

高油酸油脂在贮藏和加热过程中醛类的演变规律

葛家琛¹, 李鹏燕¹, 邓瑞珏¹, 李川^{1,2}, 曹君^{1,2}

(1. 海南大学 食品科学与工程学院, 海口 570228;

2. 海南省食品营养与功能食品重点实验室, 海口 570228)

摘要:为探究温度对高油酸油脂中醛类化合物形成的影响规律及其作为油脂氧化评价指标的可行性,选取典型高油酸油脂(橄榄油和山茶油)为试验对象,分别进行冷藏(4℃)和室温(26℃)贮藏12个月以及90、150、210℃加热处理12h,分析处理过程中5种醛类物质(壬醛、辛醛、癸醛、反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛)含量的变化规律及可能的形成机制,并与传统油脂氧化评价指标进行相关性分析。结果表明:冷藏和室温贮藏时,饱和醛的生成占主导,尤其是壬醛的增量显著;加热处理时,随加热温度升高不饱和醛逐渐占据优势,反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛的增长逐渐加剧;基于油酸自动氧化理论,壬醛的产生主要由9-ROOH和10-ROOH两种氢过氧化物的裂解导致,反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛则分别为9-ROOH和8-ROOH氢过氧化物的裂解产生;相关性分析表明,油脂贮藏时特征醛与总氧化值线性相关,加热处理时不饱和特征醛类与茴香胺值线性相关。因此,高油酸油脂氧化过程中所产生的醛类物质含量和种类与温度密切相关,醛类物质可以作为油脂氧化程度评价的新指标,结合传统油脂氧化评价指标,能更全面评价油脂的初级和次级氧化程度。

关键词:高油酸油脂;温度;特征醛;氢过氧化物;氧化指标

中图分类号:TS201.2;TS205.7 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)09-0076-09

Evolution of aldehydes in high oleic acid oil during storage and heating

GE Jiachen¹, LI Pengyan¹, DENG Ruijue¹, LI Chuan^{1,2}, CAO Jun^{1,2}

(1. School of Food Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Hainan Provincial Key Laboratory of Food Nutrition and Functional Food, Haikou 570228, China)

Abstract: In order to explore the influence of temperature on the formation of aldehydes in high oleic acid oil and its feasibility as an evaluation index of oil oxidation, typical high oleic acid oils (olive oil and oil-tea camellia seed oil) were selected as experimental objects, and they were stored at fridge (4℃) and room (26℃) for 12 months and heated at 90, 150℃ and 210℃ for 12 h, and the variation rules of the contents of five aldehydes (nonanal, octanal, decanal, *trans*-2-decenal and *trans*-2-undecenal) during the treatment and possible formation mechanism were analyzed. In addition, the correlation between aldehydes and traditional oil oxidation evaluation indexes was analyzed. The results showed that saturated aldehydes were dominant when stored at fridge and room, especially nonanal had a significant increase. During heating treatment, with the increase of heating temperature, unsaturated aldehydes took the dominant status gradually, the growth rate of *trans*-2-decenal and *trans*-2-undecenal progressively increased. Based on the oleic acid auto-oxidation theory, the production of nonanal was

mainly caused by the cracking of 9-ROOH and 10-ROOH hydroperoxides. *Trans*-2-decenal and *trans*-2-undecenal were produced by the cracking of 9-ROOH and 8-ROOH hydroperoxides, respectively. The correlation analysis found that characteristic aldehydes were linearly related to the total oxidation value during

收稿日期:2023-06-13;修回日期:2024-06-03

基金项目:海南省自然科学基金项目(219QN152)

作者简介:葛家琛(1998),女,在读硕士,研究方向为食品化学(E-mail) gjcambb@163.com。

通信作者:曹君,副教授,博士(E-mail) juncaoyd2007@126.com。

oil storage and unsaturated characteristic aldehydes were linearly related to *p*-anisidine value during heating treatment. Therefore, the content and types of aldehydes produced in the oxidation process of high oleic acid oil were closely related to temperature. Aldehydes can be used as a new index for the evaluation of oil oxidation degree, and combined with traditional oxidative evaluation indexes, the primary and secondary oxidation degree of oil can be more comprehensively evaluated.

Key words: high oleic acid oil; temperature; characteristic aldehyde; hydroperoxide; oxidative index

富含不饱和脂肪酸的油脂在贮藏和加工过程中,受空气中的氧气、光照、温度等影响易发生氧化变质^[1]。目前用于评价油脂氧化情况使用较广泛的指标有过氧化值^[2]、酸值^[3]和碘值^[4]等。然而,传统的氧化评价指标均存在一定的局限性,如过氧化值只适用于评价氧化水平较低的样品,随着油脂氧化程度加深,氢过氧化物进一步分解为醛、酮、酸和醇等次级氧化产物^[5],过氧化值由上升变为下降趋势。

醛类物质作为油脂氧化的主要次级氧化产物,其浓度可以在一定程度上反映油脂的氧化程度^[6]。目前,醛类物质作为评价油脂氧化的新指标已经引起了广泛关注。Liu等^[6]提出己醛、庚醛、2-己烯醛和辛醛可能是评价大豆油氧化的潜在标记物;Cao等^[7]报道了山茶油中壬醛可作为新的氧化指示剂;Sun等^[8]在150℃加热的葵花籽油和玉米油中发现了高回收率的2,4-癸二烯醛,其可预测植物油的氧化。尽管醛类物质在评价油脂氧化方面有一定优势,但醛类物质在油脂氧化后期可能进一步发生分解,或与生物大分子结合影响其作为评价指标的准确性^[9]。不同油脂因脂肪酸组成不同对醛类生成的影响已有大量文献报道,而温度以及氧化时间对醛类生成的影响报道则相对较少。

因此,本文选取高油酸含量油脂(橄榄油和山茶油)为试验对象,分别进行室温/冰箱贮藏12个月及低温(90℃)、中温(150℃)、高温(210℃)3个温度下加热处理12h,监控油脂氧化过程中含量变化最显著的5种醛类产物的变化,分析其可能的形成机制,并与传统油脂氧化评价指标进行相关性分析,以期探究温度对高油酸油脂中醛类化合物形成的影响规律及其作为油脂氧化程度评价指标的可行性提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

