

# 不同煎炸温度下亚麻籽油中 $\alpha$ -亚麻酸的反式异构化及其分布情况

邵琳雅, 耿 聪, 黄健花, 王兴国, 金青哲

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**在 170 °C 和 200 °C 下进行亚麻籽油煎炸薯条研究, 比较不同温度煎炸过程中  $\alpha$ -亚麻酸的反式异构化情况及  $\alpha$ -亚麻酸反式异构体在煎炸油和煎炸薯条中的分布情况, 并探究了  $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量与其他油脂劣变指标(酸价、过氧化值、*p*-茴香胺值, 总极性物质含量)的相关性。结果表明:煎炸使煎炸油中  $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量显著增加( $p < 0.05$ ), 200 °C 煎炸温度下的增加趋势更明显, 且温度是主要影响因素;煎炸薯条油脂的  $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量小于煎炸油的, 且 170 °C 较 200 °C 差异更显著;煎炸亚麻籽油中的  $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量与酸价、总极性物质含量成显著正相关, 且与前者相关性更强, 说明  $\alpha$ -亚麻酸反式异构体的生成与煎炸油品质劣变有关, 尤其是水解反应。

**关键词:** $\alpha$ -亚麻酸反式异构体;煎炸;亚麻籽油;薯条;理化指标

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)11-0084-04

## Formation and distribution of *trans* isomers of $\alpha$ -linolenic acid in linseed oil at different frying temperatures

SHAO Linya, GENG Cong, HUANG Jianhua, WANG Xingguo, JIN Qingzhe

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

**Abstract:**The french fries were fried in linseed oil at 170 °C and 200 °C, and the *trans* isomerization and the distribution of *trans* isomer of  $\alpha$ -linolenic acid in frying oil and french fries at different frying temperatures were compared, and the correlation between content of *trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid and physicochemical indexes (acid value, peroxide value, *p*-anisidine value, total polar substance content) was explored. The results showed that frying significantly increased the content of *trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid in linseed oil ( $p < 0.05$ ), the increase trend at 200 °C was more obvious, and temperature was the main influencing factor. The content of *trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid in the oil extracted from french fries was significantly less than that of frying oil, and the difference at 170 °C was more significant than that at 200 °C. The *trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid in frying oil was significantly positively correlated with the acid value and total polar components content, and the correlation with the former was stronger. Therefore, the formation of *trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid in fried linseed oil was related to the deterioration of oil quality, especially to the hydrolysis reaction.

**Key words:***trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid; frying; linseed oil; french fries; physicochemical index

收稿日期:2020-01-03;修回日期:2020-03-02

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2018YFD0401103);江苏省科技计划(BE2018376)

作者简介:邵琳雅(1994),女,在读硕士,研究方向为食品科学与工程(E-mail)1357980377@qq.com。

通信作者:黄健花,副教授(E-mail)huangjianhua1124@126.com。

反式脂肪酸(TFA)一直是食品安全问题的焦点,过量摄入TFA会导致心血管疾病(CVD)的发病率增加<sup>[1]</sup>。煎炸是食品加工常用的一种烹饪方式且会导致TFA生成<sup>[2]</sup>,而温度则是影响TFA生成的重要因素,李桂华等<sup>[3]</sup>发现煎炸温度的升高导致TFA含量显著增加。

亚麻籽油富含 $\alpha$ -亚麻酸(50%~60%)<sup>[4]</sup>,作为我国宁夏、内蒙、甘肃等地区常用的烹调用油,亚麻籽油常被用于煎炸<sup>[5]</sup>。而高温煎炸过程中 $\alpha$ -亚麻酸的反式异构化将大幅降低亚麻籽油的品质<sup>[6]</sup>。但是,国内外尚无研究涉及煎炸亚麻籽油的 $\alpha$ -亚麻酸反式异构化。薯条是一种典型的煎炸食物,研究发现煎炸食物不仅会影响煎炸油的劣变进程<sup>[7]</sup>,同时会影响煎炸油劣变产物的迁移,使煎炸油和煎炸食物呈现不一样的油脂劣变情况,李晓丹<sup>[8]</sup>发现煎炸油中的总极性物质含量(TPCs)略高于煎炸薯条。

