油脂安全

DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.220467

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

李舒畅,王丽君,郭彦君,赵晓安,黄健花,王兴国

(江南大学 食品学院,江苏 无锡 214122)

摘要:为对煎炸过程中甘油酯核心醛(GCAs)的调控提供指导,以高油酸葵花籽油煎炸薯条实验为例,探讨煎炸方式、频次、温度以及油料比对煎炸过程中9-氧代壬酸酰基甘油三酯(9-oxo)、8-氧代辛酸酰基甘油三酯(8-oxo)两种饱和型GCAs生成的影响。结果表明:间歇煎炸较连续煎炸更易导致GCAs的生成;每小时煎炸1批次薯条所产生的饱和型GCAs低于每小时煎炸2批次和4批次的;随着煎炸温度的降低,两种饱和型GCAs含量均减少;油料比为10∶1时,两种饱和型GCAs含量整体较低。综上,为控制饱和型GCAs的生成,需采用连续煎炸方式,尽量降低煎炸温度和煎炸频次,控制油料比为10∶1。

关键词:饱和型甘油酯核心醛;薯条;煎炸方式;煎炸频次;煎炸温度;油料比

中图分类号:TS225.1;TS221 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)01-0074-05

Effect of French fries processing on the formation of saturated glyceride core aldehydes in high-oleic sunflower seed oil

LI Shuchang, WANG Lijun, GUO Yanjun, ZHAO Xiaoan, HUANG Jianhua, WANG Xingguo

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

Abstract: To provide guidance for the regulation of glyceride core aldehydes (GCAs) in the frying process, taking the experiment of frying French fries in high-oleic sunflower seed oil as an example, the effect of the frying method, frequency, temperature and oil-material ratio (ratio of frying oil to French fries) in frying on the formation of 9-oxo and 8-oxo saturated GCAs was investigated. The results showed that intermittent frying was more likely to lead to the formation of GCAs than continuous frying. The content of saturated GCAs in high-oleic sunflower seed oil with one frying per hour was lower than that in the samples with two or four frying times. The contents of two saturated GCAs decreased with the decrease of temperature. When the oil-material ratio was 10∶1, the content of the two saturated GCAs was lower as a whole. In conclusion, in order to control the generation of saturated GCAs, it is necessary to adopt a continuous frying method, reduce the frying temperature and frying frequency as much as possible, and control the oil-material ratio to 10∶1.

Key words: saturated glyceride core aldehydes; French fries; frying method; frying frequency; frying temperature; ratio of frying oil to French fries

收稿日期:2022-07-04;**修回日期:**2022-08-25

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:李舒畅(2003),女,在读本科,专业为食品科学与工程(E-mail)1391724671@qq.com;王丽君(1997),女,在读硕士,研究方向为煎炸油及食用油中的氧化产物(E-mail)1511459727@qq.com。李舒畅、王丽君同为第一作者。

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

油脂在煎炸过程中极易发生氧化生成醛类物质,其中甘油酯核心醛(GCAs)是油脂氧化形成的一种高级醛,脂肪醛通过酰基连接在甘油三酯残基骨

架上。核心醛的概念是 20 世纪 90 年代日本科学家 Kukis 首次提出的,根据酰基所键合骨架的不同,可分为 GCAs、甾醇酯核心醛和磷脂核心醛[1-2]。GCAs 不具有挥发性,可伴随食物和油脂的摄入进入人体,在胰脂肪酶的作用下,GCAs 甘油分子上所连接的脂肪醛被水解为醛酸后被人体吸收[3-4]。越来越多的证据显示,醛类化合物具有致癌性、遗传毒性和细胞毒性,还可与 DNA 和蛋白质等生物分子加合,导致这些分子功能失活[5-7]。此外,GCAs 可通过诱导肝脏脂质过氧化而影响细胞膜受体活性[8]和肝脏代谢[9]。相关研究表明[4],热氧化油脂的毒性很大程度上归咎于非挥发性次级氧化产物,其中包括带醛基的氧化甘油三酯,此外,膳食中的氢过氧化物会在胃中首先分解成醛类,然后由肠道吸收,累积到肝脏从而对机体产生毒害作用。上述研究均表明 GCAs 具有潜在毒性。因此,为保障煎炸食物安全,有必要就煎炸过程中 GCAs 的控制开展研究。

