

核桃直饮油的调配及品质分析

高 盼^{1,2,3}, 左宗明¹, 陈 哲^{3,4}, 周张涛¹, 胡传荣¹, 何东平^{1,3}, 王兴国⁵

(¹ 武汉轻工大学食品科学与工程学院 武汉 430023)

(² 大宗粮油精深加工教育部重点实验室 武汉 430023)

(³ 国家市场监管重点实验室(食用油质量与安全) 武汉 430023)

(⁴ 武汉食品化妆品检验所 武汉 430012)

(⁵ 江南大学食品学院 江苏无锡 214122)

摘要 目的: 开发一种脂肪酸组成合理、营养价值高、风味好的核桃直饮油。方法: 基于联合国粮食及农业组织推荐摄入脂肪酸组成比例, 采用 MATLAB 软件设计 5 种核桃直饮油配方, 通过检测核桃直饮油理化指标和营养指标, 结合感官评价与 GC-IMS 风味分析, 得到最佳的核桃直饮油配方。结果: 核桃直饮油符合国家标准, 脂肪酸组成合理, 主要风味物质是 2-藻烯、糠(基)硫醇、己酸甲酯和 2-乙基吡嗪。以 36% 核桃油+52% 浓香菜籽油+10% 芝麻油+2%DHA 萍藻油调配的核桃直饮油的过氧化值 (3.99 mmol/kg) 和黏度 (61.67 mPa·s) 最低, 氧化稳定性指数 (OSI) 高 (4.72 h), 生育酚 (758.39 mg/kg) 和植物甾醇 (1 588.79 mg/kg) 含量最高, 感官评价好 (16 分), 是最佳的核桃直饮油配方。

关键词 核桃; 直饮油; 脂肪酸; 微量营养素; 风味

文章编号 1009-7848(2023)07-0307-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.07.031

直饮油是指能直接饮用的油脂。与普通油脂需要与食物结合烹调不同, 直饮油可作为膳食脂肪的补充剂直接食用, 具有广阔的市场前景。直饮油选用优质油料, 不经过化学精炼, 可最大程度地保留其天然营养物质, 具有特殊的油脂风味^[1]。直饮油在国内外已有应用, 我国研发了油茶籽直饮油, 具有治疗咽炎、清热解毒, 促进胎儿肌体的生长, 提高人体抵抗力^[2]的作用。国外也有以初榨橄榄油为主的橄榄直饮油, 具有预防动脉粥样硬化, 降低血脂, 降低心脑血管疾病风险的作用^[3]。我国直饮油研究尚处于起步阶段, 开发更多品种的直饮油产品, 提高其品质, 对发展直饮油市场具有重要意义。

随着我国居民对饮食营养认知的不断深入, 越来越多的饮食模式受到关注, 特别是经过许多科学论证的地中海饮食模式和生酮饮食模式。地中海饮食模式被证实可以减少心血管疾病、乳腺癌、抑郁症、大肠癌等疾病的的发生, 还能防止认知

衰退, 因此受到许多研究者的推崇^[4-5]。在地中海饮食模式中, 橄榄油和核桃都充当重要的角色^[6-7]。国内对橄榄油风味的接受和使用程度较低, 而喜爱核桃油的风味, 核桃油富含不饱和脂肪酸和微量营养素, 可满足地中海饮食需求, 可作为橄榄油的替代品。生酮饮食是一种高脂、低碳水化合物饮食模式^[8], 常应用于癫痫、糖尿病、肥胖等多种疾病的辅助治疗^[9-11]。核桃油是优质的脂肪来源, 符合生酮饮食要求。综上所述, 核桃直饮油既符合科学论证的饮食模式, 也满足市场与消费需求, 对其开发与利用具有较好的推广与应用前景。

直饮油目前尚未解决的问题主要有两方面: 一是易氧化^[12]。有研究通过优化储藏条件来改善橄榄油的氧化稳定性^[13], 或通过添加抗氧化剂来提高油茶籽油的氧化稳定性^[14]。为保证直饮油的品质, 提高核桃油内源性抗氧化物质即微量营养素的含量, 是有效解决直饮油氧化稳定性问题的方案。二是直饮油的特殊风味使市场接受度较低, 需改善其风味, 目前未见相关研究报道。我国居民受传统饮食习惯的影响, 偏爱芝麻香油和浓香菜籽油等风味油脂。将这种香油风味与核桃油相结合, 能提高居民的直饮油接受度, 有利于核桃直饮油的推广。

收稿日期: 2022-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(32001735); 云南省重大科技专项计划(202102AE090055)

第一作者: 高盼, 女, 博士, 讲师

E-mail: gaopan925@163.com

本研究目的是开发一种既兼顾氧化稳定性又符合人们感官喜好的核桃直饮油。通过测定不同配方核桃直饮油的脂肪酸组成、微量营养素含量等营养指标与氧化稳定性指数(OSI),并结合感官评价及气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)的风味物质分析,综合评价核桃直饮油的品质,筛选最优的核桃直饮油配方,以满足市场需求。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

DHA 藻油, 山东健康源生物工程有限公司; 核桃, 湖北圭萃园有限公司; 菜籽, 中粮集团有限公司; 芝麻, 合肥燕庄食用油有限公司。甲醇、正己烷、异丙醇、硅烷化试剂、37 种脂肪酸甲酯、生育酚混标、 5α -胆甾烷、角鲨烯和植物甾醇混标等标准品和色谱级试剂,Sigma-Aldrich 公司; 三氯甲烷、冰乙酸、碘化钾、浓硫酸、盐酸、硫代硫酸钠、乙醇、可溶性淀粉、重铬酸钾和氢氧化钾等分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

