

摘要

煎炸过程中油脂的甘油三酯热氧化会产生大量的醛类化合物,根据分子量大小可将醛类分为非挥发性甘油酯核心醛(GCAs)和挥发性低分子醛,这些醛广泛存在于煎炸体系,对人体具有潜在危害。论文以高油酸葵花籽油(HOSO)为煎炸用油,从食物组分与油脂氧化相互作用的角度出发,选择了潜在影响醛类化合物生成的一类天然组分氨基酸,探究其对挥发醛和非挥发GCAs生成的影响。主要研究内容如下:

首先,GC-MS定性明确煎炸薯条油样中的GCAs和挥发醛。体系中共检出4种主要的GCAs,包括2种饱和GCAs——8-氧代醛酸酰基甘油三酯[GCAs(8-oxo)]和9-氧代醛酸酰基甘油三酯[GCAs(9-oxo)],2种不饱和GCAs——8-癸烯醛酸酰基甘油三酯[GCAs(10-oxo-8)]和9-十一碳烯醛酸酰基甘油三酯[GCAs(11-oxo-9)];共检出24种主要的挥发醛类物质,包括6种饱和挥发醛——丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛,13种单不饱和挥发醛——(E)-2-丁烯醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-戊烯醛、(Z)-2-庚烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-辛烯醛、(Z)-2-壬烯醛、(E)-2-壬烯醛、(Z)-2-癸烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E)-2-十一烯醛、反式-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛和5-乙基环戊-1-烯羧醛,4种多不饱和挥发醛——(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,Z)-2,4-癸二烯醛和(E,E)-2,4-癸二烯醛,1种取代基挥发醛——苯甲醛。上述研究结果表明,煎炸体系中共鉴定出4种GCAs和24种挥发醛。

其次,按2.5 mM、5 mM或10 mM向煎炸油中分别添加甘氨酸、组氨酸或蛋氨酸,研究比较不同添加量时三种氨基酸对HOSO煎炸薯条过程中GCAs生成的影响。氨基酸对GCAs的抑制效果依次为蛋氨酸>组氨酸~甘氨酸,10 mM添加量下可分别使煎炸油中GCAs平均总量比未添加氨基酸的空白组下降了47.76%、26.86%和22.74%;且氨基酸对不饱和GCAs的抑制作用强于饱和的,以蛋氨酸为例,10 mM的蛋氨酸使饱和、不饱和GCAs的平均含量比相应空白组分别下降了35.88%、70.11%;就三种氨基酸对四种GCAs的抑制效果而言,组氨酸较其他两种氨基酸能更有效地抑制GCAs(8-oxo)的生成,煎炸12 h油样中10 mM添加量下比未添加的空白组降低了33.33%,蛋氨酸则可更有效地抑制另外三种GCAs(9-oxo、10-oxo-8、11-oxo-9),相同条件下含量分别降低了37.90%、80.30%和78.35%。PCA和聚类热图分析得出,煎炸后期(8 h~12 h)GCAs迅速积累,此时蛋氨酸表现出明显的抑制GCAs作用,尤其是对不饱和GCAs的抑制,效果非常显著,且该效果随添加量增大而增强。上述研究结果表明,蛋氨酸对GCAs尤其是不饱和GCAs抑制效果最强。

再次,研究2.5 mM、5 mM和10 mM的甘氨酸、组氨酸和蛋氨酸对HOSO煎炸薯条过程中挥发醛生成的影响。三种氨基酸对挥发醛的抑制效果依次为蛋氨酸>组氨酸~甘氨酸,10 mM添加量下使煎炸油中挥发醛平均总量比空白组分别下降了38.11%、20.50%和14.19%;氨基酸对各类挥发醛的抑制作用为多不饱和挥发醛>单不饱和挥发醛>饱和挥发醛,且以蛋氨酸的抑制效果最显著,10 mM的蛋氨酸使得饱和、单不饱和、多不饱和挥发醛的平均含量比相应空白组分别下降了24.21%、52.40%、54.73%,在多不饱和

挥发醛中,占比高的(E,E)-2,4-癸二烯醛、(E,Z)-2,4-癸二烯醛和(E,E)-2,4-庚二烯醛含量降低显著,在煎炸 12 h 时分别为 60.92%、62.47%和 29.51%。PCA 和聚类热图分析得出,挥发醛在煎炸后期(8 h~12 h)积累加快,蛋氨酸对挥发醛的抑制作用随时间而增强,尤其是对多不饱和挥发醛的抑制,这种增强效应更加显著。上述研究结果表明,蛋氨酸对挥发醛尤其是多不饱和挥发醛抑制效果最强。

最后,探讨油脂氧化与醛类物质生成之间的相关性,并以抑制醛类生成作用最佳的蛋氨酸为例,推测其影响醛类生成的可能机制。GCAs 和挥发醛的生成均与油脂氧化指标过氧化值(POV)、*p*-茴香胺值(*p*-AnV)和总氧化值(TOTOX)在 0.01 水平上显著强正相关,且两类醛中的不饱和型醛与氧化的相关性强于饱和醛,蛋氨酸在抑制煎炸油氧化劣变方面所表现出的强抗氧化作用与醛类抑制作用一致,10 mM 的蛋氨酸添加量可使煎炸 12 h 相应油样的 POV 下降 1.30 mmol/kg,*p*-AnV 下降 30.11, TOTOX 下降 37.43。进一步分析煎炸油中蛋氨酸的特征挥发产物,发现添加蛋氨酸的煎炸油较其他油样中多检出了源于蛋氨酸的 12 种美拉德反应特征挥发物——5 种含硫化合物、3 种酮、2 种醛、1 种吡啶、1 种噻唑,包括:蛋氨酸 Strecker 降解的典型特征产物 3-甲硫基丙醛及相应氧化产物,Strecker 产物进一步反应生成的吡啶和噻唑,美拉德反应中间产物糠醛及吡咯酮、吡啶酮、呋喃酮。另一方面,蛋氨酸的添加并没有增强 DPPH 清除自由基的能力,据此,结合 POV 数据推测蛋氨酸影响醛类生成的机制主要源于蛋氨酸在美拉德反应中的 Strecker 降解作用和还原脂质氢过氧化物作用。

关键词: 甘油酯核心醛; 挥发醛; 煎炸; 氨基酸; 脂质氧化

Abstract

Thermal oxidation of triglycerides in frying process produces a large number of aldehydes, which can be divided into non-volatile glyceride core aldehydes (GCAs) and volatile low-molecular aldehydes according to their molecular weight. These aldehydes are widely present in frying systems and are potentially harmful to humans. High oleic sunflower oil (HOSO) was used as the frying oil in this paper. From the perspective of the interaction between food components and lipid oxidation, amino acids that can potentially affect aldehyde production were selected to explore their effects on the production of volatile aldehydes and non-volatile GCAs. The main studies were as follows:

First, GCAs and volatile aldehydes were identified in the frying oil samples by GC-MS. Four GCAs were detected in the frying system, including 8-oxo-acyl triglycerides [GCAs (8-oxo)], 9-oxo-acyl triglycerides [GCAs (9-oxo)], 8-decenoic-acid acyl triglyceride [GCAs (10-oxo-8)] and 9-undecylenic-acid acyl triglyceride [GCAs (11-oxo-9)]. The first two were saturated and the last two were unsaturated. A total of twenty-four volatile aldehydes were detected. The six saturated volatile aldehydes are butyraldehyde, valeraldehyde, hexanal, heptanal, octanal and nonanal. The thirteen monounsaturated volatile aldehydes were (E)-2-butenal, (E)-2-hexenal, (E)-2-pentenal, (Z)-2-heptenal, (E)-2-heptenal, (E)-2-octenal, (Z)-2-nonenal, (E)-2-nonenal, (Z)-2-decenal, (E)-2-decenal, (E)-2-undecenal, trans-4,5-epoxy-(E)-2-decenal and 5-ethylcyclopent-1-enecarboxaldehyde. The four polyunsaturated volatile aldehydes were (E,E)-2,4-heptadienal, (E,E)-2,4-nonadienal, (E,Z)-2,4-decadienal and (E,E)-2,4-decadienal. A substituent volatile aldehyde is benzaldehyde. The above results showed that four GCAs and twenty-four volatile aldehydes were identified by frying system.

Next, methionine, histidine or glycine were added to the frying oil at concentrations of 2.5 mM, 5 mM or 10 mM, respectively, to investigate the effects of the three amino acids on the production of GCAs in the frying oils at different additions. The inhibition effect was stronger for methionine than for histidine and glycine, and the latter two had similar effects. Compared with the blank group without added amino acids, 10 mM glycine, histidine and methionine decreased the average total amount of GCAs in frying oil by 47.76%, 26.86% and 22.74%, respectively. The inhibitory effect of amino acids on unsaturated GCAs was stronger than that of saturated ones. Taking methionine as an example, 10 mM methionine decreased the average content of saturated and unsaturated GCAs by 35.88% and 70.11%, respectively, compared with the corresponding blank group. In terms of the inhibitory effects of the three amino acids on the four GCAs, histidine inhibited the production of GCAs (8-oxo) more effectively than the other two amino acids, with a 33.33% reduction in the 12 h frying oil sample at 10 mM addition compared to the blank group without addition. However, methionine inhibited the other three GCAs (9-oxo, 10-oxo-8, and 11-oxo-9) more effectively under the same conditions, with a reduction of 37.90%, 80.30%, and 78.35%, respectively. PCA and clustering heat map analysis concluded that GCAs accumulated rapidly in the late frying period (8 h~12 h), when methionine showed a significant inhibition effect on GCAs, especially on unsaturated GCAs, and this effect was enhanced with increasing addition amount. These results indicate that methionine has the

strongest inhibitory effect on GCAs, especially unsaturated GCAs.

Again, the effects of 2.5 mM, 5 mM and 10 mM glycine, histidine and methionine on volatile aldehyde production during frying were investigated. The inhibitory effects of the three amino acids were stronger for methionine than for histidine and glycine, and the average total volatile aldehydes in the frying oil decreased by 38.11%, 20.50% and 14.19%, respectively, compared with the blank group at 10 mM addition. The inhibitory effect of amino acids on polyunsaturated volatile aldehydes was stronger than that of monounsaturated volatile aldehydes and much stronger than that of saturated volatile aldehydes, and the inhibition effect of methionine was the most significant. 10 mM Methionine resulted in a decrease in the average content of saturated, monounsaturated and polyunsaturated volatile aldehydes by 24.21%, 52.40% and 54.73%, respectively, compared to the corresponding blank group. Among the polyunsaturated volatile aldehydes, the high proportion of (E,E)-2,4-decadienal, (E,Z)-2,4-decadienal and (E,E)-2,4-heptadienal decreased significantly to 60.92%, 62.47% and 29.51%, respectively, at 12 h of frying. PCA and cluster thermogram analysis concluded that the accumulation of volatile aldehydes was accelerated in the late frying period (8 h~12 h), and the inhibitory effect of methionine on volatile aldehydes was enhanced with time, especially for polyunsaturated volatile aldehydes, and this enhanced effect was more significant. These results showed that methionine had the strongest inhibitory effect on volatile aldehydes, especially polyunsaturated volatile aldehydes.

Finally, the correlation relationship between lipid oxidation and aldehyde production was explored and possible mechanisms by which methionine affects aldehyde production were speculated. The production of both GCAs and volatile aldehydes were significantly and strongly positively correlated with the peroxide value (POV), *p*-anisidine value (*p*-AnV) and total oxidation value (TOTOX) at the 0.01 level. Meanwhile, unsaturated aldehydes of both types of aldehydes were more strongly correlated with oxidation than saturated aldehydes. The strong antioxidant effect of methionine in inhibiting oxidative deterioration of frying oil was consistent with that of aldehydes. 10 mM methionine addition reduced POV by 1.30 mmol/kg, *p*-AnV by 30.11 and TOTOX by 37.43 in the corresponding oil samples after 12 h of frying. Next, the characteristic volatile products of methionine in the frying oil were further analyzed. Twelve characteristic volatiles derived from methionine were found to be abundant in the methionine-added frying oil, including five sulfur-containing compounds, three ketones, two aldehydes, one pyridine and one thiazole. Among these, the characteristic product of methionine Strecker degradation, 3-(methylthio)propionaldehyde, and the corresponding oxidation product were detected. The pyridine and thiazole were generated by further reaction of the Strecker product of methionine. And the pyrrolidone, pyridone, furanone and furfural detected were intermediate products of the Maillard reaction. On the other hand, the addition of methionine did not enhance the ability of DPPH to scavenge free radicals. Accordingly, combined with POV data, it was hypothesized that the mechanism of methionine affecting aldehyde production mainly originated from the Strecker degradation and reduction of lipid hydroperoxides by methionine in the Maillard reaction.

