

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250319002

引用格式: 严文芳, 杨孔, 张玉信, 等. 基于气相色谱-质谱法分析不同基质核桃油抗氧化性及脂肪酸含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 19–27.

YAN WF, YANG K, ZHANG YX, *et al.* Antioxidant properties and fatty acid content of walnut oil from different matrices based on gas chromatography-mass spectrometry analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(10): 19–27. (in Chinese with English abstract).

基于气相色谱-质谱法分析不同基质核桃油 抗氧化性及脂肪酸含量

严文芳¹, 杨孔^{1*}, 张玉信¹, 杨海英², 宋泽倩³, 盘玉芬³, 武勇³,
李婷³, 刘衡⁴

(1. 大理农林职业技术学院工程学院, 大理 671003; 2. 云南民族大学化学与环境学院, 昆明 650500;
3. 滇西应用技术大学健康科技学院, 大理 671006; 4. 大理大学药学院, 大理 671000)

摘 要: **目的** 探究不同基质核桃油抗氧化效果及脂肪酸含量。**方法** 采用气相色谱-质谱仪(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对不同压榨温度的核桃油和不合格核桃油中脂肪酸含量进行分析。控制单一变量法对不同空气含量的核桃油抗氧化效果进行研究。添加复配天然抗氧化剂脂溶性迷迭香 0.04 g/100 g、维生素 E 0.1 g/100 g 后, 做两组实验, 第一组分别将 100、200、300、400、500 mL 油样装于 500 mL 玻璃瓶中, 第二组将 100 mL 油样分别装入 100、250、500 mL 的玻璃瓶中, 于 63 °C±1 °C 的恒温干燥箱中快速氧化, 保温 70 d, 每 10 d 测定油样香气和滋味、过氧化值和酸价。**结果** 核桃油中脂肪酸分别为棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸, 脂肪酸含量随着保存时间和压榨温度的变化而变化, 不合格油样中不含油酸, 通过对脂肪酸种类及含量分析得出压榨温度 130~140 °C 品质最佳。通过两组实验验证了空气含量越低的核桃油, 储存时间越长, 最多可延长到 100 d。**结论** 保存过程中与空气接触越少或初始空气体积:初始油样体积比值的减小, 保质期越长。该研究的进行为核桃油的储存条件提供参考。

关键词: 核桃油; 气相色谱-质谱法; 空气含量; 抗氧化

Antioxidant properties and fatty acid content of walnut oil from different matrices based on gas chromatography-mass spectrometry analysis

YAN Wen-Fang¹, YANG Kong^{1*}, ZHANG Yu-Xin¹, YANG Hai-Ying², SONG Ze-Qian³,
PAN Yu-Fen³, WU Yong³, LI Ting³, LIU Heng⁴

(1. School of Engineering, Dali Agricultural and Forestry Vocational and Technical College, Dali 671003, China;
2. College of Chemistry and Environment, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China; 3. Institute of Health Science and Technology, Dianxi University of Applied Sciences, Dali 671006, China; 4. College of Pharmacy, Dali University, Dali 671000, China)

收稿日期: 2025-03-19

基金项目: 大理州科技计划项目“创新引导与科技型企业培训计划”专项(20232904C030009)

第一作者: 严文芳(1975—), 女, 副教授, 主要研究方向为食品分析与检验技术、食品质量安全检验技术。E-mail: 371853499@qq.com

*通信作者: 杨孔(1995—), 男, 助教, 主要研究方向为天然产物化学及生物活性研究。E-mail: yangkong7122@163.com

ABSTRACT: Objective To explore the antioxidant effects and fatty acid content of walnut oil derived from different substrates. **Methods** Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the fatty acid content in walnut oil and unqualified walnut oil at different pressing temperatures. Single variable control method was used to study the antioxidant effects of walnut oil with different air content. After adding a complex of natural antioxidants, fat soluble rosemary at 0.04 g/100 g and vitamin E at 0.1 g/100 g, 2 sets of experiments were conducted. The first set contained 100, 200, 300, 400 and 500 mL oil samples in 500 mL glass bottles, while the second set contained 100 mL oil samples in 100, 250 and 500 mL glass bottles. The samples were rapidly oxidized in a constant temperature drying oven at 63 °C±1 °C and kept at that temperature for 70 days. The aroma, taste, peroxide value and acid value of the oil samples were measured every 10 days. **Results** The fatty acids in walnut oil were palmitic acid, linoleic acid, stearic acid and oleic acid. The content of fatty acids varies with storage time and pressing temperature, and the unqualified oil sample didn't contain oleic acid. The walnut oil pressure pressing temperature of 130–140 °C had the best quality. The 2 sets of experiments had confirmed that walnut oil with lower air content could be stored for a longer period of time, up to a maximum of 100 days. **Conclusion** The less contact with air during storage or the decrease in the ratio of initial air volume to initial oil sample volume, the longer the shelf life. The conduct of this study provides a reference for the storage conditions of walnut oil.

KEY WORDS: walnut oil; gas chromatography-mass spectrometry; air content; antioxidant

0 引言

云南作为中国核桃重要产区之一,近几年种植产量占全国的 40%,大理、临沧、楚雄和保山 4 个州市占全省核桃栽培面积的 64%,其中大理漾濞的“漾濞泡核桃”品质优良,主要以干果、核桃油、核桃酱等产业为主,东方红“御福年”核桃油入选新华社民族品牌工程^[1-3]。核桃油中不饱和脂肪酸含量高,可结合现代分析技术核磁^[4]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[5]、紫外分光光度法^[6]、红外光谱法^[7]、高效液相色谱法^[8]、指纹图谱结合化学计量学^[9]等对脂肪酸含量进行测定,主要含有亚油酸、油酸、亚麻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生四烯酸等,具有丰富的营养价值^[10-11]。核桃油的提取方法以液压冷榨法和超临界 CO₂ 萃取法为主^[12],还有水酶法、水代法、浸提法等^[13]。核桃油存在着开封后食用不及时,常温保存时易被氧化酸败,出现哈辣味的问题,既影响了食用,又造成了资源浪费^[14-15]。目前核桃油的抗氧化研究有添加天然的或者合成的抗氧化剂^[16]、采用超高压结合热辅助处理^[17]、酶膜反应器提取生物活性肽^[18]、糖化豌豆分离蛋白-姜黄素偶联物^[19]等都能不同程度的延长核桃油的货架期,但在储存过程中依然存在着开封后易氧化、酸败、变质等问题。研究表明通过氮气处理隔绝空气能够保证核桃产品品质,延长货架期^[20]。

