

10 种小宗植物油的脂肪酸组成及氧化稳定性

马艺方¹, 蒋晴², 程恒光², 骆金杰³, 李阳¹, 张辉^{*1}

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310058; 2. 杭州千岛湖天鑫有限公司, 浙江 杭州 311799; 3. 湖南大三湘茶油股份有限公司, 湖南 衡阳 421000)

摘要: 考察山茶籽油、乳木果油、亚麻籽油、牡丹籽油、核桃油、葡萄籽油、玫瑰果油、紫苏籽油、石榴籽油和甜杏仁油 10 种植物油的脂肪酸组成、酸价、过氧化值(POV)、硫代巴比妥酸(TBA)值和油稳定性指数(OSI)。结果显示:10种植物油中,除乳木果油不饱和脂肪酸含量偏低,为50.41%(质量分数),其余植物油不饱和脂肪酸含量均较高(84.34%~92.47%,质量分数)。亚麻籽油和牡丹籽油的主要脂肪酸为 α -亚麻酸,山茶籽油和乳木果油主要脂肪酸含量为油酸>亚油酸> α -亚麻酸,剩余6种植物油则为亚油酸>油酸> α -亚麻酸。根据酸价,山茶籽油、玫瑰果油与紫苏籽油品质最好,亚麻籽油则相反,新鲜度最低。综合 POV 和 TBA 值两个指标,亚麻籽油主要处于深度氧化阶段,核桃油虽已深度氧化但仍主要为初级氧化产物,乳木果油与葡萄籽油更易发生深度氧化,剩余植物油氧化程度不高。乳木果油的 OSI 最高,核桃油最低,且 10 种植物油的 OSI 与多不饱和脂肪酸质量分数、不饱和脂肪酸质量分数呈显著负相关,与饱和脂肪酸质量分数、饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸比例呈显著正相关。研究结果为进一步开发我国植物油产品提供依据。

关键词: 植物油;脂肪酸组成;十八碳不饱和脂肪酸;氧化稳定性;相关性分析

中图分类号:TS 222.1 文章编号:1673-1689(2022)06-0051-09 DOI:10.3969/j.issn.1673-1689.2022.06.006

Composition and Oxidative Stability of Fatty Acids in Ten Small Trade Vegetable Oils

MA Yifang¹, JIANG Qing², CHENG Hengguang², LUO Jinjie³, LI Yang¹, ZHANG Hui^{*1}

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. Hangzhou Qiandao Lake Tianxin CO., Ltd., Hangzhou 311799, China; 3. Hunan Dasanxiang Tea Oil Co., Ltd., Hengyang 421000, China)

Abstract: The fatty acids composition, acid value, peroxide value (POV), 2-thiobarbituric acid value (TBA) and oil stability index (OSI) of ten kinds of vegetable oils, including camellia seed oil, shea butter oil, flaxseed oil, peony seed oil, walnut oil, grape seed oil, rose hips oil, perilla seed oil, pomegranate seed oil and sweet almond oil, were investigated. The results showed that the content of unsaturated fat oil of shea butter oil was lowest of 50.41% (mass fraction), while that of other unsaturated fat oils was higher (84.34% ~ 92.47%, mass fraction). The major fatty acid of flaxseed

收稿日期: 2022-01-13

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2021C02032); 浙江省杰出青年科学基金项目(LR20C200001)。

* 通信作者: 张辉(1981—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事功能性油脂、蛋白质及食品包装等研究。

E-mail: hubert0513@zju.edu.cn

oil and peony seed oil was α -linolenic acid. The order of major fatty acids content of both camellia seed oil and shea butter oil was oleic acid > linoleic acid > α -linolenic acid, and that of the other six vegetable oils was linoleic acid > oleic acid > α -linolenic acid. According to the acid value, camellia oil, rose hips oil and perilla seed oil were of good quality, while that of flaxseed oil was the opposite with the lowest freshness. According to the analysis of POV and TBA, flaxseed oil was undergoing an advanced oxidation process, walnut oil mainly stayed in the primary oxidation stage, shea butter oil and grape seed oil were more susceptible to the advanced oxidation, and the oxidation degree of residual vegetable oils was not high. The OSI of shea butter was the highest while that of walnut oil was the lowest. The OSI of 10 vegetable oils was significantly negatively correlated with the mass fraction of polyunsaturated fatty acids and unsaturated fatty acids, and significantly positively correlated with the mass of saturated fatty acids and the ratio of saturated fatty acids/unsaturated fatty acids. This study could provide an experimental basis for the further development of vegetable oil products in China.

