

氧化分解过程中亚油酸组成成分及挥发性物质的变化

Study on oxidation degradation products of linoleic acid

王建辉 王 秀 陈 奇 王发祥

WANG Jian-hui WANG Xiu CHEN Qi WANG Fa-xiang

李向红 俞 健 刘永乐

LI Xiang-hong YU Jian LIU Yong-le

(长沙理工大学湖南省水生资源食品加工工程技术研究中心, 湖南 长沙 410114)

(Hunan Provincial Engineering Research Center for Food Processing of Aquatic Biotic Resources,
Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

摘要:利用 GC—MS 技术研究避光条件下亚油酸在 60 ℃ 下加速氧化分解过程中组成成分及挥发性物质的变化规律。研究表明:亚油酸经 60 h 的氧化,初始氧化的非挥发性产物不断分解成挥发性的醛、酮、醇、呋喃等,其中己醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E)-3-壬烯-2-酮、2-戊基呋喃等在 12 h 前变化明显,可作为亚油酸自动氧化初期氧化程度的评价指标;(E, E)-2, 4-壬二烯醛、(E, E)-2, 4-癸二烯醛、(E)-1-辛烯-3-醇等在 24 h 后变化明显,可作为亚油酸自动氧化后期氧化程度的评价指标。该研究确定了各阶段亚油酸氧化分解产生的主要特征挥发性物质的种类及其相对含量,对其可能的产生原因进行了剖析,确定了各阶段亚油酸氧化分解程度评价指标,为不饱和脂肪酸特征挥发性物质产生的具体途径及其机理研究提供了理论依据。

关键词:亚油酸;氧化分解;挥发性物质;评价指标;GC—MS
Abstract: GC—MS was applied to identify the acceleration of oxidative products formed from linoleic acid stored at 60 ℃. Both volatile and non-volatile oxidates were focus on in the present study. The results showed that the oxidative products formed in the primary oxidation stage were continuously oxidized into volatiles (such as aldehydes, ketones, alcohols, furan, etc.) during the course of accelerated oxidation. The relative contents of Hexanal, (E)-2-Heptenal,

(E)-2-Nonenal, (E)-3-Nonene-2-one, 2-pentyl Furan changed obviously before 12 h and they could be used as evaluation indices of the primary autoxidation of linoleic acid. However, the relative contents of (E, E)-2, 4-Nonadienal, (E, E)-2, 4-Decadienal and (E)-1-octene-3-ol changed apparently after 24 h and they could be used as evaluation indices of secondary autoxidation of linoleic acid. Thus, the present study uncovered the potential oxidative products and possible evaluation indices of linoleic acid autooxidative at different oxidative stages, and provided a theoretical basis for concrete approach and mechanism research for autoxidation of unsaturated fatty acids.

Keywords: linoleic acid; oxidative product; volatiles; evaluation indices; GC—MS

亚油酸属 ω -6 型多不饱和脂肪酸,是 γ -亚麻酸和花生四烯酸等 ω -6 长链多不饱和功能性脂肪酸的前体,是人体必需脂肪酸之一,具有降低血清胆固醇、抑制动脉血栓、预防动脉粥样硬化和骨质疏松等作用^[1-4]。亚油酸含有两个极其活跃的烯丙基,是肉制品、植物油等食品特征挥发性成分的重要前体物质,在贮藏过程中极易被氧化,其氧化速度为油酸的 40 倍^[5-6],在氧化过程中易生成严重影响食品风味甚至对人体健康有害的成分如反式亚油酸等^[7]。因此,对亚油酸氧化评价指标,特别是特征挥发性物质及其具体产生途径的研究具有重要意义。国内外对肉制品及植物油等在贮藏过程中脂肪酸的组成及挥发性物质的变化研究较多,高蓓等^[8]采用固相微萃取—气质联用技术测定 5 种食用植物油挥发性成分,Püssa T 等^[9]研究了机械去骨肉中多不饱和脂肪酸的氧化产物,Benedetti S 等^[10]采用电子鼻与 SPME—GC—MS 联用测定 -20 ℃ 下贮藏过程中脂肪微粒中长链多

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(编号:31301564, 31201427);湖南省自然科学基金项目(编号:2015JJ2011);湖湘青年英才支持计划项目(编号:2015RS4051)

