

浓香和精炼葵花籽油加速氧化过程中 综合品质变化的差异

连四超¹,刘玉兰¹,孙国昊¹,马宇翔¹,刘昌树²,郑秀倩²

(1.河南工业大学粮油食品学院,郑州450001;2.佳格投资(中国)有限公司,江苏太仓215400)

摘要:对浓香葵花籽油、精炼葵花籽油及其分别添加抗氧化剂叔丁基对苯二酚(TBHQ)的葵花籽油进行Schaal烘箱法加速氧化试验,通过考察加速氧化期间4个葵花籽油样过氧化值、酸值、维生素E含量、甾醇含量及挥发性风味成分含量的变化,对比分析两种葵花籽油氧化稳定性、预测货架期、营养成分和挥发性风味成分含量变化的差异,以及TBHQ对两种葵花籽油氧化稳定性及其他综合品质影响的差异。结果表明:若以过氧化值达到相应葵花籽油国标限值作为评价指标,空白及添加TBHQ的浓香葵花籽油、空白及添加TBHQ的精炼葵花籽油的预测货架期分别为64、272、48、96 d;经21 d的加速氧化,上述4种葵花籽油中维生素E损失率分别为50.63%、23.72%、32.51%、17.82%,甾醇损失率分别为20.73%、13.22%、15.43%、8.30%;初始的浓香葵花籽油、精炼葵花籽油中分别检测出9类98种、9类91种挥发性风味成分,总量分别为10.31、0.74 mg/kg,浓香葵花籽油中含量最高的是烯烃类物质(占46.94%),其次是杂环类物质(占31.23%),杂环类物质中主要是吡嗪类物质(占75.16%);精炼葵花籽油中含量最高的是烷烃类物质(占37.84%),其次是烯烃类物质(占35.14%),未检出杂环类物质;经21 d的加速氧化,空白浓香葵花籽油中挥发性风味成分仅剩45种,其中的杂环类物质几乎损失殆尽,醛类和酮类物质含量明显增加;空白精炼葵花籽油中醛类和酮类物质含量大幅升高(分别占65.20%、20.74%);添加TBHQ对葵花籽油的保质保鲜均有一定作用,但其分解产物叔丁基对苯醌导致葵花籽油中醌类物质含量大幅增加,对葵花籽油固有风味和品质安全造成不良影响。

关键词:浓香葵花籽油;精炼葵花籽油;Schaal烘箱法;氧化稳定性;预测货架期;挥发性风味成分
中图分类号:TS225.15;TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)02-0079-07

Differences in comprehensive quality changes between fragrant and refined sunflower seed oils in the accelerated oxidation process

LIAN Sichao¹, LIU Yulan¹, SUN Guohao¹, MA Yuxiang¹,
LIU Changshu², ZHENG Xiuqian²

(1. School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2. Standard Food Investment (China) Co., Ltd., Taicang 215400, Jiangsu, China)

Abstract: The accelerated oxidation test of fragrant and refined sunflower seed oils, as well as sunflower seed oils added with tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) were carried out by Schaal oven method. By

收稿日期:2021-09-13;修回日期:2021-09-30

基金项目:“十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0401405);校企合作研发项目“葵花籽油绿色储油技术研究”(LY-JG 20200325)

作者简介:连四超(1995),男,在读硕士,研究方向为油莎豆预处理及制油工艺技术(E-mail)2785269072@qq.com。

通信作者:刘玉兰,教授,硕士生导师(E-mail)liuy17446@163.com。

investigating the peroxide value, acid value, contents of vitamin E, sterol and volatile flavor components of the four samples during the accelerated oxidation, the differences in oxidative stability, predicted shelf life, nutrient and volatile flavor component contents, and the effect of TBHQ on oxidative stability and other comprehensive qualities of fragrant and refined

