

植物油中不饱和醛作为特征氧化指标的适用性

马路凯^{1,2}, 崔芸¹, 刘漩¹, 刘祎帆^{1,2}, 陈海光^{1,2}, 程威威^{3*},
李琳琳⁴, 刘国琴⁴, 朱立学^{2*}

¹仲恺农业工程学院轻工食品学院 广州 510225

²仲恺农业工程学院现代农业创新研究院 广州 510225

³深圳大学高等研究院 广东深圳 518000

⁴华南理工大学食品科学与工程学院 广州 510225)

摘要 丙二醛(MDA)、4-羟基-2-壬烯醛(HNE)和 4-羟基-2-己烯醛(HHE)是 3 种典型的非挥发性醛类物质,具有基因毒性,与多不饱和脂肪酸(PUFA)的氧化密切相关,在植物油和油基食品中普遍存在。目前关于其生成及与油脂品质相关性的研究较少。本文以我国常见的 5 种市售植物油为研究对象,借助 Schaal 加速氧化法探究植物油在模拟储藏过程中 MDA、HHE 和 HNE 的生成规律,并结合化学计量学方法探究三者作为评价油脂氧化指标的适用范围。结果表明:60 °C 贮藏 30 d,3 种醛的含量逐渐增加,不同植物油中其生成规律和分布规律差异显著 ($P < 0.05$)。在受试植物油中均检测到 MDA、HNE,亚麻油(LO)中 MDA 含量最高[(3.34±0.06)μg/g],玉米油(CO)、菜籽油(RO)和 LO 中生成较多的 HNE,含量分别为(3.70±0.08),(1.60±0.04)μg/g 和(1.91±0.06)μg/g。HHE 仅在 RO 和 LO 中检出,LO 中 HHE 的含量最高[(4.46±0.07) μg/g]。利用主成分分析研究 3 种醛与传统氧化指标的相关性,结果表明:在 PUFA 含量较低的油脂中,MDA 含量与氧化指标的相关性较差,而 HNE 和 HHE 与各氧化指标相关性高,可作为油脂氧化新的评价指标。

关键词 丙二醛; 4-羟基-2-壬烯醛; 4-羟基-2-己烯醛; 脂质氧化; 主成分分析

文章编号 1009-7848(2022)05-0239-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.05.026

油脂是食物的组成成分,不仅为机体提供能量,还可提供多种必需脂肪酸和脂溶性营养素^[1],具有预防心脑血管等慢性疾病,促进大脑发育等重要的生理作用^[2]。只有保证油脂安全,才能更好地发挥其营养功效。植物油在精炼、加工、消费及贮藏过程中,会产生一些对人体健康有危害作用的物质,如反式脂肪酸(TFA)^[3]、丙烯酰胺(AA)^[4]、苯并(a)芘^[5]、缩水甘油脂肪酸酯(GEs)^[6]等,这些危害物多产生在植物油的加工过程,关于其生成规律目前有较为系统的研究,且已形成有效的抑制

方法^[7]。

植物油在贮藏过程中会发生自动氧化,尤其是富含多不饱和脂肪酸(PUFA)的植物油,生成较多的氧化产物,以醛类物质为主。在生成的众多醛类物质中,一些醛较难挥发,具有多种活性基团,有极强的反应活性,可与蛋白质、DNA、磷脂等多种生物大分子发生共价结合,破坏其原有结构和功能,具有一定的细胞毒性。其中丙二醛(MDA)、4-羟基己烯醛(HHE)和 4-羟基壬烯醛(HNE)是 3 种典型的非挥发性活性醛。Butterfield 等^[8]研究发现 HNE 与载脂蛋白上的 Cys 残基结合,增加患阿尔茨海默病的风险。有研究^[9]还发现 HNE 的过度表达与前列腺癌的分级相关。Guillén 等^[10]在多种植物油和油炸食物中发现了 MDA、HNE 和 HHE。比利时 Papastergiadis 等^[11]对 16 种食物中 3 种醛的分布进行研究,发现 MDA、HHE 和 HNE 的检出率分别为 84%、16%和 63%,其中热加工植物油和油炸食物中 3 种醛的含量较高。其广泛的分布及较高的含量,在国际上引起广泛关注。比利时高级卫生委员会 (Belgian Superior Health Council)认

收稿日期: 2021-05-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1602101);国家自然科学基金项目(32001622,31771895);广东省重点研发项目(2019B020212001);广东省区域联合基金青年基金项目(2019A1515110823);广州市科技特派员项目(GZK-TP201937);广东省普通高校青年创新人才项目(KA2001957)

作者简介: 马路凯(1991—),博士,副教授

通信作者: 程威威 Email: cheng@szu.edu.cn
朱立学 E-mail: 14660662@qq.com

定 MDA 和 HNE 是危害人类健康的主要问题之一^[12]。美国学者指出 HNE 可能是一种引发公共健康问题的风险因子^[13]。欧洲食品安全局(EFSA)科学委员会设定 MDA、HNE 和 HHE 的毒理学关注阈(TTC)值,分别为 30, 1.5 $\mu\text{g}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$ 和 1.5 $\mu\text{g}/(\text{kg bw}\cdot\text{d})$ ^[11]。至此,关于 MDA、HHE 和 HNE 的研究成为新一轮的热点。国内关于其在植物油贮藏过程中的生成以及作为植物油氧化指标,目前尚未见报道。

