

油脂化学

HS - SPME - GC - MS 分析 4 种植物油 加热氧化挥发性产物

孙旭媛, 刘元法, 李进伟

(江南大学 食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要:采用顶空固相微萃取-气质联用法(HS-SPME-GC-MS)对4种脂肪酸组成不同的植物油(棕榈油、菜籽油、葵花籽油和亚麻籽油)在120、150、180℃加热氧化条件下产生的挥发性产物进行分析。结果表明:同种植物油不同温度加热氧化挥发性产物差异不大,不同脂肪酸组成的植物油挥发性产物有明显差异;4种植物油共有的加热氧化挥发性产物主要有1-辛烯-3-醇、正辛醇、正己醛、2-庚烯醛、壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬醛、反-2-癸烯醛、2-十一烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、甲酸、正戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸;在120℃加热氧化36h时,棕榈油、菜籽油、葵花籽油和亚麻籽油中反式-2,4-癸二烯醛含量分别达到200.64、414.68、579.06、54.72 mg/kg。反式-2,4-癸二烯醛和己酸可作为常见植物油中的特征挥发性物质评价油脂热氧化程度。

关键词:植物油;氧化;挥发性物质;气质联用

中图分类号:TQ646;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)10-0020-06

Analysis of thermal oxidation volatile products of four vegetable oils by HS - SPME - GC - MS

SUN Xuyuan, LIU Yuanfa, LI Jinwei

(State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: The thermal oxidation volatile products of four vegetable oils with different fatty acid compositions (palm oil, rapeseed oil, sunflower seed oil and linseed oil) heating at 120, 150, 180℃ were analyzed by headspace solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results showed that the thermal oxidation volatile products of each vegetable oil under different heating temperatures had little difference, while great difference was found in the thermal volatile products of different vegetable oils. The common thermal oxidation volatile products of the four vegetable oils mainly were 1-octen-3-ol, *n*-octanol, *n*-hexanal, (*Z*)-2-heptenal, nonanal, *trans*-2-octenal, *trans*-2-nonanal, *trans*-2-decenal, 2-undecenal, (*E,E*)-2,4-decadienal, formic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptanoic acid, octanoic acid and nonanoic acid. The contents of (*E,E*)-2,4-decadienal in palm oil, rapeseed oil, sunflower seed oil and linseed oil reached 200.64, 414.68, 579.06 mg/kg and 54.72 mg/kg respectively when heating at 120℃ for 36 h. (*E,E*)-2,4-decadienal and hexanoic acid could be used as characteristic volatile substances to assess the oxidation degree of common vegetable oils.

Key words: vegetable oil; oxidation; volatile substance; GC-MS

收稿日期:2018-03-04;修回日期:2018-07-20

基金项目:国家自然科学基金(31571878);江苏省苏北科技专项(BN2016137)

作者简介:孙旭媛(1993),女,在读硕士,研究方向为油脂深加工(E-mail)s1350880100@163.com。

通信作者:李进伟,教授,博士(E-mail)jwli@jiangnan.edu.cn。

食用植物油是日常饮食中的重要组成部分,不但能够改善食物的风味、色泽和口感,还能够为我们

提供能量、必需脂肪酸和微量营养素^[1-2]。然而,油脂在高温烹饪和油炸等过程中会发生水解、氧化、聚合等一系列复杂的化学反应,导致油脂品质劣变,营养损失,产生不愉快的风味甚至有毒化合物^[3-4]。已经有研究提出摄入高度氧化的油会增加冠心病和肝病的风险^[5-6],氧化油与致畸诱变和致癌之间也具有直接相关性^[7]。