sunflower seed oils were analyzed. The results showed that the predicted shelf lives of the fragrant and refined sunflower seed oils before and after adding TBHQ were 64, 272, 48 d and 96 d respectively with the peroxide value reaching the corresponding national standard limit for sunflower seed oil as the evaluation indicator. After accelerated oxidation for 21 d, the loss rates of vitamin E of the four sunflower seeds oils mentioned above were 50.63%, 23.72%, 32.51% and 17.82%, respectively, and the loss rates of sterol were 20.73%, 13.22%, 15.43% and 8.30%, respectively. The initial fragrant and refined sunflower seed oils contained 9 classes (98 kinds) and 9 classes (91 kinds) of volatile flavor components, and the total amounts were 10.31, 0.74 mg/kg, respectively, the highest contents in fragrant sunflower seed oil was olefin compounds (accounting for 46.94%), followed by heterocyclic compounds (accounting for 31.23%), pyrazines compounds were the main components of heterocyclic compounds (accounting for 75.16%); the highest content in refined sunflower seed oil was alkanes compounds (accounting for 37.84%), followed by olefines compounds (accounting for 35.14%), and no heterocyclic compounds were detected. After 21 d of accelerated oxidation test, there were only 45 volatile flavor components in the blank fragrant sunflower seed oil, and the contents of aldehydes and ketones increased significantly, while the heterocyclic compounds were almost totally lost; the contents of aldehydes and ketones in blank refined sunflower seed oil increased significantly (accounting for 65.20% and 20.74%, respectively). The addition of TBHQ might contribute to the maintenance of the quality and freshness of sunflower seed oil, but its decomposition product *tert*-butyl-*p*-benzoquinone greatly increased the content of quinones in sunflower seed oil, which adversely affected the inherent flavor and quality of sunflower seed oil.

Key words: fragrant sunflower seed oil; refined sunflower seed oil; Schaal oven method; oxidative stability; predicted shelf life; volatile flavor component

我国是植物油生产和消费大国,食用植物油消费量逐年增长,2020年食用植物油消费已逾4 000万t,其中葵花籽油约180万t^[1]。葵花籽油因富含人体必需脂肪酸亚油酸(含量48.3%~74.0%)^[2-3]和独特的坚果风味受到消费者喜爱。但也正因为葵花籽油含有较多的不饱和脂肪酸而容易受到氧气、光照、温度、水分等因素影响发生氧化酸败,造成品质劣变^[4]。添加抗氧化剂如TBHQ能减缓葵花籽油的氧化酸败^[5-7]。此外,近年来浓香型葵花籽油的生产受到关注^[8],浓香葵花籽油与精炼葵花籽油因制油和精炼工艺的不同,其风味及其他指标的差异较大^[9-11],而2种葵花籽油氧化稳定性差异及TBHQ对2种葵花籽油氧化稳定性、风味及其他综合品质影响差异的研究却少有报道。为明确2种葵花籽油氧化稳定性,预测货架期,氧化过程中营养成分、挥发性风味成分变化的差异,以及添加抗氧化剂对2种葵花籽油综合品质影响的差异,本研究以浓香葵花籽油和精炼葵花籽油为原料,分别向2种葵花籽油中添加TBHQ,采用Schaal烘箱法对空白葵花籽油及添加TBHQ的葵花籽油进行加速氧化试验,定期取样对其过氧化值、酸值、维生素E、甾醇和挥发

性风味成分进行检测,通过对葵花籽油样各指标变化的分析研究浓香葵花籽油、精炼葵花籽油及添加TBHQ对不同葵花籽油氧化稳定性及综合品质的影响。

1 材料与方法

1.1 试验方法

1.1.1 原料与试剂

浓香葵花籽油、精炼葵花籽油,均为一级成品油,取自国内某葵花籽油加工企业,未添加抗氧化剂。

TBHQ,广东省食品工业研究所(纯度 $\geq 99.0\%$); α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚和 α -、 β -、 γ -、 δ -生育三烯酚标准品(纯度 $\geq 95.0\%$),Sigma-Aldrich公司; β -甾醇(纯度99.5%)、甾醇(纯度95.0%)、菜油甾醇(纯度99.5%)、胆固醇(纯度99.0%)、 5α -胆甾烷醇(纯度 $\geq 95.0\%$),美国Sigma公司;N,O-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA)+1%三甲基氯硅烷(TMCS),Fluka公司;正己烷(色谱纯),美国VBS公司;超纯水;冰乙酸、三氯甲烷、碘化钾、淀粉、硫代硫酸钠、无水硫酸钠、盐酸等,郑州绿农化学试剂经营部;其他试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

Waters e2695 型高效液相色谱仪,美国 Waters 公司; Agilent GC - 7890B 气相色谱仪、7890B/5975B 气相色谱 - 质谱联用仪,美国 Agilent 公司; MTN - 2008W 氮吹浓缩仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司; Eppendorf Multipette E3x 电动移液器,德国 Eppendorf 公司; 电热烘箱,上海高致精密仪器有限公司; 同时蒸馏萃取装置,郑州兴华玻璃仪器厂; Milli - Q 超纯水机。

