

## 亚油酸比例对油脂热稳定性的影响

吴非<sup>1</sup>, 于洋<sup>1</sup>, 王莹<sup>1</sup>, 刘竞阳<sup>1</sup>, 于殿宇<sup>1</sup>, 张博坤<sup>2</sup>

(1. 东北农业大学食品学院, 哈尔滨 150030; 2. 哈尔滨普润油脂有限公司, 哈尔滨 150030)

**摘要:**为通过调节脂肪酸组成以获得具有耐高温特性和营养价值的油脂,以大豆油、玉米油和亚麻籽油为原料,利用计算机建模计算得到亚麻酸与亚油酸比例约为1:4的营养调和油,并对油脂在180℃条件下的酸价和过氧化值进行了测定,对不同温度下的油脂进行了色泽及TG-DSC分析。结果表明:调和油配方为大豆油48%、玉米油37%、亚麻籽油15%,调和油的脂肪酸组成为棕榈酸11.76%、油酸19.98%、亚油酸48.30%、亚麻酸12.34%。所配制的调和油相较于亚麻籽油热稳定性得到改善。

**关键词:**调和油;亚油酸;亚麻酸;不饱和脂肪酸比例;热稳定性;热重扫描量热法

中图分类号:TS225.1;TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)12-0034-04

### Influence of linoleic acid ratio on thermal stability of oil

WU Fei<sup>1</sup>, YU Yang<sup>1</sup>, WANG Ying<sup>1</sup>, LIU Jingyang<sup>1</sup>, YU Dianyu<sup>1</sup>, ZHANG Bokun<sup>2</sup>

(1. College of Food, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2. Harbin Purun Oil Co., Ltd., Harbin 150030, China)

**Abstract:** In order to obtain the blend oil with high-temperature resistance and nutritional value by adjusting the fatty acid composition of oil, soybean oil, corn oil and linseed oil were used as raw materials, and computer-modeled calculation was used to obtain nutritional blend oil with a ratio of linolenic acid to linoleic acid 1:4. The acid value and peroxide value of the blend oil at 180℃ were measured, and the color and TG-DSC analysis of the blend oil at different temperatures were carried out. The results showed that the proportion of blend oil was 48% of soybean oil, 37% of corn oil and 15% of linseed oil, and the fatty acid composition of the blend oil was 11.76% of palmitic acid, 19.98% of oleic acid, 48.30% of linoleic acid, 12.34% of linolenic acid. Compared with the linseed oil, the thermal stability of the blend oil was improved.

**Key words:** blend oil; linoleic acid; linolenic acid; unsaturated fatty acid ratio; thermal stability; thermogravimetric scanning calorimetry

调和油是由两种或两种以上的精炼油按照科学的配比进行调配而成的食用油产品。与传统食用油相比,调和油可以通过调整原料油的比例来改善油脂的理化性质,同时改善各类脂肪酸摄入不均衡的问题,满足人体膳食营养需要<sup>[1]</sup>。

目前市场上的调和油多为均衡饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸的兼具营养与代谢的食用调和油,其中多不饱和脂肪酸主要为亚油酸和亚麻酸。亚麻酸相较于亚油酸、油酸更不稳定,但是亚麻酸是必需脂肪酸,具有独特的营养功能,而亚油酸也是必需脂肪酸,且亚油酸与亚麻酸的比例对心血管疾病有影响<sup>[2]</sup>。因此,为了改善亚麻酸油脂的热稳定性,提高耐受温度,丰富营养需求,可通过调整亚油酸与亚麻酸的配比制备更符合居民营养膳食需要的调和油。

有研究指出,脂肪酸组成会影响油脂的氧化稳

收稿日期:2020-05-20;修回日期:2020-09-29

基金项目:国家“十三五”科技支撑计划项目子课题(2018YFD0401101)

作者简介:吴非(1968),女,教授,博士,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)Wfneau@163.com。

通信作者:于殿宇,教授,博士(E-mail)dyyu2000@126.com。

定性<sup>[3]</sup>。不饱和度越高的脂肪酸更容易发生氧化<sup>[4-5]</sup>。潘娜等<sup>[6]</sup>在研究不同品种葵花籽油氧化稳定性时发现,亚油酸和生育酚含量高的葵花籽油氧化稳定性高,提示提高亚油酸含量,可能可以改善油脂的高温煎炸性。