AR423CN 电子分析天平, 奥豪斯仪器有限公司; UV-250 紫外-可见分光光度计, 国药集团化学试剂有限公司; NDJ-79A 旋转黏度计, 上海昌吉地质仪器有限公司; 892Rancimat 仪, 瑞士万通中国有限公司; Flavour Spec 气相离子迁移谱 (GC-IMS) 风味分析仪, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; 7890A 气相色谱仪, 美国安捷伦科技有限公司; LC-20AT 高效液相色谱仪, 日本岛津公司; DF-101S 恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; TG165 台式高速离心机, 长沙平凡仪器仪表有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 核桃直饮油的制备 分别采用低温压榨技

术制备核桃油、浓香菜籽油和芝麻油, 使用 MATLAB 2019 计算机软件设计配方, 按照配方精确称量食用油并混合, 加入去离子水水化脱胶, 脱胶后将样品真空干燥, 并在 40 ℃水浴中混合搅拌 30 min, 得到核桃直饮油。

1.3.2 基本指标测定方法

- 1) 酸价(AV) GB/T 5009.229-2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》。
- 2) 过氧化值(PV) GB/T 5009.227-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》。
- 3) 脂肪酸(FA) GB 5009.168-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》。
- 4) 生育酚 GB 5009.82-2016《食品安全国家标准 食品中维生素 A、D、E 的测定》。
- 5) 甾醇 GB/T 25223-2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》。
- 6) 角鲨烯 LS/T 6120-2017《粮油检验 植物油中角鲨烯的测定 气相色谱法》。
- 7) 多酚 LS/T 6119-2017《粮油检验 植物油中多酚的测定 分光光度法》。

1.3.3 油脂黏度的测定 使用旋转粘度计在室温下测定油的黏度, 当黏度读数稳定时记录。

1.3.4 OSI 的测定 根据王进英等^[15]的方法测定 OSI, 使用 Rancimat 892 型油脂氧化稳定性分析仪, 结果以 h 为单位表示。

1.3.5 感官评价 严格挑选 8 名感官评价员, 其味觉与嗅觉良好, 并进行相关风味的鉴别训练。评价在室温下进行。对各样品进行编号并随机发放给评价员, 每次评价前需用玻璃棒对样品进行 3 min 的搅拌, 每次评价过程不超过 30 min, 且下一个样品的评价时间需间隔 24 h。核桃直饮油风味评价标准见表 1。

表 1 核桃直饮油风味评价标准

Table 1 Walnut direct drinking oil flavor evaluation standard

评价风味	评价标准/分数			
	非常好	良好	一般	差
香味强度(0~6 分)	6	4~5	2~3	0~1
异味(0~6 分)	6	4~5	2~3	0~1
油腻感(0~6 分)	6	4~5	2~3	0~1
余味(0~6 分)	6	4~5	2~3	0~1

1.3.6 GC-IMS 风味的测定 参考袁桃静等^[16]的方法并调整样品进样量为 20 μL。

1.3.7 数据统计与分析 所有试验都在相同条件下重复 3 次。使用 Excel 2010 绘制图表, 使用 SPSS 19.0 软件进行数据分析, 测量数据以“平均数±标准差”表示。对每组数据进行 ANOVA, 以检验其显著性, 显著水平为 $P<0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 核桃直饮油的配方设计与调配

核桃油、芝麻油、浓香菜籽油和 DHA 藻油 4

表 2 食用油的理化指标

Table 2 Physicochemical parameters of edible oils

	核桃油	芝麻油	浓香菜籽油	DHA 藻油
AV/mg·g ⁻¹	0.57 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.16 ± 0.015	0.1 ± 0.01
PV/mmol·kg ⁻¹	3.38 ± 0.42	3.78 ± 0.03	5.17 ± 0.04	5.72 ± 0.07
FA/%				
C16:0	6.14 ± 0.00	8.98 ± 0.02	4.42 ± 0.03	24.68 ± 0.01
C16:1	-	-	0.23 ± 0.02	0.08 ± 0.01
C18:0	2.62 ± 0.01	5.62 ± 0.03	1.98 ± 0.02	1.74 ± 0.01
C18:1	17.36 ± 0.04	37.50 ± 0.02	50.25 ± 0.43	4.21 ± 0.03
C18:2	64.95 ± 0.06	46.86 ± 0.31	18.41 ± 0.12	8.86 ± 0.05
C18:3	8.75 ± 0.01	1.04 ± 0.01	7.74 ± 0.05	0.18 ± 0.01
C20:1	0.19 ± 0.00	-	5.59 ± 0.08	-
C22:6	-	-	-	60.25 ± 1.03
C22:1	-	-	11.38 ± 0.54	-
SFA	8.76 ± 0.01	14.60 ± 0.25	6.40 ± 0.12	26.42 ± 0.62
MUFA	17.55 ± 0.04	17.58 ± 0.55	55.84 ± 0.81	9.81 ± 0.23
PUFA	73.69 ± 0.05	73.65 ± 0.43	26.15 ± 0.57	9.04 ± 0.05

注:- 表示未检出。

表 3 5 个核桃直饮油的配方(%)

Table 3 Formulas for direct drinking walnut oil (%)

	核桃油	芝麻油	浓香菜籽油	DHA 藻油
核桃直饮油 1	43	1	55	1
核桃直饮油 2	36	10	52	2
核桃直饮油 3	40	2	55	3
核桃直饮油 4	33	13	50	4
核桃直饮油 5	26	24	45	5

