

# 薯条煎炸工艺参数对高油酸葵花籽油中不饱和型甘油酯核心醛生成的影响

朱芷茜,王丽君,郭彦君,赵晓安,王小三,王兴国,黄健花

(江南大学食品学院,江苏无锡214122)

**摘要:**为调控煎炸过程中非挥发性甘油酯核心醛(GCAs)的生成,更合理地进行煎炸,通过高油酸葵花籽油煎炸薯条实验,探究煎炸方式、煎炸批次、煎炸温度以及油料比对10-氧代-8-癸烯醛酰基甘油三酯(10-oxo-8)和11-氧代-9-十一碳烯醛酰基甘油三酯(11-oxo-9)两种不饱和型GCAs生成的影响。结果表明:与间歇煎炸相比,连续煎炸产生更少的11-oxo-9,两种煎炸方式下10-oxo-8的含量总体上差异不大;每小时煎炸1批次薯条较煎炸多批次薯条生成的不饱和型GCAs更少,且煎炸油中的10-oxo-8和11-oxo-9含量与煎炸批次整体呈正相关;煎炸温度为160℃时较140℃和180℃生成的不饱和型GCAs更少;油料比为30:1时,不饱和型GCAs总体含量较低。综上,为降低高油酸煎炸油中GCAs的含量,可采用连续煎炸方式并尽量控制煎炸批次,保持煎炸温度在160℃,控制油料比为30:1。

**关键词:**不饱和型甘油酯核心醛;薯条;煎炸方式;煎炸批次;煎炸温度;油料比

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)05-0095-05

## Effect of frying process parameters of French fries on the formation of unsaturated glyceryl ester core aldehydes in high-oleic sunflower seed oil

ZHU Zhiqian, WANG Lijun, GUO Yanjun, ZHAO Xiaolan,

WANG Xiaosan, WANG Xingguo, HUANG Jianhua

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

**Abstract:**In order to regulate the generation of non-volatile glyceryl ester core aldehydes(GCAs) and make the frying process more reasonable, the effects of frying method, frying batch, frying temperature and ratio of oil to material on the production of two unsaturated GCAs, 10-oxo-8-decenoic aldehyde acyl triglyceride(10-oxo-8) and 11-oxo-9-undecenoic aldehyde acyl triglyceride(11-oxo-9), were investigated by frying French fries with high-oleic sunflower seed oil. The results showed that continuous frying produced less 11-oxo-9 than intermittent frying, and there was no significant difference in the content of 10-oxo-8 produced between the two frying methods; one batch of French fries fried per hour produced fewer unsaturated GCAs than multiple batches of French fries fried per hour, and there was a positive correlation between the content of 10-oxo-8 and 11-oxo-9 in the oil and the number of batches of French fries fried; the amount of unsaturated GCAs produced was lower when the frying temperature was 160℃ compared with that at 140℃ and 180℃; the amount of unsaturated GCAs produced was overall low when the ratio of oil to material was 30:1. In conclusion, in order to reduce the content of

GCAs in high-oleic frying oils, continuous frying can be used, the number of frying batches can be controlled as much as possible, the frying temperature can be maintained at 160℃ and the ratio of oil to material can be controlled at 30:1.

**Key words:**unsaturated glyceryl ester core

收稿日期:2023-02-10;修回日期:2023-12-26

基金项目:江苏省高等教育教改研究重点课题(2021JSJG058);  
江南大学教改项目(JG2021027)

作者简介:朱芷茜(2001),女,在读本科,油脂加工与营养专业(E-mail)2353597613@qq.com。

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

aldehydes; French fries; frying method; frying batch; frying temperature; ratio of oil to material