作者简介:王建辉,男,长沙理工大学教授,博士。
通讯作者:刘永乐(1962—),男,长沙理工大学教授,博士。
E-mail: LYLE19@163.com

收稿日期:2015-12-29

不饱和脂肪酸的自动氧化产物。但对某单一不饱和脂肪酸氧化分解机理研究较少,Iii R E W 等^[11]采用 DESI—MS 定性分析了常温贮藏过程中 ω -3 型(DHA、EPA、ALA)多不饱和脂肪酸的氧化中间产物及其可能氧化途径,但对氧化分解后产生的挥发性物质成分及其氧化途径和机理研究尚无报道。

本研究拟采用 GC—MS 技术,以 60 ℃加速氧化的亚油酸为研究对象,研究其氧化分解过程中组成成分及挥发性物质的动态变化情况,旨在为不饱和和脂肪酸氧化程度评价指标的确定,及其氧化分解特征挥发性物质的具体产生途径提供试验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

亚油酸标准品:纯度 $\geq 99\%$,购自美国 Sigma 公司,于一20 ℃下贮藏;

气质联用仪:QP2010 Plus 型,日本岛津公司;
集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;

手动进样手柄、萃取头:75 μ m PDMS/ DVB,上海安谱科学仪器有限公司;

棕色顶空萃取瓶:10 mL,上海安谱科学仪器有限公司。

1.2 样品的加速氧化

精确量取 0.5 mL 亚油酸标准品 9 份,于避光条件下分装于含搅拌子的 10 mL 的棕色顶空萃取瓶中,密封,避光,各标准样品分别于 60 ℃水浴中静置 0,3,6,9,12,24,36,48,60 h,待测。

1.3 SPME—GC—MS 检测

参考 Lee 等^[12]的方法,并稍作修改。具体方法如下:
(1) SPME:将带有 PDMS/ DVB 萃取头的固相微萃取针穿过密封塞插入顶空瓶中,推出萃取头(萃取头距样品液面约 1 cm),于 60 ℃下中速磁力搅拌(400~600 r/min)萃取 30 min,取出固相微萃取针迅速插入气相色谱进样口,在 250 ℃下解吸 3 min 后,GC—MS 待测。

(2) GC:色谱柱:DB-5 ms 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);柱初温:50 ℃,保持 4 min,以 6 ℃/min 升至 160 ℃,保持 1 min,以 10 ℃/min 升至 220 ℃,保持 3 min;进样口温度:250 ℃;载气(He)流量:0.7 mL/min;采用不分流模式进样。

(3) MS:传输线温度:220 ℃;离子源温度:200 ℃;电离方式:EI;电子能量:70 eV;质量扫描范围 m/z :60~500。

1.4 GC—MS 检测

(1) 甲酯化条件:参考刘冬敏等^[13]的方法,并稍做修改。准确移取 0.2 mL 经 1.3 中 SPME 处理后的油相部分于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容后吸取 2 mL 置于衍生管中,加入 4 mol/L 的氢氧化钾—甲醇溶液 2 mL,混匀后于 60 ℃水浴中甲酯化 1 min,然后漩涡振荡 5 min,最后加入无水 Na₂SO₄漩涡振荡 3 min 脱水,静置分层后取上清液用于 GC—MS 分析。

(2) GC:参考李高阳等^[14]的方法,并稍作修改。色谱柱:DB-5 ms 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);柱初温:120 ℃,保持 1 min,以 10 ℃/min 升至 220 ℃,保持 15 min,以 15 ℃/min 升至 290 ℃,保持 10 min;进样口温度:280 ℃;载气(He)流量:1.0 mL/min;采用分流模式进样,分流比为 10:1。

(3) MS:同 1.3。

2 结果与分析

GC—MS 分析亚油酸氧化分解产物成分的总离子流图见图 1。采用峰面积归一化法得出各组分的相对百分含量,各色谱峰相应的质谱图采用 NIST 标准谱库进行检索,逐个解析各峰相应的质谱图,定性定量结果见表 1、2。

2.1 SPME—GC—MS 结果分析

亚油酸于 60 ℃条件下经 60 h 氧化后共检测出 200 多种挥发性物质,对亚油酸特征风味影响较大的挥发性物质及其相对含量见表 1,作为亚油酸自动氧化过程中氧化程度评价指标的物质见图 2。根据其化学组成予以归纳分类,发现其主要为烃类、醛、酮、醇、呋喃等 10 类。亚油酸自动氧化的主要挥发性产物,如醛、醇、酮、呋喃,其相对含量随热处理时间的延长而增加,烃类、酸、酯等则相反,各类挥发性物质总含量变化主要出现在 12 h 前,12 h 后趋于平稳,究其原因,可能是随着氧化反应的进行,氧气含量下降,反应则进入了动态平衡。