Keywords: glycerol core aldehyde, volatile aldehyde, frying, amino acid, lipid oxidation

中英文缩略词对照表

缩略词	英文名称	中文全称
GCA	Glycerol ester core aldehydes	甘油酯核心醛
GCA (8-oxo)	Glycerol ester core aldehydes (8-oxooctanoate)	8-氧代醛酸酰基甘油三酯
GCA (9-oxo)	Glycerol ester core aldehydes (9-oxononoate)	9-氧代醛酸酰基甘油三酯
GCA (10-oxo-8)	Glycerol ester core aldehydes (10-oxo-8-decenoate)	8-癸烯醛酸酰基甘油三酯
GCA (11-oxo-9)	Glycerol ester core aldehydes (11-oxo-9-undecylenate)	9-十一碳烯醛酸酰基甘油三酯
Me-8-oxo	Methyl 8-oxooctanoate	8-氧代辛酸甲酯
Me-9-oxo	Methyl 9-oxodecanoate	9-氧代壬酸甲酯
Me-10-oxo-8	Methyl 10-oxo-8-decenoate	10-氧代-8-癸烯酸甲酯
Me-11-oxo-9	Methyl 11-oxo-9-undecylenate	11-氧代-9-十一碳烯酸甲酯
Gly	Glycine	甘氨酸
His	Histidine	组氨酸
Met	Methionine	蛋氨酸
PCA	Principal component analysis	主成分分析
HCA	Hierarchical cluster analysis	凝聚层级聚类分析
HOSO	High oleic sunflower oil	高油酸葵花籽油
GC-MS	Gas chromatography mass spectrometry	气相色谱-串联质谱法
SFA	Saturated fatty acids	饱和脂肪酸
UFA	Unsaturated fatty acids	不饱和脂肪酸
MUFA	Monounsaturated fatty acids	单不饱和脂肪酸
PUFA	Polyunsaturated fatty acids	多不饱和脂肪酸
POV	Peroxide value	过氧化值
<i>p</i> -AnV	<i>p</i> -Anisidine value	<i>p</i> -茴香胺值
TOTOX	Total oxidation value	全氧化值
PCC	Pearson correlation coefficient	皮尔森相关性系数

目 录

1 绪论.....	1
1.1 煎炸概述.....	1
1.2 煎炸过程中的醛类物质.....	2
1.2.1 煎炸过程中所产生醛的主要种类和机制	2
1.2.2 甘油酯核心醛.....	5
1.2.3 挥发醛类化合物.....	5
1.3 氨基酸在油脂中的抗氧化研究	6
1.3.1 氨基酸在煎炸过程中参与的反应.....	6
1.3.2 氨基酸在常温油脂体系中的抗氧化研究	7
1.3.3 氨基酸在煎炸油脂体系中的抗氧化研究	7
1.4 氨基酸影响醛类物质生成的研究现状	8
1.5 立题背景与意义.....	9
1.6 课题研究主要内容.....	9
2 材料与方法.....	11
2.1 材料与仪器.....	11
2.1.1 实验原料与试剂.....	11
2.1.2 实验仪器与设备.....	11
2.2 实验方法.....	11
2.2.1 高油酸葵花籽油脂脂肪酸组成的测定.....	11
2.2.2 煎炸实验.....	11
2.2.3 核心醛的测定.....	12
2.2.4 挥发性醛类物质的测定.....	12
2.2.5 油样劣变指标的测定.....	13
2.2.6 自由基清除活性的测定.....	13
2.2.7 数据分析.....	13
3 结果与讨论.....	14
3.1 原料油基本指标与煎炸油样中主要醛类化合物	14
3.1.1 原料油的脂肪酸组成及基本理化指标	14
3.1.2 煎炸油中甘油酯核心醛的定性定量.....	15
3.1.3 煎炸油中主要挥发醛的定性定量.....	18
3.2 氨基酸对煎炸油中核心醛生成的影响	22
3.2.1 氨基酸对煎炸油中四种核心醛总量的影响	22
3.2.2 氨基酸对煎炸油中饱和核心醛含量的影响	23
3.2.3 氨基酸对煎炸油中不饱和核心醛含量的影响	24

3.2.4 氨基酸对煎炸油中核心醛组成的影响	25
3.2.5 PCA 分析氨基酸对 GCAs 生成的影响.....	26
3.2.6 聚类热图分析氨基酸对 GCAs 生成的影响	28
3.3 氨基酸对煎炸油中挥发醛生成的影响	29
3.3.1 氨基酸对煎炸油中挥发醛总量的影响	29
3.3.2 氨基酸对煎炸油中饱和挥发醛含量的影响	30
3.3.3 氨基酸对煎炸油中单不饱和挥发醛含量的影响	32
3.3.4 氨基酸对煎炸油中多不饱和挥发醛含量的影响	34
3.3.5 氨基酸对煎炸油中挥发醛组成的影响	35
3.3.6 PCA 分析氨基酸对挥发醛生成的影响.....	36
3.3.7 聚类热图分析氨基酸对挥发醛生成的影响	39
3.4 氨基酸对煎炸油劣变指标的影响	40
3.4.1 煎炸油醛类物质与油脂氧化的相关性	40
3.4.2 氨基酸对煎炸油过氧化值的影响.....	42
3.4.3 氨基酸对煎炸油 p-茴香胺值的影响	43
3.4.4 氨基酸对煎炸油总氧化值的影响.....	43
3.5 蛋氨酸对醛类抑制的可能机制分析	44
3.5.1 煎炸油中源于蛋氨酸的特征挥发性产物分析	44
3.5.2 蛋氨酸对煎炸油 DPPH 自由基清除能力的影响	47
3.5.3 蛋氨酸影响醛类生成的可能机制.....	47
主要结论与展望	49
主要结论.....	49
展望.....	49
参考文献.....	51
附录 A:表.....	57

1 绪论

1.1 煎炸概述

煎炸是指把食物浸入到 150°C~190°C 的热油中，油、食物和空气在高温下相互接触，使食物由外部向内部成熟，同时发生热量、水分和油脂的相互传递的一种食物处理方式^[1]。煎炸作为一种典型的传统烹饪技术，在食物加工熟制过程中发生了诸多组分间的物质交换和一系列的物理化学反应。如图 1-1 所示，煎炸时，由于煎炸温度、空气中的氧、食品中的水分等因素的影响，使煎炸油发生了极为复杂的物理化学变化，包括氧化、水解、热降解、热聚合等。

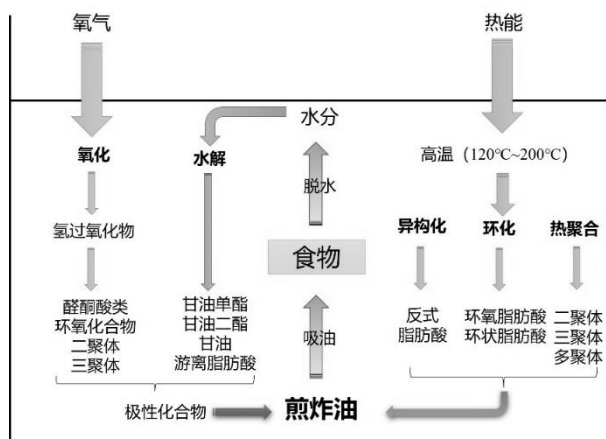


图 1-1 煎炸油在煎炸过程中发生的各种理化反应

Fig. 1-1 Various physicochemical reactions occurring in the frying oil during the frying process

氧化反应是导致油脂劣变的主要原因之一，包括自动氧化、热氧化和光敏氧化等，煎炸过程中的油脂氧化以自动氧化为主。甘油三酯所含不饱和脂肪酸（UFA）的自动氧化分为三个阶段，即链引发、链传播和链终止^[2]。如图 1-2 所示，在链引发阶段，不饱和脂质（RH）在引发剂的催化下失去氢自由基并形成烷基自由基（R•）；在传播阶段，R•与氧反应形成的烷过氧自由基（ROO•）夺取另一分子 RH 中的氢形成氢过氧化物（ROOH），这一阶段耗氧量急剧增加，过氧化值随之增大；在第三阶段自由基通过相互碰撞结合形成稳定的非自由基产物，链反应终止^[3]。反应产生的初级氧化产物 ROOH 会在其他外界因素的作用下发生一系列环化、重组和剪切等化学反应形成挥发性产物和非挥发性产物。通常情况下，油脂自动氧化会产生两类分解产物：一类为挥发性物质，包括小分子的醛、酮、醇类和短链烷烃类化合物，这些挥发物大多在煎炸过程中随蒸汽从煎炸油中逸出，主要对煎炸食物的感官品质造成影响；另一类为非挥发性物质，主要为羰基、酮基、羟基和环氧化物，这部分化合物则保留在煎炸体系中，或附着于煎炸食物上，并伴随食物的摄入进入人体造成损害^[4]。

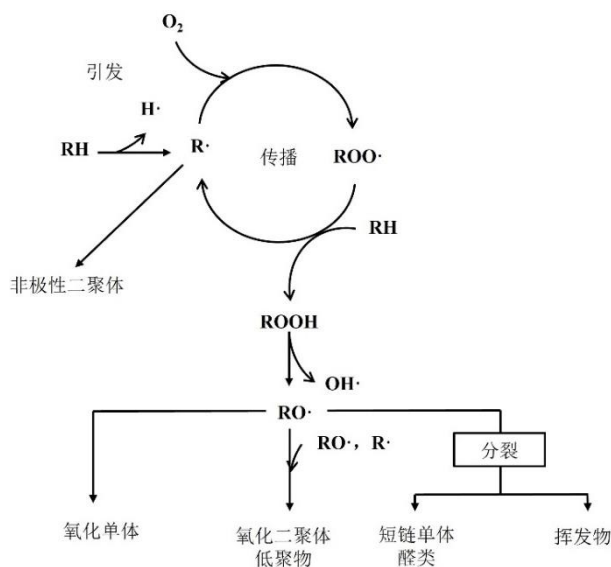


图 1-2 自动氧化机制简图

Fig. 1-2 Simplified scheme of automatic oxidation

此外，煎炸过程中油脂还会发生水解和聚合反应。水解反应主要是由于煎炸食物中的水会攻击甘油三酯分子上的酯键所致，反应产物包括甘油二酯、甘油单酯、甘油和游离脂肪酸^[5]。游离脂肪酸的存在会使油脂产生异味并发生酸败，其含量常随着煎炸次数的增加而增加^[6]。酸值常被用来监测游离脂肪酸的含量，我国食品安全国家标准 GB 2716-2018 规定酸值 ≤ 4 mg KOH/g。聚合反应是指煎炸后期煎炸油中同一分子甘油三酯或不同分子甘油三酯上的多双键脂肪酸之间发生聚合反应，产生以氢过氧基、环氧基、羟基、羰基、-C-O-C-、-C-O-O-C-键连接为主的二聚物和多聚物，这些聚合物的分子量在 692 Da-1600 Da 之间^[5]。聚合物的形成导致油的粘度增加、食物起泡、吸油量高和颜色变差等，同时具有潜在毒性^[7]。

1.2 煎炸过程中的醛类物质

1.2.1 煎炸过程中所产生醛的主要种类和机制

如上所述，煎炸过程发生了一系列复杂的物理化学反应，加之甘油三酯及其脂肪酸组成的种类多样，使得油脂在煎炸过程中生成了各种不同的产物，现已被确定的物质高达 400 多种，其中包括约 50 种被鉴定为对消费者具有潜在癌症风险物质^[8]。这些化合物包括氧化甘油三酯及其聚合物^[9]、多环芳烃^[10]、杂环胺^[11]、丙烯酰胺^[11]、环状脂肪酸^[12]、单氯丙醇酯和缩水甘油酯^[13]等，严重危害着人类健康。其中，以氧化甘油三酯最为复杂多样，醛类物质即为非常有代表性的一类氧化甘油三酯，由于醛类在甘油三酯的二级产物中所占比例较大^[14-15]，因此，从食品安全的角度来看，煎炸过程中醛类化合物的形成与控制研究非常重要。

在食品煎炸过程中会形成大量的醛类，这些醛主要由多不饱和甘油三酯的热氧化产生。醛的种类多而复杂，根据其分子质量大小可以将醛类分为含有甘油三酯的高分子质量醛（甘油酯核心醛^[16]，简称 GCAs）和不含甘油三酯的低分子质量醛，其中不含甘油三酯酰基的醛，又可根据支链上是否含氧分为含酮基、羟基或环氧基的醛类；还可根据

C=C 键的数目可分为饱和醛、单不饱和醛和多不饱和醛等^[17]。

饱和脂肪常温下性质稳定，但是，其在高温条件下也可生成醛类化合物，尽管饱和脂肪酸产生的醛类物质仅仅占油脂煎炸过程中所产生醛类物质的一小部分。高温煎炸过程中，氧气缺乏，饱和脂肪酸可通过热分解产生烯醛类化合物（如丙烯醛）；有氧条件下的热氧化主要是 α 、 β 、 γ 位上的亚甲基受到氧的攻击生成 ROOH，并进一步热分解为醛类^[18]。

