

油脂安全

基于油脂过氧化值的脂质氧化诱导期分析及货架期预测

毛锐^{1,2}, 王欣¹, 成实¹, 刘宝林¹

(1. 上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093; 2. 上海市食品研究所, 上海 200235)

摘要:分析了5种油脂在65~105℃下加速氧化过程中过氧化值的变化,进行了脂质氧化诱导期分析及货架期预测。结果表明:温度及脂肪酸组成对油脂的氧化稳定性有重要影响,亚麻籽油具有最高的过氧化值初始值,且增加较快,活化能最小,氧化稳定性最弱;整体而言,初始氧化阶段,5种油样的活化能介于63.83~93.87 kJ/mol之间;随饱和脂肪酸含量及MUFA/PUFA值的增大,油样过氧化值的变化趋缓,诱导期延长,氧化速率常数减小,活化能增大,氧化稳定性提高,货架期延长;加速氧化阶段的氧化速率常数显著增大,而活化能相对降低(花生油除外);随温度升高,过氧化值变化加剧,氧化诱导时间缩短,氧化速率常数增大,货架期缩短;经验证实测货架期与预测值间具有较好的相符性,说明基于油脂过氧化值的脂质氧化诱导期分析可有效预测货架期。

关键词:油脂;过氧化值;氧化诱导期;货架期

中图分类号:TS225.1;TS205 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)08-0094-06

Induction period and shelf – life prediction of oil based on peroxide value

MAO Rui^{1,2}, WANG Xin¹, CHENG Shi¹, LIU Baolin¹

(1. School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Food Research Institute, Shanghai 200235, China)

Abstract: The changes of peroxide values of five kinds of oils during the oxidation process at 65 – 105 °C were studied, and the shelf – life prediction for oils was conducted based on the induction period analysis. The results showed that the temperature and fatty acid composition had great influence on the oxidation stability of oils. Linseed oil had the highest initial peroxide value, and the overall change was significantly faster than others, while the activation energy (E_a) was the lowest, and thus it had a relatively lower oxidation stability. Overall, the E_a for the five oils were 63.83 – 93.87 kJ/mol in the initial oxidation stage. As the content of saturated fatty acid and MUFA/PUFA ratio increased, the change of peroxide value and the oxidation rate constant slowed down, while the IP , E_a and the oxidation stability tended to increase, thus the shelf – life prolonged. In the accelerated oxidation stage, the oxidation rate constant increased significantly, while the E_a decreased except for peanut oil. The increase of temperature intensified the change of peroxide value, shortened the IP and increased the oxidation rate constant, thus the shelf – life became shorter. Meanwhile, the verification results confirmed that the experimental results were in good agreement with the predictive values. In conclusion, the analysis of oil oxidation induction period based on peroxide value could predict shelf – life effectively.

Key words: oil; peroxide value; induction period; shelf – life

收稿日期:2017-12-22;修回日期:2018-05-24

基金项目:国家自然科学基金项目(NSFC31201365)

作者简介:毛锐(1991),女,硕士研究生,研究方向为油脂品质检测(E-mail)mr@sfr.i.com.cn。

通信作者:王欣,副教授,硕士生导师,博士(E-mail)18918629281@126.com。

油脂易受光照、温度、空气、水分等因素影响而发生氧化酸败,降低油脂的稳定性,影响油脂类食品的感官质量和储存期限^[1-3]。油脂的氧化稳定性与

其脂肪酸组成紧密相关,是衡量油脂质量的一个重要指标。脂质氧化是一个非常复杂的过程,一般可以通过测定氧化初级产物分解的次级产物的变化,或者测定氧化过程中脂质氧化底物的变化来反映油脂的氧化进程^[4-5]。其中,过氧化值是判断油脂新鲜程度和质量等级的重要标准。已有研究表明,通过对油脂氧化过程中过氧化值的氧化动力学分析,利用氧化诱导期信息可实现对油脂货架期的预测^[6-8]。

本文以5种脂肪酸组成有显著区别的食用植物油(亚麻籽油、葵花籽油、大豆油、花生油、棕榈油)为对象,研究油样在不同氧化温度下过氧化值的变化规律,并进行脂质氧化诱导期分析及货架期预测。

