

进口红花籽油氧化过程中挥发性成分变化分析

姚伟琴¹, 员丽娟², 任小雨¹, 申雯轩¹, 徐舒婕¹, 巩志国^{*1}

(1. 乌鲁木齐海关技术中心, 新疆 乌鲁木齐 830000; 2. 西安海关技术中心, 陕西 西安 710000)

摘要:以新疆口岸进口红花籽为实验材料, 经低温物理压榨获得冷榨红花籽油, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (HS-SPME-GC-MS) 法分析红花籽油加速氧化期间挥发性成分动态变化。结果表明: 新鲜红花籽油中以己醇、己醛、己酸等 C6 化合物为特征挥发性成分, 随着氧化程度的加深, 不饱和醛的含量及种类逐渐增加。结合相对气味活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 发现, E, E-2, 4-癸二烯醛、E, E-2, 4-壬二烯醛、E-2-辛烯醛、E-2-庚烯醛等不饱和醛是氧化红花籽油的特征风味物质, 可以作为进口红花籽油品质判定的新指标。主成分分析表明, 不同氧化程度的红花籽油可以通过关键挥发性成分得到很好的区分, 以为进口红花籽油的品质判定和品名鉴定提供技术支持。

关键词:红花籽油; 加速氧化; 挥发性成分; 主成分分析

中图分类号: TS210.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283 (2024) 08-0091-08

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0100

Analysis of Volatile Components Changes During Oxidation of Imported Safflower Seed Oil YAO Wei-qin¹, YUN Li-juan², REN Xiao-yu¹, SHEN Wen-xuan¹, XU Shu-jie¹, GONG Zhi-guo^{*1} (1. Urumqi Customs Technology Center, Urumqi 830000, China; 2. Xi'an Customs Technology Center, Xi'an 710000, China)

Abstract: In this study, safflower seeds imported from Xinjiang port were used as experimental materials. Cold pressed safflower seed oil was obtained by physical pressing at low temperature. The dynamic changes of volatile components during accelerated oxidation of safflower seed oil were analysed by headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results showed that C6 compounds such as hexanol, hexanal and hexanoic acid were characteristic volatile components in fresh safflower seed oil. The content and types of unsaturated aldehydes were gradually increased with deeper oxidation. The combined relative odour activity value (ROAV) found that unsaturated aldehydes such as E, E-2, 4-decadienal, E, E-2, 4-nonadienal, E-2-octenal, and E-2-heptenal were characteristic flavour substances of oxidized safflower seed oil. Unsaturated aldehydes can be used as a new indicator for quality determination of imported safflower seed oils. Principal component analysis revealed that safflower seed oils with different levels of oxidation could be well differentiated by key volatile components. It is expected to provide technical support for quality determination and name identification of imported safflower seed oil.

Key words: safflower seed oil; accelerated oxidation; volatile components; principal components analysis

红花籽是红花 (*Carthamus tinctorius* L) 的种子, 经压榨、精炼等工序得红花籽油, 含油量 25%~37%, 人体必需脂肪酸亚油酸含量可达 67.8%~83.2%。红花籽油有“亚油酸之王”的美誉, 还含有维生素 E、植物甾醇和黄酮类等多种活性物质, 具有降血脂及胆固醇、预防心血管疾病、抗乳腺癌等功效^[1-3], 黄金种植地在中国新疆及哈萨克斯坦的希姆肯特。红花籽油是联合国粮农组织推荐的三大保健油之一, 在小品种油市场深受消费者的关注和追捧。

在我国红花籽油的消费需求为 42 万 t, 而产量仅为 31.6 万 t, 处于供不应求的状态。随着“一带一路”倡议的深入推进我国与沿线国家的油脂油料贸易水平不断提高, 2021、2022 年中国大陆

通过新疆口岸进口红花籽约 3.64、6.07 万 t, 增长了 66.8%, 然而红花籽油富含油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸, 极易氧化变质, 氧化产生的自由基、氢过氧化物、异味挥发性产物能够危害人体健康^[4]。为确保双边贸易健康、平等开展, 以及保护进口企业、油脂加工企业和消费者的切身利益,

收稿日期: 2024-02-20; 网络首发日期: 2024-04-25

基金项目: 海关总署科研项目 (2021HK213)。

作者简介: 姚伟琴 (1978-), 女, 新疆奇台人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为进出口食品检测。