目前,对植物油在热加工过程中品质变化的研究主要集中在以下几方面:传统理化指标,如色泽、酸值、过氧化值、羰基值、反式脂肪酸^[8-9]、极性物质^[10-11]、有害挥发性和非挥发性物质^[12-13]等。洪振童等^[14]利用顶空固相微萃取-气质联用法对不同炒籽温度下的热榨葵花籽油的挥发性物质进行了分析,指出随着炒籽温度的升高,杂环类物质和小分子醛酮的含量逐渐增加。然而,目前对于不同植物油在高温处理过程中的具体氧化产物的定性定量分析报道较少,特征挥发性氧化产物与脂肪酸组成相关性缺乏研究。

本研究以棕榈油、菜籽油、葵花籽油和亚麻籽油为原料,通过顶空固相微萃取结合气质联用的方法对不同类型植物油在不同加热温度(120、150、180℃)条件下的氧化挥发性产物进行定性、定量分析,并探究特征挥发性物质与油脂氧化的相关性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

棕榈油、菜籽油、葵花籽油由上海益海嘉里有限公司提供,冷榨亚麻籽油购自内蒙古锡林郭勒盟红井源油脂有限责任公司,均无抗氧化剂添加。

2,4,6-三甲基吡啶(纯度≥99%)、己醛(纯度≥97%)购自阿拉丁试剂公司;C21:0脂肪酸甲酯,37种脂肪酸甲酯混标购自Sigma公司;硫代硫酸钠、茴香胺、无水硫酸钠、三氟化硼-乙醚等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;数显恒温油浴锅;气相色谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;三重四级杆气质联用仪,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 实验方法

1.2.1 植物油基本理化性质的测定

酸值:参照GB 5009.229—2016;过氧化值:参照GB 5009.227—2016;茴香胺值:参照GB/T 24304—2009;全氧化值=2×过氧化值+茴香胺值。

1.2.2 植物油脂肪酸组成测定

参照文献[15]采用气相色谱法测定4种植物油的脂肪酸组成。

气相色谱条件:TR-FAME 260M154P 色谱柱(60 m × 0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯氮气;分流比100:1;进样量1 μL;进样口温度250℃;检测器温度250℃;程序升温为60℃保持3 min,以5℃/min升至175℃,保持15 min,以2℃/min升至220℃,保持10 min。

采用内标法定量。

1.2.3 植物油加速氧化

准确称取0.8 g新鲜植物油于20 mL顶空分析样品瓶中,在120、150、180℃下油浴加热不同时间,并在0、4、8、12、20、28、36 h分别取样,常温下冷却,待测。

1.2.4 植物油加热氧化挥发性产物测定

向加热氧化后的植物油样品中加入一定浓度的内标2,4,6-三甲基吡啶,将装有50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头的自动顶空固相微萃取(HS-SPME)装置暴露在样品瓶的顶部空间中,在50℃下搅拌萃取30 min。萃取后,GC分析仪在250℃下以不分流模式进行解吸附5 min,采用GC-MS测定挥发性氧化产物。

GC条件:DB-Wax 色谱柱,流量1.0 mL/min,载气为N₂,进样口温度250℃。程序升温条件为45℃保留2 min,以3℃/min升到180℃,再以10℃/min升到240℃,保留7 min。

MS条件:电子轰击(EI)离子源,离子源温度240℃,四极杆温度150℃,传输线温度240℃;电子能量70 eV,电子倍增器电压1 500 V;质量扫描范围(*m/z*)33~400。

挥发性化合物的鉴定基于外标法及与计算机谱库WILEY 8.0和NIST 14比对分析,仅对正反相似度均大于800(最大值为1 000)的鉴定结果予以报道,相对含量计算采用面积归一化法计算;定量分析采用内标法定量,利用待测物质和已知浓度的内标的峰面积比计算待测物质的含量^[16]。

2 结果与分析

2.1 4种植物油基本理化性质(见表1)

