

亚麻籽油煎炸薯条过程中不同构型反式 α -亚麻酸的含量及分布

欧锦强¹, 宋志华², 邵琳雅², 黄健花², 王兴国², 唐俊军³

(1. 江苏翼邦生物技术有限公司, 江苏 常州 213200; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122;

3. 江苏幸福门粮油有限公司, 江苏 泰州 225400)

摘要:为研究不同煎炸温度下不同构型反式 α -亚麻酸(TALA)在煎炸薯条和煎炸油中的分布情况,在170、200℃下进行亚麻籽油煎炸薯条实验,比较不同温度的煎炸过程中不同构型的TALA在煎炸油中的含量变化及TALA在煎炸薯条和煎炸油中含量的比值变化情况。结果表明:两个煎炸温度下煎炸油中均检测到6种构型的TALA,即9*t*,12*c*,15*c*-C18:3、9*c*,12*t*,15*c*-C18:3、9*c*,12*c*,15*t*-C18:3、9*c*,12*t*,15*t*-C18:3、9*t*,12*t*,15*c*-C18:3和9*t*,12*c*,15*t*-C18:3,而三反式构型的9*t*,12*t*,15*t*-C18:3在整个煎炸过程中并未形成,6种构型的TALA均在200℃煎炸亚麻籽油中含量更多;煎炸亚麻籽油中TALA以单反式构型为主,约占TALA总含量的94%;3种单反式 α -亚麻酸含量均随煎炸时间的延长和煎炸温度的升高呈显著增加趋势,3种双反式 α -亚麻酸的含量从大到小依次为9*t*,12*c*,15*t*-C18:3、9*c*,12*t*,15*t*-C18:3、9*t*,12*t*,15*c*-C18:3,且煎炸温度和煎炸时间对9*t*,12*c*,15*t*-C18:3含量影响较大,对另外两种的影响较小;煎炸油中检测到的6种TALA在200℃煎炸薯条中均有检出,而在170℃煎炸薯条中仅检出了5种,未检出9*t*,12*t*,15*c*-C18:3;薯条中各构型TALA的含量通常低于煎炸油的,170℃煎炸时,大部分TALA在薯条和煎炸油中的含量比值随煎炸时间延长逐渐变小,而200℃煎炸时,大部分TALA含量比值在整个煎炸过程中差异不显著。

关键词: α -亚麻酸反式异构体;煎炸;亚麻籽油;薯条;煎炸温度

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)10-0044-05

Content and distribution of *trans* α -linolenic acid with different configurations in linseed oil during frying French fries

OU Jinqiang¹, SONG Zhihua², SHAO Linya², HUANG Jianhua²,
WANG Xingguo², TANG Junjun³

(1. Wing Biotech (Jiangsu) Co., Ltd., Changzhou 213200, Jiangsu, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 3. Jiangsu Xingfumen

Grain and Oil Co., Ltd., Taizhou 225400, Jiangsu, China)

Abstract: In order to study the distribution of *trans* α -linolenic acid (TALA) with different configurations in French fries and frying oil at different frying temperatures, the French fries were fried with linseed oil at 170 °C and 200 °C, the content changes in frying oil and the content ratio change in French fries and in frying oil of TALA with different configurations during frying at different frying

temperatures were compared. The results showed that six configurations of TALA were detected at both frying temperatures, including 9*t*, 12*c*, 15*c*-C18:3, 9*c*, 12*t*, 15*c*-C18:3, 9*c*, 12*c*, 15*t*-C18:3, 9*c*, 12*t*, 15*t*-C18:3, 9*t*, 12*t*, 15*c*-C18:3, and 9*t*, 12*c*, 15*t*-C18:3. While, the 9*t*, 12*t*, 15*t*-C18:3 was not formed during frying.

收稿日期:2021-08-23;修回日期:2022-04-25

基金项目:江苏省科技计划(BE2018376);高等学校学科创新引智计划(111计划)(B90719028)

作者简介:欧锦强(1978),男,工程师,硕士,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白(E-mail)228239616@qq.com。