1 材料与方法

1.1 实验材料

亚麻籽油(红井源,锡林郭勒盟红井源油脂有限责任公司)、大豆油(金龙鱼,益海嘉里食品营销有限公司)、葵花籽油(多力,佳格投资有限公司)、花生油(鲁花,山东鲁花集团有限公司),购于上海卜蜂莲花超市;棕榈油,购于唯你油脂。

冰乙酸、硫代硫酸钠、碘化钾、异辛烷、可溶性淀粉,均为分析纯;脂肪酸甲酯标准品(37种脂肪酸甲酯混标),o2si公司;碱性滴定管;定碘烧瓶;烘箱;FA2204B型分析天平;Agilent7890N-5975C气质联用仪,美国安捷伦公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氧化油样的制备

采用烘箱加速实验^[9],分别取各油样1L于烧杯中,分别于65、75、85、95、105℃烘箱内敞口避光氧化28、16、4、2、1d,每隔一定时间取样,每次取样50mL,冷却后置于冰箱中-20℃保存待测。

1.2.2 油脂过氧化值的测定

依据GB 5009.227—2016进行样品过氧化值的测定。

1.2.3 油脂脂肪酸组成的测定

甲酯化方法:参照GB/T 17376—2008。

气相色谱条件:毛细管色谱柱DB-17MS(30m×0.25mm×0.25μm),柱温采用程序升温,初始温度为60℃,以10℃/min程序升温至180℃,保持10min后,再以5℃/min程序升温至270℃,保持5min,载气为高纯氮气,流速为1.0mL/min,进样口温度260℃,不分流,进样量为1μL。

质谱条件:EI离子源,离子源温度230℃,电子轰击能量70eV,MS四级杆温度150℃,定性分析为全扫描方式,溶剂峰切除时间3min,质量扫描范围

50~550。

利用脂肪酸甲酯标准品内脂肪酸甲酯的峰保留时间,同时结合质谱离子扫描对样品内脂肪酸种类进行定性判断,并采用峰面积归一化法计算5种油样的脂肪酸成分的含量。

1.2.4 氧化动力学及货架期预测模型

研究认为油脂氧化一般可分为初级氧化期(Initiation stage, IS)、加速氧化期(Propagation Stage, PS)和氧化终止期。初级氧化的这段时间又被称为油脂的诱导期,诱导期与油脂的氧化稳定性密切相关,诱导期越长,油脂的氧化稳定性越好,在诱导期前后,一般认为油脂氧化动力学模型遵循零级动力学反应^[7]。

根据过氧化值的变化规律,参考Farhoosh^[6]、Shim^[7]等建立的方法确定油脂的氧化诱导时间(IP)及其对应的过氧化值(PV_{IP}),进行氧化动力学分析,确定不同氧化阶段的氧化速率(k₁、k₂)及反应活化能(E_a),最后利用外推法推算一定温度下的货架期(t')。

公式(1)、(2)为初级、加速氧化期油脂氧化速率常数(k₁、k₂)的计算方法:

$$k_1 = (PV_{IP} - PV_0) / IP \quad (1)$$

$$k_2 = (PV - PV_0 - k_1 IP) / (t - IP) \quad (2)$$

公式(3)、(4)为初级、加速氧化期的油脂活化能(E_{a1}、E_{a2})的计算方法:

$$E_{a1} = RT(\ln A_1 - \ln k_1) \quad (3)$$

$$E_{a2} = RT(\ln A_2 - \ln k_2) \quad (4)$$

公式(5)为应用诱导期进行油脂货架期预测的模型:

$$t' = (PV' - PV_0 + k_2 IP - k_1 IP) / k_2 \quad (5)$$

式中:k₁为初始氧化阶段氧化速率常数,mmol/(kg·d);k₂为加速氧化阶段氧化速率常数,mmol/(kg·d);A为指前因子;E_a为活化能,J/mol或kJ/mol;PV'为过氧化值上限值,mmol/kg;PV₀为过氧化值初始值,mmol/kg。