表1 4种植物油基本理化性质

植物油	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (meq/kg)	茴香胺值	全氧化值
棕榈油	0.33 ± 0.03	0.50 ± 0.18	3.15 ± 0.12	4.15 ± 0.48
菜籽油	0.26 ± 0.01	0.75 ± 0.05	4.07 ± 0.16	5.57 ± 0.26
葵花籽油	0.22 ± 0.00	2.03 ± 0.01	5.61 ± 0.28	9.67 ± 0.28
亚麻籽油	0.27 ± 0.02	2.78 ± 0.03	3.65 ± 0.01	9.21 ± 0.36

由表1可以看出,4种植物油的酸值相差不大,棕榈油和菜籽油过氧化值较低,葵花籽油和亚麻籽

油过氧化值相对较高,但均符合国家标准。

2.2 4种植物油脂肪酸组成(见表2)

由表2可以看出,棕榈油中含量较高的脂肪酸为棕榈酸和油酸,含量分别为29.29%、33.56%;菜籽油主要脂肪酸为油酸,含量为46.29%;葵花籽油

的主要脂肪酸为亚油酸,含量为51.87%;亚麻籽油的主要脂肪酸为 α -亚麻酸,含量为41.02%,与葵花籽油类似之处是多不饱和脂肪酸含量较高,占总脂肪酸含量的53.89%。

表2 4种植物油脂肪酸组成及含量

脂肪酸	棕榈油	菜籽油	葵花籽油	亚麻籽油
C14:0 豆蔻酸	0.43 ± 0.01	-	-	-
C16:0 棕榈酸	29.29 ± 0.68	2.69 ± 0.01	3.89 ± 0.02	3.12 ± 0.01
C18:0 硬脂酸	3.59 ± 0.12	1.51 ± 0.01	3.25 ± 0.02	2.76 ± 0.02
C18:1 油酸	33.56 ± 1.02	46.29 ± 1.21	13.62 ± 0.34	13.15 ± 0.28
C18:2(<i>T</i>)反式亚油酸	0.83 ± 0.01	3.35 ± 0.04	0.61 ± 0.02	0.67 ± 0.03
C18:2 亚油酸	8.12 ± 0.11	16.22 ± 0.41	51.87 ± 1.52	11.96 ± 0.38
C18:3(<i>n</i> -6) γ -亚麻酸	-	0.51 ± 0.03	-	0.24 ± 0.04
C18:3(<i>n</i> -3) α -亚麻酸	0.11 ± 0.00	5.15 ± 0.62	0.22 ± 0.03	41.02 ± 1.18
C20:0 花生酸	0.34 ± 0.01	0.54 ± 0.08	0.21 ± 0.01	0.10 ± 0.01
C20:1 花生一烯酸	0.13 ± 0.00	1.45 ± 0.10	0.12 ± 0.01	0.28 ± 0.05
C22:0 山嵛酸	0.07 ± 0.00	0.34 ± 0.01	0.68 ± 0.09	0.12 ± 0.01
C22:1 芥酸	-	2.28 ± 0.18	-	0.34 ± 0.01
C24:0 木焦油酸	0.11 ± 0.01	0.21 ± 0.01	0.23 ± 0.01	0.11 ± 0.01

注:“-”表示含量小于0.01%。

2.3 4种新鲜植物油挥发性成分分析(见表3)

