

# 核桃调和油在不同烹饪温度下氧化稳定性的变化

徐丹亚<sup>1</sup>, 焦云琦<sup>1</sup>, 闫皓<sup>2</sup>, 卢亮亮<sup>1</sup>, 李晓曼<sup>1</sup>, 刘凤兰<sup>3</sup>, 孔令明<sup>1\*</sup>, 孙丽娜<sup>4\*</sup>

(1. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆乌鲁木齐 830000) (2. 新疆维吾尔自治区药品检验研究所, 新疆乌鲁木齐 830011) (3. 新疆林科院经济林研究所, 新疆乌鲁木齐 830000) (4. 新疆农业科学院农业机械化研究所, 新疆乌鲁木齐 830000)

**摘要:** 为保持核桃油热加工过程中营养和热稳定性, 将核桃油与亚麻籽油、花生油、红花籽油和菜籽油进行调和, 根据中国营养学会推荐脂肪酸摄入量, 利用数学模型计算出核桃调和油中各原料所占比例, 研制出核桃油含量分别为 1%、5%、15%、25% 的营养均衡核桃调和油。分析中式烹饪温度下核桃调和油的过氧化值、茴香胺值和总氧化值及品质变化和脂肪酸含量的变化。结果表明, 4 种调和油饱和脂肪酸 (SFA)、单不饱和脂肪酸 (MUFA) 和多不饱和脂肪酸 (PUFA) 的质量分数比例接近 0.27:1:1,  $n-6/n-3$  脂肪酸均在 (4~6):1 推荐值范围之内, 符合人体对脂肪酸均衡摄入的需求。1%、5%、15%、25% 的调和油过氧化值、茴香胺值和总氧化值随加热温度升高而升高, 210 °C 时 PUFA/SFA 比值分别为 0.30%、0.39%、0.70%、0.96%, MUFA/PUFA 比值较纯核桃油分别增加 0.03%、0.07%、0.11%、0.14%,  $n-6/n-3$  脂肪酸比例介于 4.42~5.76 之间过氧化值、茴香胺值及总氧化值均低于纯核桃油, 表明纯核桃油经过调和, 有助于减缓氧化物的生成, 提高热稳定性, 维持脂肪酸的膳食平衡。

**关键词:** 核桃油; 调和油; 计算机建模; 热稳定性; 脂肪酸组成

文章编号: 1673-9078(2023)01-254-261

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.1.0044

## Changes in the Oxidation Stability of Walnut Blend Oil at Different Cooking Temperatures

XU Danya<sup>1</sup>, JIAO Yunqi<sup>1</sup>, YAN Hao<sup>2</sup>, LU Liangliang<sup>1</sup>, LI Xiaoman<sup>1</sup>, LIU Fenglan<sup>3</sup>, KONG Lingming<sup>1\*</sup>, SUN Li'na<sup>4\*</sup>

(1.College of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830000, China) (2.Institute of Drug Control, Urumqi 830011, China)(3. Economic Forest Research Institute, Xinjiang Academy of Forestry, Urumqi 830000, China) (4.Institute of Agricultural Mechanization, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830000, China)

**Abstract:** In order to maintain nutritional and thermal stability of walnut oil during thermal processing, walnut oil was blended with flaxseed oil, peanut oil, safflower oil and rapeseed oil. According to the intake of fatty acids recommended by the Chinese Nutrition Society, the proportion of each raw material in walnut blend oil was calculated by a mathematical model. Nutritionally balanced walnut blend oils containing 1%, 5%, 15% and 25% walnut oil, respectively, were developed. The changes in peroxidation value, anisidine value and total oxidation value as well as quality and fatty acid content of walnut oil were analyzed at the temperatures of Chinese cooking. The results showed that the ratios of saturated fatty acids (SFA), monounsaturated fatty acids (MUFA) and polyunsaturated fatty acids (PUFA) of the four kinds of blended oils were close to 0.27:1:1, and  $n-6/n-3$  fatty acids were all within the recommended value range of (4~6):1, which met the human body's requirement for a balanced intake of fatty acids. The peroxidation value, anisidine value and total oxidation value of the 1%, 5%, 15% and 25% blend oils

引文格式:

徐丹亚,焦云琦,闫皓,等.核桃调和油在不同烹饪温度下氧化稳定性的变化[J].现代食品科技,2023,39(1):254-261

XU Danya, JIAO Yunqi, YAN Hao, et al. Changes in the oxidation stability of walnut blend oil at different cooking temperatures [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(1): 254-261

收稿日期: 2022-01-15

基金项目: 新疆自治区级“人才引领林果业提质增效”试点工作核桃产业专家团队项目

作者简介: 徐丹亚 (1997-), 女, 硕士研究生在读, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 329521628@qq.com

通讯作者: 孔令明 (1976-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 农产品加工, E-mail: klingming@126.com; 共同通讯作者: 孙丽娜 (1984-), 女, 高级工程师, 研究方向: 农产品加工贮藏, E-mail: 77164870@qq.com

increased with an increase of heating temperature, and the PUFA/SFA ratio at 210 °C decreased by 0.30%, 0.39%, 0.70% and 0.96% compared with pure walnut oil, respectively. Compared with the pure walnut oil, the MUFA/PUFA ratio increased by 0.03%, 0.07%, 0.11% and 0.14%, respectively. The ratio of n-6/n-3 fatty acids ranged within 4.42~5.76, with the peroxide value, anisidine value and total oxidation value all lower than those of the pure walnut oil. These results indicate that the blending of pure walnut oil with certain oils could help to slow down the formation of oxides while improving oil's thermal stability and maintaining a dietary balance of fatty acids.