不饱和脂肪酸在高温下的热氧化是醛类物质的主要来源。热氧化的机理遵从于自动氧化，但反应速率快于自动氧化。如图 1-3 所示，以油酸甘油三酯为例，当油酸受到单线态氧的攻击时，与 C=C 相邻的 C8 和 C11 上的 H 由于键能低而被抽出形成两个烯丙基^[19]。氧会攻击烯丙基中间体末端的碳原子，生成 4 种氢过氧化物异构体，分别为 8-氢过氧化物（8-ROOH）、9-氢过氧化物（9-ROOH）、10-氢过氧化物（10-ROOH）和 11-氢过氧化物（11-ROOH），从而产生四种氧化途径：（1）甘油三酯上油酸的 C8 失去了一个 H 原子后与 O₂ 结合并提取一个 H 形成 8-ROOH，在高温下 O-O 键断裂生成 RO•，随后发生均裂，在 C7~C8 之间通过 A 途径断裂产生 2-十一烯醛，或在 C8~C9 之间通过 B 途径产生 GCAs（8-oxo）和不饱和烷基链，不饱和烷基链进一步氧化生成癸醛。（2）油酸的 C11 失去 H 原子，经电子重排后使得 C9 的 H 原子失去，并在 C10~C11 之间形成双键，脂质烷氧自由基与 O₂ 结合并提取一个 H 形成 9-ROOH，生成 RO•并进一步进行均裂，在 C8~C9 之间通过 A 途径断裂产生 2-癸烯醛，或在 C9~C10 之间通过 B 途径生成 GCAs（9-oxo）和不饱和烷基链，不饱和烷基链进一步氧化生成壬醛。（3）油酸的 C8 首先失去一个 H 原子，经电子重排后，C10 的 H 原子失去，并在 C8~C9 之间形成双键，与 O₂ 结合并提取一个 H 形成 10-ROOH，生成 RO•并进一步进行均裂，在 C9~C10 之间通过 A 途径断裂产生壬醛，或在 C10~C11 之间通过 B 途径生成 GCAs（10-oxo-8）和饱和烷基链。（4）油酸的 C11 首先失去 H 原子并与 O₂ 结合提取 H，形成 11-ROOH，RO•发生均裂，在 C10~C11 之间通过 A 途径生成辛醛，或在 C11~C12 之间通过 B 途径断裂产生 GCAs（11-oxo-9）和饱和烷基链。

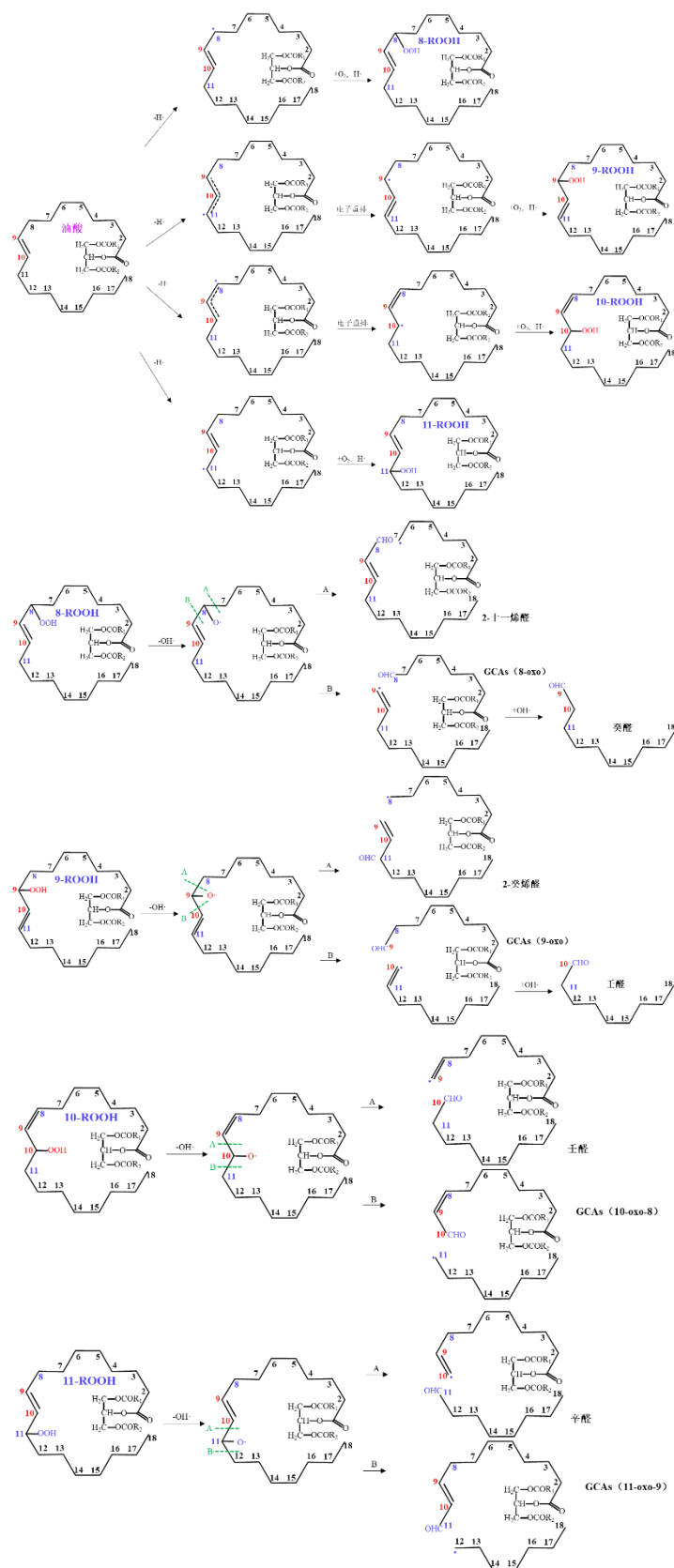


图 1-3 油酸甘油三酯中氢过氧化物（8-ROOH、9-ROOH、10-ROOH 和 11-ROOH）和 GCAs（8-oxo、9-oxo、10-oxo-8、11-oxo-9）及挥发醛（辛醛、壬醛、癸醛、2-癸烯醛和 2-十一烯醛）在热氧化过程中的形成途径^[20]

Fig. 1-3 Formation pathways of hydroperoxide (8-ROOH, 9-ROOH, 10-ROOH and 11-ROOH) and GCAs (8-oxo, 9-oxo, 10-oxo-8, 11-oxo-9) and volatile aldehydes (octanal, nonanal, decanal, 2-decanal and 2-undecanal) in oleic acid triglycerides during thermal oxidation^[20]

此外, 高温还会导致两个 $\text{ROO}\cdot$ 生成两分子 $\text{RO}\cdot$ 和一分子 O_2 , 新生成的 $\text{RO}\cdot$ 发生 β -均裂, 也可直接生成醛类物质^[21]。还有部分饱和醛可通过不饱和醛的进一步反应转化而来^[22]。

1.2.2 甘油酯核心醛

GCA_s 是指在脂质氧化过程中仍与甘油骨架连接的羰基片段, 属于一类非挥发型高级醛, 通过脂质氧化 β -裂解的 B 途径产生。油酸经过氧化后生成的 GCA_s 结构通式如图 1-4 所示。与挥发性醛不同, GCA_s 被保留在煎炸油和煎炸食物中, 并通过食物摄入进入体内, 与 DNA 和蛋白质形成加合物, 破坏生物活性^[24]。此外, GCA_s 可能导致体内形成羰基应激^[25], 并与细胞膜结合, 影响其结构和功能, 严重威胁人类健康^[26]。因此, GCA_s 被认为具有潜在毒性。

先前的研究已经表明 GCA_s 的形成主要是由油的热氧化引起的, 并且遵循自由基链式反应。Sjovall^[27-28]通过高效液相串联电喷雾电离质谱技术, 从氧化的玉米油和葵花籽油中鉴定出了 113 种核心醛, 其中以一元醛为主, 主要为带 9-oxo 的 GCA_s。2005 年, Velasco 等^[29]在 180°C 下对橄榄油和葵花籽油进行 5 h、10 h 和 15 h 的加热处理后, 发现检测到的主要脂肪酸甲酯中含有 8-氧代辛酸甲酯 (8-氧代-C8:0)、9-氧代壬酸甲酯 (9-氧代-C9:0), 证实加热氧化产生的与甘油结合的化合物中含有 GCA_s。2012 年, Berdeaux 等^[30]通过 GC-MS 从 180°C 加热的油酸和亚油酸甲酯中鉴定出八种含酯基和醛基的脂肪醛甲酯, 并确认为 GCA_s 的甲酯化产物。王俏君^[4]利用 GC-MS 对高油酸葵花籽油 (富含油酸)、大豆油 (富含亚油酸) 和亚麻籽油 (富含亚麻酸) 加热 12 h 后的核心醛产物进行了分析, 共检测出三种核心醛, 包括 8-氧代辛酸甲酯 (Me-8-oxo)、9-氧代壬酸甲酯 (Me-9-oxo) 和 10-氧代-8-癸烯酸甲酯 (Me-10-oxo-8) 并使用内标法进行定量, 同时证明了 GCA_s 的种类和含量依赖于加热时间、温度和原始油的脂肪酸组成。郭彦君^[23]在王俏君的基础上检测出了新的 11-氧代-9-十一碳烯酸甲酯 (Me-11-oxo-9) 并在煎炸温度下研究得出空气接触方式、水分、三价铁离子均会影响高油酸型食用油中 GCA_s 的生成, GCA_s 的生成符合准一级动力学, 且油脂的深度氧化、水解和 GCA_s 生成相关性。

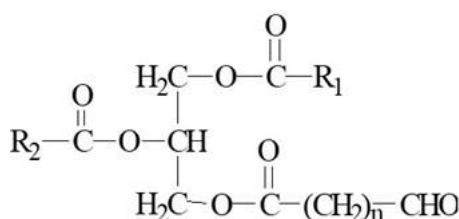


图 1-4 GCA_s 的结构示意图^[23]

Fig. 1-4 Schematic diagram of GCA_s^[23]

1.2.3 挥发醛类化合物

油脂热氧化过程中氢过氧化物的 β -均裂的 A 途径 (如图 1-3 所示) 所产生的醛大多具有挥发性, 是油脂二级氧化的主要产物, 与油脂的风味密切相关, 超过一定浓度会产生不愉快的气味并对人体健康产生影响。根据支链是否含氧, 分为支链含氧和不含氧醛

类化合物^[31], 结构示意图如图 1-5 所示。

支链不含氧的醛类化合物根据双键数量可分为饱和挥发醛、单不饱和挥发醛、多不饱和挥发醛, 一般情况下, 含一个双键的不饱和挥发醛比相同链长的饱和挥发醛活性强, 而含两个双键的多不饱和挥发醛的活性更佳。这些醛类化合物的碳链长度一般在 3 个~12 个碳原子之间^[32], 含量在氧化挥发物中所占比例较大。油脂氧化产生的饱和挥发醛主要包括丙醛、丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、癸醛, 醛的含量和种类随着脂肪酸含量的变化而变化。曹君^[33]发现辛醛、壬醛、癸醛的产生与油酸密切相关, 戊醛、己醛的产生与亚油酸密切相关, 乙醛、丙醛、丁醛的产生与亚麻酸密切相关。油脂氧化产生的单不饱和挥发醛种类繁多, 主要包括 2-丙烯醛、2-丁烯醛、2-戊烯醛、2-庚烯醛、2-辛烯醛、2-壬烯醛、2-癸烯醛和 2-十一烯醛等, 与饱和挥发醛类似, 这些不饱和挥发醛也与脂肪酸密不可分。其中 2-癸烯醛与油酸含量有关, 2-丙烯醛、2-庚烯醛、2-辛烯醛和 2-壬烯醛与亚油酸联系紧密, 2-戊烯醛和 2-己烯醛则与亚麻酸相关^[33]。油脂氧化产生的多不饱和挥发醛类主要包括 2,4-庚二烯醛和 2,4-癸二烯醛, 二者分别来自亚麻酸和亚油酸的氧化分解。

油脂热氧化还会产生支链上含氧的饱和挥发醛和 α,β -不饱和挥发醛, 主要由 ω -3 系列和 ω -6 系列多不饱和脂肪酸氧化产生。其中含氧饱和挥发醛包括 4-氧代烷醛和 2,3-环氧烷醛, α,β -不饱和挥发醛包括 4-氧代-(E)-2-烯醛、4-羟基-(E)-2-烯醛和 4,5-环氧-(E)-烯醛。 α,β -不饱和挥发醛具有很强的神经毒性, 是慢性炎症、神经退行性疾病、成人呼吸窘迫综合征、动脉粥样硬化、糖尿病以及各种癌症的潜在诱发因素^[22]。