表3 4种新鲜植物油挥发性成分及含量

产物种类	保留时间/min	化合物	相对含量/%			
			棕榈油	菜籽油	葵花籽油	亚麻籽油
醇类	7.20	正丁醇	-	-	0.16	-
	7.72	1-戊烯-3-醇	-	1.78	-	3.54
	13.09	顺-2-戊烯醇	-	0.25	-	0.75
	14.04	顺式-2-甲基环戊醇	-	-	0.07	-
	14.69	正己醇	-	-	0.24	-
	16.55	3,5-辛二烯-2-醇	0.09	-	0.40	-
	18.55	1-辛烯-3-醇	6.03	4.60	5.32	-
	18.85	正庚醇	0.52	0.73	0.45	0.47
	22.77	正辛醇	0.95	2.00	1.00	1.03
	24.76	反式-2-辛烯-1-醇	-	0.20	0.30	-
	35.06	1,4-戊二醇	0.49	0.85	1.56	-
醛类	2.30	丙烯醛	3.40	2.94	1.71	4.28
	3.59	戊醛	-	0.99	2.03	0.33
	4.68	甲基丙烯醛	0.62	2.54	-	4.80
	5.53	己醛	9.04	2.88	7.41	2.21
	6.78	反-2-戊烯醛	-	1.30	-	2.45
	8.41	庚醛	1.55	1.09	0.80	0.58
	8.97	3-甲基-2-丁烯醛	0.51	-	-	-
	9.03	2-己烯醛	-	-	0.12	-
	9.54	反-2-己烯醛	1.89	0.96	1.47	0.42
	11.95	2-甲基戊醛	-	0.05	-	-
	12.09	正辛醛	1.91	1.88	0.62	0.71
	13.40	2-庚烯醛	16.70	7.04	12.28	2.57
	16.10	壬醛	14.03	6.36	2.67	2.39

续表 3

产物种类	保留时间/min	化合物	相对含量/%			
			棕榈油	菜籽油	葵花籽油	亚麻籽油
醛类	16.46	反式-2,4-己二烯醛	-	-	-	0.50
	17.46	反-2-辛烯醛	4.94	2.46	3.90	1.22
	17.78	反-4-壬烯醛	-	-	0.07	-
	20.13	反式-2,4-庚二烯醛	3.26	15.71	0.28	20.91
	21.57	反-2-壬醛	0.71	0.98	0.58	0.40
	25.66	反-2-癸烯醛	2.41	4.02	2.32	2.17
	26.36	反式-2,4-壬二烯醛	-	-	0.18	-
	29.61	2-十一烯醛	2.05	4.26	1.74	0.99
	30.17	反,顺-2,4-癸二烯醛	1.40	2.54	4.78	0.98
	31.73	反式-2,4-癸二烯醛	5.66	8.57	14.24	2.61
酮类	3.58	2-戊酮	3.95	-	-	4.80
	4.28	1-戊烯-3-酮	-	0.14	-	0.62
	8.30	2-庚酮	-	-	0.16	-
	11.92	2-辛酮	0.14	-	0.18	-
	13.96	甲基庚烯酮	0.28	-	-	-
	21.05	反式-3,5-辛二烯-2-酮	-	0.12	-	0.61
	22.89	3,5-辛二烯-2-酮	-	0.20	-	0.56
	38.63	2-十五烷酮	-	-	0.27	-
酸类	18.39	乙酸	-	-	-	6.23
	20.30	甲酸	5.13	5.49	5.83	8.91
	21.84	丙酸	-	0.79	-	1.67
	25.32	丁酸	0.11	0.21	0.25	0.53
	29.33	正戊酸	0.29	0.15	1.27	0.25
	33.10	己酸	1.69	1.48	10.82	2.59
	36.69	庚酸	0.34	0.36	1.00	0.47
	37.07	反-2-己烯酸	-	-	0.13	-
	40.14	辛酸	0.72	-	1.14	1.53
	40.64	2-庚烯酸	0.22	-	0.92	-
	43.44	壬酸	1.94	4.89	2.16	1.63
	43.92	2-辛烯酸	0.09	0.28	0.49	0.23
	46.25	3-壬烯酸	-	-	0.09	-
48.81	反-3-癸烯酸	-	-	0.10	-	
呋喃类	3.24	2-乙基呋喃	-	-	-	1.15
	9.98	2-正戊基呋喃	2.05	2.79	2.23	0.68
	12.56	反式-2-(2-戊烯基)呋喃	-	-	-	0.66
碳氢化合物	18.90	2,4-辛二烯	-	4.87	-	8.14
酯类	27.72	丙位己内酯	0.57	-	1.42	-
	30.79	丁位己内酯	-	-	0.19	-
	31.22	δ -戊内酯	-	-	0.47	0.42
	31.30	丙位庚内酯	0.09	-	-	-
	35.11	丙位辛内酯	-	-	-	0.47
	38.76	γ -壬内酯	-	-	0.15	0.56