**Key words:** walnut oil; blended oil; computer modeling; thermal stability; fatty acid composition

核桃 (*Juglans spp.*) 属于胡桃科桃属植物, 是世界四大干果之一<sup>[1]</sup>。在我国, 核桃的种植面积及产量位居世界之首, 新疆作为主产区之一, 核桃资源丰富, 除了作为传统商品鲜食外, 还可作为木本油料作物, 其含油量高达 60%~70%, 以“油料作物之王”著称<sup>[2]</sup>。核桃油是一种高营养的食用油, 其不饱和脂肪酸含量高达 90% 以上, 内含人体不能合成的亚油酸和亚麻酸等人体必需脂肪酸, 且有较好的油酸比例, 除此之外, 还含有丰富的脂溶性维生素、黄酮、磷脂等功能成分<sup>[3]</sup>。核桃油还具备多种生物活性, 如健脑<sup>[4]</sup>、消除炎症<sup>[5,6]</sup>、改善 II 型糖尿病患者的脂质状况<sup>[7,8]</sup>等。具有不同于其他食用油的特点和优势。

由于核桃油中不饱和脂肪酸含量高, 容易发生氧化变质, 在热处理过程中遇到高温, 氧化反应会产生不愉快气味、变色和其他形式的变质<sup>[9]</sup>。核桃油氧化产物主要是氢过氧化物, 其降解产物醛、酮等物质危害人体健康<sup>[10]</sup>。这一特征导致核桃油无法作为热炒油进入日常烹饪油领域, 限制了核桃油加工产业的发展。因此, 核桃油在加热过程中的氧化稳定性是人们关注的焦点。

油脂在加工生产中, 辅以抗氧化剂延缓油脂氧化速度, 人工抗氧化剂抗氧化能力强但长期食用有毒副作用<sup>[11]</sup>, 天然抗氧化剂成本高, 易分解, 难以普及和实现工业化生产。研究发现, 不同植物油其脂肪酸组成特性、内源抗氧化成分都会对油脂氧化速率产生影响<sup>[12]</sup>。Sudheera 等<sup>[13]</sup>研究发现, 将饱和程度高的动物油和植物油进行复合, 可提高植物油的贮藏氧化特性。由于核桃油的氧化稳定性较差, 可以通过采用添加其他抗氧化活性较强的油脂的方式来提高核桃油的稳定性, 添加的油脂相当于天然抗氧化剂, 不仅可以提高核桃油氧化稳定性, 而且可以增添新的生物活性物质。

依据我国食用油现状和新疆特色油料资源, 将核桃油与亚麻籽油、红花籽油和稳定性较高的花生油、菜籽油进行调和, 满足人体对不同种类脂肪酸的营养需求, 探索核桃油经过调和, 在日常烹饪产生的不同热处理温度下, 其过氧化值、茴香胺和总氧化值以及脂肪酸的变化情况。以期得到热稳定性高、适用于中式烹饪的营养核桃调和油, 对核桃精深加工及家庭烹饪加工生产实践中保持核桃油营养品质具有较好的实

践指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与设备

#### 1.1.1 原料

花生、亚麻籽、红花籽、菜籽、核桃, 均购于北园春市场。

#### 1.1.2 主要仪器设备

正己烷、甲醇为色谱纯, 其他试剂均为分析纯; 脂肪酸甲酯标准品, 美国 sigma 公司; 脱壳机, 河南北卓机械设备有限公司; 破碎机, 河南卓进机械有限公司; 液压机; MF 1204B 电子分析天平, 欧莱博有限公司; SZCL 型恒温加热磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器有限公司; 7890A 型气相色谱仪, 安捷伦公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 油样的制备

使用脱壳器把原料的果壳与果仁分离, 然后对两者进行分筛, 之后将果仁采用破碎机粉碎 (粒径  $\leq 0.5$  cm), 通过自动液压机压至无油脂流出, 将收集到的核桃油、花生油、菜籽油、亚麻籽油、红花籽油进行高压过滤, 装瓶充氮, 得到成品油。

#### 1.2.2 计算机数学模型的建立

##### 1.2.2.1 配制要求

中国营养学会在居民膳食营养素参考摄入量的报告中指出, 在除去日常从动物脂肪中摄取的脂肪酸后, 饱和脂肪酸 (Saturated Fatty Acid, SFA): 单不饱和脂肪酸 (Monounsaturated Fatty Acids, PUFA): 多不饱和脂肪 (Polyunsaturated Fatty Acids, MUFA) = 0.27:1:1, n-6 系列 PUFA 与 n-3 系列 PUFA 为 (4~6):1 是最佳脂肪酸比例<sup>[14]</sup>。

##### 1.2.2.2 数学模型建立

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{21}x_2 + a_{31}x_3 + a_{41}x_4 + a_{51}x_5 = 0.27 \text{ (SFA)} \\ a_{12}x_1 + a_{22}x_2 + a_{32}x_3 + a_{42}x_4 + a_{52}x_5 = 1 \text{ (MUFA)} \\ a_{13}x_1 + a_{23}x_2 + a_{33}x_3 + a_{43}x_4 + a_{53}x_5 = 1 \text{ (PUFA)} \\ b_1x_1 + b_1x_2 + b_1x_3 + b_1x_4 + b_1x_5 = 4 \sim 6 \\ b_2x_1 + b_2x_2 + b_2x_3 + b_2x_4 + b_2x_5 = 1 \end{cases}$$

式中:

$x_1$ —核桃油;

$x_2$ —花生油;

$x_3$ —亚麻籽油;

$x_4$ —红花籽油;

$x_5$ —菜籽油;

$b_1$ — $n-6$  系列多不饱和脂肪酸;

$b_2$ — $n-3$  系列多不饱和脂肪酸;

$a_{ij}$  ( $i=1, 2, 3, 4, 5; j=1, 2, 3$ ) —5 种原料油中 3 种脂肪酸的百分含量。

### 1.2.3 营养均衡核桃调和油的调配

按照模型结果将各植物油进行复配。将三口烧瓶置于磁力搅拌器,放入一枚转子,封住端口,留出充气口和排气口,向三口瓶中充入  $N_2$  20 min 以排尽空气。继续充入  $N_2$  的同时依次加入各原料油,常温搅拌 20 min 后,装于玻璃瓶中,于  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱避光条件下冷冻保存备用。