2.2 亚油酸氧化分解组成成分变化分析

由表 2 可知,亚油酸在 60 ℃避光恒温水浴加速氧化过程中,其组成成分及相对含量均发生了一定变化。60 ℃下经 30 min 固相微萃取后,即 0 h 时亚油酸相对含量变化极大,由 99%(标样纯浓度)下降至 47.75%。且随反应的进行,体系氧气含量下降,亚油酸氧化速度减缓,(Z, Z)-9, 12-十八碳二烯酸(亚油酸)的相对含量反而增加。而氧化中间产物十六碳酸、(Z)氧代环十六碳-8-烯-2-酮、(Z)-9-十八烯酸、十八烷酸等,随热处理时间的延长相对含量下降,可能是由于其进一步氧化降解生成了与风味相关的低级醛、酮、醇类挥发性物质^[15]。60 ℃水浴持续加热 24 h 后,亚油酸体系中相继有十四烷酸酯-2-甲基丙酯、十八烷烃、3-甲基-十五烷烃等组分产生,60 h 时亚油酸体系有(E)-9-十八烯酸(反式油酸)的生成。

2.3 主要挥发性物质的比较

2.3.1 醛类化合物 脂肪酸氧化分解主要产生醛类化合物。醛类物质一般气味阈值较低,对脂肪酸整体气味贡献特别大^[16]。由表 1 可知,亚油酸氧化降解醛类产物有饱和醛、单不饱和醛、多不饱和醛。主要的饱和醛有戊醛、己醛和庚醛。己醛是亚油酸的一级氧化产物,是亚油酸自动氧化生成的 13-亚油酸氢过氧化物裂解而成的,低浓度时,其能赋予食品一定的青香、果香香味,当浓度达到 4.5 μ g/kg 时,呈现出青草味,严重影响食品的风味^[17-18]。在整个氧化过程中己醛的相对含量为 13.52%~36.75%,较其它饱和醛的相对含量高,因此己醛可作为亚油酸氧化评价的指标,这与 Romeu-Nadal 和 Brunton 等^[19-20]的研究结果相似。