本研究选取 5 种市售植物油,研究其在储藏过程中 3 种毒性醛类物质 MDA、HNE 和 HHE 的生成规律,同时探究其作为特征性油脂氧化指标的适用性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

棕榈油(PO)、玉米油(CO)、菜籽油(RO)、茶籽油(CLO)和亚麻籽油(LO),广州沃尔玛超市;95%乙醇(分析纯级)、石油醚(沸程 30~60 $^{\circ}\text{C}$)、冰醋酸、异辛烷,天津市大茂化学试剂厂;对甲氧基苯胺(分析纯级),上海 Aladdin 试剂公司;2,4-二硝基苯肼(DNPH,分析纯级)、生育酚标品(HPLC),美国 Sigma 公司;甲醇(HPLC)、乙腈(HPLC),德国 Merck 公司;HHE、HNE(标准品,>98%),美国 Cayman 公司。

1.2 仪器与设备

FA3204B 电子天平,上海精科天美科学仪器有限公司;UV-1780 紫外分光光度计,岛津(上海)实验器材有限公司;GC6890N-5975MS 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;P680 液相色谱仪、PDA-100 二极管阵列检测器,美国 Dionex 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 植物油中酸价(AV)、过氧化值(POV)和 *p*-茴香胺值(*p*-AV)的测定 酸价、过氧化值和 *p*-茴香胺值的测定分别参照国标 GB 5009.229-2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》、GB 5009.227-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》和 GB/T 24304-2009《动植物油脂茴香胺值的测定》。

1.3.2 植物油中共轭二烯值(CDV)的测定 参照参考文献[14]的方法并稍作修改。称取适量油样(0.05~0.20 g)于小烧杯中,用异辛烷溶解并用 50 mL 容量瓶定容,于波长 232 nm 处测定其吸光度。以异辛烷溶剂做空白。共轭二烯值计算公式:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A_{232\text{nm}}}{C_L \times l}$$

式中, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ ——样品中共轭二烯的含量; $A_{232\text{nm}}$ ——样品在波长 232 nm 处的吸光度; C_L 样品的质量浓度, g/100 mL; l ——石英比色皿的长度, cm。

1.3.3 植物油中脂肪酸组成的测定 脂肪酸组成的测定参考文献[1]方法。样品经甲酯化后,过 0.22 μm 微孔滤膜,用气相色谱-质谱联用仪测定(GC-MS)。测定条件:采用 Agilent DB-23 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);载气为氦气;流速为 1.0 mL/min;色谱升温程序:130 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min;检测器、进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$;分流比 5:1;进样量 0.2 μL ;质谱条件:四级杆温度和离子源温度:200 $^{\circ}\text{C}$;扫描范围:33~500(m/z)。

1.3.4 植物油中生育酚的测定 生育酚含量的测定采用 GB/T 26635-2011《动植物油脂 生育酚及生育三烯酚含量测定 高效液相色谱法》的方法。

1.3.5 植物油 MDA、HNE 和 HHE 含量的测定 MDA、HHE 和 HNE 的测定参考前期建立方法^[15]。经 DNPH 衍生,所得衍生物用乙醇和水的混合物(1:1, V/V)提取。用配有光电二极管阵列检测器(DAD)的高效液相进行分离和检测。条件:流速 1.0 mL/min,进样量 10 μL 。流动相为乙腈和水,梯度洗脱条件:前 18 min 为 45%溶剂 A, 5 min 内从 45%溶剂 A 线性梯度至 70%,然后,在 70%溶剂梯度洗脱 15 min。MDA-DNPH 的测定波长为 310 nm, HHE-DNPH 和 HNE-DNPH 的测定波长为 378 nm。

1.4 数据统计及分析

所有试验重复 3 次,取平均值。用软件 SPSS Statistics 24.0 进行差异显著性分析 ($P < 0.05$),采用 Origin 2016 作图。

2 结果与分析

2.1 不同植物油在储藏过程中 MDA、HNE 和 HHE 的含量变化

不同植物油储藏过程中 MDA、HNE 和 HHE 的生成情况如图 1 所示。在新鲜市售植物油中有少量 3 种醛类物质,且 MDA、HNE 和 HHE 的含量随贮藏时间的延长而增加。不同植物油中 3 种醛的生成情况不同。