### 1.2.4 加热实验

为考察家庭日常烹饪环境下不同温度对核桃调和油的营养和氧化稳定性的变化,以纯核桃油为对照,以稳定性较高的花生油为对对照,将油样置于 30、60、90、120、150、180、210  $^\circ\text{C}$  下加热并保持 10 mins,此温度范围满足不同烹饪方式热处理的温度。分析日常烹饪温度下,纯核桃油、花生油以及核桃调和油的初级氧化产物、次级氧化产物以及 SFA、MUFA、PUFA 之间的脂肪酸比例变化。

### 1.2.5 理化指标测定

采用 GB/T 5009.37-2003 测定过氧化值(POV)<sup>[15]</sup>; GB/T 24304-2009 测定茴香胺值( $p\text{-AnV}$ )和总氧化值(TV)<sup>[16]</sup>,计算公式为:

$$TV=2POV+p\text{-AnV}$$

### 1.2.6 脂肪酸组成分析

#### 1.2.6.1 脂肪酸甲酯化条件

参照国标 GB 5009.168-2016《食品中脂肪酸的测定》稍作修改<sup>[17]</sup>。准确称量 50  $\mu\text{L}$  油样,加入 0.3 mL 乙醚试剂使油样完全溶解,将 0.7 mL 正己烷摇匀,加

入 1 mL 甲醇溶液和 10 mL KOH- $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液,震荡充分后静置 15 min,最后加入去离子水,到刻度线位置,取上层澄清液备用,方便后期检测。

#### 1.2.6.2 色谱分析条件

脂肪酸的组成和含量选取 Agilent HP-88 (100 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ) 毛细管气相色谱柱与 FID 检测器进行测定。启动分流模式,设置加热器到 260  $^\circ\text{C}$ ,压力改成 33.738 psi,色谱柱总流量为 54 mL/min,分流比为 50:1;  $\text{H}_2$  流量为 40 mL/min,空气流量为 400 mL/min;分流流量为 50 mL/min,升温程序见表 1。利用面积归一化法对进行脂肪酸含量计算。

表 1 色谱程序升温条件

升温速率/ $(^\circ\text{C}/\text{min})$	柱箱温度/ $^\circ\text{C}$	保持时间/ $\text{min}$
-	120	1
20	175	10
1	200	15
10	220	12

## 2 结果与分析

### 2.1 脂肪酸含量测定

#### 2.1.1 脂肪酸标准品的分析

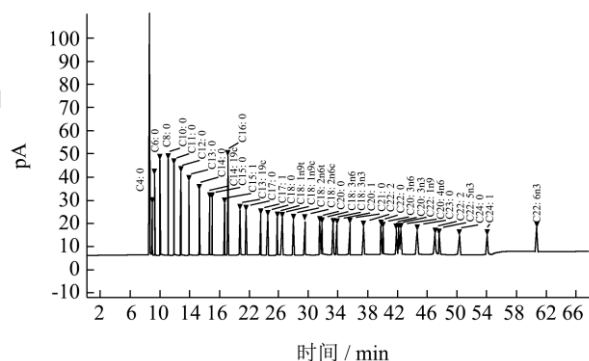


图 1 脂肪酸甲酯标准色谱图

Fig.1 Chromatogram of fatty acid methyl esters standards

#### 2.1.2 数学模型求解结果及脂肪酸验证

表 2 计算机输出部分数据组

Table 2 Partial data set for computer output

试验号	核桃油/%	亚麻籽油/%	花生油/%	菜籽油/%	红花籽油/%	$n-6/n-3$	SFA:MUFA:PUFA
第 1 组	1	13	37	34	15	4.72	0.27:1:1
第 2 组	5	11	36	35	13	4.83	0.27:1:1
第 3 组	15	9	38	33	5	4.56	0.27:1:1
第 4 组	25	2	38	34	1	5.84	0.27:1:1

通过运行数学模型,共输出 1 000 组结果。按照

成本最低原则,从 1 000 组数据中筛选出符合期望值

的核桃油添加量为 1%、5%、15%、25%的调和油配方，部分输出结果见表 2。可见 4 组核桃调和油脂脂肪酸配比结果均符合 *n*-6 系列 PUFA 与 *n*-3 系列 PUFA 的推荐比例 (4~6) :1，SFA:MUFA:PUFA 质量分数比例为 0.27:1:1，符合营养均衡系列核桃调和油的要求。

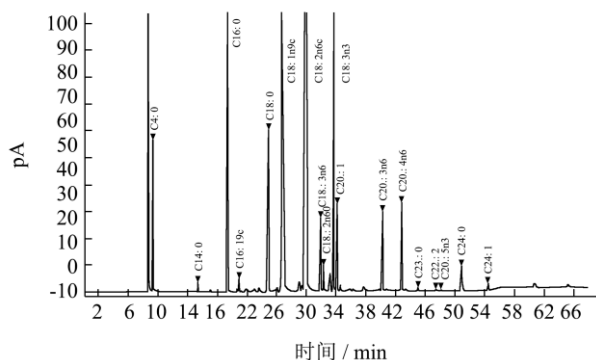


图 2 1%核桃调和油的脂肪酸 GC 分析图谱

Fig.2 GC chromatographic analysis of fatty acids in 1% walnut blend oil

通过验证 4 种核桃调和油脂脂肪酸含量和组成，其脂肪酸图谱和组成如图 2~图 5、表 3，结果表明：5%核桃调和油不饱和脂肪酸含量最高，含量由高到低依次为 5%核桃调和油、1%核桃调和油、15%核桃调和油、25%核桃调和油，分别为 11.85%、11.80%、11.61%、11.33%；单不饱和脂肪酸含量最高的是 25%核桃调和油，其次为 15%核桃调和油、5%核桃调和油、1%核桃调和油，含量分别为 44.80%、44.49%、44.04%、44.11%；1%核桃调和油多不饱和脂肪酸含量最高，为 43.86%，5%核桃调和油和 15%核桃调和油多不饱和脂肪酸含量相同；植物油中合理的脂肪酸比例能够有效预防心血管疾病，提高机体免疫功能，补充日常摄入脂肪酸，平衡膳食营养<sup>[21]</sup>。由表 3 可知，调和油中 SFA 含量在 11.33%~11.80%，MUFA 含量在 44.04%~44.80%，PUFA 总量达到 43%以上，SFA、MUFA 和 PUFA 的比例接近 0.27:1:1，2 种必需脂肪酸 *n*-6 脂肪酸和 *n*-3 脂肪酸的组成比例满足 (4~6):1，