特级初榨橄榄油(油酸含量77.3%)、山茶油(油酸含量76.2%),购自当地超市;辛醛、壬醛、反

式-2-癸烯醛、癸醛和反式-2-十一烯醛标准品,东京化成工业株式会社;2,4-二硝基苯肼(DNPH),上海源叶生物科技有限公司;甲醇和乙腈,均为色谱级;其他试剂均为国产分析纯。

1.1.2 仪器与设备

SZ-6B型单缸电炸炉,佛山市思博诗电器有限公司;SHA-B型水浴振荡器,江苏金坛亿通电子有限公司;Shimadzu LC-2030高效液相色谱仪,日本岛津株式会社;TDL-5-A型低速离心机,上海安亭科学仪器公司;UV757CRT紫外分光光度计,上海仪电分析仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 油脂贮藏试验

取橄榄油和山茶油各1000mL,分别均匀分装在4个250mL的无色玻璃瓶中,分为2组,每组2个油样,一组放置于4℃冰箱带盖贮藏,另一组放置于室温(约26℃)不带盖贮藏,贮藏时间为12个月,每2个月取样测定相关指标。

1.2.2 油脂加热试验

取一定量橄榄油和山茶油于厚烧杯中,放入电炸炉中,分别在90、150、210℃加热12h,加热期间取样测定相关指标。

1.2.3 基础氧化指标的测定

过氧化值和茴香胺值分别按照GB 5009.227—2016和GB/T 24304—2009测定,总氧化值由4倍过氧化值与茴香胺值之和计算得到。

1.2.4 醛类化合物含量的测定

1.2.4.1 标准曲线绘制

醛-DNPH标准品的制备:吸取50μL醛类标准品,加至25mL DNPH反应液(0.03g DNPH+100mL甲醇+3mL体积分数50% HCl溶液配制^[8])中,涡旋30s,充分混匀,放入40℃水浴摇床衍生化反应30min,冷却至室温,加入10滴蒸馏水辅助结晶,放入4℃冰箱中结晶2h。取出后加入2mL甲醇,涡旋混匀,以4200r/min离心5min,去掉上清液,再次加入2mL甲醇冲洗结晶物,离心,去掉上清液,重复清洗3次,将结晶物中的微量甲醇用

氮气吹干,得到醛-DNPH 标准品。

标准溶液的配制:制备 1 mg/mL 醛-DNPH 乙腈标准液,然后稀释成 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准液,进高效液相色谱仪分析。分析条件:ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱(4.6 mm \times 25 cm, 5 μm);流动相为甲醇和水;线性洗脱程序为 0 ~ 5 min 75% 甲醇,5 ~ 30 min 上升至

100% 甲醇,30 ~ 35 min 维持 100% 甲醇;流速 0.8 mL/min;进样量 10 μL ;柱温 40 $^{\circ}\text{C}$;光电二极管阵列检测器,检测波长 360 nm。以醛-DNPH 浓度(x , 质量浓度与各自的摩尔质量比值, nmol/mL)为横坐标,对应峰面积(y)为纵坐标绘制醛-DNPH 的标准曲线(表 1),其中 1 nmol 醛 = 1 nmol 醛-DNPH。

表 1 醛-DNPH 的标准曲线及相关参数

醛-DNPH	摩尔质量/ (g/mol)	保留时间/ min	标准曲线方程	R^2	检出限/ (nmol/mL)	定量限/ (nmol/mL)	浓度范围/ (nmol/mL)
辛醛-DNPH	308.33	25.51	$y = 15\ 877x - 6\ 591.6$	0.998 2	0.006	0.145	0.06 ~ 32.43
壬醛-DNPH	322.36	27.61	$y = 16\ 226x - 5\ 001.5$	0.999 1	0.028	0.126	0.06 ~ 31.02
反式-2-癸烯醛-DNPH	334.37	29.03	$y = 17\ 450x + 1\ 519.3$	0.996 9	0.027	0.071	0.06 ~ 29.91
癸醛-DNPH	336.39	29.64	$y = 15\ 792x + 1\ 361.5$	0.998 8	0.005	0.058	0.06 ~ 29.73
反式-2-十一烯醛-DNPH	348.40	30.88	$y = 23\ 342x + 8\ 971.6$	0.995 9	0.039	0.079	0.06 ~ 28.70

1.2.4.2 油样中醛类物质含量测定

称取 1 g 左右的油样,加入 2 mL 乙腈,涡旋 1 min,4 200 r/min 离心 10 min,取上清液于 10 mL 具塞试管中,重复提取 3 次。合并提取液,再加入 3.5 mL DNPH 反应液,在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴摇床中衍生化反应 30 min 后取出,冷却至室温,氮吹,得到醛-DNPH 产物。用乙腈定容至 5 mL,过 0.22 μm 有机滤膜,按 1.2.4.1 色谱条件进行高效液相色谱分析。采用外标法对油样中醛-DNPH 进行定量。

1.2.5 动力学模型的探讨

分别选取零级模型和一级模型对醛类物质的生成动力学规律进行拟合探讨。零级模型和一级模型分别见式(1)和式(2)。

$$A_0 - A_t = kt \quad (1)$$

$$\ln A_t = -kt + \ln A_0 \quad (2)$$

式中: A_0 和 A_t 分别为初始和时间为 t 时醛类的浓度; k 为醛类的生成速率常数。

1.2.6 统计学分析

所有试验均重复 3 次,结果以“平均值 \pm 标准差”表示;使用 SPSS 26.0 软件对试验数据进行统计分析,采用单因素方差分析和 Duncan's 多重比较进行显著性检验($p < 0.05$);使用 Origin 2018 进行回归分析。