油脂在加热过程的氧化反应常常伴随着体系质量的变化,通过测定升温过程中体系质量的变化可判断氧化进程。王新红<sup>[7]</sup>、王新芳<sup>[8]</sup>等通过热重分析法比较了不同环境条件下油脂的氧化稳定性,并通过动力学参数对油脂的氧化寿命进行了计算,张巧智等<sup>[9]</sup>也用热重法对油脂的氧化动力学进行了推算。

本研究通过调节脂肪酸组成,制备营养、耐高温的调和油,提高油脂的氧化稳定性。以亚麻籽油、大豆油、玉米油为原料油,根据《中国居民膳食指南》推荐的油脂中亚油酸和亚麻酸比例,制备营养、耐高温的调和油。通过对酸价、过氧化值、色泽以及 TG-DSC 分析调和油的热氧化稳定性。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

大豆油、玉米油、亚麻籽油,哈尔滨普润油脂有限公司。

202-0 型恒温干燥箱;6890-5973 气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技有限公司;WSL-2 罗维朋比色计;FA2004 电子天平;SD TQ 600 综合热分析仪,美国 TA 仪器公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 调和油比例的计算

根据目标调和油亚麻酸与亚油酸比例为 1:(4~6),且各原料油比例均大于 0,总比例为 1,结合原料油脂脂肪酸组成进行列式计算。

#### 1.2.2 油脂的加热试验

分别移取大豆油、玉米油、亚麻籽油以及配制好的调和油 50 mL 于烧杯中(每个样品进行两次平行试验),置于 150、180、200、220、250 °C 下的恒温干燥箱中进行加热,探究不同温度条件下油脂的热稳定性。150 °C 时,油温为五六成热,生活中常用于煎或软炸食材,此温度条件下油脂氧化性质较为稳定,故选用此温度作为加热的初始温度。180 °C 时,油脂氧化反应加剧,氧化较为明显,常被选为探究油脂氧化稳定性的试验温度<sup>[10-11]</sup>,本研究测定此温度条件下油脂的酸价和过氧化值。257 °C 为油的燃点,生活中油脂加热温度常常不会超过油的燃点,本研究选用 250 °C 作为氧化的最高限值温度,探究此温度区间内不同加热条件下油脂色泽指标的变化。

#### 1.2.3 油脂主要指标的测定

酸价的测定参考 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》。过氧化值的测定参考 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》。色泽的测定参考 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》,选用光程为 133.4 mm 的玻璃比色皿。气味、滋味的测定参考 GB/T 5525—2008《植物油脂 透明度、气味、滋味鉴定法》。冷冻试验参考 GB/T 35877—2018《粮油检验 动植物油脂冷冻试验》。脂肪酸的测定参考 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》。

#### 1.2.4 油脂的 TG-DSC 分析

本试验中以 O<sub>2</sub> 为吹扫气体, N<sub>2</sub> 为天平保护气体。为确保样品与 O<sub>2</sub> 的充分接触及热传导的均匀性,避免凹盘内出现温度梯度,取(3.0±0.5) mg 油样置于密封(中央有孔)铝盘中<sup>[12]</sup>,于 30 °C 恒温 5 min 后以一定速率加热至 600 °C,得到加热温度对油脂失重率及热流量的影响,进而比较油脂的氧化稳定性。

## 2 结果与分析

### 2.1 调和油的配制

3 种原料油的初始酸价、过氧化值、脂肪酸组成等主要数据见表 1。

表 1 3 种原料油的主要理化特性

指标	大豆油	玉米油	亚麻籽油
酸价(KOH)/(mg/g)	0.08±0.03	0.10±0.03	0.18±0.03
过氧化值/(mmol/kg)	0.24±0.04	0.36±0.04	0.60±0.04
色泽红值	1.7±0.02	0.3±0.02	0.2±0.02
色泽黄值	19±0.07	25±0.09	28±0.06
冷冻试验	澄清、透明	澄清、透明	澄清、透明
气味、滋味	无气味、口感好	无气味、口感好	无气味、口感好
棕榈酸/%	15.86	8.93	5.63
油酸/%	19.52	19.56	22.47
亚油酸/%	52.30	56.51	15.23
α-亚麻酸/%	7.30	1.38	55.52