表 3 核桃调和油各类脂肪酸相对含量

Table 3 Relative content of various fatty acids in walnut blend oil

核桃油/%	相对含量/%					营养比例	
	SFA	MUFA	PUFA	<i>n</i> -6 系列 PUFA	<i>n</i> -3 系列 PUFA	SFA:MUFA:PUFA	<i>n</i> -6/ <i>n</i> -3
1%	11.80±0.12 <sup>a</sup>	44.11±0.11 <sup>c</sup>	43.86±0.13 <sup>a</sup>	35.77±0.16 <sup>c</sup>	8.09±0.13 <sup>b</sup>	0.27:1.01:1	4.42±0.14 <sup>b</sup>
5%	11.85±0.14 <sup>a</sup>	44.04±0.23 <sup>d</sup>	43.81±0.21 <sup>b</sup>	35.87±0.24 <sup>b</sup>	7.94±0.22 <sup>c</sup>	0.27:1:1	4.52±0.23 <sup>b</sup>
15%	11.61±0.23 <sup>b</sup>	44.49±0.31 <sup>b</sup>	43.81±0.14 <sup>b</sup>	35.46±0.33 <sup>d</sup>	8.35±0.18 <sup>a</sup>	0.26:1:0.99	4.25±0.17 <sup>b</sup>
25%	11.33±0.16 <sup>c</sup>	44.80±0.25 <sup>a</sup>	43.79±0.26 <sup>c</sup>	36.98±0.17 <sup>a</sup>	6.81±0.19 <sup>d</sup>	0.26:1.02:1	5.43±0.18 <sup>a</sup>

符合中国营养学会推荐比例。

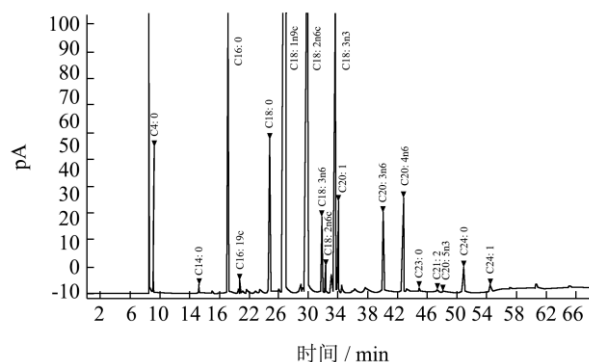


图 3 5%核桃调和油的脂肪酸 GC 分析图谱

Fig.3 GC analysis of fatty acids of 5% walnut blend oil

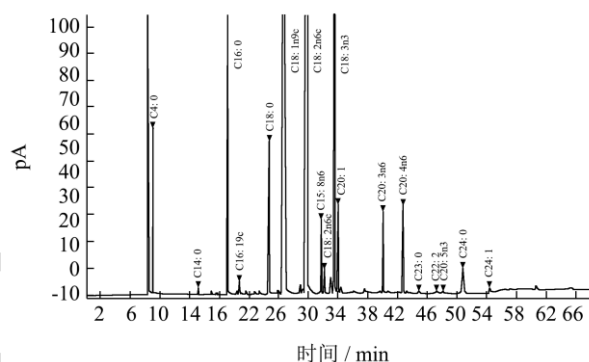


图 4 15%核桃调和油的脂肪酸 GC 分析图谱

Fig.4 GC analysis of fatty acids of 15% walnut blend oil

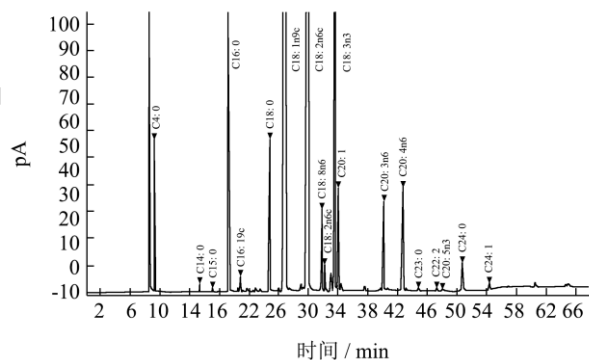


图 5 25%核桃调和油的脂肪酸 GC 分析图谱

Fig.5 GC analysis of fatty acids of 25% walnut blend oil

2.2 温度对核桃调和油的氧化稳定性影响

2.2.1 温度对核桃调和油过氧化值 (POV) 的

影响

由图 6 可知, 随着加热温度的升高, 6 种油样的 *POV* 值均展现出先增加后降低的趋势。纯核桃 *POV* 值增加幅度最大, 花生油在加热过程中 *POV* 值变化最小。4 款核桃调和油在加热温度低于 90 °C 时, 无显著性差异 ( $p > 0.05$ ), 当温度达到 150 °C 后, 25% 核桃调和油 *POV* 值较其它油样存在显著性差异 ( $p < 0.05$ )。纯核桃油在加热 150 °C 时, *POV* 值从 3.21 mmol/kg 升高到 10.22 mmol/kg, 超出国家标准 *POV* 值的限量 ( $< 9.85$  mmol/kg), 4 款核桃调和油在加热到 150 °C 时, *POV* 值显著低于纯核桃油 ( $p < 0.05$ )。25% 核桃调和油较其它核桃调和油在加热 150 °C 时 *POV* 值上升最快, 较初始值增加量为 4.55 mmol/kg, 显著高于其它核桃调和油 ( $p < 0.05$ )。

