

菜籽多酚 Canolol 研究进展

张苗, 杨湄*, 郑畅, 黄凤洪*

(中国农业科学院油料作物研究所, 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 湖北 武汉, 430062)

摘要: Canolol 是油菜籽和菜籽油中的主要多酚之一, 由油菜籽中天然存在的芥子酸在高温高压下脱羧转化而成。Canolol 具有很强的抗氧化活性及抗诱变、抗癌等生理活性, 因此具有重要的医药和营养价值。本文阐述了 Canolol 的发现、结构鉴定与定量检测、影响其形成的关键因素、在菜籽油精炼过程中的变化及 Canolol 的主要生理活性等, 为油菜籽高值化加工技术发展和高品质、高附加值菜籽油产品以及高效天然抗氧化剂的开发与应用提供参考依据。

关键词: 菜籽多酚; Canolol; 2,6-二甲氧基-4-乙烯基苯酚; 检测方法; 生理活性

中图分类号: TS229 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9084(2014)05-0685-05

Current research on canolol

ZHANG Miao, YANG Mei*, ZHENG Chang, HUANG Feng-hong*

(Oil Crops Research Institute of Chinese Academy of Agriculture Sciences,
Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Wuhan 430062, China)

Abstract: Canolol is one of the main phenol compounds in seeds and oil from rapeseed. It is formed under heating and pressing of processed rapeseed by decarboxylation of natural sinapic acid in seeds. Canolol was proved to have good antioxidative, antimutagenic, and anticancer properties. Therefore, it has important potential in medical health, and other products with high added value. This paper reviewed the research on canolol, including identification, determination, formation, properties and changes during refining.

Key words: Rapeseed polyphenolic; Canolol; 2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol; Determination; Property

油菜是我国最重要的油料作物之一, 在油料生产中所占比重约 40%。“十二五”期间, 我国油菜种植面积稳定在 70 万公顷以上, 产量达到 1 300 万吨以上, 分别约占世界的 21% 和 23%^[1]。植物多酚是一类广泛存在于植物体中的次生代谢产物。大量研究表明, 植物多酚具有优越的抗氧化性能, 在抗癌、抗辐射损伤、抗病原微生物、降血脂、防治心血管系统疾病等诸多方面具有良好作用^[2]。大宗商品油料中, 油菜籽的多酚含量最高。菜籽多酚分为酚酸和单宁, 酚酸又包括游离酚酸和酯化酚酸, 其中游离酚酸占总酚的 9% ~ 16%, 芥子酸 (sinapic acid) 是最主要的游离酚酸, 占游离酚酸总量的 70% ~ 85%; 芥子碱 (sinapine, 芥子酸的胆碱酯) 和芥子酸葡萄糖苷 (1-O-β-D-glucopyranosyl sinapate) 是

最主要的酯化酚酸, 在菜籽中的含量约为 0.4% ~ 1.0%^[3~5] (图 1)。

2003 年, Koski 等人首次报道菜籽油中存在一种多酚 2,6-二甲氧基-4-乙烯基苯酚 (2,6-dimethoxy-4-vinylphenol, vinylsyringol) (图 1), 认为其由芥子酸在高温高压下脱羧产生^[6]。Bernini 等人将 4-羟基肉桂酸置于微波条件下, 以 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯为阻聚剂, 合成了相应的 4-乙烯基苯酚, 其中的 4-羟基肉桂酸包括芥子酸。证实芥子酸在高温条件下能脱羧形成对应的脱羧产物^[7]。2005 年, Wakamatsu 等人在加拿大双低油菜籽 (商品名 Canola) 毛油中分离、纯化、鉴定出这一物质, 并因此命名为 Canolol^[8]。与芥子酸相比, Canolol 的抗氧化活性更高, 且具有抗诱变等生

收稿日期: 2014-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(31471620); 公益性行业(农业)科研专项(201303072); 国家星火计划(2012GA760001)