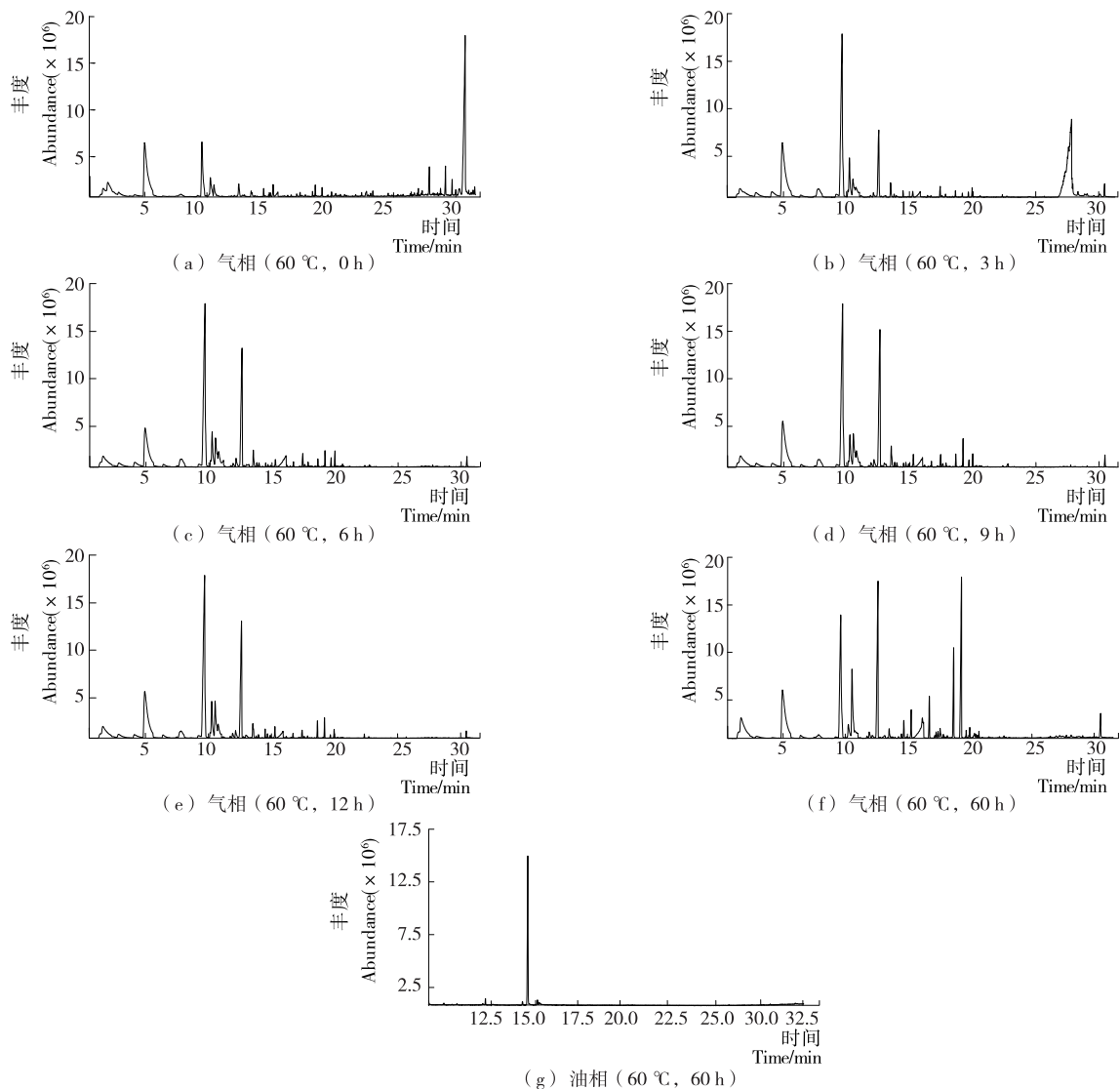


图 1 亚油酸总离子流图
Figure 1 Total ion chromatograms of linoleic acid

主要的单不饱和醛为(*E*)-2-庚烯醛、(*E*)-2-壬烯醛和(*E*)-2-癸烯醛。(*E*)-2-庚烯醛为 12-亚油酸氢过氧化物的裂解产物,具有青香、果香和油脂气息,其含量变化不稳定,总体呈上升趋势,60 h 时,其含量较其他醛类更高,相对含量达 15.57%。这与徐星^[21]对植物油氧化过程中脂肪酸和挥发性成分变化研究结果相似。(*E*)-2-壬烯醛、(*E*)-2-癸烯醛低浓度时通常具有脂肪香,高浓度时表现出腐败臭味。(*E*)-2-癸烯醛在亚油酸氧化过程中相对含量较低,但其对气味的贡献率较大,(*E*)-2-壬烯醛在 12 h 前,相对含量增加迅速,9 h 时,相对含量达 16.15%,12 h 后变化缓慢,亚油酸加速氧化体系不愉快的气味先增强后减弱,(*E*)-2-壬烯醛可作为亚油酸重要的特征性氧化产物。亚油酸氧化分解主要的多不饱和醛为(*E*, *E*)-2, 4-癸二烯醛,其为亚油酸的一级氧化产物,是 9-亚油酸氢过氧化物的裂解产物,具有油脂香和鸡肉香等香味,其气味阈值极低,气味贡献较大^[22]。12 h 前(*E*, *E*)-2, 4-癸二烯醛含量较低,12 h 后相对含量逐渐增加,60 h 时达到 12.09%。因此,(*E*, *E*)-2, 4-癸二烯醛可作为亚油酸氧化产物的重要特征物质。

2.3.2 醇类化合物 醇类物质在亚油酸氧化过程中亦占较大比例,一般认为其是由脂肪酸的二级氢过氧化物降解或羰基化合物还原而成,饱和醇化合物气味阈值相对较高,对气味贡献不大,不饱和醇化合物气味阈值较低,对脂肪酸风味影响较大^[23]。亚油酸氧化过程中主要的饱和醇为戊醇和 2-甲基丙醇,2-甲基丙醇相对含量在 12 h 前增加迅速,且在整个氧化过程中较其它醇类含量更高,但其属于低级脂肪醇并无明显香味。

主要的不饱和醇类有(*E*)-1-辛烯-3-醇、(*E*)-2-壬烯-1-醇、(*E*)-2-丁基辛醇。(*E*)-1-辛烯-3-醇一般带有青草、蔬菜和蘑菇味,阈值较低,对亚油酸风味贡献较大,由表 1 可知,(*E*)-1-辛烯-3-醇在氧化过程中整体处于下降趋势,由经固相微萃取(0 h)的 5.47%减少至 60 h 时的 1.71%,亚油酸加速氧化体系的青草味或蘑菇味下降。(*E*)-2-壬烯-1-醇、2-丁基辛醇处于上升趋势,但变化趋势不明显,因此,(*E*)-1-辛烯-3-醇对亚油酸氧化产物特征挥发性物质的形成具有重大影响,而(*E*)-2-壬烯-1-醇、2-丁基辛醇对特征风味的影响相对较小。