煎炸过程中油脂劣变受煎炸温度、油料比、煎炸频次等工艺参数的影响。Houhoula 等[10]以 155 ~ 195 ℃的温度连续煎炸薯片,发现煎炸温度的提高加剧了油脂中氧化甘油三酯单体、二聚物和多聚物的累积。王进英[11]研究发现,加热温度越高油茶籽油氧化生成挥发性醛的速度越快。另外,高频次煎炸加剧了油脂品质劣变[12],煎炸油的酸值随煎炸次数的增加持续上升[13]。安柯静[14]研究比较了连续煎炸和间歇煎炸油条过程中多环芳烃含量的变化,发现连续煎炸时的多环芳烃含量远低于间歇煎炸的。GCAs 作为油脂煎炸过程中的氧化产物,同样可能受到煎炸工艺参数的影响。

课题组前期研究发现煎炸过程中共检出 3 种主要的 GCAs,分别为 8 - 氧代辛酸酰基甘油三酯(8 - oxo)、9 - 氧代壬酸酰基甘油三酯(9 - oxo)和 10 - 氧代 - 8 - 癸烯酸酰基甘油三酯(10 - oxo - 8),其中前两种为饱和型的,后一种为不饱和型的,就 3 种 GCAs 占比而言,饱和型的占比更大,尤其是 9 - oxo,其含量占 3 种 GCAs 总量的 50% 以上[1]。目前,对 GCAs 的研究以加热和煎炸体系为主,以煎炸体系为例,王俏君[2]在西式餐馆加工条件下比较了薯条、鸡块和鱼排在不同煎炸油中煎炸后油中 GCAs 的生成情况,证实了油品和食物的不同会影响 GCAs 的生成。而在实际的煎炸过程中影响 GCAs 的因素多样,之前的研究缺少煎炸工艺中油料比、煎炸频次和煎炸方式(连续/间歇煎炸)等对 GCAs 生成的影响。鉴于此,本文以两种饱和型 GCAs(8 - oxo、9 - oxo)为主要研究对象,通过高油酸葵花籽油煎炸薯条实验,探讨煎炸方式、频次、温度以及油料比对煎炸过程中饱和型 GCAs 生成的影响,为煎炸过程中 GCAs 的调控提供指导。

1　材料与方法

1.1　实验材料

高油酸葵花籽油(HOSO),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%,由青岛海智源生命科技有限公司提供。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。

正己烷、叔丁基甲基醚和四氢呋喃,均为色谱纯(HPLC),百灵威科技有限公司;[29^2H]十五烷酸甲酯标准品(内标物),美国 Sigma 公司;甲醇、甲醇钠、无水硫酸钠等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

Weighmax 商用油炸锅,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(0.25 μm,30 m × 0.25 mm),意大利米伽科技有限公司(苏州);EL204 电子天平、氮吹仪、TD5M - WS 离心机等常用设备。

1.2　实验方法

1.2.1　煎炸实验

煎炸锅中加入 300 g 高油酸葵花籽油,待油温达到设定温度时开始计时,取油样(煎炸时间为 0 h 的油样),并加入薯条开始煎炸,薯条煎炸时间为 3 min, 保持油温并按一定时间间隔煎炸薯条,煎炸时长 12 h,每隔 2 h 取油样,冷却后冰箱留存待测。

1.2.2　GCAs 含量的测定

油样经甲酯化后进行 GC - MS 分析,根据特征碎片和匹配度对 GCAs(8 - oxo 和 9 - oxo)甲酯定性,通过内标法对两者进行定量,再根据甲酯的含量换算成相应 GCAs 的含量,换算时 GCAs 甘油骨架上的另外两个脂肪酰基以油酸酰基计[1-2]。具体操作:准确称取 0.3 g 油样,加入 100 μL 内标(1 mg/mL)、3 mL 叔丁基甲基醚、2 mL 0.2 mol/L 的甲醇钠溶液;旋涡振荡后室温静置,加入 0.1 mL 0.5 mol/L 硫酸 - 甲醇溶液中和体系生成的碱,旋涡振荡;再加入 3 mL 超纯水,旋涡振荡,于 3 500 r/min 离心 5 min,取上层有机层 1 mL,氮吹挥发溶剂后,用色谱纯正己烷复溶,无水硫酸钠处理后,吸取 1 mL 样液,过滤膜,进行 GC - MS 分析。定量计算见公式(1)。

