

DOI:10.13332/j.1000-1522.20190115

模拟不同烹饪温度对红松籽油品质的影响及主成分分析

王凤娟 童新雨 夏晓雨 符群 郭庆启

(东北林业大学林学院, 黑龙江省森林食品资源利用重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要:【目的】以模拟不同烹饪温度处理后的红松籽油为材料, 测定其脂肪酸组成和理化性质, 并采用主成分分析法进行综合评价。【方法】对不同烹饪温度预处理后的红松籽油通过气相质谱(GC-MS)联用测定脂肪酸组分。根据国标测定热处理前后的红松籽油理化性质。利用 SPSS 19.0 软件对不同温度处理后红松籽油的脂肪酸组成进行主成分分析。【结果】随着热处理温度的升高红松籽油的羰基价和酸值显著上升($P < 0.05$), 过氧化值先升高后降低, 180 °C 达到最大值 9.79 mmol/kg, 碘值和皂化值与对照组相比分别降低 31.78%、22.86%。高温加热后红松籽油脂肪酸的种类和含量出现显著变化, 饱和脂肪酸以及亚油酸和皮诺敛酸含量下降, 而反式脂肪酸的种类和含量随烹饪温度的升高而增多, 加热过程中生成 5 种新的脂肪酸(9t-C_{18:1}(反式油酸)、(9c, 11t)-C_{18:2}、(10t, 12c)-C_{18:2}、14-甲基-C_{16:0}、10c-C_{17:1})。对不同温度处理后红松籽油的脂肪酸组成进行主成分分析, 共提取出 2 个主成分, 方差贡献率分别为 83.80%、10.43%。【结论】升高温度会降低红松籽油品质和改变脂肪酸组成。低温热处理时, 红松籽油的理化指标及其脂肪酸不发生显著变化, 随着温度的升高, 红松籽油中多不饱和脂肪酸含量下降, 反式脂肪酸的种类和含量增加。

关键词: 温度; 红松籽油; 脂肪酸组成; 主成分分析; 理化性质

中图分类号: Q949.93; S789.7; S791.247 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1522(2019)11-0116-09

引文格式: 王凤娟, 童新雨, 夏晓雨, 等. 模拟不同烹饪温度对红松籽油品质的影响及主成分分析 [J]. 北京林业大学学报, 2019, 41(11):116-124. Wang Fengjuan, Tong Xinyu, Xia Xiaoyu, et al. Effects of simulated different cooking temperatures on the quality of Korean pine seed oil and principal component analysis[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2019, 41(11): 116-124.

Effects of simulated different cooking temperatures on the quality of Korean pine seed oil and principal component analysis

Wang Fengjuan Tong Xinyu Xia Xiaoyu Fu Qun Guo Qingqi

(School of Forestry, Key Laboratory of Forest Food Resources Utilization of Heilongjiang Province, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: [Objective] In order to explore the changes of fatty acid composition and physicochemical properties, Korean pine seed oil was heated at simulated cooking temperatures, and to reveal comprehensive evaluation by the principal component analysis method. [Method] To determine the fatty acid composition of Korean pine seed oil pre-treated at different cooking temperatures, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used. The physical and chemical properties of Korean pine seed oil before and after heat treatment were measured according to the national standard, and the fatty acid composition of Korean pine seed oil treated at different temperatures was analyzed by SPSS19.0 software. [Result] With

收稿日期: 2019-03-04 修回日期: 2019-05-26

基金项目: 黑龙江省教育厅规划课题(GBC1317007), 中央高校基本科研业务费专项(2572018BA09), 哈尔滨市科技局科技创新人才项目(2017RAQXJ012)。

第一作者: 王凤娟。主要研究方向: 森林食品资源利用。Email: 1335451608@qq.com 地址: 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴路东北林业大学林学院。

责任作者: 郭庆启, 博士, 副教授。主要研究方向: 天然产物化学。Email: qingqigu@vip.163.com 地址: 同上。

本刊网址: <http://j.bjfu.edu.cn>; <http://journal.bjfu.edu.cn>

the increase of heat treatment temperature, the carbonyl value and acid value of Korean pine seed oil increased significantly ($P < 0.05$), the peroxide value increased firstly and then decreased, reaching the maximum value of 9.79 mmol/kg at 180 °C, and the iodine value and saponification value decreased respectively by 31.78% and 22.86% compared with control. The types and contents of fatty acids in Korean pine seed oil changed significantly after high temperature heating. The contents of unsaturated fatty acids, linoleic acid and pinolenic acid decreased, while the types and contents of trans fatty acids increased with cooking temperature. Five fatty acids (9t-C_{18:1}, (9c, 11t)-C_{18:2}, (10t, 12c)-C_{18:2}, 14-methyl-C_{16:0}, 10c-C_{17:1}) were synthesized during heating. Two principal components were extracted when analyzing the fatty acid composition of Korean pine seed oil treated at different temperatures through principal component analysis. The variance contribution rates were 83.80% and 10.43%, respectively. [Conclusion] It is suggested that raising temperature can reduce the quality and fatty acid composition of Korean pine seed oil. The physical and chemical indexes and fatty acids of Korean pine seed oil do not change significantly during low temperature heat treatment. With the increase of temperature, the content of polyunsaturated fatty acids decreased, and the types and contents of trans fatty acids increased in Korean pine seed oil.