由表3可以看出,棕榈油、菜籽油、葵花籽油和亚麻籽油分别检测出36、38、47、43种挥发性成分,其中相同种类挥发性成分有24种。4种新鲜植物油的主要挥发性成分为醛类、醇类、酸类和酮类化合

物。棕榈油中含量较高的挥发性成分主要有2-庚烯醛(16.70%)、壬醛(14.03%)、己醛(9.04%)、1-辛烯-3-醇(6.03%)、反式-2,4-癸二烯醛(5.66%)、甲酸(5.13%)等;菜籽油中含量较高的

挥发性成分主要有反式-2,4-庚二烯醛(15.71%)、反式-2,4-癸二烯醛(8.57%)、2-庚烯醛(7.04%)、壬醛(6.36%)、甲酸(5.49%)、壬酸(4.89%)等;葵花籽油中含量较高的挥发性成分主要有反式-2,4-癸二烯醛(14.24%)、2-庚烯醛(12.28%)、己酸(10.82%)、己醛(7.41%)、甲酸(5.83%)、1-辛烯-3-醇(5.32%)等;亚麻籽油中含量较高的挥发性成分主要有反式-2,4-庚二烯醛(20.91%)、甲酸(8.91%)、2,4-辛二烯(8.14%)、乙酸(6.23%)等。

对4种新鲜植物油的挥发性成分进行聚类分析,结果如图1所示。由图1可知,棕榈油和菜籽油首先聚合为一类,这是由于二者均含有较高含量的油酸,主要挥发物多来自油酸氧化,相似性系数最高;亚麻籽油和葵花籽油的挥发物种类较多,相同种类的挥发性物质有28种,其中戊醛、己醛、反式-2,4-癸二烯醛、己酸均为亚油酸氧化产物,说明油脂中的挥发性物质与其脂肪酸组成具有一定相关性^[13]。

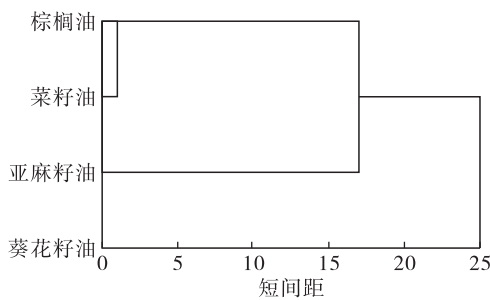


图1 基于挥发性物质组成差异的4种植物油聚类分析

2.4 4种植物油加热氧化挥发性产物分析

2.4.1 不同温度加热对挥发性产物的影响

在120、150、180℃下分别加热4种新鲜植物油,分析其在加热36h过程中的挥发性产物。结果发现,4种植物油加热氧化的挥发性产物主要为醇类、醛类和酸类化合物,分别检测到11、21、14种。同种植物油不同温度加热氧化挥发性产物差异不大,不同脂肪酸组成植物油的挥发性产物有明显差异。棕榈油氧化挥发性产物较为复杂,特征挥发性产物有1-壬醇、1,4-戊二醇、4-羟基-丁酸、十一醛、十二醛、十三醛、十二烷、十三烷、十四烷及多种内酯,且随着加热温度的升高含量逐渐增大,这是由于棕榈油富含棕榈酸,棕榈酸在高温加热时C—C键会发生断裂,温度越高、小分子醛类和烃类生成越多^[17]。亚麻籽油的特征氧化挥发性产物主要有丙烯醛、己醛、2-戊烯醛、1-戊烯-3-醇、反-2,4-庚二烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、3,5-辛二烯-2-酮、乙酸、己酸和