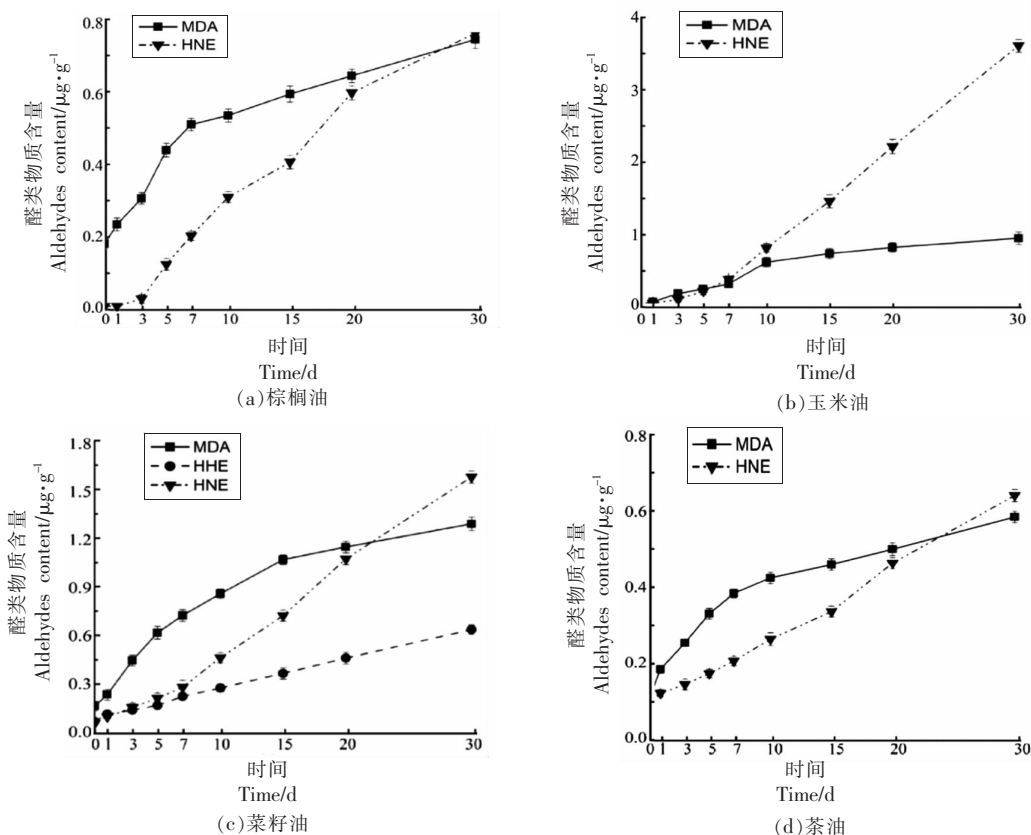
5 种植物油中均有毒性醛 MDA 生成。图 1a、1b、1d 所示,储藏期间棕榈油(PO)、玉米油(CO)、茶油(CLO)中 MDA 的生成量都较少,菜籽油(RO)中 MDA 含量变化较大,亚麻油(LO)储藏期间的含量变化最大,且含量最高。Viau 等^[16]研究发现,在 37 °C 自动氧化过程中,MDA 是 ω -3 油氧化产生的主要次级产物。RO、LO 中含有较多的亚麻酸^[17],其结构不稳定,容易发生氧化裂解^[18],生成较多的 MDA。PO、CO、CLO 中亚麻酸含量极低,生成较少的 MDA。

不同植物油储藏过程中生成的 HNE 含量差异较大。在新鲜的 PO 中没有检测到 HNE,而经

60 °C 储藏后生成 HNE,其含量随时间的延长而增加。PO 与 CLO 中 HNE 的生成量较少,而 CO、RO 和 LO 中生成较多的 HNE,其中 CO 生成的 HNE 最多,RO 和 LO 次之。有研究^[19]表明 HNE 的形成主要与亚油酸的氧化有关。HNE 的生成量差异可能是由脂肪酸种类及含量引起的。

5 种植物油中只有 RO 和 LO 中有 HHE 生成。其中,LO 中 HHE 含量随时间的增加迅速增长,RO 中 HHE 的含量变化较小。CO、PO 和 CLO 中没有检测到 HHE,可能是这 3 种植物油中含有极低的 HHE 形成前体物质,或者还含有抑制 HHE 形成的物质。文献^[20]显示 HHE 是由 ω -3 脂肪酸的过氧化作用产生的六碳脂醛。也有研究发现^[21]HHE 的生成是个累积的过程。HHE 可能作为一些植物油(如 RO 和 LO)的特征性醛。

MDA、HNE 与 HHE 生成量不同的原因可能是不同植物油的脂肪酸组成或其含有抑制醛生成物(如生育酚)。为此,测定了 5 种植物油储藏过程中的脂肪酸和生育酚含量变化。



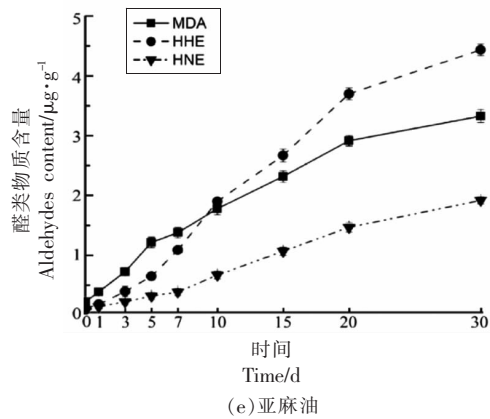


图1 不同植物油储藏过程中MDA、HNE和HHE的生成情况

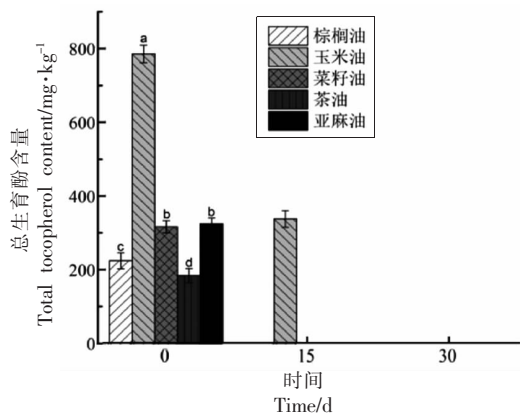
Fig.1 Formation of MDA, HHE and HNE in different vegetable oils during storage