作者简介: 张苗(1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事油菜籽加工技术研究

* 通讯作者: 杨湄, 女, 副研究员, 从事油料加工技术研究, E-mail: yangmei@caas.cn; 黄凤洪, 研究员, E-mail: huangfh@oilcrops.cn

理活性^[6~10]。因此, Canolol 具有非常重要的应用价值和潜力。本文将阐述关于 Canolol 的研究进展, 包括 Canolol 的结构鉴定与检测、油菜籽和菜籽油中 Canolol 的含量、影响 Canolol 形成的关键因素、Canolol 在菜籽油精炼过程中的变化及 Canolol 的主要生理活性等, 为油菜籽高值化加工技术发展和高品质、高附加值菜籽油产品以及高效天然抗氧化剂的开发与应用提供参考依据。

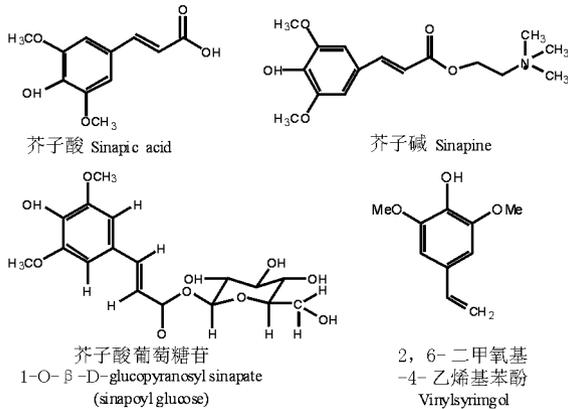


图1 油菜籽中的主要多酚

Fig. 1 Main phenol compounds in rapeseed

1 Canolol 的结构鉴定与定量检测

Canolol 的结构鉴定主要采用核磁共振 (NMR) 技术和液相色谱质谱 (LC/MS) 技术。Canolol 的定量分析主要采用高效液相色谱 (HPLC) 技术。用于定量的标准物质有多种, 早期因未能获得高纯度的 Canolol, 而采用咖啡酸、芥子酸等为标准物质, 随着合成技术、纯化技术的发展, 目前 Canolol 的定量基本采用高纯度 Canolol 作为标准物质。

2003 年, Koski 等人从菜籽油中分离到一种极性组分, 研究表明该组分抗氧化活性和清除自由基活力最高, 她们采用 NMR 技术测定了该组分的碳谱与氢谱, 同时采用质谱技术获得其离子碎片峰的质量为 180、165、137、151、122, 从而确定其结构为 vinylysyngol (4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙烯或 2,6-二甲氧基-4-乙烯基苯酚) (图 1)。此外, 紫外光谱表明该化合物具有苯甲酸特征, 最大吸收峰在 275nm 处, 同时还表现出较强的荧光, 最大激发波长为 273nm, 最大发射波长为 328nm^[6]。2005 年, Wakamatsu 等人^[8] 采用薄层色谱和 HPLC 从卡诺拉毛油 (Canola 毛油) 中分离纯化出 Canolol, 通过元素分析发现该化合物不含氮和硫元素, 同时采用高压化学电离与质谱技术高解析分析得到 Canolol 的分子质量为 180, 分子式为 C₁₀H₁₂O₃, 结合 NMR 氢谱数据, 确定该化合物的结构为 2,6-二甲氧基

-4-乙烯基苯酚, 与 Koski 等人的结果一致。

随着 Canolol 的发现, 其定量检测方法得到开发并不断完善。Koski 等人以咖啡酸为标准物质, 采用反相-高效液相色谱法 (RP-HPLC) 测定不同精炼工艺所得不同精炼程度芜菁甘蓝油中 Canolol 的含量, 其中毛油的含量最高, 为 629μg/g (咖啡酸当量)^[6]。该方法采用二极管阵列检测器 (DAD), 色谱柱为 C18 柱, 流动相 A 和流动相 B 分别是 0.02 mol/L 磷酸二氢铵/甲醇 (75:25, V:V) 和甲醇, 洗脱梯度如下: 5% B (0~15 min); 5%~35% B (15~20 min); 35%~100% B (20~35 min); 100%~5% B (45~50 min), 5% B (50~52 min), 检测波长为 325、275、320、254nm。