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

More TALA was formed in the linseed oil frying at 200 °C than at 170 °C. The single *trans* α -linolenic acid was dominant and accounted for about 94% of the total amount of TALA in frying linseed oil. The content of the three types of single *trans* α -linolenic acid increased significantly with the increase of the frying time and the frying temperature. The content of the three double *trans* α -linolenic acid in descending order was 9*t*, 12*c*, 15*t* - C18:3, 9*c*, 12*t*, 15*t* - C18:3 and 9*t*, 12*t*, 15*c* - C18:3. The frying temperature and frying time had a greater influence on the content of 9*t*, 12*c*, 15*t* - C18:3. However, the effects on the other two double *trans*-forms were small. The six configurations of TALA detected in frying linseed oil were all detected in the French fries fried at 200 °C. However, only five configurations of TALA were detected in the French fries fried at 170 °C, and 9*t*, 12*t*, 15*c* - C18:3 was not detected. Most of the content of six configurations of TALA in French fries was lower than that of corresponding frying oil. When frying at 170 °C, most of the TALA content ratios in French fries and frying oil decreased gradually with the increase of frying time. When frying at 200 °C, most of the TALA content ratios in French fries and frying oil had no significant difference during the entire frying process.

Key words: *trans* isomers of α -linolenic acid; frying; linseed oil; French fries; frying temperature

亚麻籽油是我国西北和华北地区居民的日常烹饪用油,其富含 α -亚麻酸(ALA),高温煎炸过程中容易形成反式脂肪酸(TFA)。不同构型TFA对健康的影响不同^[1],有研究认为反式 α -亚麻酸(TALA)会降低ALA的有益生理作用^[2],有报道则发现某些构型的TALA可在生物体内转化为反式EPA而表现出一定的生理功能,例如,9*c*,12*c*,15*t*-C18:3构型的TALA可以去饱和延长为EPA的反式异构体5*c*,8*c*,11*c*,14*c*,17*t*-C20:5,表现出改变血小板聚集和抗血小板凝集作用^[3-4],但是9*t*,12*c*,15*c*-C18:3构型的TALA的去饱和延长能力相对较差,不易发挥相应的功能^[2]。因此,有必要就煎炸亚麻籽油中不同构型的TALA开展研究。煎炸温度的升高常导致TFA含量的增加,我们前期的研究^[5]证实温度是影响煎炸亚麻籽油中TALA含量的主要因素,与煎炸温度170 °C相比,200 °C煎炸时亚麻籽油的TALA增加趋势更明显,200 °C煎炸8 h时亚麻籽油的TALA含量增加约4倍,而170 °C煎炸8 h时仅增加了1倍左右。研究^[6]发现,煎炸食物会影响煎炸油劣变产物的迁移,使煎炸油和相应煎炸食物中的油脂呈现不同的劣变情况,我们的前期研究^[5]证实煎炸薯条中油脂的TALA含量小于相应煎炸油(亚麻籽油)的,然而煎炸时各不同构型TALA的变化情况,国内外尚无报道。

为了解煎炸过程中 α -亚麻酸反式异构化的具体情况,以更好地调控TALA,本文开展亚麻籽油煎炸薯条的研究,采用煎炸薯条常用温度170 °C和煎炸上限温度200 °C,监测持续煎炸过程中煎炸油、薯条所含 α -亚麻酸各反式异构体的情况,研究不同

煎炸温度下各构型TALA含量及其在薯条和煎炸油中的分布情况。

1 材料与方法

1.1 实验材料

亚麻籽油(亚麻酸含量为56%),宁夏君星坊公司;荷兰15号土豆,辽宁新民公司; α -亚麻酸反式异构体混合标准品,美国Sigma公司;十一烷酸甲酯标准品、色谱纯正己烷和四氢呋喃,百灵威科技有限公司;其余试剂均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

7820A气相色谱仪,美国安捷伦公司;SLB-IL111气相色谱柱(200 m × 0.25 mm × 0.20 μ m),Supelco公司;煎炸锅,德国Severin公司。

1.2 实验方法

1.2.1 煎炸薯条

按文献[5]方法煎炸薯条。将土豆切成6 cm × 1 cm × 1 cm的条状。将1.5 L亚麻籽油加热至一定温度后开始煎炸,每隔30 min煎炸100 g薯条,煎炸时间为3 min,即煎炸完100 g薯条后间隔27 min开始下一批次煎炸;煎炸总时长8 h,每煎炸2 h取油样和薯条待测,薯条取样采用漏勺,并滴沥2 min。煎炸期间不添加新油。