2.2 储藏过程中植物油中生育酚含量及不饱和脂肪酸的变化

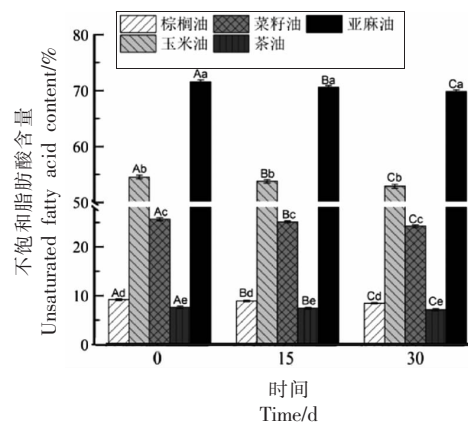
为了探究生育酚与MDA、HNE、HHE生成的关系,检测植物油60℃储藏过程中生育酚含量的变化,结果如图2a所示。随着储藏时间的增加,植物油中总生育酚含量呈下降趋势。储藏15d,仅CO中检出生育酚。储藏30d,所有受试植物油中生育酚含量均低于检测限,表明生育酚对油脂氧化的抑制作用有限。有研究^[22]发现花生油、菜籽油、玉米油在180℃煎炸下,其生育酚含量有下降趋势。Song等^[23]发现植物油在氧化过程中,生育酚含量持续下降直至为零。这是因为天然抗氧化剂中活性成分含量少,且稳定性较差,容易受光、热

等因素的影响^[24]。

不饱和脂肪酸含量变化如图2b所示。不同植物油中不饱和脂肪酸含量呈显著下降趋势($P < 0.05$),表明整个储藏期间不饱和脂肪酸发生氧化降解。这说明MDA、HNE和HHE的生成与不饱和脂肪酸组成有关。因为总脂肪酸含量随着油储藏时间的延长呈下降趋势,其中饱和脂肪酸所占比例呈增加趋势,不饱和脂肪酸所占比例呈下降趋势^[25]。作者之前的研究^[26]也发现,在180℃条件下8种植物油中HNE在富含 $\omega-6$ 脂肪酸的油中含量较高,HHE在富含 $\omega-3$ 脂肪酸的油中占主导地位。



(a)总生育酚



(b)不饱和脂肪酸

注:不同小写字母表示不同植物油在同一时间的差异有统计学意义,不同大写字母表示同一植物油在不同时间的差异有统计学意义, $P < 0.05$ 。

图2 不同植物油储藏过程中总生育酚(a)、不饱和脂肪酸(b)含量的变化情况

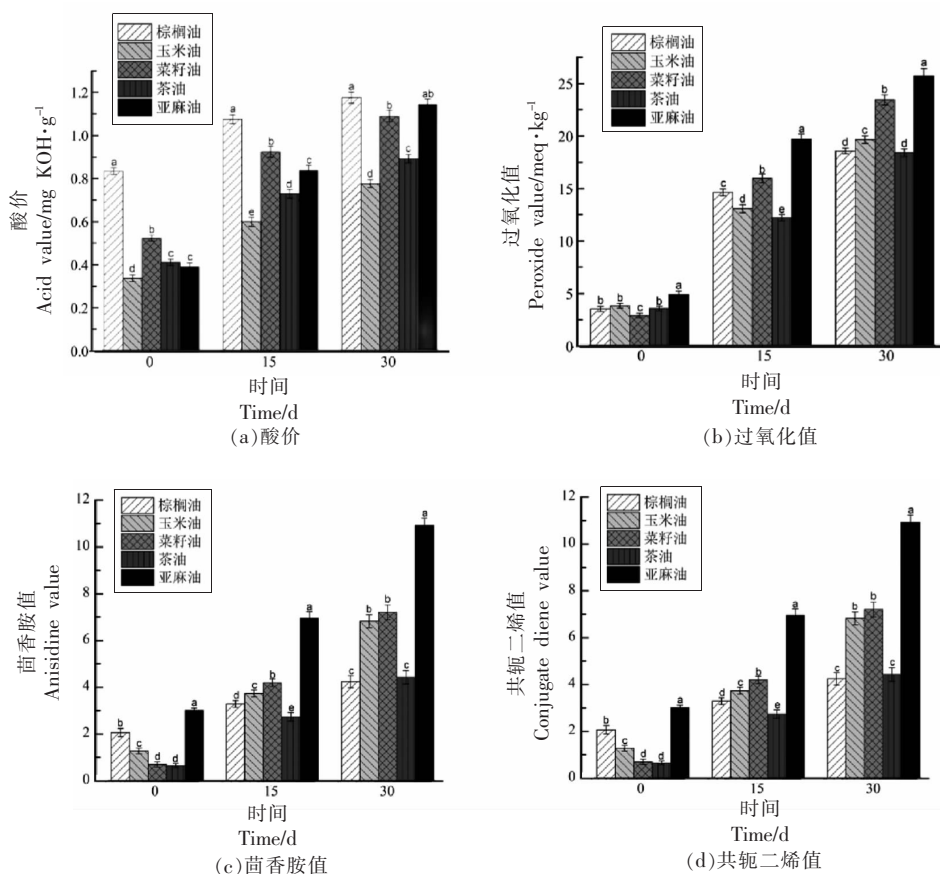
Fig.2 Changes of total tocopherol (a) unsaturated fatty acid (b) content in different vegetable oils during storage

2.3 植物油储藏过程中传统氧化指标的变化

为更好地了解植物油储藏过程中品质变化,测定了 30 d 储藏(60 °C)过程中传统氧化指标酸价、过氧化值、茴香胺值及共轭二烯值的变化,如图 3 所示。5 种植物油中 AV、POV、*p*-AV、CDV 的含量随储藏时间的延长均显著升高 ($P<0.05$),表明植物油储藏过程中氧化劣变程度加深,游离酸、过氧化物、醛酮等物质含量增加。