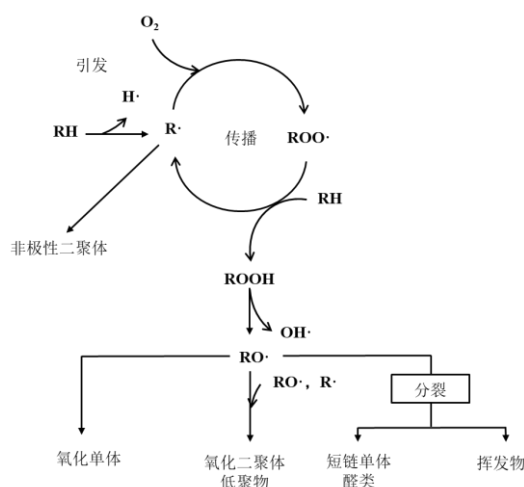


图 1-5 煎炸油中可能存在的挥发醛类化合物结构示意图

Fig. 1-5 Schematic diagram of the structure of volatile molecule aldehydes that may be present in frying oil

1.3 氨基酸在油脂中的抗氧化研究

1.3.1 氨基酸在煎炸过程中参与的反应

除上述油脂氧化外, 其他食物组分也会在煎炸过程中参与或发生反应, 如水分、淀粉、蛋白质、碳水化合物、金属离子等, 所涉及反应包括: 淀粉糊化、蛋白质变性、水分蒸发、吸油、酶失活、焦糖化和美拉德褐变等。这些反应均可能影响煎炸食物的质量

[34],正是这一系列的反应赋予了煎炸食物诱人的外观、酥脆的口感和令人愉悦的风味。

氨基酸作为一类主要的食物组分,已被证明参与多种化学反应,包括直接热解、脱氨反应、与挥发醛的结合、美拉德反应及 Strecker 降解^[35]。在有碳水化合物存在下,氨基酸与其发生美拉德反应,所产生的产物对脂质氧化具有一定的抑制作用,包括美拉德反应挥发性产物和末端产物类黑精均可抑制不饱和脂肪酸的氧化反应^[36-37]。即使在没有碳水化合物存在的情况下,氨基酸还可与脂质氧化衍生的醛类物质发生美拉德反应。在这个过程中,脂质氧化产物会使氨基酸发生 Strecker 降解,并产生三种化合物:Strecker 醛、 α -酮酸和胺。这些化合物会进一步参与反应, α -酮酸会转化为 Strecker 醛和比原氨基酸少两个碳的醛,胺会转化为 Strecker 醛和烯烃;Strecker 醛会被氧化生成更短的醛^[38]。氨基酸的美拉德反应与 Strecker 降解反应会给体系引入丙烯酰胺和杂环胺。此外,当温度超过 300°C 会导致氨基酸的热解反应,此反应不涉及碳水化合物的存在,是氨基酸单独高温条件下发生的反应,且热解产物通常是致癌的^[39]。除上述美拉德产物具抗氧化活性外,氨基酸还具有清除自由基、螯合金属离子以及协同生育酚的能力^[40],这使得氨基酸在抗氧化方面也发挥着天然优势。

1.3.2 氨基酸在常温油脂体系中的抗氧化研究

众所周知,氨基酸具有抗氧化作用,因此,氨基酸可以发挥油脂抗氧化剂的作用。然而早期的氨基酸抗氧化活性研究大多集中在低于煎炸温度的亚油酸甲酯、水包油乳液或散装油体系,或只评估了体外自由基清除能力。Gopala Krishna 等^[41]指出亚油酸甲酯体系中,氨基酸侧链存在脂肪烃、碱性氨基、羟基或硫醇基团可提高其在高相对湿度下的抗氧化功效。Karel 等^[42]在冻干模型系统中通过测压法和共轭二烯法发现亚油酸甲酯的自动氧化受到组氨酸、赖氨酸及半胱氨酸等的影响。Marucuse^[43]使用耗氧量测量方法检测了鲑鱼油乳液中 10 种氨基酸的抗氧化活性,并观察到组氨酸是这些氨基酸中最强的抗氧化剂,证明了氨基酸能够作为主要抗氧化剂,同时与 α -生育酚协同抗氧化。随后该学者进一步发现在亚油酸和亚油酸甲酯的水乳液中,氨基酸的抗氧化活性随着 pH 从中性往酸性的过渡而下降^[44]。另,据报道,蛋氨酸、苏氨酸、赖氨酸和组氨酸可减缓红花水包油乳液中的氧气吸收速率^[45]。Ahmad 等^[46]将 27 种氨基酸以水溶液形式添加到红花油、向日葵油和棉籽油的混合油中,通过测定活性氧和储藏时间发现蛋氨酸、脯氨酸、赖氨酸及半胱氨酸表现出抗氧化活性,而当这些氨基酸以固体形式加入时,却未表现出抗氧化或促氧化。Filipenko 等^[47]研究了添加氨基酸对葵花籽油在油水乳状液中氧化过程的影响。现已证实,氨基酸及其盐类(氢氯化物)都具有抗氧化作用。随着分子中氮原子数量的增加,氨基酸的抗氧化作用增强。氨基是一个反应活性位点,在该位点,乳状液中油的氧化过程受到抑制。氨基酸及其盐类(氢氯化物)作用于油水界面,加速油水体系中脂质过氧化物化合物的分解,形成分子产物。同样,氨基酸在乳脂中也表现优异^[48]。

1.3.3 氨基酸在煎炸油脂体系中的抗氧化研究

近年来,学者们将氨基酸的抗氧化研究延伸至高高温煎炸油领域,并证实以固体粉

末形式直接添加氨基酸也可很好地表现出抗氧化活性。Hwang 等^[49]将 20 种氨基酸以固体形式直接添加到 180°C 的大豆油中，通过 HPLC 测定聚合物生成量和 NMR 波谱测定大豆油中烯烃质子的损失发现侧链含额外硫醇、硫醚或氨基的氨基酸在油炸条件下具有较强的抗氧化活性，并明确氨基酸与生育酚具协同作用。同时还发现具较高亲脂性的氨基酸抗氧化活性更强，且单个氨基酸比肽或蛋白质水解物更有效^[50]。Hwang 等^[49,51]的多项研究均证明了蛋氨酸在葵花籽油、花生油、玉米油、菜籽油、橄榄油和高油酸大豆油等植物油中表现最佳。尤其是 5.5 mM 的蛋氨酸表现出的抗氧化活性甚至优于 0.02% 的 TBHQ，并优于同一条件下的迷迭香提取物和绿茶提取物（已商用天然抗氧化剂），研究还证实蛋氨酸与抗坏血酸有拮抗作用，两者不建议同时使用。该学者还发现氨基酸中的亲脂性、羧基酯化、氨基二甲基化、烷基链的长度均会影响其抗氧化活性^[50]。Heng 等^[52]也证实了蛋氨酸在煎炸油理化指标及氧化稳定性方面表现出与 TBHQ 相当的抗氧化活性。当然，也有报道发现氨基酸在某些条件下表现出促氧化作用^[45-46,53-54]。因此，有必要开展研究，挖掘氨基酸在食品和食用油中作为抗氧化剂的潜力。

1.4 氨基酸影响醛类物质生成的研究现状

醛类物质和食品安全密切相关，醛的减控备受重视，因此，醛类物质生成的影响研究一直是食品科研领域的重要组成部分。就减少和控制醛类物质而言，主要通过两条途径，一是通过抑制脂质氧化控制醛类化合物的产生；二是通过与醛类化合物发生反应对其起到消减的作用。抗氧化剂对食品体系醛类物质的影响，主要是通过清除自由基、螯合金属、淬灭单线态氧和光敏剂以及灭活脂氧合酶来减缓油脂氧化速率、抑制脂肪氧化，进而减少醛类化合物的累积。目前研究最多的是天然酚类化合物^[55]，如 Wu 等^[56]的研究发现油茶籽粕酚类提取物可很好地减少煎炸过程中的 GCAs 并降低油脂的 *p*-茴香胺值，但酚类热稳定性问题限制了其在煎炸油中的应用。氨基酸作为一类天然抗氧化剂，其对醛类生成和抑制方面的影响研究，引起了诸多学者的关注。研究较多的为反应活性较高的二羰基化合物，包括丙烯醛、丙二醛、乙二醛等。Zou 等^[57]发现在饼干中添加半胱氨酸、甘氨酸和赖氨酸可很好地抑制美拉德产生的羟甲基糠醛（HMF），且半胱氨酸和赖氨酸能分别通过缩硫醛和席夫碱反应与 HMF 形成加合物从而消减 HMF 的含量。江楷煜等^[58]通过体外模拟体系发现食物蛋白质消化物释放的氨基酸能有效消除丙烯醛、乙二醛等小分子二羰基化合物。氨基酸在油脂体系中同样表现出了降低醛类物质含量的作用，Zhou 等^[59]将组氨酸和脂质氧化产生的饱和醛己醛混合加热，发现组氨酸可淬灭己醛，且含组氨酸的二肽比组氨酸减少的更多。Martin-Rubio 等^[60]在大豆油中添加 2% 的赖氨酸可以显著降低 α,β -不饱和醛的浓度，并且通过 LC-MS 检测到赖氨酸-醛加合物的形成。

醛高亲电的原因在于存在强的反应位点，即 C=O 键，而不饱和醛还具有 C=C 键。氨基酸中有两大类可与这些位点发生强反应。第一类，含硫类物质可以通过硫醚（醇）键对醛的双键进行亲核攻击，发生加成并进一步反应，生成醛-硫醇加合物或噻唑环，这类物质中，以半胱氨酸和蛋氨酸的研究最多，而蛋氨酸已明确在煎炸油中具强抗氧化性^{[49]-[51]}，同时《氨基酸含量表（中国）》数据表明鱼类富含组氨酸，猪肉、羊肉、牛肉等

红肉富含蛋氨酸，因此蛋氨酸在煎炸油抗氧化领域具应用潜力。第二类，含氮类物质，反应活性不如含硫化合物，但除氨基酸共有的氨基可发生加成反应外，含氮的侧链也可发生加成，进而环化成大分子，这类物质中研究最多的为组氨酸、赖氨酸，区别在于组氨酸侧链为亚氨基代表的咪唑环，已有研究表明具氨基和咪唑环的肌肽对丙烯醛的捕获强于其他含氮物质^[61]，推测咪唑环对醛的作用强于其他氨基，同时鱼类食材中组氨酸丰富，因此组氨酸也具备煎炸油抗氧化潜力。这两类物质的本质，在于它们的氨基和巯基位点可亲核加成高亲电性的醛类物质，并由此形成迈克尔加合物和席夫碱加合物^[61]，这类醛-氨基酸加合物往往被证明具有抗氧化活性^[62]。

1.5 立题背景与意义

随着社会进步和人们健康意识的提高，消费者不仅仅关注于煎炸食品悦人的风味及口感，更对煎炸油以及煎炸食品安全性的要求越来越高。醛类化合物作为一类对人体健康存在潜在危害的风险因子，一直是国内外食品安全研究领域的重点。

从上述不饱和脂肪酸的氧化产物可看出，没有食物组分参与下所发生的理化反应及其产物已非常复杂多样，而实际煎炸过程，食物组分（如水分、淀粉、蛋白质、碳水化合物、金属离子等）的引入使得煎炸过程中的反应更加多元和复杂。氨基酸既是一种食物组分又具有抗氧化活性，本研究旨在探讨氨基酸在煎炸体系下对油脂的抗氧化作用，为了避免食物组分过多对油脂煎炸氧化产生的复杂影响，论文采用组分相对简单的薯条开展煎炸研究，将氨基酸加入油脂进行煎炸实验，通过分析不同氨基酸对煎炸过程中非挥发 GCAs 和挥发性醛类化合物形成和分布的影响，以及煎炸油氧化指标（过氧化值、*p*-茴香胺值和总氧化值）的变化，探究氨基酸的添加是否改善了煎炸油的品质。

论文以油酸含量较高的 HOSO 为研究对象，纯淀粉基质的薯条为煎炸食材，以避免食物自身所含氨基酸的影响。温度（168℃）设定参照国内快餐店（如麦当劳和肯德基）标准，模拟门店一天（12 h）不换油煎炸条件下体系中醛类变化情况。蛋氨酸、组氨酸和甘氨酸的选择考量了两个指标，以无特殊侧链的甘氨酸为对照，首先选择的标准是具抗氧化特性的含硫和含氮侧链；其次在常用煎炸食材肉类中的含量较多，如鱼类富含组氨酸，猪肉、羊肉、牛肉等红肉富含蛋氨酸。氨基酸的添加量也考量了两个指标：首先是根据 Hwang 等人^[52]最佳添加量 5.5 mM 为中间参考值设置低添加量和高添加量；其次是肉中该氨基酸含量的计算，以蛋氨酸为例，猪肉中的氨基酸含量可高达 680 mg/100 g 肉，换算为 4.56 mmol/100 g 肉。结合二者，氨基酸添加量以 5 mM 为中间值，分别设定低浓度 2.5 mM 和高浓度 10 mM。

