

浓香菜籽油、浓香花生油和浓香亚麻籽油的 风味特性及氧化稳定性

段旭林¹, 胡容¹, 王瑞¹, 王安体², 周波², 何强¹, 迟原龙¹

(1. 四川大学轻工科学与工程学院, 成都 610065; 2. 四川德阳市年丰食品有限公司, 四川 德阳 618000)

摘要:为给浓香食用油的品质评价提供参考,以浓香菜籽油、浓香花生油和浓香亚麻籽油3种浓香食用油为研究对象,首先对其酸值、过氧化值和抗氧化活性物质含量进行测定,然后分析了其挥发性化合物组成,并基于相对气味活度值(ROAV)确定了特征风味物质,最后采用热重和差示扫描量热技术对其氧化稳定性进行分析。结果表明:3种浓香食用油的酸值(KOH)均低于1.2 mg/g,过氧化值均低于0.05 g/100 g;浓香菜籽油的总酚、生育酚和甾醇含量均最高,分别为224.40、451.30 mg/kg和7 789.41 mg/kg,浓香亚麻籽油的为76.14、404.95 mg/kg和3 279.39 mg/kg,浓香花生油的为56.08、263.80 mg/kg和2 617.32 mg/kg;浓香花生油的 α -生育酚含量显著高于其他2种油脂,3种浓香食用油中的甾醇主要为 β -谷甾醇;浓香菜籽油中主要挥发性化合物为硫苷降解物、吡嗪类和醛类,浓香花生油和浓香亚麻籽油中主要为醛类和吡嗪类,3种浓香食用油中ROAV最大的化合物分别为3-丁烯基异硫氰酸酯、异丁醛和(Z)-4-庚烯醛;3种浓香食用油共有的特征风味化合物为2,5-二甲基吡嗪;浓香菜籽油的初始氧化温度、初始分解温度和氧化诱导时间分别为204.7、228.7 °C和138.9 min,浓香花生油的为186.2、224.5 °C和44.0 min,浓香亚麻籽油的为168.0、208.7 °C和16.3 min。浓香菜籽油的抗氧化活性物质含量较高,氧化稳定性最好。

关键词:浓香菜籽油;浓香花生油;浓香亚麻籽油;特征风味化合物;氧化稳定性

中图分类号:O657.63;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)09-0071-05

Flavor characteristics and oxidation stability of fragrant rapeseed oil, fragrant peanut oil and fragrant flaxseed oil

DUAN Xulin¹, HU Rong¹, WANG Rui¹, WANG Anti²,
ZHOU Bo², HE Qiang¹, CHI Yuanlong¹

(1. College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Sichuan Deyang Nianfeng Food Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China)

Abstract: In order to provide a reference for the quality evaluation of fragrant edible oil, the acid value, peroxide value and antioxidant active substances content of fragrant edible oils, including fragrant rapeseed oil, fragrant peanut oil and fragrant flaxseed oil were firstly determined. The volatile compound composition was investigated through GC-MS analysis, and the characteristic flavor compounds of these three oils were further determined according to their relative odor active value (ROAV). Furthermore, the oxidation stability of these three oils was studied through TG and DSC analysis. The results showed

that the acid value and peroxide value of these three oils were all lower than 1.2 mgKOH/g and 0.05 g/100 g respectively. The contents of total phenol, tocopherol and sterol in fragrant rapeseed oil were the highest, which were 224.40, 451.30 mg/kg and 7 789.41 mg/kg, respectively; those were 76.14, 404.95 mg/kg and 3 279.39 mg/kg

收稿日期:2021-08-18;修回日期:2021-09-02

基金项目:四川省重点研发项目(2019YFS0526,2020YFN0151)