赵宇明等^[27]在研究贮藏对油脂理化指标的影

响时发现酸价作为评价油脂氧化的指标不灵敏。Damerau 等^[28]研究发现采用单一的传统氧化指标 POV、*p*-AV 在评价油脂氧化稳定性程度时,专一性不强,具有一定的局限性。有研究^[14]表明 5 种植物油(大豆油、玉米油、菜籽油、葵花籽油、椰子油)中 CDV 值和 *p*-AV 值出现不同的变化规律,很难把握二者的结合点,造成评价指标的不准确。单一从 POV、*p*-AV、CDV 的变化来评价油脂氧化程度具有一定的缺陷。



注:不同小写字母表示不同植物油在同一时间的差异有统计学意义($P<0.05$)。

图 3 不同植物油储藏过程中酸价、过氧化值、茴香胺值、共轭二烯值的变化规律

Fig.3 Changes of acid value, peroxide value, anisidine value and conjugated diene value of different vegetable oils during storage

2.4 主成分分析

基于以上数据,为进一步研究植物油中 MDA、HHE 和 HNE 的形成与不饱和脂肪酸组成的关系,以及 MDA、HNE 和 HHE 含量与植物油氧化程度之间的关系,对不同植物油的中脂肪酸组成、传统氧化指标、3 种醛(MDA、HHE、HNE)进行

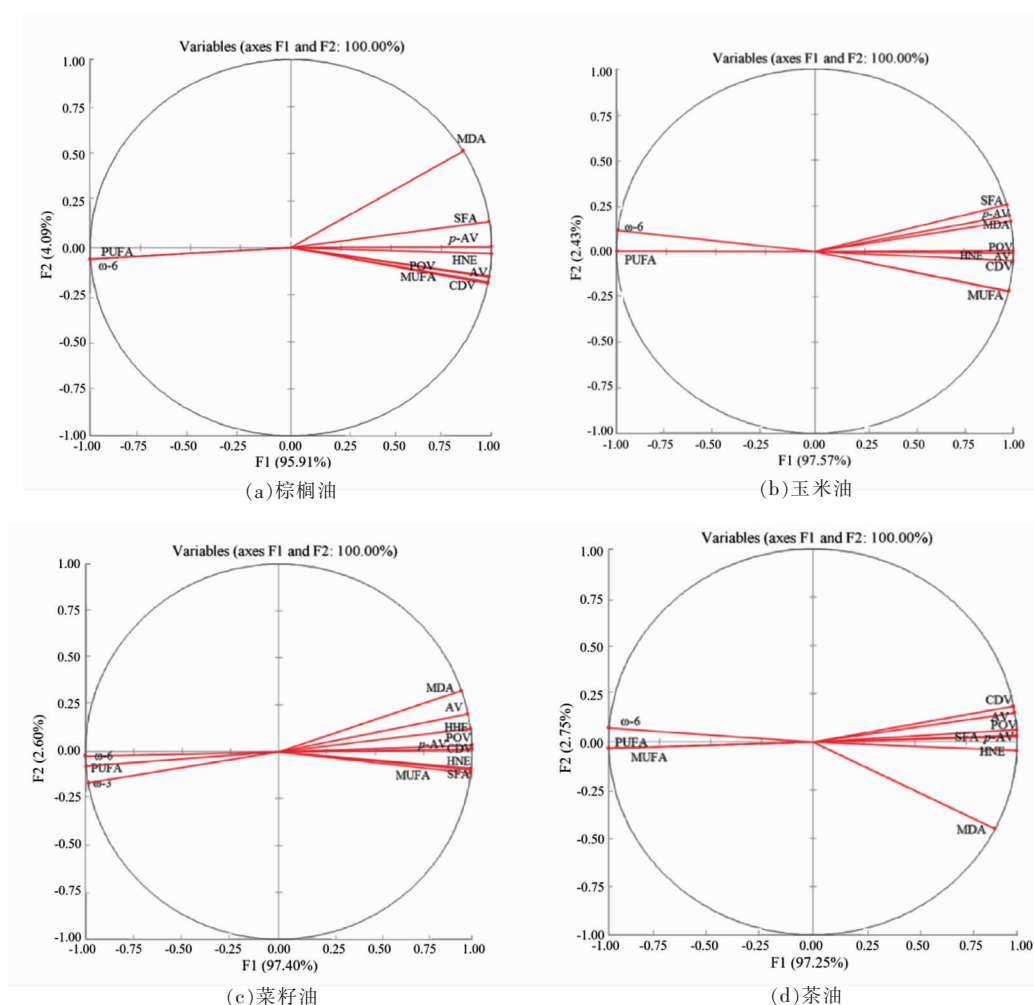
主成分分析。如图 4 所示,第 1 主成分 F1 和第 2 主成分 F2 的贡献率达 100%。第 1 主成分和第 2 主成分分别占总差异性的 95.91%~97.57% 和 2.43%~4.09%,F1 贡献率最大。