表 1 亚油酸氧化分解的主要挥发性成分及相对含量
Table 1 The main volatile components degraded from linoleic acid and their relative contents

分类		相对含量/%								
		0 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h
醛类	戊醛	1.40	1.54	1.08	0.02	0.90	0.80	0.24	0.18	0.67
	己醛	36.75	24.34	14.80	17.15	18.58	14.27	15.77	13.52	14.69
	(E)-2-己烯醛	0.29	0.56	0.72	0.69	0.64	0.43	0.54	0.47	0.58
	(E)-2-庚烯醛	15.83	31.05	28.04	25.93	28.72	20.14	20.59	19.16	15.57
	庚醛	0.35	2.40	—	1.64	1.90	0.83	0.95	0.80	0.60
	(E,E)-2,4-辛二烯醛	0.09	0.17	0.34	0.34	0.29	0.16	0.14	0.10	0.08
	(E)-2-辛烯醛	0.11	0.52	0.99	0.87	0.87	0.63	0.51	0.43	—
	辛醛	—	—	—	—	—	—	—	0.26	0.47
	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.16	0.08	0.35	0.30	0.27	1.09	1.18	1.87	1.87
	(E)-2-壬烯醛	2.28	7.98	14.95	16.15	14.70	16.60	15.78	14.68	12.94
	(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.81	0.24	0.78	1.30	0.99	7.68	6.67	10.23	12.09
	(E)-2-癸烯醛	1.52	0.04	0.53	0.81	0.71	1.79	1.91	—	—
	癸醛	0.12	0.04	0.06	0.05	0.02	0.05	—	0.02	—
	(E,E)-2,4-十二碳二烯醛	—	—	0.47	0.66	—	3.27	2.86	4.23	4.87
	其他醛类	0.64	2.74	2.04	0.22	1.07	0.72	1.17	3.87	1.61
Σ		60.35	71.70	65.15	66.13	69.66	68.46	68.31	69.82	66.04
酮类	2-庚酮	0.18	0.17	0.20	0.20	0.19	—	0.11	—	—
	(E)-1-辛烯-3-酮	0.27	0.22	0.17	0.13	0.40	0.14	0.11	0.03	—
	(E)-3-壬烯-2-酮	—	—	0.20	0.31	0.29	0.90	0.89	0.99	0.90
	其他酮类	0.67	0.53	0.92	0.71	0.39	0.45	0.67	0.46	0.57
	Σ	1.12	0.92	1.49	1.35	1.27	1.49	1.78	1.48	1.47
醇类	丁醇	—	3.08	5.04	—	—	—	—	—	—
	2-甲基丙醇	—	—	—	4.99	5.54	6.47	6.71	5.05	8.15
	戊醇	0.71	2.34	1.37	1.42	0.97	0.27	0.19	0.13	0.11
	(E,E)-3,5-辛二烯-2-醇	0.12	0.22	0.45	0.50	0.56	0.79	0.86	0.92	0.59
	(E)-1-辛烯-3-醇	5.41	5.38	4.58	4.22	4.91	2.05	2.43	2.08	1.72
	(E)-2-壬烯-1-醇	—	0.15	0.17	0.12	0.11	0.13	0.13	0.13	0.10
	其他醇类	1.10	2.57	3.95	3.60	0.89	2.02	1.36	1.18	1.15
	Σ	7.34	13.74	16.49	14.85	12.98	12.98	12.32	11.11	12.33
酸类	己酸	—	0.41	1.13	0.30	0.28	0.45	—	—	0.18
	庚酸	0.28	0.34	0.33	0.16	—	—	0.30	0.23	0.27
	(E)-2-辛烯酸	—	0.12	—	0.10	0.05	0.08	—	—	—
	辛酸	1.24	0.51	2.00	2.63	1.47	1.93	—	5.44	0.45
	(E)-3-癸烯酸	0.46	0.03	0.09	0.13	0.05	0.35	0.25	0.35	0.32
	壬二酸	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15
	其他酸类	1.59	0.25	0.21	0.24	0.06	0.06	0.16	0.14	0.13
	Σ	3.57	1.66	3.76	3.56	1.91	2.87	0.71	6.16	1.50
酯类	辛酸甲酯	0.03	—	0.08	0.06	0.05	0.09	0.12	0.11	0.10
	己酸己酯	0.13	0.06	0.07	0.09	0.01	—	—	—	—
	其他酯类	0.75	0.24	0.07	0.05	—	0.03	0.07	—	—
	Σ	0.91	0.30	0.22	0.20	0.06	0.12	0.19	0.11	0.10
醚类	苯醚	0.10	0.05	0.04	0.04	0.02	—	—	—	—
呋喃类	2-戊基呋喃	2.47	2.82	4.63	5.02	5.41	5.09	7.21	6.77	7.34
	2-己基四氢呋喃	0.03	—	0.07	0.07	0.02	0.16	0.08	0.22	—
	其他呋喃类	—	0.07	1.23	—	1.48	—	0.03	0.05	0.02
	Σ	2.50	2.89	5.93	5.09	6.91	5.25	7.32	7.04	7.36
环氧烷类		0.84	0.25	0.31	0.31	—	0.08	0.10	0.04	0.26
烃类		21.47	5.72	5.35	6.79	4.74	3.18	7.77	2.34	3.75
其他		1.77	2.77	1.26	1.68	2.45	5.57	1.50	1.90	7.24
Σ(羰基化合物和醇类)		68.81	86.36	83.13	82.33	83.91	82.93	82.41	82.41	79.84
Σ(酸、酯、醚和呋喃类)		7.11	4.90	9.95	8.89	8.90	8.24	8.22	13.31	8.96
总计		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