高油酸型植物油因富含油酸,兼具低饱和、耐煎炸的双重优势,有望代替传统的棕榈油及其他饱和煎炸油。然而,高油酸型植物油因富含不饱和脂肪酸,相较于饱和型油脂更易发生氧化,生成醛、酮、酸等物质,其中,甘油酯核心醛(Glycerol ester core aldehydes, GCAs)是一类脂肪醛通过酰基连接在甘油三酯残基骨架上的非挥发性高级醛,相对分子质量较大<sup>[1]</sup>,通常残存在煎炸食物中,摄入体内后可分解产生游离脂肪醛<sup>[2]</sup>,使蛋白质发生不可逆羰基化修饰,导致多肽链结构改变和蛋白质功能丧失<sup>[3]</sup>。还有研究表明,GCAs可能会致使肝脏脂质过氧化,进而影响细胞膜上受体活性和肝脏代谢<sup>[4]</sup>。因此,煎炸过程中GCAs的生成情况及影响其生成的因素应得到关注与重视。

研究发现,煎炸工艺参数、食物组分均会影响GCAs的生成。Xu等<sup>[5]</sup>分别使用菜籽油、高油酸葵花籽油和棉籽油煎炸鸡块、鱼块和薯条3种食材,并对煎炸油中的8-氧代醛酸酰基甘油三酯(8-oxo)、9-氧代醛酸酰基甘油三酯(9-oxo)和10-氧代-8-癸烯醛酸酰基甘油三酯(10-oxo-8)3种GCAs进行分析,结果发现食材水分含量和煎炸油的油酸含量影响GCAs的形成。王俏君<sup>[1]</sup>研究发现,GCAs含量受煎炸温度的影响,并证实GCAs含量与煎炸油的单不饱和脂肪酸含量呈极强正相关,与多不饱和脂肪酸含量呈极强负相关。Huang等<sup>[6-7]</sup>研究发现,油脂加热模拟煎炸过程中GCAs的生成符合伪一级动力学模型,温度、时间、 $Fe^{3+}$ 、氨基酸均会影响GCAs的生成,蛋氨酸和组氨酸对GCAs表现出显著的抑制作用。目前,有关GCAs调控的研究报道较少,且少有报道涉及到具体煎炸工艺的影响。

鉴于不饱和型GCAs较饱和型具有更大的危害性,本文以两种不饱和型GCAs[10-oxo-8、11-氧代-9-十一碳烯醛酸酰基甘油三酯(11-oxo-9)]为主要研究对象,薯条为煎炸食材,高油酸葵花籽油为煎炸油,研究煎炸工艺参数对煎炸过程中不饱和型GCAs生成的影响,以期对煎炸过程中GCAs的含量控制提供指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

高油酸葵花籽油[酸值(KOH)为0.04 mg/g,过氧化值为0.04 g/100 g,脂肪酸组成为油酸82.21%、

亚油酸8.47%、棕榈酸4.40%、硬脂酸3.15%,其余脂肪酸均小于1%],青岛海智源生命科技有限公司;冷冻预炸薯条(5 cm × 1 cm × 1 cm),蓝威斯顿薯业(内蒙古)有限公司。

甲醇、甲醇钠、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;正己烷、叔丁基甲基醚、四氢呋喃,均为色谱纯,百灵威科技有限公司;[<sup>29</sup>H]十五烷酸甲酯标准品(内标物),美国Sigma公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

Weighmax 商用油炸锅(0.5 L),湖北香江电器股份有限公司;Trace 1300 ISQ 气相色谱质谱联用仪(GC-MS),美国赛默飞世尔科技公司;Mega-WAX Plus 色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),意大利米伽科技有限公司(苏州);电子天平、氮吹仪、离心机等。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 煎炸实验

参照文献[8]的方法进行煎炸实验。油炸锅中加入300 g高油酸葵花籽油,加热至设定温度时加入薯条开始计时并立即取样(此时油样定义为煎炸时间0 h的油样),煎炸3 min后捞起薯条,每小时煎炸1~4批次薯条,连续煎炸12 h(定义为“连续煎炸”),或每天煎炸4 h,连续煎炸3 d(定义为“间歇煎炸”)。整个煎炸过程中每隔2 h取10 mL油样冷却至室温,冷藏待测。