壬酸。其中,大多数物质来自亚麻酸氧化,而2-丙烯醛、戊醛、己醛、反式-2,4-癸二烯醛和己酸等从亚油酸转化而来。对比新鲜植物油挥发性物质组成,4种植物油共同的加热氧化挥发性产物主要有1-辛烯-3-醇、正辛醇、正己醛、2-庚烯醛、壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬醛、反-2-癸烯醛、2-十一烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、甲酸、正戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸,含量大多在30 mg/kg以上,其中2-庚烯醛、反-2-癸烯醛、2-十一烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、己酸、辛酸、壬酸含量超过100 mg/kg。

2.4.2 特征挥发性物质与油脂氧化程度相关性分析

图2为4种植物油在120℃加热氧化过程中几种特征挥发性产物含量随时间变化。

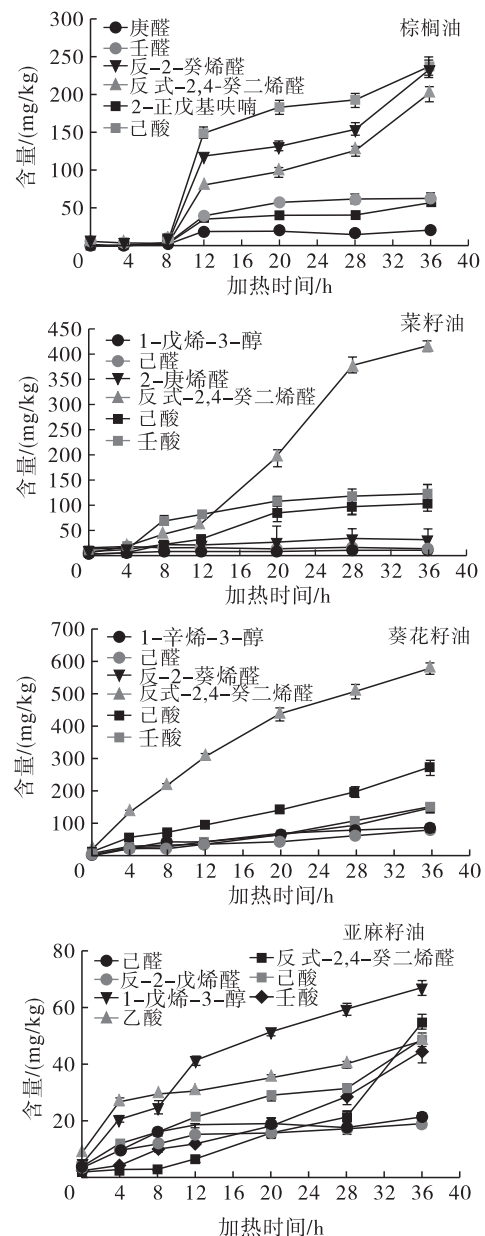


图2 120℃加热氧化过程中几种特征挥发性产物含量随时间变化

由图2可看出,随着加热时间的延长,几种挥发性物质呈现不断累积。4种植物油中各种挥发性产物生成速率不同。棕榈油中反-2-癸烯醛、反式-2,4-癸二烯醛和己酸含量变化较为明显,反-2-癸烯醛是油酸的氢过氧化物裂解产物;菜籽油中反式-2,4-癸二烯醛、壬酸和己酸含量变化较为明显;葵花籽油中反式-2,4-癸二烯醛和己酸含量变化较为明显;亚麻籽油中1-戊烯-3-醇含量变化较为明显。反式-2,4-癸二烯醛在棕榈油、菜籽油、葵花籽油和亚麻籽油加热氧化36 h时含量分别达到200.64、414.68、579.06、54.72 mg/kg。反式-2,4-癸二烯醛和己酸来自常见脂肪酸亚油酸,二者可作为常见植物油中的特征挥发性物质评价油脂热氧化程度。在150℃和180℃加热时有同样的规律。