通过课题研究，探讨天然食物组分蛋氨酸、组氨酸和甘氨酸如何影响煎炸油中的非挥发性 GCAs 和挥发醛类生成的影响，这一工作对于煎炸体系中醛类化合物的调控和保障煎炸油及煎炸食物的安全具有重要意义。

1.6 课题研究主要内容

以 HOSO 为煎炸用油，从食物组分与油脂氧化相互作用的角度出发，选择了潜在影响醛类化合物生成的一类天然组分氨基酸，探究其对挥发醛和非挥发 GCAs 生成的影响。

具体研究如下：

(1) 通过 GC-MS 对 168°C 煎炸 12 h 的 HOSO 中 GCAs 和挥发醛进行定性定量分析，明确主要醛类物质。

(2) 研究蛋氨酸、组氨酸和甘氨酸的种类和添加量对 168°C HOSO 煎炸薯条过程中 GCAs 组成和含量的影响，并结合 PCA 和聚类热图进行分析，探究氨基酸影响 GCAs 生成的规律。

(3) 研究蛋氨酸、组氨酸和甘氨酸的种类和添加量对 168°C HOSO 煎炸薯条过程中挥发醛组成和含量的影响，并结合 PCA 和聚类热图进行分析，探究氨基酸影响挥发醛生成的规律。

(4) 分析醛类指标与油脂主要劣变指标（过氧化值、*p*-茴香胺值和总氧化值）之间的相关性，进一步探究蛋氨酸、组氨酸和甘氨酸的种类和添加量对 168°C HOSO 煎炸薯条过程中煎炸油劣变指标的影响。

(5) 分析最优氨基酸蛋氨酸的特征风味产物，结合自由基清除能力，推测氨基酸影响 GCAs 和挥发醛生成的可能机制。

2 材料与amp;方法

2.1 材料与amp;仪器

2.1.1 实验原料与amp;试剂

高油酸葵花籽油，由青岛海智源生命科技有限公司提供；冷冻薯条，购自于内蒙古蓝威斯顿薯业有限公司。主要试剂：[29²H]十五烷酸甲酯标准品（核心醛内标，纯度 99.1%），购自于上海甄准生物科技有限公司；1,2-邻二氯苯（风味内标，纯度 99.9%），购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；氨基酸（纯度 99%）、甲醇钠、无水硫酸钠、无水乙醚、异丙醇、氢氧化钠标准滴定液、酚酞、三氯甲烷、冰乙酸、可溶性淀粉、硫代硫酸钠标准滴定液、碘化钾、对甲氧基苯胺氯化钠、异辛烷等分析纯，均购自于上海国药试剂有限公司；叔丁基甲基醚、正己烷、甲醇等色谱纯，均购自于百灵威科技有限公司。

2.1.2 实验仪器与amp;设备

WeighMax XJ-6K116 电炸锅（最大容量 0.5 L），购自于湖北艾格丽经贸有限公司；UV-1800 紫外可见分光光度计，购自于上海美谱达仪器有限公司；Eppendorf 5810 离心机，购自于德国艾本德公司；Agilent 7820A 气相色谱仪、DB-Fast FAME 色谱柱（30 m×0.25 mm，0.25 μm），均购自于美国安捷伦公司；Trace 1300 ISQ 气相色谱质谱联用仪（GC-MS），购自于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），购自于意大利米伽科技有限公司（苏州）；EL204 电子天平，购自于上海梅特勒托利多公司。

2.2 实验方法

2.2.1 高油酸葵花籽油脂肪酸组成的测定

参照王俏君^[4]快速甲酯化的方法进行样品处理。色谱条件：采用 Agilent 7820A 气相色谱分析脂肪酸，配备氢火焰电离检测器和 DB-Fast FAME 色谱柱。升温程序：初温 60°C 保持 3 min，以 5°C/min 升至 175°C 保持 15 min，再以 2°C/min 升至 220°C 保持 10 min。高纯氮气为载气，流速设定为 1 mL/min。进样口和检测器温度均为 250°C；分流比为 1:100；进样量为 1 μL。取 37 种脂肪酸甲酯混合标准溶液注入气相色谱仪，对色谱峰进行定性，以面积归一法进行定量。

2.2.2 煎炸实验

参照王俏君^[4]的方法并略微调整。煎炸试验在 WeighMax XJ-6K116 电炸锅中进行。首先，将 HOSO（300 mL）倒入油炸锅中，将氨基酸（添加量 2.5 mM、5 mM 或 10 mM）添加到 HOSO，并在 5 min 内加热至 168±5°C。冷冻薯条大小控制在 5 cm×1 cm×1 cm，每批次炸 20 g、3 min，每小时炸 2 次，煎炸 12 h 后停止油炸操作。在 0 h、2 h、4 h、6

h、8 h、10 h 和 12 h 分别取样 10 mL，待油温冷却后储存在-4°C，待测。

2.2.3 核心醛的测定

油样中 GCAs 测定的前处理方法参考王俏君^[4]的方法。在 15 mL 防爆离心管中称取 0.3 g 油样，溶于 3 mL 叔丁基甲基醚和 2 mL 0.2 M 的甲醇钠溶液，加入 100 μ L 内标溶液（1 mg/mL）漩涡震荡 1 min，室温下静置 2 min；随后加入 0.1 mL 硫酸-甲醇溶液（0.5 M）漩涡振荡 5 s 以中和体系中生成的碱；再加入 3 mL 超纯水漩涡振荡 10 s，在转速为 3500 r/min 下离心 5 min，取上层有机层 1 mL 于 5 mL 压盖式离心管中，用氮吹仪（45°C）挥干溶剂后，移取 1 mL 色谱级正己烷复溶，并加入适量无水硫酸钠粉末漩涡振荡 2 s，用 1 mL 一次性注射器吸取样液，过 0.22 μ m 有机滤膜，注入 2 mL 棕色进样瓶，备测。采用 GC-MS 对核心醛进行定性定量，色谱和质谱条件参照王俏君^[4]的方法，简述如下：

色谱条件：采用 GC-MS（Trace 1300 ISQ，美国）分析核心醛，配备 Mega-WAX Plus 色谱柱（30 m \times 0.25 mm，0.25 μ m）。升温程序：从 90°C（保持 2 min）以 6°C/min 的速度升温至 240°C（保持 10 min）。氦气用作载气，流速 1.2 mL/min。进样口和检测器温度均为 250°C；分流比 1:40；进样量 1 μ L。质谱条件：离子化模式为 EI，电子轰击能量 70 eV。传输线温度 250°C，离子源温度 200°C。扫描范围 m/z 40-240。

对各目标成分色谱峰自动积分，采用内标法计算其含量，定量公式（1）如下：

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

式中：

C_i —GCAs 浓度（mg/g）；

A_i —醛酸甲酯的峰面积；

A_{is} —内标物质的峰面积；

m_{is} —加入样品的内标物质的质量，mg；

m —油样的质量，g；

f_i' —校正因子，1；

α —醛酸甲酯对应 GCAs 的换算系数，其中 GCAs（8-oxo）、GCAs（9-oxo）、GCAs（10-oxo-8）和 GCAs（11-oxo-9）的 α 分别为 4.42、4.16、3.97 和 3.77。

2.2.4 挥发性醛类物质的测定

顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用（HF-SPME-GC-MS）方法参考徐立荣^[63]的研究。

固相微萃取条件：称取油样 3 \pm 0.02 g 于 20 mL 顶空瓶中，加入 20 μ L 内标溶液（1,2-邻二氯苯，1031 μ g/mL），同时加入转子，转速为 500 rpm。顶空瓶加恒温水浴温度：60°C，平衡时间：4 min，顶空吸附时间：30 min。萃取结束后取出再插入 GC 进样口解吸 5 min，进样口温度 250°C。

色谱条件：采用 GC-MS 配备 Mega-WAX Plus 柱（30 m \times 0.25 mm，0.25 μ m）分析挥发性风味物质。程序升温：初温 50°C 保持 2 min，以 5°C/min 升至 80°C，再以 10°C/min 升至 230°C，保持 12 min，最后以 10°C/min 升至 240°C 保持 2 min。载气为高纯氦气（纯

度 99.99%)，流速为 1.2 mL/min，进样口温度 250℃。质谱条件：传输线温度 250℃，离子源温度 230℃，电离方式为 EI，电子轰击能量为 70 eV；扫描范围 m/z 35-600。

对挥发性风味成分进行 GC-MS 分析之后，得到总离子流图，再利用 NIST 11 谱库检索对其进行定性，并结合文献报道进行图谱解析，取正反匹配度高于 800 的确认为该化合物。采用内标法对每种物质进行定量。

2.2.5 油样劣变指标的测定

HOSO 的酸价的测定参照 GB 5009.229-2016^[64]，过氧化值的测定参照 GB 5009.227-2016^[65]，*p*-茴香胺值的测定则按照 GB/T 24304-2009^[66]。全氧化值按照如下公式 (2) 计算：

$$\text{TOTOX}=4\times\text{POV}+p\text{-AnV} \quad (2)$$

式中 TOTOX 为全氧化值；POV 为过氧化值，mmol/kg；*p*-AnV 为 *p*-茴香胺值。

2.2.6 自由基清除活性的测定

DPPH 自由基清除活性的测定参照了 Cao 等^[20]的方法。20 mg 油样溶于 1 mL 乙酸乙酯萃取，涡旋后，加入 4 mL DPPH 溶液 (40 mg/L 的乙酸乙酯溶液)，以乙酸乙酯溶剂做空白对照，测量其在波长 517 nm 处的吸光度 (A_i)。室温避光孵育 2 h，对照组 (1 mL 乙酸乙酯和 4 mL DPPH 溶液) 在 517 nm 处测定吸光度 (A_0)。使用以下公式 (3) 计算 DPPH 自由基清除活性：

$$\text{DPPH 自由基清除率}/(\%)=100\times\frac{A_0-A_i}{A_0} \quad (3)$$

2.2.7 数据分析

实验重复 2 次。采用 SPSS 21.0 对数据进行 Person 相关性分析、单因素方差分析 (ANOVA) 和 Duncan 的多范围检验， $p<0.05$ 则认为差异显著。采用 Origin 2021 和 GraphPad Prism 8 软件绘图，采用 MetaboAnalyst 绘制聚类热图。采用 Simca 14.1 软件对数据进行主成分分析。

3 结果与讨论

3.1 原料油基本指标与煎炸油样中主要醛类化合物

3.1.1 原料油的脂肪酸组成及基本理化指标

煎炸过程中产生的醛的种类和含量与原料油中的脂肪酸组成密切相关，基本理化性质反映了原料油的品质。高油酸葵花籽油的脂肪酸组成及含量、酸价、过氧化值、*p*-茴香胺值和总氧化值如表 3-1 所示。

表 3-1 高油酸葵花籽油的脂肪酸组成及理化性质

Tab. 3-1 Fatty acid composition and physicochemical properties of high oleic sunflower oil

	指标	HOSO
脂肪酸组成 (%)	C16:0	4.19±0.01
	C18:0	3.10±0.07
	C18:1	82.28±0.09
	C18:2	8.41±0.08
	C18:3	0.29±0.02
	C20:0	0.26±0.01
	C20:1	0.23±0.01
	C22:0	0.99±0.04
	C24:0	0.27±0.06
	ΣSFA	8.80±0.03
	ΣUFA	91.20±0.03
	ΣMUFA	82.51±0.08
	ΣPUFA	8.70±0.11
理化指标	酸价 (mg KOH/g)	0.15±0.01
	过氧化值 (mmol/kg)	0.64±0.06
	<i>p</i> -茴香胺值	3.97±0.11
	总氧化值	6.51±0.14

注：SFA，饱和脂肪酸；MUFA，单不饱和脂肪酸；PUFA，多不饱和脂肪酸。表中数据均为平均值±标准差，下同。

采用气相色谱分析原料油的脂肪酸组成并用面积归一法定量。由表 3-1 可知，HOSO 中饱和脂肪酸占比 8.80%，不饱和脂肪酸占比 91.20%，远高于传统的饱和型煎炸油，更利于人体健康。HOSO 脂肪酸以油酸含量最高，占比 82.28%，其次亚油酸，占比 8.41%，亚麻酸最少，占比仅 0.29%。高油酸型煎炸油含有丰富的生物活性成分有利于人体健康^[67]，油酸、亚油酸和亚麻酸的自动氧化反应速率之比为 1:40:100，油酸的氧化裂解速率远远低于亚油酸和亚麻酸^[68]，因此，高油酸型油脂是兼顾不饱和脂肪酸和抗氧化性能，是极具潜力的新一代煎炸油。从醛类生成的角度出发，煎炸油的脂肪酸组成会影响醛类物质的生成。Guillén 等^[69]发现油酸含量较高的橄榄油，煎炸后产生的 10 个~11 个碳原子的烷醛和烯醛的量较高；亚油酸含量高的葵花籽油，产生的(E)-2-庚烯醛、(E)-2-辛烯醛和 2,4-癸二烯醛量较多，亚麻酸含量高的亚麻籽油则产生更多的(E)-2-丙烯醛、(E)-2-

