜芦醇的变化

新鲜花生油中没有经过物理增溶时, 市面上多款不同品牌花生油及本实验所用花生油中均未检测到白藜芦醇。经过物理增溶处理后花生油中白藜芦醇含量为175 mg/L, 而随着加热温度的升高和加热时间的延长, 花生油中白藜芦醇含量不断降低(图1A)。采用Origin中的线性方程和logistic回归方程两种方式分析了不同温度下油中白藜芦醇随温度的变化规律(表1)。根据比较相关系数(R²), 发现在120~140 °C条件下, 油中白藜芦醇随着温度的升高, 两种拟合方程的R²差异不大(R²>0.9), 白藜芦醇几乎是线性减少, 且温度越高, 白藜芦醇减少速率越高。在140~160 °C条件下, logistic回归效果良好, 拟合度高。白藜芦醇含量在32 h后变化不明显, 出现明显的截止效应或非线性效应。在此温度范围下, 油中白藜芦醇首先快速降解, 而在达到一定水平后不再随着加热时间剧烈变化。相较于加热时间, 加热温度对油中白藜芦醇含量影响更大, 其中温度越高, 白藜芦醇热降解越快, 尤其在160 °C加热48 h后, 白藜芦醇损失率最高, 达到了41.11%。

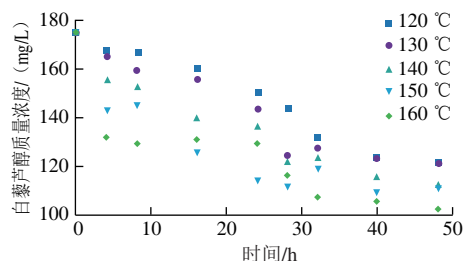


图1 白藜芦醇在花生油中不同加热温度和时间下的含量变化
Fig. 1 Change in resveratrol content in peanut oil at a function of heating temperature and duration

表1 白藜芦醇在花生油中不同加热温度和时间下拟合方程和相关系数
Table 1 Fitting equations and correlation coefficients of resveratrol content in peanut oil at different heating temperatures

拟合方程	温度/℃	线性方程	R ²
线性方程	120	y=-1.171 2x+175.31	0.968 4
	130	y=-1.188 8x+170.46	0.914 7
	140	y=-1.209 9x+163.93	0.918 8
	150	y=-1.151 8x+154.27	0.749 4
	160	y=-1.127 6x+150.74	0.722 8
logistic 回归方程	120	y=110.92+59.28/(1+(x/28.59) ^{3.13})	0.965 7
	130	y=-27.73+201.57/(1+(x/129.37) ^{0.98})	0.952 3
	140	y=-1 255.22+1 429.43/(1+(x/11 217.2) ^{0.57})	0.978 3
	150	y=107.14+67.77/(1+(x/9.30) ^{2.01})	0.992 5
	160	y=-154.01+328.77/(1+(x/1 293.37) ^{0.39})	0.949 8

2.2 花生油中反式脂肪酸变化

花生油中生成的反式脂肪酸主要为单反式油酸C_{18:1-9t}、单反式亚油酸C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}，并且其含量随着加热温度和加热时间的延长而增加。白藜芦醇能显著抑制花生油热致异构反式脂肪酸的形成，表明白藜芦醇具有抗异构作用（表2）。随着温度的升高，白藜芦醇对花生油总反式脂肪酸和C_{18:1-9t}的抗异构率不断减小（30.30%→24.43%和63.57%→38.28%），可能是由于白藜芦醇在加热状态下不断降解含量减少，抗异构率降低。双反式亚油酸C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}则先增加后减少，可能是由于120~140℃加热时花生油中产生了大量的反式亚油酸，白藜芦醇优先抑制反式亚油酸（15.97%→24.40%和8.38%→19.07%）。随着温度升高，反式油酸大量生成，同时部分亚油酸也会生成反式油酸，白藜芦醇抑制反式油酸生成，对反式亚油酸抗异构率下降。

表2 白藜芦醇在不同温度下对不同反式产物的抗异构率
Table 2 Inhibition rates of resveratrol on production of different trans fatty acids at different temperatures