2.2 核桃直饮油的理化指标分析

不同配方核桃直饮油的理化指标见表 4。5 个配方的核桃直饮油的酸价为 0.14~0.19 mg/g, 其中核桃直饮油 3 的酸价显著低于其它样品。相比于

种食用油的理化指标见表 2。4 种食用油的酸价和过氧化值均符合国家标准, 脂肪酸组成均符合油脂特征指标, 满足调配核桃直饮油的要求。配方设计思路是根据《中国居民膳食指南(2022)》中推荐油脂 $\omega-3:\omega-6$ 的脂肪酸比例 1:4~1:6、PUFA:MUFA 的比例 1:1 为依据, 建立数学模型, 根据运算结果与实际需求调整, 整数化处理后, 共得到 5 种符合设计思路与要求的核桃直饮油配方, 见表 3。核桃直饮油以核桃油和浓香菜籽油为主, 核桃油含量均超过 25%, 最高可达 43%。

核桃原料油, 核桃直饮油的平均酸价比原料油低 0.39 mg/g, 通过与其它 3 种原料油的调配, 大幅降低了油中游离脂肪的含量。核桃直饮油的过氧化值为 3.99 mmol/kg(核桃直饮油 2)至 5.27 mmol/kg

(核桃直饮油 4), 相比于核桃原料油, 核桃直饮油过氧化值的增幅在 18%~55%。其可能原因是核桃直饮油在调配过程中, 经加热步骤, 油暴露于空气

中加速其氧化, 调配后的过氧化值结果偏高。在生产实践环节应尽量保持密闭, 避免此现象的发生。

表 4 核桃直饮油的理化指标

Table 4 Physicochemical parameters of walnut direct drinking oil

	核桃直饮油 1	核桃直饮油 2	核桃直饮油 3	核桃直饮油 4	核桃直饮油 5
AV/mg·g ⁻¹	0.19 ± 0.01 ^a	0.18 ± 0.01 ^a	0.14 ± 0.01 ^b	0.17 ± 0.01 ^a	0.19 ± 0.01 ^a
PV/mmol·kg ⁻¹	4.21 ± 0.07 ^c	3.99 ± 0.08 ^d	4.95 ± 0.05 ^b	5.27 ± 0.02 ^a	4.95 ± 0.04 ^b
黏度/mPa·s	67.00 ± 0.16 ^b	61.67 ± 0.42 ^c	62.67 ± 0.12 ^d	64.53 ± 0.21 ^c	67.67 ± 0.17 ^a
OSI/h	4.69 ± 0.01 ^c	4.72 ± 0.00 ^b	4.60 ± 0.02 ^d	4.61 ± 0.03 ^d	4.93 ± 0.02 ^a
FA/%					
C16:0	6.12 ± 0.04 ^c	6.47 ± 0.04 ^c	6.34 ± 0.02 ^d	6.76 ± 0.01 ^b	7.34 ± 0.02 ^a
C16:1	5.82 ± 0.04 ^a	0.23 ± 0.06 ^b	0.20 ± 0.01 ^b	0.00 ± 0.00 ^c	0.17 ± 0.01 ^d
C18:0	0.20 ± 0.00 ^e	2.45 ± 0.03 ^c	2.16 ± 0.01 ^d	2.58 ± 0.05 ^b	2.92 ± 0.02 ^a
C18:1	33.08 ± 0.11 ^e	35.18 ± 0.05 ^c	34.68 ± 0.08 ^d	37.47 ± 0.03 ^a	35.92 ± 0.27 ^b
C18:2	36.90 ± 0.15 ^d	37.98 ± 0.05 ^a	37.38 ± 0.09 ^b	34.23 ± 0.05 ^e	37.15 ± 0.14 ^c
C18:3	8.69 ± 0.13 ^a	7.78 ± 0.03 ^c	8.38 ± 0.03 ^b	7.07 ± 0.06 ^d	6.50 ± 0.07 ^e
C20:1	3.15 ± 0.02 ^b	3.07 ± 0.01 ^c	3.29 ± 0.02 ^a	3.32 ± 0.01 ^a	2.42 ± 0.02 ^d
C22:1	5.52 ± 0.07 ^d	5.65 ± 0.01 ^c	5.97 ± 0.08 ^b	6.16 ± 0.03 ^a	4.88 ± 0.02 ^e
C22:6	0.53 ± 0.01 ^e	1.20 ± 0.01 ^d	1.60 ± 0.02 ^c	2.41 ± 0.01 ^b	2.70 ± 0.02 ^a
SFA	6.32 ± 0.04 ^c	8.92 ± 0.07 ^c	8.50 ± 0.03 ^d	9.34 ± 0.05 ^b	10.26 ± 0.02 ^a
MUFA	41.75 ± 0.06 ^e	43.90 ± 0.05 ^c	43.94 ± 0.02 ^b	46.95 ± 0.04 ^a	43.22 ± 0.18 ^d
PUFA	46.12 ± 0.13 ^d	46.90 ± 0.07 ^b	47.36 ± 0.05 ^a	43.71 ± 0.02 ^e	46.36 ± 0.17 ^c
PUFA:MUFA	1.10 ± 0.00 ^a	1.07 ± 0.00 ^d	1.08 ± 0.00 ^b	0.93 ± 0.00 ^e	1.07 ± 0.01 ^c
ω-6:ω-3	4.34 ± 0.08 ^b	4.57 ± 0.02 ^a	4.08 ± 0.02 ^c	3.96 ± 0.03 ^d	4.30 ± 0.04 ^b

注:SFA 为 C14:0+C16:0+C18:0; MUFA 为 C16:1+C18:1+C20:1; PUFA 为 C18:2+C18:3; ω-3 为 C18:3+C22:6; ω-6 为 C18:2+C20:1。同行不同的肩标小写字母表示具有显著性差异($P<0.05$)。