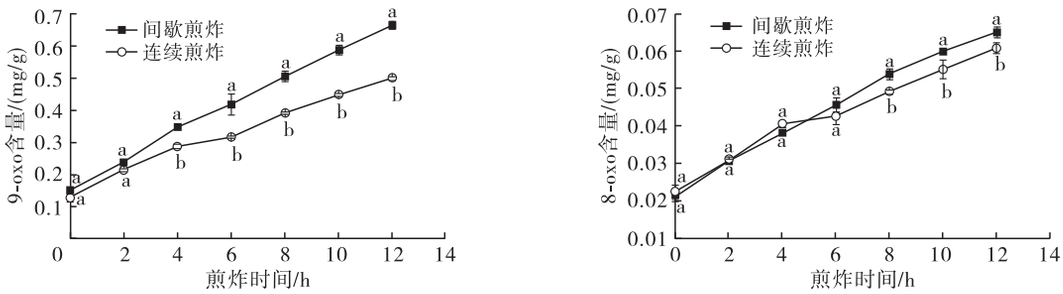
$$C_i = \frac{A_i}{A_{is}} \times m_{is} \times f_i' \times \alpha / m \quad (1)$$

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} 为加入样品的内标物的质量，mg；m 为油样的质量，g；f_i' 为相对校正因子，取值 1；α 为醛酸甲酯对应 GCAs 的换算系数，其中 α(8－oxo)＝4.41，α(9－oxo)＝4.16。

2 结果与分析

2.1 煎炸方式对两种饱和型 GCAs 生成的影响

在每小时煎炸 1 批次薯条，每次煎炸薯条 10 g，煎炸温度 160 ℃条件下，考察连续煎炸 12 h 与间歇煎炸 12 h（每天煎炸 4 h，连续煎炸 3 d，累计煎炸 12 h）对两种饱和型 GCAs 含量的影响，结果如图 1 所示。



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

图 1 煎炸方式对两种饱和型 GCAs 含量的影响

由图 1 可见，在 12 h 煎炸过程中，两种煎炸方式下，8－oxo 和 9－oxo 含量均随煎炸时间的延长大致呈线性增长趋势，且 9－oxo 含量远大于 8－oxo，两者相差近 10 倍，这是因为油酸、亚油酸和亚麻酸都可氧化裂解生成 9－oxo，而 8－oxo 仅来自于油酸[15]。进一步分析不同煎炸时间下两种煎炸方式的 GCAs 含量差异发现：煎炸前 6 h 内，8－oxo 在间歇煎炸和连续煎炸条件下无显著差异，煎炸 6 h 后间歇煎炸体系的 8－oxo 显著高于连续煎炸体系的（$p<0.05$）；对于 9－oxo，煎炸 2 h 后间歇煎炸产生的量多于连续煎炸，且差值随煎炸时间的延长不断扩大。符海琰等[16]探究煎炸过程中油脂劣变的影响因素时同样发现，间歇煎炸较连续煎炸更易导致油脂劣变。呈现这一现象的原因可能是本研究中间歇煎炸时，油脂经历了两次降温冷却、升温加热，而该过程中油脂的温度处于较高的状态，极有可能氧化生成 GCAs；而连续煎炸过程并未经历这两个过程，所以 GCAs 的含量相对较低。综上，为控制饱和型 GCAs 的生成，宜选择连续煎炸方式。