Wakamatsu 等人以 2,2,5,7,8-pentamethyl-6-couromanol (PMC) 为标准物质, 采用带荧光检测器的 HPLC 系统测定不同精炼工序所得菜籽油中 Canolol 含量, 其中脱胶菜籽油的含量为 220μg/g (PMC 当量)^[8]。该方法采用荧光检测器, 流动相 A 和流动相 B 分别是乙腈/水 (90:10, V:V) 和乙腈。Canolol 在 298nm 处被激发后在 325nm 处产生荧光发射。荧光检测器的灵敏度非常高, 其检测限可达到 10⁻⁹g/mL, 同时具有选择性好的优势。2008 年, Zacchi 等人以乙酰氧基-3,5-二甲氧基苯乙烯为原料, 水解得到 Canolol, 并以之为标准物质, 采用 RP-HPLC 法测定不同精炼程度菜籽油中 Canolol 的含量, 发现压榨-浸出混合油中为 204μg/g, 其 HPLC 条件为: RP18-100 色谱柱, 0.05mol/L 磷酸/甲醇溶液以 0.6mL/min 的流速从 60:40 至 20:80, 在 278nm 处检测^[11]。

2009 年, Spielmeyer 等人以芥子酸为原料合成并纯化得到 Canolol, 经 NMR 和液相色谱-质谱-质谱技术鉴定, 合成产物结构与 Koski 和 Wakamatsu 等人的报道一致。以合成的 Canolol 为标准物质, 采用 HPLC 法测定油菜籽中 Canolol 含量为 5.8μg/g, 5 个冷榨菜籽油中含量为 9.3~81.4μg/g, 4 个菜籽仁油中含量为 6.7~32.6μg/g, 精炼菜籽油中未检出 Canolol。采用的色谱分离条件如下: DAD 检测器、氨基柱、己烷/异丙醇 (96:4) 流动相、1.0mL/min 流速、275nm 检测^[12]。

综合上述文献结果表明, 目前油菜籽和菜籽油中 Canolol 含量的检测以高效液相色谱法为主, 但因采用的定量标准物质各有不同, 且测定的对象也因品种、成熟度、制备方法等不同, 所以报道的数据也有显著差异^[13]。

2 影响 Canolol 形成的关键因素

已有研究表明,油菜籽中天然存在的芥子酸在高温高压条件下会脱羧转化为 Canolol,对油菜籽进行热处理可增加 Canolol 含量,热处理温度而非方式是影响 Canolol 形成的关键因素。Wakamatsu 等人在制油前将 5 个油菜籽样品置于 165℃ 条件下焙烤 5min 后,可使油中 Canolol 含量从 6 ~ 58 μg/g 增加到 549 ~ 1 536 μg/g,增加了 10 ~ 100 倍^[8]。Zacchi 等人用蒸汽在 145℃ 条件下分别处理油菜籽 1、5、15min,然后分别压榨制油和浸出制油,可使压榨和浸出混合毛油中 Canolol 含量从 204 μg/g 分别增加到 1 651、2 198、2 171 μg/g,说明在同一温度条件下适当延长热处理时间能使油中 Canolol 含量增加,但继续延长时间则可使油中 Canolol 含量降低^[11]。

在前人研究基础上,Spilmeyer 等人系统研究了热处理温度对油菜籽中 Canolol 含量的影响,发现当物料温度达到 160℃ 时,油菜籽中 Canolol 含量最高,是未经热处理油菜籽的 124 倍,之后随着热处理时间的延长,物料温度继续升高,Canolol 含量反而降低^[12]。说明 Canolol 具有热不稳定性,更高温度下可能与油菜籽中的某些成分如脂质过氧化自由基发生反应,从而使含量降低。曹晓玮等人选择芥酸硫甙含量分别为高、中、低的 3 个油菜籽为研究对象,采用微波方式对油菜籽进行预处理,然后低温压榨获得菜籽油,研究微波预处理对菜籽油中 Canolol 含量的影响,结果表明,随微波预处理时间的延长,油中 Canolol 含量显著增加,微波预处理 8min 的油菜籽压榨油中 Canolol 含量分别是未经预处理样品的 94、15、20 倍^[14]。