Keywords: vegetable oil, fatty acids composition, octadeca-carbon unsaturated fatty acids, oxidation stability, correlation analysis

植物油比动物油脂含有更多的单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸,但也更易氧化。不同种类的植物油中脂肪酸组成不同,在贮存、加工等过程中会发生不同程度的氧化,给感官品质、功能与营养带来一定损失。大多数植物油主要作为食用油销售,但还可应用于工业、医药等不同领域,如肥皂、化妆乳、油漆等^[1]。

根据美国农业部相关数据,世界范围内常见植物油包括棕榈油、大豆油、菜籽油和葵花籽油,在2020年的全球消费量分别为75.45、59.48、27.64、19.02百万吨^[2]。尽管全球植物油产量呈现出稳定且可持续的上升趋势,但仍难以满足消费需求,寻找更多植物油新来源愈发重要^[3]。目前,也出现一些新型植物油,包括山茶籽油、亚麻籽油、乳木果油等,由于市场份额与产量相比常见植物油少,因此也被称为小宗植物油^[4]。小宗植物油组成成分较为特殊,有多种微量活性成分,如生育酚、角鲨烯、植物甾醇等,有利于满足国民对不同油脂的营养健康需求,开发潜力巨大^[5-6]。

小宗植物油在我国种类繁多,生长环境各异,化学组成差异大,还存在种植地域局限与季节性等问题,使其难以常年加工^[6]。国内对本土小宗油料作物缺乏系统性研究,给生产指导及加工带来困扰,制约产业发展^[7]。目前国内外植物油相关研究多是针对一种植物油的脂肪酸组成及理化性质进行探

究。糟帆等对比了冷、热榨亚麻籽油提取率与多种品质指标,发现热榨法提取率显著高于冷榨法,前者提取率为79.99%,而冷榨法得到的亚麻籽油色泽、脂肪酸组成及生育酚含量等指标优于热榨法^[8]。周景瑞等研究了贵州不同地区10批次牡丹籽油样品,通过酯交换法和气质色谱法对其脂肪酸成分进行测定,检出其以油酸和亚油酸为主,其中毕节赫章油酸最多,同仁思南亚油酸最多^[9]。Goumbri等系统比较了不同提取法得到的乳木果油质量,发现应用最广泛的螺旋压榨提取法的提取率为82%(质量分数),提取效率最高的为微波辅助提取法(88%,质量分数),而最传统的研磨榨油法提取率仅20%~35%(质量分数)^[10]。Ouzir等发现甜杏仁油主要脂肪酸为油酸,提取方法与油料品种会影响其脂肪酸组成,同时在降血糖、抗氧化及美容等方面具有开发应用潜力^[11]。但由于生长环境会影响小宗植物油化学组成,因此,国外针对某种植物油的相关研究,无法有效指导我国相应植物油加工生产^[7]。另外,目前少有研究针对多种小宗植物油进行比较,因此有必要对小宗植物油脂肪酸组成及理化性质进行研究,为开发优质原料提供科学依据。

氧化稳定性是油脂的重要性质,在加工贮藏期间直接影响油脂利用价值。油脂氧化包括初级氧化和深度氧化两个阶段。油脂氧化的初级产物是氢过氧化物,形成途径有自动氧化、光敏氧化和酶促氧

化,其中自动氧化是最主要的途径。而各途径生成的氢过氧化物均不稳定,易进一步发生分解和聚合,形成醛、酮、酸等次级氧化产物。影响油脂氧化速率的因素很多,如脂肪酸组成、温度、氧气等。脂肪酸的不饱和度、双键位置及构型均会影响油脂氧化速率。不饱和度越高越易氧化,顺式比反式更易氧化,共轭双键比非共轭更易氧化;一般来说,温度越高氧化速率越快;在极低氧分压下,氧化速度与氧压近似成正比,同时氧化速度也与油脂和空气的接触面积成正比;抗氧化剂能够有效延缓油脂氧化速率,而植物油中含有较多活性物质,因此植物油本身在不同程度上具有一定抗氧化性,能够有效减慢油脂氧化速率^[27]。

作者选择10种植物油,包括山茶籽油、乳木果油、亚麻籽油、牡丹籽油、核桃油、葡萄籽油、玫瑰果油、紫苏籽油、石榴籽油和甜杏仁油,测定其脂肪酸组成及氧化稳定性指标并进行比较。为开发利用优质植物油原料提供科学依据,利于提高国内油脂自给率,加快形成我国“大豆为主,多油并举”的新格局,促进植物油行业可持续发展^[12]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

山茶籽油:浙江久晟油茶科技有限公司产品;乳木果油:嘉吉投资(中国)有限公司产品;亚麻籽油:吉林市圣基实业有限公司产品;葡萄籽油、核桃油、石榴籽油、玫瑰果油、紫苏籽油、甜杏仁油和牡丹籽油:均为江西万花香料有限公司提供的冷压初榨基础油;乙酸、三氯甲烷、异丙醇、无水乙醚、正丁醇、氢氧化钠、酚酞、碘化钾(试剂均为分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;硫代硫酸钠标准溶液(0.100 0 mol/L):上海RHAWN有限公司产品;2-硫代巴比妥酸、淀粉指示剂(质量分数1%):美国aladdin公司产品。

1.2 仪器与设备

Rancimat 氧化稳定性测试仪(892型):瑞士万通公司产品;HH-6 数显恒温水浴锅:常州澳华仪器有限公司产品;Infinite M200 Pro NanoQuant 酶标仪:瑞士TECAN公司产品。

1.3 方法

1.3.1 10种植物油的脂肪酸组成测定 取单个脂肪酸甲酯标准测定液和脂肪酸甲酯混合标准溶液

分别注入气相色谱仪,对色谱进行定性。根据GB 5009.168—2016 设置色谱条件,将脂肪酸标准测定液及试样测定液分别注入气相色谱仪,以色谱峰峰面积定量,以%(质量分数)表示。