1.2.5 数据分析

实验均设定3个平行,实验结果以“平均值±标准偏差”表示,应用SPSS18.0对数据进行主成分分析,应用Origin8.5进行绘图。

2 结果与分析

2.1 过氧化值

2.1.1 氧化条件下过氧化值的变化

在65~105℃,5种油脂过氧化值的变化规律如图1所示。

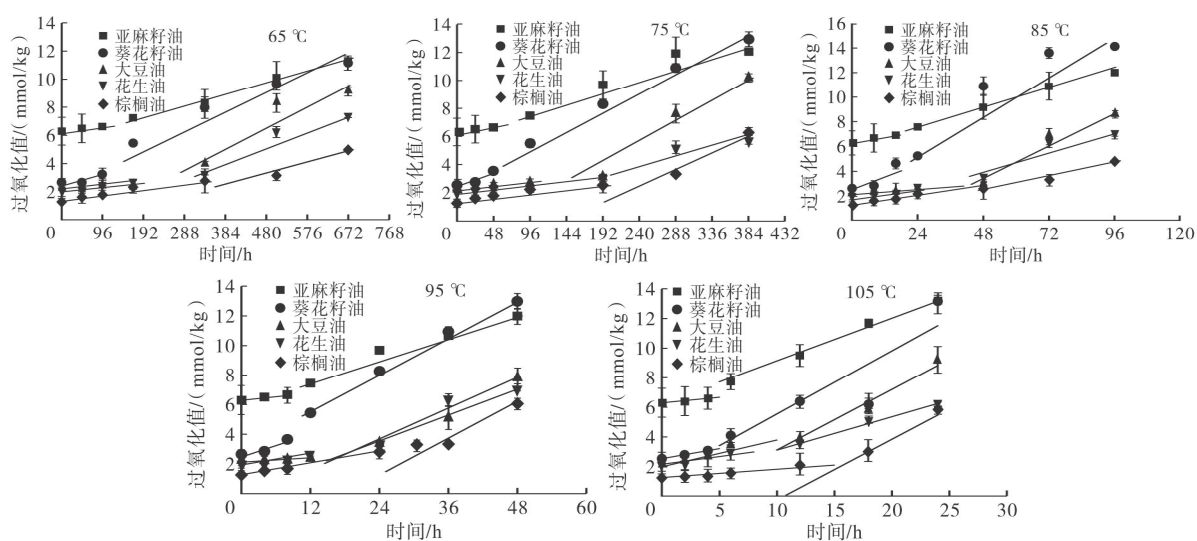


图1 5种油脂氧化过程中过氧化值的变化

由图1可知,随氧化时间延长,各油样的过氧化值均呈上升趋势,且温度越高,过氧化值升高越快;另一方面,油脂的脂肪酸组成不同,其氧化进程也有所区别。不饱和脂肪酸含量较高的亚麻籽油的过氧化值的初始值最高,且整体变化明显较其他几种油脂快;而饱和脂肪酸含量较高的棕榈油的过氧化值初始值最低,且整体变化较缓。

过氧化值的升高与油脂自动氧化过程中自由基的形成及其链式反应有密切关系^[9-10],温度升高会加剧该反应,促进游离基的产生及氢过氧化物的分解和聚合,加速氧化反应的进行。这一规律与亚麻籽油^[11]、葵花籽油^[12]、橄榄油^[13]、米糠油^[14]、亚麻籽油^[15]氧化过程中过氧化值的研究相符。

此外,根据GB 2716—2005规定,合格植物油的

过氧化值应小于等于0.25 g/100 g,即9.85 mmol/kg。亚麻籽油在65~105 °C条件下氧化504、288、72、36、18 h后,其过氧化值分别为10.12、11.92、10.92、10.57、11.68 mmol/kg,超过国标中的上限值;相同氧化条件下,葵花籽油则分别在氧化336、288、48、36、24 h后,过氧化值分别为9.96、10.86、10.91、10.83、13.02 mmol/kg,超出国标规定上限值,说明这两种油脂的氧化程度相对较高,在实验末期油脂已完全氧化酸败,而大豆油、花生油和棕榈油均未达到上限值。

2.1.2 过氧化值变化与脂肪酸组成的关系

油脂自动氧化速率与油脂的不饱和程度密切相关。根据面积归一化法计算得到5种新鲜油脂的主要脂肪酸含量如表1所示。

表1 5种植物油的主要脂肪酸组成

植物油	棕榈酸/%	硬脂酸/%	油酸/%	亚油酸/%	亚麻酸/%	MUFA/%	PUFA/%	MUFA/PUFA
亚麻籽油	7.11	2.87	27.58	20.97	40.51	27.58	61.48	0.45
葵花籽油	9.20	4.46	26.60	52.67	4.90	26.60	57.57	0.46
大豆油	11.82	2.76	27.60	50.92	5.76	27.60	56.68	0.49
花生油	11.94	2.74	42.52	31.24	0	42.52	31.24	1.36
棕榈油	41.27	2.95	40.55	8.82	0	40.55	8.82	4.60