温度/K	抗异构率/%			总抗异构率/%
	C _{18:1-9t}	C _{18:2-9c,12t}	C _{18:2-9t,12c}	
393	63.57	15.97	8.38	30.30
403	54.69	18.37	8.65	28.12
413	46.25	24.40	19.07	29.83
423	40.70	18.02	18.39	25.62
433	38.28	16.94	18.61	24.43

经过Arrhenius公式计算，根据花生油中反式脂肪酸含量与加热时间的R²确定反应级数。在实验温度和时间范围内，无论是否含有白藜芦醇，总反式脂肪酸、C_{18:1-9t}、C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}形成的零级反应R²几乎都大于一级反应（表3），说明反应都属于零级反应，即反式脂肪酸形成仅与温度和时间有关，与其初始浓度无关。进一步计算

反应的速率和活化能发现（表4），油中形成C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}所需活化能低于C_{18:1-9t}，即花生油中亚油酸较油酸更容易发生异构。其中C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}所需活化能相近，即C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}异构化几乎是同时进行。

不同温度下白藜芦醇花生油总反式脂肪酸、C_{18:1-9t}、C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}的形成速率都明显低于花生油（表3）。白藜芦醇可显著提高油中形成总反式脂肪酸（5.91%）、C_{18:1-9t}（5.82%）、C_{18:2-9c,12t}（15.45%）和C_{18:2-9t,12c}（8.05%）所需活化能，从而抑制花生油中反式脂肪酸的形成。这些结果表明，白藜芦醇具有显著的抗异构作用，其作用方式主要为降低异构化反应的生成速率和提高能垒。根据上述计算结果，建立花生油中反式脂肪酸在不同加热温度（T）和加热时间（t）下含量的动力学模型（表5），为精准控制油中反式脂肪酸的含量（C）提供理论依据。尽管研究明确了白藜芦醇具有抑制油中反式脂肪酸形成的作用及其作用方式，但其构效关系尚不清楚，亟待进一步研究。

表3 油中异构化生成C_{18:1-9t}、C_{18:2-9c,12t}和C_{18:2-9t,12c}的相关系数（R²）
Table 3 Correlation coefficients (R²) for the formation of C_{18:1-9t}, C_{18:2-9c,12t} and C_{18:2-9t,12c}

温度/℃	反应级数	花生油			白藜芦醇花生油		
		总反式脂肪酸	C _{18:1-9t}	C _{18:2-9c,12t}	总反式脂肪酸	C _{18:1-9t}	C _{18:2-9c,12t}
120	零级	0.937 7	0.986 3	0.970 6	0.935 4	0.994 1	0.967 8
	一级	0.767 2	ND	0.965 1	0.911 6	0.990 6	ND
130	零级	0.984 7	0.974 5	0.989 9	0.972 7	0.979 5	0.992 6
	一级	0.972 0	ND	0.984 1	0.958 2	0.965 2	ND
140	零级	0.983 6	0.984 8	0.972 4	0.963 9	0.963 3	0.991 5
	一级	0.974 4	ND	0.969 4	0.950 1	0.949 7	ND
150	零级	0.975 3	0.970 6	0.958 5	0.978 2	0.997 2	0.991 3
	一级	0.983 6	ND	0.964 5	0.987 6	0.994 6	ND
160	零级	0.964 8	0.975 4	0.927 5	0.976 3	0.989 7	0.949 0
	一级	0.923 6	ND	0.946 5	0.982 1	0.986 4	ND

注：ND.无法计算该值。

表4 白藜芦醇对花生油热致异构反式脂肪酸的动力学参数的影响
Table 4 Effect of resveratrol on kinetic parameters for production of thermally induced trans fatty acids in peanut oil