1.2 试验方法

1.2.1 试验油样的制备

称取浓香葵花籽油和精炼葵花籽油各 2 份,每份 400 g,分别置于 4 个 500 mL 烧杯中;向其中 1 份浓香葵花籽油、1 份精炼葵花籽油样中分别加入油质量 0.02% 的 TBHQ,另外 1 份浓香葵花籽油、1 份精炼葵花籽油样中不添加抗氧化剂,作为空白对照。

1.2.2 油脂加速氧化试验及货架期预测

采用 Schaal 烘箱法^[12]进行油脂加速氧化试验。将试验油样敞口置于(63 ± 1)℃恒温烘箱中,定期取样检测油样的过氧化值、酸值、维生素 E 含量、甾醇含量、挥发性风味成分含量等。根据 Arrhenius 公式即油脂在 63℃烘箱中存放 1 d 相当于在室温(25℃)条件下储存 16 d 计算油脂的预测货架期。

1.2.3 油样主要指标测定

酸值测定参照 GB 5009. 229—2016;过氧化值测定参照 GB 5009. 227—2016;甾醇组分含量测定参照 GB/T 25223—2010 及魏佳丽等^[13]的方法;维生素 E 组分含量测定参照 GB/T 26635—2011 和温运启等^[14]的方法。

1.2.4 油样中挥发性风味成分的测定

参考刘玉兰等^[15]的方法,采用同时蒸馏萃取(SDE)和气相色谱 - 质谱(GC - MS)技术对葵花籽油中挥发性风味成分进行定性定量分析。

蒸馏萃取:采用同时蒸馏萃取装置进行萃取。称取 30 g 油样于 500 mL 蒸馏烧瓶中,依次加入 200 μL 4 - 壬醇(作为内标)、100 mL 蒸馏水(作为蒸发溶剂)、25 mL 0.3 g/mL 氯化钠溶液(作为消泡剂),加入转子,放入油浴锅中。收集瓶中加入 40 mL 二氯甲烷,放入 60℃水浴锅中。待右侧蒸馏管壁出现冷凝液时开始计时,萃取 3 h 后,冷却至室温,收集蒸馏液,加入约 2 g 无水硫酸钠, - 20℃冷藏 12 h,氮吹浓缩至 1 mL,过 0.22 μm 滤膜后待 GC - MS 分析,每个样品萃取 3 次。

GC 条件:HP - 5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);前进样口温度 250℃;载气为氦气(纯

度 ≥ 99.999%);恒流模式,流速 1.8 mL/min;不分流进样;升温程序为起始温度 40℃,保持 3.5 min,以 4℃/min 的速率升温到 230℃,保持 8 min,以 10℃/min 的速率升温至 280℃,保持 5 min。MS 条件:离子源温度 230℃,传输线温度 240℃,电子轰击离子源,电子能量 70 eV,质量扫描范围(*m/z*) 30 ~ 500。

定性定量分析:采用 Agilent MSD 化学工作站将检测的各组质谱信息与 NIST17 质谱库进行匹配定性,仅报道正反匹配度均大于 80 的化合物。采用内标法对挥发性风味成分进行定量,按下式计算挥发性成分含量。

$$C_i = \frac{A_i m_s F_i}{10^{-3} A_s m} \quad (1)$$

式中: C_i 为未知物 *i* 的含量,mg/kg; m_s 为内标物的质量,mg; A_i 和 A_s 分别为未知物峰面积和内标物的峰面积; m 为称取的葵花籽油质量,g; F_i 为未知物 *i* 对内标物的相对质量校正因子,本试验中均为 1。

1.2.5 数据处理

每组样品做 3 次平行试验,结果取平均值,试验结果用 GraphPad prism 8 绘图,用 IBM SPSS Statistics 25 软件作单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 2 种葵花籽油在加速氧化期间过氧化值的变化(见图 1)

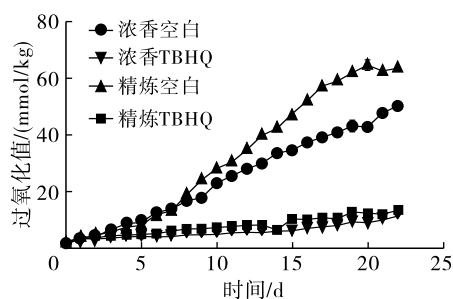


图 1 2 种葵花籽油在加速氧化期间过氧化值的变化

从图 1 可以看出,随着加速氧化时间的延长,2 个空白葵花籽油的过氧化值上升明显,尤其是加速氧化 7 d 后,精炼葵花籽油过氧化值的升幅明显高于浓香葵花籽油。添加 TBHQ 的 2 个葵花籽油的过氧化值均上升缓慢且升幅相差较小。这表明 TBHQ 能有效抑制葵花籽油的氧化,与花生油、大豆油的表现^[16]相似,并且浓香葵花籽油的氧化稳定性优于精炼葵花籽油,一方面可能是因为浓香葵花籽油生产中炒籽过程形成的美拉德反应产物具有一定的抗氧化活性,另一方面是精炼葵花籽油在精炼过程中损失了部分具有抗氧化作用的角鲨烯、甾醇、维生素 E