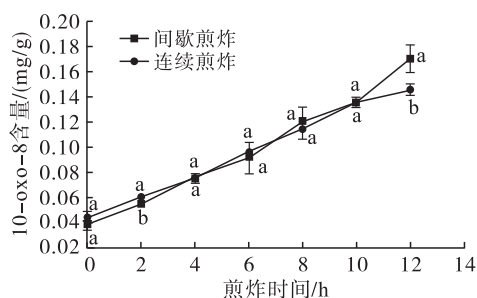
### 1.2.2 不饱和型GCAs含量的测定

参照郭彦君<sup>[9]</sup>的方法测定不饱和型GCAs含量。准确称取300 mg油样于15 mL防爆离心管,加入100 μL内标溶液(1 mg/mL)、3 mL叔丁基甲基醚和2 mL 0.2 mol/L的甲醇钠溶液,旋涡振荡,室温静置,随后加入0.1 mL 0.5 mol/L硫酸-甲醇溶液并旋涡振荡,再加入3 mL超纯水,旋涡振荡后离心(3 500 r/min)分离,取1 mL上层有机层于5 mL压盖式离心管中,氮吹挥发溶剂后用1 mL色谱级正己烷复溶,加入无水硫酸钠处理后,取1 mL样液过0.22 μm有机滤膜,注入进样瓶,采用GC-MS进行分析,内标法定量。按公式(1)计算两种不饱和型GCAs的含量。

$$C_i = \frac{A_i}{A_{is}} \times \frac{m_{is}}{m} \times f_i' \times \alpha \quad (1)$$

式中: $C_i$ 为GCAs含量,mg/g; $A_i$ 为醛酸甲酯

的峰面积; $A_{is}$ 为内标物的峰面积; $m_{is}$ 为加入的内标物的质量,mg; $m$ 为油样的质量,g; $f_i'$ 为相对校正因子,取值1; $\alpha$ 为醛酸甲酯对应GCAs的换算系数,其中 $\alpha(10-oxo-8)$ 为3.96, $\alpha(11-oxo-9)$ 为3.77。



注:不同小写字母表示相同煎炸时间下样品间存在显著差异( $p < 0.05$ )。下同

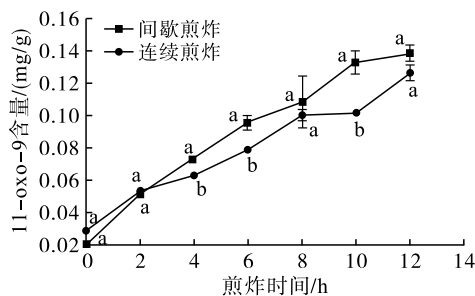
图1 煎炸方式对两种不饱和型GCAs含量的影响

由图1可知,随着煎炸时间的延长,10-oxo-8和11-oxo-9含量均显著增加,这是因为随着煎炸的进行,高油酸葵花籽油中的维生素E、生育酚等抗氧化物质在高温煎炸下被破坏,油样的自由基清除能力下降,导致油样中不饱和脂肪酸不断氧化生成GCAs<sup>[10-11]</sup>。煎炸2h和12h时煎炸方式对10-oxo-8的含量有显著影响,其余煎炸时间下影响不大;煎炸4、6h和10h时煎炸方式对11-oxo-9的含量有显著影响,其余煎炸时间下影响不大。在煎炸时间0~10h内两种煎炸方式生成的10-oxo-8总体差别不大,煎炸12h时煎炸方式对10-oxo-8的

## 2 结果与分析

### 2.1 煎炸方式对两种不饱和型GCAs含量的影响

在煎炸温度160℃、煎炸批次1次/h、油料比(质量比)30:1的条件下,考察煎炸方式对两种不饱和型GCAs含量的影响,结果如图1所示。



含量显著高于连续煎炸的。间歇煎炸11-oxo-9的含量总体高于连续煎炸的,可能是间歇煎炸方式下反复的预热和煎炸结束后的冷却会使煎炸油处于加热冷却循环中,导致过氧化物含量增加,进而分解产生更多的GCAs<sup>[12]</sup>。总体而言,间歇煎炸更易导致不饱和型GCAs的产生,为了降低油脂煎炸过程中不饱和型GCAs含量,可采用连续煎炸方式。