反应温度/℃	C _{18:1-9t}		C _{18:2-9c,12t}		C _{18:2-9t,12c}		总反式脂肪酸	
	k/((g/100g)/h)	E _a /(kJ/mol)	k/((g/100g)/h)	E _a /(kJ/mol)	k/((g/100g)/h)	E _a /(kJ/mol)	k/((g/100g)/h)	E _a /(kJ/mol)
120	0.000 2		0.000 15		0.000 3		0.000 5	
130	0.001 3		0.000 7		0.001		0.003	
花生油 140	0.001 4	82.765 0	0.000 8	77.403 3	0.001 1	75.917 6	0.003 3	86.257 8
150	0.001 4		0.000 9		0.001 2		0.003 4	
160	0.003 5		0.002		0.001 3		0.009 7	
120	0.000 09		0.000 11		0.000 15		0.000 5	
白藜芦醇 130	0.000 4		0.000 6		0.000 9		0.001 9	
花生油 140	0.000 5	87.579 7	0.000 7	89.358 9	0.001	82.032 9	0.002 3	91.354 2
150	0.000 6		0.000 8		0.001 1		0.002 5	
160	0.001 6		0.002 2		0.002 4		0.003	

表5 异构体形成动力学模型
Table 5 Kinetic models for isomer formation

反式异构体	花生油	白藜芦醇花生油
总反式脂肪酸	$C=2.30 \times 10^8 \text{exp}(-10.38T)$	$C=8.31 \times 10^6 \text{exp}(-10.99T)$
$C_{18:1-9r}$	$C=3.36 \times 10^7 \text{exp}(-9.95T)$	$C=5.41 \times 10^7 \text{exp}(-10.53T)$
$C_{18:2-9c,12r}$	$C=4.30 \times 10^6 \text{exp}(-9.31T)$	$C=1.24 \times 10^7 \text{exp}(-10.75T)$
$C_{18:1-9c,12c}$	$C=4.47 \times 10^6 \text{exp}(-9.13T)$	$C=1.97 \times 10^7 \text{exp}(-9.87T)$

2.3 白藜芦醇的分子结构计算

通过Gaussian优化顺反白藜芦醇结构,其对应的振动红外光谱(图2)中皆没有负值频率(虚频),表明优化结构较稳定。顺反白藜芦醇共有11个吸收峰。从0~4 000 cm^{-1} 分别为O—H面外摇摆(338.1 cm^{-1} 和341.7 cm^{-1})、芳环上C—H面外弯曲(487.7、507.5、776.7 cm^{-1} 和843.2 cm^{-1})、C=C双键上C—H面外弯曲振动(988.4 cm^{-1} 和976.0 cm^{-1})、芳环上C—H摇摆(1 116.3 cm^{-1} 和1 153.2 cm^{-1})、O—H摇摆(1 153.9 cm^{-1})、C—O伸缩(1 252.8 cm^{-1} 和1 255.6 cm^{-1})、C=C双键上C—H摇摆(1 432.3 cm^{-1} 和1 495.9 cm^{-1})、芳环C=C伸缩(1 587.2 cm^{-1} 和1 603.5 cm^{-1})、芳环C—H伸缩(3 043.2 cm^{-1} 和3 045.9 cm^{-1})和O—H伸缩(3 702.2 cm^{-1} 和3 702.9 cm^{-1}),这与Zhou Yanyu等^[29]的实验结果一致。

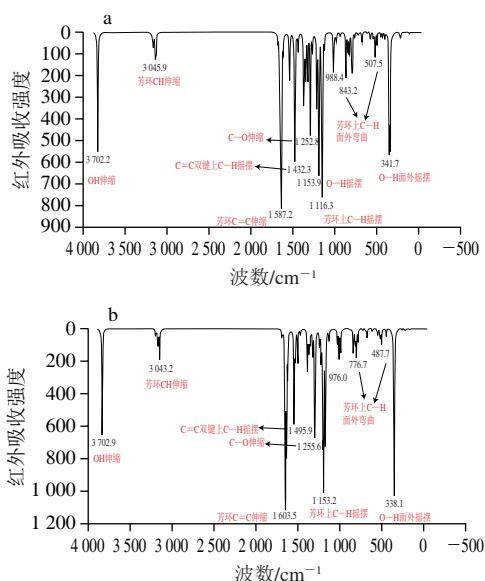


图2 顺式(a)和反式(b)白藜芦醇的振动红外光谱图(校正因子0.967)
Fig. 2 Vibrational IR spectra of *cis*-resveratrol and *trans*-resveratrol (scaling factor 0.967)