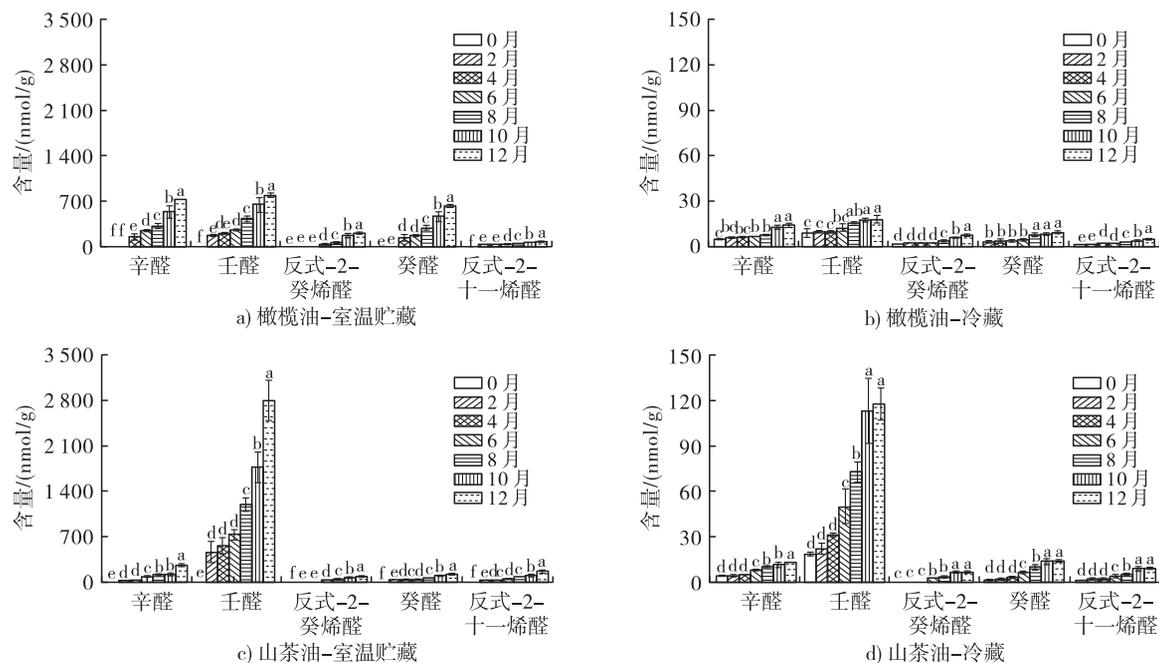
2 结果与讨论

2.1 橄榄油和山茶油贮藏和加热过程中醛类物质的含量变化及可能的生成机制

图 1、图 2 分别为橄榄油和山茶油在贮藏(冷藏和室温)和加热(90、150、210 $^{\circ}\text{C}$)过程中醛类物质含量的变化情况。

由图 1 可看出,初始时,橄榄油和山茶油中壬醛和辛醛是主要的醛类,其中壬醛具有玫瑰和柑橘香气^[10],而辛醛具有特殊的水果香^[11]。山茶油中壬醛的含量(18.5 nmol/g)显著高于橄榄油中壬醛的含量(8.8 nmol/g),两种油中辛醛的含量相近。

由图 1 可看出,冷藏过程中,橄榄油中壬醛和辛醛含量上升较快,冷藏 12 个月相比初始分别增加了 9.0 nmol/g 和 9.1 nmol/g,癸醛(2.8 ~ 9.1 nmol/g)、反式-2-癸烯醛(1.3 ~ 7.2 nmol/g)和反式-2-十一烯醛(0.9 ~ 4.5 nmol/g)含量上升则相对较慢。Brkić Bubola 等^[12]报道初榨橄榄油低温(4 $^{\circ}\text{C}$)储存 12 个月后辛醛是主要的氧化产物。相比橄榄油,山茶油中壬醛含量急剧上升,冷藏 12 个月相比初始增加了 99.1 nmol/g,增量是橄榄油的 11 倍。此外,山茶油中辛醛、癸醛、反式-2-癸烯醛、反式-2-十一烯醛含量也有上升,但增量没有壬醛显著。参考 Cao 等^[13]的研究结果,油酸分子中不饱和键相邻的氢原子(C8 或 C11)剥离,形成游离基,经过电子重排、双键转移、氧化,分别产生 10-ROOH 和 9-ROOH 两种氢过氧化物(图 3)。10-ROOH 脱去羟基,经 C9-C10 键断裂,产生壬醛;9-ROOH 脱去羟基,经 C9-C10 键断裂,产生不稳定的壬烯游离基,经过加羟基,亦可形成壬醛。王进英^[14]也报道了壬醛不仅是 10-ROOH 的氧化产物,也是 9-ROOH 的氧化产物。然而,对于山茶油中较高含量的壬醛,究竟是 10-ROOH 还是 9-ROOH 的裂解产物,暂时还未明确。