1.3.2 10种植物油的油稳定性指数测定 参照张若梅的方法测定油稳定性指数^[13]。测试条件为油样质量3.000 0 g,加热温度120 ℃,空气流量20 L/h。

1.3.3 10种植物油的酸价测定 酸价的测定参照GB 5009.229—2016,选择第一法(冷溶剂指示剂法),用有机溶剂溶解油脂试样,通过滴定终点消耗的标准滴定溶液的体积计算游离脂肪酸的量,即油脂试样的酸价,以mg/g表示。

1.3.4 10种植物油的POV测定 POV的测定参照GB 5009.227—2016,选择第一法(滴定法),用三氯甲烷和冰乙酸溶解油脂试样,再用碘化钾与其中的过氧化物反应生成碘,用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,用过氧化物相当于碘的质量分数表示POV,以g/hg表示。

1.3.5 10种植物油的TBA值测定 TBA值的测定参考GB/T 35252—2017,采用直接法,2-硫代巴比妥酸与油脂二次氧化物反应形成的缩合物在530 nm波长处具有最大吸收峰,测定该处吸光度,通过计算可获得TBA值。

1.3.6 数据处理 使用SPSS 26.0、Origin 2021 软件进行数据分析与绘图。采用单因素方差分析(ANOVA)检验差异显著性以及Pearson法进行相关性分析。当 $P < 0.05$ 时,表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 10种植物油中脂肪酸的组成及质量分数

由表1可知,从脂肪酸种类来看,10种植物油的脂肪酸组成各不相同。石榴籽油的脂肪酸种类最多,共20种。葡萄籽油的脂肪酸种类最少,仅16种,相比石榴籽油缺少辛酸、二十一碳酸、芥酸和十四碳以下脂肪酸。亚麻籽油和核桃油均检出17种脂肪酸,玫瑰果油和甜杏仁油检出19种,其余植物油检出18种。

从脂肪酸含量看,10种植物油中脂肪酸主要为棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和 α -亚麻酸。其中,山茶籽油以油酸为主,油酸质量分数达77.0%;乳木果油的不饱和脂肪酸最低,含有质量分数44.10%的硬

表 1 10种植物油脂肪酸组成比较

Table 1 Comparison of fatty acid composition of 10 vegetable oils

植物油	质量分数/%								
	己酸 (C6:0)	辛酸 (C8:0)	癸酸 (C10:0)	十二碳酸 (C12:0)	十四碳酸 (豆蔻酸, C14:0)	十五碳酸 (C15:0)	十六碳酸 (棕榈酸, C16:0)	顺-9-十六碳一烯酸 (C16:1)	十七碳酸 (十七烷酸, C17:0)
山茶籽油	—	0.01	—	—	0.05	0.01	9.56	0.11	0.08
乳木果油	—	0.01	0.01	0.11	0.06	0.01	3.44	0.03	0.08
亚麻籽油	—	—	—	—	0.04	0.02	5.05	0.07	0.05
牡丹籽油	—	—	—	—	0.05	0.02	5.62	0.09	0.08
核桃油	—	0.02	—	—	0.04	0.02	7.15	0.10	0.06
葡萄籽油	—	—	—	—	0.07	0.01	10.70	0.08	0.10
玫瑰果油	—	0.01	—	—	0.07	0.02	6.62	0.10	0.03
紫苏籽油	—	0.01	—	—	0.07	0.02	6.69	0.09	0.03
石榴籽油	—	0.01	—	—	0.07	0.01	6.65	0.16	0.03
甜杏仁油	0.01	0.01	—	—	0.08	0.02	6.67	0.10	0.03
植物油	质量分数/%								
	十八碳酸 (硬脂酸, C18:0)	顺-9-十八碳一烯酸 (油酸, C18:1n9c)	反,反-9,12-十八碳二烯酸 (C18:2n6t)	顺,顺-9,12-十八碳二烯酸 (亚油酸, C18:2n6c)	二十碳酸 (花生酸, C20:0)	顺-11-二十碳一烯酸 (花生一烯酸, C20:1)	顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸 (α -亚麻酸, C18:3n3)	二十一碳酸 (C21:0)	
山茶籽油	2.06	77.0	0.02	10.1	0.08	0.61	0.11	—	
乳木果油	44.10	43.9	—	6.1	1.48	0.27	0.12	—	
亚麻籽油	3.28	19.3	—	13.8	0.13	0.16	57.80	—	
牡丹籽油	1.62	20.5	—	28.1	0.11	0.23	43.50	—	
核桃油	2.63	19.2	—	62.0	0.13	0.21	8.90	—	
葡萄籽油	4.00	20.1	—	57.5	0.34	0.18	6.40	—	
玫瑰果油	3.62	24.8	—	62.8	0.32	0.19	0.46	—	
紫苏籽油	3.67	24.4	—	63.1	0.29	0.19	0.47	—	
石榴籽油	3.62	24.4	—	63.0	0.29	0.19	0.46	0.01	
甜杏仁油	3.85	26.7	0.02	61.1	0.27	0.14	0.06	—	
植物油	质量分数/%								
	顺,顺-11,14-二十碳二烯酸 (花生二烯酸, C20:2)	二十二碳酸 (山嵛酸, C22:0)	顺-13-二十二碳一烯酸 (芥酸, C22:1n9)	顺 11,14,17-二十碳三烯酸 (C20:3n3)	二十三碳酸 (C23:0)	二十四碳酸 (木焦油酸, C24:0)	顺-15-二十四碳一烯酸 (二十四碳一烯酸, C24:1)	十四碳以下脂肪酸	
山茶籽油	—	0.03	0.05	—	—	0.04	0.08	0.01	
乳木果油	—	0.15	—	—	0.02	0.11	—	0.13	
亚麻籽油	0.02	0.11	—	0.04	0.02	0.08	0.01	—	
牡丹籽油	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	—	
核桃油	0.02	0.03	0.01	—	—	0.02	—	0.02	
葡萄籽油	0.04	0.32	—	—	0.04	0.11	0.01	—	
玫瑰果油	0.01	0.70	0.04	—	0.03	0.22	0.01	0.01	
紫苏籽油	—	0.71	0.04	—	0.03	0.22	0.01	0.01	
石榴籽油	0.01	0.71	0.04	—	0.03	0.23	0.01	0.01	
甜杏仁油	—	0.77	—	—	0.04	0.24	0.01	0.02	