Key words: temperature; Korean pine seed oil; fatty acid composition; principal component analysis; physicochemical properties

红松(*Pinus koraiensis*)是松科(Pinaceae)松属的常绿乔木,是东北地区主要的珍贵经济树木^[1]。红松籽是红松的种子,以其为原料制取的油脂即为松籽油,内含大量的不饱和脂肪酸和维生素E^[2],是人体获得天然抗氧化剂的重要来源^[3-4]。在目前所知的各种植物油中,松籽油无论在饱和和脂肪酸的含量还是分布上,都是目前所知植物油中最佳的。现代研究表明,松籽油具有抗炎^[2]、抗衰老^[5]、抗肿瘤^[6]、提高免疫力^[7]和抗癌^[8]等功效。松籽油属木本植物油,随着人们生活水平的提高和保健意识的增强,松籽油正越来越多的出现在公众的饮食结构中。

作为食用油,在烹饪加工时的热处理不仅会影响油脂的颜色和气味,同时还会促进油脂的氧化和酸败,破坏油脂中的功能性维生素^[9]和胡萝卜素,在降低营养和功能价值的同时,还会对人体健康造成潜在的危害^[10]。日常烹饪主要包括凉拌、微热、中热、炒、煎、炸等热处理,松籽油属高端食用油,消费者一般不会对其进行过度热处理和循环使用。目前有关热处理对油脂品质的影响已有相关研究,主要集中在大豆油^[11]、棕榈油^[12]、菜籽油^[13]和核桃油^[14]等,而对于红松籽油的研究主要表现在提取纯化及功能性质的研究,对于温度处理对红松籽油品质的影响则未见报道。本研究模拟设计室温,低温油(90~120 °C),油面泛泡、但未冒烟的中温油(150~180 °C),油面对流翻动、青烟微起(210~240 °C)几个温度条件处理后红松籽油脂酸含量和几种理化性质指标的变化,探讨加热对红松籽油品质的影响,为其在食品加工中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 主要原料与试剂

红松籽购自黑龙江省伊春市,油脂含量为 $68.38\% \pm 0.73\%$ 。甲醇、石油醚(均为色谱纯),其余所用试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器设备

7890-5973N型气质联用仪(GC-MS),美国Agilent公司;UV-5500PC紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;RE-2000A旋转蒸发器,巩义市予华仪器有限公司;DL-6M离心机,湖南星科科学仪器有限公司;DHG-9030A电热恒温鼓风干燥箱,巩义市予华仪器有限公司。

1.2 试验方法

以石油醚(30~60 °C)为溶剂,采用索氏提取法取红松籽油^[15]。称取一定质量的红松籽油在不同温度(90、120、150、180、210、240 °C)下加热30 min后迅速冷却至室温,以室温放置的红松籽油作为对照组。

1.3 理化指标分析检测方法

根据国标方法测定羰基价^[16],过氧化值^[17],皂化值^[18],酸值^[19]、碘值^[20]。

红松籽油甲酯化:取样品油6滴置于6 mL具塞试管中,加入0.5 mol/L KOH-甲醇溶液2 mL,65 °C水浴皂化20 min,加入BF₃-乙醚溶液(1:1)1 mL,在65 °C水浴甲酯化5 min,取出后冷水冷却加入2 mL石油醚,振荡静置后,吸取上层试样用于检测。

脂肪酸组成测定:采用气相色谱-质谱联用法

测定。色谱柱:DB-5MS 石英毛细柱色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm)。升温程序:初温 60 °C,以 10 °C/min 升至 270 °C,保留 5 min,再以 8 °C/min 升至 300 °C,保留 8 min;进样口温度 270 °C,色谱-质谱接口温度 260 °C。载气为氦气。载气流量为 1.0 mL/min。用于电子冲击的电离能量 70 eV。质量范围为 50 ~ 550 amu。

对红松籽油脂肪酸甲酯化后进行气相色谱-质谱联用法测定,经与标准品图谱及数据库比对,并对色谱图面积进行归一化处理,确定脂肪酸含量。

2 结果与分析

2.1 不同温度处理对红松籽油理化指标的影响

2.1.1 不同温度处理对红松籽油羰基价的影响

羰基价是判断油脂品质的重要指标,其数值与油脂劣变程度成正比,即油脂的羰基价越大,油的品质越差,经不同模拟烹饪温度处理后的红松籽油羰基价如图 1 所示。

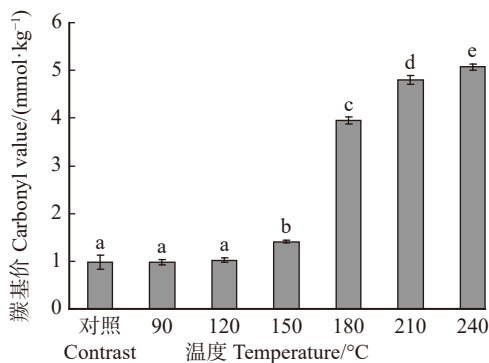


图 1 不同温度处理后红松籽油的羰基价

Fig. 1 Carbonyl values of Korean pine seed oil after different temperature treatment

由图 1 可知,随着加热温度的升高,红松籽油的羰基价逐渐升高。当加热温度为 90 和 120 °C 时,羰基价升高趋势不显著。当加热温度由 150 °C 变化到 180 °C 时,红松籽油的羰基价发生极显著的增加 ($P < 0.01$),并且随着温度的升高,羰基价增加的趋势一直呈现显著性的变化 ($P < 0.05$)。冯有胜^[21]研究发现加热会促进油脂的降解,脂肪酸裂解产生的小分子化合物会进一步分解产生有机酸,从而导致羰基值升高。Ramadan 等^[22]试验证明,油脂中的羰基化合物增多是由于游离脂肪酸中的双键发生了氧化。由图 1 可知,与对照组相比,在 90 °C 和 120 °C 时红松籽油羰基价较为稳定,当加热温度达到 240 °C 时红松籽油的羰基价达到最大值 (5.04 ± 0.07) mmol/kg,但羰基价并未超过国家限定值 25 mmol/kg^[23]。

2.1.2 不同温度处理对红松籽油过氧化值的影响

过氧化值是指油脂在空气(氧气)、高温、光线等

条件下发生氧化反应,生成过氧化物的含量。油脂的过氧化值越大,表明油脂中过氧化物的含量越高,油脂的品质下降,不同温度处理后红松籽油的过氧化值如图 2 所示。

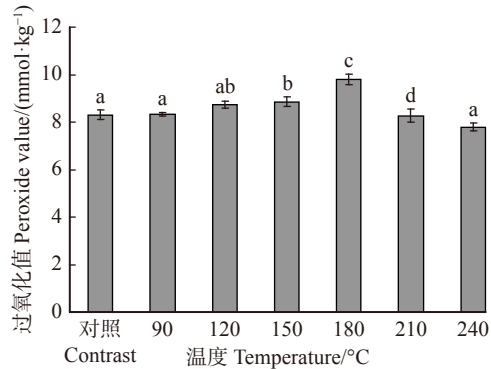


图 2 不同温度处理后红松籽油的过氧化值

Fig. 2 Peroxide values of Korean pine seed oil after different temperature treatment