注:不同小写字母表示组内差异显著($p < 0.05$)。下同

图1 橄榄油和山茶油在贮藏过程中醛类物质的变化情况

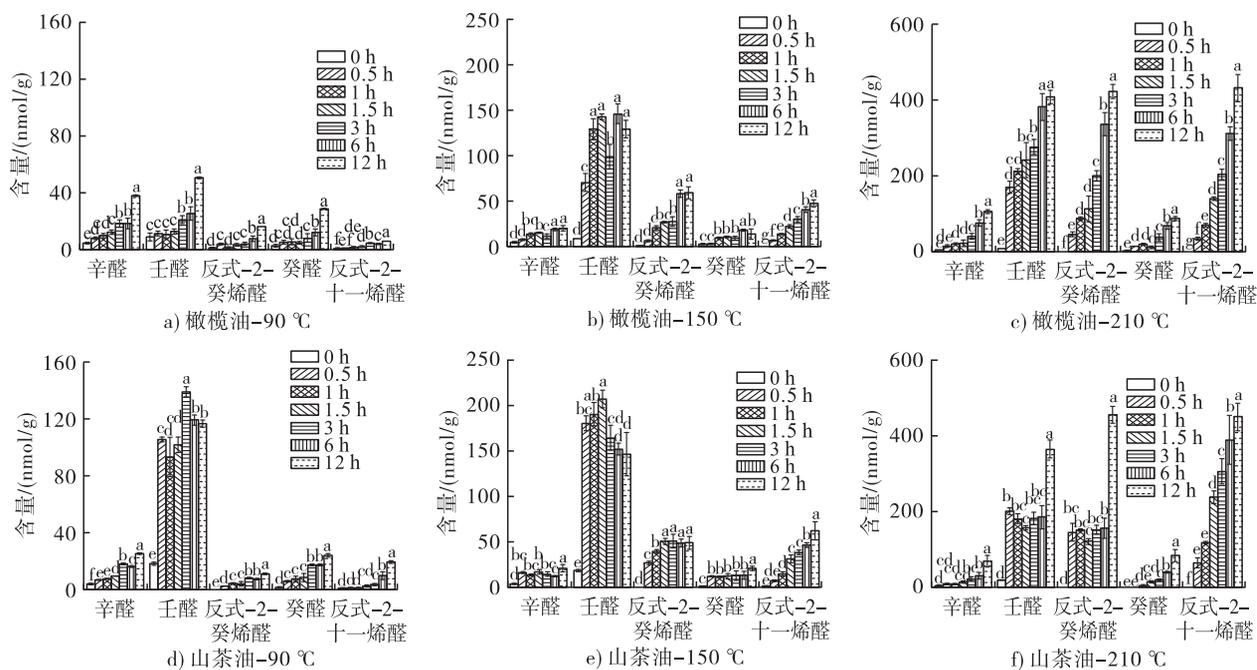


图2 橄榄油和山茶油在加热条件下醛类物质的变化情况

由图1可看出,室温贮藏过程中,橄榄油中的壬醛、辛醛和癸醛含量随着贮藏时间的延长增加较多,贮藏12个月相比初始分别增加了783.6、717.8 nmol/g和631.5 nmol/g,反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛含量增加较少,分别增加了209.2 nmol/g和81.5 nmol/g。Lobo-Prieto等^[15]将初榨橄榄油在室温贮藏后发现,有大量壬醛生成。与冷藏过程类似,室温贮藏的山茶油中壬醛随着贮藏时间的延长呈剧烈增加趋势,贮藏12个月相比初始增加了2776.5 nmol/g;增量也较橄榄油中的高,与冷

藏相比,室温贮藏12个月山茶油中壬醛的增量是冷藏的28倍,推测温度的升高会加速10-ROOH和9-ROOH两种氢过氧化物的产生和裂解。

由图2可看出,90℃加热时,橄榄油中壬醛、辛醛和癸醛含量随加热时间延长增加较多,加热12h三者含量较初始分别增加了41.8、33.5 nmol/g和26.0 nmol/g,反式-2-癸烯醛(1.3~16.2 nmol/g)和反式-2-十一烯醛(0.9~6.1 nmol/g)含量增加较少。Jurado-Campos等^[16]在90℃加热橄榄油中也检测到壬醛和癸醛的含量较多。山茶油中壬醛的

生成趋势较显著,90℃加热 12 h 其含量较初始增加了 98.4 nmol/g,增量是橄榄油的 2.4 倍,辛醛、癸醛、反式-2-十一烯醛和反式-2-癸烯醛的含量也有所上升。因此,90℃加热时,山茶油较橄榄油的氧化程度大,以致生成更多的壬醛,这可能是由于山茶油中的抗氧化物质较少导致。

由图 2 可看出,150℃加热过程中,橄榄油中壬醛含量(8.8~129.7 nmol/g)大幅增加,反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛的含量增加较 90℃更明显,加热 12 h 其含量较初始分别增加了 58.4 nmol/g 和 47.2 nmol/g。梅江^[17]在 150℃加热橄榄油后发现,壬醛是含量最高的物质,反式-2-癸烯醛也有较多的生成。与橄榄油类似,150℃加热过程中,山茶油中以壬醛、反式-2-十一烯醛和反式-2-癸烯醛的增加为主,加热 12 h 三者含量较初始分别增加了 127.8、61.1 nmol/g 和 48.5 nmol/g。两种油中辛醛和癸醛的生成优势较 90℃加热有所降低,并且壬醛的含量均呈现先升高后下降的现象,这可能是 150℃加热对油酸甘油三酯中 8-ROOH 和 9-

ROOH 两种氢过氧化物的形成有促进作用导致的。8-ROOH 脱去羟基,经 C7—C8 键断裂,产生反式-2-十一烯醛;9-ROOH 经脱去羟基,C8—C9 键断裂,会产生反式-2-癸烯醛(见图 3)。

由图 2 可看出,210℃加热过程中,橄榄油中反式-2-十一烯醛、反式-2-癸烯醛和壬醛的生成优势更明显,加热 12 h 较初始含量分别增加了 432.4、423.2 nmol/g 和 400.8 nmol/g。Wang 等^[18]也发现橄榄油在 210℃加热后反式-2-癸烯醛有大量生成。210℃加热时辛醛(4.7~106.3 nmol/g)和癸醛(2.8~87.7 nmol/g)的含量虽较 90℃和 150℃有所上升,但缺乏优势。山茶油中也以反式-2-癸烯醛、反式-2-十一烯醛和壬醛的生成为主,加热 12 h 较初始含量分别增加了 455.5、449.6 nmol/g 和 346.3 nmol/g;辛醛和癸醛增量相对较低,为 68.7 nmol/g 和 83.9 nmol/g。结合图 3 推测,210℃加热时,8-ROOH 和 9-ROOH 的形成和均裂占据主导,不饱和醛的含量与 90℃和 150℃相比逐渐升高。