丁烯醛和 2,4-庚二烯醛。此外高油酸型油脂产生的 GCAs 多于饱和型和其它不饱和型油脂。Xu 等^[70]通过分析 HOSO、菜籽油和棉籽油煎炸后的 GCAs 发现,油酸含量较高的 HOSO 和菜籽油产生的 GCAs 含量明显高于饱和脂肪酸含量的棉籽油。王俏君^[4]以 HOSO、大豆油、亚麻籽油煎炸后发现,HOSO 加热时中产生更多的 GCAs。故从人体健康角度,HOSO 作为煎炸用油,有必要对其醛类生成和调控开展研究。

酸价、过氧化值、*p*-茴香胺值和总氧化值都是评价煎炸油品质的重要理化指标,可用来判断油脂在氧化变质的程度。从表 3-1 可知,高油酸葵花籽油的酸价和过氧化值分别为 0.15 mg KOH/g 和 0.64 mmol/kg,均远低于 GB 2716-2018 植物油食品安全国家标准规定的限量要求^[71](酸价 \leq 4 mg KOH/g,过氧化值 \leq 9.86 mmol/kg)。*p*-茴香胺值也未超过新鲜油的规定值 10^[72]。

3.1.2 煎炸油中甘油酯核心醛的定性定量

以 168°C煎炸薯条 12 h 的 HOSO 为例,对煎炸油样进行甲酯化处理,并通过 GC-MS 对甲酯化产物进行分析,图 3-1 所示为油样甲酯的总离子流图。

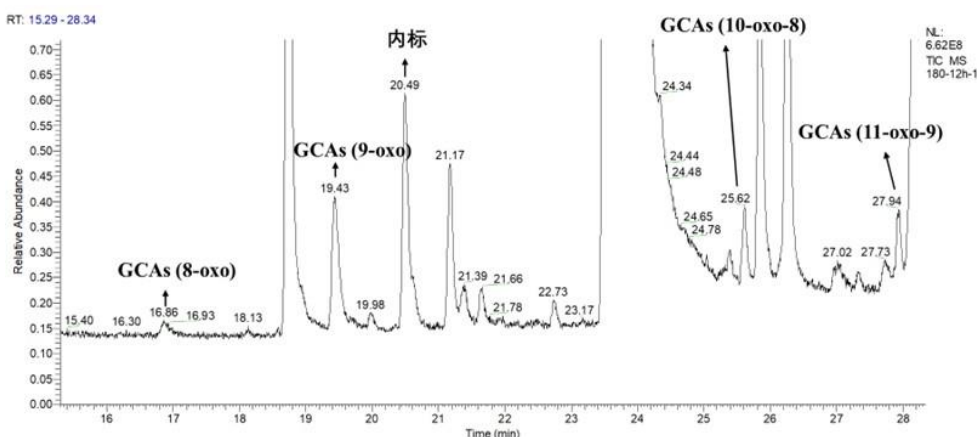


图 3-1 168°C煎炸薯条后的 HOSO 中 4 种 GCAs 甲酯产物总离子流图

Fig. 3-1 Total ion chromatogram of methyl ester products of the four GCAs in HOSO after frying French fries at 168°C

图 3-1 中标出了内标与四种 GCAs 醛酸甲酯的峰。依据 NIST 谱库及文献报道的 GCAs 特征离子碎片,共鉴定出 4 种醛酸甲酯产物,分别为 8-氧代辛酸甲酯(Me-8-oxo)、9-氧代壬酸甲酯 (Me-9-oxo)、10-氧代-8-癸烯酸甲酯 (Me-10-oxo-8) 和 11-氧代-9-十一碳烯酸甲酯 (Me-11-oxo-9),出现时间分别为 16.86 min、19.43 min、26.62 min 和 27.94 min,四种物质在 NIST 谱库中的匹配度均大于 800。表 3-2 列出了饱和醛酸甲酯 Me-8-oxo、Me-9-oxo 和不饱和醛酸甲酯 Me-10-oxo-8、Me-11-oxo-9 的主要碎片离子及其相对丰度,对应质谱图见图 3-2。

表 3-2 四种醛酸甲酯的碎片离子及其相对丰度 (%)

Tab. 3-2 Fragment ions of four methyl aldehyde acids and their relative abundance (%)

m/z	Me-8-oxo	Me-9-oxo	Me-10-oxo-8	Me-11-oxo-9
M ⁺	172 (ND)	186 (ND)	198 (ND)	212 (ND)
M-31	141 (20)	155 (22)	167 (5)	181 (3)
M-32	140 (2)	154 (5)	166 (7)	180 (3)
M-43	129 (47)	143 (40)	-	-
M-60	-	-	138 (50)	152 (10)
M-75	97 (60)	111 (66)	-	-
其他碎片	87 (100)	98 (15)	121 (25)	135 (22)
	74 (75)	87 (85)	110 (25)	123 (15)
	69 (80)	74 (100)	98 (60)	98 (70)
	59 (48)	69 (37)	87 (60)	87 (46)
	55 (56)	59 (35)	83 (65)	83 (70)
	41 (90)	55 (80)	74 (80)	74 (62)
		41 (43)	70 (60)	70 (44)
			69 (92)	69 (56)
			59 (51)	59 (38)
			55 (100)	55 (98)
			41 (70)	41 (61)

注：表中括号中数值表示碎片离子的相对丰度 (%), ND 表示未检出。

由表 3-2 推导, 四种醛酸甲酯在电离的情况下开始裂解, 脱去一个甲氧基 $[\text{CH}_3\text{O}\cdot]$ 产生碎片离子 $[\text{M}-31]^+$, 或脱去甲氧基加氢自由基 $[\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{H}\cdot]$ 产生碎片离子 $[\text{M}-32]^+$ 。随后 Me-8-oxo 和 Me-9-oxo 抽氢后发生 β -剪切脱去烷丁基 $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot]$ 产生碎片离子 $[\text{M}-43]^+$, 而 Me-10-oxo-8 和 Me-11-oxo-9 经另一途径产生碎片离子 $[\text{M}-60]^+$, 该形成机制尚不明确。此外, Me-8-oxo 和 Me-9-oxo 甲酯端脱去甲氧基 $[\text{CH}_3\text{O}\cdot]$ 后还发生了 Melafferty 重排产生碎片离子 $[\text{M}-75]^+$, Me-10-oxo-8 和 Me-11-oxo-9 则由于双键的加成在共轭氧/烯端更易发生裂解。在检测到的其他碎片中, m/z 41、55、59、69、74 和 87 为四种醛酸甲酯共有离子。m/z 41 $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot]^+$ 、m/z 55 $[\text{C}_4\text{H}_7\cdot]^+$ 和 m/z 69 $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$ 为同时脱去甲氧基和醛基形成的烷基碎片, m/z 59 $[\text{CH}_3\text{OC}=\text{O}^+]$ 和 m/z 74 $[\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{OH}^+)-\text{CH}_2\cdot]$ 为甲酯的两种特征碎片, m/z 87 也来自于甲氧基端的断裂^[73]。不饱和醛酸甲酯 Me-10-oxo-8 和 Me-11-oxo-9 中存在着更多的碎片, m/z 70 可能来源于 γ -H 的 Melafferty 重排及后续的 β -剪切; m/z 83 可能来源于可能源于共轭氧/烯结构与 α -C 的成环作用。尚无法解释 Me-9-oxo、Me-10-oxo-8 和 Me-11-oxo-9 中 m/z 98 形成机制。Me-8-oxo 特征离子为 m/z 141、129; Me-9-oxo 的特征离子是 m/z 143、155; Me-10-oxo-8 特征离子为 m/z 138; Me-11-oxo-9 的特征离子为 m/z 152、180、181。

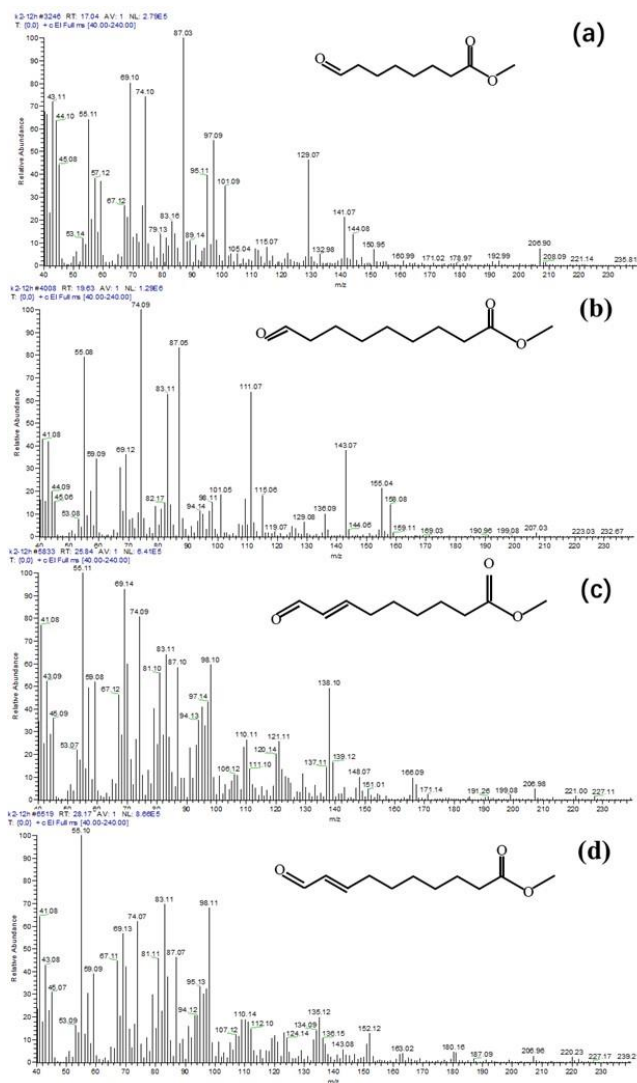


图 3-2 8-氧代辛酸甲酯 (a)、9-氧代壬酸甲酯 (b)、10-氧代-8-癸烯酸甲酯 (c) 和 11-氧代-9-十一碳烯酸甲酯 (d) 的质谱图

Fig. 3-2 Mass spectrum of methyl 8-oxooctanoate (a), methyl 9-oxodecanoate (b), methyl 10-oxo-8-decenoate (c) and methyl 11-oxo-9-undecenoate (d)

分析了 HOSO 煎炸 12 h 后的油样中 GCAs 的含量和组成。从表 3-3 可以看出, 饱和型 GCAs 占比较高, 共计 65.48%, 其中 GCAs (8-oxo) 含量最低, 而 GCAs (9-oxo) 含量最高, 占到 GCAs 总量的一半以上。不饱和 GCAs 占比 34.62%, GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 含量相近。

表 3-3 煎炸 12 h 后的 HOSO 中 GCAs 的种类及含量

Tab. 3-3 Composition and content of GCAs in HOSO after 12 h of frying

GCAs (mg/g)	HOSO	占比
GCAs (8-oxo)	0.10±0.01	7.73%
GCAs (9-oxo)	0.72±0.01	57.75%
GCAs (10-oxo-8)	0.23±0.00	18.62%
GCAs (11-oxo-9)	0.20±0.02	15.90%
GCAs 总量	1.24±0.01	

3.1.3 煎炸油中主要挥发醛的定性定量

通常，随着煎炸的进行，油脂中的挥发性成分会逐渐增加，为了更全面的确认本实验中油脂氧化所产生的挥发性成分，本节同样以煎炸 12 h 后的 HOSO 作为样品进行分析。通过谱库检索、保留时间及参考文献对比，油样中共鉴定出 75 种挥发性物质，其中醛类化合物 24 种、酮类化合物 16 种、杂环化合物 4 种、烃类化合物 9 种、醇类化合物 11 种、酸类化合物 9 种、酯类化合物 1 种，具体化合物及含量详见表 3-4。

表 3-4 煎炸 12 h 后 HOSO 中挥发性物质种类及含量

Tab. 3-4 Composition and content of volatile substances in HOSO after 12 h of frying