根据目标营养调和油亚麻酸与亚油酸比例为 1:(4~6),以及调和油中所有原料油比例加和为 1 列出调和油比例计算的数学模型,设大豆油比例为 X<sub>1</sub>,玉米油比例为 X<sub>2</sub>,亚麻籽油比例为 X<sub>3</sub>,建立调和油比例计算数学模型如下(模型改自张智等<sup>[13]</sup>调和油计算模型):

$$\begin{cases} 0.52X_1 + 0.56X_2 + 0.15X_3 = 4(0.07X_1 + 0.01X_2 + 0.55X_3) \\ X_1 + X_2 + X_3 = 1 \end{cases}$$

将3种原料油的数据代入模型进行计算,得到调和油比例为大豆油48%、玉米油37%、亚麻籽油15%,此时调和油中亚麻酸与亚油酸比例约为1:4。

## 2.2 调和油的主要理化特性

在室温条件下对2.1配制的调和油主要理化特性进行测定,结果见表2。

表2 调和油的主要理化特性

指标	测定值	指标	测定值
酸价(KOH)/(mg/g)	0.15 ± 0.03	气味、滋味	良好的气味、滋味
过氧化值/(mmol/kg)	0.33 ± 0.04	棕榈酸/%	11.76
色泽红值	1.3 ± 0.02	油酸/%	19.98
色泽黄值	25 ± 0.09	亚油酸/%	48.30
冷冻试验	澄清、透明	α-亚麻酸/%	12.34

## 2.3 加热对油脂酸价的影响

在180℃条件下对油脂进行加热,得到不同加热时间下油脂酸价的变化情况,结果如图1所示。

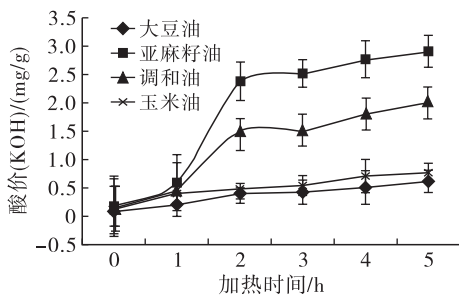


图1 加热时间对油脂酸价影响

由图1可以看出,随着加热时间延长油脂的酸价升高,这是由于油脂发生水解反应,游离脂肪酸含量增加。随加热时间延长油脂酸价变化明显,说明

表3 加热温度对油脂色泽的影响

油样	黄值					红值				
	150℃	180℃	200℃	220℃	250℃	150℃	180℃	200℃	220℃	250℃
大豆油	19 ± 0.07	19 ± 0.08	19 ± 0.03	19 ± 0.05	19 ± 0.10	1.7 ± 0.02	1.7 ± 0.02	1.8 ± 0.02	2.2 ± 0.02	2.4 ± 0.02
玉米油	25 ± 0.09	25 ± 0.06	25 ± 0.07	25 ± 0.04	25 ± 0.08	0.3 ± 0.02	0.5 ± 0.02	0.7 ± 0.02	1.4 ± 0.02	2.1 ± 0.02
亚麻籽油	28 ± 0.06	28 ± 0.04	28 ± 0.05	28 ± 0.02	28 ± 0.07	0.2 ± 0.02	0.5 ± 0.02	1.2 ± 0.02	2.1 ± 0.02	3.1 ± 0.02
调和油	25 ± 0.03	25 ± 0.02	25 ± 0.05	25 ± 0.03	25 ± 0.06	1.3 ± 0.02	1.5 ± 0.02	1.7 ± 0.02	2.2 ± 0.02	2.4 ± 0.02