通讯作者: 巩志国, E-mail: 472688422@qq.com。

引用本文: 姚伟琴, 员丽娟, 任小雨, 等. 进口红花籽油氧化过程中挥发性成分变化分析 [J]. 化学试剂, 2024, 46(8): 91-98。

进口红花籽油品名鉴定、掺假鉴别以及品质检测势在必行。

挥发性成分是评价植物油品质的重要指标,近年来,通过挥发性成分的检测鉴定油脂的品质、掺伪的研究成为热点。赵泽伟等^[5]研究了薏苡仁油加速氧化过程挥发性成分变化。吴洲等^[6]研究了山核桃加速氧化过程挥发性成分的变化。仲琴等^[7]分析了压榨菜籽油加速氧化过程挥发性成分变化。陈卓^[3]以新疆 6 个产区生产的红花籽油为研究对象,鉴定出能够反映新疆红花籽油特征香气成分,采用主成分分析法和灰色关联法建立了红花籽油掺伪判别模型。韩玉泽等^[8]应用 SPME-GC-MS 技术构建了青海亚麻籽油挥发性成分的指纹图谱及掺伪模型。

国内外学者对红花籽油的研究主要集中在经济价值、营养价值等方面,未见有关进口红花籽油挥发性成分的研究。本研究将进口红花籽经低温物理压榨获得冷榨红花籽油,采用 HS-SPME-GC-MS 联用方法分析红花籽油氧化过程中挥发性成分变化规律,为进口红花籽油的品质、品名鉴定提供数据支撑,为科学控制红花籽油氧化、提高其品质稳定性提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

固相微萃取手动进样手柄、75 μm 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (CAR/PDMS) 萃取头 (美国 Supelco 公司); 22 mL PTFE/硅橡胶顶空瓶 (美国 PE 公司); 7890B/5977A 型气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); ZYJ-709 型家用榨油机 (东莞市房太电器有限公司); CF16RN 型离心机 (日本日立公司); MS1602S 型电子天平 (瑞士梅特勒公司); 谷物选筛 (上海嘉定粮油仪器有限公司); VO 400 型真空干燥箱 (德国美默尔特公司)。

三氯甲烷、冰乙酸、乙醚、异丙醇 (国药集团化学试剂有限公司); 所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 实验样品的制备

收集自阿拉山口口岸进口表面白色有光泽无异味的红花籽约 5 kg, 过孔径为 4.0、2.5 mm 的谷物选筛, 除去杂草种子等杂质, 手工去除石子、土粒、秸秆等杂质, 取适量用家用榨油机室温压榨油, 收集于 50 mL 离心管中, 以 8 000 r/min 离心 5 min 除去杂质, 获得冷榨红花籽油实验样品。

1.2.2 加速氧化实验

参照文献^[4]的方法稍作修改, 将 500 g 红花籽油分装于 3 个 250 mL 带盖无色透明的磨口三角瓶中, 盖子轻微盖上, 放入 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的干燥箱中连续加热氧化 30 d, 每隔 12 h 对其进行晃动, 并随意更换它们在恒温箱中的位置。每隔 5 d 取出适量氧化的样品, 进行分析测定。

1.2.3 酸价、过氧化值的测定

按照 GB 5009.229—2016^[9] 中冷溶剂指示剂滴定法测定红花籽油的酸价。按照 GB 5009.227—2016^[10] 中滴定法测定红花籽油的过氧化值。

1.2.4 红花籽油挥发性成分的萃取、检测、鉴定

以下方法参考文献^[11]的方法, 并稍作修改。

SPME 条件: 将萃取头于 300°C 老化 30 min, 以去除杂质, 直至无干扰杂峰出现。分别称取 2 g 红花籽油样品于 22 mL 具聚四氟乙烯隔垫密封的顶空瓶中, 将已老化的 75 μm CAR/PDMS 萃取头通过隔垫插入顶空瓶中, 推出纤维头, 置于 80°C 恒温水浴中顶空吸附 30 min, 气相色谱-质谱联用仪进样口解吸 5 min, 拔出萃取头, 开始采集。

GC 条件: DB-WAX 毛细管柱 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$); 进样口温度 230°C ; 程序升温: 柱温 35°C , 保持 5 min; 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 50°C , 保持 5 min; 以 $5.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 230°C , 保持 5 min; 载气为 99.999% 高纯 He; 载气流量 $1.0\text{ mL}/\text{min}$; 不分流进样。

MS 条件: 电子轰击离子源 (EI), 离子源温度 230°C , 电子能量 70 eV, 四极杆温度 150°C , 传输线温度 230°C , 质量扫描范围 (m/z) 45~450。

积分条件: 化学工作站积分, 初始面积截除 2; 初始峰宽 0.05; 肩峰检测关闭; 初始阈值 11.0; 积分器关闭 44 min。

定性定量分析: 各挥发性成分经过 NIST14 谱库检索定性分析, 结合所得化合物的分子式、CAS 号、保留时间以及参考有关文献进行人工分析, 更准确的鉴定各挥发性成分, 用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。