挥发性风味物质	RI	含量 ($\mu\text{g}/100\text{ g}$)
醛类化合物		
丁醛	852	3.57±0.60
戊醛	964	54.04±2.33
(E)-2-丁烯醛	1036	8.72±0.41
己醛	1072	284.25±20.42
(E)-2-己烯醛	1214	47.03±3.85
(E)-2-戊烯醛	1125	9.91±0.75
庚醛	1176	92.30±2.79
辛醛	1281	161.51±9.19
(Z)-2-庚烯醛	1295	10.01±1.42
(E)-2-庚烯醛	1319	280.86±10.25
壬醛	1385	1154.45±16.17
5-乙基环戊-1-烯羧醛	1412	14.50±0.46
(E)-2-辛烯醛	1424	100.23±1.73
(E,E)-2,4-庚二烯醛	1490	80.56±0.63
(Z)-2-壬烯醛	1499	1.01±0.14
苯甲醛	1521	11.54±0.95
(E)-2-壬烯醛	1530	56.32±1.85
(Z)-2-癸烯醛	1603	4.17±1.46
(E)-2-癸烯醛	1636	345.00±8.52
(E,E)-2,4-壬二烯醛	1696	10.89±0.19
(E)-2-十一烯醛	1743	211.52±3.56
(E,Z)-2,4-癸二烯醛	1757	82.86±0.27
(E,E)-2,4-癸二烯醛	1803	263.80±11.93
反式-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛	1994	8.71±0.40
酮类化合物		
丙酮	793	6.66±1.16
2-己酮	1070	1.16±0.24
2-庚酮	1174	15.10±0.15
3-辛酮	1247	3.45±0.02
2-辛酮	1278	6.99±0.16
3-乙基环戊烷-1-酮	1326	8.95±0.75

表 3-4 煎炸 12 h 后 HOSO 中挥发性物质种类及含量 (续表)

Tab. 3-4 Composition and content of volatile substances in HOSO after 12 h of frying (continued)

挥发性风味物质	RI	含量 ($\mu\text{g}/100\text{ g}$)
2-壬酮	1380	5.64±0.05
2-十一酮	1588	10.17±0.28
二氢-5-丙基-2(3H)-呋喃酮	1797	0.40±0.04
2-戊基环戊酮	1850	0.58±0.02
乙基环戊烯醇酮	1878	1.27±0.25
5-丁二氢-2(3H)-呋喃酮	1910	10.79±0.12
2-吡咯烷酮	2023	3.39±0.35
二氢-5-戊基-2(3H)-呋喃酮	2025	4.97±1.14
3-丁基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	2066	1.28±0.29
7-乙基-4-壬酮	2243	3.29±0.96
杂环类化合物		
2-丁基四氢呋喃	1152	6.96±0.43
2-戊基呋喃	1221	65.74±10.98
3-乙基吡啶	1373	6.93±1.49
2-戊基吡啶	1562	0.58±0.06
烃类化合物		
正辛烷	760	447.00±1.85
2-庚炔	938	3.62±0.10
丁基环戊烷	959	36.95±2.54
正癸烯	1027	5.75±0.32
(E)-1,3-壬二烯	1042	4.65±0.47
十一烷	1085	3.24±0.51
十二烷	1186	2.15±0.40
1-癸基-环己烯	1714	1.78±0.26
4-氧己-2-烯	1753	0.62±0.11
醇类化合物		
1-戊醇	1233	60.01±3.53
5-甲基-3-己醇	1280	0.67±0.07
正己醇	1337	7.79±0.24
4-辛醇	1366	4.24±25.86
3-辛醇	1378	25.86±4.21
1-辛烯-3-醇	1434	54.61±6.00
1-庚醇	1439	45.31±2.34
1-壬醇	1641	9.36±1.79
反式-2-十一碳烯-1-醇	1729	2.65±0.46
1,4-戊烷二醇	1860	3.58±0.57
苯乙醇	1895	6.28±0.57
酸类化合物		
乙酸	1445	24.57±5.81

表 3-4 煎炸 12 h 后 HOSO 中挥发性物质种类及含量 (续表)

Tab. 3-4 Composition and content of volatile substances in HOSO after 12 h of frying (continued)

挥发性风味物质	RI	含量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)
甲酸	1551	0.67±0.13
丁酸	1617	3.21±0.41
戊酸	1724	6.36±0.38
己酸	1830	51.55±10.06
庚酸	1937	21.19±0.99
辛酸	2044	115.60±14.68
壬酸	2143	293.27±16.88
癸酸	2249	43.66±3.61
酯类化合物		
甲酸辛酯	1540	61.93±4.31

注: RI 为在 DB-WAX 柱上计算的保留指数。

为了更清楚地了解表 3-4 中各类挥发性物质的含量占比, 将其数据进行计算得到各类挥发物的占比, 结果见表 3-5。

表 3-5 HOSO 煎炸后形成的挥发性化合物各组成占比

Tab. 3-5 Percentage of each composition of volatile compounds formed after HOSO frying

挥发性化合物	含量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	占比
醛类化合物	3297.76±17.87	68.38%
酮类化合物	96.63±1.16	2.00%
杂环化合物	80.22±12.96	1.66%
烃类化合物	505.75±0.10	10.49%
醇类化合物	220.37±13.57	4.57%
酸类化合物	560.08±9.16	11.61%
酯类化合物	61.93±4.31	1.28%

如上表 3-5 所示, 醛类化合物在煎炸油挥发物中所占比例最大, 达 68.38%。由此可见, 挥发性醛类物质不论是从绪论所述的安全性角度还是从物质占比而言, 都是非常值得关注的一类物质。

现有研究证实醛类物质的饱和度直接关系到其生理毒性, 不饱和醛具有的高反应性会与机体各种生物大分子的加快共价结合^[74]。为了更清楚的了解挥发性物质中醛类物质情况, 进一步将所测到醛类物质分为饱和(烷醛)、单不饱和(链烯醛)、多不饱和(链二烯醛)和取代基四类进行比较分析, 结果见表 3-6。

表 3-6 HOSO 煎炸后形成的醛类化合物各组成占比

Tab. 3-6 Percentage of each composition of aldehydes formed after HOSO frying

醛类化合物	含量 ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	占比	总占比
饱和挥发醛			
丁醛	3.57±0.06	0.11%	
戊醛	54.04±2.33	1.64%	
己醛	284.25±20.42	8.62%	53.07%
庚醛	92.30±2.79	2.80%	
辛醛	161.51±9.19	4.90%	
壬醛	1154.45±16.17	35.01%	
单不饱和挥发醛			
(E)-2-丁烯醛	8.72±0.41	0.26%	
(E)-2-戊烯醛	9.91±0.75	0.30%	
(E)-2-己烯醛	47.03±3.85	1.43%	
(Z)-2-庚烯醛	10.01±1.42	0.30%	
(E)-2-庚烯醛	280.86±10.25	8.52%	
(E)-2-辛烯醛	100.23±1.73	3.04%	
(Z)-2-壬烯醛	1.01±0.14	0.03%	33.30%
(E)-2-壬烯醛	56.32±1.85	1.71%	
(Z)-2-癸烯醛	4.17±1.46	0.13%	
(E)-2-癸烯醛	345.00±8.52	10.46%	
(E)-2-十一烯醛	211.52±3.56	6.41%	
5-乙基环戊-1-烯羧醛	14.56±0.46	0.44%	
反式-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛	8.71±0.40	0.26%	
多不饱和挥发醛			
(E,E)-2,4-庚二烯醛	80.56±0.63	2.44%	
(E,E)-2,4-壬二烯醛	10.89±0.19	0.33%	13.28%
(E,Z)-2,4-癸二烯醛	82.86±0.27	2.51%	
(E,E)-2,4-癸二烯醛	263.80±11.93	8.00%	
取代基挥发醛			
苯甲醛	11.54±0.95	0.35%	0.35%

由表 3-6 可以看出, 煎炸油所检测到的 24 种醛类化合物中, 饱和挥发醛含 6 种, 包括丁醛、戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛; 单不饱和挥发醛含 13 种, 包括(E)-2-丁烯醛、(E)-2-己烯醛、(E)-2-戊烯醛、(Z)-2-庚烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-辛烯醛、(Z)-2-壬烯醛、(E)-2-壬烯醛、(Z)-2-癸烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E)-2-十一烯醛、反式-4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛和 5-乙基环戊-1-烯羧醛; 多不饱和挥发醛含 4 种, 包括(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,Z)-2,4-癸二烯醛和(E,E)-2,4-癸二烯醛; 取代基挥发醛 1 种为苯甲醛。

表 3-6 同时给出了 HOSO 煎炸后形成的醛类化合物的组成占比。从不同类型醛所占比例来看, 饱和挥发醛在挥发醛总量中占比最高, 达 53.07%, 各饱和挥发醛的含量从高到低依次为: 壬醛、己醛、辛醛、庚醛等, 其中壬醛的占比最高, 为 35.01%, 这可能是因为壬醛的产生不仅来自 9-ROOH 裂解的不饱和烷基链的进一步氧化, 也来自于 10-

ROOH 直接裂解^[20]。单不饱和挥发醛占比第二，为 33.30%，各单不饱和挥发醛的含量从高到低依次为：(E)-2-癸烯醛、(E)-2-庚烯醛、(E)-2-十一烯醛等，其中，(E)-2-癸烯醛和(E)-2-十一烯醛分别是 8-ROOH 和 9-ROOH 的直接裂解氧化产物，而油酸为主导的煎炸油，其氧化通常会加剧这两种醛的积累^[20]。多不饱和挥发醛的占比为 13.28%，以 2,4-癸二烯醛的含量最高，两种构型的总量达到 10.51%。2,4-癸二烯醛不是基于经典脂质氧化机制中不饱和脂肪酸的直接氧化产物，Warner 等^[75]提出(E,E)-2,4-癸二烯醛是 9-ROOH 分解产生的 3-壬烯醛的过氧化产物，氢过氧化作用发生在 3-壬烯醛的 C5 位，通过分子内电子重排形成 2-壬烯醛-4-氢过氧化物，随后氢过氧化物损失产生(E,E)-2,4-癸二烯醛。此外，(E)-2-癸烯醛过氧化生成的 2,4-癸二烯醛，在高温含氧的条件下会分解生成一些低分子量产物，如戊醛、2-辛烯醛、2-壬烯醛等^[76]，这种分解煎炸油中醛类化合物变得更加复杂多样。取代基挥发醛占比很小，仅占 0.35%。

3.2 氨基酸对煎炸油中核心醛生成的影响

3.2.1 氨基酸对煎炸油中四种核心醛总量的影响

在餐馆及家庭的实际煎炸中，肉制品是主要的煎炸食物，氨基酸则是肉类食品中一类重要的营养成分且具有抗氧化活性，对煎炸油及煎炸食物的品质有很大的影响。因此，本节选择了鱼肉、猪肉和牛肉中常有的组氨酸、甘氨酸和蛋氨酸，以蛋氨酸在猪肉中的浓度为中间值并参照参考 Hwang^[50]对于蛋氨酸抗氧化的研究结果，设定 2.5 mM、5 mM、10 mM 分别对应低、中、高浓度，测定 12 h 煎炸过程中，HOSO 添加及不添加氨基酸情况下，油样中 GCAs 的总含量，探究氨基酸在不同添加量下 GCAs 总量的变化，结果见图 3-3。

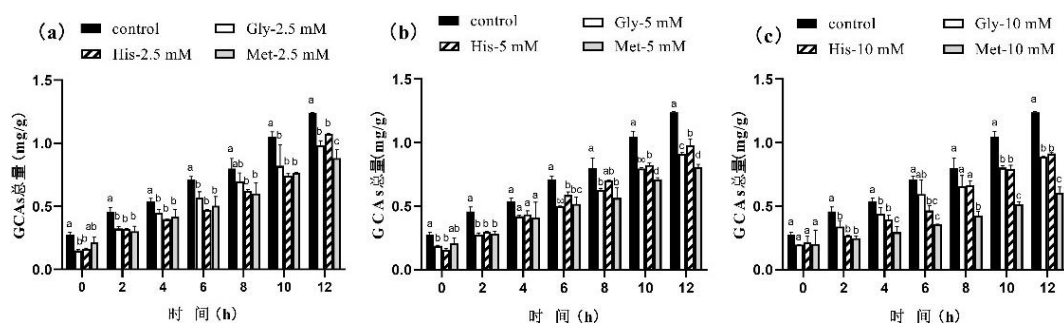


图 3-3 煎炸过程中不同添加量的氨基酸对 HOSO 中 GCAs 总量的影响

Fig. 3-3 Effect of different amounts of amino acids added during frying on the total content of GCAs in HOSO