等成分^[17],因此表现出精炼油脂的氧化稳定性低于浓香型油脂,此结果与柴杰等^[18]的研究结果一致。

对照 GB/T 10464—2017《葵花籽油》中一级压榨葵花籽油过氧化值(≤ 7.5 mmol/kg)和一级精炼葵花籽油过氧化值(≤ 5.0 mmol/kg)的限量指标,空白和添加 TBHQ 的浓香葵花籽油、空白和添加 TBHQ 的精炼葵花籽油的过氧化值达到限值的时间分别为 4、17、3、6 d,根据 63℃ 与 25℃ 货架期寿命系数 16 计算^[12],在 25℃ 条件下,2 种浓香葵花籽油和 2 种精炼葵花籽油的货架期分别为 64、272、48、96 d。添加 TBHQ 可使浓香葵花籽油、精炼葵花籽油的货架期分别延长 3.25 倍和 1 倍。

2.2 2 种葵花籽油在加速氧化期间酸值的变化(见图 2)

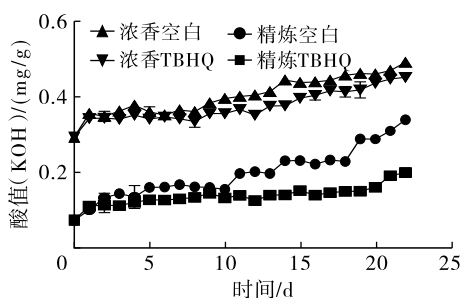


图 2 2 种葵花籽油在加速氧化期间酸值的变化

从图 2 可以看出,精炼葵花籽油的初始酸值明显低于浓香葵花籽油,这是因为精炼葵花籽油经过了脱酸处理。在加速氧化期间,空白与添加 TBHQ 的浓香葵花籽油的酸值升幅无明显差别,至加速氧化试验结束时,2 种浓香葵花籽油的酸值(KOH)从初始的 0.34 mg/g 分别升高至 0.48 mg/g 和 0.41 mg/g。但添加 TBHQ 对抑制精炼葵花籽油的酸值升高有较明显作用,空白和添加 TBHQ 的精炼葵花籽油的酸值(KOH)从初始的 0.084 mg/g 分别升高到 0.35 mg/g 和 0.19 mg/g。对照 GB/T 10464—2017《葵花籽油》中一级压榨葵花籽油酸值(KOH) (≤ 1.5 mg/g)和一级精炼葵花籽油酸值(KOH) (≤ 0.50 mg/g)的限量指标,4 个葵花籽油样的酸值均未超标。

2.3 2 种葵花籽油在加速氧化期间维生素 E 含量的变化(见图 3)

从图 3 可以看出,浓香葵花籽油的初始维生素 E 含量高于精炼葵花籽油(高出约 50 mg/kg),这是因为精炼过程中的碱炼脱酸、吸附脱色和蒸馏脱臭过程均会造成维生素 E 的损失^[18-19]。随着加速氧化时间的延长,2 种空白葵花籽油中维生素 E 含量均明显降低;添加 TBHQ 后,浓香和精炼葵花籽油中

维生素 E 损失均明显降低。经 21 d 的加速氧化试验,空白及添加 TBHQ 的浓香葵花籽油、空白及添加 TBHQ 的精炼葵花籽油中维生素 E 的损失率分别为 50.63%、23.72%、32.51%、17.82%。邓金良等^[20]的试验结果也表明 TBHQ 可以有效减少浓香花生油储存过程中维生素 E 的损耗。此外,本试验检测结果显示,葵花籽油中维生素 E 有 4 种生育酚,其中 α -生育酚和 γ -生育酚是主要组分,分别占维生素 E 总量的 73%、25%,这与覃建龙等^[21]的报道相符。

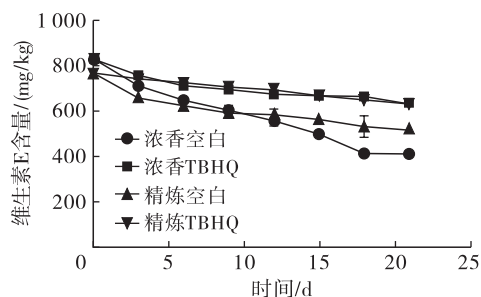


图 3 2 种葵花籽油在加速氧化期间维生素 E 含量的变化

2.4 2 种葵花籽油在加速氧化期间甾醇含量的变化(见表 1)