1.2.5 相对气味活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 计算

参照文献^[12]评价各挥发性风味化合物对红花籽油总体风味的贡献程度, 确定关键风味物质。ROAV 的计算按下式计算:

$$\text{ROAV}_i = (C_i/T_i) \times (T_{\text{max}}/C_{\text{max}}) \times 100$$

式中: ROAV_i 为相对气味活度值, %; C_i 为各挥发性物质的

相对含量,%; T_i 为各挥发性物质的感觉阈值, $\mu\text{g}/\text{kg}$; C_{max} 为对总体气味贡献最大的挥发性物质的相对含量,%; T_{max} 为对总体气味贡献最大的挥发性物质的感觉阈值, $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.2.6 数据分析

采用 Microsoft Excel 对数据进行统计;采用 Origin2021 软件绘制图表。

2 结果与讨论

2.1 红花籽油加速氧化过程中酸价、过氧化值的测定

过氧化值表示油脂一级产物氢过氧化物的数量,通过检测过氧化值可以反映油脂抗氧化降解的稳定性,同时也反映了油脂的初级氧化程度。酸价是指油脂中的甘油三酯水解所产生的游离脂肪酸的含量,酸价的高低不仅是体现油脂品质的一项重要指标,也是衡量所用原料霉变程度的依据之一^[13]。本研究中红花籽油未作任何抗氧化措施,红花籽油在加速氧化过程中过氧化值和酸价的变化如图 1 所示。由图 1 可知,在加速氧化过程中,红花籽油过氧化值的变化更为显著,与红花籽油中不饱和脂肪酸的氧化有关,红花籽油的初始过氧化值是 1.8 mmol/kg,初始酸价(KOH)是 0.44 mg/g,达到 GB/T 22465—2008《红花籽油》^[14] 规定一级红花籽油的标准,在加速氧化 10 d 时,过氧化值是国标规定最大限量的 2.9 倍,氧

化 30 d 时是初始值的 35.3 倍,红花籽油极易氧化,红花籽油生产企业在加工、贮藏过程中要适当采取抗氧化措施,延长红花籽油的货架期。

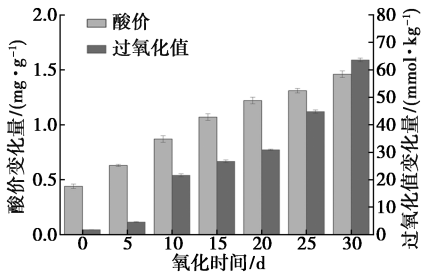


图 1 红花籽油氧化期间酸价和过氧化值变化情况

Fig.1 Changes in acid value and peroxide value during oxidation of safflower seed oil

2.2 红花籽油加速氧化过程中挥发性成分变化分析

本研究在新鲜红花籽油及加速氧化 5、10、15、20、25、30 d 的红花籽油样品中共鉴定出 65 种挥发性成分,结果如表 1 所示。将挥发性成分按照化合物类别进行分类,主要包括 13 种醇类物质、16 种醛类物质、8 种酸类物质、12 种烯烃类物质、7 种酮类物质、6 种酯类物质、2 种杂环类物质、1 种苯类物质。在整个氧化期间变化明显的为醇类物质和醛类物质,新鲜油、氧化 15 d 红花籽油、氧化 30 d 红花籽油样品总离子流色谱图,见图 2。

表 1 红花籽油氧化期间挥发性成分分析结果^注

Tab.1 Analysis results of volatile components during oxidation of safflower seed oil

序号	化合物名称	相对百分含量/%						
		新鲜油	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d
醇类								
1	戊醇	3.78	2.22	1.62	1.50	1.32	1.18	0.98
2	2-庚醇	0.41	0.37	0.31	0.29	0.30	0.31	0.32
3	己醇	37.65	28.51	16.27	12.97	10.36	5.24	1.63
4	3-辛醇	0.19	0.20	0.20	0.18	0.21	0.19	ND
5	3,5-辛二烯-2-醇	ND	ND	ND	ND	0.88	0.85	0.64
6	E-2-己烯-1-醇	0.29	0.22	0.06	ND	ND	ND	ND
7	1-辛烯-3-醇	1.54	1.62	1.90	2.02	2.17	2.23	3.68
8	庚醇	0.83	0.69	0.35	0.51	0.50	0.45	0.26
9	E-2-庚烯-1-醇	1.54	1.38	0.75	1.06	1.11	1.10	0.40
10	辛醇	0.67	0.69	0.70	0.72	0.75	0.71	0.63
11	Z-2-辛烯-1-醇	2.82	2.32	1.96	2.01	2.19	1.86	0.98
12	5-乙基-1-环戊烯基甲醇	0.41	0.35	0.18	0.24	0.27	0.26	0.25
13	苯乙醇	0.26	0.21	0.16	0.17	0.19	0.19	0.14
醇类物质总含量		50.39	38.78	24.46	21.67	20.25	14.57	9.91