由图 2 可知,随着加热温度的升高,红松籽油的过氧化值呈现先升高后降低的趋势。当加热温度从 90 °C 升高到 180 °C 时,红松籽油的过氧化值随着温度的升高显著增加 ($P < 0.05$),当加热温度为 120、150、180 °C 时,红松籽油的过氧化值显著高于对照组 ($P < 0.05$),在 180 °C 时达到最大值 (9.79 ± 0.09) mmol/kg。当加热温度从 180 °C 升高到 240 °C 时,红松籽油的过氧化值随温度的升高显著下降 ($P < 0.05$)。油脂的氧化是一个动态平衡的过程,在初级氧化生成不稳定的氢过氧化物和过氧化物后又分解成为性质稳定的醛、酮、醇等物质^[14,24],油脂加热初期,加热温度和过氧化值成正比,这与朱冉等^[25]的结果一致。随着加热温度的升高,红松籽油中氢过氧化物迅速转化为稳定的次级产物,其分解速率大于生成速率,反应向分解氢过氧化物的方向进行^[26-27]。

2.1.3 不同温度处理对红松籽油皂化值的影响

皂化值一般用来评价油脂的平均分子质量的大小,皂化值越小,组成油脂的脂肪酸平均分子量越大,油脂不饱和程度越低^[28]。不同温度处理后红松籽油的皂化值如图 3 所示。

由图 3 可知,随着加热温度的升高,红松籽油皂化值逐渐降低。当加热温度由 90 °C 升高到 150 °C,红松籽油皂化值相较于对照组降低 3.59%、20.01%、24.12%,呈现显著降低的趋势;当加热温度由 180 °C 升高到 240 °C 时,红松籽油皂化值相较于对照组分别降低 31.78%、33.05%、34.75%,但是随着加热温度的升高,红松籽油皂化值降低的趋势变化不显著 ($P > 0.05$)。李东锐等^[29]研究煎炸对油脂理化指标

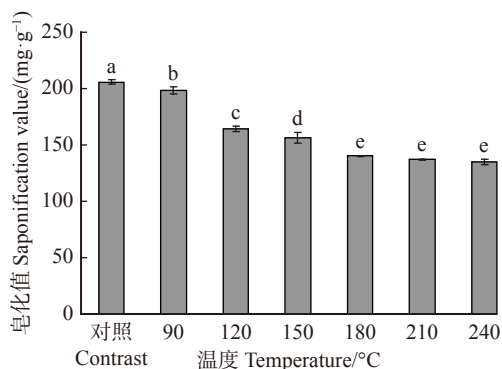


图 3 不同温度处理后红松籽油的皂化值

Fig. 3 Saponification values of Korean pine seed oil after different temperature treatment

的影响中认为高温条件下油脂产生的甘油酯、甘油二酯以及不皂化物会导致皂化值降低。侯双瑞等^[30]将杏仁油在不同温度下加热发现随着温度的升高,杏仁油中的不皂化物如甾醇、色素、脂溶性维生素等增多,导致皂化值逐渐减小。

2.1.4 不同温度处理对红松籽油碘值的影响

碘值是在一定条件下 100 g 油脂所能吸收碘的质量(g),碘值越高,说明油脂的不饱和程度越大。不同温度处理后红松籽油的碘值如图 4 所示。

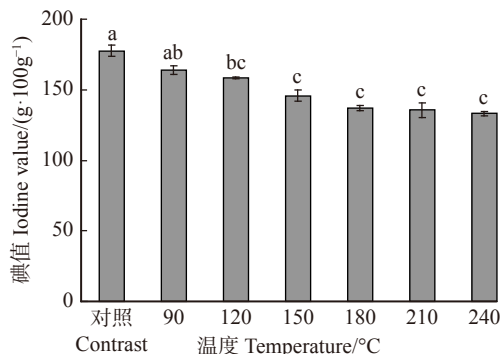


图 4 不同温度处理后红松籽油的碘值

Fig. 4 Iodine values of Korean pine seed oil after different temperature treatment

由图 4 可知,随着加热温度的升高,红松籽油的碘值逐渐降低。当加热温度由 90 °C 升温到 150 °C 时,红松籽油的碘值显著降低($P < 0.05$),可能是因为加热使油脂中的不饱和脂肪酸发生氧化、断裂和聚合等反应,生成一系列聚合物^[31];当加热温度高于 150 °C 后,碘值的下降趋势不显著。栗波等^[32]发现经过高温处理过的几种油脂碘值降低是由于不饱和脂肪酸的双键被氧化以及不饱和脂肪酸之间发生聚合反应。韩翠萍等^[33]发现经不同温度煎炸大豆油后,油脂容易发生热氧化和热聚合反应,生成甘油酯二聚物和环状二聚物等成分,导致油脂营养价值流失,碘值降低。

2.1.5 不同温度处理对红松籽油酸值的影响

酸值是指中和 1 g 脂肪中的游离脂肪酸所需的氢氧化钾的毫克数,一定程度上反应油脂氧化裂解的程度,是评价油脂品质的重要指标之一。不同加热温度处理后红松籽油的酸值如图 5 所示。