由表3可以看出,随着加热温度的升高,油脂的色泽红值升高,油脂颜色加深。油脂颜色加深的原因可能是加热过程中油脂发生氧化、裂解反应,以及磷脂加热后颜色加深的影响。温度影响油脂的氧化酸败程度,温度越高,油脂氧化酸败程度越大,油脂色泽变化越明显。调和油颜色加深较慢,亚麻籽油颜色加深较为明显,180℃后亚麻籽油的色泽红值开始迅速增加,这是由于亚麻籽油不饱和程度较大,氧化稳定性较弱,受温度影响变化较大。加入玉米

加热时间越长,油脂氧化酸败程度越大。调和油的酸价增加速率大于玉米油和大豆油,小于亚麻籽油,说明调和油的氧化稳定性相比于亚麻籽油更高,抗氧化性得到改善。

## 2.4 加热对油脂过氧化值的影响

在180℃条件下加热油脂,得到不同加热时间下油脂过氧化值的变化情况,结果如图2所示。

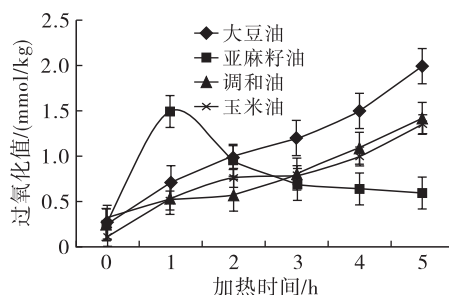


图2 加热时间对油脂过氧化值的影响

由图2可以看出,随加热时间的延长,油脂的过氧化值增大,玉米油和大豆油过氧化值有升高但波动较小,亚麻籽油过氧化值波动较大。加热1h时,亚麻籽油过氧化值迅速升高,这可能是由于亚麻籽油不饱和程度较大,氧化稳定性较弱,加热条件下油脂中不饱和脂肪酸发生氧化反应。随着加热时间继续延长亚麻籽油的过氧化值呈降低的趋势,可能是由于加热时间的延长,油脂中过氧化物分解引起的。180℃、加热时间在3h以内时,调和油过氧化值小于0.80 mmol/kg,表明调和油的抗氧化性得到改善。

## 2.5 加热对油脂色泽的影响

油脂的色泽可以直观地反映油脂的氧化酸败程度<sup>[14]</sup>。在150~250℃加热条件下,对油脂色泽进行测定,结果见表3。

油和玉米油调和后,250℃下调和油的氧化稳定性相较于亚麻籽油得到改善,调和油色泽红值上升较慢。

## 2.6 TG-DSC分析

油脂在加热过程中,热稳定性的改变常常表现为小分子物质的生成,导致油脂质量的变化。通过TG-DSC分析,对油脂加热过程中失重率以及氧化反应起始温度进行测定,从而判定油脂的氧化过程<sup>[15]</sup>。对油脂进行热图谱扫描,得到加热温度对油

脂失重率影响的 TG 曲线(见图 3)以及温度对热流量影响的 DSC 曲线(见图 4)。

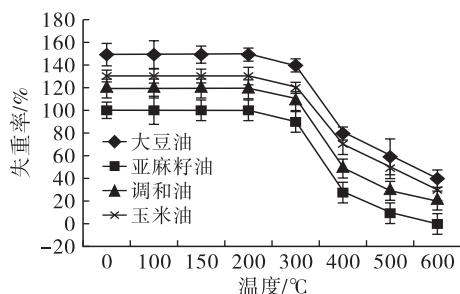


图3 油脂的 TG 曲线

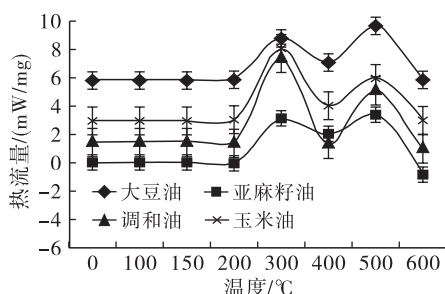


图4 油脂的 DSC 曲线

由图 3 可以看出,4 种油脂在 300 °C 附近开始出现失重现象,且失重速率较高,400 °C 之后失重仍在进行,但是失重速率逐渐减小,在 600 °C 附近油脂几乎全部失重,失重接近尾声。不同油脂氧化进程相似,起始失重温度接近,但是调和油的热稳定性相较于亚麻籽油有所改善。