鉴于此,本文以亚麻籽油煎炸薯条为研究对象,在煎炸薯条常用煎炸温度170℃和煎炸上限温度200℃下,监测持续煎炸过程中煎炸油及薯条中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体的情况,评估煎炸温度对 $\alpha$ -亚麻酸反式异构化的影响及 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体在薯条和煎炸油的分布情况,同时检测油脂其他劣变指标,并与 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体的含量进行相关性分析,以期对亚麻籽油煎炸过程中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构化的调控提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

亚麻籽油,宁夏君星坊;荷兰15号土豆,辽宁新民; $\alpha$ -亚麻酸反式异构体混合标准品,美国Sigma公司;十一烷酸标准品、色谱纯正己烷以及四氢呋喃,百灵威科技有限公司;氢氧化钾、甲醇、石油醚、无水硫酸钠等均为分析纯,中国上海国药集团化学试剂有限公司。

煎炸锅,德国Severin公司;7820A气相色谱仪(串联FID检测器并配备7693A型自动液体进样器),美国安捷伦公司;WHY-2数显恒温振荡器;X105BDU分析天平,梅特勒-托利多公司;食用油极性组分快速制备型柱层析系统以及Flash Column Silica-CS制备型层析柱;R205B旋转蒸发仪;UV-2100紫外分光光度计;VD53真空烘箱,德国BINDER有限公司;XW-80A旋涡振荡器。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 煎炸薯条

将1.5 L亚麻籽油倒入煎炸锅中加热至(170±1)℃,称取100 g薯条(6 cm×1 cm×1 cm)放入煎炸锅中煎炸3 min取出,每隔30 min放入100 g薯条进行煎炸,将煎炸2、4、6、8 h的薯条放凉后装袋于冰箱存放;同时,间隔2 h取15 mL煎炸油至棕色玻璃瓶中,并保存在-20℃冰箱中。煎炸温度为(200±1)℃的操作步骤同上。

#### 1.2.2 薯条中油脂的提取

根据GB 5009.6—2016,使用索氏抽提法提取薯条中的油脂,置于棕色玻璃瓶中并保存在-20℃冰箱中。

#### 1.2.3 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体的测定

参考姜帆<sup>[9]</sup>的分析方法,略有改动。准确称取25 mg样品于10 mL离心管中,使用三氟化硼甲酯化对油样进行前处理,加入十一烷酸甲酯(30  $\mu$ L, 4.95 mg/mL)作为内标定量。使用SLB-IL111气相色谱柱(200 m×0.25 mm×0.20  $\mu$ m)采用气相色谱法分析脂肪酸组成,分析条件:流速0.3 mL/min;进样口温度230℃;检测器温度250℃;分流比60:1;载气为氮气;进样量1  $\mu$ L;升温程序为初温60℃保持5 min,20℃/min升至175℃,保持15 min,再以1℃/min升温至180℃,保持28 min,最后以0.2℃/min升温至185℃,保持40 min。

#### 1.2.4 相关理化指标的测定

参照GB 5009.229—2016测定酸价(AV);参照GB 5009.227—2016测定过氧化值(POV);参照GB/T 24304-2009测定*p*-茴香胺值(*p*-AnV);参照曹文明等<sup>[10]</sup>的方法测定TPCs。

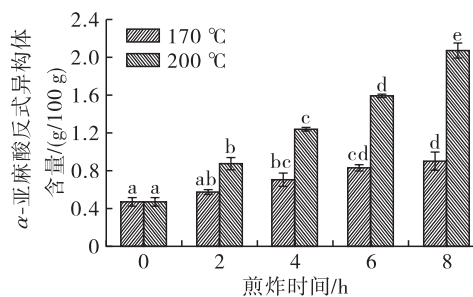
#### 1.2.5 数据分析

所有试验测定两次,测定结果表示为“平均值±标准偏差”。使用SPSS(v.22)和OriginPro(8.5)进行数据分析。采用方差分析(ANOVA)和Duncan检验判断显著性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煎炸温度对煎炸亚麻籽油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体生成的影响

在170、200℃持续煎炸薯条过程中煎炸亚麻籽油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体的含量变化见图1。