Shrestha 等人选择了 4 个不同的高芥酸芥菜籽和一个低芥酸油菜籽为研究材料,进行整籽和粉碎后样品的热预处理,发现不同样品间 Canolol 含量差异显著,且整籽中 Canolol 含量高于粉碎样品,同时发现,Canolol 的形成除与原料初始游离芥子酸和酯化芥子酸碱水解产物含量显著相关外,还与它们的减少量显著相关^[15]。然而,现有研究表明,Canolol 的增加量显著高于初始芥子酸含量和芥子酸减少量,因此,除芥子酸外,酯化酚酸或其它菜籽多酚亦可能在热处理过程中通过不同途径转化成了 Canolol。本文作者所在实验室的研究结果表明,油菜籽在微波预处理过程中,Canolol 的生成量与芥子酸、芥子碱的初始含量及它们的减少量显著相关^[16]。关于 Canolol 的形成途径和物质基础将成为本领域研究热点。

3 菜籽油精炼过程中 Canolol 的变化

现有菜籽油精炼普遍采用脱胶、脱酸、脱色和脱臭等四脱精炼技术,由于精炼过程加入的辅助材料较多,如脱胶需加水、柠檬酸等,脱酸需加入氢氧化钾溶液、脱色需加入活性白土,加入的这些辅助材料对菜籽油中微量成分具有吸附作用;脱臭过程具有较高温度和真空度,因此诸多微量成分如天然维生素 E、植物甾醇、多酚等极易损失和破坏。Koski 等人首先报道了 Canolol 在脱胶、脱色、脱臭等精炼过程中的变化,发现超级脱胶使 Canolol 的损失超过 90%,而脱色和脱臭后,油中未检出 Canolol^[6]。Wakamatsu、Zacchi 等人获得了类似的研究结果,水化脱胶(与超极脱胶条件不同)使菜籽油中 Canolol 含量稍有减少,脱酸、脱色和脱臭几乎使 Canolol 全部损失^[8,11]。同样地,Spilmeyer 等人在精炼菜籽油中未检测到 Canolol^[12]。鉴于 Canolol 所具有的高活性官能团,在菜籽油的精炼过程中,理论上 Canolol 可作为前体物质进一步反应生成多酚衍生物。这一推论得到 Harbaum - Piayda 等人的证实:在菜籽油脱臭馏出物中,除含有约 500 μg/g 的芥子酸、200 μg/g 的 Canolol 外,还含有约 3.50g/kg 的 Canolol 二聚物(phenylindane, 苯基二氢茛),在商品菜籽油中,Canolol 二聚物含量在痕量到 63.0 μg/g 之间^[16]。研究表明,与 Canolol 相比,二聚物的抗氧化活性更高。因此,关于芥子酸系列衍生物,包括芥子碱、芥子酸、芥子酸葡萄糖苷、Canolol 及二聚物的抗氧化活性等生理功能研究将成为本领域热点,Canolol 及二聚物的合成或提取纯化也将成为重点研究方向。

4 Canolol 的抗氧化能力与生理活性

关于菜籽多酚抗氧化活性方面的报道良多。Nowak 等人发现菜籽多酚特别是芥子酸可显著抑制乳状液的氧化^[17],Wanasundara 和 Shahidi 随后的研究表明,菜籽多酚在菜籽油中的抗氧化能力与合成抗氧化剂叔丁基对苯二酚(tert butyhydroquinone, TBHQ)相当,优于丁基羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole, BHA)、丁基羟基甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)以及 BHA/BHT/MGC(单甘酯柠檬酸, monoglyceride citrate)混合物^[18,19]。Wanasundara 等人进一步采用 Sephadex LH - 20 柱色谱法分离菜籽多酚萃取物,并研究不同级分在 β - 胡萝卜素/亚油酸模拟体系中的抗氧化活性,发现不同级分均具有较强活性,其中芥子酸葡萄糖苷活性