1.2.2 薯条中油脂的提取

根据GB 5009.6—2016,采用索氏抽提法提取薯条中油脂。

1.2.3 TALA的测定

按文献[7]方法进行油样的甲酯化处理和气相色谱分析。取25 mg样品,采用三氟化硼甲酯化,并加入内标十一烷酸甲酯,进行GC分析。

GC 条件:SLB - IL111 色谱柱;载气流速 0.3 mL/min;分流比 60:1;升温程序为 60 °C 保持 5 min,以 20 °C/min 升温至 175 °C,保持 15 min,以 1 °C/min 升温至 180 °C,保持 28 min,最后以 0.2 °C/min 升温至 185 °C,保持 40 min;进样量 1 μ L。

对照标准品的保留时间对 TALA 进行定性,采用内标法定量。定量计算公式如下。

$$C_i = F_i \times \frac{A_i}{A_{11}} \times \frac{C_{11} \times V_{11}}{m} \times F_{\text{FAME}_i - \text{FA}_i} \times 100 \quad (1)$$

式中: C_i 为样品中脂肪酸 i 的含量, g/100 g; A_i 为脂肪酸甲酯 i 的峰面积; A_{11} 为十一烷酸甲酯的峰面积; C_{11} 为十一烷酸甲酯的质量浓度, mg/mL; V_{11} 为十一烷酸甲酯的体积, mL; $F_{\text{FAME}_i - \text{FA}_i}$ 为脂肪酸甲酯 i 转换成脂肪酸的转换系数; m 为样品的质量, mg; F_i

为脂肪酸甲酯 i 的相对校正因子,按式(2)计算。

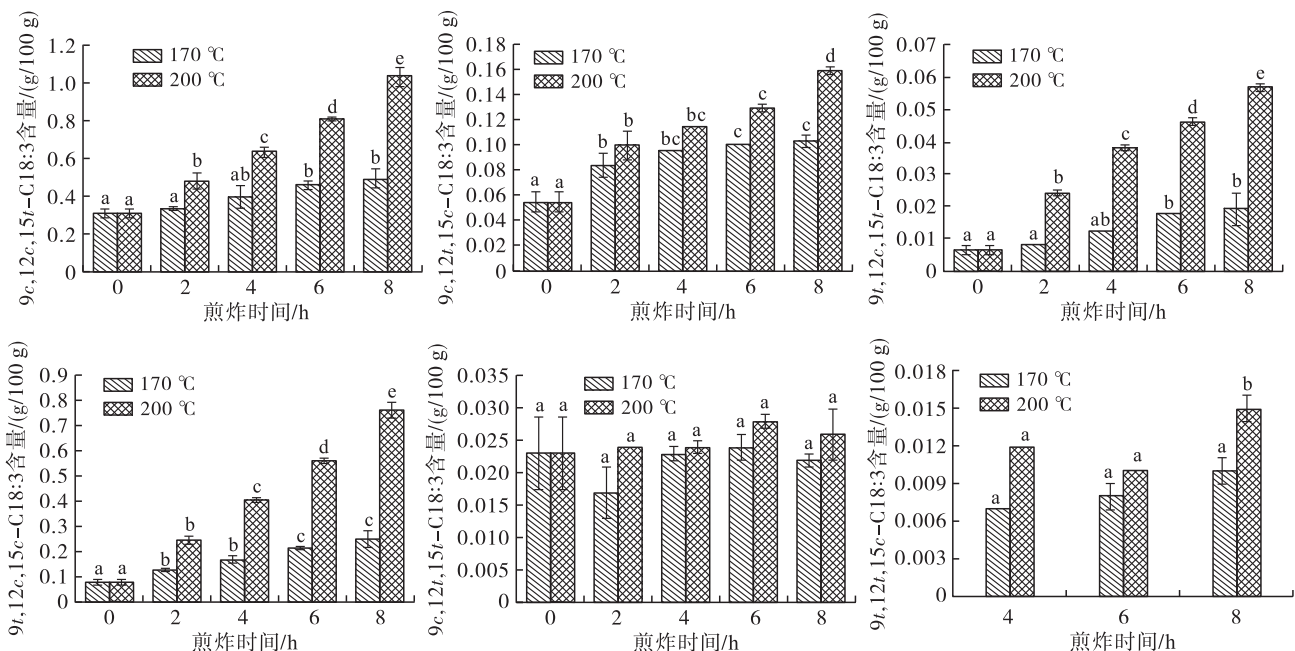
$$F_i = \frac{A_{11}}{A_{si}} \times \frac{C_{si}}{C_{11}} \quad (2)$$