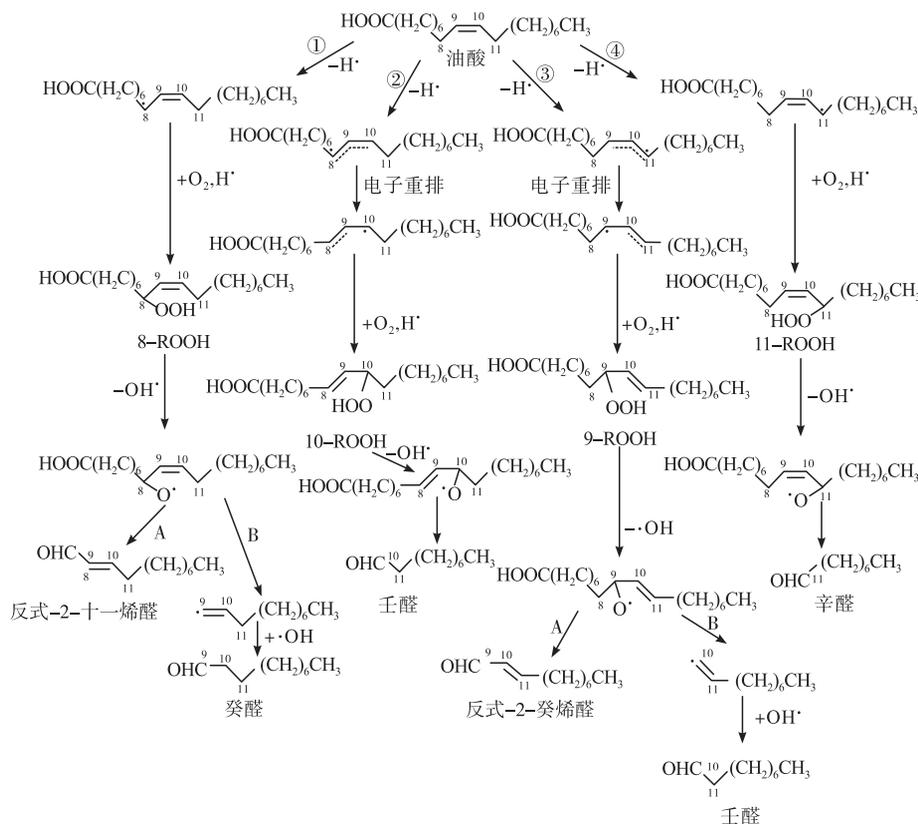


图 3 油酸氧化过程中特征醛(辛醛、壬醛、反式-2-癸烯醛、癸醛和反式-2-十一烯醛)的形成途径

综上可知,高油酸的橄榄油和山茶油,冷藏/室温贮藏及 90℃和 150℃加热时,以 10-ROOH 和 9-ROOH 两种氢过氧化物的形成和均裂为主,壬醛是优势醛,增量显著,可用于评价油脂的氧化程度。210℃高温加热时,8-ROOH 和 9-ROOH 的形成

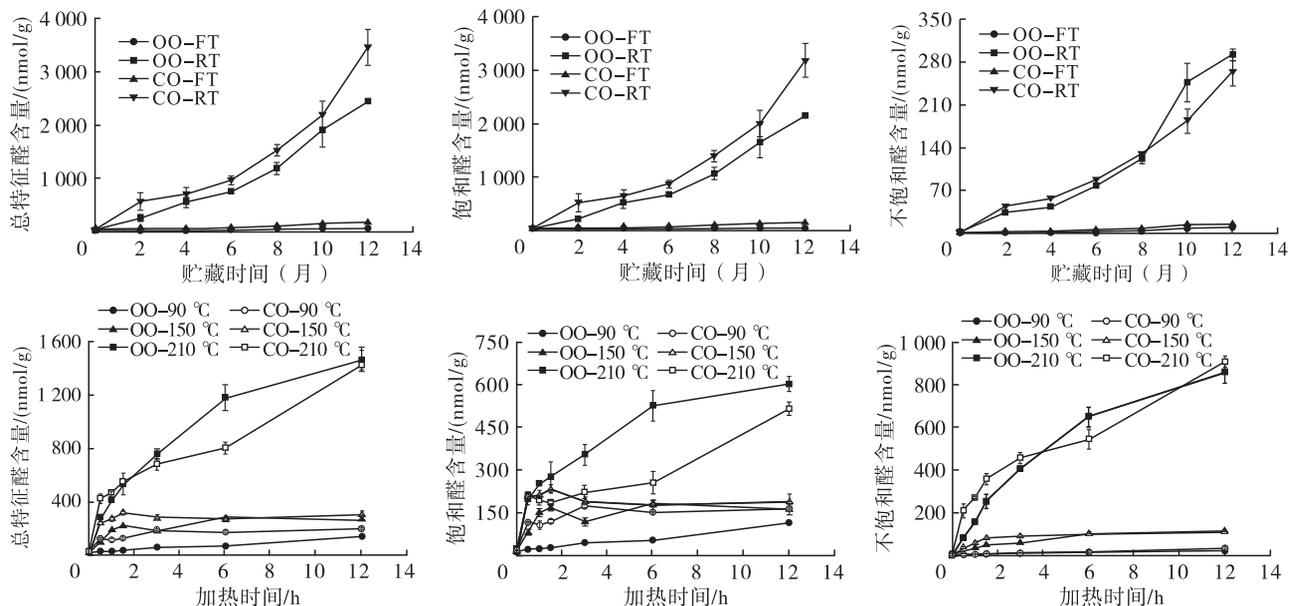
和均裂变多。因此,除壬醛外,反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛也是优势醛,增量显著,可用于评价油脂的氧化程度。江鑫^[19]报道了壬醛、反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛与油酸密切相关,可作为评价油脂氧化程度的指标,并且在深度氧化

时,可能比传统的油脂氧化评价指标更为可靠。

2.2 特征醛的形成动力学

考虑到根据单一特征醛的变化可能无法完整地评判油脂氧化情况,而饱和度的分类对于评价结果更为准确。另外,将特征醛的生成与动力学模型结

合,可更清晰直观地分析油脂氧化的程度。对橄榄油和山茶油中总特征醛、饱和特征醛和不饱和特征醛在贮藏及加热过程中的变化情况,以及橄榄油和山茶油中特征醛的生成动力学进行研究,结果分别见图4和表2。