2.2 煎炸频次对两种饱和型 GCAs 生成的影响

在 160 ℃连续煎炸，每次煎炸薯条 10 g，每小时分别煎炸 1、2、4 批次条件下，探讨煎炸频次对两种饱和型 GCAs 含量的影响，结果如图 2 所示。

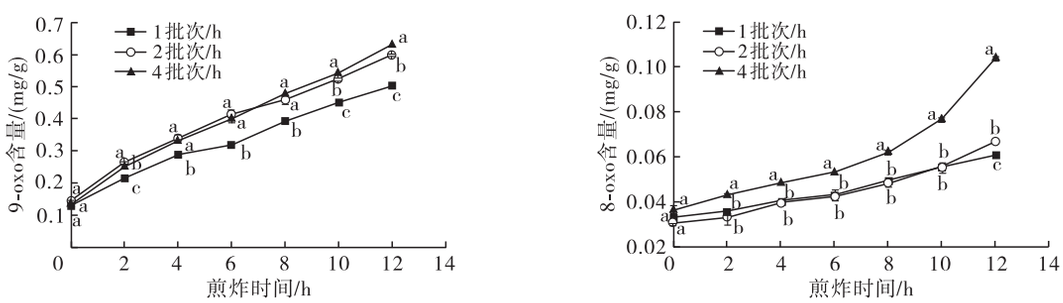


图 2 煎炸频次对两种饱和型 GCAs 含量的影响

由图 2 可见，煎炸频次对 9－oxo 和 8－oxo 含量的影响不尽相同。就 9－oxo 而言，每小时煎炸 2 批次和 4 批次的差异较小，但两者均显著高于每小时煎炸 1 批次的（$p<0.05$）；煎炸前 8 h 内，每小时煎炸 2 批次和 4 批次的油样中 9－oxo 含量无显著差异（$p>0.05$）；煎炸时长达 10、12 h 时，每小时煎炸 2 批次和 4 批次的油样中 9－oxo 含量呈显著差异（$p<0.05$）。就 8－oxo 而言，每小时煎炸 1 批次和 2 批次的差异较小，但两者均显著低于每小时煎炸 4 批次的（$p<0.05$）；在整个煎炸过程中，除了煎炸 12 h 的以外，每小时煎炸 1 批次和 2 批次的油样中 8－oxo 含量均无显著差异（$p>0.05$）；即使煎炸时长达到 12 h，每小时煎炸 1 批次和 2 批次的油样中 8－oxo 含量呈现显著差异时，两者的差异仍远小于

两者与每小时煎炸 4 批次的。整体而言,煎炸频次越多则煎炸油中饱和型 GCAs 含量越高,且这种加剧效应随着煎炸时间的延长而越发明显。可能是由于煎炸频次越多,煎炸体系中由煎炸食材带入的水分越多,而水和极性溶剂可以提高羰基产物的稳定性,从而驱动油脂初级氧化形成的氢过氧化物发生 β 断裂[17],加剧了 GCAs 的生成。Chen 等[18] 的研究也证实了这一点,即 140 ℃加热油酸时,体系中少量的水分加剧了挥发性醛的产生。因此,为控制饱和型 GCAs 的生成,应适当减少煎炸频次。