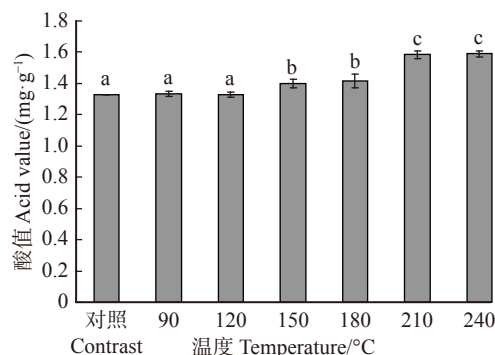


图 5 不同温度处理后红松籽油的酸值

Fig. 5 Acid values of Korean pine seed oil after different temperature treatment

由图 5 可知,对照组红松籽油酸值为 (1.33 ± 0.01) mg/g,当加热温度上升为 120 °C 时,红松籽油的酸值并未出现显著变化。当加热温度上升为 240 °C 时,酸值增加到 (1.59 ± 0.04) mg/g。与对照组相比显著升高($P < 0.05$),但并未超过国家卫生标准(≤ 5 mg/g)。酸值的升高可能是加热过程中油脂发生热氧化和水解,油脂中的磷脂和甘油三酯断裂、脂肪酸双键氧化,游离脂肪酸含量增加^[34]。姚世勇等^[35]通过加热花椒籽仁油发现随着温度的升高,油脂的酸值逐渐增大。可能是由于油脂加热后脂肪酸受热分解,游离脂肪酸增多,同时小分子脂肪酸受热挥发以及脂肪酸的聚合导致游离脂肪酸减少,即游离脂肪酸的生成与分解同时存在。但随着温度的升高,酸值整体表现为上升。

2.2 高温加热对红松籽油脂肪酸组成统计及相关分析

高温加热处理后红松籽油脂肪酸的种类和含量如表 1 所示。对照组中红松籽油的不饱和脂肪酸含量为 91.52%,共检测出 15 种脂肪酸,其中含有 6 种饱和脂肪酸,含量从高到低为棕榈酸、硬脂酸、C_{20:0}、C_{24:0}、C_{14:0}、C_{15:0};亚油酸是最主要的特征性不饱和脂肪酸(46.27%),油酸次之(22.95%),红松籽油中特有的不饱和脂肪酸-皮诺敛酸含量为 13.48%。检测出少量的花生一烯酸(11c-C_{20:1})、花生二烯酸、花生三烯酸和花生四烯酸。

90 °C 时,红松籽油脂肪酸的种类并未发生变化,但含量略有不同。说明轻微热处理对红松籽油脂肪酸的影响较小。随着温度的升高,硬脂酸含量

表1 不同温度处理后红松籽油脂肪酸的种类和含量

Tab. 1 Types and contents of fatty acids in Korean pine seed oil after treatment at different temperatures

%

脂肪酸 Fatty acid	对照组 Control group	不同温度 Different temperatures/°C					
		90	120	150	180	210	240
C _{14:0} (肉豆蔻酸 Yristic acid)	0.25 ^a	0.14 ^b	0.13 ^b	0.12 ^b	0.13 ^b	0.10 ^b	0.07 ^b
C _{15:0}	0.11 ^a	0.08 ^b	0.07 ^c	0.06 ^d	0.06 ^d	0.07 ^c	0.05 ^e
C _{16:0} (棕榈酸 Palmitic acid)	4.64 ^a	4.35 ^b	3.80 ^c	3.63 ^d	3.49 ^e	3.11 ^f	3.00 ^g
14-甲基-C _{16:0} (14-methyl-C _{16:0})	—	—	0.13 ^c	0.11 ^d	0.21 ^b	0.21 ^b	0.35 ^a
C _{16:1} (棕榈油酸 Palmitoleic acid)	0.56 ^a	0.50 ^b	0.41 ^c	0.38 ^d	0.36 ^e	0.34 ^f	0.31 ^g
C _{17:1}	0.32 ^a	0.30 ^b	0.28 ^c	0.27 ^d	0.23 ^e	0.23 ^e	0.20 ^f
10c-C _{17:1}	—	—	—	—	—	0.15 ^b	0.27 ^a
C _{18:0} (硬脂酸 Stearic acid)	3.17 ^e	3.29 ^f	3.39 ^e	3.34 ^d	3.72 ^c	3.94 ^b	4.12 ^a
C _{18:1} (油酸 Oleic acid)	22.95	20.39 ^b	19.67 ^c	18.40 ^d	17.42 ^e	17.35 ^f	16.84 ^g
9t-C _{18:1}	—	—	—	0.13 ^c	0.16 ^b	0.19 ^a	0.19 ^a
(9c, 12c)-C _{18:2} (亚油酸 Linoleic acid)	46.27 ^a	45.13 ^b	44.23 ^c	41.02 ^d	35.65 ^e	32.10 ^f	30.44 ^g
(9c, 11t)-C _{18:2}	—	—	—	—	0.01 ^b	0.02 ^{ab}	0.04 ^a
(10t, 12c)-C _{18:2}	—	—	—	—	—	—	0.31
(5c, 9c, 12c)-C _{18:3} (皮诺敛酸 Pinolenic acid)	13.48 ^a	13.14 ^b	13.08 ^c	12.34 ^d	12.54 ^e	11.48 ^f	11.13 ^g
C _{20:0}	0.50 ^a	0.49 ^b	0.47 ^c	0.45 ^d	0.45 ^d	0.32 ^e	0.31 ^f
11c-C _{20:1}	0.70 ^d	0.71 ^d	0.68 ^d	3.03 ^a	2.98 ^b	2.72 ^c	2.87 ^b
(11c, 14c)-C _{20:2}	0.48 ^a	0.43 ^a	0.34 ^b	0.23 ^c	0.21 ^d	0.21 ^d	0.21 ^d
(5c, 11c, 14c)-C _{20:3}	4.04 ^a	4.01 ^a	3.29 ^c	3.54 ^b	3.27 ^c	3.02 ^d	2.96 ^d
C _{20:4}	2.72 ^a	2.53 ^b	2.46 ^c	2.26 ^d	2.09 ^e	1.86 ^f	1.72 ^g
C _{22:0}	1.12 ^a	1.10 ^{ab}	1.07 ^b	0.79 ^c	0.72 ^d	0.61 ^e	0.53 ^f
C _{24:0}	0.96 ^a	0.95 ^a	0.62 ^b	0.43 ^c	0.39 ^d	0.31 ^e	0.37 ^d
UFA	91.52	86.98	84.26	81.54	74.81	69.53	70.31

注:同行小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$); UFA为不饱和脂肪酸。Notes: differences in peer lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$); UFA refers to unsaturated fatty acids.