† 水浴温度 60 ℃；“—”代表未检出。

表 2 亚油酸氧化分解组成成分及相对含量变化[†]

Table 2 The components degraded from linoleic acid and their relative contents

名称	相对含量/%								
	0 h	3 h	6 h	9 h	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h
(Z, Z)-9, 12-十八碳二烯酸(亚油酸)	47.75	50.47	63.85	66.56	76.35	87.56	88.54	89.79	92.10
(Z)氧化环十六碳-8-烯-2-酮	30.17	14.51	20.38	14.29	11.63	6.21	5.07	5.76	1.67
十六碳酸	13.17	16.87	6.33	8.77	6.07	2.45	3.06	2.39	2.57
十八烷酸	8.90	16.04	8.36	5.97	4.43	2.93	3.04	1.88	2.75
(Z)-9-十八烯酸	--	2.11	1.07	4.83	1.52	--	--	--	--
十四烷酸酯-2-甲基丙酯	--	--	--	--	--	0.98	--	--	--
十八烷烃	--	--	--	--	--	--	0.33	--	--
3-甲基-十五烷烃	--	--	--	--	--	--	--	0.21	--
十七烷烃	--	--	--	--	--	--	--	--	0.23
(E)-9-十八烯酸	--	--	--	--	--	--	--	--	0.70
小计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[†] “--”代表未检出。

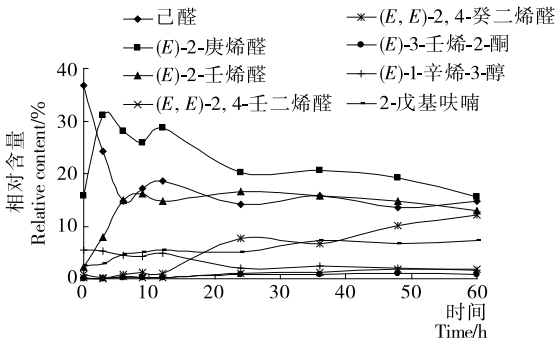


图 2 主要挥发性物质及相对含量变化

Figure 2 The relative content variation of the main oxidates of linoleic acid

2.3.3 酮类化合物 亚油酸氧化分解产生的酮类物质主要为甲基酮类和烯酮类化合物,甲基酮类化合物通常具有独特的果香和清香,烯酮类化合物有较浓的似玫瑰叶香^[24]。主要的甲基酮类化合物为 2-庚酮,能赋予亚油酸加速氧化体系一定的果香,(E)-1-辛烯-3-酮和(E)-3-壬烯-2-酮为主要的烯酮类化合物,两种酮类物质的相对含量较低,但相对阈值也较低,对整体气味贡献较大。(E)-1-辛烯-3-酮一般表现出不愉快的金属味^[25],由表 1 可知,(E)-1-辛烯-3-酮的相对含量在亚油酸氧化过程中先由 0.27% 增加到 0.40% 后逐渐下降,进一步说明亚油酸加速氧化体系在氧化过程中不愉快气味先增强后减弱。(E)-3-壬烯-2-酮在 24 h 前随热处理时间的延长其相对含量不断增加,24 h 后基本不变,因此,(E)-3-壬烯-2-酮可作为亚油酸初始自动氧化程度的评价指标。