2.3　煎炸温度对两种饱和型 GCAs 生成的影响

在每小时煎炸 1 批次薯条,每次煎炸薯条 10 g,连续煎炸 12 h 条件下,考察不同煎炸温度对两种饱和型 GCAs 含量的影响,结果如图 3 所示。

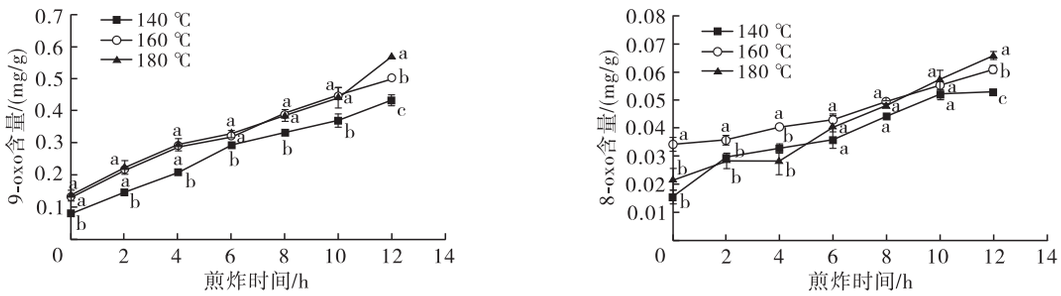


图 3　煎炸温度对两种饱和型 GCAs 含量的影响

由图 3 可见,煎炸温度对煎炸油中两种饱和型 GCAs 含量的影响较大,较低的煎炸温度可以减缓油脂的热氧化,减少 GCAs 的生成。对于 9 - oxo 而言,在煎炸前 10 h,160 ℃和 180 ℃煎炸温度下 9 - oxo 含量无显著差异($p > 0.05$),但显著高于 140 ℃煎炸温度下的($p < 0.05$);在煎炸 12 h 时,3 种煎炸温度间 9 - oxo 含量差异显著($p < 0.05$),且 180 ℃ > 160 ℃ > 140 ℃。对于 8 - oxo 而言,在煎炸前 4 h,160 ℃煎炸温度下 8 - oxo 含量显著高于另外两个煎炸温度下的($p < 0.05$);在煎炸 6 ~ 10 h 时,3 种煎炸温度下 8 - oxo 含量无显著差异($p > 0.05$);在煎炸 12 h 时,3 种煎炸温度下 8 - oxo 含量差异显著($p < 0.05$),且 180 ℃ > 160 ℃ > 140 ℃。总之,在煎炸温度 140 ℃下,本实验监测的 7 个时间点的 9 - oxo 含量和 8 - oxo 含量整体上均低于另外两个煎炸温度的,而且这种差异对于含量较高的 9 - oxo 尤为明显。因此,工业煎炸过程中为了控制 GCAs 含量,应适当降低煎炸温度。

2.4　油料比对两种饱和型 GCAs 生成的影响

在每小时煎炸 1 批次薯条,每次煎炸薯条 30、10 g 和 6 g(即油料比为 10∶1、30∶1 和 50∶1),煎炸温度 160 ℃,连续煎炸 12 h 条件下,考察油料比对两种饱和型 GCAs 含量的影响,结果如图 4 所示。

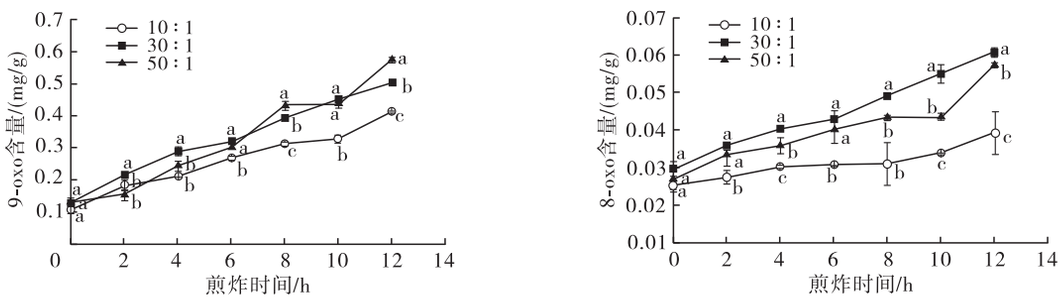


图 4　油料比对两种饱和型 GCAs 含量的影响

由图 4 可见,油料比对 9 - oxo 和 8 - oxo 含量的影响存在差异。对 9 - oxo 而言,0 h 反应尚未开始,3 种油料比间不存在差异,当煎炸时间达到 2 ~ 4 h 时,油料比 30∶1 的 9 - oxo 含量显著高于油料比 10∶1和油料比 50∶1 的($p < 0.05$),煎炸时间为 6 h 时,油料比 50∶1 下 9 - oxo 含量与油料比 30∶1 的相比差异不显著;而当煎炸时间达到 8 h 和 12 h,油料比 50∶1 下生成了更多的 9 - oxo。以上现象表明,就 12 h 而言,油料比为 50∶1 时生成的 9 - oxo 最多,此时薯条量少,煎炸油持续保持高温[19],同时水分沸腾起泡引入空气致使油脂氧化产生 9 - oxo,而油料比 10∶1 时生成的 9 - oxo 最少,此时冷冻薯条的加入量较大,引入大量的水分,一方面使得油温远低于实际煎炸温度,另一方面过量的薯条吸附了油脂的二级