在温度 293 K, 5 种核桃直饮油的黏度为 61.67~67.67 mPa·s, 核桃直饮油 5 和 2 的结果相差 6.00 mPa·s。苏洪凯等^[17]报道常见植物油的黏度, 如大豆油(51.83 mPa·s)、菜籽油(60.53 mPa·s)、橄榄油(69.08 mPa·s)、茶籽油(68.26 mPa·s)和花生油(64.43 mPa·s)。核桃直饮油的黏度小于同为直饮油的橄榄油与茶籽油, 说明本试验的核桃直饮油与市售直饮油相比, 流动性更好。

核桃直饮油 OSI 为 4.60~4.92 h, 其中核桃直饮油 5 表现最好, 而配方 4 表现最差。不同配方间的 OSI 差异显著, 最大差值为 0.32 h。相较于核桃原料油(2.63 h), 配方油的 OSI 提高了 1.70~1.87 倍, 明显增强了油脂的氧化稳定性。其氧化稳定性与市售一级精炼食用植物油相当^[18]。核桃直饮油也满足油脂产品的货架期要求^[19~20]。

由表 4 可知, 5 种核桃直饮油的 SFA 主要是 C16:0 (6.12%~7.34%), 而 UFA 主要为 C18:1 (33.08%~37.47%)、C18:2 (34.23%~37.98%) 和 C18:3 (6.50%~8.69%)。除了核桃直饮油 4 的 ω-6:ω-3 比例略低于 4:1, PUFA:MUFA 的比例小于 1:1, 其余 4 个配方油均满足 FAO/WTO 推荐的脂肪酸最佳比例。合理的脂肪酸比例能减少心血管疾病、肿瘤、炎症等相关疾病的发生^[21]。核桃直饮油符合营养推荐, 是一种健康的食用油。

2.3 核桃直饮油的营养指标分析

核桃直饮油的微量营养素含量见表 5。在核桃直饮油中检测到 α-生育酚 (45.47~115.56 mg/kg), β-生育酚 (82.43~106.67 mg/kg) 和 γ-生育酚 (293.99~554.43 mg/kg)。γ-生育酚是核桃油中最主要的生育酚, 虽然直饮油 2 中 α-生育酚和 β-生

育酚含量远低于核桃直饮油5,但其 γ -生育酚含量最高,因此其总生育酚(758.39 mg/kg)含量最高。核桃直饮油2中的 γ -生育酚含量最高的原因在于芝麻油的比例较高,芝麻油中富含 γ -生育酚,可达411.6 mg/kg^[22]。同样的,在核桃直饮油5

中 α -生育酚含量最高的原因是浓香菜籽油占比高,菜籽油的 α -生育酚高达233.5 mg/kg^[23]。显而易见,核桃直饮油酚类物质的含量与原料油的含量具有一定的相关性,应尽量选择更加优质的原料油来调配核桃直饮油。

表5 核桃直饮油的微量营养素含量(mg/kg)

Table 5 Micronutrients content (mg/kg) in walnut direct drinking oil

样品	核桃直饮油1	核桃直饮油2	核桃直饮油3	核桃直饮油4	核桃直饮油5
α -生育酚	45.47 ± 1.15 ^e	64.45 ± 0.41 ^d	81.61 ± 0.30 ^c	95.22 ± 0.06 ^b	115.56 ± 0.54 ^a
β -生育酚	82.43 ± 1.65 ^c	94.77 ± 1.39 ^b	102.72 ± 1.52 ^a	103.67 ± 1.18 ^a	106.67 ± 1.44 ^a
γ -生育酚	293.99 ± 0.58 ^d	604.43 ± 1.23 ^a	407.05 ± 0.35 ^c	407.26 ± 0.67 ^c	519.94 ± 0.69 ^b
总生育酚	421.89 ± 2.07 ^e	758.39 ± 1.28 ^a	591.38 ± 1.12 ^d	606.15 ± 1.43 ^c	742.18 ± 1.06 ^b
菜油甾醇	105.75 ± 5.10 ^e	184.65 ± 2.24 ^b	132.91 ± 2.23 ^d	173.88 ± 2.77 ^c	198.25 ± 2.14 ^a
豆甾醇	281.55 ± 3.57 ^e	411.65 ± 3.07 ^a	351.783 ± 1.06 ^d	388.21 ± 2.68 ^b	358.41 ± 2.03 ^c
谷甾醇	671.54 ± 1.93 ^e	992.49 ± 1.48 ^a	815.72 ± 5.31 ^d	897.28 ± 6.59 ^b	887.00 ± 2.85 ^c
总甾醇	1 058.84 ± 9.78 ^e	1 588.79 ± 2.62 ^a	1 300.41 ± 5.71 ^d	1 459.37 ± 5.45 ^b	1 443.66 ± 4.71 ^c
角鲨烯	90.67 ± 0.35 ^b	67.19 ± 1.46 ^d	76.66 ± 3.30 ^c	125.03 ± 1.50 ^a	95.11 ± 3.84 ^b
多酚	83.39 ± 0.44 ^b	81.23 ± 0.82 ^c	85.75 ± 0.73 ^a	79.10 ± 0.77 ^d	73.06 ± 0.76 ^e

注:同行不同的肩标小写字母表示具有显著性差异($P<0.05$)。

核桃直饮油中有3种主要的植物甾醇,其中谷甾醇的含量最高,为671.54~992.49 mg/kg,其次是豆甾醇(281.55~411.65 mg/kg)和菜油甾醇(105.75~198.25 mg/kg)。核桃直饮油2中谷甾醇和豆甾醇含量均为5组最高,其总甾醇含量最高(1 588.79 mg/kg),比核桃油原料油中的甾醇总量(1 462.65 mg/kg)高8.62%。核桃直饮油是由4种原料油调配而成,不同油脂中的植物甾醇的种类不完全相同,DHA藻油中还存在 Δ 7-芸薹甾醇、麦角甾醇等植物甾醇^[24]。经调配后核桃直饮油中甾醇种类更加复杂。本研究只选含量最高且普遍存在的3种植物甾醇进行检测。虽然其总甾醇含量略有差异,但能有效反映核桃直饮油与原料油中植物甾醇的差异。