注:OO. 橄榄油;CO. 山茶油;FT. 冷藏;RT. 室温贮藏

图4 橄榄油和山茶油中总特征醛、饱和特征醛和不饱和特征醛在贮藏以及加热过程中的变化情况

表2 橄榄油和山茶油中特征醛的生成动力学及相关参数值

温度/°C	特征醛	级数	橄榄油		山茶油	
			拟合方程	R ²	拟合方程	R ²
4(冷藏)	总特征醛	零级	$y = 3.45x + 10.35$	0.94	$y = 14.45x - 7.79$	0.96
		一级	$\ln y = 0.10x + 2.77$	0.96	$\ln y = 0.18x + 3.12$	0.97
	饱和醛	零级	$y = 2.52x + 10.59$	0.95	$y = 12.96x - 6.03$	0.96
		一级	$\ln y = 0.09x + 2.66$	0.96	$\ln y = 0.18x + 3.04$	0.97
	不饱和醛	零级	$y = 0.94x - 0.24$	0.92	$y = 1.49x - 1.76$	0.94
		一级	$\ln y = 0.15x + 0.64$	0.97	$\ln y = 0.20x + 0.52$	0.95
26(室温贮藏)	总特征醛	零级	$y = 220.97x - 366.74$	0.96	$y = 278.61x - 386.48$	0.89
		一级	$\ln y = 0.22x + 5.25$	0.97	$\ln y = 0.19x + 5.85$	0.99
	饱和醛	零级	$y = 193.21x - 309.47$	0.96	$y = 256.77x - 362.57$	0.89
		一级	$\ln y = 0.22x + 5.13$	0.97	$\ln y = 0.19x + 5.77$	0.99
	不饱和醛	零级	$y = 27.76x - 57.27$	0.91	$y = 21.84x - 23.91$	0.94
		一级	$\ln y = 0.23x + 3.00$	0.98	$\ln y = 0.18x + 3.40$	0.99
90	总特征醛	零级	$y = 9.50x + 21.72$	0.98	$y = 6.64x + 126.48$	0.66
		一级	$\ln y = 0.13x + 3.38$	0.95	$\ln y = 0.04x + 4.84$	0.64
	饱和醛	零级	$y = 7.93x + 18.55$	0.98	$y = 4.35x + 122.98$	0.47
		一级	$\ln y = 0.13x + 3.22$	0.96	$\ln y = 0.03x + 4.80$	0.48
	不饱和醛	零级	$y = 1.57x + 3.17$	0.98	$y = 2.29x + 3.50$	0.99
		一级	$\ln y = 0.15x + 1.46$	0.86	$\ln y = 0.17x + 1.61$	0.87
150	总特征醛	零级	$y = 11.63x + 159.43$	0.54	$y = 2.14x + 271.92$	0.13
		一级	$\ln y = 0.06x + 5.03$	0.45	$\ln y = 0.01x + 5.60$	0.14
	饱和醛	零级	$y = 4.08x + 129.20$	0.22	$y = -3.08x + 215.16$	0.40
		一级	$\ln y = 0.03x + 4.82$	0.22	$\ln y = -0.02x + 5.37$	0.41

续表 2

温度/°C	特征醛	级数	橄榄油		山茶油	
			拟合方程	R^2	拟合方程	R^2
150	不饱和醛	零级	$y = 7.55x + 30.24$	0.81	$y = 5.22x + 56.76$	0.65
		一级	$\ln y = 0.14x + 3.35$	0.60	$\ln y = 0.07x + 3.99$	0.52
210	总特征醛	零级	$y = 100.87x + 367.65$	0.92	$y = 83.64x + 389.41$	0.98
		一级	$\ln y = 0.13x + 5.98$	0.79	$\ln y = 0.10x + 6.10$	0.97
	饱和醛	零级	$y = 34.96x + 229.89$	0.90	$y = 27.31x + 156.11$	0.91
		一级	$\ln y = 0.09x + 5.48$	0.83	$\ln y = 0.08x + 5.18$	0.94
不饱和醛	零级	$y = 65.90x + 137.77$	0.92	$y = 56.33x + 233.30$	0.97	
	一级	$\ln y = 0.17x + 5.02$	0.72	$\ln y = 0.11x + 5.57$	0.88	

由图 4、表 2 可看出,冷藏和室温贮藏时,随着贮藏时间的延长,总特征醛、饱和醛及不饱和醛含量匀速增长,符合零级和一级动力学变化规律($R^2 \geq 0.89$)。从零级生成动力学分析,在冷藏时,橄榄油总特征醛生成速率常数为 3.45,低于山茶油的(14.45)。室温贮藏时,橄榄油总特征醛生成速率常数高达 220.97,较冷藏加快了 63.1 倍;山茶油的更高,为 278.61,较冷藏加快了 18.3 倍。冷藏和室温贮藏时,总特征醛的快速生长,主要归因于饱和醛含量的快速增长。橄榄油中饱和醛生成速率常数由冷藏时的 2.52,提升到室温贮藏时的 193.21;山茶油中饱和醛生成速率常数由冷藏时的 12.96,提升到室温贮藏时的 256.77。因此,在冷藏和室温贮藏时,饱和特征醛的生成占据主导,其生成规律可以在一定程度上反映油脂的氧化程度。

由图 4、表 2 可看出,加热过程中,总特征醛、饱和醛及不饱和醛含量总体先快速增长,然后趋于平缓,温度越高,变化趋势越明显。加热时,特征醛的生成总体更符合零级动力学模型。90 °C 加热时橄榄油的总特征醛生成速率常数为 9.50,略高于山茶油的(6.64)。150 °C 加热时橄榄油总特征醛的生成速率常数为 11.63,较 90 °C 时加快了 0.2 倍,210 °C 加热时总特征醛生成速率常数为 100.87,相较 150 °C 时加快了 7.7 倍。山茶油在 150 °C 加热时总特征醛生成的零级动力学模型的决定系数较低,可能是由于高温下醛类物质有所挥发,或者发生了其他降解反应以致含量下降所致^[20-21]。山茶油在 210 °C 时总特征醛的生成速率常数为 83.64,主要归因于不饱和特征醛在加热期间快速增长。郭巧红^[22]在 200 °C 煎炸山茶油后也发现,不饱和醛类物质生成较多。同时分析不饱和特征醛的生成规律可知:橄榄油中不饱和特征醛生成速率常数由 90 °C 加

热时的 1.57,提升到了 150 °C 加热时的 7.55,在 210 °C 加热时高达 65.90;山茶油中不饱和特征醛的生成速率常数在 90 °C 加热时为 2.29,低于 150 °C 加热时的 5.22,更低于 210 °C 加热时的 56.33。因此,在高温加热时,不饱和特征醛的生成占据主导,其生成规律可以在一定程度上反映油脂氧化程度。此外,温度越高,特征醛的生成速率越大,与刘剑等^[23]报道的高温条件(120 ~ 180 °C)下温度越高油酸的氧化程度越深的结论一致;但高温加热的后期,特征醛的增速会有所减慢。

2.3 特征醛与传统氧化指标的相关性

总氧化值结合了初级氧化指标过氧化值和次级氧化指标茴香胺值,在一定条件下可以更全面地评估油脂的氧化程度^[24]。试验发现,加热过程中,油样过氧化值先增加后减少,且与醛类的相关性较弱,因此贮藏过程选取总氧化值,而加热过程选取茴香胺值作为传统油脂氧化评价指标。橄榄油和山茶油在贮藏和加热过程中特征醛与传统氧化评价指标的相关性分别见图 5、图 6。