由图 4 可知,植物油的氧化与亚油酸($\omega-6$)和亚麻酸($\omega-3$)等不饱和脂肪酸的过氧化作用密切

相关。PO、CO、CLO 中从主成分 F1 轴可清晰地看出 MDA、HNE 与 PUFA、 ω -6 型脂肪酸表现出显著负相关($P<0.05$),即随着 MDA 与 HNE 生成量的增加,PUFA、 ω -6 脂肪酸含量减少。MDA、HNE 与其余指标均呈现正相关。由图 4a、4b、4d 可知,MDA 与 PUFA 和 ω -6 型脂肪酸的夹角小于 HNE,说明 MDA 与 PUFA 和 ω -6 型脂肪酸相关性低于 HNE。又因为 MDA 是 ω -3 油氧化产生的主要次级产物,所以 MDA 不适合用来评价亚麻酸含量低的油脂氧化,而 HNE 可作为油脂氧化的新指标。如图 4c、4e 所示,RO 和 LO 中目标醛类物质 MDA、HNE 和 HHE 与 PUFA、 ω -6、 ω -3 均呈现负相关。由图 1c、1e 可知,RO 中 HNE 含量高,LO 中 HHE 含量最高。研究^[29]发现亚麻酸(ω -3)可以促进亚油酸(ω -6)的氧化,可能是因亚麻酸与亚油酸的氧化存在竞争关系而导致 RO 中 HNE 的生

成量较大。HHE 可作为亚麻酸含量高的油脂的氧化新指标。

对不同植物油的氧化指标进行聚类分析,结果如图 4f 所示。PO 与 CLO 在 0、15、30 d 时分布较集中,均分布于第 4 象限,说明 PO 与 CLO 在此期间的氧化差异性较小。0 d 时 RO、CO 和 LO 集中在同一个区域,均分布于第 3 象限,说明 0 d 时 3 种植物油中 MDA、HNE、与 HHE 的差异不显著。储藏 15 d 的 RO 和 LO,与储藏 30 d 的 CO 均分布在第 2 象限,说明 RO、LO 氧化 15 d 时醛类物质的生成量已达到 CO 30 d 时的水平,由此可以准确区分 CO 与 RO、LO。因 CO 中的不饱和酸主要以 ω -6 亚油酸^[30]为主,又因亚油酸是 HNE 的前体物^[31],故 HNE 可用来评价 CO 的氧化。储藏 30 d 时 LO、RO 分布同一区域,LO 中 HHE 的含量远高于 RO (图 1c、1e),可准确区分 LO 与 RO,因此



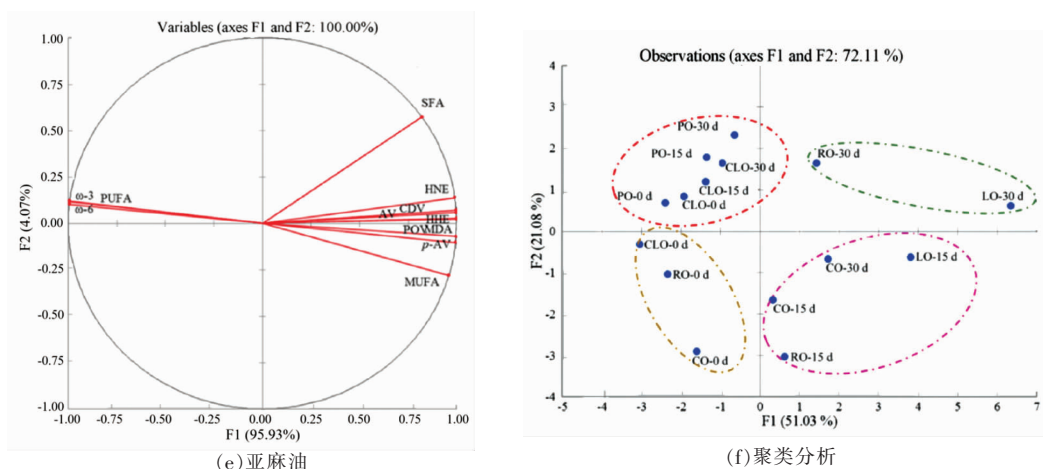


图 4 不同植物油储藏过程 PCA 分析

Fig.4 PCA analysis of different vegetable oil at storage processes

HHE 可用来评价 LO 的氧化, 即 HNE、HHE 可作为特征指标来评价 ω -6 和 ω -3 脂肪酸的氧化。

3 结论

对 5 种植物油储藏过程中, MDA、HHE 和 HNE 的生成情况以及作为氧化指标的适用性的研究表明: MDA 在 LO 中的分布最广, PO、RO、CLO 及 CO 中有少量 MDA 检出。储藏过程中 PO 与 CLO 中 HNE 的生成量较少, 而 CO、RO 和 LO 中生成较多的 HNE。HHE 主要分布在 LO 中, RO 中含量极少。研究发现植物油中的营养物质——生育酚虽可在一定程度上影响 MDA、HNE 和 HHE 的生成, 但不是主要影响因素。同时研究发现, 目标醛的生成与植物油不饱和脂肪酸组成密切相关, PCA 分析表明: MDA 与植物油不饱和脂肪酸的相关性较低 ($P < 0.05$), 不适合作为油脂氧化指标。HNE、HHE 与不饱和脂肪酸的相关性高, 可作为油脂氧化的新指标。PCA 聚类分析表明: HNE 可用于评价 ω -6 型植物油氧化, HHE 可用来评价 ω -3 型植物油的氧化。HHE 和 HNE 可作为特征性指标反映植物油中 ω -3 和 ω -6 脂肪酸的消减。

参 考 文 献

[1] MA L K, LIU G Q, CHENG W W, et al. The effect of heating on the formation of 4-hydroxy-2-

hexenal and 4-hydroxy-2-nonenal in unsaturated vegetable oils: Evaluation of oxidation indicators[J]. Food Chem, 2020, 321: 126603.