逐渐升高,亚油酸、油酸、皮诺敛酸以及棕榈酸含量逐渐降低。加热过程中共生成5种脂肪酸,常温条件下红松籽油不含9t-C_{18:1}(反式油酸),但240℃温度处理30min后其含量增加到0.19%,(9c, 11t)-C_{18:2}从未加热的0增加到0.04%,(10t, 12c)-C_{18:2}增加了0.31%,另外2种脂肪酸14-甲基-C_{16:0}和10c-C_{17:1}分别增加0.35%、0.27%。研究表明,富含不饱和脂酸的油脂所含有的脂肪酸天然弯曲形态(“顺式”构型),处于高温状态时其“打弯”位置很容易发生扭转,转变为类似直链的状态,即“反式”构型,加热温度影响反式脂肪酸的种类和含量^[36-37]。Pierre等^[38]发现当加热温度在180℃时,精制向日葵油中反式脂肪酸并未出现显著变化,当温度达到220℃时,反式油酸含量增加到0.013,并检测到少量顺式/反式,反式/顺式异构体脂肪酸。Ludger等^[39]认为在油炸的过程中脂肪酸发生一系列反应,脂肪酸的双键异构化导致反式脂肪酸的出现。高温条件下氧气和

不饱和脂肪酸反应产生氢过氧化物并进一步降解,生成一系列含氧脂肪酸如环氧脂肪酸、酮基脂肪酸及羟基脂肪酸。同时脂肪酸链中含氧碳原子的羰基或烷基侧的b-断裂,生成短链脂肪酸、醛、酮和羧酸与挥发性化合物。

表2可知,不同温度红松籽油脂肪酸的含量存在复杂的相关性,其中C_{18:0}(X₂)与C_{16:0}(X₁)存在极显著负相关;C_{18:1}(X₃)与C_{16:0}(X₁)存在极显著正相关,而与C_{18:0}(X₂)存在显著负相关。(9c, 12c)-C_{18:2}(X₄)与C_{16:0}(X₁)、C_{18:1}(X₃)均存在显著正相关,而与C_{18:0}(X₂)存在显著负相关。(5c, 9c, 12c)-C_{18:3}(X₅)与C_{16:0}(X₁)、(9c, 12c)-C_{18:2}(X₄)均存在极显著正相关,与C_{18:0}(X₂)存在极显著负相关。(5c, 11c, 14c)-C_{20:3}(X₆)与C_{16:0}(X₁)存在极显著正相关,与C_{18:0}(X₂)存在负相关。

C_{20:4}(X₇)与C_{16:0}(X₁)、C_{18:1}(X₃)、(9c, 12c)-C_{18:2}(X₄)、(5c, 9c, 12c)-C_{18:3}(X₅)存在极显著正相

表 2 不同温度处理后红松籽油脂肪酸的相关性分析

Tab. 2 Correlation analysis of fatty acids in Korean pine seed oil after different temperature treatment

变量 Variable	C _{16:0} (X ₁)	C _{18:0} (X ₂)	C _{18:1} (X ₃)	(9c, 12c)- C _{18:2} (X ₄)	(5c, 9c, 12c)- C _{18:3} (X ₅)	(5c, 11c, 14c)- C _{20:3} (X ₆)	C _{20:4} (X ₇)	SFA (X ₈)	MUFA (X ₉)	PUFA (X ₁₀)	UFA/SFA (X ₁₁)	MUFA/SFA (X ₁₂)	PUFA/SFA (X ₁₃)
C _{16:0} (X ₁)	1												
C _{18:0} (X ₂)	-0.908**	1											
C _{18:1} (X ₃)	0.956**	-0.847*	1										
(9c, 12c)- C _{18:2} (X ₄)	0.929**	-0.977**	0.882*	1									
(5c, 9c, 12c)- C _{18:3} (X ₅)	0.935**	-0.925**	0.865*	0.946**	1								
(5c, 11c, 14c)- C _{20:3} (X ₆)	0.961**	-0.883*	0.876*	0.868*	0.846*	1							
C _{20:4} (X ₇)	0.965**	-0.967**	0.929**	0.986**	0.973**	0.893*	1						
SFA (X ₈)	0.493	-0.912**	0.959**	0.551	0.949**	0.629	0.979**	1					
MUFA (X ₉)	0.408	-0.209	0.523	0.213	0.172	0.431	0.267	0.371	1				
PUFA (X ₁₀)	0.947**	-0.976**	0.897*	0.998**	0.958**	0.887*	0.992**	0.965**	0.237	1			
UFA/SFA (X ₁₁)	-0.959**	0.824*	-0.902**	-0.877*	-0.937**	-0.880*	-0.926**	-0.964**	-0.231	-0.898*	1		
MUFA/SFA (X ₁₂)	-0.888*	0.914**	-0.799	-0.239	-0.960**	-0.811*	-0.946**	-0.909**	0.040	-0.943**	0.922**	1	
PUFA/SFA (X ₁₃)	-0.816*	0.502	-0.819*	-0.577	-0.675	-0.753	-0.673	-0.800*	-0.539	-0.617	0.856*	0.590	1

注: *P < 0.05, **P < 0.01; SFA为饱和脂肪酸, MUFA为单不饱和脂肪酸, PUFA为多不饱和脂肪酸, UFA为不饱和脂肪酸。Notes: *P < 0.05, **P < 0.01; SFA refers to saturated fatty acids, MUFA refers to monounsaturated fatty acids, PUFA refers to polyunsaturated fatty acids, UFA refers to unsaturated fatty acids.