作者简介:段旭林(1997),男,硕士研究生,研究方向为健康食品工程(E-mail)550062970@qq.com。

通信作者:迟原龙,副教授,博士(E-mail)chiyl@scu.edu.cn。

in fragrant flaxseed oil, respectively; those were 56.08, 263.80 mg/kg and 2 617.30 mg/kg in fragrant peanut oil, respectively. The content of α -tocopherol in fragrant peanut oil was significantly higher than that in the other two oils, and the main sterol in the three kinds of fragrant edible oil was β -sitosterol. The main volatile compounds in fragrant rapeseed oil were thioglycoside degradation products, pyrazines and aldehydes, and they were aldehydes and pyrazines mainly in fragrant peanut oil and fragrant flaxseed oil. The characteristic flavor compounds with the highest ROAV in fragrant rapeseed oil, fragrant peanut oil and fragrant flaxseed oil were 3-butenyl isothiocyanate, isobutyraldehyde, and (*Z*)-4-heptenal, respectively. The common characteristic flavor compound of three kinds of fragrant edible oils was 2,5-dimethylpyrazine. The initial oxidation temperature, initial decomposition temperature and oxidation induction time were determined as follows: fragrant rapeseed oil (204.7, 228.7 °C and 138.9 min) > fragrant peanut oil (186.2, 224.5 °C and 44.0 min) > fragrant flaxseed oil (168.0, 208.7 °C and 16.3 min). The antioxidant active substances content of fragrant rapeseed oil is higher and its oxidation stability is the best.

Key words: fragrant rapeseed oil; fragrant peanut oil; fragrant flaxseed oil; characteristic flavor compound; oxidation stability

浓香食用油因其浓郁独特的风味和丰富的营养受到越来越多消费者的青睐,其风味特性和氧化稳定性是影响浓香食用油品质的重要指标。油料种类,加工工艺,以及多酚、生育酚和甾醇等抗氧化活性物质含量都会影响油脂的风味构型和氧化稳定性^[1-2]。苏晓霞等^[3]研究了精炼工艺对菜籽油风味的影响,结果表明随着精炼程度的加深,吡嗪类化合物和硫苷降解产物的种类和含量显著降低,并且产生了大量醛、酮、烷烃类物质。周洋^[4]研究了加工方法对亚麻籽油有益脂质伴随物和抗氧化能力的影响,指出热榨亚麻籽油的氧化诱导时间显著高于冷榨亚麻籽油和浸出亚麻籽油,热榨法有利于提高油脂的氧化稳定性。由于浓香食用油生产中炒籽,油脂提取、精炼等工艺与非浓香食用油存在差异,使得其风味物质组成、营养特性与非浓香食用油不同,并且有关浓香食用油氧化稳定性的报道较少。因此,本文测定了浓香菜籽油、浓香花生油和浓香亚麻籽油的酸值、过氧化值以及主要抗氧化活性物质含量,分析了挥发性化合物种类以及含量,并确定其特征风味化合物和主要香气,同时利用热力学分析技术探究了3种浓香食用油的氧化稳定性,以为浓香食用油的品质评价及加工工艺优化提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

浓香菜籽油、浓香花生油和浓香亚麻籽油,均由四川省某食品公司提供。没食子酸、胆甾醇标准品,上海阿拉丁公司;生育酚标准品,上海安谱公司;

其他试剂均为国产分析纯。

QP2010Plus型气相色谱质谱联用仪,日本岛津公司;1200型液相色谱仪,美国安捷伦公司;TG209F3型热重分析仪、DSC214型差示扫描量热仪,德国耐驰公司;50/30 μ m DVB/CAR/PDMS固相萃取头,美国Supelco公司。

1.2 实验方法

1.2.1 酸值和过氧化值的测定

分别依据GB 5009.229—2016和GB 5009.227—2016测定3种浓香食用油酸值和过氧化值。

1.2.2 总酚、生育酚和甾醇含量的测定

采用福林酚显色法^[5]测定3种浓香食用油总酚含量,以没食子酸为标准品,结果以没食子酸当量表示。依据GB 5009.82—2016《食品安全国家标准食品中维生素A、D、E的测定》,使用高效液相色谱荧光检测器测定3种浓香食用油生育酚含量。参考耿树香等^[6]的方法对3种浓香食用油甾醇进行提取,并采用气相色谱质谱联用法测定甾醇含量,与NIST14质谱数据库比对定性,以胆甾醇为内标进行定量。