续表

序号	化合物名称	相对百分含量/%						
		新鲜油	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d
醛类								
14	己醛	8.53	14.65	15.39	13.70	11.29	10.33	6.96
15	E-2-戊烯醛	ND	ND	0.18	0.18	0.17	0.17	0.39
16	E-2-己烯醛	0.20	0.33	0.62	0.67	0.57	0.62	1.12
17	庚醛	0.12	0.21	0.34	0.47	0.34	0.27	0.15
18	辛醛	ND	ND	0.56	0.45	0.33	0.30	0.09
19	E-2-庚烯醛	0.98	2.26	4.45	5.77	7.46	8.13	18.26
20	壬醛	0.12	0.21	0.66	0.49	0.46	0.44	0.25
21	E-2-辛烯醛	1.69	2.27	4.02	5.44	6.27	7.84	9.21
22	糠醛	0.17	0.17	0.12	0.14	0.20	0.16	0.14
23	E,E-2,4-庚二烯醛	ND	0.13	0.40	0.52	0.57	0.71	3.25
24	苯甲醛	0.33	0.36	0.28	0.29	0.44	0.51	0.10
25	E-2-癸烯醛	0.05	0.05	0.16	0.11	0.14	0.14	0.19
26	E-2-壬烯醛	0.10	0.13	0.14	0.16	0.2	0.22	0.20
27	4-甲基苯甲醛	ND	0.18	0.19	0.25	0.38	0.37	0.37
28	E,E-2,4-癸二烯醛	ND	0.18	0.50	1.14	1.96	2.32	4.99
29	E,E-2,4-壬二烯醛	ND	ND	0.59	0.65	0.78	1.02	1.63
	醛类物质总含量	12.29	21.13	28.60	30.43	31.56	33.55	47.30
酮类								
30	2-庚酮	0.29	0.31	0.64	0.86	0.58	0.52	0.24
31	2-辛酮	ND	ND	0.08	0.10	0.09	0.09	0.08
32	3-辛烯-2-酮	0.52	0.57	0.76	0.80	ND	ND	ND
33	E,E-3,5-辛二烯-2-酮	0.16	0.06	0.04	0.05	0.39	0.40	0.14
34	苯乙酮	0.24	0.16	0.18	0.22	0.24	0.23	0.24
35	3,4-二甲基-2,5-呋喃酮	ND	ND	0.04	0.03	0.03	0.05	0.20
36	3-壬烯-2-酮	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.24
	酮类物质总量	1.21	1.10	1.74	2.06	1.33	1.29	1.14
酸类								
37	乙酸	1.23	1.11	0.74	1.00	0.89	0.82	0.56
38	丁酸	0.11	0.13	0.12	0.18	0.18	0.20	0.06
39	戊酸	1.27	1.19	1.58	1.80	1.58	1.50	0.65
40	己酸	15.70	16.37	24.09	24.03	23.27	21.97	13.15
41	庚酸	0.49	0.48	0.65	0.65	0.57	0.69	0.49
42	辛酸	1.05	0.88	0.55	0.37	0.53	1.19	1.25
43	壬酸	3.28	3.93	2.04	1.40	1.86	5.15	5.71
44	正癸酸	0.15	0.43	0.23	0.28	0.25	0.54	0.63
	酸类物质总量	23.28	24.52	30.00	29.71	29.13	32.06	22.5
酯类								
45	甲酸己酯	0.68	0.37	0.26	0.46	0.43	0.37	0.11
46	乙酸己酯	0.54	0.45	0.28	0.42	0.46	0.39	0.19
47	乙酸辛酯	0.21	0.23	0.13	0.08	0.09	0.09	0.15
48	正己酸乙烯酯	0.35	0.44	1.67	1.28	1.37	1.31	0.87
49	丙位己内酯	0.51	0.57	0.72	0.84	0.82	0.82	0.08
50	丙位壬内酯	0.22	0.22	0.19	0.25	0.29	0.30	0.25
	酯类物质总量	2.51	2.28	3.25	3.33	3.46	3.28	1.65