式中: A_{si} 为混合标准品中脂肪酸甲酯 i 的峰面积; C_{si} 为混合标准品中脂肪酸甲酯 i 的质量浓度, mg/mL。

2 结果与讨论

2.1 煎炸温度对亚麻籽油中不同构型 TALA 含量的影响

煎炸过程中 ALA 的反式化为温度主导的反应,不同构型 TALA 所需跨越的能垒有所差别,呈现不同的含量变化。170、200 °C 持续煎炸薯条过程中亚麻籽油所含不同构型 TALA 含量的变化如图 1 所示。



注:不同字母表示同一温度下不同煎炸时间存在显著性差异($p < 0.05$)

图1 170、200 °C下煎炸亚麻籽油中6种构型 TALA 含量的变化

TALA 包括 7 种不同的构型,分别是 9t, 12c, 15c - C18:3、9c, 12t, 15c - C18:3、9c, 12c, 15t - C18:3、9c, 12t, 15t - C18:3、9t, 12t, 15c - C18:3、9t, 12t, 15t - C18:3 和 9t, 12t, 15t - C18:3。本研究所有油样中均未检测到 9t, 12t, 15t - C18:3。由此可推测, 9t, 12t, 15t - C18:3 在整个煎炸过程中并未形成。另外, 9t, 12t, 15c - C18:3 在原料亚麻籽油及煎炸 2 h 时的油样中也未检测到, 煎炸 4 h 时, 检测出该构型 TALA, 体系内 TALA 的种类由原来的 5 种变为 6 种, 这一结果不同于加热过程中 9t, 12t, 15c - C18:3 首次出现于 170 °C 加热 6 h 时的油样^[7], 原因可能是煎炸较加热更利于 TALA 的生成, 这一点由 TALA

总量的差异也可看出, 本研究中在 170 °C 下亚麻籽油煎炸 8 h 相比未煎炸增加了 0.433 g/100 g 的 TALA, 而在 170 °C 下加热 8 h 仅增加 0.097 g/100 g 的 TALA^[7]。Tsuzuki 等^[8] 研究发现, 180 °C 煎炸菜籽油中 TFA 的含量也高于相同温度加热菜籽油的。

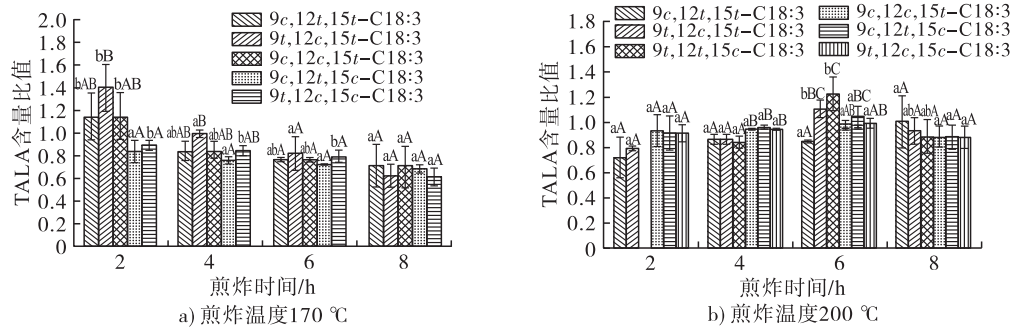
由图 1 可知, 随着煎炸时间的延长, 各种构型的 TALA 均呈不同程度的增加, 且 200 °C 更利于 TALA 的形成, 其各种构型的 TALA 含量均大于 170 °C 的, 200 °C 煎炸 8 h 时煎炸油中 TALA 的总量为 2.066 g/100 g, 170 °C 时仅为 0.903 g/100 g。两个煎炸温度下的共同之处为, 均以单反式构型在总 TALA 中的占比最大, 无论是 170 °C 还是 200 °C 的煎炸亚麻

籽油中,3种单反式构型(9*t*,12*c*,15*c*-C18:3、9*c*,12*t*,15*c*-C18:3和9*c*,12*c*,15*t*-C18:3)的总含量约占 TALA 总含量的 94%,其中 9*c*,12*c*,15*t*-C18:3 占单反式构型总含量的 50%以上,其次是 9*t*,12*c*,15*c*-C18:3,且所有单反式构型的 TALA 含量均随着煎炸时间的延长和煎炸温度的升高呈现显著增加的趋势($p < 0.05$),两个煎炸温度下均以单反式构型为亚麻籽油煎炸生成 TALA 的主要构型。比较 170 °C 和 200 °C 的各 TALA 含量发现,9*c*,12*c*,15*t*-C18:3 的含量在单反式构型总含量中的占比随着煎炸温度的升高而下降,而 9*t*,12*c*,15*c*-C18:3 的含量占比则与之相反,出现这一现象可能是由 9*c*,12*c*,15*t*-C18:3 更易转化成双反式构型以及其自身易被氧化降解所致^[6]。双反式构型的 TALA 相对于单反式的更难生成,3种双反式构型的 TALA 含量远小于单反式的,3种双反式构型 TALA 的含量从大到小依次为 9*t*,12*c*,15*t*-C18:3、9*c*,12*t*,15*t*-C18:3、9*t*,12*t*,15*c*-C18:3,且后两者的含量随着煎