为揭示核桃油贮藏时不同基质对核桃油氧化快慢的影响,本研究选择大理漾濞“漾濞泡核桃”的核桃油进行快速氧化及脂肪酸含量的研究,采用 GC-MS 对不同加工工艺、储存时间、保存方式、添加天然抗氧化剂的核桃油进行分析,进一步探究生产过程的最佳工艺和储存方式,以期

为核桃产业的可持续发展提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

核桃油,以干泡核桃仁为原料,榨油机工作温度 130 °C 时压榨得到,贮存了 6 个月(样品存放于大理农林职业技术学院工程学院),经大理州质量技术监督综合检测中心检验脂肪酸含量分别为棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸;脂溶性迷迭香(嘉合生物科技有限公司);维生素 E(浙江一诺生物科技有限公司)。

三氯甲烷、甲醇、石油醚、氢氧化钠、冰乙酸(分析纯)、重铬酸钾(优级纯)(四川西陇科学有限公司);碘化钾(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,云南杨林工业开发园区油滇药业有限公司);五水合硫代硫酸钠、苯(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

S01 型韩皇榨油机(东都宝电器科技有限公司);HD1710 型食用油灌装机(新向往机械有限公司);DHG-9240A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);PX224ZH/E 电子天平(精度 0.0001 g,奥豪斯仪器常州有限公司);7890A GC/5975C MS 型气相色谱仪-质谱联用仪[配有电子电离源(electron impact, EI)]、HP-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Ailent Technologies 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 空气对核桃油快速氧化

(1)相同容积玻璃瓶加入不同体积的核桃油
在核桃油中按最佳复配比例迷迭香 0.04 g/100 g、维

生素 E 0.10 g/100 g 添加制成油样^[21], 于容积为 510 mL 玻璃油瓶中分别装入 100、200、300、400、500 mL 油样, 初始空气体积与初始油样体积比值为 4.10:1、1.55:1、0.70:1、0.28:1、0.02:1(编号为 yk-1~yk-5), 置于 63 °C±1 °C 的恒温干燥箱中进行快速氧化实验, 保温实验分两个阶段进行。第一阶段 5 个样品均保温 70 d, 每 10 d 测定过氧化值、酸价和香气滋味。根据 GB 5009.227—2023《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》、GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》、GB/T 5525—2008《植物油脂透明度、气味、滋味鉴定法》进行测定^[22]。第二阶段将保温 70 d 仍合格的样品继续实验, 当指标不合格时停止该样品的保温实验。研究分析不同容积玻璃瓶与相同油样的过氧化值, 根据初始空气体积与初始油样体积比值和保温天数绘制线性关系, 通过回归方程可计算样品的过氧化值, 进一步计算 5 个样品过氧化值指标每天的增加值。

(2)不同容积玻璃瓶中加入相同体积的核桃油

在核桃油中按最佳复配比例添加天然抗氧化剂制成油样, 于容积为 110、260、510 mL 的玻璃油瓶中分别装入 100 mL 油样, 初始空气体积与初始油样体积比值为 0.10:1、1.60:1、4.10:1(编号为 yk-6~yk-8), 置于 63 °C±1 °C 的恒温干燥箱中进行快速氧化实验, 保温实验分两个阶段进行。第一阶段 3 个样品均保温 70 d, 每 10 d 测定过氧化值、酸价和香气滋味。第二阶段将保温 70 d 仍合格的样品继续实验, 当指标不合格时停止该样品的保温实验。研究分析不同容积玻璃瓶与相同油样的过氧化值, 根据初始空气体积与初始油样体积比值和保温天数绘制线性关系, 通过回归方程可计算样品的过氧化值, 进一步计算 3 个样品过氧化值指标每天的增加值。

1.3.2 样品合格天数的确定

根据过氧化值的测定, 当过氧化值小于等于 0.20 g/100 g 时, 样品为合格^[22]。

1.3.3 核桃油 GC-MS 分析

(1)保温前合格样品测定

将榨油机工作温度分别设定为 120、130、140、150、160 °C 对核桃仁进行压榨工艺参数的研究, 得到 5 个核桃油样品(编号为 wf-1~wf-5), 核桃油压榨时间为 2024 年 6 月 15 日。对照组为 130 °C 压榨核桃油(编号为 wf-6), 核桃油压榨时间为 2023 年 12 月 16 日。采用 GC-MS 分析, 对核桃油脂脂肪酸组分进行测定。

(2)保温后不合格样品测定

核桃油按照 0.04 g/100 g 的标准加入天然抗氧化剂迷迭香油得到油样, 不同容积相同油样体积抗氧化实验^[23]。分别在 110、260、510 mL 玻璃瓶中, 装入 100 mL 油样于 63 °C 保温 73 d(编号为 wf-7~wf-9), 核桃油压榨时间为 2023 年 12 月 16 日。核桃油对照组将 100 mL 核桃油加入 110 mL 的玻璃瓶于 63 °C 保温 70 d(编号为 wf-10), 核桃油压榨时间为 2023 年 12 月 16 日。维生素 E 对照组^[24]将核桃油按

照 0.10 g/100 g 的标准加入维生素 E 得到油样, 将 100 mL 油样加入 110 mL 的玻璃瓶于 63 °C 保温 70 d(编号为 wf-11), 核桃油压榨时间为 2024 年 6 月 15 日。未添加抗氧剂的核桃油(编号为 wf-12), 压榨温度为 130 °C, 压榨时间为 2024 年 6 月 15 日。将上述在 63 °C±1 °C 保温实验中判定为不合格的样品进行 GC-MS 分析, 探究核桃油中脂肪酸的含量变化。