由表1可知,作为典型的亚麻酸型油脂,亚麻籽油富含亚麻酸(40.51%),PUFA含量高达61.48%,而MUFA/PUFA值仅为0.45。且根据文献可知,亚麻酸的自动氧化速度是亚油酸的2倍,是油酸的25倍^[10]。因此,亚麻籽油的氧化稳定性最弱,在实验温度范围内,亚麻籽油的过氧化值均高于其他几种植物油,且整体变化较快,温度升高,变化加剧。

对葵花籽油而言,虽然MUFA/PUFA值与亚麻籽油相似,仅为0.46,但不饱和脂肪酸以亚油酸为

主(52.67%),属亚油酸型油脂,氧化前期,过氧化值整体低于亚麻籽油,而后期变化加剧,至实验终点时,过氧化值与亚麻籽油相当。大豆油与葵花籽脂肪组成相似,但大豆油维生素E的含量较高^[16],实验发现大豆油维生素E含量约为104 mg/100 g,而葵花籽油仅为70 mg/100 g,使其氧化稳定性相对增强,因此大豆油过氧化值的变化低于葵花籽油,氧化后期二者区别更为明显。

花生油为典型的油酸型油脂,其油酸含量为

42.52%, MUFA/PUFA 值为 1.36, 氧化稳定性优于前 3 种植物油, 过氧化值的变化也相对缓和。而棕榈油的棕榈酸含量最高, 为 41.27%, MUFA/PUFA 值为 4.60, 因此不易氧化, 其过氧化值变化最为缓慢。

2.2 氧化诱导时间及氧化速率常数

参照文献[6-7]的研究方法, 诱导期是指在油

脂氧化过程中过氧化值随时间变化中一个明显不连续的时间点, 对样品的过氧化值进行分段线性拟合获知诱导时间前后的氧化速率常数(k_1 、 k_2)、氧化诱导时间(IP)及相应的过氧化值(PV_{IP}), 分段拟合情况如图 1 所示, 5 种植物油的氧化速率常数(k_1 、 k_2)、氧化诱导时间(IP)及相应点的过氧化值(PV_{IP})如表 2 所示。

表 2 5 种植物油的氧化诱导时间及氧化速率常数

植物油	温度/℃	$k_1/(mmol/(kg \cdot d))$	R^2	$k_2/(mmol/(kg \cdot d))$	R^2	IP/h	$PV_{IP}/(mmol/kg)$
亚麻籽油	105	0.076 5	0.963 0	0.266 7	0.941 0	0.18	6.29
	95	0.040 0	0.959 2	0.130 7	0.961 3	2.43	6.48
	85	0.038 7	0.945 3	0.088 6	0.841 7	5.80	6.74
	75	0.015 6	0.959 2	0.057 5	0.922 2	15.96	6.50
	65	0.006 2	0.959 2	0.028 2	0.988 9	18.80	6.67
葵花籽油	105	0.135 8	0.954 8	0.426 3	0.779 8	4.83	3.17
	95	0.116 8	0.872 7	0.227 9	0.982 4	5.10	3.35
	85	0.092 8	0.867 7	0.125 2	0.801 7	10.33	3.55
	75	0.038 3	0.985 6	0.078 5	0.989 2	46.31	3.22
	65	0.009 2	0.711 0	0.047 8	0.892 5	64.77	3.22
大豆油	105	0.125 7	0.933 3	0.446 8	0.951 2	9.33	3.06
	95	0.055 7	0.895 0	0.148 7	0.930 3	15.06	2.45
	85	0.028 0	0.977 0	0.109 8	0.881 5	30.51	2.46
	75	0.015 0	0.998 1	0.036 9	0.950 3	116.28	2.97
	65	0.007 7	0.893 5	0.014 3	0.898 0	152.37	2.57
花生油	105	0.122 4	0.916 4	0.234 6	0.965 9	11.95	3.51
	95	0.078 2	0.953 9	0.154 6	0.776 1	19.42	3.03
	85	0.033 4	0.947 4	0.073 1	0.790 1	37.56	3.11
	75	0.011 8	0.909 1	0.014 4	0.769 0	153.26	2.70
	65	0.005 7	0.981 7	0.012 2	0.877 3	302.40	3.17
棕榈油	105	0.099 2	0.952 3	0.483 9	0.965 2	17.64	2.82
	95	0.060 2	0.951 8	0.224 6	0.985 6	36.98	3.54
	85	0.025 5	0.971 2	0.117 8	0.964 4	73.04	3.23
	75	0.006 4	0.971 5	0.050 8	0.948 5	288.42	3.26
	65	0.003 7	0.941 6	0.020 5	0.987 5	524.13	3.37