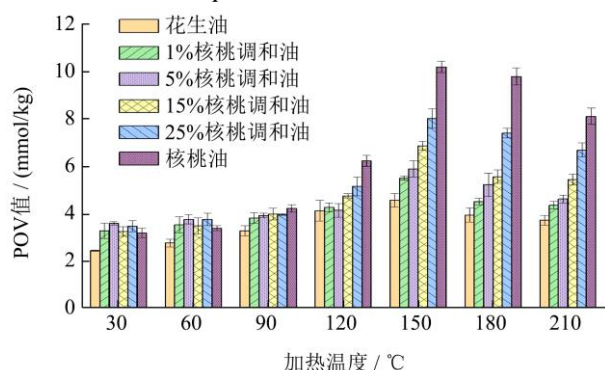


图 6 加热温度对核桃调和油 *POV* 值的变化

Fig.6 Changes of heating temperature on the peroxide value of walnut blending oil

2.2.2 温度对核桃调和油茴香胺值 (*p-AnV*) 的影响

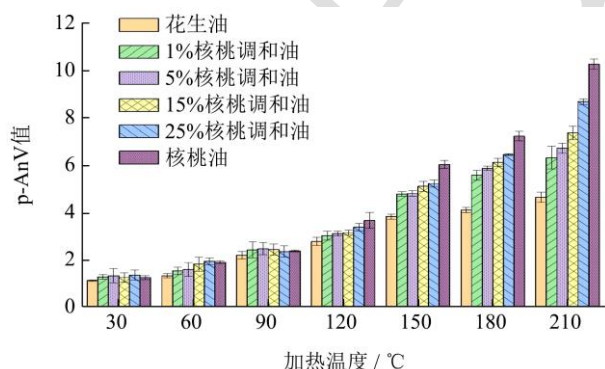


图 7 加热温度对核桃调和油 *p-AnV* 值的变化

Fig.7 Changes of *p-AnV* value of walnut blend oil by heating temperature

由图 7 可见, 随着加热温度的上升, *p-AnV* 值呈现先缓慢增加后快速增大的趋势。纯核桃油的 *p-AnV* 值在 120 °C 时氧化速度显著高于核桃调和油 ( $p < 0.05$ ), 4 款核桃调和油的 *p-AnV* 值在 150 °C 时氧化速度加快, 这说明当加热温度升高时, 氢过氧化物发生降解, 产

生了次级氧化产物 (醇、醛、酮、酸以及环状化合物等)<sup>[18]</sup>。纯核桃油不饱和脂肪酸含量较高, 因此在较低温度时, 次级氧化产物就快速上升, 其氧化稳定性低于核桃调和油。花生油在加热过程中 *p-AnV* 值也呈现缓慢上升的趋势, 但远低于纯核桃油 ( $p < 0.05$ )。温度达到 210 °C 时, *p-AnV* 值大小依次为: 纯核桃油 > 25% 核桃调和油 > 15% 核桃调和油 > 5% 核桃调和油 > 1% 核桃调和油 > 花生油。

2.2.3 温度对核桃调和油总氧化值 (*TV*) 的影响

*TV* 值是综合了 *POV* 值与 *p-AnV* 值共同评定油脂的氧化裂变程度。由图 8 可知, 随加热温度逐渐升高, *TV* 值展示出先缓慢后迅速升高的变化过程, 与 *POV* 值趋势相同。说明在热加工过程中的 6 种油样都有不同程度的氧化裂变, 产生了初级产物和次级产物。纯核桃油在热处理过程中表现出较为明显的氧化趋势。当温度达到 150 °C 时, *TV* 值显著高于核桃调和油 ( $p < 0.05$ ), 为 26.47; 花生油 *TV* 值最低, 为 12.98。4 款核桃调和油介于核桃油和花生油之间且存在显著性差异 ( $p < 0.05$ ); 1% 核桃调和油氧化程度最小, 其变化趋势和花生油接近, *TV* 值达到最高为 15.81, 远低于纯核桃油。15% 核桃调和油和 25% 核桃调和油在加热过程中表现出较为明显的升高趋势。210 °C 时 *TV* 值分别为 33.49、41.24。总体来看, 4 款核桃调和油氧化程度介于纯核桃油和花生油之间, 并随核桃油添加量的增加, 其氧化稳定性降低。

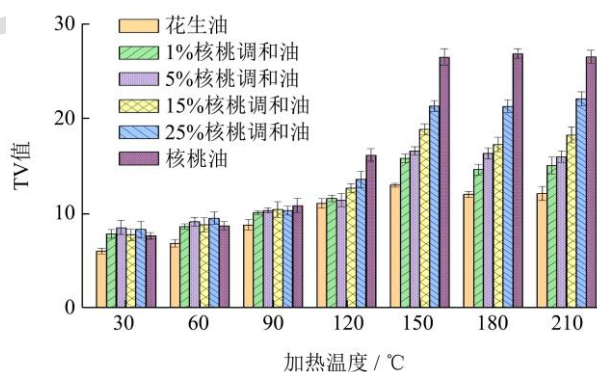


图 8 加热温度对核桃调和油总氧化值的变化

Fig.8 Changes of heating temperature on total oxidation value of walnut blended oil

2.3 温度对核桃调和油脂肪酸的影响

2.3.1 温度对核桃调和油多不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸含量的影响

油脂在加热过程中受温度影响不饱和脂肪酸会发生双键的断裂, 发生聚合反应, 转变为 SFA 和其它聚合物, 影响油脂品质。图 9 显示了 6 种油样在不同温度下 PUFA/SFA 的变化情况。由图 5 可知, 随加热温