1.2.3 挥发性化合物的测定

参考袁桥娜等^[7]的方法对3种浓香食用油挥发性化合物进行固相微萃取,并采用气相色谱质谱联用法对挥发性化合物进行检测。质谱结果与NIST14质谱数据库比对确定挥发性化合物的种类,采用峰面积归一化法计算匹配度大于或等于80化合物的相对含量。

1.2.4 特征风味化合物的确定

通过相对气味活度值(ROAV)确定3种浓香食用油的特征风味化合物。

以挥发性化合物的相对含量与其阈值之比计算气味活度值(OAV),确定最大风味贡献化合物。以样品中各化合物的OAV与最大风味贡献化合物的OAV之比乘100计算挥发性化合物的ROAV。ROAV越大表明该化合物对样品的风味贡献度越高,样品中最大风味贡献化合物的ROAV为100^[8]。本文将ROAV大于或等于5作为浓香食用油中特征风味化合物的评价指标。

1.2.5 热力学分析和氧化诱导时间测定

参考Symoniuk等^[9]的方法并进行优化,对3种浓香食用油进行热力学分析和氧化诱导时间测定。

采用热重分析仪和差示扫描量热仪对油样进行

热力学测定,分析条件:取样量5 mg;程序升温范围50~300℃,升温速率15℃/min;进样气体为氧气,流速40 mL/min。采用基线外推法确定样品的初始分解温度以及初始氧化温度。

采用差示扫描量热仪测定3种浓香食用油的氧化诱导时间,分析条件为在氮气保护下以30℃/min的升温速率升温至130℃,然后换成氧气。

1.2.6 数据分析

采用SPSS 25进行显著性分析,利用Origin 2018对实验数据处理制图。

2 结果与讨论

2.1 3种浓香食用油的酸值、过氧化值以及主要抗氧化活性物质含量

3种浓香食用油的酸值、过氧化值以及主要抗氧化活性物质含量见表1。

表1 3种浓香食用油的酸值、过氧化值以及主要抗氧化活性物质含量

项目	浓香菜籽油	浓香花生油	浓香亚麻籽油
酸值(KOH)/(mg/g)	1.08 ± 0.03 ^b	0.63 ± 0.02 ^c	1.16 ± 0.04 ^a
过氧化值/(g/100 g)	0.025 ± 0.002 ^b	0.048 ± 0.004 ^a	0.046 ± 0.002 ^a
总酚/(mg/kg)	222.40 ± 8.39 ^a	56.08 ± 0.99 ^c	76.14 ± 3.13 ^b
生育酚/(mg/kg)			
α-生育酚	135.25 ± 3.18 ^b	178.65 ± 5.87 ^a	14.05 ± 0.64 ^c
β-生育酚	64.25 ± 1.48 ^b	7.10 ± 0.28 ^c	131.30 ± 3.96 ^a
γ-生育酚	245.30 ± 2.69 ^a	75.15 ± 2.47 ^b	256.15 ± 8.98 ^a
δ-生育酚	6.50 ± 0.14 ^a	2.90 ± 0.14 ^c	3.45 ± 0.07 ^b
总含量	451.30 ± 7.50 ^a	263.80 ± 8.77 ^c	404.95 ± 13.58 ^b
甾醇/(mg/kg)			
菜籽甾醇	1 312.89 ± 41.09 ^a	ND	69.06 ± 5.69 ^b
菜油甾醇	2 120.24 ± 149.75 ^a	403.28 ± 12.99 ^c	1 067.95 ± 43.97 ^b
豆甾醇	37.38 ± 2.19 ^c	323.57 ± 16.74 ^a	251.78 ± 8.28 ^b
β-谷甾醇	4 315.90 ± 268.26 ^a	1 890.47 ± 76.81 ^b	1 890.60 ± 81.39 ^b
总含量	7 789.41 ± 456.91 ^a	2 617.32 ± 106.54 ^b	3 279.39 ± 139.33 ^b

注:ND表示未检出,同行不同字母代表差异显著($p < 0.05$)