由表 2 及图 1 可知, 总体而言, 5 种油脂的 IP 均随着氧化温度的升高而显著缩短。以亚麻籽油为例, 65℃ 时 IP 为 18.80 h, 而 105℃ 时, 其 IP 仅为 0.18 h; 油脂的脂肪酸组成对 IP 亦有重要影响, 油脂中饱和脂肪酸含量、MUFA/PUFA 值的增加显著减缓了油脂的氧化进程, 延长了诱导期。即使在 65℃ 时, 亚油酸型的葵花籽油的 IP (64.77 h) 也显著小于油酸型的花生油的 IP (302.40 h); 而此时, 棕榈油的 IP 长达 524.13 h, 具有较优的氧化稳定性。

比较氧化速率常数可以发现, 加速氧化阶段, 氧化速率加快, k_2 均大于 k_1 ; 随氧化温度的升高, 氧化速率常数相对增大。65℃ 时, 葵花籽油的 k_1 、 k_2 分

别为 0.009 2、0.047 8 mmol/(kg·d), 而 105℃ 时, 则分别升高至 0.135 8、0.426 3 mmol/(kg·d)。同时, 油脂的脂肪酸组成对氧化速率常数有显著影响, 由于亚麻籽油脂肪酸不饱和程度很高, 油脂迅速发生氧化, 已较早进入次级氧化阶段, 这与图 1 中过氧化值的变化相符, 因此在实验时间内, 氧化速率常数并非最高, 而 MUFA/PUFA 值与亚麻籽油相似的葵花籽油的氧化速率常数整体较高, 其次为大豆油、花生油等。

对 PV_{IP} 而言, PV_{IP} 与油脂的脂肪酸组成密切, 均在一个范围内波动, 亚麻籽油的 PV_{IP} 6.29 ~ 6.74 mmol/kg, 葵花籽油的 PV_{IP} 3.17 ~ 3.55 mmol/kg, 大豆油的 PV_{IP} 2.45 ~ 3.06 mmol/kg, 花生油的 PV_{IP}

2.70 ~ 3.51 mmol/kg 以及棕榈油的 PV_{IP} 2.82 ~ 3.54 mmol/kg, 但随温度变化较小。

Rancimat 法是较常用的油脂氧化诱导期分析的方法之一。佟云伟等^[17]应用该方法获得了 120 °C 下大豆油、葵花籽油、亚麻籽油及花生油的氧化诱导时间分别为 3.855、2.69、0.71、4.03 h。而郑畅等^[18]用该方法获得的 110 °C 下普通油酸花生油的氧化诱导时间为 11.70 h。鲍丹青等^[19]用该方法获得了 100、110 °C 下大豆油氧化诱导时间 (13.10、6.82 h)、花生油的氧化诱导时间 (15.78、7.40 h)。与已有结果相比,除亚麻籽油的 IP 与佟云伟等^[17]的研究结果有较大差异外,本研究中得到的 IP 与文献结果有一定的相符性,也证明了应用过氧化值的变化规律可以有效反映油样的氧化稳定性。

2.3 油脂氧化动力学分析

以 5 种油脂的过氧化值变化规律为基础,应用公式(3)、(4)对油脂氧化过程进行动力学分析,获得油脂氧化动力学参数(见表 3),进一步评价各油脂的氧化稳定性。

表 3 5 种油脂的氧化动力学模型参数

植物油	氧化阶段	指前因子/ (mmol/(kg·d))	活化能 E_a / (kJ/mol)	R^2
亚麻籽油	IS	17.81	63.83	0.923 6
	PS	16.56	56.49	0.982 2
葵花籽油	IS	20.65	70.01	0.826 4
	PS	17.41	57.70	0.987 7
大豆油	IS	21.77	75.26	0.994 4
	PS	19.43	68.08	0.969 9
花生油	IS	25.21	85.46	0.987 2
	PS	26.73	88.13	0.919 4
棕榈油	IS	27.69	93.87	0.969 4
	PS	25.71	83.11	0.998 2