由图 5 可看出,无论是冷藏还是室温贮藏,橄榄油和山茶油中特征醛含量均与总氧化值呈线性相关且相关系数较高($R^2 > 0.9$)。可见,高油酸油样在冷藏和室温贮藏时,特征醛的变化可以发挥总氧化值的作用,可用于评价油脂的氧化程度。

由图 6 可看出,90 °C 和 210 °C 加热时,橄榄油中特征醛与茴香胺值呈线性相关($R^2 > 0.9$),150 °C 加热时,不饱和特征醛与茴香胺值的线性相关性较高, R^2 为 0.87。加热过程中,山茶油中不饱和特征醛与茴香胺值的线性相关性略高($R^2 > 0.89$),随着加热温度的升高,不饱和特征醛的生成占据主导优势。因此,高油酸油样在加热处理时,不饱和特征醛的变化趋势与茴香胺值一致,适合用于评价油脂的氧化程度。

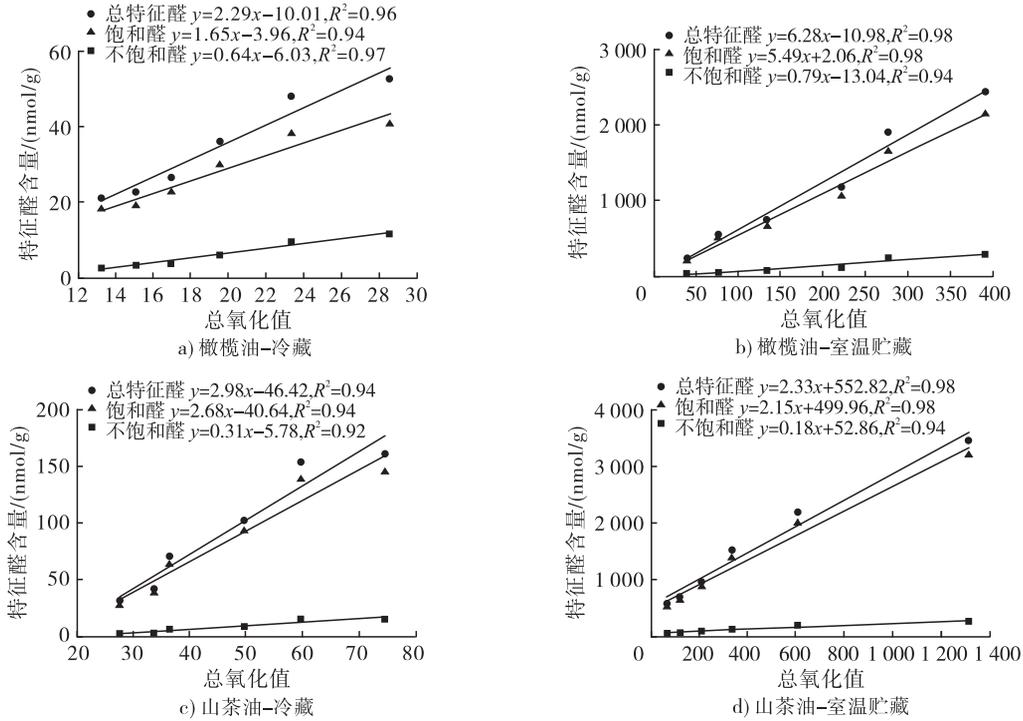


图5 橄榄油和山茶油在贮藏期间特征醛与总氧化值的相关性

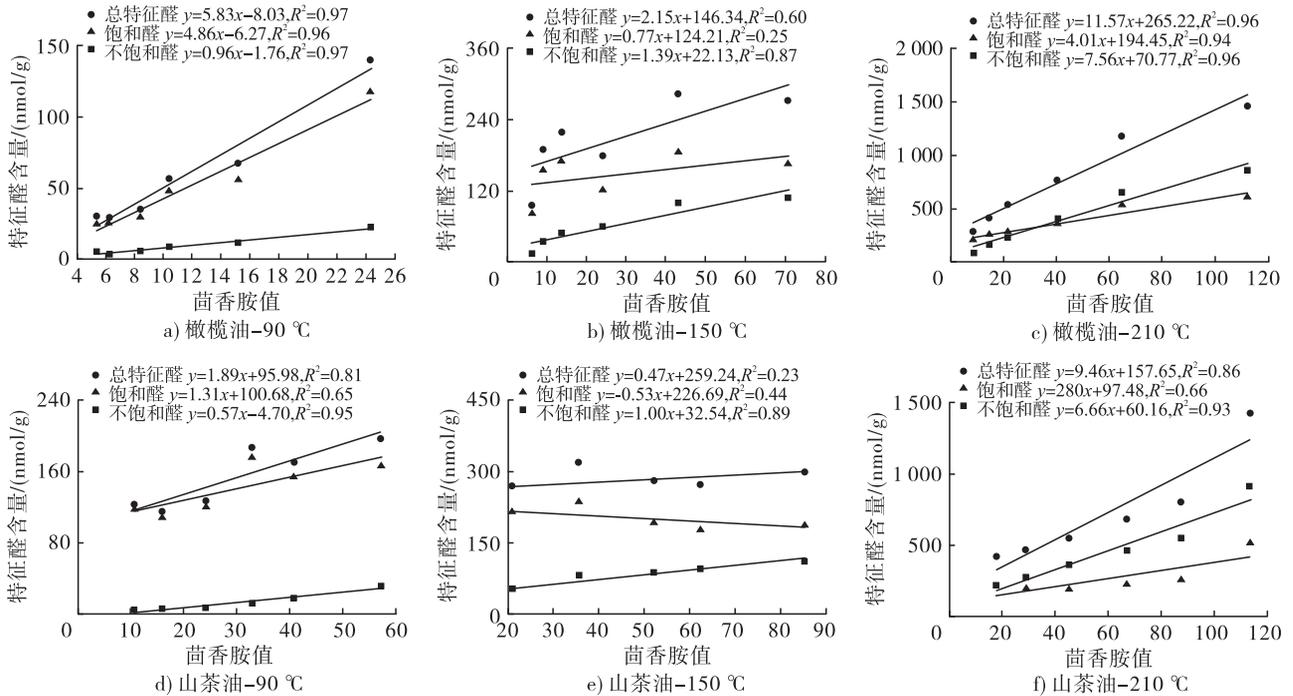


图6 橄榄油和山茶油在加热期间特征醛与茴香胺值的相关性

3 结论

本研究对比了两种高油酸植物油(橄榄油和山茶油)在贮藏和加热处理时主要特征醛辛醛、壬醛、反式-2-癸烯醛、癸醛和反式-2-十一烯醛的变化情况。结果发现:冷藏和室温贮藏时,饱和醛的生成占主导,尤其是壬醛的增量显著;加热处理时,不饱和醛逐渐占据优势,尤其是反式-2-癸烯醛和反式-2-十一烯醛的增长逐渐加剧。此外,将醛类与