(3)样品甲酯化处理

取 100 mg 样品放入 10 mL 容量瓶内, 称样后进行快速甲酯化, 用 1:1 苯-石油醚 2 mL, 快速溶解 5~6 min, 再加入 0.5 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液 2 mL, 振摇后置于 50 °C 水浴约 15 min、取出后沿管壁加入蒸馏水使有机层上升至容量瓶颈部, 静置分层后, 再在上清液加几滴无水乙醇, 取上层清液进行 GC-MS 分析^[25-27]。

(4)仪器方法

参考文献[28-32]结合现有条件进行修改。色谱柱 HP-5MS 柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm), 进样口温度 270 °C, 柱温 100 °C, 以 10 °C/min 升到 170 °C, 保持 1 min 以后以 3 °C/min 升到 250 °C, 保持 4 min, 载气氮气, 流速为恒流模式 2.4 mL/min, 分流进样分流比为 50:1, 进样量为 1 μL。质谱条件: 电子轰击(EI)源, 离子源温度 200 °C, 接口温度 250 °C, 溶剂切除时间 1.5 min, 检测器电压 1.14 kV, 扫描质量范围 30~500 m/z。

1.4 数据处理

用 IBM SPSS Statistics 29.0.2.0 软件进行统计分析, 过氧化值数据实验重复测定 3 次, 结果用算术平均值表示, 标准曲线线性方程由金山 WPS office (12.1.0.20305) 进行处理, 使用 WPS office (12.1.0.20305) 表格进行表格和图的绘制。

2 结果与分析

2.1 空气对核桃油快速氧化

2.1.1 相同容积玻璃瓶加入不同体积的核桃油快速氧化分析

实验结果表明加入核桃油体积越多, 玻璃瓶中的空气越少, 保存天数越长。从氧化实验中发现样品 yk-1 在保存 20 d、yk-2 保存 30 d、yk-3 保存 40 d、yk-4 保存 80 d、yk-5 保存 105 d 过氧化值分别为 0.41、0.22、0.22、0.21、0.21 g/100 g 超过 0.20 g/100 g。过氧化值测定结果详见表 1。保温 70 d 时, yk-1 的过氧化值已高达 1.20 g/100 g, yk-5 的仅为 0.07 g/100 g。yk-1~yk-5 样品合格天数分别为 10、20、30、70、100 d, 结果表明在容积为 510 mL 的具盖玻璃油瓶中, 随着油样等量增加, 空气等量减少时, 油样的合格天数呈显著增加趋势。当初始空气体积与初始油样体积比值为 0.02:1 时, 合格天数是比值为 4.1:1 的 10 倍, 增加了 90 d, 即样品 yk-5 的保存时间最长。

表 1 相同容积玻璃瓶加入不同体积的核桃油保温天数与过氧化值的关系(g/100 g)

编号	保温天数											
	0 d	10 d	20 d	30 d	40 d	50 d	60 d	70 d	80 d	90 d	100 d	105 d
yk-1	0.03	0.11	0.41	0.50	0.59	0.76	0.92	1.20	-	-	-	-
yk-2	0.03	0.08	0.20	0.22	0.31	0.35	0.41	0.52	-	-	-	-
yk-3	0.03	0.66	0.15	0.16	0.22	0.27	0.30	0.36	-	-	-	-
yk-4	0.03	0.05	0.09	0.11	0.14	0.16	0.18	0.19	0.21	-	-	-
yk-5	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.12	0.17	0.21

注: -表示无数据, 表 3~4 同。

yk-1~yk-5 油样初始空气体积与初始油样体积比值分别为 4.10:1、1.55:1、0.70:1、0.28:1、0.02:1, 以保温天数为 X 轴, 过氧化值为 Y 轴, 分别绘制保温 10、20、30、40、50、60、70 d 的线性关系, 得到回归方程和相关系数, 结果详见图 1。样品 yk1~yk-5 线性关系的斜率分别为 0.0159、0.0067、0.0046、0.0024、0.0006, 初始空气体积与初始油样体积比值越小, 保存时间越长的样品线性关系斜率越小, 线性趋势越缓。随着初始空气体积与初始油样体积比值的增加, 保温时样品过氧化值呈增加趋势, 当比值由 0.02:1、0.28:1、0.70:1、1.55:1、4.10:1 时, 过氧化值每天增速约为 4.17 倍、7.50 倍、10.50 倍和 24.67 倍。比值越大, 氧化越快, 当比值达 0.70:1 时, 氧化速度显著上升。

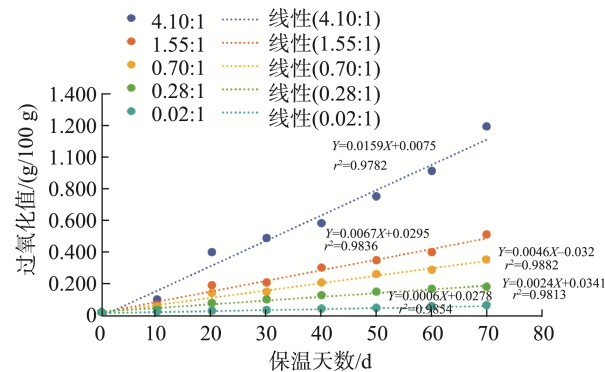


图 1 初始空气与初始油样体积比值和保温过程中过氧化值线性关系(yk-1~yk-6)

Fig.1 Linear relationship between the initial volume ratio of air to oil sample and the peroxide value during the insulation process (yk-1~yk-6)

2.1.2 不同容积玻璃瓶中加入相同体积的核桃油快速氧化分析

实验结果表明玻璃瓶容积越小, 玻璃瓶中的空气越少, 保存天数越长。从氧化实验中发现样品 yk-8 在保存 20 d、yk-7 保存 30 d、yk-6 保存 70 d 过氧化值分别为 0.38、0.30、0.20 g/100 g, 大于等于 0.20 g/100 g, 3 个样品保存至 70 d 均不合格停止后续保温实验。过氧化值测定结果详见表 2。保温 70 d 时, yk-8 的过氧化值为 0.97 g/100 g, yk-6 的仅为