[2] 朱振宝, 刘梦颖, 易建华. 2 种方法测定核桃油脂氧化稳定性相关性[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(4): 85-88.

ZHU Z B, LIU M Y, YI J H. Determination of oxidation stability of walnut oil using two kinds of method[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(4): 85-88.

[3] 杜宣利. 反式脂肪酸与人体健康[J]. 中国油脂, 2004, 29(7): 64-67.

DU X L. Trans fatty acid and its relations with human health[J]. China Oils and Fats, 2004, 29(7): 64-67.

[4] 张璐佳, 杨柳青, 王鹏璞, 等. 丙烯酰胺毒性研究进展[J]. 中国食品学报, 2018, 18(8): 274-283.

ZHANG L J, YANG L Q, WANG P P, et al. Research progress on the toxicity of acrylamide [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(8): 274-283.

[5] 叶韬, 王昆, 陈志娜, 等. 油炸调理肉串过程煎炸条件对大豆油苯并芘含量及理化指标的影响[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(5): 49-54.

YE T, WANG K, CHEN Z N, et al. The effect of frying conditions on the B(α) P content and physico-chemical properties of soybean oil during frying frozen kebabs[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2018, 33(5): 49-54.

[6] BEEKMAN J, MACMAHON S. The impact of infant

- formula production on the concentrations of 3-MCPD and glycidyl esters[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2019, 37(1): 1-13.
- [7] 刘玉兰, 任我行, 马宇翔, 等. 吸附法脱除大豆油中 3-氯丙醇酯及缩水甘油酯的研究[J]. *中国油脂*, 2018, 43(11): 57-62.
- LIU Y L, REN W X, MA Y X, et al. Removal of 3-MCPD esters and glycidyl esters from soybean oil by adsorption[J]. *China Oils and Fats*, 2018, 43(11): 57-62.
- [8] BUTTERFIELD D A. ApoE isoform and risk of alzheimer disease: Role of abeta and the lipid peroxidation product, HNE[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2020, 159: S115.
- [9] 宋旭, 王蓉, 张圣熙, 等. HSF1 和 4-HNE 的过度表达对前列腺癌恶性表型的影响[J]. *中华男科学杂志*, 2020, 26(8): 722-725.
- SONG X, WANG R, ZHANG S X, et al. Overexpressed HSF1 and 4-HNE relate to the malignant phenotype of prostate cancer[J]. *National Journal of Andrology*, 2020, 26(8): 722-725.
- [10] GUILLÉN M D, GOICOECHEA E. Toxic oxygenated alpha, beta-unsaturated aldehydes and their study in foods: A review[J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2008, 48(2): 119-136.
- [11] PAPASTERGIADIS A, FATOUH A, JACXSENS L, et al. Exposure assessment of malondialdehyde, 4-hydroxy-2-(E)-nonenal and 4-hydroxy-2-(E)-hexenal through specific foods available in Belgium[J]. *Food Chem Toxicol*, 2014, 73: 51-58.
- [12] DOUNY C, TIHON A, BAYONNET P, et al. Validation of the analytical procedure for the determination of malondialdehyde and three other aldehydes in vegetable oil using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and application to linseed oil[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 8(6): 1425-1435.
- [13] CSALLANY A S, HAN I, SHOEMAN D W, et al. 4-Hydroxynonenal (HNE), a toxic aldehyde in french fries from fast food restaurants[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2015, 92(10): 1413-1419.
- [14] 丁俭, 齐宝坤, 王立敏, 等. 5 种不同植物油脂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.
- DING J, QI B K, WANG L M, et al. Correlation of the degree of five kinds of different vegetable oil oxidation to proportions change of fatty acid[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(8): 84-91.
- [15] MA L K, LIU G Q, LIU X Q. Malondialdehyde, 4-hydroxy-2-hexenal, and 4-hydroxy-2-nonenal in vegetable oils: Formation kinetics and application as oxidation indicators[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2019, 121(7): 1-10.
- [16] VIAU M, GENOT C, RIBOURG L, et al. Amounts of the reactive aldehydes, malonaldehyde, 4-hydroxy-2-hexenal, and 4-hydroxy-2-nonenal in fresh and oxidized edible oils do not necessary reflect their peroxide and anisidine values[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, 118(3): 435-444.
- [17] 亢敏. 贮藏条件对亚麻籽油氧化性质的影响[J]. *粮食科技与经济*, 2020, 45(8): 79-81.
- KANG M. Effects of storage conditions on oxidative properties of linseed oil[J]. *Grain Science and Technology and Economy*, 2020, 45(8): 79-81.
- [18] SIMOPOULOS A P. The Importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases[J]. *Experimental Biology and Medicine*, 2008, 233(6): 674-688.
- [19] JIEYAO Y, SHOEMAN D W, SAARI C A. Formation of 4-hydroxy-2-trans-nonenal, a toxic aldehyde, in thermally treated olive and sunflower oils[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2018, 95(7): 813-823.
- [20] SOULAGE C O, PELLETIER C C, FLORENS N, et al. Two toxic lipid aldehydes, 4-hydroxy-2-hexenal (4-HHE) and 4-hydroxy-2-nonenal (4-HNE), accumulate in patients with chronic kidney disease[J]. *Toxins*, 2020, 12(9): 1-14.
- [21] SOULAGE C O, SARDON PUIG L, SOULERE L, et al. Skeletal muscle insulin resistance is induced by 4-hydroxy-2-hexenal, a by-product of n-3 fatty acid peroxidation[J]. *Diabetologia*, 2018, 61(3): 688-699.
- [22] 周洋. α -生育酚在茶籽油中的抗氧化效能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
- ZHOU Y. Research on the antioxidant efficacies of alpha-tocopherol in camellia oil[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [23] SONG J, KIM M J, KIM Y J, et al. Monitoring