表 1 2 种葵花籽油在加速氧化期间甾醇含量的变化

油样	时间/d	含量/(mg/100 g)			
		菜油甾醇	豆甾醇	β -谷甾醇	甾醇总量
浓香葵花籽油					
初始	0	33.71	29.52	200.91	264.14
空白	12	27.92	20.79	193.96	242.68
	21	26.22	20.76	162.40	209.38
添加 TBHQ	12	26.53	21.38	212.75	260.65
	21	28.59	21.22	179.40	229.21
精炼葵花籽油					
初始	0	24.36	18.15	159.15	201.67
空白	12	23.45	18.74	145.11	187.31
	21	23.02	18.61	128.92	170.55
添加 TBHQ	12	26.38	18.75	154.46	199.60
	21	23.21	18.15	143.57	184.93

从表 1 可以看出,葵花籽油中的甾醇主要是 β -谷甾醇、菜油甾醇、豆甾醇,其中 β -谷甾醇占甾醇总量的 75% 以上。空白和添加 TBHQ 的浓香葵花籽油中甾醇总量无论是初始或经加速氧化均高于精炼葵花籽油,这是因为精炼过程造成了葵花籽油中甾醇的损失^[22]。经 21 d 的加速氧化试验,空白及添加 TBHQ 的浓香葵花籽油、空白及添加 TBHQ 的精炼葵花籽油中甾醇损失率分别为 20.73%、13.22%、15.43%、8.30%,可以看出添加抗氧化剂 TBHQ 能减少甾醇损失率。

2.5 2种葵花籽油在加速氧化期间挥发性风味成分含量的变化(见表2)

从表2可以看出,初始浓香葵花籽油共检测出9类(除表中列出的7类之外,其他还有苯类、酚类)98种挥发性成分(因文章篇幅所限,未将具体的挥发性组分列出,下同),挥发性风味物质的总量为10.31 mg/kg,其中含量最高的是烯烃类物质,其次是杂环类物质,分别占挥发性风味物质总量的46.94%和31.23%,烯烃类物质表现出松香味和葵花籽味^[23-24],杂环类物质中吡嗪类物质有8种,占杂环类物质的75.16%,其中2-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪分别占杂环类物质的

41.88%、6.91%、5.87%,这些成分对浓香型油脂的烤香、类坚果香、烘焙香等特征风味起到重要作用^[25-26]。经21 d的加速氧化,空白浓香葵花籽油挥发性风味物质仅剩5类(烷烃类、醛类、酮类及其他苯类、酚类)45种组分,总量减少至3.54 mg/kg,其中杂环类、烯烃类、醇类和酯类物质几乎损失殆尽,烷烃类、醛类、酮类物质含量明显增加(分别为初始含量的1.5、5.0倍和3.8倍),在挥发性风味物质总量中的占比分别由初始的4.36%、4.36%、1.16%升高至19.21%、62.99%、12.71%,醛类、酮类物质通常被认为与油脂氧化酸败有关^[27]。

表2 2种葵花籽油在加速氧化期间挥发性风味成分含量的变化

油样	时间/d	挥发性风味成分含量/(mg/kg)									总计
		杂环类	烷烃类	烯烃类	醛类	酯类	酮类	醚类	醇类	其他	
浓香葵花籽油											
初始	0	3.22±0.11	0.45±0.06	4.84±0.05	0.45±0.08	0.24±0.06	0.12±0.07	ND	0.17±0.01	0.82±0.02	10.31±0.03
	12	2.24±0.20	0.45±0.04	1.93±0.13	2.62±0.16	0.16±0.06	0.30±0.04	ND	0.17±0.05	0.54±0.02	8.41±0.36
空白	21	ND	0.68±0.07	ND	2.23±0.03	ND	0.45±0.02	ND	ND	0.18±0.02	3.54±0.10
	12	2.23±0.07	0.44±0.02	3.54±0.12	1.90±0.23	0.09±0.07	0.22±0.09	11.61±0.32	0.06±0.01	0.45±0.13	20.53±0.10
添加TBHQ	21	1.03±0.16	0.56±0.22	1.64±1.14	1.76±0.21	0.07±0.07	0.37±0.01	16.68±0.82	0.06±0.02	0.12±0.12	22.29±0.63
	精炼葵花籽油										
初始	0	ND	0.28±0.01	0.26±0.02	0.06±0.00	0.10±0.02	ND	ND	ND	0.04±0.01	0.74±0.06
	12	ND	0.81±0.12	0.33±0.00	1.09±0.03	0.34±0.13	0.12±0.02	ND	0.01±0.01	0.33±0.03	3.03±0.13
空白	21	ND	5.21±0.43	0.24±0.02	30.69±3.96	0.36±0.03	9.76±0.61	ND	0.29±0.08	0.52±0.02	47.07±4.11
	12	ND	2.42±0.25	0.30±0.01	0.54±0.07	0.25±0.04	0.21±0.06	19.39±0.53	0.25±0.01	0.27±0.02	23.63±0.74
添加TBHQ	21	ND	5.38±0.23	0.32±0.03	2.74±0.29	0.51±0.05	0.73±0.05	24.02±0.03	0.72±0.02	0.35±0.01	34.77±0.06