注:不同字母表示相同煎炸温度的油脂中存在显著性差异( $p < 0.05$ )。下同。

图1 不同煎炸温度下煎炸油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量的变化

由图1可知,原料亚麻籽油中含有(0.47±0.04)g/100g的 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体,这可能是由于本试验所采用的原料亚麻籽油是采用热榨法制

取的,制取过程中亚麻籽烘炒温度为 $160 \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,此高温烘炒可能导致 $\alpha$ -亚麻酸发生了少量的反式异构化。煎炸时间的延长及煎炸温度的升高均会使煎炸亚麻籽油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量显著增加,随着煎炸时间的延长,煎炸油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体的含量整体上呈现显著上升趋势( $p < 0.05$ ),且 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的增加趋势更加明显,其含量显著高于 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对比煎炸时间、煎炸温度的影响,发现煎炸温度对 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体生成的影响更大,温度是影响 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体生成的更关键因素,与Guo等<sup>[11]</sup>研究结果一致。

## 2.2 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体在薯条和煎炸油中的分布情况

在 $170$ 、 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 持续煎炸薯条过程中, $\alpha$ -亚麻酸反式异构体在薯条和煎炸油中的分布情况以薯条油脂与煎炸油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量比值表示,比值小于1表示 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体更多地分布在煎炸油中,反之则薯条中更多,结果如图2所示。

由图2可看出,薯条油脂与煎炸油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量比值均小于1,说明较疏水性更强的薯条体系, $\alpha$ -亚麻酸反式异构体更多地分布在极性较强的煎炸油中。张铁英等<sup>[12]</sup>的研究结果同样表明,煎炸大豆油中的反式脂肪酸含量显著高于煎炸薯条油脂中反式脂肪酸的含量。煎炸温度为 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着煎炸时间的延长,薯条油脂与煎炸油

中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量比值呈现显著下降趋势( $p < 0.05$ ),薯条油脂与煎炸油的 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量差异增大;而 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时表现为无显著性差异。表明温度升高促进了煎炸薯条和煎炸油之间的物质交换,使得 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体在煎炸油及煎炸薯条中的分布差异减少,原因可能是煎炸温度的升高促进直链淀粉生成,利于淀粉-脂质复合物的形成<sup>[13]</sup>,另一方面随着煎炸时间的延长,亚麻籽油不可避免地发生氧化,导致其双键含量下降,利于体系内极性物质向薯条迁移<sup>[8]</sup>,两者的共同作用有效减少了煎炸油和薯条的极性差异,使 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体在薯条和煎炸油中的分布差异减少。

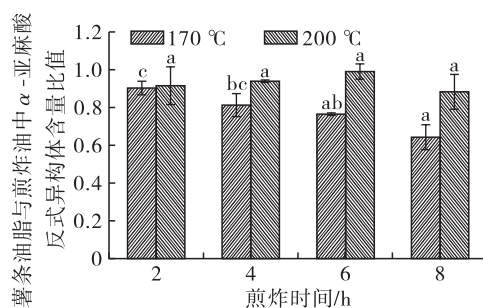


图2 不同煎炸温度下薯条油脂与煎炸油中 $\alpha$ -亚麻酸反式异构体含量比值的变化情况

## 2.3 煎炸亚麻籽油理化指标的变化

$170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下煎炸亚麻籽油中AV、POV、 $p$ -AnV和TPCs的变化情况见图3。