核桃直饮油的角鲨烯含量为67.19~125.03 mg/kg,而核桃原料油的角鲨烯含量仅为9.60 mg/kg,直饮油是其含量的7~13倍。这是因为原料油中芝麻油^[25]和菜籽油^[26]的角鲨烯含量远高于核桃油。核桃直饮油明显提高了角鲨烯含量和营养价值。与角鲨烯结果类似,核桃直饮油明显提高了油中多酚含量,其中核桃直饮油3的多酚含量最高,

为85.75 mg/kg。虽然核桃油本身的多酚含量不高,但其存在特殊的酚类化合物,能对人体营养健康起到重要作用^[27]。

2.4 核桃直饮油的风味分析

2.4.1 感官评价 感官评价是评估食品风味质量的关键方法之一。选取与核桃直饮油风味相关性最强的4种风味,其风味感官评价得分如图1所示。

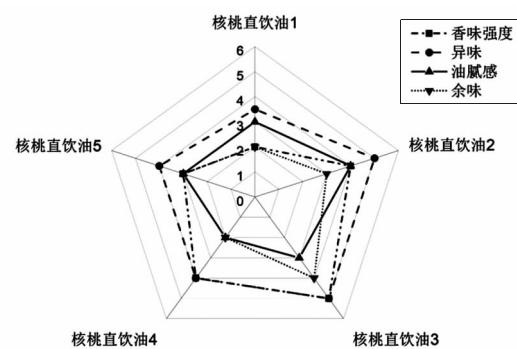


图1 核桃直饮油风味感官评价得分

Fig.1 Sensory evaluation scores of walnut direct drinking oil flavor

如图所示,核桃直饮油的感官评价总分为11.5~17分,总分最高的是核桃直饮油3(17分),其次是核桃直饮油2(16分)。就单一风味而言,核桃直饮油2没有明显的异味感,油腻感最弱,余味不足;核桃直饮油3也没有异味,而香味最浓。核桃直饮油2中油腻感最弱的原因可能是其黏度最低,黏度与风味的相关性已在乳液中被证实^[28~29]。感官评价应结合仪器分析来消除评价者差异化的

影响^[30]。采用风味分析来鉴定核桃直饮油的风味成分。

2.4.2 GC-IMS 风味分析 GC-IMS 技术结合了气相色谱中高分离能力的特点和离子迁移谱中能够快速响应的优势,其检测样品的灵敏度高^[31]。使用C4~C9酮类物质作为定性的外标物,通过数据库匹配,对原料油及核桃直饮油挥发性物质的定性分析见表6。

表6 原料油及核桃直饮油中鉴定出的挥发性物质

Table 6 Volatile substances identified in material oils and walnut direct drinking oils

类别	中文名称	英文名称	分子质量/		保留指数 RI	保留时间/ s	迁移时间/ ms
			u	RI			
醛类	异戊醛	3-Methylbutanal	86.1	676.9	34.597	1.2029	
	呋喃甲醛	2-Furfural	96.1	855.1	158.976	1.3408	
	正庚醛	Heptanal	114.2	891.9	220.768	1.338	
	丁醛	Butanal	72.1	613.2	12.869	1.2674	
	正己醛	Hexanal	100.2	793.9	102.057	1.2574	
	反式-2-戊烯醛	Trans-2-pentenal	84.1	747.1	71.473	1.3506	
	苯甲醛	Benzaldehyde	106.1	932.5	325.265	1.4775	
	正辛醛	Octanal	128.2	963.1	416.126	1.8145	
	青叶醛	(E)-2-hexenal	98.1	830.7	131.494	1.5147	
酯类	乙酸异丁酯	2-Methyl propyl acetate	116.2	778.4	91.713	1.6061	
	乙酸乙酯	Ethyl acetate	88.1	631.1	18.291	1.3337	
	戊酸乙酯	Ethyl pentanoate	130.2	890.9	218.65	1.7936	
	丙酮酸乙酯	Ethyl pyruvate	116.1	711.3	50.756	1.4303	
	异丁酸乙酯	Ethyl-2-methyl propanoate	116.2	715.3	52.933	1.5603	
	己酸甲酯	Methyl hexanoate	130.2	928.9	315.052	1.6048	
酸类	乙酸	Acetic acid	60.1	656.7	26.848	1.3367	
	丙酸	Propanoic acid	74.1	714.2	52.352	1.4667	
	丁酸	Butanoic acid	88.1	848.7	150.656	1.1439	
	2-甲基丁酸	2-Methylbutyric acid	102.1	831.5	132.212	1.4547	
	异丁酸	2-Methylpropanoic acid	88.1	746.4	71.078	1.3908	
	异戊酸	3-Methylbutyric acid	102.1	876.5	191.436	1.4836	
酮类	2-己酮	2-Hexanone	100.2	796.3	103.754	1.4962	
	羟丙酮	Hydroxyacetone	74.1	626.6	16.885	1.2188	
	2-丁酮	2-Butanone	72.1	608	11.343	1.2309	
	3-羟基-2-丁酮	3-Hydroxy-2-butanone	88.1	703	46.501	1.3269	
	3-戊酮	3-Pentanone	86.1	691	40.736	1.3591	
	环己酮	Cyclohexanone	98.1	898.9	236.565	1.4609	
醇类	2-甲基-1-丁醇	2-Methyl-1-butanol	88.1	764.9	82.839	1.4589	
	反式-2-己烯醇	(E)-2-hexen-1-ol	100.2	885.9	208.785	1.1738	
	正戊醇	1-Pentanol	88.1	764.9	82.814	1.5213	
	甲基乙酰甲醇	Acetoin	88.1	742.7	68.783	1.3215	
	异丁醇	2-Methylpropanol	74.1	613.9	13.07	1.1775	
	反-3-己烯醇	(E)-3-hexen-1-ol	100.2	867.2	176.122	1.2565	