注:含量以“平均值±相对标准偏差”表示;ND表示未检出。

经21 d的加速氧化,添加TBHQ的浓香葵花籽油中检测出10类(表中所列8类及其他苯类、酚类)41种挥发性成分,总量高达22.29 mg/kg,与同期的空白浓香葵花籽油相比,最明显的区别是出现了醚类物质且其含量随加速氧化时间延长而大幅升高,在加速氧化21 d时醚类物质含量占挥发性风味物质总量的74.83%,醚类物质为TBHQ氧化分解产物叔丁基对苯醚^[28]。同时,在空白浓香葵花籽油中几乎损失殆尽的杂环类、烯烃类、醇类和酯类物质在添加TBHQ的油样中均有一定程度的保留(保留率分别为32%、34%、35%和29%),烷烃类、醛类、酮类物质含量有所升高(分别为初始含量的1.2、3.9倍和3.1倍),但升幅小于空白浓香油样。此外,醛类物质中呈现清香味的(E)-2-庚烯醛和呈现果香味、油脂味的壬醛^[29-30]在油样中的保留效果较好,两者在醛类物质中占7.77%。但由于挥发性风味成分中醚类物

质占据绝对优势,因此在一定程度上掩盖了吡嗪类物质对浓香葵花籽油坚果烘焙香和烤香的特征风味,对浓香葵花籽油固有风味造成了不良影响。

初始精炼葵花籽油中共检测出9类(表中4类及其他苯类、酚类、醚类、炔类、酸类5类)91种挥发性成分,总量为0.74 mg/kg,仅为初始浓香葵花籽油中含量的7.2%,这可能是因为葵花籽油在水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色、蒸馏脱臭和脱蜡等精炼过程中挥发性风味成分大幅损失所致^[23]。初始精炼葵花籽油中含量最高的是烷烃类物质,其次是烯烃类物质,分别占挥发性风味物质总量的37.84%和35.14%。与浓香葵花籽油比较,精炼葵花籽油中未检出杂环类物质,主要原因是精炼葵花籽油生产过程没有炒籽工序,而炒籽过程的美拉德反应是形成杂环类物质中含量最高的吡嗪类组分的关键,也有可能是杂环类物质较其他风味成分在葵花籽油

精炼过程中更容易损失^[31-32]。

经 21 d 的加速氧化,空白精炼葵花籽油中挥发性风味物质总量明显升高至 47.07 mg/kg,较初始含量增加 62.6 倍,这主要是由醛类和酮类物质含量的大幅升高所致,醛类物质由 0.06 mg/kg 升高至 30.69 mg/kg,酮类物质从未检出升高至 9.76 mg/kg,分别占挥发性风味物质总量的 65.20%、20.74%。同时,烷烃类、酯类物质含量也有明显升高。添加 TBHQ 的精炼葵花籽油在 21 d 加速氧化试验结束时,其中醛类物质含量占挥发性风味物质总量的 69.08%,醛类、酮类物质含量分别为 2.74、0.73 mg/kg,仅分别为空白精炼葵花籽油中含量的 8.93%、7.48%,醛类、酮类物质的升幅得到抑制,这是因为 TBHQ 能有效延缓葵花籽油的氧化酸败。