0.20 g/100 g。yk-6~yk-8 样品合格天数分别为 70、20、10 d, 结果表明在容积为 110 mL 的具盖玻璃油瓶中等体积的油样保存时间更长。

表 2 不同容积玻璃瓶加入同体积的核桃油保温天数与过氧化值的关系(g/100 g)

编号	保温天数							
	0 d	10 d	20 d	30 d	40 d	50 d	60 d	70 d
yk-6	0.03	0.03	0.06	0.09	0.12	0.14	0.17	0.20
yk-7	0.03	0.06	0.20	0.30	0.42	0.53	0.71	0.93
yk-8	0.03	0.09	0.38	0.46	0.55	0.67	0.74	0.97

通过换算, yk-6~yk-8 油样初始空气体积与初始油样体积比值为 0.10:1、1.60:1、4.10:1, 以保温天数为 X 轴, 过氧化值为 Y 轴, 分别绘制保温 10、20、30、40、50、60、70 d 的线性关系, 得到回归方程和相关系数, 结果详见图 2。样品 yk-6~yk-8 线性关系的斜率分别为 0.0129、0.0127、0.0025, 初始空气体积与初始油样体积比值越小, 保存时间越长的样品线性关系斜率越小, 线性趋势越缓。

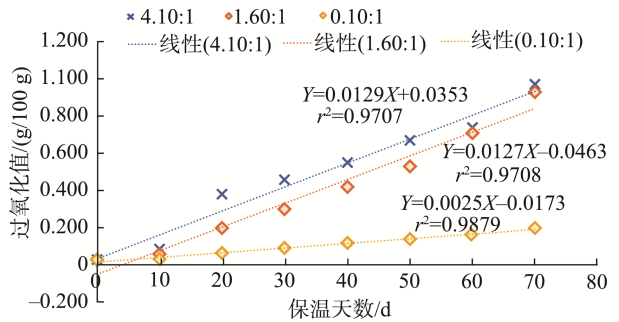


图 2 初始空气与初始油样体积比值和保温过程中过氧化值线性关系(yk-6~yk-8)

Fig.2 Linear relationship between the initial volume ratio of air to oil sample and the peroxide value during the insulation process (yk-6~yk-8)

从表 1、表 2 可知, 样品 yk-6 (0.10:1)合格天数为 70 d, yk-4 (0.28:1)合格天数为 70 d, 样品 yk-1 (4.10:1)和 yk-8 (4.10:1)合格天数均为 10 d, 样品 yk-2 (1.55:1)和 yk-7 (1.60:1)合格天数为 20 d, 在初始空气体积与初始油样体积比值接近的实验条件下, 两组实验得出的合格天数为 20 d。

2.2 核桃油 GC-MS 结果分析

2.2.1 保温前合格样品分析

通过 GC-MS 对不同压榨温度的核桃油进行分析, 样品 wf-1~wf-6 峰面积比分别为 71.13%、100.00%、100.00%、100.00%、100.00%、100.00%, 结果详见表 3。核桃油 wf-1 存在鉴定比例低和杂质较多的情况, 菲、蒎、桉、烯、酮等化学成分占总峰面积的 28.78%, 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 2.37%、37.17%、0.86%、0.00%。核桃油 wf-2 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 6.14%、79.14%、1.14%、12.02%。核桃油 wf-3 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰

面积比分别为 6.08%、84.03%、1.41%、6.42%。核桃油 wf-4 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 6.01%、78.77%、1.26%、2.52%。核桃油 wf-5 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 5.87%、90.28%、0.00%、1.49%。核桃油 wf-6 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 5.88%、76.13%、1.42%、16.57%。由图 3 可知, 不同压榨温度对核桃油营养成分脂肪酸的含量及种类存在非常显著的影响, 通过比较分析选择 130~140 °C为压榨温度得到的核桃油脂肪酸类型及含量比较稳定。实验发现鲜榨核桃油中存在具有抗氧化作用的 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚)与油脂中抗氧化剂二叔丁基甲酚具有类似的作用^[33-34], 不同提取温度对应含量分别为 1.94%、1.50%、2.06%、2.52%、2.36%, 储存时间越长 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚)的含量逐渐降低, 样品 wf-6 含量为 0.00%, 由此可见, 压榨法提取的核桃油本身具有一定抗氧作用, 在对保质期的研究中具有重要的参考意义。

表 3 核桃油保温前合格样品成分分析(120~160 °C)
Table 3 Composition analysis of qualified walnut oil samples before insulation (120~160 °C)

编号	化学成分	分子式	CAS 号	wf-1 (120 °C)	wf-2 (130 °C)	wf-3 (140 °C)	wf-4 (150 °C)	wf-5 (160 °C)	wf-6 (130 °C)
				峰面积比/%					
1	1-十八烯	C ₁₈ H ₃₆	000112-88-9	10.90	-	-	-	-	-
2	9-蒎酮	C ₁₃ H ₈ O	000486-25-9	1.59	-	-	-	-	-
3	菲	C ₁₄ H ₁₀	000085-01-8	5.38	-	-	-	-	-
4	蒎	C ₁₄ H ₁₀	000120-12-7	2.56	-	-	-	-	-
5	二苯乙炔	C ₁₄ H ₁₀	000501-65-5	0.65	-	-	-	-	-
6	1-甲基蒎	C ₁₅ H ₁₂	000610-48-0	0.88	-	-	-	-	-
7	9-亚甲基-9-蒎	C ₁₄ H ₁₀	004425-82-5	-	-	-	0.97	-	-
8	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	000112-39-0	2.37	4.01	5.05	4.75	5.87	4.92
9	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	000628-97-7	-	2.13	1.03	1.26	-	0.96
10	蒎蒎	C ₁₆ H ₁₀	000206-44-0	5.82	-	-	-	-	-
11	10,13-亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	056554-62-2	-	-	-	41.69	-	-
12	顺亚油酸乙酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	000112-63-0	20.20	36.77	47.58	-	57.07	46.58
13	反-9-亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	001937-62-8	16.97	24.75	27.20	29.22	33.21	29.55
14	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	000112-61-8	-	1.14	1.41	1.26	-	1.42
15	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	000544-35-4	-	17.62	9.25	7.86	-	-
16	反油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	006114-18-7	-	12.02	-	-	-	9.74
17	异硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	005129-61-3	0.86	-	-	-	-	-
18	7-十五烯	C ₁₅ H ₁₂	022089-89-0	1.00	-	-	-	-	-
19	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	000111-62-6	-	-	6.42	2.52	1.49	6.83
20	2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚)	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	000119-47-1	1.94	1.50	2.06	2.52	2.36	-
合计				71.13	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