在最优结构基础上,进一步计算顺反白藜芦醇的二面角、键长及其他结构参数。二面角是4个相邻原子所形成的两个平面间角度(图3)。由于白藜芦醇分子上苯环上原子都在同一平面,因此主要关注两个苯环面与双键间二面角。顺式白藜芦醇C2-C1-C7-C8和C7-C8-C1'-C2'二面角分别为146.3°和150.9°,表明其扭转较大;而反式

白藜芦醇C2-C1-C7-C8和C7-C8-C1'-C2'二面角分别为3.2°和2.0°,表明其原子几乎都在同一平面,即几何共面性较好。反式白藜芦醇中C1-C7和C8-C1'键长较顺式白藜芦醇更短(1.475 Å→1.466 Å, 1.472 Å→1.463 Å),反式白藜芦醇键长更短不容易断裂表明其结构稳定,这与何云清等^[30]的研究结果一致。由于反式白藜芦醇更加稳定,自然界中白藜芦醇存在形式多为反式结构,因此本研究也同时选择了常见的反式白藜芦醇作为研究对象。

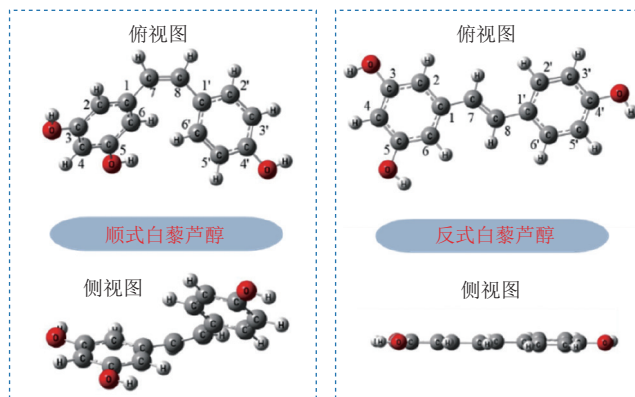


图3 顺式和反式白藜芦醇的优化结构
Fig. 3 Optimal structures of *cis*-resveratrol and *trans*-resveratrol

上述实验结果证实温度对花生油中白藜芦醇抗异构作用影响较大,为明晰其白藜芦醇结构对其在油中抗异构效果间关系,进一步计算白藜芦醇不同温度下的量化参数,包括 E_{SCF} (-766.572 AU)、ZPE(0.226 Hartree)、 G (-766.391 Hartree)、 H (-766.330 Hartree)、 E (151.310 Cal/(mol·K))、 C_V (59.054 Cal/(mol·K))和 S (127.389 Cal/(mol·K))等。不同温度下白藜芦醇量化参数与抗异构率相关分析(表6)结果表明, $C_{18:1-9r}$ 相关性最高,总抗异构率次之,其中 G 与其他计算参数正负相关性相反。为避免共线性导致的模型可解释性变差,本实验在多元回归计算中进一步减少了模型量化参数,选择 E 和 S 两个量化参数,建立白藜芦醇抑制花生油热致异构反式脂肪酸形成的构效关系。

表6 白藜芦醇量化参数与抗异构率相关系数
Table 6 Correlation coefficients (R^2) between thermodynamic parameters and anti-isomerization rates of resveratrol

计算参数	R^2			总抗异构率
	$C_{18:1-9r}$	$C_{18:2-9c,12r}$	$C_{18:1-9c,12c}$	
G	0.977**	-0.610	-0.774	-0.826*
H	-0.976**	0.608	0.780	0.819*
E	-0.976**	0.608	0.781	0.818*
C_V	-0.981**	0.620	0.751	0.852*
S	-0.979**	0.616	0.761	0.842*