续表

序号	化合物名称	相对百分含量/%						
		新鲜油	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d
烯烃类								
51	α -蒎烯	0.40	0.36	0.09	0.13	0.14	0.12	0.06
52	桉烯	0.37	0.28	0.05	0.13	0.15	0.11	0.08
53	β -月桂烯	0.12	0.14	0.11	0.06	0.10	0.09	0.08
54	D-柠檬烯	0.66	1.56	0.70	1.02	1.32	1.09	0.66
55	乙酰基环己烯	ND	ND	ND	ND	ND	0.23	1.49
56	β -水芹烯	0.26	0.37	0.08	0.07	0.08	0.07	0.06
57	白菖烯	0.17	0.11	0.18	0.10	0.12	0.12	0.13
58	石竹烯	0.24	0.30	0.31	0.33	0.35	0.40	0.32
59	1,2-环氧庚烷	0.53	0.47	0.87	0.58	0.48	0.45	0.22
60	1-十四烯	0.12	0.19	0.15	0.17	0.20	0.23	0.22
61	1-十五烯	2.50	3.44	4.16	4.58	4.99	5.32	6.63
62	伞花烃	0.76	1.00	0.34	0.45	0.49	0.44	0.41
	烯烃类物质总量	6.13	8.22	7.04	7.62	8.42	8.67	10.36
呋喃类								
63	2-正丁基呋喃	0.32	0.34	0.32	0.32	0.35	0.31	0.31
64	2-戊基呋喃	2.51	2.94	3.02	4.11	4.81	5.62	6.54
	呋喃类物质总量	2.83	3.28	3.34	4.43	5.16	5.93	6.85
苯类								
65	甲苯	0.12	0.13	0.19	0.20	0.25	0.21	0.23
	苯类物质总量	0.12	0.13	0.19	0.20	0.25	0.21	0.23

注:ND 代表未检出。

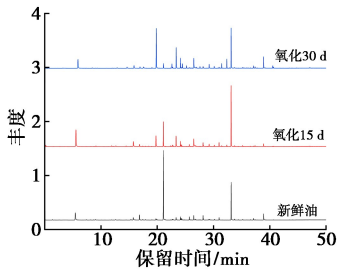


图 2 不同氧化程度红花籽油总离子流色谱图
Fig.2 Total ion flow chromatogram of safflower seed oil with different oxidation degree

新鲜红花籽油中醇类物质含量最高,占总挥发性物质 50.39%。醇类化合物一般气味柔和,具有植物芳香气味,主要来源于脂肪酸的二级氢过氧化物降解或羰基化合物还原^[15,16]。己醇是新鲜红花籽油的关键风味物质,含量达到 37.65%,占醇类物质的 74.72%,具有杏仁味、青草味,与红花籽油风味呈正相关,可能来源于红花籽的压榨过程,红花籽细胞组织被破坏而释放出的一些酶,如酰基水解酶、脂氧合酶、过氧化氢酶、醇乙酰基转移酶等将亚油酸以及亚麻酸转化成己醇。有研究^[11,17]表明,冷榨亚麻籽油含有较高含量的己醇,随着氧化进程的推进,1-辛烯-3-醇含量

逐渐增加,是亚油酸氢过氧化物的次级产物,加速氧化 30 d 时,1-辛烯-3-醇的含量是新鲜红花籽油的 2.4 倍,具有蔬菜味、蘑菇味,气味阈值较低,对红花籽油异味贡献较大,与红花籽油风味呈负相关。戊醇含量在整个氧化期间逐渐减少,气味阈值较高,对整体风味贡献较小,整个氧化期间醇类物质含量明显减少,己醇是其中的决定性因素,30 d 氧化红花籽油中己醇含量仅为 1.63%,见表 1、图 2。通过检测己醇的含量可以间接判断未经精炼的冷榨红花籽油品质。

醛类物质来源于不饱和脂肪酸的氧化降解和脂质自动氧化^[18,19],5~9 个碳原子的醛具有草木味、油脂味、清香味,常被作为冷榨植物油的香气评价标准。新鲜红花籽油中饱和直链醛己醛的含量最高,来源于 13-亚油酸氢过氧化物的裂解,低浓度时呈现青草香味,高浓度时有酸败、令人作呕的气味。在氧化 10 d 内,己醛的含量从 8.53%迅速上升到 15.39%,其后开始下降,可能原因是氧化中前期 13-亚油酸氢过氧化物的裂解较快所致。新鲜红花籽油中醛类物质 6 种,含量 12.29%,加速氧化 15 d 的红花籽油中醛类物质达到 16 种,30 d 氧化红花籽油中醛类物质

(47.30%)为主要挥发性物质,其中 E-2-庚烯醛(18.26%)>E-2-辛烯醛(9.21%)>己醛(6.96%)>E,E-2,4-癸二烯醛(4.99%)>E,E-2,4-庚二烯醛(3.25%)>E,E-2,4-壬二烯醛(1.63%)>E-2-己烯醛(1.12%)。随着氧化程度的加深,单不饱和醛和多不饱和醛的含量直线上升,气味阈值较低,是红花籽油氧化的异味物质,E-2-庚烯醛、E-2-辛烯醛、E,E-2,4-癸二烯醛、E,E-2,4-壬二烯醛主要来源于亚油酸的氧化降解^[18]。E,E-2,4-庚二烯醛、E-2-己烯醛是亚麻酸的氧化降解产物^[20],课题组对阿拉山口口岸进口红花籽油脂脂肪酸组成进行调查,发现亚麻酸含量在 0.09%~0.26%之间,新鲜红花籽油中检出 E-2-己烯醛(0.2%),并未检出 E,E-2,4-庚二烯醛。醛类物质的种类和含量变化一定程度上反映出红花籽油的氧化程度。