3 结论

本实验以4种脂肪酸组成不同的植物油为原料,通过分析其在新鲜状态及不同温度加热条件(120、150、180℃)下挥发性物质生成,比较了不同植物油特征氧化挥发性物质的差异,明确了脂肪酸组成与特征挥发性物质的相关性。结果表明:同种植物油不同温度加热氧化挥发性产物差异不大,不同脂肪酸组成的植物油挥发性产物有明显差异;4种植物油共同的加热氧化挥发性产物主要有1-辛烯-3-醇、正辛醇、正己醛、2-庚烯醛、壬醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬醛、反-2-癸烯醛、2-十一烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、甲酸、正戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸,其中反式-2,4-癸二烯醛和己酸含量整体随加热时间变化规律明显,可作为常见植物油中的特征挥发性物质评价油脂氧化程度。

参考文献:

[1] 王瑞元. 粮油产品的营养与安全[J]. 粮食加工, 2010(1): 7-10.

[2] GUILLEN M D, RUIZ A. Monitoring of heat-induced degradation of edible oils by proton NMR [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2008, 110(1): 52-60.

[3] OU S, SHI J, HUANG C, et al. Effect of antioxidants on elimination and formation of acrylamide in model reaction systems[J]. J Hazard Mater, 2010, 182(1/2/3): 863-868.

[4] WSOWICZ E, GRAMZA A, HEOE M, et al. Oxidation of lipids in food[J]. Pol J Food Nutr Sci, 2004, 13: 87-100.

[5] 梅江, 陈奕, 谢明勇. 油脂氧化产生的氧化 α , β 不饱和醛的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(3): 133-138.

[6] LI X, YU X, SUN D, et al. Effects of polar compounds generated from the deep-frying process of palm oil on lipid metabolism and glucose tolerance in Kunming mice[J]. J Agric Food Chem, 2016, 65(1): 208-215.

[7] KOCH A, KONIG B, SPIELMANN J, et al. Thermally oxidized oil increases the expression of insulin-induced genes and inhibits activation of sterol regulatory element-binding protein-2 in rat liver[J]. J Nutr, 2007, 137(9): 2018-2023.

[8] 丁俭, 齐宝坤, 王立敏, 等. 5种不同植物油脂氧化程度与脂肪酸比例变化的相关性研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(8): 84-91.

[9] CHO I K, KIM S, KHURANA H K, et al. Quantification of *trans* fatty acid content in French fries of local food service retailers using attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Food Chem, 2011, 125(3): 1121-1125.

[10] LI J, CAI W, SUN D, et al. A quick method for determining total polar compounds of frying oils using electric conductivity[J]. Food Anal Method, 2016, 9(5): 1444-1450.

[11] CORREIA A C, DUBREUCQ E, FERREIRA-DIAS S, et al. Rapid quantification of polar compounds in thermally oxidized oils by HPTLC-densitometry[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2015, 117(3): 311-319.

[12] CARRIERI G, ANESE M, QUARTA B, et al. Evaluation of acrylamide formation in potatoes during deep-frying: the effect of operation and configuration[J]. J Food Eng, 2010, 98(2): 141-149.

[13] DLUGOGORSKI B Z, KENNEDY E M, MACKIE J C. Identification and quantitation of volatile organic compounds from oxidation of linseed oil[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(16): 5645-5652.

[14] 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.

[15] LI X, WU X, LIU R, et al. Effect of frying conditions on fatty acid profile and total polar materials via viscosity[J]. J Food Eng, 2015, 166: 349-355.

[16] SANAHUJA A B, SANTONJA M R, TERUEL N G, et al. Classification of almond cultivars using oil volatile compound determination by HS-SPME-GC-MS[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(3): 329-336.

[17] CHEN H, WANG Y, CAO P, et al. Effect of temperature on thermal oxidation of palmitic acid studied by combination of EPR spin trapping technique and SPME-GC-MS/MS[J]. Food Chem, 2017, 234: 439-444.