由表1可知,3种浓香食用油的酸值(KOH)均低于1.2 mg/g,且过氧化值均低于0.05 g/100 g,均达到GB 2716—2018食用油国家标准要求(酸值(KOH) ≤ 3 mg/g,过氧化值 ≤ 0.25 g/100 g)。浓香菜籽油的总酚、生育酚和甾醇含量分别为222.40、451.30、7 789.41 mg/kg,均高于浓香花生油(分别为56.08、263.80、2 617.32 mg/kg)和浓香亚麻籽油(分别为76.14、404.95、3 279.39 mg/kg)。多酚独特的多元酚结构赋予其特殊的功能活性,具有保护心脏,降低心血管疾病风险等功能^[10],并且油菜籽中的芥子酸在高温下可脱酸转化形成菜籽多酚,这

种多酚具有较强的抗氧化、抗诱变及抗癌等生理活性^[11]。浓香菜籽油的总酚含量分别约为浓香花生油和浓香亚麻籽油的4倍和3倍。生育酚,尤其是α-生育酚具有较强的抗氧化能力,可提升油脂的氧化稳定性^[10]。浓香菜籽油中生育酚总含量最高,但浓香花生油中α-生育酚含量显著高于其他2种油脂($p < 0.05$)。甾醇具有降低胆固醇、心脏病发病率和抗癌等生理功能,食用油是人体甾醇摄入的主要来源^[12]。3种浓香食用油的甾醇主要为β-谷甾醇,此外浓香菜籽油和浓香亚麻籽油的菜油甾醇含量也较高。

2.2 3种浓香食用油的挥发性化合物和特征风味化合物

3种浓香食用油中挥发性化合物的种类和相对含量见图1。

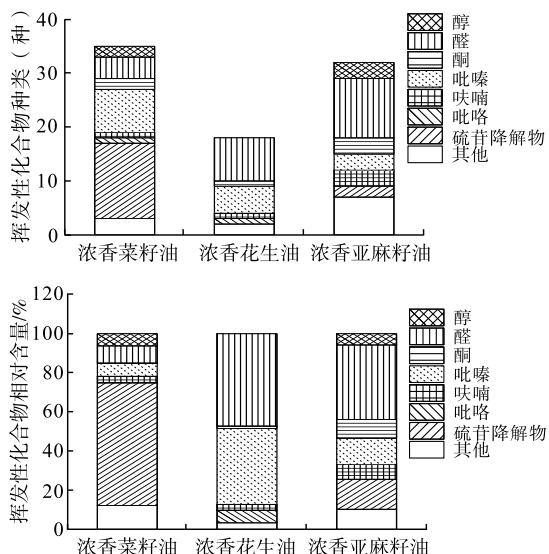


图1 3种浓香食用油中挥发性化合物的种类和相对含量

由图1可知,3种浓香食用油中共检测出66种挥发性化合物,包括醇类5种、醛类15种、酮类5种、吡嗪类9种、吡喃类3种、吡咯类2种、硫苷降解物15种和其他类12种。3种浓香食用油共有的挥发性化合物4种,为己醛、壬醛、2-甲基吡嗪和2,5-二甲基吡嗪。浓香菜籽油中挥发性化合物共35种,主要为硫苷降解物(14种,相对含量为62.71%)、吡嗪类(8种,相对含量为6.5%)和醛类(4种,相对含量为8.77%);浓香花生油中挥发性化合物共18种,主要为醛类(8种,相对含量为47.22%)

和吡嗪类(5种,相对含量为38.82%),浓香亚麻籽油中挥发性化合物共32种,主要为醛类(11种,相对含量为38.14%)和吡嗪类(3种,相对含量为13.47%)。