注:*,在0.05级别(双尾),显著相关;**在0.01级别(双尾),极显著相关。

选择白藜芦醇对4种反式脂肪酸抗异构率与两个量化参数,采用多元线性回归分析建立白藜芦醇抑制油中反式脂肪酸的构效模型。该模型不仅明晰了白藜芦醇与抗异构率间关系,还有助于预测计算类似活性成分的抗异构作用效果。为精准控制花生油中反式脂肪酸提供了理论依据,拓宽了天然抗异构活性物质在食用油领域的应用。

$$Y_1 = -10\ 738.388 + 114.337x_1 - 49.363x_2$$

$$Y_2 = 14\ 018.789 - 141.948x_1 + 57.240x_2$$

$$Y_3 = 7\ 738.157 - 80.608x_1 + 34.815x_2$$

$$Y_4 = 3\ 004.031 - 29.035x_1 + 10.959x_2$$

$$\begin{bmatrix} 114.337 & -49.363 \\ -141.948 & 57.240 \\ -80.608 & 34.815 \\ -29.035 & 10.959 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -10\ 738.388 \\ 14\ 018.789 \\ 7\ 738.157 \\ 3\ 004.031 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \end{bmatrix}$$

$$A = \begin{bmatrix} 114.337 & -49.363 \\ -141.948 & 57.240 \\ -80.608 & 34.815 \\ -29.035 & 10.959 \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} -10\ 738.388 \\ 14\ 018.789 \\ 7\ 738.157 \\ 3\ 004.031 \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}, Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \end{bmatrix}$$

$$Y = AX + B$$

式中: Y_1 为 $C_{18:1-9r}$; Y_2 为 $C_{18:2-9c,12r}$; Y_3 为 $C_{18:2-9r,12c}$; Y_4 为总抗异构率; x_1 为 E ; x_2 为 S 。

3 结论

通过气相色谱结合液相色谱方法,探究白藜芦醇对花生油中反式脂肪酸的抑制作用。花生油中白藜芦醇在120~140℃条件下线性减少,在140~160℃条件下则出现明显的截止效应。花生油中反式脂肪酸随着加热温度升高和加热时间延长不断增加,且反式脂肪酸形成仅与温度和时间有关,与其初始浓度无关。白藜芦醇可明显降低异构化反应的形成速率和提高反应能垒(5.82%~15.45%),且对总反式脂肪酸的抗异构率随着温度升高而减小(对总反式脂肪酸的抗异构率最高为30.30%),同时不改变油中异构化反应级数。并建立了其反式脂肪酸形成模型。为进一步明晰白藜芦醇结构与其抗异构效果关系,采用多元回归分析,建立了量化参数(E 和 S)与抗异构率构效关系模型,有助于精准控制花生油中反式脂肪酸形成,同时拓宽了天然抗异构剂在食用油领域的应用。

参考文献:

[1] 国家统计局数据库[DB/OL]. <https://data.stats.gov.cn/>.
 [2] Foreign Agricultural Service, United States Department of Agriculture[DB/OL]. <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/compositeViz>.
 [3] LI T, GUO Q, QU Y, et al. Solubility and physicochemical properties of resveratrol in peanut oil[J]. Food Chemistry, 2022, 368: 130687. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130687.
 [4] GUO Q, LI T, QU Y, et al. Action of phytosterols on thermally induced *trans* fatty acids in peanut oil[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128637. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.128637.