炸温度的升高和煎炸时间的延长基本无显著变化($p > 0.05$),这表明后两者的含量变化需要更加苛刻的高温条件;而 9*t*,12*c*,15*t*-C18:3 的含量随着煎炸温度的升高和煎炸时间的延长显著增加($p < 0.05$),这表明相比 9*c*,12*t*,15*t*-C18:3 和 9*t*,12*t*,15*c*-C18:3,9*t*,12*c*,15*t*-C18:3 对煎炸温度和煎炸时间的变化更敏感,尤其是煎炸后期,200 °C 煎炸时的含量显著高于 170 °C 的,煎炸 8 h 时 9*t*,12*c*,15*t*-C18:3 的含量在 200 °C 较 170 °C 的高 200%,而 9*c*,12*t*,15*t*-C18:3 在 200 °C 仅较 170 °C 的高 18%。

2.2 不同构型的 TALA 在薯条和煎炸油的分布情况

170、200 °C 两种煎炸温度持续煎炸薯条过程中,各种不同构型的 TALA 在薯条和煎炸油的分布情况以薯条(以其中提取的油脂)和煎炸油中各 TALA 含量比值表示,比值小于 1 表示 TALA 更多地分布在煎炸油中,反之则薯条中更多,结果见图 2。



注:不同小写字母表示同种 TALA 在不同煎炸时间下存在显著性差异($p < 0.05$),不同大写字母表示相同煎炸时间下不同 TALA 之间存在显著性差异($p < 0.05$)

图 2 不同煎炸温度下薯条与煎炸油中不同构型 TALA 的分布情况

从图 2 可以看出,6 种构型 TALA 在薯条和煎炸油中含量比值仅 6 个数据大于 1,其余均小于 1,由此可见,通常情况下 TALA 更多地分布于煎炸油中。从图 2a 可以看出:170 °C 煎炸时随着煎炸时间的延长,薯条和煎炸油中 9*c*,12*t*,15*c*-C18:3 含量的比值无显著性差异($p > 0.05$),可见,9*c*,12*t*,15*c*-C18:3 在薯条和煎炸油中的分布较为稳定;薯条中未检测到 9*t*,12*t*,15*c*-C18:3,可见该构型的 TALA 不易向薯条迁移;其他 4 种 TALA (9*c*,12*t*,15*t*-C18:3、9*t*,12*c*,15*t*-C18:3、9*c*,12*c*,15*t*-C18:3、9*t*,12*c*,15*c*-C18:3)在薯条和煎炸油中含量的比值均呈显著下降的趋势($p < 0.05$),由此可推测,随着煎炸时间的延长,这 4 种 TALA 在煎炸油中的含量逐渐增加,受到吸附时间(为煎炸薯条的时间 3 min)的限制,薯条不能有效吸附,导致其在薯

条与煎炸油中的含量差距逐渐加大。

从图 2b 可以看出:200 °C 煎炸时随着煎炸时间的延长,薯条和煎炸油中 9*t*,12*t*,15*c*-C18:3 和 9*t*,12*c*,15*t*-C18:3 的含量比值呈先显著上升后显著下降的趋势,在煎炸 6 h 时达到最高,并大于 1,即薯条中的含量超过了煎炸油的,可见这两种 TALA 向薯条的迁移随煎炸时间延长呈现先加速后减速的现象,煎炸 6 h 时达到最大;其他 4 种 TALA (9*c*,12*t*,15*t*-C18:3、9*c*,12*c*,15*t*-C18:3、9*c*,12*t*,15*c*-C18:3、9*t*,12*c*,15*c*-C18:3)含量比值均未呈显著性变化($p > 0.05$),这表明煎炸油品质的变化在一定程度上影响了薯条吸收的 TALA 的组成。在煎炸 6 h 的亚麻籽油中,9*t*,12*t*,15*c*-C18:3 和 9*t*,12*c*,15*t*-C18:3 更容易被薯条吸附,同时发现,在所监测的 4 个时间点上,200 °C 煎炸时的薯条中均检出 9*t*,12*t*,