脂酸和 43.9%的油酸; 亚麻籽油和牡丹籽油中主要为 α -亚麻酸, 质量分数分别达到 57.80%和 43.50%; 以亚油酸为主要脂肪酸的有核桃油(62.0%)、葡萄籽油(57.5%)、玫瑰果油(62.8%)、紫苏籽油(63.1%)、石榴籽油(63.0%)和甜杏仁油(61.1%), 均为质量分数。

2.2 10 种植物油中主要十八碳不饱和脂肪酸的组成及含量

不饱和脂肪酸是影响油脂稳定性的重要因素^[14]。已知该研究中 10 种植物油均以十八碳不饱和脂肪酸为主。其中, 油酸为单不饱和脂肪酸, 具有更长的货架期, 还能降低患心血管疾病的风险^[15-16]。亚油酸与 α -亚麻酸是人体必需脂肪酸, 对许多疾病有

重要作用, 如炎症和肥胖等^[17-18]。10 种植物油中主要十八碳不饱和脂肪酸的质量分数见表 2。10 种植物油中, 不饱和脂肪酸质量分数为: 牡丹籽油>亚麻籽油>核桃油>玫瑰果油>紫苏籽油>石榴籽油>甜杏仁油>山茶籽油>葡萄籽油>乳木果油。从十八碳不饱和脂肪酸组成来说, 山茶籽油与乳木果油主要脂肪酸的质量分数相似, 均为油酸>亚油酸> α -亚麻酸; 核桃油、葡萄籽油、玫瑰果油、紫苏籽油、石榴籽油与甜杏仁油主要脂肪酸质量分数均为亚油酸>油酸> α -亚麻酸, 该结果与部分相关研究^[9-10, 19-23]相符, 但部分脂肪酸质量分数排序与相关研究^[11, 24-26]存在出入, 可能是生长环境不同导致的差异^[7]。

表 2 10 种植物油主要十八碳不饱和脂肪酸的质量分数

Table 2 Mass fraction of octadeca-carbon unsaturated fatty acids in 10 vegetable oils

植物油	质量分数/%			
	油酸	亚油酸	α -亚麻酸	不饱和脂肪酸
山茶籽油	77.0	10.1	0.11	88.01
乳木果油	43.9	6.1	0.12	50.41
亚麻籽油	19.3	13.8	57.80	91.20
牡丹籽油	20.5	28.1	43.50	92.47
核桃油	19.2	62.0	8.90	90.41
葡萄籽油	20.1	57.5	6.40	84.34
玫瑰果油	24.8	62.8	0.46	88.40
紫苏籽油	24.4	63.1	0.47	88.30
石榴籽油	24.4	63.0	0.46	88.26
甜杏仁油	26.7	61.1	0.06	88.12

2.3 10 种植物油的酸价

酸价是表征油脂中游离脂肪酸含量的重要指标, 酸价的大小可直接说明油脂的新鲜程度和质量好坏^[27]。10 种植物油的酸价检测结果见图 1。10 种植物油的酸价分别是: 亚麻籽油>甜杏仁油>乳木果油>葡萄籽油>牡丹籽油>核桃油>石榴籽油>紫苏籽油>玫瑰果油=山茶籽油。其中, 山茶籽油、玫瑰果油与紫苏籽油酸价无显著区别, 三者酸价在 10 种植物油中较低, 表明新鲜度较好; 石榴籽油与紫苏籽油的酸价无显著区别; 核桃油与石榴籽油的酸价无显著区别; 牡丹籽油、葡萄籽油与核桃油的酸价无显著区别; 乳木果油、甜杏仁油与葡萄籽油的酸价无显著区别; 而亚麻籽油酸价显著高于其他植物油, 表明其游离脂肪酸最多, 发生酸败的可能性最高, 在 10 种植物油中品质最差。