3 结论

对空白和添加 TBHQ 的浓香葵花籽油、空白和添加 TBHQ 的精炼葵花籽油在加速氧化期间质量指标、营养成分含量及挥发性风味成分含量的变化进行了检测分析。结果显示:空白及添加 TBHQ 的浓香葵花籽油、空白及添加 TBHQ 的精炼葵花籽油 25℃ 时的预测货架期分别为 64、272、48、96 d,浓香葵花籽油的氧化稳定性明显优于精炼葵花籽油;至加速氧化试验结束时(21 d),空白及添加 TBHQ 的浓香葵花籽油的酸值(KOH)从 0.34 mg/g 分别升高至 0.48、0.41 mg/g,空白及添加 TBHQ 的精炼葵花籽油酸值(KOH)从 0.084 mg/g 分别升高至 0.35、0.19 mg/g;经 21 d 的加速氧化,上述 4 个葵花籽油中维生素 E 损失率分别为 50.63%、23.72%、32.51%、17.82%,甾醇损失率分别为 20.73%、13.22%、15.43%、8.30%,添加 TBHQ 对延长葵花籽油货架期及减少维生素 E 和甾醇损失均有明显作用。初始浓香葵花籽油、精炼葵花籽油中挥发性风味物质总量分别为 10.31、0.74 mg/kg,浓香葵花籽油中含量最高的是烯烃类物质,其次是杂环类物质,分别占挥发性风味物质总量的 46.94%、31.23%,杂环类物质中吡嗪类成分占 75.16%;精炼葵花籽油中含量最高的是烷烃类物质(占 37.84%),其次是烯烃类物质(占 35.14%),未检出杂环类物质;经 21 d 的加速氧化试验,空白浓香葵花籽油和精炼葵花籽油中有益挥发性风味成分明显损失,不良挥发性风味成分含量明显增加,添加 TBHQ 的葵花籽油中叔丁基对苯醌含量大幅增加,对葵花籽油固有风味和品质安全造成不良影响。

参考文献:

[1] 王瑞元. 2019 年我国粮油生产及进出口情况[J]. 中国

油脂, 2020, 45(7): 1-4.

- [2] 葵花籽油: GB/T 10464—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [3] 刘颖, 刘晓谦, 梁曜华, 等. 11 种植物油的脂肪酸组成与抗氧化活性比较[J]. 中国油脂, 2020, 45(10): 52-56, 61.
- [4] SHAHIDI F. 贝雷油脂化学与工艺学[M]. 6 版. 王兴国, 金青哲, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2016: 421-422.
- [5] 徐金瑞, 邓翌凤, 列丽坤. 几种抗氧化剂协同作用对葵花籽油稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2009, 34(8): 40-42.
- [6] 黄诚, 傅伟昌, 黄群, 等. 复合抗氧化剂对葵花籽油贮存期的影响[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(2): 79-83.
- [7] OKHLI S, MIRZAEI H, HOSEINI S E. Antioxidant activity of citron peel (*Citrus medica* L.) essential oil and extract on stabilization of sunflower oil[J]. OCL, 2020, 27(32): 1-7.
- [8] 张亚丽, 黄庆德, 马建国, 等. 浓香葵花籽油生产技术研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(12): 9-14.
- [9] 刘玉兰, 刘瑞花, 钟雪玲, 等. 不同制油工艺所得花生油品质指标差异的研究[J]. 中国油脂, 2012, 37(9): 6-10.
- [10] ALICIA A G, LARBI R. Effects of refining process on sunflower oil minor components: a review [J/OL]. Oilseed Fat Crop Lipid, 2016, 23(2): D207 [2021-09-10]. <https://doi.org/10.1051/ocl/2016007>.
- [11] 朱正伟, 曹伟伟, 马建国, 等. 浓香葵花籽油精炼脱色剂及脱色工艺的研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(11): 16-21.
- [12] 邓金良, 刘玉兰, 肖天真, 等. 不同抗氧化剂对花生油和大豆油氧化稳定性及预测货架期的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(8): 35-40.
- [13] 魏佳丽, 马传国, 柴小超, 等. 米糠毛油中去甲基甾醇检测方法的对比研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(1): 61-64.
- [14] 温运启, 刘玉兰, 王璐阳, 等. 不同食用植物油中维生素 E 组分及含量研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 35-39.
- [15] 刘玉兰, 舒焱, 孙国昊, 等. 花生品种对花生酱风味及综合品质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(9): 15-21.
- [16] 刘玉兰, 邓金良, 马宇翔, 等. 不同储藏温度和抗氧化剂对花生油和大豆油氧化稳定性的影响[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(3): 1-5, 16.
- [17] 张东生, 薛雅琳, 金青哲, 等. 精炼过程对油茶籽油品质影响的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(9): 18-22.
- [18] 柴杰, 薛雅琳, 金青哲, 等. 精炼工艺对葵花籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2016, 41(2): 12-15.
- [19] 李鹏, 张桂雨, 陈永军, 等. 精炼工艺对玉米油微量成分变化的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 10-13.