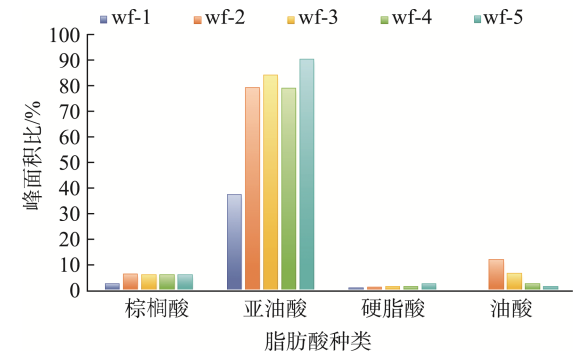


图 3 不同压榨温度对核桃油脂肪酸含量的影响
Fig.3 Effects of different pressing temperatures on the fatty acid content of walnut oil

根据样品 wf-2 的总离子流图确定核桃油脂肪酸的保留时间, 棕榈酸保留时间最短, 其次是亚油酸、硬脂酸、油酸, 保留时间最长的是 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚), 结果详见图 4。

2.2.2 保温后不合格样品分析

通过 GC-MS 对保温后不合格样品进行分析, 样品 wf-7~wf-12 峰面积比分别为 100.00%、83.81%、100.00%、97.28%、87.52%、100.00%, 结果详见表 4。核桃油 wf-7~wf-9 将相同体积油样装入不同容积的玻璃瓶保存 73 d 样品不合格后进行 GC-MS 分析, 其主要成分棕榈酸峰面积比分别为 5.54%、5.02%、5.22%, 亚油酸峰面积比分别为 90.25%、75.21%、93.18%, 硬脂酸峰面积比分别为

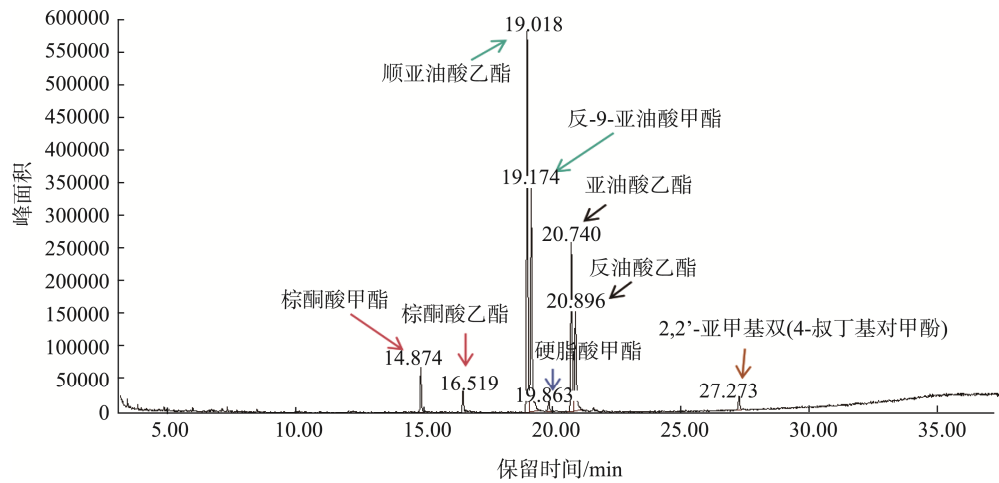


图 4 样品 wf-2 总离子流图
Fig.4 Total ion current chromatogram diagram of sample wf-2

表 4 不同基质核桃油保温后不合格样品成分分析

Table 4 Composition analysis of unqualified walnut oil samples after being incubated with different substrates									
编号	化学成分	分子式	CAS 号	wf-7	wf-8	wf-9	wf-10	wf-11	wf-12
				峰面积比/%					
1	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	000112-39-0	5.54	5.02	5.22	5.23	4.71	-
2	环己基甲基二甲氧基硅烷	C ₉ H ₂₀ O ₂ Si	017865-32-6	-	-	-	-	-	1.28
3	11,14-亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	056554-61-1	-	-	-	50.82	-	-
4	14-甲基十五酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	005129-60-2	-	-	-	-	-	5.30
5	十四甲基环庚硅氧烷	C ₁₄ H ₅₆ O ₇ Si ₇	000107-50-6	-	2.46	-	-	2.05	-
6	9,12-亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	000112-63-0	-	42.18	-	-	-	52.57
7	8,11-亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	056599-58-7	-	-	-	-	44.98	-
8	10,13-亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	056554-62-2	51.29	-	51.38	-	-	-
9	反亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	001937-62-8	38.96	31.73	41.80	38.01	33.19	39.45
10	异硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	005129-61-3	1.54	1.12	1.61	-	-	-
11	1-亚油酸单甘油酯	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	002277-28-3	-	1.30	-	-	-	-
12	7-甲基-2,4-辛二烯	C ₉ H ₁₆	037050-05-8	1.46	-	-	-	-	-
13	13-十八烯醛	C ₁₈ H ₃₄ O	058594-45-9	1.21	-	-	-	-	-
14	硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	000112-61-8	-	-	-	1.49	1.26	1.40
15	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	000544-35-4	-	-	-	1.74	1.33	-
合计				100.00	83.81	100.00	97.28	87.52	100.00