[5] HONDA T, OHARA T, SHINOHARA M, et al. Serum elaidic acid concentration and risk of dementia the Hisayama study[J]. Neurology, 2019, 93(22): E2053-E2064. DOI:10.1212/WNL.00000000000008464.
 [6] DHAKA V, GULIA N, AHLAWAT K S, et al. *Trans* fats-sources, health risks and alternative approach: a review[J]. Journal of Food Science and Technology, 2011, 48(5): 534-541. DOI:10.1007/s13197-010-0225-8.
 [7] SALEHI B, MISHRA A P, NIGAM M, et al. Resveratrol: a double-edged sword in health benefits[J]. Biomedicines, 2018, 6(3): 91. DOI:10.3390/biomedicines6030091.
 [8] MOZAFFARIAN D, KATAN M B, ASCHERIO A, et al. Medical progress-*trans* fatty acids and cardiovascular disease[J]. New England Journal of Medicine, 2006, 354(15): 1601-1613. DOI:10.1056/NEJMr054035.
 [9] World Health Organization. An action package to eliminate industrially-produced *trans*-fatty acids[R]. Geneva: WHO.
 [10] 李庆鹏, 崔文慧, 杨洋, 等. 国内外食品中反式脂肪酸限量标准现状分析[J]. 核农学报, 2014, 28(10): 1867-1873.
 [11] Food and Agriculture Organization of United Nations[DB/OL]. <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/trans-fat>.
 [12] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局总局. 婴儿配方食品: GB10765—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
 [13] AHANGARI H, KING J W, EHSANI A, et al. Supercritical fluid extraction of seed oils: a short review of current trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 111: 249-260. DOI:10.1016/j.tifs.2021.02.066.
 [14] 杨美艳. 食用油热加工过程中反式脂肪酸的形成与控制[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
 [15] 李洁艳, 闫军剑, 翟栋良. 精炼工艺对玉米油反式脂肪酸的影响[J]. 中国油脂, 2021, 46(6): 25-27.
 [16] GUO Q, HA Y, LI Q, et al. Impact of additives on thermally-induced *trans* isomers in 9c, 12c linoleic acid triacylglycerol[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 299-305. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.11.063.
 [17] 郭芹, 陈爽, 郑佳丽, 等. L-抗坏血酸棕榈酸酯对亚麻酸甘油三酯热致异构反式产物动力学的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(2): 127-135. DOI:10.16429/j.1009-7848.2020.02.016.
 [18] DA SILVA M V, SANTOS M R C, SILVA I R A, et al. Synthetic and natural antioxidants used in the oxidative stability of edible oils: an overview[J]. Food Reviews International, 2021, 38(1): 1-24. DOI:10.1080/87559129.2020.1869775.
 [19] GUO Q, WANG F, HE F, et al. The impact of technical cashew nut shell liquid on thermally-induced *trans* isomers in edible oils[J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2016, 53(3): 1487-1495. DOI:10.1007/s13197-015-2147-y.
 [20] 陈海文, 徐思亮, 郭建斌, 等. 不同花生品种白藜芦醇含量鉴定评价[J]. 中国油料作物学报, 2021, 43(5): 942-946.
 [21] RAUF A, IMRAN M, BUTT M S, et al. Resveratrol as an anti-cancer agent: a review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(9): 1428-1447. DOI:10.1080/10408398.2016.1263597.
 [22] BERMAN A Y, MOTECHIN R A, WIESENFELD M Y, et al. The therapeutic potential of resveratrol: a review of clinical trials[J]. npj Precision Oncology, 2017, 1: 35. DOI:10.1038/s41698-017-0038-6.
 [23] WANG L, GAO Y, LI J, et al. Effect of resveratrol or ascorbic acid on the stability of alpha-tocopherol in O/W emulsions stabilized by whey protein isolate: simultaneous encapsulation of the vitamin and the protective antioxidant[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 466-474. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.09.071.
 [24] 耿婷婷. 芝麻酚和白藜芦醇对高油酸花生油的抗氧化和抗异构化作用[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2019. DOI:10.27327/d.cnki.gshnu.2019.001028.
 [25] 籍宝霞. 多量子化学精度计算及抗氧化构效模型建立[J]. 食品科学, 2009, 30(13): 153-156.
 [26] 王强, 胡晖, 夏小勇, 等. 一种同时检测花生中白藜芦醇的四种异构体的方法: CN107478735B[P]. 2018.
 [27] LI T, GUO Q, QU Y, et al. An improved gas chromatography-based approach for characterisation of fatty acids in fresh basil seed oil[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2021, 56(5S1): 2492-2503. DOI:10.1111/ijfs.14885.
 [28] 游士兵, 严研. 逐步回归分析法及其在应用[J]. 统计与决策, 2017(14): 31-35.
 [29] ZHOU Y Y, CUI Y W, WANG C, et al. Rapid and accurate monitoring and modeling analysis of eight kinds of nut oils during oil oxidation process based on Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Food Control, 2021, 130. DOI:10.1016/j.foodcont.2021.108294.
 [30] 何云清, 胡启山, 胡文, 等. 白藜芦醇顺反异构体及第一三重激发态结构的理论研究[J]. 原子与分子物理学报, 2015, 32(4): 572-578.