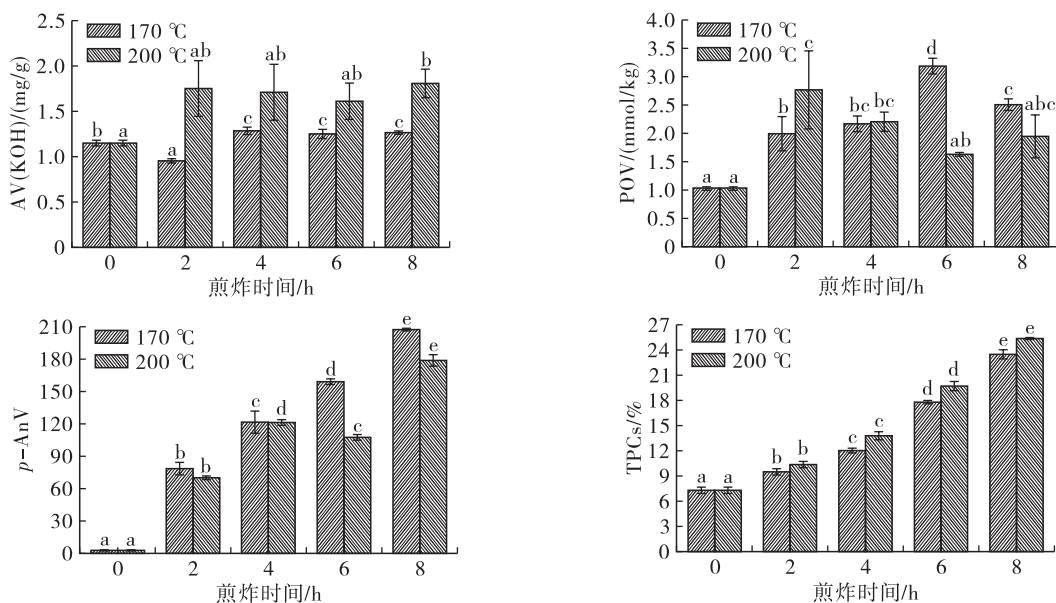


图3 不同煎炸温度下煎炸亚麻籽油中AV、POV、 $p$ -AnV和TPCs的变化情况

由图3可知,在 $170$ 、 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 煎炸温度下,亚麻籽油的AV整体上随煎炸时间的延长逐渐增加,且 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的AV整体上高于 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的,可见升高煎炸温度、延长煎炸时间加剧了亚麻籽油的水解。POV

和 $p$ -AnV均反映油脂的氧化情况,前者代表初级氧化产物的含量,后者代表次级氧化的情况。亚麻籽油的POV随煎炸时间的延长呈先上升后下降趋势,且在 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时POV开始下降的时间点相较于

170 °C时有所提前,可见亚麻籽油的初级氧化产物在高温条件下更易分解成醛、酮、酸等次级氧化产物。 $p - AnV$  随煎炸时间的延长整体呈显著增加趋势,相同煎炸时间下 200 °C 的  $p - AnV$  值小于 170 °C 的,原因可能是高温导致了某些次级氧化产物的挥发,如小分子醛类物质<sup>[14]</sup>。TPCs 是反映油脂整体劣变、判断煎炸废弃点的常用指标。由图 3 可看出,亚麻籽油的 TPCs 随煎炸时间的延长显著增加,可见随着煎炸的进行亚麻籽油劣变不断加剧,且温度越高劣变越严重,这与 Khor 等<sup>[15]</sup>的研究一致。

#### 2.4 煎炸油 $\alpha -$ 亚麻酸反式异构体含量与其他劣变指标的相关性

煎炸油的品质变化可能会影响煎炸油反式异构体的产生,研究发现反式油酸含量的变化与煎炸油中 TPCs 的含量变化成正相关<sup>[16]</sup>,因此进一步分析了煎炸亚麻籽油中  $\alpha -$  亚麻酸反式异构体含量与其理化指标的相关性,结果见表 1。

表 1 煎炸油中  $\alpha -$  亚麻酸反式异构体含量与 AV、POV、 $p - AnV$ 、TPCs 之间的相关系数

AV	POV	$p - AnV$	TPCs
0.777 *	-0.059	0.495	0.755 *

注: \* 表示在 0.05 水平(双侧)上显著。

由表 1 可知, $\alpha -$  亚麻酸反式异构体含量与 AV 的相关性最强,与 TPCs 亦成显著正相关,与  $p - AnV$ 、POV 则不相关。由此可推测,理化指标劣变会影响  $\alpha -$  亚麻酸的反式异构化,水解可能参与了不饱和脂肪酸双键的异构化<sup>[17]</sup>,促进反式  $\alpha -$  亚麻酸的形成;减少 TPCs 产生,尤其是抑制水解利于减缓亚麻籽油煎炸过程中  $\alpha -$  亚麻酸的反式异构化。