最强^[20,21]。

尽管油菜籽中多酚含量远高于其他油料作物,但制油后大部分残留在饼粕中,只有少量多酚转移至油中。目前,在菜籽油中检测到的多酚包括 Canolol、芥子酸、阿魏酸、肉桂酸、咖啡酸、丁香酸等。在菜籽毛油和冷榨菜籽油中,Canolol 是最主要的菜籽多酚。Koski 等人将芜菁甘蓝毛油、菜籽毛油、超脱胶芜菁甘蓝油、适度精炼和全精炼芜菁甘蓝油置于 60℃ 黑暗条件下,考察它们的氧化稳定性,结果表明,芜菁甘蓝毛油和菜籽毛油的氧化稳定性最好,与 Canolol、天然维生素 E 含量较高有关^[6,22]。Wakamatsu 等人进一步研究表明,随精炼程度的增加,菜籽油抗烷基过氧自由基(ROO·)的能力逐渐降低,其中菜籽毛油最强,全精炼油最弱。与已知的抗氧化剂 α -生育酚、维生素 C、 β -胡萝卜素、芦丁、槲皮素等相比,Canolol 的抗 ROO· 更强^[8]。Galano 等人研究了 Canolol 在水相和脂质体中的过氧化氢自由基(\cdot OOH)清除活力,结果表明,Canolol 在脂质体中的 \cdot OOH 清除活力比在水相中高 3.6 倍,与胡萝卜素相当,优于蒜素,并远优于褪黑激素^[23]。Terpinc 等人较为系统地评价了 4 种羟基肉桂酸,包括 p-香豆酸、阿魏酸、咖啡酸和芥子酸及其脱羧衍生物(芥子酸脱羧衍生物即 Canolol)的还原能力与 ROO·、2,2-二苯基-1-苦基肼(DPPH·)、超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$)的清除能力,结果表明,在均匀的极性介质中,上述羟基肉桂酸脱羧衍生物的抗氧化活性低于它们本身,而在乳液体系中,脱羧衍生物则表现出了更高的抗氧化活性^[24,25]。

除具有强的抗氧化活性外,Canolol 还具有抗诱变、消炎、抗癌等生理活性。Kawahara 等人研究表明,Canolol 对内源性诱变剂过氧化亚硝酸盐(ONOO-)表现出有效的抗诱变能力,与伊布硒(ebselen,中枢神经系统药,具有解热镇痛及抗痛风的功效)相当,而优于 α -生育酚、黄酮类化合物^[10]。Cao 等人给蒙古沙鼠饲喂 Canolol,结果表明,Canolol 具有显著抑制幽门螺杆菌以及由此引起的胃炎和胃癌的发生^[26]。2013 年,Jiang 等人研究了 Canolol 对 SGC-7901 人类胃癌细胞增生与凋亡的影响,发现 Canolol 对人胃粘膜上皮细胞没有显著毒性,通过流式细胞仪测定,Canolol 可导致 SGC-7901 细胞凋亡,并使环氧合酶-2 的 mRNA 水平降低,但对 Bax 和 Bcl-2 基因的 mRNA 表达没有显著影响,表明 Canolol 是一种潜在的天然的抗胃癌药物^[27]。Dong 等人的研究表明,Canolol 具有显著保护人体视网膜色素上皮细胞免受过氧化氢诱导氧化损伤的作用,从而可能

对与年龄相关的黄斑变性和其他氧化应激相关的视网膜疾病有治疗作用^[28]。由于氧化应激与多种疾病如癌症、心血管疾病、机能失调、动脉粥样硬化、阿尔茨海默病等有关,因此,Canolol 所具有的能对抗氧化应激的功能将使其成为一种极有希望的化学药物。