关, 与 C_{18:0}(X₂)存在极显著负相关。SFA(X₈)与 C_{18:1}(X₃)、(5c, 9c, 12c)-C_{18:3}(X₅)、C_{20:4}(X₇)存在极显著正相关, 与 C_{18:0}(X₂)存在极显著负相关。PUFA(X₁₀)与 C_{16:0}(X₁)、(9c, 12c)-C_{18:2}(X₄)、(5c, 9c, 12c)-C_{18:3}(X₅)、C_{20:4}(X₇)、SFA(X₈)存在极显著正相关, 与 C_{18:0}(X₂)存在极显著负相关。UFA/SFA(X₁₁)与 C_{16:0}(X₁)、C_{18:1}(X₃)、(5c, 9c, 12c)-C_{18:3}(X₅)、C_{20:4}(X₇)、SFA(X₈)存在极显著负相关。MUFA/SFA(X₁₂)与 C_{18:0}(X₂)、UFA/SFA(X₁₁)存在极显著正相关。(5c, 9c, 12c)-C_{18:3}(X₅)、C_{20:4}(X₇)、SFA(X₈)、PUFA(X₁₀)存在极显著负相关。PUFA/SFA(X₁₃)与 C_{16:0}(X₁)、C_{18:1}(X₃)、SFA(X₈)、UFA/SFA(X₁₁)存在显著负相关。各温度下红松籽油脂肪酸组成之间具有相关性, 直接评价会产生信息交叠。因此采用主成分分析将具有一定相关性的数据组合成相互无关联的主成分再对不同加热温度松籽油的脂肪酸组成进行综合评价, 提高评价的准确性和可靠性。

2.3 主成分分析

将各温度脂肪酸组成数据导入 SPSS 19.0 中, 进行主成分分析, 计算特征值、特征贡献率及累积方差贡献率。由图 6 碎石图和主成分相关矩阵特征值可知, 前两个因子的特征值 λ > 1, 根据累积方差贡献

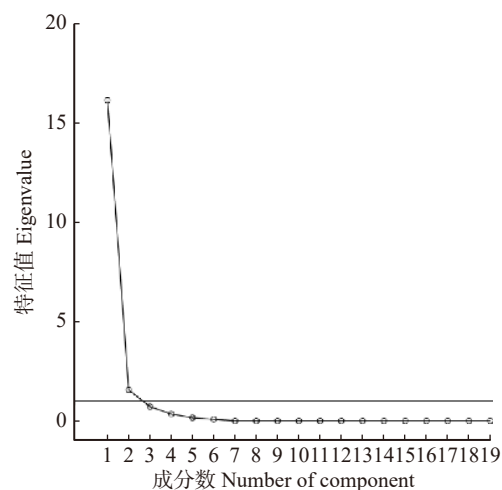


图 6 不同温度处理后红松籽油脂肪酸组成的碎石图

Fig. 6 Scree plot of fatty acid composition of Korean pine seed oil after different temperature treatment

率 ≥ 85.0% 的标准, 确定主成分的数目为 2。

主成分的特征值越大, 代表此成分所反映的原始信息量越多。由表 3 可知, 第 1 主成分的总方差贡献率为 83.80%, 第 2 主成分的总方差贡献率为 10.43%, 主成分 1 和 2 的累积方差贡献率为 94.23%, 几乎能反应所有原始数据的变化趋势, 且各组分之间相互独立。

表 3 主成分相关矩阵的特征值

Tab. 3 Eigenvalue of principal component correlation matrix

成分 Composition	初始特征值 Initial feature value			提取平方和载入 Extracting square sum loading			旋转平方和载入 Rotation square sum and loading		
	方差特征值 Variance characteristic value	方差贡献率 Variance contribution rate/%	累积方差贡献率 Cumulative variance contribution rate/%	方差特征值 Variance characteristic value	方差贡献率 Variance contribution rate/%	累积方差贡献率 Cumulative variance contribution rate/%	方差特征值 Variance characteristic value	方差贡献率 Variance contribution rate/%	累积方差贡献率 Cumulative variance contribution rate/%
Z ₁	10.90	83.80	83.80	10.90	83.80	83.80	9.61	73.90	73.90
Z ₂	1.36	10.43	94.23	1.36	10.43	94.23	2.64	20.33	94.23
Z ₃	0.51	3.93	98.16						
Z ₄	0.15	1.17	99.33						
Z ₅	0.06	0.45	99.78						
Z ₆	0.03	0.22	100.00						

注: 提取方法为主成分分析, 已提取2个主成分。Notes: the extraction method is based on principal component analysis and 2 principal components have been extracted.

由表 4 可知, Z₁ 与 (9c, 12c)-C_{18:2}(X₄)、(5c, 9c, 12c)-C_{18:3}(X₅)、C_{20:4}(X₇)、MUFA(X₉) MUFA/SFA(X₁₂) 具有密切相关, 因子载荷量分别为 0.132、0.129、0.113、-0.212、-0.177; 与 Z₂ 相关联较大的是 C_{18:1}(X₃)、MUFA(X₉)、MUFA/SFA(X₁₂)、MUFA/SFA(X₁₃), 因子载荷量分别为 0.186、0.621、0.216、-0.344。根据各组分的特征向量, 可以确定主组分与松籽油脂肪酸指标之间的线性表达式, 如下所示。

$$Z_1 = 0.059X_1 - 0.136X_2 + 0.020X_3 + 0.132X_4 + 0.129X_5 + 0.044X_6 + 0.113X_7 + 0.072X_8 - 0.212X_9 + 0.124X_{10} - 0.084X_{11} - 0.177X_{12} + 0.060X_{13} \quad (1)$$

$$Z_2 = 0.099X_1 + 0.110X_2 + 0.186X_3 - 0.094X_4 - 0.087X_5 + 0.121X_6 - 0.039X_7 + 0.067X_8 + 0.621X_9 - 0.071X_{10} - 0.026X_{11} + 0.216X_{12} - 0.344X_{13} \quad (2)$$

3 结 论

本文对模拟不同烹饪温度条件加热的红松籽油测定脂肪酸组成和理化指标并进行主成分分析。结果发现, 随着温度的升高, 脂肪酸裂解产生有机酸和游离脂肪酸导致羰基价、酸值升高, 红松籽油氧化的动态平衡主要受氢过氧化物的生成速率和降解速率影响, 随温度的升高, 过氧化值先升高后下降, 180 ℃ 时, 过氧化值最高, 为(9.79 ± 0.09)mmol/kg。皂化值和碘值随温度的升高逐渐降低。