根据油脂氧化活化能的大小可以判断油脂的氧化稳定性,活化能大表示反应难以进行,而活化能小表示反应易于进行。一般脂类氧化的活化能在 41.84 ~ 104.6 kJ/mol 之间。由表 3 可知,整体而言,油脂脂肪酸组成对活化能有重要影响。初始氧化阶段,5 种油样的活化能介于 63.83 ~ 93.87 kJ/mol 之间, MUFA/PUFA 值最低 (0.45) 的亚麻籽油的 E_a 最小,为 63.83 kJ/mol,最易于发生氧化反应,而随 MUFA/PUFA 值的增大,葵花籽油、大豆油、花生油及棕榈油的 E_a 均相对增大,氧化稳定性相对增强。加速氧化阶段,除 MUFA/PUFA 值为 1.36 的花生油外,其余 4 种油脂的 E_a 均相对减小,说明氧化反应更易于进行。

2.4 货架期的预测及验证

2.4.1 预测

依据 GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》,参照文献 [6-7] 的货架期预测方法,应用公式 (1) ~ (5) 预测各油脂在不同温度 (4、10 °C 和 25 ~ 105 °C) 下的货架期,结果如图 2 所示。

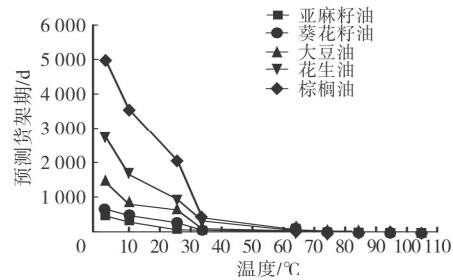


图 2 5 种油脂在不同温度下的预测货架期

由图 2 可知,随温度升高,各油样的预测货架期均相对缩短。葵花籽油在 25 °C 下,货架期为 250 d 左右,而在 65 °C 下已缩短为 9 d。相同温度下,随油脂不饱和度增大,氧化更易于进行,预测货架期相对缩短。25 °C 亚麻籽油的预测货架期仅为 81 d (约 3 个月),而棕榈油的预测货架期长达 2 003 d (67 个月)。

温度及脂肪酸组成对油脂货架期有显著影响。Gómez-Alonso 等^[10]通过对 25、40、50、60 °C 条件下橄榄油的货架期进行研究,发现在 25 °C 条件下橄榄油的货架期为 97 d,而在 60 °C 下则迅速减至 5.6 d。郑畅等^[18]对高油酸花生油及普通花生油在 25 °C 下的货架期进行预测,认为高油酸花生油的预测货架期长达 4.95 年,而普通花生油的货架期仅为 0.89 年。

2.4.2 预测效果的验证

如 2.1 部分所述,仅亚麻籽油和葵花籽油在实验过程中达到氧化上限值,因此,以亚麻籽油 (LIO) 和葵花籽油 (SUO) 为例,对预测货架期与实测货架期的相符性进行分析,结果如图 3 所示。

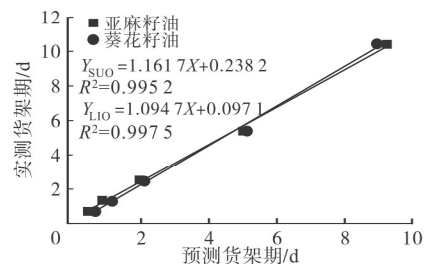


图 3 两种植物油实测值与预测值比较

由图 3 可知,亚麻籽油和葵花籽油的实测货架期与预测货架期的线性拟合方程的相关系数 R^2 均

大于0.99,且斜率分别为1.094 7和1.161 7,说明二者间具有较好的相符性,表明基于脂质氧化诱导期分析预测油脂货架期是可行的。

3 结论

本研究以5种油脂(亚麻籽油、葵花籽油、大豆油、花生油及棕榈油)为研究对象,在65~105℃条件下加速氧化,分析过氧化值的变化规律,基于氧化诱导期进行了油脂稳定性分析及货架期预测,得到的主要结论如下:

氧化温度及脂肪酸组成对油脂的氧化稳定性有重要影响。亚麻籽油过氧化值的初始值最高,整体变化较快,活化能最小,氧化稳定性最弱。随饱和脂肪酸比例及MUFA/PUFA值的增大,油样过氧化值的变化趋缓,诱导期延长,氧化速率常数相对减小,活化能相对增大,氧化稳定性提高;初始氧化阶段,5种油样的活化能介于63.83~93.87 kJ/mol之间,加速氧化阶段,各油样的氧化速率常数均显著增大($k_2 > k_1$),而活化能相对降低(花生油除外);随氧化温度升高,过氧化值的变化加剧,IP显著缩短,氧化速率常数增大。 PV_{IP} 与油脂的脂肪酸组成关系密切,但随温度变化较小。货架期预测表明,随饱和脂肪酸含量及MUFA/PUFA值的增大,油脂的货架期相对延长;随温度升高,各油脂的预测货架期均相对缩短;亚麻籽油和葵花籽油的实测货架期与预测货架期具有较好的相符性。研究表明基于油脂过氧化值的脂质氧化诱导期分析可有效预测货架期。

参考文献:

- [1] OTEIZA P I, UCHITEL O D, CARRASQUEDO F, et al. Evaluation of antioxidants, protein, and lipid oxidation products in blood from sporadic amyotrophic lateral sclerosis patients[J]. *Neurochem Res*, 1997, 22(4):535-539.
- [2] 王璇,张鹏,李冬民. 氢过氧化物及谷胱甘肽过氧化物酶在肿瘤发生过程中的作用[J]. *国外医学医学地理分册*, 2015(1):71-74.
- [3] ECKL P M, BRESGEN N. Genotoxicity of lipid oxidation compounds[J]. *Free Radic Biol Med*, 2017, 111:244-252.
- [4] CRAPISTE G H, BREVEDAN M I V, CARELLI A A. Oxidation of sunflower oil during storage[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 76(12):1437.
- [5] ROMAN O, HEYD B, BROYART B, et al. Oxidative reactivity of unsaturated fatty acids from sunflower, high oleic sunflower and rapeseed oils subjected to heat treatment, under controlled conditions[J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2013, 52(1):49-59.
- [6] FARHOOSH R, HOSEINIYAZDI S Z. Shelf-life prediction of olive oils using empirical models developed at low and high temperatures[J]. *Food Chem*, 2013, 141(141):557-565.
- [7] SHIM S D, LEE S J. Shelf-life prediction of perilla oil by considering the induction period of lipid oxidation[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(7):904-909.
- [8] JIYEUN L, YOOSUNG L, EUNOK C. Temperature dependence of the autoxidation and antioxidants of soybean, sunflower, and olive oil[J]. *Eur Food Res Technol*, 2007, 226(1):239-246.
- [9] HUI Y H. 贝雷:油脂化学与工艺学[M]. 5版. 徐生庚, 裘爱泳, 译. 北京:中国轻工业出版社, 2001.
- [10] GÓMEZ-ALONSO S, MANCEBO-CAMPOS V, DESAMPARADOS S M, et al. Oxidation kinetics in olive oil triacylglycerols under accelerated shelf-life testing(25-75℃)[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2004, 106(6):369-375.
- [11] 马攀,赵明焯,陈敏,等. 亚麻籽油的氧化稳定性及货架期预测[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(2):88-91.
- [12] 卢海燕,王欣,赵婷婷,等. 葵花籽油贮藏过程理化性质与LF-NMR弛豫特性的相关性[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(4):395-402.
- [13] CINQUANTA L, ESTI M, MATTEO M D. Oxidative stability of virgin olive oils[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2001, 78(12):1197-1202.
- [14] 林丹,吴雪辉,杨公明,等. 米糠油氧化稳定性研究及货架期预测[J]. *现代食品科技*, 2012(10):1323-1326.
- [15] 易志,吴雪辉,沈冰,等. 温度及光照对亚麻籽油贮藏稳定性影响研究[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(6):17-21.
- [16] 李兴元,董福生,孙凤华. 四种天然抗氧化剂对大豆油贮藏稳定性影响研究[J]. *粮食与油脂*, 2014(2):57-61.
- [17] 佟云伟,陈凤香,杨波涛. 不同食用植物油氧化稳定性的研究[J]. *中国油脂*, 2009, 34(2):31-34.
- [18] 郑畅,杨湄,周琦,等. 高油酸花生油与普通油酸花生油的脂肪酸、微量成分含量和氧化稳定性[J]. *中国油脂*, 2014,39(11):40-43.
- [19] 鲍丹青,毕艳英,王梦华,等. 植物油在储存过程中氧化情况的研究[J]. *中国油脂*, 2009, 34(9):38-43.