5 Canolol 研究与应用展望

油菜籽富含菜籽多酚,菜籽多酚具有抗氧化、消炎、抗诱变、抗肿瘤等多种生物活性和生理功能。Canolol 是油菜籽和菜籽油中的主要多酚之一,它以芥子酸为前体物质,在高温高压下脱羧转化而成,对油菜籽进行热处理可增加 Canolol 含量。与芥子酸相比,Canolol 抗氧化活性更高,同时具有抗诱变、抗氧化损伤、抗癌等重要生物活性,因而是一种潜在的重要的天然抗氧化剂和药物。

1) 已有研究表明,在油菜籽热处理过程中,Canolol 的生成量远高于初始芥子酸含量和芥子酸减少量,暗示芥子酸衍生物在 Canolol 的转化中扮演了重要角色,进一步深入研究探讨 Canolol 的形成途径与物质基础将成为本领域研究热点。

2) 在菜籽油脱臭馏出物中发现有较高含量的 Canolol 二聚物,与 Canolol 相比,其抗氧化活性更高。如何高效地从菜籽油脱臭馏出物中分离获得高纯度的 Canolol 二聚物并开展应用研究将成为重要的研究方向。

3) Canolol 具有多种生理功能和生物活性,通过合成或从油菜籽及加工产品中提取纯化得到高纯度 Canolol 及二聚物,系统研究它们的抗氧化活性、抗诱变和抗癌活性将不断深入,为开发高效的天然抗氧化剂和药物提供理论基础和依据。

参考文献:

- [1] 冯中朝,郑炎成,马文杰,等. 中国油菜产业经济研究 [M]. 北京:中国农业出版社,2012.
- [2] 金莹,孙爱东. 植物多酚的结构及生物学活性的研究 [J]. 中国食物与营养,2005(9):27-29.
- [3] Shahidi F, Nacz M. An overview of the phenolics of canola and rapeseed: chemical, sensory and nutritional significance [J]. J Am Oil Chem Soc, 1992, 69(9): 917-924.
- [4] Nacz M, Amarowicz R, Sullivan A, et al. Current research developments on polyphenolics of rapeseed/canola: a review [J]. Food Chem, 1998, 62(4): 489-502.
- [5] Shahidi F (Ed). Canola and rapeseed: production, chemistry, nutrition and processing technology [M].