度的升高, PUFA/SFA 比值呈现下降趋势, 表明在此加热温度范围内 PUFA 含量下降, SFA 含量增加, 这是油脂氧化造成脂肪酸组成和含量发生变化的结果。加热过程中, 花生油的 PUFA/SFA 比值显著低于其它油样 ( $p < 0.05$ ), 是因为花生油未加热之前 SFA 含量远高于纯核桃油和核桃调和油 ( $p < 0.05$ ), PUFA 含量又低, 造成 PUFA/SFA 较低的现象, 但花生油的脂肪酸组成变化较小, PUFA 和 SFA 的含量相对较稳定, 油脂氧化稳定性高; 纯核桃油的 PUFA/SFA 比值最高, 随加热温度升高, 比值明显降低, 热稳定性最差。4 款核桃调和油整体呈现 PUFA/SFA 比值缓慢下降的趋势, 介于纯核桃油和花生油之间; 当温度超过 150 °C 时, 随核桃油添加量增加, 核桃调和油 PUFA/SFA 下降速度加快, 下降速度最快的是 25% 核桃调和油, 1% 核桃调和油的 PUFA/SFA 比值下降未达显著水平 ( $p > 0.05$ ); 在 210 °C 时, 纯核桃油 PUFA/SFA 比值降低了 2.85%, 核桃油含量为 1%、5%、15%、25% 的核桃调和油分别为 0.30%、0.39%、0.70%、0.96%, 表明核桃油的添加量越大, PUFA/SFA 比值变化越大, 脂肪酸组成和含量越不稳定, 油脂热稳定性越差。

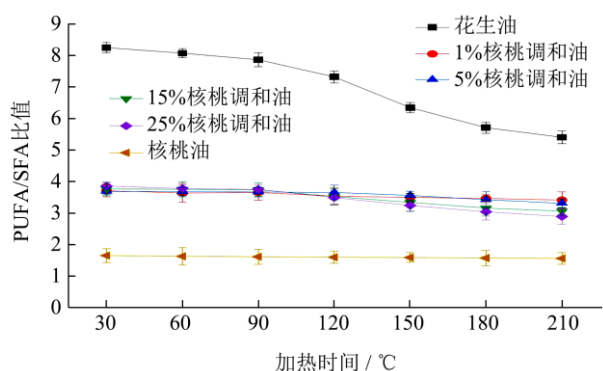


图9 加热温度对核桃调和油多不饱和脂肪酸/饱和脂肪酸的变化

Fig.9 Effect of heating temperature on polyunsaturated fatty acid / saturated fatty acid of walnut blend oil

### 2.3.2 温度对核桃调和油单不饱和脂肪酸/多不饱和脂肪酸含量的影响

不饱和脂肪酸是构成体内脂肪不可缺少的脂肪酸, 根据双键个数不同可分为 MUFA 和 PUFA 两种。大量研究表明, 油脂酸败的主要原因是饱和脂肪酸的氧化, 在油脂的氧化过程中, MUFA 含量有不同程度的增加, PUFA 含量易氧化导致含量显著降低<sup>[19]</sup>。MUFA 和 PUFA 的比值关系到人体对脂肪酸的营养需求, 当 MUFA 和 PUFA 的比值为 1 时, 符合人体对脂肪酸的摄入需求。图 10 显示了 6 种油样在不同温度下 MUFA/PUFA 的变化情况, 随温度升高, MUFA/PUFA 比值整体呈上升趋势。加热过程中纯核桃油显著高于初始

比例 ( $p < 0.05$ ), 花生油的 MUFA/PUFA 比值在 20~180 °C 无显著性差异 ( $p > 0.05$ ); 1%、5%、15%、25% 的核桃调和油 MUFA/PUFA 比值增长幅度分别为 0.03%、0.07%、0.11%、0.14%, 都低于纯核桃油。说明核桃油经过调和, 有助于提高其热稳定性, 保持 MUFA/PUFA 的营养比例, 并且随核桃油添加量的增加, 调和油的 MUFA/PUFA 比值也随之增加。

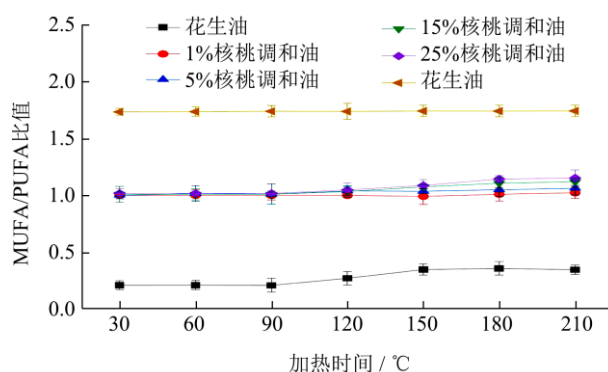


图 10 加热温度对核桃调和油单不饱和脂肪酸/多不饱和脂肪酸的变化

Fig.10 Effects of heating temperature on monounsaturated fatty acid/polyunsaturated fatty acid of walnut blend oil

### 2.3.3 温度对核桃调和油 n-6 脂肪酸/n-3 脂肪酸含量的影响

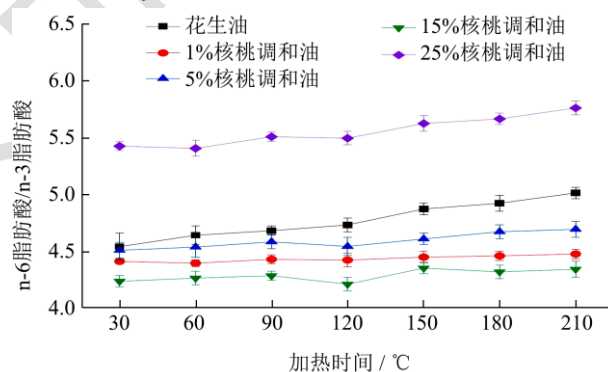


图 11 加热温度对核桃调和油 n-6 脂肪酸/n-3 脂肪酸的变化

Fig.11 Effects of heating temperature on n-6 fatty acid/n-3 fatty acid of walnut blend oil

PUFA 根据碳链甲基端第一个双键出现的位置不同可分为 n-3 系列脂肪酸和 n-6 系列脂肪酸, 二者在人类生命活动中起着至关重要的生理作用<sup>[20]</sup>。在饮食中提高 n-3 系列脂肪酸摄入量以维持合理的 n-6 脂肪酸和 n-3 脂肪酸膳食比例是十分必要的。多项研究表明, 比例平衡的 n-6/n-3 脂肪酸对慢性疾病及癌症的发生具有抑制作用<sup>[21]</sup>, 较低比例的 n-6/n-3 脂肪酸对慢性疾病的预防治疗作用更明显。5 种油样的 n-3 脂肪酸主要为亚麻酸, n-6 脂肪酸主要为亚油酸, 花生油未检测出 n-3 脂肪酸故不比较。图 11 反映了 5 种油样在不同温度下 n-6/n-3 脂肪酸含量变化情况。随加热温度