### 2.2 煎炸批次对两种不饱和型GCAs含量的影响

在连续煎炸、煎炸温度160℃、油料比30:1的条件下,考察煎炸批次对两种不饱和型GCAs含量的影响,结果如图2所示。

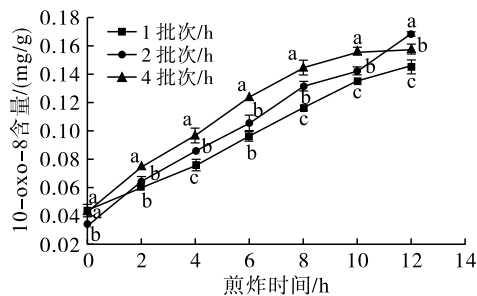
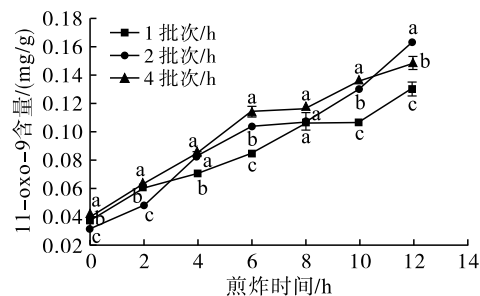


图2 煎炸批次对两种不饱和型GCAs含量的影响

由图2可知,煎炸批次对10-oxo-8和11-oxo-9两种不饱和型GCAs含量影响较大。煎炸批次越多则10-oxo-8含量越高,在连续煎炸10h时,每小时煎炸4批次的10-oxo-8含量显著高于2批次的,2批次的显著高于1批次的;连续煎炸12h时,每小时煎炸2批次的10-oxo-8的含量最高,4批次的次之,1批次的最少。煎炸油中11-oxo-9的含量,也是煎炸批次少的含量更低,煎炸2h时,每小时煎炸2批次的含量最低,煎炸4h后则以1批次的含量最低,且每小时煎炸2批次和4批次之间



的差异总体没有1批次和2批次之间的大。多次煎炸薯条使更多的水分参与反应,导致水解反应加剧,产生更多的GCAs<sup>[13]</sup>;但另一方面,薯条在煎炸过程中会吸附部分10-oxo-8和11-oxo-9,多批次煎炸可能导致油样中的GCAs被吸附带走;多批次薯条的加入还会导致煎炸体系温度降低,以及油料比发生改变,在多种因素的综合作用下,导致不同批次煎炸时油样中的两种不饱和GCAs含量呈现不完全一致的变化情况,但10-oxo-8和11-oxo-9含量大致与煎炸批次呈正相关。

### 2.3 煎炸温度对两种不饱和型 GCAs 含量的影响 在连续煎炸、煎炸批次 1 次/h、油料比 30:1 的

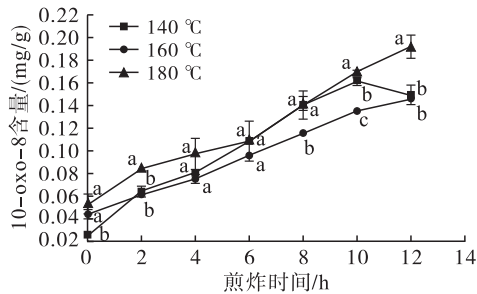
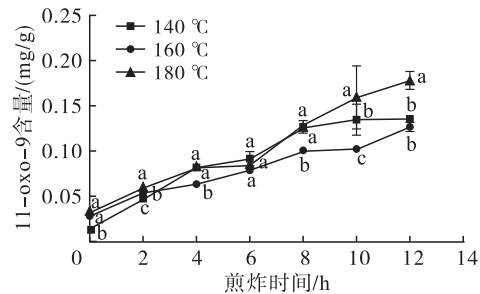


图3 煎炸温度对两种不饱和型 GCAs 含量的影响

由图3可知,煎炸温度对10-oxo-8和11-oxo-9含量的影响基本相似,总体来说,两种不饱和型 GCAs 含量以160℃煎炸时最少,180℃煎炸时最多。煎炸4、6 h时,不同煎炸温度间10-oxo-8含量无显著差异,煎炸2 h和12 h时140℃与160℃间无显著差异,煎炸8 h时140℃和180℃间无显著差异,煎炸10 h时不同煎炸温度间均存在显著差异。不同煎炸温度间11-oxo-9含量的差异较小,在煎炸4~8 h时,140℃和180℃间无显著差异,煎炸12 h时140℃和160℃间无显著差异,煎炸2 h和10 h时不同煎炸温度间均存在显著差异。高温可为氧化反应提供能量,有助于 GCAs 的生成;油