(续表 6)

类别	中文名称	英文名称	分子质量/		保留时间/	迁移时间/
			u	RI		
	3-甲基-3-丁烯-1-醇	3-Methyl-3-buten-1-ol	86.1	735.8	64.607	1.2814
	4-甲基-1-戊醇	Isohexanol	102.2	861.8	168.152	1.6217
	糠(基)硫醇	2-Furfurylthiol	114.2	918.8	286.702	1.3442
	仲己醇	2-Hexanol	102.2	781.2	93.506	1.2991
	异戊醇	3-Methylbutanol	88.1	728.8	60.509	1.356
	糠醇	2-Furanmethanol	98.1	883.1	203.155	1.3871
	蘑菇醇	1-Octen-3-ol	128.2	935.8	334.876	1.1753
醚类	甲基烯丙基硫醚	Allyl methyl sulfide	88.2	697.4	43.713	1.756
	乙二醇二甲醚	1,2-Dimethoxyethane	90.1	661.5	28.599	1.3006
	对烯丙基苯甲醚	Methyl chavicol	148.2	1189.6	755.017	1.2235
腈类	3-戊烯腈	(E)-3-pentenenitrile	81.1	696.4	43.268	1.391
	正己腈	Hexanenitrile	97.2	886.4	209.783	1.2531
	乙烯乙腈	3-Butenenitrile	67.1	623.6	15.977	1.241
	对三氟甲基苯腈	N-nitrosodiethylamine	102.1	900.8	240.975	1.1657
烯类	2-蒎烯	2-Pinene	136.2	951.9	382.777	1.2113
	苯乙烯	Styrene	104.2	878.3	194.561	1.4154
吡嗪类	2,6-二甲基吡嗪	2,6-Dimethylpyrazine	108.1	918.9	287.052	1.1934
	2-甲基吡嗪	Methylpyrazine	94.1	789.7	99.232	1.4041
	2-乙基吡嗪	Ethylpyrazine	108.1	929.9	318.031	1.1211
其它	1,1-二乙氧基乙烷	1,1-Diethoxyethane	118.2	725.5	58.589	1.7354
	2-甲基噻吩	2-Methylthiophene	98.2	776.7	90.532	1.6543
	三乙胺	Triethylamine	101.2	665.2	29.977	1.211
	2-乙基呋喃	2-Ethylfuran	96.1	691.6	40.991	1.3195
	2,6-二氯苯酚	2,6-Dichlorophenol	163	1189.6	755.017	1.2235

如表 6 所示, 原料油及核桃直饮油中可明确定性的挥发性物质共有 57 种, 提高待分析物浓度时, 出现两个分子共用一个质子或电子, 形成二聚体的现象。鉴定出的挥发性物质的碳链普遍集中在 C3~C10 之间, 包括 13 种醇类、9 种醛类、6 种酯类、6 种酸类、6 种酮类、3 种醚类、2 种腈类、2

种烯类、2 种吡嗪类。为进一步比较原料油及核桃直饮油的风味物质差异, 选取特征风味指纹谱图中待分析区域并应用 LAV 软件中的 Gallery Plot 插件, 自动生成 4 种原料油及核桃直饮油的特征风味指纹谱图, 见图 2。

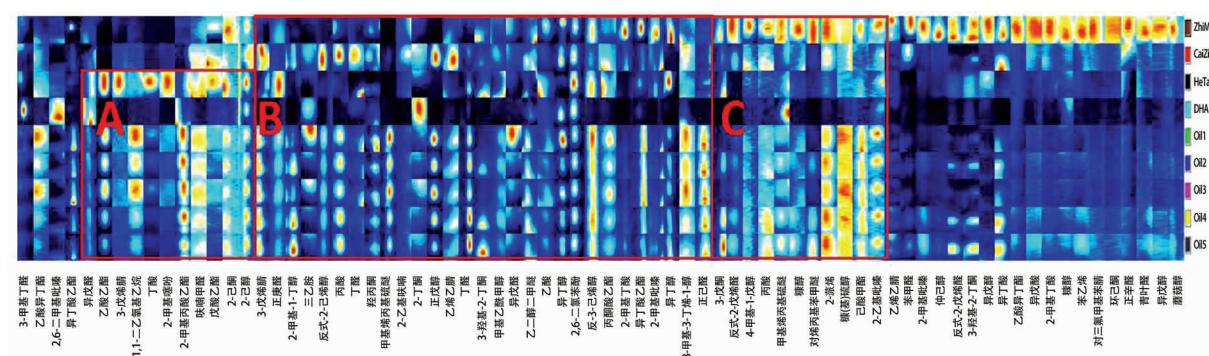


图 2 原料油及核桃直饮油的特征风味指纹谱图

Fig.2 Characteristic flavor fingerprints of raw material oils and walnut direct drinking oils

如图2所示,挥发性风味物质排列在横轴,9种油脂样品的标签排列在纵轴。图中A区域为5种核桃直饮油与核桃原料油共有的挥发性风味物质,主要为酯类物质,其中1,1-二乙氧基乙烷风味强度最高。B区域是4种原料油与核桃直饮油风味的共性区域,主要为酯类、醛类和酸类物质,这个区域中浓香菜籽油提供了大部分的风味特征。C区域是核桃直饮油风味最为浓郁的区域,其中大部分来源于芝麻油,少部分来源于浓香菜籽油,浓度最高的是2-蒎烯、糠(基)硫醇、己酸甲酯和2-乙基吡嗪。