- changes in acid value, total polar material, and antioxidant capacity of oils used for frying chicken[J]. Food Chemistry, 2017, 220: 306–312.
- [24] 王洁, 邹惠玲, 夏攀登, 等. 植物油脂氧化及其氧化稳定性研究进展[J]. 保鲜与加工, 2019, 19(4): 207–210.
- WANG J, ZOU H L, XIA P D, et al. Research progress on oxidation and oxidative stability of vegetable oil[J]. Storage and Process, 2019, 19(4): 207–210.
- [25] 韩立英. 高油玉米青贮中脂肪酸的降解与抑制[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- HAN L Y. Degradation and inhibition of fatty acids in high oil corn silages[D]. Beijing: China Agricultural University, 2014.
- [26] MA L K, LIU G Q, CHENG W W, et al. The distribution of 4-hydroxy-hexenal and 4-hydroxy-nonanal in different vegetable oils and their formation from fatty acid methyl esters[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2018, 54(5): 1720–1728.
- [27] 赵宇明, 付林华, 佟克兴. 长期贮藏对植物油理化指标的影响[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(7): 85–87.
- ZHAO Y M, FU L H, TONG K X. Effect of long-term storage on physicochemical indicators of vegetable oils[J]. Journal of Grain and Fat, 2019, 32(7): 85–87.
- [28] DAMERAU A, AHONEN E, KORTESNIEMI M, et al. Evaluation of the composition and oxidative status of omega-3 fatty acid supplements on the Finnish market using NMR and SPME-GC-MS in comparison with conventional methods[J]. Food Chemistry, 2020, 330: 127194.
- [29] VIAU M, GENOT C, RIBOURG L, et al. Amounts of the reactive aldehydes, malonaldehyde, 4-hydroxy-2-hexenal, and 4-hydroxy-2-nonanal in fresh and oxidized edible oils do not necessarily reflect their peroxide and anisidine values[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2016, 118(3): 435–444.
- [30] 吴非, 于洋, 王莹, 等. 亚油酸比例对油脂热稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2020, 45(12): 34–37.
- WU F, YU Y, WANG Y, et al. Influence of linoleic acid ratio on thermal stability of oil[J]. China Oils and Fats, 2020, 45(12): 34–37.
- [31] 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.
- CAO J. Oxidative patterns and kinetics of edible oils with different fatty acid compositions[D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.

Applicability of Unsaturated Aldehyde in Vegetable Oil as Characteristic Oxidation Index

Ma Lukai^{1,2}, Cui Yun¹, Liu Xuan¹, Liu Huifan^{1,2}, Chen Haiguang^{1,2}, Cheng Weiwei^{3*},
Li Linlin⁴, Liu Guoqin⁴, Zhu Lixue^{2*}

¹College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agricultural and Engineering, Guangzhou 510225

²Academy of Contemporary Agricultural Engineering Innovations, Zhongkai University of Agricultural and Engineering, Guangzhou 510225

³Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518000, Guangdong

⁴School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510225)

Abstract Malondialdehyde (MDA), 4-hydroxy-2-nonanal (HNE) and 4-hydroxy-2-hexenal (HHE) are three typical non-volatile aldehydes, which are genotoxic and closely related to the oxidation of polyunsaturated fatty acids (PUFA). They are common in vegetable oils and oil-based foods. However, there are few studies on their formation and correlation with oil quality. In this paper, five common commercial vegetable oils in China were selected as the research objects, and the formation rules of MDA, HHE and HNE in the simulated storage process of vegetable oils were explored by Schaal accelerated oxidation method. Combined with chemometrics method, the application scope of the three as evaluation indexes of oil oxidation was explored. The results showed that the contents of three aldehydes increased gradually during 30 days storage at 60 °C, and the formation and distribution of aldehydes in different vegetable oils were significantly different ($P < 0.05$). MDA and HNE were detected in all tested vegetable oils. The content of MDA in linseed oil (LO) was the

highest [(3.34±0.06) μg/g], while more HNE was produced in corn oil (CO), rapeseed oil (RO) and linseed oil (LO), with the contents of (3.70±0.08), (1.60±0.04) μg/g and (1.91±0.06) μg/g, respectively. HHE was only detected in rapeseed oil (RO) and linseed oil (LO), and the content of HHE in linseed oil (LO) was the highest [(4.46±0.07) μg/g]. Principal component analysis was used to study the correlation between three aldehydes and traditional oxidation indexes. The results showed that the correlation between MDA content and oxidation indexes was poor in oils with low PUFA content, while HNE and HHE had high correlation with oxidation indexes, which could be used as new evaluation indexes of oil oxidation.

Keywords malondialdehyde (MDA); 4-hydroxy-2-nonenal (HNE); 4-hydroxy-2-hexenal (HHE); lipid oxidation; principal component analysis