条件下,考察煎炸温度对两种不饱和型 GCAs 含量的影响,结果如图3所示。



酸有4个氧化位点,不同温度下,各个位点结合概率不同,产生不同的氢过氧化物,进一步发生不同的 $\beta$ 剪切,生成不同的 GCAs<sup>[9,14]</sup>。结合前期研究报道可推测,140℃和180℃煎炸更易氧化生成不饱和型 GCAs,160℃时煎炸更易生成饱和型 GCAs<sup>[8]</sup>,为更好地控制煎炸油中不饱和 GCAs 的生成,薯条的煎炸温度应控制在160℃。

### 2.4 油料比对两种不饱和型 GCAs 含量的影响

在连续煎炸、煎炸批次1次/h、煎炸温度160℃的条件下,考察油料比对两种不饱和型 GCAs 含量的影响,结果如图4所示。

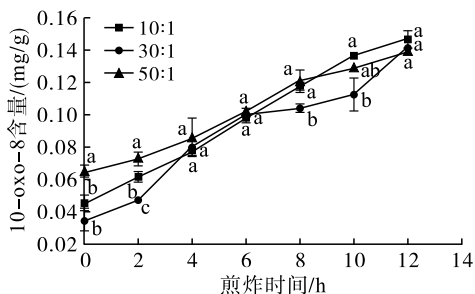
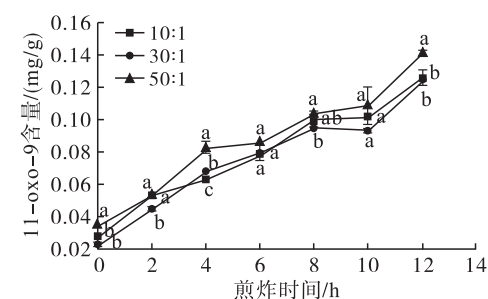


图4 油料比对两种不饱和型 GCAs 含量的影响

由图4可知,煎炸0 h油样中两种不饱和型 GCAs 含量均呈现油料比50:1时的最多,10:1时次之,30:1时最少,其中10:1和30:1间无显著差异,这可能是由于薯条加入带来的吸附和降温作用,薯条量较多(10:1、30:1)时因基本达到吸附平衡,所含10-oxo-8和11-oxo-9的差异相对较小,相互间差异不显著。总体而言,10-oxo-8含量以油料比为30:1时最少,前8 h的煎炸时间内10-oxo-8含量最高的为油料比50:1的油样,煎炸时间超过8 h后,油料比10:1的油样中10-oxo-8含量最高,12 h的煎炸时间内不同油料比间10-oxo-8含量的差异不尽相同。煎炸2 h时3种油料比间10-oxo-8含量存在显著差异,煎炸4、6 h和12 h时3种油料比间10-oxo-8含量差别不大,煎炸8 h时



油料比10:1与50:1之间10-oxo-8含量差异不大。在整个煎炸过程中,总体上以油料比50:1时11-oxo-9含量最多,10:1时次之,30:1时最少。煎炸食物中的淀粉、水等物质影响煎炸油中 GCAs 的含量与组成<sup>[5, 15]</sup>。在煎炸过程中,薯条中的直链淀粉能与脂肪酸形成复合物,阻止脂肪酸氧化<sup>[16]</sup>;而水分进入体系会促进水解产生甘油三酯,使 GCAs 含量增加<sup>[17]</sup>;同时,大量食物倒入煎炸油中会降低煎炸体系温度,影响氧化速率。在上述几种因素综合作用下,不同油料比间两种不饱和 GCAs 含量呈现不完全一致的变化情况,但总体以油料比30:1时两种不饱和型 GCAs 含量均较低。