传统氧化评价指标进行相关性分析,发现油脂在冷藏和室温贮藏时特征醛与总氧化值线性相关,加热处理时不饱和特征醛与茴香胺值线性相关。因此,高油酸油脂氧化过程中所产生的特征醛,可以作为油脂氧化程度评价的新指标。

参考文献:

[1] OKPARANTA S. Assessment of rancidity and other physicochemical properties of edible oils (mustard and corn

- oils) stored at room temperature[J/OL]. *J Food Nutr Sci*, 2018, 6(3): 70 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.11648/j.jfns.20180603.11>.
- [2] ZHANG N, LI Y, WEN S, et al. Analytical methods for determining the peroxide value of edible oils: A mini - review[J/OL]. *Food Chem*, 2021, 358: 129834 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129834>.
- [3] JIANG Y, SU M, YU T, et al. Quantitative determination of peroxide value of edible oil by algorithm - assisted liquid interfacial surface enhanced Raman spectroscopy[J/OL]. *Food Chem*, 2021, 344: 128709 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128709>.
- [4] SHIMAMOTO G G, ARICETTI J A, TUBINO M. A simple, fast, and green titrimetric method for the determination of the iodine value of vegetable oils without wijs solution (ICl) [J]. *Food Anal Meth*, 2016, 9(9): 2479 - 2483.
- [5] RASHED M M, KALAM M A, MASJUKI H H, et al. Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emission[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(46): 36240 - 36261.
- [6] LIU Y, LI J, CHENG Y, et al. Volatile components of deep - fried soybean oil as indicator indices of lipid oxidation and quality degradation [J]. *Eur Food Res Technol*, 2020, 246(6): 1183 - 1192.
- [7] CAO J, DENG L, ZHU X M, et al. Novel approach to evaluate the oxidation state of vegetable oils using characteristic oxidation indicators[J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(52): 12545 - 12552.
- [8] SUN H, PENG X, LI C, et al. Determination of 2, 4 - decadienal in edible oils using reversed - phase liquid chromatography and its application as an alternative indicator of lipid oxidation[J]. *J Food Sci*, 2020, 85(5): 1418 - 1426.
- [9] 马路凯. 植物油中丙二醛、4 - 羟基 - 2 - 己烯醛和 4 - 羟基 - 2 - 壬烯醛的热响应机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [10] ZHAO Q, YOUSAF L, XUE Y, et al. Changes in flavor of fragrant rice during storage under different conditions [J]. *J Sci Food Agric*, 2020, 100(8): 3435 - 3444.
- [11] HUANG X H, ZHANG Y Y, ZHU M, et al. The effects of different extraction methods on the aroma fingerprint, recombination and visualization of clam soup[J]. *Food Funct*, 2021, 12(4): 1626 - 1638.
- [12] BRKIĆ BUBOLA K, KOPRIVNJAK O, SLADONJA B, et al. Influence of storage temperature on quality parameters, phenols and volatile compounds of Croatian virgin olive oils[J/OL]. *Grasas Y Aceites*, 2014, 65(3): e034 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.3989/gya.0222141>.
- [13] CAO J, JIANG X, CHEN Q, et al. Oxidative stabilities of olive and camellia oils: Possible mechanism of aldehydes formation in oleic acid triglyceride at high temperature[J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2020, 118: 108858 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108858>.
- [14] 王进英. 油茶籽油热稳定性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2017.
- [15] LOBO - PRIETO A, TENA N, APARICIO - RUIZ R, et al. Tracking sensory characteristics of virgin olive oils during storage: Interpretation of their changes from a multiparametric perspective [J/OL]. *Molecules*, 2020, 25(7): 1686 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.3390/molecules25071686>.
- [16] JURADO - CAMPOS N, GARCÍA - NICOLÁS M, PASTOR - BELDA M, et al. Exploration of the potential of different analytical techniques to authenticate organic vs. conventional olives and olive oils from two varieties using untargeted fingerprinting approaches[J/OL]. *Food Contr*, 2021, 124: 107828 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107828>.
- [17] 梅江. 油脂氧化过程中氧化 α, β 不饱和醛等挥发物形成规律的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [18] WANG Y, ZHU M, MEI J, et al. Comparison of furans formation and volatile aldehydes profiles of four different vegetable oils during thermal oxidation[J]. *J Food Sci*, 2019, 84(7): 1966 - 1978.
- [19] 江鑫. 食用油热加工过程中醛酮的形成机制[D]. 海口: 海南大学, 2019.
- [20] CAO J, LI H, XIA X, et al. Effect of fatty acid and tocopherol on oxidative stability of vegetable oils with limited air[J]. *Int J Food Prop*, 2015, 18(4): 808 - 820.
- [21] LIU X, WANG S, YU Y, et al. Quality change in camellia oil during intermittent frying [J/OL]. *Foods*, 2022, 11(24): 4047 [2023 - 06 - 13]. <https://doi.org/10.3390/foods11244047>.
- [22] 郭巧红. 茶籽油煎炸过程中理化性质和营养品质的变化研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [23] 刘剑, 刘元法, 李进伟. 基于气相色谱的植物油特征脂肪酸高温热氧化特性研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(1): 35 - 40.
- [24] DE BOER A A, ISMAIL A, MARSHALL K, et al. Examination of marine and vegetable oil oxidation data from a multi - year, third - party database [J]. *Food Chem*, 2018, 254: 249 - 255.