(下转第 103 页)

- Aspergillus fumigatus* under a two - stage process [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 152: 162 - 168.
- [23] HUANG R, ZHANG C, TIAN H, et al. Effect of culture conditions on production of xylanase by *Trichoderma reesei* [J]. *Adv Mat Res*, 2013, 781: 856 - 860.
- [24] 朱虹. 菌丝球形成过程及其影响因素的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [25] 李月婵, 张子祎, 魏学源, 等. 红曲霉产胞外多糖的条件优化及功效活性的初步检测[J]. *天津农学院学报*, 2020, 27(2): 79 - 83.
- [26] LUO L, LUO Z G, HUANG X L, et al. Isolation, identification, and optimization of culture conditions of a biofloculant - producing bacterium *Bacillus megaterium* SPI and its application in aquaculture wastewater treatment[J/OL]. *Biomed Res Int*, 2016 [2021 - 03 - 07]. <https://doi.org/10.1155/2016/2758168>.
- [27] 耿英龙, 陈钢, 苏伟, 等. 粗糙脉孢菌产番茄红素发酵条件的优化[J]. *食品科学*, 2014, 35(17): 181 - 185.
- [28] AKSU Z, EREN A T. Carotenoids production by the yeast *Rhodotorula mucilaginosa*; use of agricultural wastes as a carbon source [J]. *Process Biochem*, 2005, 40(9): 2985 - 2991.
- [29] GARDNER R G, HAMPTON R Y. A highly conserved signal controls degradation of 3 - hydroxy - 3 - methylglutaryl - coenzyme A (HMG - CoA) reductase in eukaryotes [J]. *J Biol Chem*, 1999, 274: 31671 - 31678.
- [30] SONG T Q, DING M Z, ZHAI F, et al. Engineering *Saccharomyces cerevisiae* for geranylgeraniol overproduction by combinatorial design [J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 14991 - 15001.
- [31] MANUEL R C, WILHELM G. Arachidonic acid alters tomato HMG expression and fruit growth and induces 3 - hydroxy - 3 - methylglutaryl coenzyme A reductase - independent lycopene accumulation [J]. *Plant Physiol*, 1999, 119(1): 41 - 48.
-
- (上接第84页)
- [20] 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.
- [21] 覃建龙, 李杨, 齐宝坤, 等. 三种不同方法提取葵花油的性质比较[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(5): 120 - 125.
- [22] CHEW S C, TAN C P, LONG K, et al. Effect of chemical refining on the quality of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) seed oil[J]. *Ind Crops Products*, 2016, 89: 59 - 65.
- [23] 尹文婷, 师瑞, 马雪停, 等. 葵花籽油挥发性风味物质研究进展[J]. *中国油脂*, 2021, 46(1): 42 - 47.
- [24] BENDINI A, BARBIERI S, VALLI E, et al. Quality evaluation of cold pressed sunflower oils by sensory and chemical analysis [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(11): 1375 - 1384.
- [25] 王芙蓉, 范家琪, 沈海亮, 等. 葵花籽油中吡嗪类风味化合物形成机理的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(2): 330 - 335, 344.
- [26] 洪振童, 陈洁, 范璐, 等. HS - SPME - GC - MS 分析冷榨和热榨葵花籽油的挥发性物质[J]. *中国油脂*, 2015, 40(2): 90 - 94.
- [27] DONG Y W, YING D, QING W, et al. Limonene, the compound in essential oil of nutmeg displayed antioxidant effect in sunflower oil during the deep - frying of Chinese Maye[J]. *Food Sci Nutr*, 2020, 8(1): 511 - 520.
- [28] 李军, 毕艳兰, 杨会芳, 等. 加热条件下大豆油中TBHQ的挥发、转化规律及其对大豆油品质的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(14): 106 - 112.
- [29] AGILA A, SHERYL B. Effect of roasting conditions on color and volatile profile including HMF level in sweet almonds (*Prunus dulcis*) [J]. *J Food Sci*, 2012, 77(4): 461 - 468.
- [30] 孙国昊, 刘玉兰, 李锦, 等. 脱壳炒籽压榨对浓香葵花籽油风味的影响[J]. *中国油脂*, 2020, 45(4): 32 - 40.
- [31] 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.
- [32] 贾春晓, 毛多斌, 孙晓丽, 等. 葵花籽烘烤前后化学成分的分析及对比[J]. *食品研究与开发*, 2008, 29(7): 111 - 115.