1.54%、1.12%、1.61%, 油酸未能检测出。样品 wf-10 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 5.23%、90.57%、1.49%、0.00%。样品 wf-11 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 4.71%、79.50%、1.26%、0.00%。样品 wf-12 主要成分棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸的峰面积比分别为 5.30%、92.02%、1.40%、0.00%。结果表明不合格样品不能检测到油酸和 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚), 油酸的含量与核桃油保质期存在一定关系, 后续可以进一步探究油酸对核桃油保

质期的影响。此外, 不合格样品中出现以下新的化学成分, 油样的稳定性差造成 GC-MS 分析结果峰面积比不稳定。通过对样品 wf-7、wf-10、wf-11 的比较发现亚油酸的两个双键位置分别为 10 和 13 位、11 和 14 位、8 和 11 位, 加入迷迭香和维生素 E 促进了亚油酸结构的异构化。

根据样品 yk-20 的总离子流图确定核桃油脂肪酸的保留时间, 棕榈酸、亚油酸、硬脂酸的含量降低, 油酸和 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚)降解未检测出。结果详见图 5。

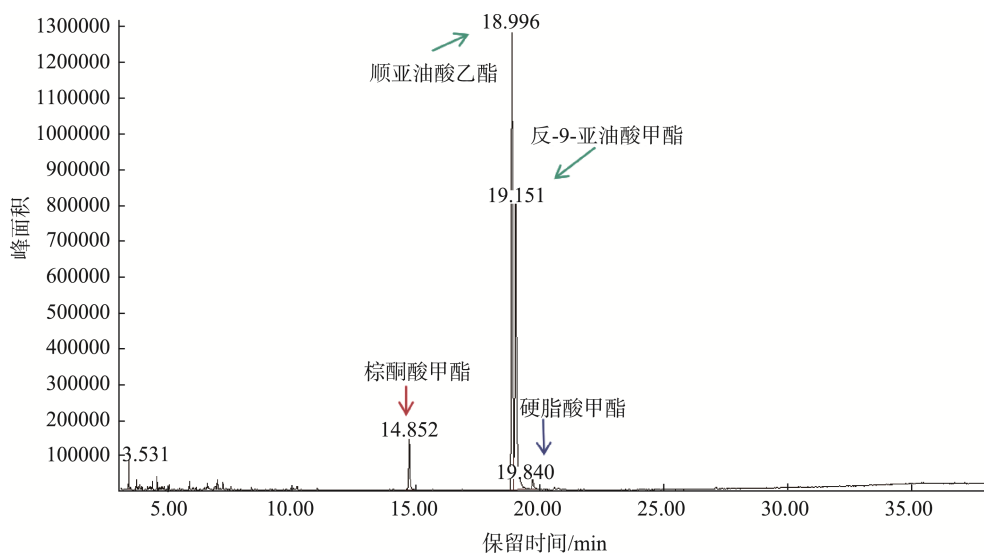


图 5 样品 wf-12 总离子流图

Fig.5 Total ion current chromatogram diagram of sample wf-12

3 结论与讨论

本研究采用云南大理“漾濞泡核桃”为原料, 采用压榨法得到核桃油, 通过压榨工艺温度的研究发现压榨温度控制在 130~140 °C 得到的核桃油脂肪酸棕榈酸、亚油酸、硬脂酸、油酸等具有含量高、种类丰富、油样稳定的优点。本次分析的所有样品中亚麻酸未检测出, 可能是采用高温提取并储存了一段时间亚麻酸多不饱和脂肪酸转化为单不饱和脂肪酸油酸^[35]。在 63 °C 条件下保存, 探究相同容积玻璃瓶中加入不同体积油样和不同容积玻璃瓶中加入相同体积油样过氧化值的变化情况, 玻璃瓶中空气含量越低或初始空气体积与初始油样体积比值越小, 核桃油被氧化的速度越慢, 过氧化值越低, 保存时间越长。采用 GC-MS 对过氧化值小于等于 0.20 g/100 g 合格样品和过氧化值大于等于 0.20 g/100 g 不合格样品进行分析, 化学成分类型发生较大变化, 其中油酸和 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚)的变化明显, 不合格样品中不能检测到该类成分, 由此推测核桃油保质期与油酸和 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚)存在一定关系, 后续将进一步探究其与核桃油保质期的

关系。

本研究通过研究探讨了空气含量和压榨温度对核桃油的影响, 但也还存在以下几个方面局限性: (1) 实验中仅研究了空气含量和压榨温度对核桃油的影响, 对于其他可能影响核桃油品质的因素, 如光照、湿度、品种等, 未进行深入探讨。(2) 核桃油保质期与油酸和 2,2'-亚甲基双(4-叔丁基对甲酚)之间的关系没有进一步阐述对其可能的化学反应机制和影响因素。(3) 酯化反应: 样品中存在少量乙醇或其他酯类物质(如甘油三酯的酯交换产物), 可能会发生酯交换反应, 生成脂肪酸乙酯; 无水乙醇的加入可能是为了去除少量水分, 但乙醇本身也可能与样品中的脂肪酸甲酯发生酯交换反应, 生成脂肪酸乙酯^[36]; 色谱分离的局限性和柱温程序的影响^[37]。后续将围绕以上几个问题更深入地对核桃油快速氧化过程中化学成分的变化机制及影响因素进行研究。

目前, 核桃油保质期短的问题依然是影响核桃产业发展的重要因素, 企业生产或人们在生活中使用易出现过氧化值高和酸败严重出现哈辣味, 加入天然的抗氧化剂迷迭香或维生素 E 可能会促进脂肪酸化学结构的异构化。通过

控制变量法实现单一因素进行实验探究得出最佳的核桃油生产工艺及后续储存方法是:核桃油压榨温度 130~140 °C 品质最佳,保存过程中与空气接触越少,保质期越长。该研究的开展为云南大理核桃产业和当地核桃油生产企业的发展提供参考,以期实现核桃产业的可持续发展。