氧化产物,从而使得煎炸油中的醛类减少[20]。对8-oxo而言,煎炸4、8、10、12 h时油料比30∶1的8-oxo含量显著高于另外两种油料比的,同时除0 h和8 h外,油料比10∶1下的8-oxo含量最低。从12 h来看,不同油料比的8-oxo含量由大到小顺序为30∶1>50∶1>10∶1,这与同一时间下9-oxo的略微不同,9-oxo含量顺序为50∶1>30∶1>10∶1。Huang等[21]表示在相同温度下9-oxo的生成率最高,而8-oxo的生成率最低。在本研究中油料比50∶1时煎炸油的持续高温可以使9-oxo生成量超过油料比30∶1的,而8-oxo并未达到相同的效果。因此,为控制饱和型GCAs的生成,本研究中选择油料比为10∶1。

3 结 论

高油酸葵花籽油煎炸薯条的方式、频次、温度和油料比均会影响GCAs(8-oxo、9-oxo)的生成。可通过有效控制煎炸食品的煎炸条件,如采用连续煎炸方式,适当降低煎炸温度和煎炸频次,控制油料比为10∶1,达到降低煎炸食品中饱和型GCAs的含量及保障煎炸食品安全性的目的。

参考文献:

[1] 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.

[2] 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.

[3] XIE M Z, SHOULKAMY M I, SALEM A M H, et al. Aldehydes with high and low toxicities inactivate cells by damaging distinct cellular targets[J]. Mutat Res-Fund Mol M, 2016, 786: 41-51.

[4] GOICOECHEA E, BRANDON E F A, BLOKLAND M H, et al. Fate in digestion in vitro of several food 54 components, including some toxic compounds coming from *omega*-3 and *omega*-6 lipids[J]. Food Chem Toxicol, 2011, 49(1): 115-124.

[5] BERDEAUX O, MARQUEZ-RUIZ G, DOBARGANES C. Selection of methylation procedures for quantitation of short-chain glycerol-bound compounds formed during thermoxidation[J]. J Chromatogr A, 1999, 863(2): 171-181.

[6] BOGUSZ B A. Assessing presence of alternate lipid oxidation pathways from volatile products detected by gas chromatography [D]. New Brunswick: Rutgers-Newark, 2015.

[7] PERI I, SAGUY S. Continuous injection of water and antioxidants possible roles on oil quality during frying[J]. LWT-Food Sci Technol, 2015, 64(2): 919-925.

[8] GRZELIŃSKA E, BARTOSZ G, GWOŹDZIŃSKI K, et al. A spin-label study of the effect of gamma radiation on erythrocyte membrane. Influence of lipid peroxidation on membrane structure[J]. Int J Radiat Biol Relat Stud Phys Chem Med, 1979, 36(4): 325-334.

[9] 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.

[10] HOUHOULA D P, OREOPOULOU V, TZIA C. The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep-fat frying[J]. J Sci Food Agric, 2003, 83(4): 314-319.

[11] 王进英. 油茶籽油热稳定性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2017.

[12] 蒋甜燕, 魏为连. 煎炸过程中大豆油品质变化研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(13): 279-281.

[13] 陈丹丹, 施炎炎, 袁琛凯, 等. 循环用食用油酸价的变化与评价[J]. 福建分析测试, 2020, 29(2): 44-46.

[14] 安柯静. 油脂煎炸过程极性组分与甘油三酯聚合物及其它组分的关联性研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2018.

[15] 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 [2022-07-04]. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109696.

[16] 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.

[17] MA L, LIU G, LIU X. Amounts of malondialdehyde do not accurately represent the real oxidative level of all vegetable oils: a kinetic study of malondialdehyde formation[J]. Int J Food Sci Technol, 2019, 54(2): 412-423.

[18] CHEN H, CAO P, LI P, et al. Effect of water content on thermal oxidation of oleic acid investigated by combination of EPR spectroscopy and SPME-GC-MS/MS[J]. Food Chem, 2017, 221: 1434-1441.

[19] 徐立荣. 食品煎炸过程最佳风味区间的定义、表征及影响因素[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2021.

[20] ALADEDUNYE F A, PRZYBYLSKI R. Degradation and nutritional quality changes of oil during frying[J]. J Am Oil Chem Soc, 2008, 86(2): 149-156.

[21] HUANG J H, GUO Y J, LIN J Y, 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 [2022-07-04]. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132596.