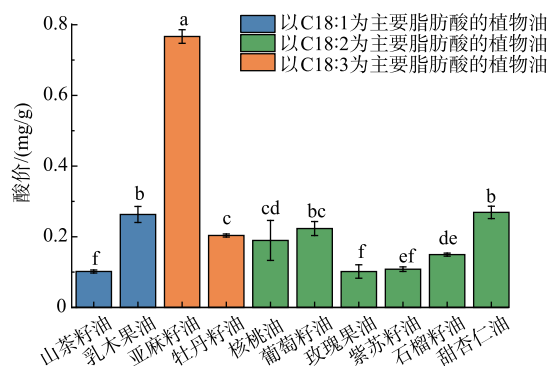


图 1 10 种植物油的酸价

Fig. 1 Acid value of 10 vegetable oils

2.4 10 种植物油的 POV

POV 是表征油脂中氢过氧化物含量的重要指标, 适宜衡量油脂氧化初期的氧化程度^[27]。10 种植物油的 POV 结果见图 2。10 种植物油的 POV 为: 核

桃油>牡丹籽油>石榴籽油>玫瑰果油>紫苏籽油>山茶籽油>亚麻籽油>甜杏仁油>葡萄籽油>乳木果油。其中,乳木果油、葡萄籽油和甜杏仁油的 POV 无显著差异,在 10 种植物油中相对较低;亚麻籽油与甜杏仁油的 POV 无显著区别;山茶籽油与亚麻籽油的 POV 无显著区别;紫苏籽油与玫瑰果油的 POV 无显著区别;牡丹籽油、石榴籽油与玫瑰果油的 POV 无显著区别;核桃油的 POV 显著高于其他 9 种植物油,可初步推断其初级氧化程度相对较高。

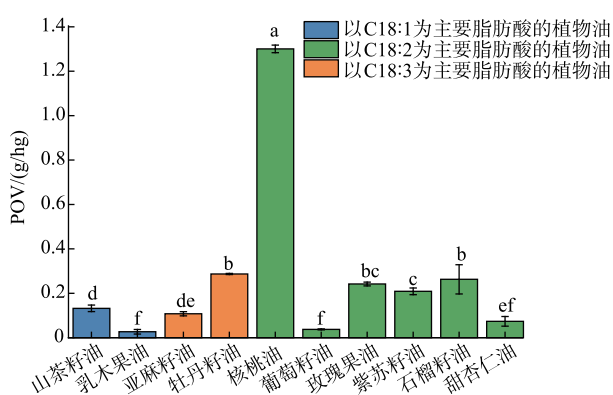


图 2 10 种植物油的 POV

Fig. 2 Peroxide value of 10 vegetable oils

2.5 10 种植物油的 TBA 值

TBA 值是评价油脂次级氧化产物常用的指标之一^[27]。10 种植物油的 TBA 值结果见图 3。10 种植物油中 TBA 值为:亚麻籽油>牡丹籽油>核桃油>葡萄籽油>乳木果油>紫苏籽油>玫瑰果油>石榴籽油>甜杏仁油>山茶籽油。结合 10 种植物油 POV 的检测结果进行分析,有助于对油脂氧化程度有更准确的判断。山茶籽油、甜杏仁油、石榴籽油、玫瑰果油和紫苏籽油的 TBA 值无显著差异,且在 10 种植物油中相对较低,结合这 5 种植物油的 POV 可知,它们整体氧化程度不高,主要还处于初级氧化阶段。乳木果油与葡萄籽油的 TBA 值无显著差异,结合两者的 POV 结果发现,乳木果油与葡萄籽油的 POV 也无显著差异,并且相对其他植物油更低,因此可初步推断这两种植物油更易发生深度氧化,过氧化物分解的速度大于过氧化物生成的速度导致了 POV 低但 TBA 值略高的现象。核桃油的 TBA 值显著高于葡萄籽油,结合 POV 结果分析,其整体氧化程度较高,部分处于深度氧化阶段,但主要仍为初级氧化阶段。亚麻籽油与牡丹籽油的 TBA 值显著高

于核桃油,是 10 种植物油中相对最高的,结合两者的 POV 发现,两者已经主要处于深度氧化阶段,并且氧化程度远高于葡萄籽油,大部分氢过氧化物已经分解成醛类等次级氧化产物。从影响油脂氧化速率因素的角度分析,以 C18:3 为主要脂肪酸的亚麻籽油和牡丹籽油,由于脂肪酸的不饱和程度更高,因此氧化速率更快,相较其他植物油具有更高的 TBA 值,表明两者已经主要处于深度氧化阶段。而以 C18:1 为主要脂肪酸的山茶籽油和乳木果油,不饱和程度在 10 种植物油中较低,POV 和 TBA 值相对其他植物油也较低,证明两者氧化程度不高。以 C18:2 为主要脂肪酸的核桃油、玫瑰果油、紫苏籽油、石榴籽油的 POV 水平平均比 TBA 值高,且 TBA 值均低于以 C18:3 为主要脂肪酸的植物油,同时 POV 高于以 C18:1 为主要脂肪酸的植物油,证明这 4 种以 C18:2 为主要脂肪酸的植物油由于饱和程度高于亚麻籽油和牡丹籽油,因此主要处于初级氧化阶段,TBA 值所代表的深度氧化反应程度较低,另外由于饱和程度低于山茶籽油和乳木果油,因此更易发生初级氧化反应。而个别植物油,如葡萄籽油等,可能由于其中的天然抗氧化活性物质的存在以及氧气等因素的影响,导致氧化程度不能简单用脂肪酸不饱和程度分析,可在后续研究中深入探究。