酸类物质是植物油中游离脂肪酸断裂产物,气味阈值较高,对整体气味贡献较小。由表 1 可知,8 种酸类物质在所有样品中均检出。己酸、壬酸是主要酸类挥发性物质,己酸主要是脂氧合酶路径中的酶解反应产生^[21],在红花籽油中含量较高,可能是红花籽油青腥味的来源。壬酸含量变化不稳定,在 25、30 d 的油样中明显增加,与红花籽油氧化过程密切相关,这与徐立荣^[20]对亚麻籽油的研究结论一致。

酮类化合物来源于不饱和脂肪酸的热氧化降解^[18],2-辛酮、3,4-二甲基-2,5-呋喃酮在氧化 10 d 的红花籽油中检出,3-壬烯-2-酮在氧化 30 d 的红花籽油中检出,可能为异味化合物。

烯烃类物质可作为醛、酮物质的前体物质对

风味形成具有潜在作用,可能对样品风味变化有所影响^[22]。乙酰基环己烯在加速氧化 25 d 的红花籽油样品中检出,含量较低,在氧化 30 d 的红花籽油样品中的检出量是 25 d 的 6.5 倍,可能为亚麻酸氧化产物。有报道^[11]表明,在进口冷榨亚麻籽油中检出含量为 1.84%的乙酰基环己烯,1-十五烯是红花籽油的特有物质,在整个氧化过程中呈现增加趋势,未检索到这两种烯烃的感觉阈值和气味描述。

两种呋喃类物质在所有测试样品中均有检出,2-戊基呋喃是 9-亚油酸氢过氧化物的降解产物^[16,18],其在亚油酸含量相对较高的植物油中含量较高,阈值较低,呈现泥土味、蔬菜味,是红花籽油的特征成分,在氧化过程中含量呈增加趋势。

结合图 1、表 1 可知,随着氧化程度的加深,不饱和醛的含量与种类明显增加,与红花籽油氧化密切相关。新鲜红花籽油以 C6 的直链醛、醇、酸化合物含量较高,占总挥发性物质 61.88%,原因可能是红花籽在生长过程中亚油酸可以通过脂氧合酶途径产生 C5、C6 的化合物^[23]。

2.3 红花籽油风味物质的 ROAV 分析

本研究共检索到 41 种挥发性成分的感觉阈值,应用 1.2.5 中所列参考文献中的公式计算 ROAV 值。一般认为,ROAV ≥ 1 的组分为所分析样品的关键风味化合物,0.1 $\leq$ ROAV<1 的组分对样品的总体风味具有重要的修饰作用^[12],ROAV<0.1 时,其贡献几乎可忽略。气味描述及 ROAV 结果见表 2,仅列出 ROAV ≥ 0.1 的风味物质 27 种,所有组分 ROAV ≤ 100 。

表 2 红花籽油氧化过程关键风味成分的分析

Tab.2 Analysis of key flavour components during the oxidation process of safflower seed oil

化合物名称	阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ROAV							气味描述
		新鲜油	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	
己醇	250 ^[12]	7.94	3.50	0.91	0.32	0.15	—	—	杏仁味、青草味
1-辛烯-3-醇	1 ^[12]	81.24	49.76	26.60	12.40	7.75	6.73	5.16	土腥味、蘑菇味、油腻气息
庚醇	330 ^[12]	0.13	—	—	—	—	—	—	油脂、辛辣气味
辛醇	110 ^[12]	0.32	0.19	—	—	—	—	—	脂肪味、橘子味
Z-2-辛烯-1-醇	40 ^[12]	3.72	1.78	0.69	0.31	0.20	0.14	—	—
苯乙醇	86 ^[12]	0.17	—	—	—	—	—	—	花香味
己醛	4.5 ^[5]	100.00	100.00	47.88	18.69	8.96	6.93	2.17	油脂味、青草味
E-2-己烯醛	17 ^[5]	0.62	0.60	0.51	0.24	0.12	0.11	—	水果、绿叶清香
庚醛	3 ^[5]	2.11	2.15	1.59	0.96	0.40	0.27	—	脂肪味、腐臭味
辛醛	0.7 ^[5]	—	—	11.20	3.95	1.68	1.29	0.18	脂肪味、肥皂味
E-2-庚烯醛	13 ^[6]	3.98	5.34	4.79	2.73	2.05	1.89	1.97	青草味、油脂味
壬醛	1 ^[5]	6.33	6.45	9.24	3.01	1.64	1.33	0.35	油脂味
E-2-辛烯醛	3 ^[5]	29.72	23.24	18.76	11.13	7.46	7.89	4.31	青草、黄瓜、脂肪、鸡肉味