15c-C18:3,可见该 TALA 一经形成就进入了薯条,这一现象不同于 170℃煎炸时的,可能原因是 9t,12t,15c-C18:3 在 170℃时含量太少以至于迁移至薯条中的含量更少而无法检出,也可能是 170℃煎炸不足以促使 9t,12t,15c-C18:3 迁移至薯条中,说明高温煎炸能够促进 9t,12t,15c-C18:3 向薯条迁移。

另外,从图 2a 可以看出,170℃煎炸 2 h 和 4 h 时,在相同煎炸时间下不同 TALA 之间存在一定差异,在煎炸 6 h 和 8 h 时,在相同时间下所有 TALA 的分布无显著性差异($p > 0.05$)。从图 2b 可以看出,200℃煎炸 4 h 时,单反式构型更容易被薯条吸附,煎炸 6 h 时则表现为 9t,12t,15c-C18:3、9t,12c,15t-C18:3 和 9c,12t,15c-C18:3 更容易被薯条吸附,而 200℃煎炸 2 h 和 8 h 时,所有 TALA 的分布均无显著性差异($p > 0.05$),总体而言 200℃煎炸时,大部分 TALA 在薯条与煎炸油中的含量比值无显著差异。

3 结论

(1)两个煎炸温度下煎炸油中仅检测到了 6 种构型的 TALA,包括 3 种单反式构型和 3 种双反式构型,三反式构型的 9t,12t,15t-C18:3 在整个煎炸过程中并未形成,双反式的 9t,12t,15c-C18:3 在煎炸 4 h 时才被检出,原料亚麻籽油及煎炸 2 h 时的油样中均未检出。

(2)煎炸温度 200℃更利于 TALA 的形成,各种构型的 TALA 含量均大于 170℃的;TALA 以单反式构型为主,约占煎炸亚麻籽油 TALA 总量的 94%,3 种单反式构型的含量均随煎炸时间的延长和煎炸温度的升高呈显著增加的趋势;3 种双反式构型的含量从大到小依次为 9t,12c,15t-C18:3、9c,12t,15t-C18:3、9t,12t,15c-C18:3,且煎炸温度和煎炸时间对 9t,12c,15t-C18:3 含量的影响较大,对另外两种的影响较小。

(3)煎炸油中检出的 6 种 TALA 在 200℃煎炸

的薯条中均检出,在 170℃煎炸的薯条仅检出了 5 种,未检出 9t,12t,15c-C18:3;薯条中各构型 TALA 含量通常低于煎炸油的,两个煎炸温度下各不同构型 TALA 在薯条和煎炸油中含量的比值随着煎炸时间延长呈不同的变化,170℃煎炸时,大部分 TALA 在薯条和煎炸油中含量的比值随煎炸时间延长逐渐变小,而 200℃煎炸时其在整个煎炸过程中差异不显著。

参考文献:

- [1] ROBERTS T L, WOOD D A, RIEMERSMA R A, et al. *Trans* isomers of oleic and linoleic acids in adipose tissue and sudden cardiac death[J]. *Lancet*, 1995, 345(8945): 278-282.
- [2] CHARDUGNY J M, BRETILLON L, SÉBÉDIO J L. New insights in health effects of *trans* α -linolenic acid isomers in humans[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2001, 103: 478-482.
- [3] BERDEAUX O, BRETILLON L. *Trans* isomers of α -linolenic acid and platelet build-up in humans[J]. *OLC - Ol Corps Gras Lipid(France)*, 2000, 7(1): 44-49.
- [4] CHARDIGNY J M, SÉBÉDIO J L, JUANÉDA P, et al. Effects of *trans* $n-3$ polyunsaturated fatty acids on human platelet aggregation[J]. *Nutr Res*, 1995, 15(10): 1463-1471.
- [5] 邵琳雅, 耿聪, 黄健花, 等. 不同煎炸温度下亚麻籽油中 α -亚麻酸的反式异构化及其分布情况[J]. *中国油脂*, 2020, 45(11): 84-87.
- [6] 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.
- [7] SHAO L, SONG H, LI X, et al. Correlations between *trans* isomers of α -linolenic acid and polar components in linseed oil during heating[J/OL]. *Int J Food Sci Tech*, 2020:14593[2021-08-01]. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14593>.
- [8] 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.