将油样中ROAV大于或等于5的挥发性化合物确定为特征风味化合物,3种浓香食用油的特征风味化合物及其香气见表2。由表2可知,浓香菜籽油中含有6种特征风味化合物,其中3-丁烯基异硫氰酸酯的风味贡献最大,该化合物表现为菜青味。3-丁烯基异硫氰酸酯、甲基烯丙基腈和5-(甲硫基)戊腈为硫苷降解物,孙国昊等^[13]指出3-丁烯基异硫氰酸酯、苯代丙腈和5-(甲硫基)戊腈等硫苷降解物对浓香菜籽油的独特辛辣味具有重要贡献。2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪和2,3-二甲基-5-乙基吡嗪为美拉德反应的重要产物,能赋予坚果味和烤香味^[14]。浓香花生油含有6种特征风味化合物,分别为己醛、2-甲基丁醛、异戊醛、异丁醛、2,5-二甲基吡嗪和2,3,5-三甲基吡嗪,其中异丁醛的风味贡献最大,该化合物表现为青香味、脂香味。邓金良等^[15]指出醛类和吡嗪类物质构成了浓香花生油的脂香味、坚果香味和烧烤味等基础香味,其中2,5-二甲基吡嗪等吡嗪类物质是浓香花生油最具代表性的风味物质。浓香亚麻籽油含有5种特征风味化合物,其中(*Z*)-4-庚烯醛的风味贡献最大,其赋予浓香亚麻籽油青香味和脂香味,2,5-二甲基吡嗪赋予炒籽味、烤香味。韩玉泽等^[16]指出(*E,E*)-2,4-庚二烯醛是亚麻酸的主要氧化产物,具有青香、脂香、水果香等香气,是浓香亚麻籽油中的特征风味物质。

表2 3种浓香食用油的特征风味化合物及其香气

化合物	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	浓香菜籽油		浓香花生油		浓香亚麻籽油		特征香气
		相对含量/%	ROAV	相对含量/%	ROAV	相对含量/%	ROAV	
己醛	73			19.63	10.12	20.55	49.02	青香味、脂香味
2-甲基丁醛	23			6.32	10.35	3.97	30.06	焦香味
(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	13					0.98	13.13	青香味、脂香味
(<i>Z</i>)-4-庚烯醛	3.5					2.01	100	青香味、脂香味
异戊醛	10.8			2.94	10.25			焦香味、果香味
异丁醛	3.4			9.03	100			青香味、脂香味
2,5-二甲基吡嗪	30	1.28	22.83	20.43	25.64	8.44	48.99	炒籽味、烤香味
2,3,5-三甲基吡嗪	22	0.44	10.70	3.85	6.59			炒籽味、花香味
2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	79	1.29	8.73					坚果味、烤香味
甲基烯丙基腈	1 000	32.50	17.38					菜青味
5-(甲硫基)戊腈	50	2.13	22.78					青草味
3-丁烯基异硫氰酸酯	10	1.87	100					菜青味

注:阈值根据文献[17-19]整理

2.3 3种浓香食用油的氧化稳定性

3种浓香食用油的TG-DSC曲线见图2。油脂

的氧化过程伴随着物质分解和热量释放,生成醛、酮、酸等小分子物质,引发油脂品质劣变。通常情况

下,油脂的初始氧化温度越高,表明其氧化稳定性越好^[9]。由图2可知,浓香菜籽油、浓香花生油和浓香亚麻籽油的初始分解温度分别为228.7、224.5℃和208.7℃,初始氧化温度分别为204.7、186.2℃和168.0℃。差示扫描量热分析结果显示,浓香菜籽油、浓香花生油和浓香亚麻籽油的氧化诱导时间分别为138.9、44.0 min和16.3 min。热力学分析和氧化诱导时间测定结果表明浓香菜籽油的氧化稳定性最强,浓香花生油次之,浓香亚麻籽油最弱,这可能与3种浓香食用油主要抗氧化活性物质的含量有关。此外,浓香菜籽油和浓香花生油的脂肪酸组成以单不饱和脂肪酸为主,氧化稳定性相对较好;而浓香亚麻籽油以多不饱和脂肪酸(如亚麻酸)为主,更易于发生氧化。