随着温度的升高, 红松籽油中不饱和脂肪酸含量逐渐降低, 硬脂酸随着温度的升高而升高, 脂肪酸双键的异构化致使反式脂肪酸的含量和种类随着温度的升高而增加。分析高温加热后脂肪酸之间的相关性, 结果表明, 信息之间出现交叠, 直接进行评价影响其准确性和可靠性。故采用主成分分析对高温加热后的脂肪酸组成进行综合评价, 共提取出 2 个主成分, 方差贡献率分别为 83.80%、10.43%。

松籽油中因含有独特的不饱和脂肪酸—皮诺敛酸, 正引起广大消费者的注意, 市场销售正在逐年递增。本研究结果表明, 食用红松籽油时, 油温应不超过 180 ℃, 即处于油面泛泡、但未冒烟时, 此时可以较好的保留松籽油的功能性质, 避免营养成分的过多损失。

参 考 文 献

[1] 樊梓鸾, 张艳东, 张华, 等. 红松松针精油抗氧化和抑菌活性研究[J]. 北京林业大学学报, 2017, 39(8): 98-103.

表 4 主成分的特征向量

Tab. 4 Characteristic vector of principal component

项目 Item	主成分 Principal component	
	Z ₁	Z ₂
C _{16:0} (X ₁)	0.059	0.099
C _{18:0} (X ₂)	-0.136	0.110
C _{18:1} (X ₃)	0.020	0.186
(9c, 12c)-C _{18:2} (X ₄)	0.132	-0.094
(5c, 9c, 12c)-C _{18:3} (X ₅)	0.129	-0.087
(5c, 11c, 14c)-C _{20:3} (X ₆)	0.044	0.121
C _{20:4} (X ₇)	0.113	-0.039
SFA(X ₈)	0.072	0.067
MUFA(X ₉)	-0.212	0.621
PUFA(X ₁₀)	0.124	-0.071
UFA/SFA(X ₁₁)	-0.084	-0.026
MUFA/SFA(X ₁₂)	-0.177	0.216
MUFA/SFA(X ₁₃)	0.060	-0.344

- Fan Z L, Zhang Y D, Zhang H, et al. Antioxidant and antibacterial activity of essential oil from *Pinus koraiensis* needles[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2017, 39(8): 98–103.
- [2] Rohdewald P. A review of the French maritime pine bark extract (Pycnogenol), a herbal medication with a diverse clinical pharmacology[J]. *International Journal of Clinical Pharmacology Therapeutics*, 2002, 40(4): 158–168.
- [3] Su X Y, Wang Z Y, Liu J R. In vitro and in vivo antioxidant activity of *Pinus koraiensis* seed extract containing phenolic compounds[J]. *Food Chemistry*, 2009, 117(4): 681–686.
- [4] Cheikh R S, Hentati B, Besbes S, et al. Chemical composition and lipid fraction characteristics of aleppo pine (*Pinus halepensis* Mill.) seeds cultivated in Tunisia[J]. *Food Science and Technology International*, 2006, 15(5): 407–415.
- [5] Watanabe K, Momose F, Handa H, et al. Interaction between influenza virus proteins and pine cone antitumor substance that inhibits the virus multiplication[J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 1995, 214(2): 318–323.
- [6] Li K, Li Q, Li J, et al. Effect of procyanidins from *Pinus koraiensis* bark on growth inhibition and expression of PCNA and TNF- α in mice with U14 cervical cancer[J]. *Therapy*, 2007, 4(5): 685–690.
- [7] Alonsocastro A J, Villarreal M L, Salazarolivo L A, et al. Mexican medicinal plants used for cancer treatment: pharmacological, phytochemical and ethnobotanical studies[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2011, 133(3): 945–972.
- [8] Kadri N, Khettal B, Adjebl A, et al. Antiangiogenic activity of neutral lipids, glycolipids, and phospholipids fractions of *Pinus halepensis* Mill. seeds[J]. *Industrial Crops & Products*, 2014, 54(2): 6–12.
- [9] Adam S K, Sulaiman N A, Mat Top A G, et al. Heating reduces vitamin E content in palm and soy oils[J]. *Malaysian Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, 2007, 15(2): 76–79.
- [10] Chun-Yi N, Xin-Fang L, Norliana M, et al. Heated vegetable oils and cardiovascular disease risk factors[J]. *Vascular Pharmacology*, 2014, 61(1): 1–9.
- [11] 王蒙, 张丽霞, 黄纪念, 等. 高温下芝麻林素对大豆油的抗氧化活性研究[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(6): 112–116.
- Wang M, Zhang L X, Huang J N, et al. Research on antioxidative activity of sesamol in soybean oil at high temperature[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2016, 31(6): 112–116.
- [12] 吴晓静, 李徐, 杨培金, 等. 大豆油和棕榈油在高温煎炸过程中流变特性研究[J]. *中国油脂*, 2015, 40(12): 44–47.
- Wu X J, Li X, Yang P J, et al. Rheological properties of soybean oil and palm oil during high- temperature frying[J]. *China Oils and Fats*, 2015, 40(12): 44–47.
- [13] 夏季亮, 陈玢玢, 吴晶. 煎炸菜籽油的脂肪酸组成与品质相关性的研究[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(11): 51–54.
- Xia J L, Chen D D, Wu J. Relationship between the fat acid composition and the quality of rapeseed oil during frying[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2014, 29(11): 51–54.
- [14] 罗凡, 费学谦, 戚雨婷, 等. 加热温度对核桃油理化品质的影响规律研究[J]. *中国粮油学报*, 2018(6): 51–58.
- Luo F, Fei X Q, Qi Y T, et al. Effects of heating temperatures on physical and chemical quality changes of walnut oil[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2018(6): 51–58.
- [15] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 14772—2008 食品中粗脂肪的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- AQSIQ. GB/T 14772 —2008 Determination of crude fat in food[S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [16] 国家卫生部. GB/T 5009. 37—2003 食用植物油卫生标准的分析方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- National Ministry of Health. GB/T 5009. 37—2003 Analytical method for hygienic standard of edible vegetable oil[S]. Beijing: China Standard Press, 2004.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009. 227—2016 食品安全国家标准食品中过氧化值的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of PRC. GB 5009. 227—2016 National food safety standard determination of peroxide value in food[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5534—2008 动植物油脂皂化值的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- AQSIQ. GB/T 5534—2008 Determination of saponification value of animal and vegetable oils[S]. Beijing: China Standard Press, 2009.
- [19] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009. 229—2016 食品安全国家标准食品中酸价的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of PRC. GB 5009. 229—2016 National food safety standard determination of acid value in food[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [20] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5532—2008 动植物油脂碘值的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- AQSIQ. GB/T 5532 —2008 Determination of iodine value of animal and vegetable oils[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [21] 冯有胜. 加热温度和时间对菜籽油质量影响的研究[J]. *中国油脂*, 2003, 28(6): 17–19.
- Feng Y S. Influence of heating at different temperature and time on the quality of rapeseed oil[J]. *China Oils and Fats*, 2003, 28(6): 17–19.
- [22] Ramadan M F, Amer M M A, Sulieman E R M. Correlation between physicochemical analysis and radical-scavenging activity of vegetable oil blends as affected by frying of French fries[J]. *European Journal of Lipid Science & Technology*, 2010, 108(8): 670–678.
- [23] 国家卫生部. GB 7102. 1—2003 食用植物油煎炸过程中的卫生标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- National Ministry of Health. GB 7102. 1—2003 Hygienic standard for frying of edible plants[S]. Beijing: China Standard Press, 2004.
- [24] Rodrigues N, Malheiro R, Casal S, et al. Influence of spike