由图 4 可以看出,油脂在加热过程中,温度与热流量曲线含有两个峰值,当温度达到 300 °C 附近曲线出现第一个峰值,温度上升至 500 °C 附近曲线出现第二个峰值,可以看出油脂在加热过程中发生了氧化反应。调和油氧化稳定性介于大豆油、玉米油与亚麻籽油之间,相较于亚麻籽油得到改善。

### 3 结论

本研究以大豆油、玉米油以及亚麻籽油为原料油,制得一种亚麻酸与亚油酸比例约为 1:4 的调和油,其中含大豆油 48%、玉米油 37%、亚麻籽油 15%。

在 180 °C 条件下,随着加热时间的延长,调和油酸价略有升高,高于玉米油和大豆油,但低于亚麻籽油,调和油、大豆油和玉米油过氧化值随加热时间的延长逐渐升高,而亚麻籽油过氧化值呈现先升高再下降趋势,调和油色泽比玉米油和亚麻籽油略深。250 °C 下调和油的氧化稳定性相较于亚麻籽油得到改善,调和油色泽红值上升较慢。

通过油脂的 TG - DSC 分析,调和油的失重速率小于亚麻籽油,略高于大豆油和玉米油,调和油的氧化稳定性介于大豆油、玉米油与亚麻籽油之间,调和

油的热稳定性优于亚麻籽油。

以上分析说明,通过调节亚油酸比例的调和油,其抗氧化性得到改善,而且得到的调和油亚麻酸与亚油酸比例约为 1:4,符合居民营养膳食的需要。

### 参考文献:

- [1] 初柏军. 特殊人群专用调和油的研究[D]. 武汉:武汉轻工大学,2015.
- [2] SIMOPOULOS A P. The importance of the *omega* - 6/*omega* - 3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases[J]. *Exp Biol Med*, 2008,233(6): 674 - 688.
- [3] 邵海燕,陈杭君,穆宏磊,等. 坚果类食品氧化及抗氧化研究进展[J]. *中国食品学报*,2017,17(11):1 - 8.
- [4] 黄雨洋,齐宝坤,赵城彬,等. 加速氧化过程中不同植物油的稳定性研究[J]. *中国食品学报*,2019,19(1): 243 - 248.
- [5] 杨滢. 油炸食品加工中食用油的氧化及反式脂肪酸组分和含量的变化[D]. 南昌:南昌大学,2013.
- [6] 潘娜,屈文娇,君睿红,等. 不同品种葵花籽油氧化稳定性研究[J]. *中国油脂*,2014,39(12):42 - 45.
- [7] 王新红. 植物油脂的热分析及动力学研究[J]. *食品工业科技*,2010,31(3):151 - 152,154.
- [8] 王新芳,朱沛华,曹晓冉,等. 差示扫描量热法测定食用油脂的热氧化稳定性及氧化寿命[J]. *化学分析计量*, 2001,10(4):17 - 19.
- [9] 张巧智,丁俭,TONG W,等. 基于热重法的植物油氧化动力学 - 甘油三酯相关性研究[J]. *农业机械学报*, 2016(8):241 - 247.
- [10] 张丽霞,芦鑫,宋国辉,等. 芝麻林素对煎炸过程中大豆油品质的影响[J]. *食品科学*,2018(1):78 - 83.
- [11] 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.
- [12] ADHVARYU A, ERHAN S Z, LIU Z S, et al. Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Thermochim Acta*,2000,364(1/2):87 - 97.
- [13] 张智,韩冬梅,周雪松,等. 计算机建模法研制营养稻米调和油[J]. *食品工业*,2014,35(1):4 - 6.
- [14] 孙艳辉,蔡华珍,贾小丽,等. 菜籽油热氧化过程中荧光光谱特征的变化研究[J]. *分析化学*,2013,41(9): 1373 - 1377.
- [15] ZHAO T Y, YANG S Q, HU X C, et al. Restraining effect of nitrogen on coal oxidation in different stages: non - isothermal TG - DSC and EPR research[J]. *Int J Min Sci Technol*, 2020,30(3):387 - 395.