## 3 结论

本文通过高油酸葵花籽油煎炸薯条实验,考察

了煎炸工艺参数对两种不饱和型 GCAs(10-oxo-8和11-oxo-9)生成的影响。结果表明,油样中不饱和 GCAs 的含量与煎炸工艺参数密切相关,煎炸方式、煎炸批次、煎炸温度和油料比均影响两种不饱和型 GCAs 的生成。采用连续煎炸方式,并尽可能减少煎炸批次,控制煎炸温度 160℃,油料比 30:1,可以较好地降低煎炸油中不饱和型 GCAs 的含量,保证煎炸体系中不饱和型 GCAs 处于较低水平,保障食品安全。

#### 参考文献:

- [1] 王俏君. 煎炸过程甘油酯核心醛的变化规律及其影响因素[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2019.
- [2] 王俏君, 赵晨伟, 吴港城, 等. 煎炸油中核心醛的 GC-MS 分析及变化趋势研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 90-94.
- [3] AKAGAWA M. Protein carbonylation: Molecular mechanisms, biological implications, and analytical approaches[J]. *Free Radic Res*, 2021, 55(4): 307-320.
- [4] KANAZAWA K, ASHIDA H. Target enzymes on hepatic dysfunction caused by dietary products of lipid peroxidation[J]. *Arch Biochem Biophys*, 1991, 288(1): 71-78.
- [5] XU L, WU G, ZHANG Y, et al. Evaluation of glycerol core aldehydes formation in edible oils under restaurant deep frying[J/OL]. *Food Res Int*, 2020, 137: 109696 [2023-02-10]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109696>.
- [6] HUANG J, GUO Y, LIN J, et al. Effects of temperature and ferric ion on the formation of glycerol core aldehydes during simulated frying[J/OL]. *Food Chem*, 2022, 385: 132596 [2023-02-10]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132596>.
- [7] HUANG J, WANG L, GUO Y, et al. Effects of amino acids on the formation and distribution of glycerol core aldehydes during deep frying[J/OL]. *Food Res Int*, 2023, 163: 112257 [2023-02-10]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.112257>.
- [8] 李舒畅, 王丽君, 郭彦君, 等. 煎炸薯条条件对高油酸葵花籽油中饱和型甘油酯核心醛生成的影响[J]. 中国油脂, 2023, 48(1): 74-78.
- [9] 郭彦君. 油脂加热氧化生成甘油酯核心醛的研究: 煎炸温度下铁、水、氧气的影响[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2022.
- [10] CAO J, JIANG X, CHEN Q, et al. Oxidative stabilities of olive and camellia oils: Possible mechanism of aldehydes formation in oleic acid triglyceride at high temperature[J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2020, 118: 108858 [2023-02-10]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108858>.
- [11] 程恒光, 郭春景, 董全喜. 高油酸葵花籽油与油茶籽油脂脂肪酸组成、营养成分及氧化稳定性比较[J]. 中国油脂, 2021, 46(12): 123-126.
- [12] 符海琰, 陈云波, 秦飞, 等. 煎炸过程中油脂劣变的影响因素研究[J]. 中国油脂, 2021, 46(4): 72-75.
- [13] YE Q, XIA C, NIE X, et al. Accumulation of 2-tert-butyl-1,4-benzoquinone in frying oil and fried food during repeated deep fat frying processes[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2020, 97(8): 879-888.
- [14] GUILLEN M D, GOICOECHEA E. Oxidation of corn oil at room temperature: Primary and secondary oxidation products and determination of their concentration in the oil liquid matrix from <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance data[J]. *Food Chem*, 2009, 116(1): 183-192.
- [15] JUÁREZ M D, OSAWA C C, ACUÑA M E, et al. Degradation in soybean oil, sunflower oil and partially hydrogenated fats after food frying, monitored by conventional and unconventional methods[J]. *Food Contr*, 2011, 22(12): 1920-1927.
- [16] MARINOPOULOU A, PAPASTERGIADIS E, RAPHAELIDES S N, et al. Morphological characteristics, oxidative stability and enzymic hydrolysis of amylose-fatty acid complexes[J]. *Carbohydr Polym*, 2016, 141: 106-115.
- [17] BERGER K G, AKEHURST E E. Some applications of differential thermal analysis to oils and fats[J]. *Int J Food Sci Tech*, 1966, 1(3): 237-247.