### 3 结论

对两种煎炸温度下,亚麻籽油煎炸薯条过程中  $\alpha -$  亚麻酸反式异构体含量及分布情况进行研究,结果发现,煎炸亚麻籽油中  $\alpha -$  亚麻酸反式异构体含量随着煎炸时间的延长以及煎炸温度的升高在整体上呈现显著增加趋势( $p < 0.05$ ),且温度是主要影响因素。煎炸薯条油脂中  $\alpha -$  亚麻酸反式异构体含量低于煎炸油的,且温度越高差异越小。相关性分析发现,煎炸亚麻籽油中  $\alpha -$  亚麻酸反式异构体含量与 AV、TPCs 成显著正相关,表明煎炸油中  $\alpha -$  亚麻酸反式异构体的生成可能与其极性的变化尤其是水解反应有关。降低煎炸温度、控制煎炸油中 TPCs 的形成、抑制水解反应利于控制煎炸体系中  $\alpha -$  亚麻酸的反式异构化。

#### 参考文献:

[1] BROUWER I A, WANDERS A J, KATAN M B. *Trans*

fatty acids and cardiovascular health: research completed? [J]. *Eur J Clin Nutr*, 2013, 67(5): 541 - 547.

- [2] BALTAÇLOĞLU C. Effect of different frying methods on the total *trans* fatty acid content and oxidative stability of oils [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2017, 94(7): 923 - 934.
- [3] 李桂华, 韦利革, 李海龙. 煎炸条件对大豆油品质劣变的影响研究[J]. *粮油食品科技*, 2013, 21(4): 28 - 31.
- [4] 周洋, 黄健花, 金青哲, 等. 不同产地冷榨亚麻籽油的脂质组成比较[J]. *中国油脂*, 2018, 43(9): 125 - 128.
- [5] 邓乾春, 禹晓, 黄庆德, 等. 亚麻籽油的营养特性研究进展[J]. *天然产物研究与开发*, 2010, 22(4): 715 - 721.
- [6] GERTZ C. Fundamentals of the frying process [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2014, 116(6): 669 - 674.
- [7] 王莹辉, 刘玉兰, 田瑜, 等. 不同煎炸食材对米糠油煎炸品质影响的研究[J]. *中国油脂*, 2014, 39(11): 48 - 51.
- [8] 李晓丹. 高饱和度油脂煎炸体系中极性物质的产生与生物评价[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2017.
- [9] 姜帆.  $\alpha -$  亚麻酸热致异构反式产物分离鉴定及形成途径解析[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- [10] 曹文明, 薛斌, 王文高, 等. 高效体积排阻色谱测定油脂中氧化甘油三酯聚合物[J]. *中国油脂*, 2011, 36(10): 57 - 59.
- [11] GUO Q, JIANG F, JIN J, et al. Highly sensitive method for the quantification of *trans*  $\alpha -$  linolenic acid isomers in trilinolenin of edible oils using an ionic liquid capillary column [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(14): 4697 - 4703.
- [12] 张铁英, 姜元荣, 户超, 等. 不同烹饪条件下食物中反式酸含量变化的研究[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(3): 43 - 47.
- [13] YANG Y, WANG L, LI Y, et al. Investigation the molecular degradation, starch - lipid complexes formation and pasting properties of wheat starch in instant noodles during deep - frying treatment [J]. *Food Chem*, 2019, 283: 287 - 293.
- [14] 梅江. 油脂氧化过程中氧化  $\alpha, \beta$  不饱和醛等挥发物形成规律的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [15] KHOR Y P, HEW K S, ABAS F, et al. Oxidation and polymerization of triacylglycerols: in - depth investigations towards the impact of heating profiles [J/OL]. *Foods*, 2019, 8(10): 475 [2020 - 01 - 03]. <https://www.mdpi.com/2304-8158/8/10/475/htm>.
- [16] GOTOH N, KAGIONO S, YOSHINAGA K, et al. Study of *trans* fatty acid formation in oil by heating using model compounds [J]. *J Oleo Sci*, 2018, 67(3): 273 - 281.
- [17] TSUZUKI W, MATSUOKA A, USHIDA K. Formation of *trans* fatty acids in edible oils during the frying and heating process [J]. *Food Chem*, 2010, 123(4): 976 - 982.