的上升,核桃油中的  $n-6/n-3$  脂肪酸的比值显著增加 ( $p<0.05$ ), 因此表明  $n-3$  脂肪酸氧化速度较  $n-6$  脂肪酸的氧化速度快。当温度超过  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 核桃油的  $n-6/n-3$  脂肪酸氧化速度加快, 说明超过  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  产生的热能可以促进  $n-3$  脂肪酸和  $n-6$  脂肪酸的加速氧化。加热过程中 4 款核桃调和油的  $n-6/n-3$  脂肪酸比例在 4.42~5.76 之间, 仍然符合营养学会推荐脂肪酸比例 (4~6):1 的要求, 维持油脂中  $n-6/n-3$  脂肪酸的膳食比例平衡。

### 3 讨论

评价食用油的氧化稳定性, 可通过测定不同处理下食用油氧化产物的生成量来判定, 一般氧化产物可分为初级产物和次级产物。POV 值一般评价油脂初级氧化产物,  $p\text{-AnV}$  值和 TV 值评价次级氧化产物。家庭日常烹饪时间短, 但温度跨度较大, 一般范围在  $30\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本试验基于此温度范围将纯核桃油、花生油和 4 款核桃调和油进行氧化指标测定和脂肪酸含量和比例分析。结果表明, 6 种油样的氧化产物随加热温度升高出现不同程度的增加, 说明该温度范围内可以加速油脂氧化的进程。李铁纯等<sup>[22]</sup>研究食用油在不同温度下模拟烹饪过程, 发现 6 种食用油 POV 值随加热温度升高而逐渐升高, 与本试验结果相符。6 种油样的 POV 值在加热过程中存在先上升后下降趋势, 其原因是在氧化初级阶段油脂产生了氢过氧化物, 但氢过氧化物稳定性差, 便接着分解形成次级氧化产物, 造成上升在下降的趋势; 4 款核桃调和油中所添加的核桃油比例与 POV 值成正比关系, 即核桃调和油中核桃油比例越高, 同一温度下 POV 值越高, 这与王小清等<sup>[23]</sup>研究不同添加量的核桃油复配杏仁油结果相符, 但 4 款核桃调和油的氧化稳定性仍优于纯核桃油, 这可能是由于添加不同原料油, 脂肪酸不饱和程度比例降低使油脂热稳定性增强。6 种油样加热温度小于  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, POV 值、 $p\text{-AnV}$  值和 TV 值上升缓慢且差异不明显, 当温度超过  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 纯核桃油的 POV 值和  $p\text{-AnV}$  值显著增加, 1%、5%、15%、25% 核桃调和油随核桃油添加量增多, 氧化程度也相应增加。表明高于  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  的加热温度对纯核桃油的深度氧化影响较大, 这与朱冉等<sup>[24]</sup>研究不同温度和时间热处理核桃油过程中当加热温度高于  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 与对照相比  $p\text{-AnV}$  值增加显著 ( $p<0.05$ ) 结果相符。

本试验中 6 种油样的 PUFA/SFA 含量随加热温度升高而降低, 不饱和程度较高的核桃油下降程度最大, 花生油脂肪酸流失最小, 4 款核桃调和油脂肪酸下降程度介于花生油和纯核桃油之间, 并随核桃添加量增

多, 脂肪酸下降幅度增大。伍新龄等研究不同加热温度对植物油脂肪酸成分的研究中也发现了类似结果<sup>[25]</sup>。可能是因为在温度逐渐增加的过程中, 油脂会发生一系列环化、氧化和异构化等反应, 稳定性低的不饱和脂肪酸如亚油酸、亚麻酸等易转化为小分子的醛、酮、酸、环状物和异构体等物质, 造成脂肪酸的流失, 从而加速了油脂氧化的进程。李庆典等有关杏仁油的研究表明油脂不饱和程度越高其热氧化稳定性越差<sup>[26]</sup>。Martin 等<sup>[27]</sup>的研究表明, 随着脂肪酸中双键数目增加, 在诱导期结束后初级氧化产物生成速率和含量都会增加, 本试验结果也证实不饱和程度高的纯核桃油其氧化程度要高于 1%、5%、15%、25% 的核桃调和油, 并且调和油随核桃油比例增多其稳定性越弱。在维持脂肪酸比例方面, 核桃调和油中核桃油的添加量越大, PUFA/SFA 比值随温度变化也随之增大, 脂肪酸比例难以维持。4 款核桃调和油的  $n-6/n-3$  脂肪酸比值在加热过程中始终保持中国营养协会脂肪酸推荐值。说明核桃油经过调和, 减缓了不饱和脂肪酸的氧化速率, 有助于提高核桃油的氧化稳定性, 维持油脂中脂肪酸膳食比例平衡。在  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, PUFA/SFA 比值分别为 0.30%、0.39%、0.70%、0.96%, 表明核桃油的添加量越大, PUFA/SFA 比值变化越大, 脂肪酸组成和含量越不稳定, 油脂热稳定性越差, 与丁俭等<sup>[28]</sup>研究加热对食用油脂肪酸的影响中 SFA/UFA 与氧化指标呈现正相关性结果相符。

### 4 结论

采用计算机数学建模法调配出以核桃油、红花籽油、花生油、菜籽油和亚麻籽油为原料, 核桃油含量分别为 1%、5%、15%、25% 营养均衡的系列核桃调和油。其花生油含量分布在 36%~38%, 菜籽油含量分布在 33%~35%, 亚麻籽油含量分布在 2%~13%, 红花籽油含量分布在 1%~15%; SFA、MUFA 和 PUFA 的质量分数比例与 0.27:1:1 相接近,  $n-6/n-3$  PUFA 的比例均在 (4~6):1 推荐值范围之内, 脂肪酸组成合理, 符合人体对脂肪酸均衡摄入的需求, 满足不同消费群体对核桃调和油含量的选择。