参考文献

- [1] 张荣, 陶亮. 中国核桃生产和贸易现状分析[J]. 中国果树, 2025(1): 147–152.
- ZHANG R, TAO L. Analysis of the production and trade status of walnut in China [J]. China Fruits, 2025(1): 147–152.
- [2] 宁德鲁, 曹福亮. 云南核桃产业发展战略研究[J]. 西部林业科学, 2025, 54(1): 1–8.
- NING DL, CAO FL. Development strategy of walnut industry in Yunnan Province [J]. Journal of West China Forestry Science, 2025, 54(1): 1–8.
- [3] 曹德贵, 杨蔚, 康亚君. 大理州核桃产业发展现状与思路[J]. 中国农技推广, 2024, 40(12): 21–22.
- CAO DG, YANG W, KANG YJ. Development status and ideas of walnut industry in dali prefecture [J]. China Agricultural Technology Extension, 2024, 40(12): 21–22.
- [4] HAMA JR, FITZSIMMONS-THOSS V. Determination of unsaturated fatty acids composition in walnut (*Juglans regia* L.) oil using NMR spectroscopy [J]. Food Analytical Methods, 2022, 15(5): 1–11.
- [5] 刘峻辰, 孙晓曼, 张慧荣, 等. 定量分析不同油脂的脂肪酸组成及其与抗氧化能力和氧化稳定性之间的关系[J]. 现代食品科技, 2025, 41(4): 1–11.
- LIU JC, SUN XM, ZHANG HR, *et al.* Quantitative analysis of fatty acid composition of different oils and their relationship with antioxidant capacity and oxidative stability [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 1–11.
- [6] FEIDER CL, MACICS LA, BRODBELT J, *et al.* Double bond characterization of free fatty acids directly from biological tissues by ultraviolet photodissociation [J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(12): 8386–8395.
- [7] NANDA MA, AMARU K, ROSALINDA S, *et al.* Higuchi fractal dimension and deep learning on near-infrared spectroscopy for determination of free fatty acid (FFA) content in oil palm fruit [J]. Journal of Agriculture and Food Research, 2024, 18: 101437.
- [8] SERAFIM JA, SILVEIRA RF, VICENTE EF. Fast determination of short-chain fatty acids and glucose simultaneously by ultraviolet/visible and refraction index detectors via high-performance liquid chromatography [J]. Food Analytical Methods, 2021, 14(7): 1–7.
- [9] LENG T, WANG Y, WANG Z, *et al.* Rapid classification of camellia seed varieties and non-destructive high-throughput quantitative analysis of fatty acids based on non-targeted fingerprint spectroscopy combined with chemometrics [J]. Food Chemistry, 2025, 474: 143181.
- [10] 岳琳, 赵婷. 新疆和田地区薄皮核桃油脂脂肪酸成分分析[J]. 中国油脂, 2009, 34(8): 75–77.
- YU L, ZHAO T. Fatty acid composition of thin-shell walnut oil in Hotan, Xinjiang [J]. China Oils and Fats, 2009, 34(8): 75–77.
- [11] QIAN J, ZHAO C, ZHU H, *et al.* NMR detection of fatty acids content in walnut oil and compared with liquid chromatography [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15(3): 1–11.
- [12] 王国王, 祁岩龙, 杨忠强, 等. 核桃仁及其粕中油脂提取工艺优化及品质分析[J]. 粮食与油脂, 2025, 38(2): 86–92.
- WANG GW, QI YL, YANG ZQ, *et al.* Optimization of extraction process and quality analysis of oil from walnut kernel and its meal [J]. Cereals & Oils, 2025, 38(2): 86–92.
- [13] 徐影影, 苗永军, 赵文革, 等. 核桃油加工技术及抗氧化技术对其氧化稳定性的影响 [J/OL]. 中国油脂, 1–11. [2025-04-07]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230479>
- XU YY, MIAO YJ, ZHAO WG, *et al.* Effect of walnut oil processing technology and antioxidant technology on its oxidative stability [J/OL]. China Oils and Fats, 1–11. [2025-04-07]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230479>
- [14] 卢付青, 游敬刚, 潘红梅, 等. 响应面法优化核桃油复合抗氧化剂的研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(5): 114–117.
- LU FQ, YOU JG, PAN HM, *et al.* Optimization of composite antioxidant in walnut oil by response surface methodology [J]. China Oils and Fats, 2019, 44(5): 114–117.
- [15] LU C, NING D, YU Y, *et al.* Exploring the oxidative rancidity mechanism of walnut oil during storage based on lipidomics [J]. LWT-Food Science and Technology, 2025, 215: 117217.
- [16] 徐影影, 苗永军, 赵文革, 等. 核桃油加工及抗氧化技术研究进展[J]. 中国油脂, 2025, 50(3): 14–21.
- XU YY, MIAO YJ, ZHAO WG, *et al.* Research progress on walnut oil processing and antioxidant technology [J]. China Oils and Fats, 2025, 50(3): 14–21.
- [17] SHENG X, SUN M, ZHANG Y, *et al.* Effect of ultra-high pressure combined with heat-assisted treatment on the characterization, moisture absorption, and antioxidant activity properties of walnut peptide [J]. Food Chemistry, 2025, 476: 143473.
- [18] HONG J, CHANG Y, FENG H, *et al.* A new technique for antioxidant walnut peptide preparation directly from walnut cake: Enzymatic preparation process optimization coupled with enzyme membrane reactor and kinetic analysis [J]. Food Chemistry, 2025, 475: 143368.
- [19] TAN ZF, ZHAO GH, ZHOU DY, *et al.* Glycation-mediated pea protein isolate-curcumin conjugates for uniform walnut oil dispersion: Enhancing oxidative stability and shelf life [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2025. DOI: 10.1002/jsfa.14132
- [20] KUMAR P, DORKÓ LS, NÓTIN BS, *et al.* Effect of extracted walnut pomace cake edible coating and packaging type on quality parameters of walnut (*Juglans regia* L.) kernels during long storage periods [J]. Applied Sciences, 2024, 14(22): 10120.
- [21] 严文芳, 杨孔. 脂溶性迷迭香提取物与天然抗氧化剂联合使用对核桃油的影响[J]. 创新科技研究, 2024, 2: 9–10.
- YAN WF, YANG K. The effect of the combination of fat soluble rosemary extract and natural antioxidants on walnut oil [J]. Innovative Technology