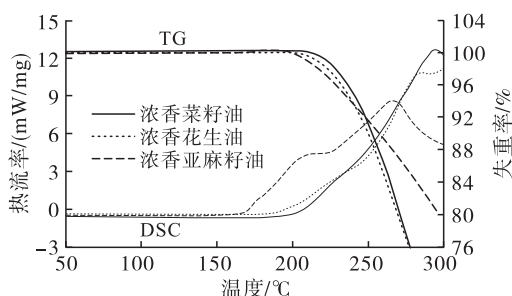


图2 3种浓香食用油的TG-DSC曲线

3 结论

浓香菜籽油中总酚、生育酚、甾醇含量高于浓香花生油和浓香亚麻籽油;浓香花生油中 α -生育酚含量显著高于其他2种油脂($p < 0.05$);3种浓香食用油中的甾醇主要为 β -谷甾醇。浓香菜籽油中主要挥发性化合物为硫苷降解物、吡嗪类和醛类;浓香花生油和浓香亚麻籽油中主要为醛类和吡嗪类。浓香菜籽油中3-丁烯基异硫氰酸酯的ROAV最大,表现为菜青味;浓香花生油中为异丁醛,表现为青香味和脂香味;浓香亚麻籽油为(Z)-4-庚烯醛,表现为青香味和脂香味。浓香菜籽油的氧化稳定性最强,浓香花生油次之,浓香亚麻籽油最差。

参考文献:

[1] UMEDA W M, JORGE N. Oxidative stability of soybean oil added of purple onion (*Allium cepa* L.) peel extract during accelerated storage conditions [J/OL]. Food Control, 2021, 127: 108130 [2021-08-18]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108130>.

[2] 纪佳璐,鞠兴荣,吴莹,等. 菜籽油挥发性成分中特征风味物质研究进展[J]. 粮食科技与经济, 2020, 45(2): 119-123.

[3] 苏晓霞,郭斐,黄一珍,等. 精炼过程对菜籽油风味成分的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(3): 41-47.

[4] 周洋. 加工对亚麻籽油有益脂质伴随物和抗氧化能力的

影响[D]. 江苏无锡:江南大学, 2018.

[5] YANG M, HUANG F H, LIU C S, et al. Influence of microwave treatment of rapeseed on minor components content and oxidative stability of oil[J]. Food Bioprocess Tech, 2013, 6(11): 3206-3216.

[6] 耿树香,宁德鲁,杨明佳,等. 云南11种油料作物油脂主要功能性成分评价[J]. 中国油脂, 2021, 46(1): 108-111.

[7] 袁桥娜,涂梦婕,董志文,等. 不同制备工艺菜籽油的风味成分比较研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(8): 32-38.

[8] 刘登勇,周光宏,徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374.

[9] SYMONIUK E, RATUSZ K, KRYGIER K. Evaluation of the oxidative stability of cold-pressed rapeseed oil by Rancimat and pressure differential scanning calorimetry measurements[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2019, 121(2): 1800017 [2021-08-18]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800017>.

[10] 刘慧敏. 不同植物油微量成分与抗氧化能力的相关性研究[D]. 江苏无锡:江南大学, 2015.

[11] 张苗,杨湄,郑畅,等. 菜籽多酚 Canolol 研究进展[J]. 中国油料作物学报, 2014, 36(5): 685-689.

[12] 刘阳,王春立,曹培让,等. 7种食用植物油物性及氧化稳定性评价[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 63-68.

[13] 孙国昊,刘玉兰,连四超,等. 油菜籽品种对浓香菜籽油风味及综合品质的影响[J/OL]. 食品科学: 1-13 [2021-08-18]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20210826.1502.016.html>.

[14] DUN Q, YAO L, DENG Z Y, et al. Effects of hot and cold-pressed processes on volatile compounds of peanut oil and corresponding analysis of characteristic flavor components [J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2019, 112: 107648 [2021-08-18]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.084>.

[15] 邓金良,刘玉兰,王小磊,等. 不同储存条件对浓香花生油风味及综合品质的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(17): 231-237.

[16] 韩玉泽,王兴瑞,李应霞,等. SPME-GC-MS分析与鉴别青海亚麻籽油挥发性组分[J]. 食品工业科技, 2021, 42(20): 255-260.

[17] 孙宝国,陈海涛. 食用调香术[M]. 3版. 北京:化学工业出版社, 2017.

[18] JIA X, WANG L F, ZHENG C, et al. Key odorant differences in fragrant *Brassica napus* and *Brassica juncea* oils revealed by gas chromatography-olfactometry, odor activity values, and aroma recombination [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(50): 14950-14960.

[19] 范海默特. 化合物香味阈值汇编[M]. 刘强,昌德寿,汤峨,译. 2版. 北京:科学出版社, 2015.