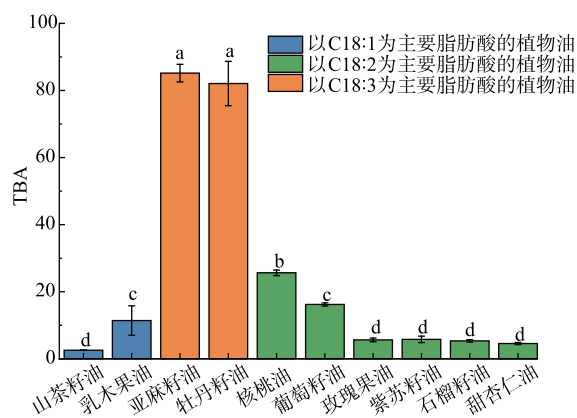


图 3 10 种植物油的 TBA 值

Fig. 3 2-Thiobarbituric acid value of 10 vegetable oils

2.6 10 种植物油的 OSI

OSI 主要是通过油脂氧化诱导时间的长短来表示,氧化诱导时间越长,则该油脂的氧化稳定性越好,抗氧化能力越强^[28-29]。10 种植物油的 OSI 结果见图 4。120 °C 时,10 种植物油的 OSI 为:乳木果油>葡萄籽油>山茶籽油>甜杏仁油>紫苏籽油>玫瑰果油>

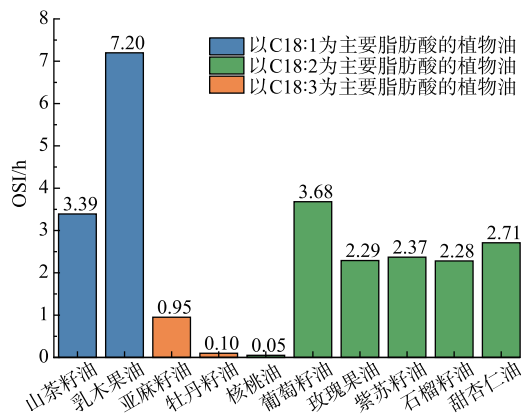


图 4 10 种植物油的 OSI
Fig. 4 Oil stability index of 10 vegetable oils

石榴籽油>亚麻籽油>牡丹籽油>核桃油。OSI 越小,表明植物油氧化速度越快。根据植物油氧化机制,氧化速度与不饱和程度有关。氧化诱导时间最长的乳木果油在 10 种植物油中不饱和脂肪酸含量最低,并且主要为单不饱和脂肪酸(油酸),因此可以解释其较好的抗氧化能力。不饱和脂肪酸质量分数高于 90%的有核桃油、牡丹籽油与亚麻籽油,三者在 120 °C 下的氧化诱导时间均不超过 1 h,远短于其他 7 种植物油,分别为 0.05、0.10、0.95 h。

2.7 相关性分析

10 种植物油的部分脂肪酸组成指标见表 3。根据 10 种植物油的脂肪酸组成与氧化稳定性指标,对指标之间的变化进行相关性分析,结果见表 4。

表 3 10 种植物油的脂肪酸相关指标

Table 3 Fatty acids related indexes of 10 vegetable oils

植物油	质量分数/%							
	亚油酸	α -亚麻酸	棕榈酸	单不饱和脂肪酸	多不饱和脂肪酸	不饱和脂肪酸	饱和脂肪酸	饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸
山茶籽油	10.1	0.11	9.56	77.85	10.24	88.01	2.36	0.03
乳木果油	6.1	0.12	3.44	44.20	6.21	50.41	46.14	0.92
亚麻籽油	13.8	57.80	5.05	19.54	71.66	91.20	3.71	0.04
牡丹籽油	28.1	43.50	5.62	20.83	71.63	92.47	1.93	0.02
核桃油	62.0	8.90	7.15	19.52	70.88	90.40	2.95	0.03
葡萄籽油	57.5	6.40	10.70	20.38	63.96	84.34	4.99	0.06
玫瑰果油	62.8	0.46	6.62	25.13	63.27	88.40	5.02	0.06
紫苏籽油	63.1	0.47	6.69	24.73	63.57	88.30	5.05	0.06
石榴籽油	63.0	0.46	6.65	24.79	63.47	88.26	5.01	0.06
甜杏仁油	61.1	0.06	6.67	26.95	61.17	88.12	5.30	0.06

表 4 脂肪酸指标与氧化稳定性指标的相关性分析

Table 4 Correlation analysis of fatty acids indexes and oxidation stability indexes

指标	亚油酸	α -亚麻酸	棕榈酸	单不饱和脂肪酸	多不饱和脂肪酸	不饱和脂肪酸	饱和脂肪酸	饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸
酸价	-0.426	0.765**	-0.374	-0.282	0.219	0.023	0.035	0.033
POV	0.338	-0.008	0.026	-0.262	0.334	0.283	-0.254	-0.246
TBA 值	-0.420	0.986**	-0.355	-0.379	0.411	0.268	-0.193	-0.177
OSI	-0.341	-0.532	-0.103	0.484	-0.794**	-0.880**	0.824**	0.817**

注:* 和 ** 分别表示在 $P \leq 0.05$ 和 $P \leq 0.01$ 水平显著相关。

α -亚麻酸与酸价、TBA 值显著正相关($P_{TBA 值} < P_{酸价} \leq 0.01$)。表明 10 种植物油中 α -亚麻酸含量越高,则酸价越高,TBA 值也越高,其中游离脂肪酸含量越高的同时油脂次级氧化产物含量也越多,其更易发生氧化,且氧化稳定性越差。同时, $r_{TBA 值} > r_{酸价}$,