综合比较5组核桃直饮油的理化指标、营养指标和感官风味,结果发现,核桃直饮油2的PV和黏度最低,脂肪酸组成合理,生育酚和甾醇含量最高,感官风味较好,是最佳的核桃直饮油配方。

3 结论

以核桃油为原料油,通过配方设计,调配芝麻油、浓香菜籽油和DHA藻油得到核桃直饮油。比较不同配比的核桃直饮油理化指标、微量营养素及风味,结果发现核桃直饮油理化指标满足国家标准的要求;脂肪酸组成中PUFA/MUFA的比例接近1:1,ω-3:ω-6的脂肪酸比例符合FAO推荐摄入比;微量营养素生育酚、多酚、植物甾醇和角鲨烯含量高于原料油;直饮油中主要风味物质是2-蒎烯、糠(基)硫醇、己酸甲酯和2-乙基吡嗪。综合各指标评价结果,核桃直饮油的最佳配方为36%核桃油+10%芝麻油+52%浓香菜籽油+2%DHA藻油。

参 考 文 献

- [1] 罗诗棋.植物油高温加热过程中有害物产生变化规律研究[D].武汉:武汉轻工大学,2015.
- [2] LUO S Q. Study on variation of harmful substances generated in the process of heating vegetable oils[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2015.
- [3] URPI-SARDA M, CASAS R, CHIVA-BLANCH G, et al. Virgin olive oil and nuts as key foods of the Mediterranean diet effects on inflammatory biomarkers related to atherosclerosis[J]. Pharmacological Research, 2012, 65(6): 577-583.
- [4] MARTÍNEZ-GONZÁLEZ M A, SALAS-SALVADÓ J, ESTRUCH R, et al. Benefits of the Mediterranean diet: Insights from the PREDIMED study[J]. Progress in Cardiovascular Diseases, 2015, 58(1): 50-60.
- [5] PENG W, GOLDSMITH R, SHIMONY T, et al. Trends in the adherence to the Mediterranean diet in Israeli adolescents: Results from two national health and nutrition surveys, 2003 and 2016[J]. European Journal of Nutrition, 2021, 60(7): 3625-3638.
- [6] WIDMER R J, FLAMMER A J, LERMAN L O, et al. The Mediterranean diet, its components, and cardiovascular disease[J]. The American Journal of Medicine, 2015, 128(3): 229-238.
- [7] SAUNDERS L, GULDNER L, COSTET N, et al. Effect of a Mediterranean diet during pregnancy on fetal growth and preterm delivery: Results from a French Caribbean mother-child cohort study (TIMO-UN)[J]. Paediatric and Perinatal Epidemiology, 2014, 28(3): 235-244.
- [8] ZHANG J, JIA P P, LIU Q L, et al. Low ketolytic enzyme levels in tumors predict ketogenic diet responses in cancer cell lines *in vitro* and *in vivo*[J]. Journal of Lipid Research, 2018, 59(4): 625-634.
- [9] MORICONI E, CAMAJANI E, FABBRI A, et al. Very-low-calorie ketogenic diet as a safe and valuable tool for long-term glycemic management in patients with obesity and type 2 diabetes[J]. Nutrients, 2021, 13(3): 758-773.
- [10] ABDURAMAN M A, AZIZAN N A, TEOH S H, et al. Ketogenesis and SIRT1 as a tool in managing obesity [J]. Obesity Research & Clinical Practice, 2021, 15(1): 10-18.
- [11] ASHTARY-LARKY D, BACHERI R, ASBACHI O, et al. Effects of resistance training combined with a ketogenic diet on body composition: A systematic review and meta-analysis [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(21): 1-16.

2011.