- lavender (*Lavandula latifolia* Med.) essential oil in the quality, stability and composition of soybean oil during microwave heating[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 2012, 50(8): 2894–2901.
- [25] 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(5): 47–51.
Zhu R, Zhou J, Zhan Y J, et al. Effects of different heating temperatures and times on quality of walnut oil[J]. *Storage & Process*, 2015(5): 47–51.
- [26] Giuffrè A M, Zappia C, Capocasale M. Effects of high temperatures and duration of heating on olive oil properties for food use and biodiesel production[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2017, 94(6): 819–830.
- [27] Cerretani L, Bendini A, Rodriguez-Estrada M T, et al. Microwave heating of different commercial categories of olive oil (Part I): effect on chemical oxidative stability indices and phenolic compounds[J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(4): 1381–1388.
- [28] 陈双莉, 张清清, 江元汝. 食用油的碘值、酸值、皂化值的测定及健康评价[J]. *辽宁化工*, 2011, 40(5): 529–531.
Chen S L, Zhang Q Q, Jiang Y R. Measurement of acid value, iodine value and saponification value of edible oil and its health assessment[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2011, 40(5): 529–531.
- [29] 李东锐, 毕艳兰, 肖新生, 等. 食用油煎炸过程中的品质变化研究[J]. *中国油脂*, 2006, 31(6): 34–36.
Li D R, Bi Y L, Xiao X S, et al. Research on the change of edible oil quality during frying process[J]. *China Oils and Fats*, 2006, 31(6): 34–36.
- [30] 侯双瑞, 周波, 孙亚娟, 等. 烘焙工艺及杏仁中杏仁种皮对杏仁油品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(6): 62–67.
Hou S R, Zhou B, Sun Y J, et al. Effects of different roasting conditions and apricot kernel skin on the qualities of apricot kernel[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(6): 62–67.
- [31] Cuesta C, Sánchez-Muniz F J, Hernández I. Evaluation of nonpolar methyl esters by column and gas chromatography for the assessment of used frying olive oils[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1991, 68(6): 443–445.
- [32] 栗波, 郎志强, 王鹏, 等. 食用油高温煎炸变质过程的研究[J]. *广东化工*, 2012, 39(6): 31–32.
Li B, Lang Z Q, Wang P, et al. Qualitative deterioration changes of edible oil in deep-frying[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(6): 31–32.
- [33] 韩翠萍, 汤慧娟, 刘洋, 等. 煎炸油加热过程中的品质变化研究[J]. *农产品加工(学刊)*, 2014(2): 15–16.
Han C P, Tang H J, Liu Y, et al. Quality changes of frying oil during the heating process[J]. *Academic Periodical Farm Products Processing*, 2014(2): 15–16.
- [34] 宋丽娟, 于修焯, 张建新, 等. 煎炸油在薯片煎炸过程中的品质变化[J]. *食品科学*, 2011, 32(5): 70–74.
Song L J, Yu X Z, Zhang J X, et al. Quality changes of frying oil during potato chips frying[J]. *Food Science*, 2011, 32(5): 70–74.
- [35] 姚世勇, 王斐, 史闯, 等. 花椒籽仁油在加热过程中反式脂肪酸组成、酸值及过氧化值的变化[J]. *食品科学*, 2015, 36(16): 186–191.
Yao S Y, Wang F, Shi C, et al. Changes in trans fatty acids composition, acid value and peroxide value in *Zanthoxylum bungeanum* seed kernel oil during heating process[J]. *Food Science*, 2015, 36(16): 186–191.
- [36] 苏德森, 林虬, 陈涵贞. 加热对油茶籽油中反式脂肪酸形成的影响[J]. *中国油脂*, 2010, 35(12): 62–66.
Sun D S, Lin Q, Chen H Z. Effect of heating on trans fatty acids in oil-tea camellia seed oil[J]. *China Oils and Fats*, 2010, 35(12): 62–66.
- [37] 孙慧珍. 植物油中反式脂肪酸的测定及其受热过程中的变化规律[D]. 泰安: 山东农业大学, 2016.
Sun H Z. The determination of trans fatty acids in vegetable oil and the change regulation in the heating process[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2016.
- [38] Pierre J, Stéphanie B P, Jean-Louis S, et al. Influence of heat and refining on formation of CLA isomers in sunflower oil[J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2003, 80(9): 937–940.
- [39] Ludger B. Fatty acid alterations in oils and fats during heating and frying[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2014, 116(6): 707–715.

(责任编辑 赵 勃
责任编辑委 许 凤)