续表

化合物名称	國值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ROAV							气味描述
		新鲜油	5 d	10 d	15 d	20 d	25 d	30 d	
糠醛	0.28 ^[6]	32.03	18.65	6.00	3.07	2.55	1.72	0.70	油脂、木香味
E,E-2,4-庚二烯醛	10 ^[6]	—	0.40	0.56	0.32	0.20	0.21	0.46	坚果、油脂味
E-2-癸烯醛	0.4 ^[5]	6.59	3.84	5.60	1.69	1.25	1.06	0.67	橙子味、家禽肉味
E-2-壬烯醛	0.08 ^[5]	65.94	49.91	24.50	12.28	8.93	8.30	3.51	脂肪味
E,E-2,4-癸二烯醛	0.07 ^[5]	—	78.99	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	脂肪味、蜡味、油炸味
E,E-2,4-壬二烯醛	0.09 ^[24]	—	—	91.78	44.35	30.95	34.20	25.41	脂肪味、油炸味
己酸	3 000 ^[5]	0.28	0.17	0.11	—	—	—	—	干酪、油脂味
壬酸	1 000 ^[7]	0.17	0.12	—	—	—	—	—	脂肪味
乙酸己酯	2 ^[25]	14.24	6.91	1.96	1.29	0.82	0.59	0.13	清香味、甜香味
丙位壬内酯	65 ^[7]	0.18	0.10	—	—	—	—	—	杏仁味、桃花香
α -蒎烯	1 ^[22]	21.10	11.06	1.26	0.80	0.50	0.36	—	松木香、清香
桉烯	37 ^[22]	0.53	0.23	—	—	—	—	—	胡椒、松节油味
β -月桂烯	15 ^[26]	0.42	0.29	0.10	—	—	—	—	果香、甜香
2-戊基呋喃	6 ^[5]	22.07	15.05	7.05	4.21	2.86	2.83	1.53	泥土味、蔬菜味

由表 2 可知,新鲜红花籽油中鉴定出 14 种关键风味物质,醛类物质 8 种,醇类物质 3 种,酯类物质 1 种,烯炔类物质 1 种,呋喃类物质 1 种,修饰香气物质 9 种;加速氧化 30 d 的红花籽油样品中鉴定出 8 种关键风味物质,醛类物质 6 种、醇类物质 1 种、呋喃类物质 1 种,修饰香气物质 6 种。醛类物质对红花籽油整体香气贡献最大,这些风味物质的协同、抑制、叠加等赋予新鲜红花籽油和氧化红花籽油的风味。

2.4 不同氧化程度红花籽油关键挥发性成分的主成分分析

主成分分析(PCA)是一种聚类方法,采取降维处理后,使复杂数据得到可视化识别^[27],根据挥发性成分的 ROAV 及含量变化,对 7 个红花籽油样品的 27 个关键风味物质和修饰香气物质做主成分分析。由图 3 可知,通过检测变量挥发性成分,不同氧化程度红花籽油的第一主成分

(PC-1)与第二主成分(PC-2)对于总方差的贡献率分别为 56.4%、29.1%,累计贡献率为 85.5%,可以反映原始数据的信息,不同氧化程度的样品点互不重叠,能显著分离,通过 PCA 可以有效区分不同氧化程度的红花籽油。

3 结论

本研究监测了新鲜红花籽油及加速氧化 5、10、15、20、25、30 d 红花籽油的酸价、过氧化值及挥发性成分的变化。在氧化期间酸价小幅度的上升,过氧化值大幅度增加,过氧化值是评估红花籽油氧化程度敏感又直接的指标。新鲜红花籽油中醇类物质为主要挥发性成分,己醇含量较高,随着氧化时间的延长,挥发性成分变化明显,氧化 30 d 的红花籽油品质劣变严重,醛类物质(47.30%)为主要挥发性成分,不饱和醛含量为 39.24%,占醛类物质的 82.96%,不饱和醛可以作为进口红花籽油品质判定的新指标。

本研究建立的挥发性成分检测方法具有无损、普适、环保、灵敏度高、分辨率高的特点,用于口岸实验室将大大缩短检测时限,加快通关速度,为油脂油料进口企业节省成本,研究结果可作为进口红花籽油品名鉴定和品质判定的依据,破除一线执法困境,由于新疆各口岸红花籽的进口量逐年增加,后续将研究红花籽原料品质劣变对红花籽油品质的影响。

参考文献:

[1]梁慧珍,许兰杰,余永亮,等.红花籽油中脂肪酸组成

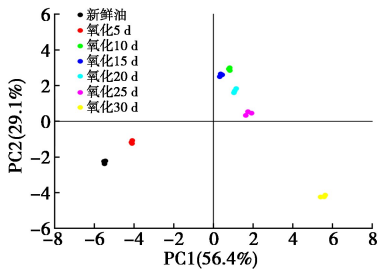


图 3 不同氧化程度红花籽油挥发性风味成分主成分分析

Fig.3 Principal component analysis of volatile flavour components of safflower seed oil with different degrees of oxidation

- 评价与分析[J].食品科学,2021,42(6):244-249.
- [2]王沛琦,胡学礼,李雪蓉,等.红花种质资源表型多样性分析[J].热带作物学报,2019,40(6):1 102-1 107.
- [3]陈卓.新疆红花籽油特征挥发性香气分析在品控中的应用[D].石河子:石河子大学,2018.
- [4]曹君.不同脂肪酸结构食用油的氧化规律及其动力学研究[D].南昌:南昌大学,2015.
- [5]赵泽伟,丁筑红,顾苑婷,等.基于 SPME-GC-MS 和电子鼻分析薏苡仁油加速氧化过程挥发性成分变化[J].食品科学,2019,40(16):220-226.
- [6]吴洲,叶敏倩,吴峰华,等.基于 SPME-GC-MS 结合化学计量学分析山核桃加速氧化过程挥发性成分的变化[J].中国油脂,2022,47(11):44-50.
- [7]仲琴,薛寒,楼展展,等.压榨菜籽油加速氧化过程挥发性成分变化分析[J].食品工业科技,2021,42(21):91-99.
- [8]韩玉泽,王兴瑞,李应霞,等.基于 SPME-GC-MS 的青海亚麻籽油挥发性组分指纹图谱构建及掺伪识别[J].现代食品科技,2021,37(11):364-371.
- [9]国家卫生和计划生育委员会.食品中酸价的测定:GB 5009.229—2016[S].北京:中国标准出版社,2016-08-31.
- [10]国家卫生和计划生育委员会.食品中过氧化值的测定:GB 5009.227—2016[S].北京:中国标准出版社,2016-08-31.
- [11]姚伟琴,王静静,王思源,等.新疆口岸进口亚麻籽油中关键挥发性成分的研究[J].中国口岸科学技术,2023,5(10):42-50.
- [12]刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,(7):370-374.
- [13]陈劲松,赖琼玮,黄闰,等.霉变油茶籽对压榨油茶籽油的影响研究[J].中国油脂,2019,44(3):99-101.
- [14]国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.红花籽油:GB/T 22465—2008[S].北京:中国标准出版社,2009-01-20.
- [15]魏长庆.新疆胡麻油特征香气成分鉴别及其产生机制研究[D].无锡:江南大学,2015.
- [16]王建辉,王秀,陈奇,等.氧化分解过程中亚油酸组成成分及挥发性物质的变化[J].食品与机械,2016,32(5):5-10.
- [17]杨金娥,黄庆德,周琦,等.冷榨和热榨亚麻籽油挥发性成分比较[J].中国油料作物学报,2013,35(3):321-325.
- [18]徐星.植物油氧化过程中脂肪酸和挥发性成分变化的研究[D].杭州:浙江工商大学,2013.
- [19]文志勇,孙宝国,梁梦兰,等.脂质氧化产生香味物质[J].中国油脂,2004,(9):41-44.
- [20]徐立荣.食用油贮藏过程自动氧化变化规律研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2017.
- [21]于文龙,郝楠,吴凯晋,等.HS-SPME-GC-MS-O 联用分析不同加工工艺亚麻籽油特征香气成分[J].食品科学,2019,40(18):266-272.
- [22]潘晓倩,周慧敏,李素,等.卤牛肉贮藏过程中气味活性化合物变化及异味分析[J].食品科学,2021,42(22):240-248.
- [23]LEE E, CHOE E. Changes in oxidation-derived off-flavor compounds of roasted sesame oil during accelerated storage in the dark[J]. *Biocatal. Agr. Bio.*, 2012, 1(1): 89-93.
- [24]王丽,刘光宪,张德权,等.安福火腿游离脂肪酸、风味物质及氨基酸分析[J].食品工业科技,2021,42(16):236-242.
- [25]吕虹霞.低温烘烤胡麻籽对胡麻油挥发性成分的影响[J].粮食与油脂,2022,35(3):94-98.
- [26]孙灵霞,李苗云,靳春杰,等.基于电子鼻和气质联用技术分析不同品牌道口烧鸡的香气差异性[J].食品与发酵工业,2020,46(6):238-243.
- [27]王红林,解璞,尚雪英,等.刺梨果汁类产品品质分析与综合评价[J].化学试剂,2023,45(3):132-140.