通过不同温度加热核桃油、花生油及四种核桃调和油, 采用常规方法检测过氧化值、茴香胺值和总氧化值 3 个氧化指标, 相较于纯核桃油, 四种调和油氧化值均低于纯核桃油, 氧化程度由大到小依次为: 核桃油 > 25% 调和油 > 15% 调和油 > 5% 调和油 > 1% 调和油 > 花生油。采用气相色谱检测不同温度下六种油样的脂肪酸组成和含量, 在  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, PUFA/SFA 比值分别为 0.30%、0.39%、0.70%、0.96%, MUFA/PUFA

比值较纯核桃油分别增加 0.68%、0.72%、0.77%、0.81%，说明核桃油经过调和，有助于提高其热稳定性，保持 MUFA/PUFA 的营养比例，调和油  $n-6/n-3$  脂肪酸比例介于 4.42~5.76 之间，符合营养学会推荐要求，说明核桃油经过调和，减缓了不饱和脂肪酸的氧化速率，有助于提高核桃油的氧化稳定性，维持油脂中  $n-6/n-3$  PUFA 膳食比例平衡。

综上所述，纯核桃油经过调和，降低了热加工过程中产生的氧化产物，延缓了核桃油的氧化变质，并且有效维持了 SFA、MUFA 和 PUFA 脂肪酸平衡。为解决核桃油热不稳定性，营养流失问题提供参考依据。

### 参考文献

- [1] 王根宪,董兆斌,王英宏.红仁核桃坚果经济性状与果实营养成分分析[J].西北园艺(果树),2021,5:33-35
- [2] 宫峥嵘,王一峰,王瀚,等.核桃矿质营养研究进展[J].林业科学,2021,57(1):178-190
- [3] 黄小龙,孙雨辰,张维,等.核桃多酚化学及生物活性研究进展[J].食品工业科技,2018,39(21):348-352
- [4] Marcela L, Mart ínez, et al. Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions-ScienceDirect [J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, 51(1): 44-50
- [5] Oguwike F N, Eb Ede S, Ofor C C. Evaluation of efficacy of walnut (*Juglans Nigra*) on blood pressure, haematological and biochemical profile of hypertensive subjects [J]. IOSR Journal of Dental and Medical Sciences, 2014, 13(10): 75-79
- [6] Tsamouris G, Hatziantoniou S, Demetzos C. Lipid analysis of greek walnut oil (*Juglans regia* L.) [J]. Zeitschrift Fur Naturforschung C A Journal of Biosciences, 2002, 57(1-2)
- [7] Fink A, R üfer Corinna E, Grandois J, et al. Dietary walnut oil modulates liver steatosis in the obese Zucker rat [J]. European Journal of Nutrition, 2014, 53(2): 645-660
- [8] 高盼,刘睿杰,王兴国.不同加工方式的铁核桃油对 HepG2 细胞胆固醇合成的影响及机制初探[J].中国粮油报,2020, 35(8):97-103
- [9] Liu Z, Sun Q, Tang Y, et al. Comprehensive characterization of oxidative rancidity of soybean oil [J]. Food Science and Technology, 2019
- [10] 徐立荣.食用油贮藏过程自动氧化变化规律研究[D].重庆:西北农林科技大学,2017
- [11] 肖菁,吴卫国,彭思敏.食用油抗氧化剂及其安全性研究进展[J].粮食与油脂,2021,34(09):10-13,17
- [12] 徐婷婷.不同脂肪酸组成的食用油在热加工过程中的氧化稳定性研究[D].南昌:南昌大学,2014
- [13] Polavarapu Sudheera, Oliver Christine M, Ajlouni Said, et al. Impact of extra virgin olive oil and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the oxidative stability of fish oil emulsions and spray-dried microcapsules stabilized by sugar beet pectin [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(1): 444-450
- [14] Li Y, Zhang Y, Wang M, et al. Simplex -centroid mixture design applied to the aqueous enzymatic extraction of fatty acid-balanced oil from mixed seeds [J]. Journal of the American Oil Chemists'Society, 2013, 90(3): 349-357
- [15] GB 5009.227-2016,食品中过氧化值的测定[S]
- [16] GB/T 24304-2009,茴香胺值的测定[S]
- [17] GB 5009.168-2016,食品中脂肪酸的测定[S]
- [18] 陈芳,陈伟娜,胡小松.基于油脂氧化的食品加工伴生危害物形成研究进展[J].中国食品学报,2015(12):7
- [19] 吴洪号,张慧,贾佳,等.功能性多不饱和脂肪酸的生理功能及应用研究进展[J].中国食品添加剂,2021,32(8):134-140
- [20] 段叶辉,李凤娜,李丽立,等. $n-6/n-3$  多不饱和脂肪酸比例对机体生理功能的调节[J].天然产物研究与开发,2014,26(4): 626-631,479
- [21] 吴洪号,张慧,贾佳,等.功能性多不饱和脂肪酸的生理功能及应用研究进展[J].中国食品添加剂,2021,32(8):134-140
- [22] 李铁纯,侯冬岩,回瑞华,等.食用油加热过程中稳定性变化的研究[J].鞍山师范学院学报,2020,22(2):39-41
- [23] 王小清.核桃杏仁调和油贮藏稳定性及氧化规律研究[D].吉林:吉林大学,2020
- [24] 朱冉,周杰,詹祎捷,等.不同温度和时间热加工处理对核桃油品质的影响[J].保鲜与加工,2015,15(5):47-51,56
- [25] 伍新龄,王凤玲,关文强.不同加热温度对食用植物油脂肪酸成分的影响[J].安徽农业科学,2014,42(27):9522-9524, 9656
- [26] 李庆典,李颖,易晓华.新疆巴旦杏 28 个品种种仁油脂含量及脂肪酸组成[J].山地农业生物学报,2004,4:326-329
- [27] Martin S A. Manipulation of ruminal fermentation with organic acids: a review [J]. Journal of animal science, 2022, 76(12): 3123-3132
- [28] 丁俭,齐宝坤,王立敏,等.5 种不同植物油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