2.3.4 呋喃类化合物 烷基呋喃类化合物一般认为是亚油酸氧化分解的特有物质,由表 1 可知,2-戊基呋喃是亚油酸氧化分解产生的主要呋喃类物质。2-戊基呋喃是亚油酸 9-羟基自由基裂解产生的共轭二烯自由基和氧反应生成的乙二烯氢过氧化物,再经烷氧自由基环化而生成的产物,其阈值相对较低,具有泥土和蔬菜样香气^[26]。亚油酸氧化过程

中 2-戊基呋喃的含量随热处理时间的延长而增加,且在 12 h 前其含量增加明显,由图 3 可知,12 h 前,2-戊基呋喃的含量变化与亚油酸的氧化程度相关性较大(相对含量与时间的相关方程为 $y = 0.269 3x + 2.454 0, R^2 = 0.915 1$),12 h 之后,2-戊基呋喃的含量变化与亚油酸的氧化程度相关性极小(相对含量与时间的相关方程为 $y = 0.071 7x + 3.617 4, R^2 = 0.771 4$),因此,2-戊基呋喃亦可作为评价亚油酸氧化初期氧化程度的指标。

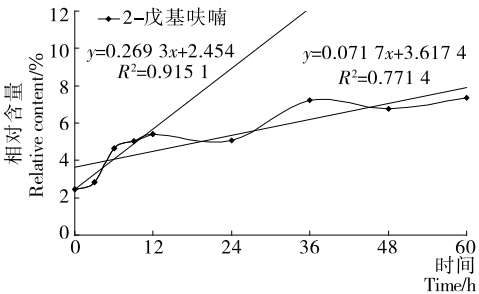


图 3 亚油酸主要挥发性呋喃类物质相对含量的变化

Figure 3 The relative content variation of the main furan oxidates of linoleic acid

2.3.5 其他化合物 烃类物质是由脂肪酸烷基自由基自动氧化产生,其中挥发性烷烃往往具有较高的阈值,对脂肪酸的整体气味贡献较小,但却有助于提高脂肪酸的整体风味效果。酯类化合物是很重要的风味物质,一般认为酯类化合物是脂肪酸氧化降解产生的醇和小分子游离脂肪酸酯化反应的产物。由表 1 可知,所产生的酯类物质并不多,但酯类物质能赋予亚油酸氧化产物清甜的果香,在整个氧化过程中酯类物质的含量呈下降趋势,亚油酸的果香味也同步减弱。亚油酸氧化过程中还产生了己酸、辛酸、庚酸等短链脂肪酸,但酸的阈值比较高,对风味的贡献不大。

3 结论

评价脂肪酸氧化程度的理化指标主要有 POV、AV、

TBA等,但脂肪酸的组成和含量变化以及脂肪酸特征氧化产物含量变化,也可以作为评价脂肪酸氧化程度的新指标。由该研究可知,己醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E)-3-壬烯-2-酮、2-戊基呋喃等可作为亚油酸初始自动氧化程度的评价指标,而(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、(E)-1-辛烯-3-醇等可作为亚油酸自动氧化后期氧化程度的评价指标。该研究为亚油酸氧化分解程度评价新指标的发现提供了依据,为亚油酸特征挥发性物质产生的具体途径及其机理研究提供了理论依据。

参考文献

[1] Das U N. Polyunsaturated fatty acids and their metabolites in the pathobiology of schizophrenia[J]. Progress in Neuro-Psychopharmacology and Biological Psychiatry, 2013, 42(1): 122-134.

[2] Moon H S. Biological effects of conjugated linoleic acid on obesity-related cancers [J]. Chemico-Biological Interactions, 2014, 224c: 189-195.

[3] 成亮,刘成国,刘婷婷,等.共轭亚油酸的生理功能及提高其在乳制品中含量的途径[J].食品与机械,2010,26(2):170-173.

[4] 王筱菁,李万根,苏杭,等.棕榈酸及亚油酸对人成骨肉瘤细胞MG63作用的研究[J].中国骨质疏松杂志,2007,13(8):542-546.

[5] Frankel E N. Lipid Oxidation [M]. Second Edition. London: Woodhead Publishing, 2012: 25-50.

[6] Chen W S, Liu D C, Chen M T. The effect of roasting temperature on the formation of volatile compounds in Chinese-style pork jerky[J]. Asian Australasian Journal of Animal Sciences, 2002, 15(3): 427-431.