表明 10 种植物油中 α -亚麻酸的质量分数与 TBA 值的相关性比与酸价的相关性更高。10 种植物油的多不饱和脂肪酸、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸的质量分数以及后两者的比值均与 OSI 显著相关。其中,饱和脂肪酸质量分数、饱和脂肪酸/不饱和脂肪

酸两个指标与 OSI 呈显著正相关 ($P_{\text{饱和脂肪酸}} < P_{\text{饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸}} < 0.01$), 表明 10 种植物油的饱和脂肪酸质量分数越高或饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸比值越高时, 油脂的稳定性越好, 氧化诱导时间越长, OSI 越大。而多不饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸质量分数则与 OSI 呈显著负相关 ($P_{\text{不饱和脂肪酸}} < P_{\text{多不饱和脂肪酸}} < 0.01$), 即 10 种植物油的多不饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸的质量分数越高, 油脂稳定性越差, 氧化诱导时间越短, OSI 越小。10 种植物油的多不饱和脂肪酸、饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸以及后两者的比值与 OSI 的绝对相关系数大小依次是 $|r_{\text{不饱和脂肪酸}}| > r_{\text{饱和脂肪酸}} > r_{\text{饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸}} > |r_{\text{多不饱和脂肪酸}}|$, 说明 10 种植物油中不饱和脂肪酸含量对 OSI 的贡献率更大。

在其他相关研究中, Akoh 测定了多个不同种类油脂样品的 OSI, 发现在 110 °C 时, OSI 与油脂中不饱和脂肪酸含量无明显关系^[30]。Nosratpour 等研究了多种植物油样品在 100 °C 时的 OSI 与脂肪酸组成的相关性, 发现饱和脂肪酸、饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸两个指标与 OSI 呈显著相关 ($P \leq 0.01$), 相关系数的大小依次为 $r_{\text{饱和脂肪酸}} < r_{\text{饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸}}$, 而单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸均与 OSI 无显著相关性^[31]。造成这种出入的原因可能有几种。根据 Nosratpour 等对植物油中 OSI 与不同脂肪酸拟合的线性回归方程发现, OSI 与单不饱和脂肪酸、亚油酸、亚麻酸的含量具有不同的相关性, 因此很难简单用不饱和脂肪酸含量分析与 OSI 的相关性^[31]。而作者选择的 10 种植物油大多以多不饱和脂肪酸为主, 使得脂肪酸组成与 OSI 之间的关系得以简化, 因此分析得出不饱和脂肪酸与 OSI 之间有较高的相关性。表 4 中, 10 种植物油中多不饱和脂肪酸与

OSI 的显著相关性也进一步支持了这种可能性。另外, 油脂中的微量活性成分对植物油氧化稳定性也有影响, 可能造成了结果上的出入^[32], 后续可进一步深入研究。

3 结语

10 种植物油中大多数的不饱和脂肪酸含量较高(质量分数高于 80%)。其中牡丹籽油的不饱和脂肪酸最高, 为 92.47%(质量分数), 乳木果油的不饱和脂肪酸最低, 为 50.41%(质量分数)。不同植物油的脂肪酸组成不同, 亚麻籽油和牡丹籽油的主要脂肪酸为 α -亚麻酸, 山茶籽油和乳木果油主要脂肪酸含量为油酸 > 亚油酸 > α -亚麻酸, 核桃油、葡萄籽油、玫瑰果油、紫苏籽油、石榴籽油与甜杏仁油主要脂肪酸含量为亚油酸 > 油酸 > α -亚麻酸。

根据酸价结果, 10 种植物油中山茶籽油、玫瑰果油与紫苏籽油品质最好, 亚麻籽油较差。结合 POV 和 TBA 值对油脂样品的氧化程度有更全面的判断, 其中山茶籽油、玫瑰果油、紫苏籽油、石榴籽油和甜杏仁油的整体氧化程度不高, 乳木果油与葡萄籽油更易发生深度氧化, 核桃油虽已发生深度氧化但仍主要为初级氧化阶段, 亚麻籽油与牡丹籽油已经主要处于深度氧化阶段。

针对选取的 10 种植物油, 其饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸以及两者的比值与 OSI 均显著相关, 因此根据脂肪酸含量可以初步判断油脂的氧化稳定性。尽管对于某些油脂可用特定指标判断其新鲜度或氧化稳定性, 但每种指标都有其适用的油脂范围。研究结果为进一步科学开发我国优质小宗植物油提供依据。

参考文献:

- [1] 李加兴, 吴越, 陈选, 等. 多烯酸植物油及其保健功效研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(21): 350-354.
- [2] United States Department of Agriculture. Oilseeds: world markets and trade [EB/OL]. [2022-04-08]. <https://downloads.usda.library.cornell.edu/usda-esmis/files/tx31qh68h/0c484n813/6d5712933/oilseeds.pdf>.
- [3] 狄强, 刘渝阳. 食物安全观视角下的我国食用植物油安全保障体系构建[J]. 农村经济, 2021(10): 27-34.
- [4] YANG R, ZHANG L, LI P, et al. A review of chemical composition and nutritional properties of minor vegetable oils in China[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2018, 74: 26-32.
- [5] 张文超, 李会珍, 张志军, 等. 8 种不同植物油的脂肪酸组成及抗氧化性比较[J]. 中国油脂, 2021, 46(4): 68-71.
- [6] 鲁海龙, 张飞, 袁榕. 我国小品种油料发展现状的研究[J]. 粮食与食品工业, 2018, 25(5): 1-4.
- [7] 何东平, 罗质, 高盼. 我国食用植物油市场的挑战及机遇[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(1): 1-5.
- [8] 糟帆, 丁彩云, 马玉婷, 等. 冷/热榨亚麻籽油品质及抗氧化活性研究 [EB/OL]. (2021-09-06)[2022-05-24]. <https://doi.org/10.>

- 19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210479.
- [9] 周景瑞,王洪琳,张琴,等. 贵州地区牡丹籽油脂脂肪酸组成分析[J]. 安徽农业科学,2021,49(19):177-179.
- [10] GOUMBRI B W F,DASILVA T L T,MARINI R D,et al. African shea butter properties related to common extraction technologies:a review[J]. **Food and Bioprocess Technology**,2021,15(2):231-248.
- [11] OUZIR M,BERNOUSSI S E,TABYAOUI M,et al. Almond oil:a comprehensive review of chemical composition,extraction methods,preservation conditions,potential health benefits,and safety[J]. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**,2021,20(4):3344-3387.
- [12] 陈秋衡. 大豆为主,多油并举保障“油瓶子”供给[J]. 农经,2021(7):3.
- [13] 张若梅. 油脂抗氧化稳定性测试[J]. 粮油食品科技,2001(4):13-14.
- [14] REDONDO-CUEVAS L,CASTELLANO G,TORRENS F,et al. Revealing the relationship between vegetable oil composition and oxidative stability:a multifactorial approach[J]. **Journal of Food Composition and Analysis**,2018,66:221-229.
- [15] U.S. Food and Drug Administration. FDA completes review of qualified health claim petition for oleic acid and risk of coronary heart disease [EB/OL].[2018-11-19]. <https://www.fda.gov/food/cfsan-constituent-updates/fda-completes-review-qualified-health-claim-petition-oleic-acid-and-risk-coronary-heart-disease>.
- [16] DHARMA R K. Trans fats replacement solutions[M]. Urbana:AOCS Press,2014:136-151.
- [17] YANG M,ZHOU M,SONG L. A review of fatty acids influencing skin condition[J]. **Journal of Cosmetic Dermatology**,2020,19(12):3199-3204.
- [18] KAPOOR B,KAPOOR D,GAUTAM S,et al. Dietary polyunsaturated fatty acids(PUFAs):uses and potential health benefits[J]. **Current Nutrition Reports**,2021,10(3):232-242.
- [19] POGGETTI L,FERFUIA C,CHIABÀ C,et al. Kernel oil content and oil composition in walnut (*Juglans regia* L.) accessions from north-eastern Italy[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**,2018,98(3):955-962.
- [20] YANG C,SHANG K,LIN C,et al. Processing technologies,phytochemical constituents,and biological activities of grape seed oil (GSO):a review[J]. **Trends in Food Science and Technology**,2021,116:1074-1083.
- [21] YANG J,WEN C,DUAN Y,et al. The composition,extraction,analysis,bioactivities,bioavailability and applications in food system of flaxseed(*Linum usitatissimum* L.) oil:a review[J]. **Trends in Food Science and Technology**,2021,118:252-260.
- [22] NGUYEN T H D,VU D C. A review on phytochemical composition and potential health-promoting properties of walnuts [EB/OL]. (2021-06-12)[2021-06-12]. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1912084>.
- [23] 聂根新,吴玲,胡丽芳,等. 油茶籽油氧化稳定性研究进展[J]. 江西农业学报,2021,33(3):101-105.
- [24] DABROWSKA M,MACIEJCZYK E,KALEMBA D. Rose hip seed oil:methods of extraction and chemical composition[J]. **European Journal of Lipid Science and Technology**,2019,121(8):1-9.
- [25] 李道明,刘看看,钟小荣,等. 石榴籽油的提取、脂质组成及功能研究进展[J]. 陕西科技大学学报,2020,38(4):38-51.
- [26] 王进胜,于阿立,孙双艳,等. 紫苏籽油提取工艺及其营养功效研究进展[J]. 粮油与饲料科技,2021(5):13-17.
- [27] 冯凤琴,叶立扬. 食品化学[M]. 浙江:浙江大学出版社,2015:94-95.
- [28] 于坤,禹晓,程晨,等. 制油工艺对亚麻籽油品质及脂质伴随物含量的影响[J]. 食品科学,2020,41(16):233-243.
- [29] 连莹君. 制油工艺及内源添加物对亚麻籽油氧化稳定性影响研究[D]. 广州:暨南大学,2016.
- [30] AKOH C C. Oxidative stability of fat substitutes and vegetable oils by the oxidative stability index method[J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**,1994,71(2):211-216.
- [31] NOSRATPOUR M,FARHOOSH R,SHARIF A. Quantitative indices of the oxidizability of fatty acid compositions[J]. **European Journal of Lipid Science and Technology**,2017,119(12):1-7.
- [32] 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.