- [12] 鄢海燕, 华颖, 陶菲, 等. 富含不饱和脂肪酸食品加工过程中的组分变化研究与展望[J]. 中国食品学报, 2011, 11(9): 134–143.
- GAO H Y, HUA Y, TAO F, et al. Recent advances and future prospects in research on processed food: Preserving quality and nutritional value of food rich in unsaturated fatty acids[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11 (9): 134–143.
- [13] 徐莉, 王若兰, 孙海燕. 橄榄油储藏稳定性研究[J]. 食品科技, 2007, 32(1): 182.
- XU L, WANG R L, SUN H Y. Study on the storage of stability olive oil[J]. Food Science and Technology, 2007, 32(1): 182.
- [14] 李世科, 李春阳, 曾晓雄. 复合抗氧化剂对油茶籽油的氧化稳定性研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31 (2): 81–86.
- LI S K, LI C Y, ZENG X X. Lipid oxidative-controlling effects of multiple antioxidants on *Camellia oleifera* seed oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(2): 81–86.
- [15] 王进英, 钟海雁, 梁永铭. 油脂酸败仪操作参数对油茶籽油 OSI 测定及其货架期预测的影响[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(3): 124–128.
- WANG J Y, ZHONG H Y, LIANG Y M. Effect of operational parameters of the rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf life prediction of camellia oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31 (3): 124–128.
- [16] 袁桃静, 赵笑颖, 庞一扬, 等. 基于电子鼻、HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 对 5 种食用植物油挥发性风味成分分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(9): 102–111.
- YUAN T J, ZHAO X Y, PANG Y Y, et al. Detection of volatile flavor compounds in edible vegetable oils by electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. China Oils and Fats, 2020, 45(9): 102–111.
- [17] 苏洪凯, 赵俊廷. 温度对植物油黏度和密度的影响研究[J]. 粮食与食品工业, 2018, 25(2): 29–32.
- SU H K, ZHAO J T. Study on the influence of temperature on viscosity and density of vegetable oil [J]. Cereal & Food Industry, 2018, 25(2): 29–32.
- [18] 刘阳, 王春立, 曹培让, 等. 7 种食用植物油物性及氧化稳定性评价[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 63–68.
- LIU Y, WANG C L, CAO P R. Physicochemical propertise and oxidative stability ecaluation of seven kinds of edible vegetable oils[J]. China Oils and Fats, 2017, 42(10): 63–68.
- [19] 周苏. 茶叶籽油货架期预测模型及延长方法的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- ZHOU S. The study on prediction model and extending methods for the shelf life of tea seed oil[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [20] 张建, 赵武奇, 方媛, 等. 樱桃仁油的氧化稳定性及货架期预测[J]. 中国油脂, 2016, 41(4): 78–82.
- ZHANG J, ZHAO W Q, FANG Y, et al. Oxidation stability and shelf life prediction of cherry kernel oil [J]. China Oils and Fats, 2016, 41(4): 78–82.
- [21] 代小维, 梅放, 王萍, 等. 广州成人膳食 n-6/n-3 脂肪酸比值与心血管疾病危险因素的关系[J]. 营养学报, 2012, 34(2): 114–118.
- DAI X W, MEI F, WANG P, et al. Association of dietary n-6/n-3 fatty acid ratio and the risk fators of cardiovascular disease in adults in Guangzhou[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2012, 34(2): 114–118.
- [22] 吴轲, 孙涵潇, 祝捷, 等. 常见食用植物油中维生素 E 异构体含量调查研究[J]. 中国油脂, 2019, 44 (10): 95–99.
- WU K, SUN H X, ZHU J, et al. Vitamin E isomers content in common edible vegetable oils [J]. China Oils and Fats, 2019, 44(10): 95–99.
- [23] 顾强, 石晶, 袁大炜, 等. 常见植物油中 8 种生育酚和生育三烯酚含量分析[J]. 食品工业, 2017, 38 (2): 304–307.
- GU Q, SHI J, YUAN D W, et al. Analysis of eight vitamin E isomers in vegetable oils [J]. The Food Industry, 2017, 38(2): 304–307.
- [24] 吕军伟. DHA 藻油抗氧化特性研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
- LÜ J W. Research of antioxidant properties of DNA [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [25] POKKANTA P, SOOKWONG P, TANANG M, et al. Simultaneous determination of tocots, γ -oryzanol, phytosterols, squalene, cholecalciferol and phylloquinone in rice bran and vegetable oil samples [J]. Food Chemistry, 2019, 271: 630–638.
- [26] SHI T, ZHU M, ZHOU X, et al. ^1H NMR combined with PLS for the rapid determination of squalene and sterols in vegetable oils[J]. Food Chem-

- istry, 2019, 287: 46–54.
- [27] CHANG S, ALASALVAR C, BOLLING B, et al. Nuts and their co-products: The impact of processing (roasting) on phenolics, bioavailability, and health benefits – A comprehensive review[J]. Journal of Functional Foods, 2016, 6: 88–122.
- [28] 冯畅畅, 王辉, 康辉, 等. 乳液凝胶的基质及质构特性对风味物质释放效果的影响研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(7): 325–331.
- FENG Y Y, WANG H, KANG H, et al. Effect of matrix and textural characteristics on the release of flavor substances in emulsion gels: A review[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(7): 325–331.
- [29] 徐姣. 草莓风味大豆蛋白饮料中影响风味释放的因素研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.
- XU J. Factors in fluencing the release of strawberry flavor in formulated soy beverage[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [30] YANG X, BOYLE R A. Sensory evaluation of oils/fats and oil/fat-based foods[M]/HU M, JACOBSEN C. Oxidative Stability and Shelf Life of Foods Containing Oils and Fats, 2016: 157–185.
- [31] YANG Y, WANG B, FU Y, et al. HS-GC-IMS with PCA to analyze volatile flavor compounds across different production stages of fermented soybean whey tofu[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128880.

Blending and Quality Analysis of Walnut Direct Drinking Oil

Gao Pan^{1,2,3}, Zuo Zongming¹, Chen Zhe^{3,4}, Zhou Zhangtao¹, Hu Chuanrong¹, He Dongping^{1,3}, Wang Xingguo⁵

¹College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023

²Key Laboratory for Deep Processing of Major Grain and Oil (Wuhan Polytechnic University) of Ministry of Education in China, Wuhan 430023

³Key Laboratory of Edible Oil Quality and Safety for State Market Regulation, Wuhan 430023

⁴Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430012

⁵School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu)

Abstract Objective: This study aimed to produce a high-quality walnut direct drinking oil. Methods: The walnut direct drinking oils were based on the recommended fatty acids intake of FAO, MATLAB software was used to program five walnut direct-drinking oil formulas, and the best formulas was obtained by physicochemical parameters, micronutrient content, sensory evaluation and GC-IMS flavor analysis. Results: The walnut direct drinking oil was in line with national standards, and its fatty acid composition was reasonable. The main flavor substances were 2-pinene, 2-furfurylthiol, methyl hexanoate and 2-ethyl pyrazine. The walnut direct drinking oil prepared with 36% walnut oil, 52% flavoured rapeseed oil, 10% sesame oil and 2% DHA algal oil had the lowest peroxide value (3.99 mmol/kg) and viscosity (61.67 mPa·s), higher OSI (4.72 h), the highest content of tocopherol (758.39 mg/kg) and phytosterol (1 588.79 mg/kg), and good sensory evaluation (16 points), which was the best walnut direct drinking oil formula.

Keywords walnut; direct drinking oil; fatty acid; micronutrients; flavor