- New York;Kluwer Academic/Plenum Publishers,1991. 193-210.
- [6] Koski A, Pekkarinen S, Hopia A, et al. Processing of rapeseed oil: effects on sinapic acid derivative content and oxidative stability[J]. *Eur Food Res Technol*,2003, 217(2):110-114.
- [7] Bernini R, Mincione E, Barontini M, et al. Obtaining 4-vinylphenols by decarboxylation of natural 4-hydroxycinnamic acid under microwave irradiation[J]. *Tetrahedron*,2007,63:9 663-9 667.
- [8] Wakamatsu D, Morimura S, Sawa T, et al. Isolation, identification, and structure of a potent alkyl-peroxyl radical scavenger in crude canola oil, Canolol[J]. *Biosci Biotech Bioch*,2005,69(8):1 568-1 574.
- [9] Vuorela S, Kreander K, Karonen M, et al. Preclinical evaluation of rapeseed, raspberry, and pine bark phenolics for health related effects[J]. *J Agric Food Chem*,2005, 53(15):5 922-5 931.
- [10] Kuwahara H, Kanazawa A, Wakamatu D, et al. Antioxidative and antimutagenic activities of 4-vinyl-2,6-dimethoxyphenol (canolol) isolated from canola oil[J]. *J Agric Food Chem*,2004,52(14):4 380-4 387.
- [11] Zacchi P, Eggers R. High-temperature pre-conditioning of rapeseed: A polyphenol-enriched oil and the effect of refining[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*,2008,110(2):111-119.
- [12] Spielmeier A, Wagner A, Jahreis G. Influence of thermal treatment of rapeseed on the canolol content[J]. *Food Chem*,2009,112(4):944-948.
- [13] Khattab R, Eskin M, Aliani M, et al. Determination of sinapic acid derivatives in canola extracts using high-performance liquid chromatography[J]. *J Am Oil Chem Soc*,2010,87(2):147-155.
- [14] 曹晓玮. 微波预处理油菜籽对菜籽油中多酚含量的影响[D]. 武汉:华中农业大学,2011.
- [15] Shrestha K, Stevens C V, Meulenaer B D. Isolation and identification of a potent radical scavenger (canolol) from roasted high erucic mustard seed oil from Nepal and its formation during roasting[J]. *J Agric Food Chem*, 2012,60:7 506-7 512.
- [16] Yang M,Zheng C,Zhou Q,et al. Influence of microwaves treatment of rapeseed on phenolic compounds and canolol content[J]. *J Agric Food Chem*,2014,62:1 956-1 963.
- [17] Harbaum-Piayda B, Oehlke K, Sönichsen F D, et al. New polyphenolic compounds in commercial deodistillate and rapeseed oils[J]. *Food Chem*,2010,123:607-615.
- [18] Nowak H, Kujawa R, Zadernowski R, et al. Antioxidative and bactericidal properties of phenolic compounds in rapeseeds[J]. *Eur Food Res Technol*,1992,94:149-152.
- [19] Wanasundara U, Shahidi F. Canola extract as an alternative antioxidant for canola oil[J]. *J Am Oil Chem Soc*,1994,71:817-822.
- [20] Siger A, Nogala-Kaluck M, Lampart-Szczapa E. The content and antioxidant activity of phenolic compounds in cold-pressed plant oils[J]. *J Food Lipids*,2008,15:137-149.
- [21] Wanasundara U, Amarowicz R, Shahidi F. Isolation and identification of an antioxidative component in canola meal[J]. *J Agric Food Chem*,1994,42:1 285-1 290.
- [22] Amarowicz R, Raab B, Shahidi F. Antioxidant activity of phenolic fractions of rapeseed[J]. *J Food Lipids*, 2003,10:51-62.
- [23] Thiyam U, Stöckmann H, Schwarz K. Antioxidant activity of rapeseed phenolics and their interactions with tocopherols during lipid oxidation[J]. *J Am Oil Chem Soc*,2004,83(6):523-528.
- [24] Galano A, Francisco-Márquez M, Alvarez-Idaboy J R. Canolol: A promising chemical agent against oxidative stress[J]. *J Phys Chem B*,2011,115(26):8 590-8 596.
- [25] Terpin P, Polak T, Šgatin N, et al. Antioxidant properties of 4-vinyl derivatives of hydroxycinnamic acids[J]. *Food Chem*,2011,128:62-69.
- [26] Vuorela S, Meyer A S, Heinonen M. Impact of isolation method on the antioxidant activity of rapeseed meal phenolics[J]. *J Agric Food Chem*,2004,52:8 202-8 207.
- [27] Cao X, Tsukamoto T, Seki T, et al. 4-Vinyl-2,6-dimethoxyphenol (canolol) suppresses oxidative stress and gastric carcinogenesis in *Helicobacter pylori*-infected carcinogen-treated Mongolian gerbils[J]. *International Journal of Cancer*,2008,122:1 445-1 454.
- [28] Jiang J, Cao D, Tsukamoto T, et al. Anticancer effects of 4-vinyl-2,6-dimethoxyphenol (canolol) against SGC-7901 human gastric carcinoma cells[J]. *Oncology Letters*,2013,1 562-1 566.
- [29] Dong X, Li Z, Wang W Z, et al. Protective effect of canolol from oxidative stress-induced cell damage in ARPE-19 cells via an ERK mediated antioxidative pathway[J]. *Molecular Vision*,2011;17:2 040-2 048.