- Research, 2024, 2: 9–10.
- [22] 严文芳, 蔡熙, 张玉信, 等. 基于双试验温度法的压榨核桃油保质期研究[J]. 食品安全导刊, 2024(8): 80–82, 86.
- YANN WF, CAI X, ZHANG YX, *et al.* Study on shelf life of pressed walnut oil based on double test temperature method [J]. China Food Safety Magazine, 2024(8): 80–82, 86.
- [23] KUM SRM, DIKENG FT, UFUAN AA, *et al.* Uses of rosemary (*Salvia rosmarinus*) extract as natural preservative in peanut oil, african walnut oil and their 60:40 and 50:50 blends during accelerated storage [J]. Food and Humanity, 2025, 4: 100507.
- [24] 刘梁, 张煜, 方晓璞, 等. 不同抗氧化剂对核桃油氧化稳定性和预测货架期的影响[J]. 中国油脂, 2023, 48(2): 55–57, 97.
- LIU L, ZHANG Y, FANG XP, *et al.* Effects of different antioxidants on oxidative stability and predicted shelf life of walnut oil [J]. China Oils and Fats, 2023, 48(2): 55–57, 97.
- [25] 刘大群, 邵海燕, 房祥军, 等. 核桃油的超临界 CO₂ 流体萃取及其脂肪酸成分分析[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(9): 49–52.
- LIU DQ, HAO HY, FANG XJ, *et al.* Extraction of walnut oil by supercritical carbon dioxide fluid and analysis of its fatty acid components [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils, 2012, 27(9): 49–52.
- [26] MOSER BR. Preparation of fatty acid methyl esters from hazelnut, high-oleic peanut and walnut oils and evaluation as biodiesel [J]. Fuel, 2012, 92(1): 231–238.
- [27] 寸宇智, 杨卫花, 李春灵. 一种简单高效的核桃脂肪酸测定方法[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(2): 413–418.
- CUN YZ, YANG WH, LI CL. A concise method for the determination of fatty acids in walnut [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(2): 413–418.
- [28] 马骥, 朱凯阳, 崔媛, 等. 基于 HS-GC-IMS、HS-SPME-GC-MS 和电子鼻探讨烘烤条件对烤核桃仁挥发性有机化合物的影响[J/OL]. 食品工业科技, 1–15. [2025-04-07]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024070327>
- MA J, ZHU KY, CUI Y, *et al.* Exploring the effects of roasting conditions on volatile organic compounds in roasted walnut kernels based on HS-GC-IMS, HS-SPME-GC-MS and electronic nose [J/OL]. Science and Technology of Food Industry, 1–15. [2025-04-07]. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024070327>
- [29] 王勇. HS-SPME-GC-MS 结合 ROAV 法对市售核桃油香气成分的研究[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(6): 63–66.
- WANG Y. Analysis of aroma component in commercial walnut oil by HS-SPME-GC-MS combined ROAV method [J]. Cereals & Oils, 2020, 33(6): 63–66.
- [30] 江燕, 黎贵卿, 张思敏. 11 种食用植物油中脂肪酸组成的 GC-MS 分析[J]. 广西林业科学, 2018, 47(4): 487–489.
- JIANG Y, LI GQ, ZHANG SM. GC-MS analysis on fatty acid composition of 11 edible vegetable oils [J]. Guangxi Forestry Science, 2018, 47(4): 487–489.
- [31] 时秋娜. 常见动植物油脂及人体脂肪的 GC-MS 法分析[J]. 环境化学, 2023, 42(10): 3600–3602.
- SHI QN. Analysis of common animal and plant oils and human fat by GC-MS [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(10): 3600–3602.
- [32] BONAN X, JINGJING Z, XIAO X, *et al.* Characterization and metabolism pathway of volatile compounds in walnut oil obtained from various ripening stages via HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Food Chemistry, 2023, 435: 137547.
- [33] ADEGOKE A, OLAKAYODE S. Potency of butylated hydroxytoluene and optimized black pepper extract as additives on quality characteristics of stored (4 °C) pork on various days [J]. Food Science and Biotechnology, 2024, 33(14): 3367–3377.
- [34] 孙田垒, 高雷, 赵善仓, 等. 气相色谱-串联质谱法测定植物油中抗氧化剂丁基羟基茴香脑、2,6-二叔丁基对甲酚的不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(7): 131–136.
- SUN TL, GAO L, ZHAO SC, *et al.* Evaluation on the uncertainty in determination of butylhydroxyanisole and 2,6-di-tert-butyl-p-cresol in vegetable oil by gas chromatography-mass spectrometry [J]. China Food Additive, 2020, 31(7): 131–136.
- [35] 罗凡, 许晓君, 杜孟浩, 等. 热预处理条件对山核桃油品质的影响研究[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(11): 106–114.
- LUO F, XU XJ, DU MH, *et al.* Effects of roasting conditions on physicochemical and chemical composition of carya cathayensis oil [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils, 2023, 38(11): 106–114.
- [36] MANNU A, MELE A. Fischer-speier esterification and beyond: Recent mechanistic advances [J]. Catalysts, 2024, 14(12): 931.
- [37] 李梓铭, 李红爱, 余佳荣, 等. 不同色谱柱对 37 种脂肪酸甲酯的分离条件优化及分离效果比对[J]. 食品工业科技, 2017, 38(24): 53–57.
- LI ZM, LI HAI, SHE JR, *et al.* 37 fatty acid methyl esters separation with different chromatographic columns under optimal condition [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(24): 53–57.

(责任编辑: 安香玉 蔡世佳)