[7] 贝雷.油脂化学与工艺学[M].徐生庚,裘爱泳,译.5版.北京:中国轻工业出版社,2001:69-71.

[8] Püssa T, Raudsepp P, Toomik P, et al. A study of oxidation products of free polyunsaturated fatty acids in mechanically deboned meat[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2009, 22(4): 30-314.

[9] Benedetti S, Drusch S, Mannino S. Monitoring of autoxidation in LCPUFA-enriched lipid microparticles by electronic nose and SPME-GCMS[J]. Talanta, 2009, 78(4/5): 1 266-1 271.

[10] Iii R E W, Marvin R K, Hensley K, et al. Qualitative analysis of omega-3 fatty acid oxidation by desorption electrospray ionization-mass spectrometry (DESI-MS) [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2014, 372: 29-38.

[11] 高蓓,章晴,杨悠悠,等.固相微萃取-气质联用技术测定5种食用植物油挥发性成分[J].食品安全质量检测学报,2015(7): 2 846-2 856.

[12] Lee J M, Chang P S, Lee J H. Effects of photosensitisation and autoxidation on the changes of volatile compounds and headspace oxygen in elaidic trans fatty acid and oleic cis fatty acid[J]. Food Chemistry, 2010, 119(1): 88-94.

[13] 刘冬敏.草鱼脂质降解规律及其影响因素研究[D].长沙:长沙理工大学,2013:22-25.

[14] 李高阳,丁霄霖.亚麻籽油中脂肪酸成分的GC-MS分析[J].食品与机械,2005,21(5):30-32.

[15] 黄业传,李凤,黄甜,等.利用电子鼻和气质联用研究腊肉挥发

性风味物质的形成规律[J].食品工业科技,2014,35(6):73-80.

[16] 罗玉龙,靳志敏,刘夏炜,等.肉制品中香味物质形成原因研究进展[J].食品与发酵工业,2015,41(2):254-257.

[17] Panseri S, Soncin S, Chiesa L M, et al. A headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method (HS-SPME-GC/MS) to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation [J]. Food Chemistry, 2011, 127(2): 886-889.

[18] García-Llatas G, Lagarda M J, Romero F, et al. A headspace solid-phase microextraction method of use in monitoring hexanal and pentane during storage: Application to liquid infant foods and powdered infant formulas [J]. Food Chemistry, 2007, 101(3): 1 078-1 086.

[19] Romeu-Nadal M, Castellote A I, López-Sabater M C. Headspace gas chromatographic method for determining volatile compounds in infant formulas[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1 046(1/2): 235-239.

[20] Brunton N P, Cronin D A, Monahan F J, et al. A comparison of solid-phase microextraction (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey[J]. Food Chemistry, 2000, 68(3): 339-345.

[21] 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,2012:52-58.

[22] 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,2004,29(9):41-44.

[23] 张娜,袁信华,过世东,等.中华绒螯蟹挥发性物质的研究[J].食品与发酵工业,2008,34(3):141-144.

[24] 求海强.食用植物油挥发性风味成分的研究[D].杭州:浙江工业大学,2009:10-12.

[25] Karahadian C, Lindsay R C. Evaluation of compounds contributing characterizing fishy flavors in fish oils[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1989, 66(7): 953-960.

[26] 滕迪克,许洪高,袁芳,等.脂质降解产物在肉类香气形成中的作用[J].中国调味品,2008(6):71-76.

(上接第4页)

[15] 杨光,丁霄霖.抗性淀粉分子量分布的研究[J].中国粮油学报,2000,15(5):37-40.

[16] 李光磊,刘秀芳,曾洁.抗性淀粉分子结构特征研究[J].食品工业科技,2008,29(8):156-159.

[17] Eerlingen, Deceuninck R C, Delcour M, et al. Enzyme-resistant starch: 2. Influence of amylose chain-length on resistant starch formation[J]. Cereal Chemistry, 1993, 70(3): 345-350.

[18] Fredriksson H, Silverio J, Andersson R, et al. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches[J]. Carbohydrate Polymers, 1998, 35(97): 119-134.

[19] Shi Y C, Seib P A. The structure of four waxy starches related to gelatinization and retrogradation[J]. Carbohydrate Research, 1992(92): 131-145.

[20] Miao Ming, Jiang Bo, Zhang Tao. Effect of pullulanase debranching and recrystallization on structure and digestibility of waxy maize starch[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(2): 214-221.