从图 3-3 中可以看出，四组样品油中 GCAs 总量都随着煎炸时间的增加而增加，呈现出时间依赖性。煎炸 12 h 后，未添加氨基酸的空白组 HOSO 中 GCAs 总量最大，达到 1.24 mg/g，三种氨基酸的添加使得 GCAs 总量显著低于空白组($p < 0.05$)，表明三种氨基酸均可有效抑制 GCAs 总量增长。结果显示，低氨基酸添加量即可有效抑制 GCAs 的生成，添加 2.5 mM 氨基酸可以显著降低 GCAs 总量，除了 12 h 煎炸样品以外（蛋氨酸的抑制效果优于组氨酸和甘氨酸），其余时间点上三种氨基酸的抑制作用相当。但是，

随着氨基酸添加量的增加，三种氨基酸对 GCAs 抑制效果之间的差异逐渐显现，当添加量为 5 mM 和 10 mM 时，蛋氨酸对 GCAs 的抑制作用明显优于另外两种，根据附录 A 表 A-1，10 mM 的蛋氨酸将 GCAs 平均总量降低了 47.76%，而添加甘氨酸和组氨酸则分别降低了 22.74% 和 26.86%。这些结果表明，添加三种氨基酸可显著抑制 GCAs 总量的生成 ($p < 0.05$)，其中蛋氨酸的效果最显著。同时，2.5 mM、5 mM 和 10 mM 蛋氨酸使得 GCAs 平均总量比未添加氨基酸的空白组分别下降了 27.16%、30.92% 和 47.76%，表明蛋氨酸的抑制作用随着添加量的增加而增强。

3.2.2 氨基酸对煎炸油中饱和核心醛含量的影响

根据 3.1.2 的结果，本实验共检出了四种 GCAs，其中两种为饱和型、两种为不饱和型，为了探讨氨基酸对不同结构 GCAs 产生的影响。根据 GCAs 的双键数目，GCAs (8-oxo) 和 GCAs (9-oxo) 均属于饱和型 GCAs，本节将讨论三种氨基酸对这两种饱和 GCAs 的影响，结果如图 3-4 所示。

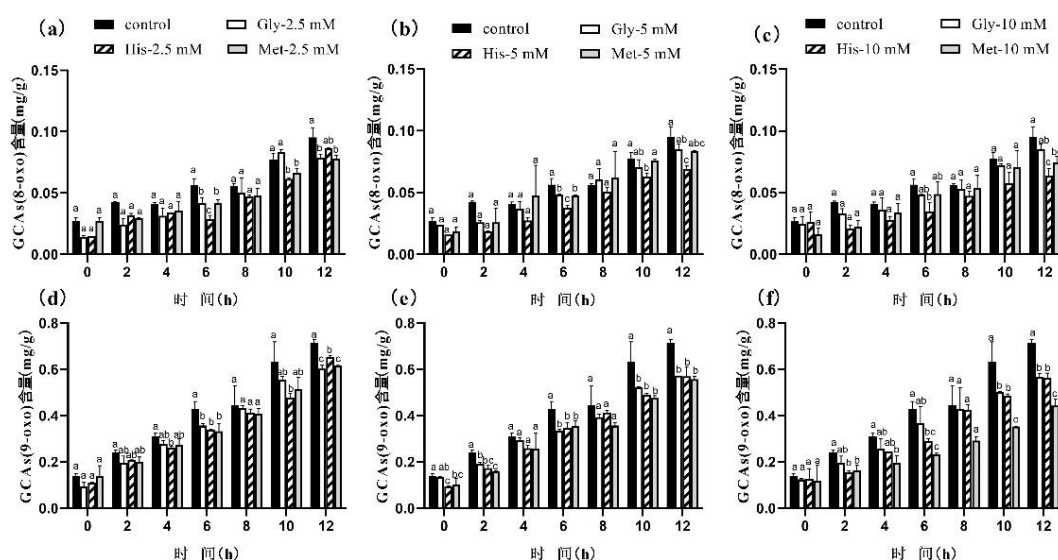


图 3-4 煎炸过程中不同添加量的氨基酸对 HOSO 中饱和 GCAs 含量的影响

(a-c) : GCAs (8-oxo) ; (d-f) : GCAs (9-oxo)

Fig. 3-4 Effect of different amounts of amino acids added during frying on the content of saturated GCAs in HOSO (a-c): GCAs (8-oxo); (d-f): GCAs (9-oxo)

由图 3-4 可知，GCAs (8-oxo) 和 GCAs (9-oxo) 的变化情况与 3.2.1 中 GCAs 总量的变化趋势基本一致。煎炸前期 (<4 h)，油样中添加氨基酸并不能显著影响两种饱和 GCAs 的生成，煎炸后期 (>6 h) 氨基酸才逐渐显示出差异化的抑制效果。当煎炸 12 h 后，未添加氨基酸的空白组煎炸油中 GCAs (8-oxo) 和 GCAs (9-oxo) 含量分别达到 0.10 mg/g 和 0.72 mg/g，后者是前者的 7 倍多，这是因为 GCAs (9-oxo) 可由油酸、亚油酸和亚麻酸三种脂肪酸裂解产生，但 GCAs (8-oxo) 仅来源于油酸^[30]。由图 3-4 可知，氨基酸的加入可降低饱和 GCAs 的含量。对于 GCAs (8-oxo)，低添加量的 (2.5 mM) 蛋氨酸对 GCAs (8-oxo) 的抑制效果最强，但继续增加添加量则组氨酸的效果优于蛋氨酸，

且抑制率随着添加量增大而增强,在煎炸 12 h 时对比空白组,10 mM 甘氨酸、组氨酸或蛋氨酸的添加使油样中 GCAs (8-oxo) 分别减少了 11.46%、33.33%、22.92%。对于 GCAs (9-oxo),蛋氨酸则在整个煎炸过程中均呈现最强的抑制效果,煎炸 12 h 后对比空白组,三组添加氨基酸的油样中分别减少了 20.42% (甘氨酸)、21.26% (组氨酸) 和 37.90% (蛋氨酸),整体而言,三种氨基酸对 GCAs (9-oxo) 的抑制作用所呈现出的含量变化与油样中 GCAs 总量变化一致。综上,就抑制效果而言,对 GCAs (8-oxo) 抑制效果最佳的为组氨酸,对 GCAs (9-oxo) 抑制效果最佳的为蛋氨酸,且添加量越大,抑制率越高。

3.2.3 氨基酸对煎炸油中不饱和核心醛含量的影响

GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 为两种不饱和 GCAs,氨基酸对这两种不饱和 GCAs 生成的影响如图 3-5 所示。

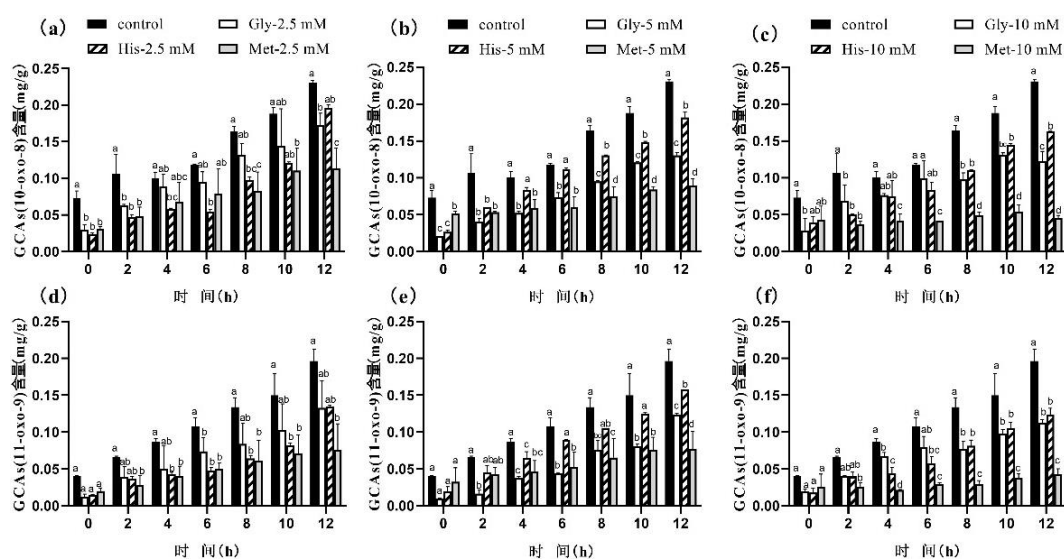


图 3-5 煎炸过程中不同添加量的氨基酸对 HOSO 中不饱和 GCAs 含量的影响

(a-c) : GCAs (10-oxo-8) ; (d-f) : GCAs (11-oxo-9)

Fig. 3-5 Effect of different amounts of amino acids added during frying on the content of unsaturated GCAs in HOSO (a-c): GCAs (10-oxo-8); (d-f): GCAs (11-oxo-9)

从图 3-5 可以看出,GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 的含量均随煎炸时间的延长而不断增加。当煎炸 12 h 后,未添加氨基酸的空白组煎炸油中 GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 含量分别达到 0.23 mg/g 和 0.20 mg/g。添加氨基酸可显著降低 GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 的含量 ($p < 0.05$)。在所有氨基酸中,蛋氨酸在减少 GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 含量生成上效果最为显著,与空白组相比在 10 mM 添加量下可分别降低 80.30% 和 78.35%,而相应的甘氨酸分别使 GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 下降 46.96% 和 42.80%,组氨酸则分别为 29.54% 和 36.94%,这表明对于两种不饱和 GCAs 的抑制,蛋氨酸>甘氨酸>组氨酸。同时,由于两种不饱和 GCAs 性质相近,氨基酸对两者抑制率也相近。此外,三种氨基酸对不饱和 GCAs 的抑制作用随着浓度的升高而增加。Wu 等^[56]将油茶籽粕酚类提取物加入到 180°C 煎炸的大豆油中,发现酚类物质可以很好的降低饱和 GCAs 的含量,但无法降低 GCAs (10-oxo-8) 含量,而本

研究的氨基酸具有不饱和 GCAs 抑制效果,可见氨基酸在抑制热煎炸油不饱和 GCAs 方面具有比酚类更优良的抗氧化效果。进一步结合 3.2.2 数据,可得出,氨基酸对饱和、不饱和 GCAs 的影响是不同的,不同的氨基酸所带来的影响不同,以 10 mM 蛋氨酸对不饱和 GCAs 的抑制作用最显著。

3.2.4 氨基酸对煎炸油中核心醛组成的影响

如上所述,氨基酸对不同 GCAs 的影响不尽相同,为了更好地了解这种作用的差异,评估了 GCAs (8-oxo、9-oxo、10-oxo-8、11-oxo-9) 在整个煎炸过程中的平均占比,探究氨基酸的加入对四种 GCAs 的影响,结果如图 3-6 所示。

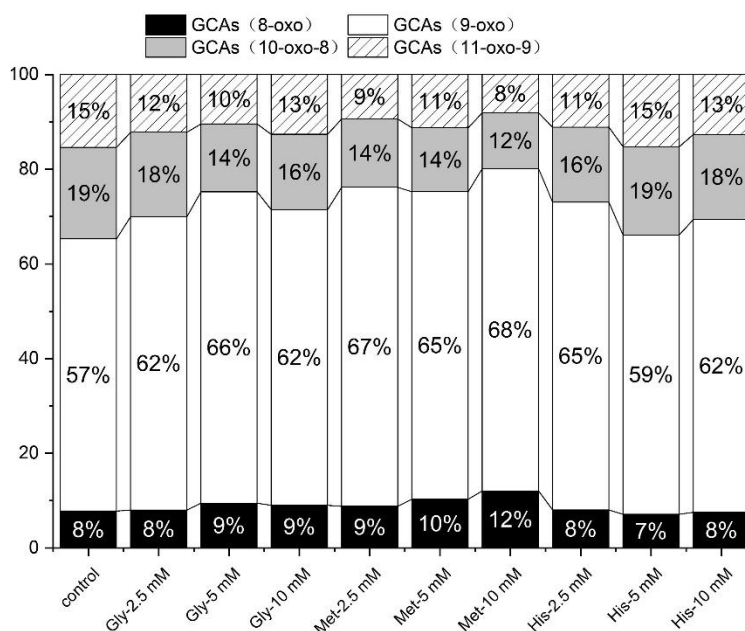


图 3-6 煎炸过程中不同添加量的氨基酸对 HOSO 中四种 GCAs 平均占比的影响

Fig. 3-6 Effect of different amounts of amino acids added during frying on the average percentage of the four GCAs in HOSO

由图 3-6 可知, GCAs (9-oxo) 约占 GCAs 总数的 57%~68%, 占比最大; 其次是含量相近的 GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9), 约占 8%~19%; GCAs (8-oxo) 含量最少, 仅占 8%~12%。呈现这种分布特点的原因在于油酸在 HOSO 中所占比例较高, 达 82.28%, 亚油酸占 8.41%, 而亚麻酸所占比例很小。GCAs 的分布规律与之前的研究结果一致^[16]。在脂质氧化的自由基链式反应中, 油酸、亚油酸和亚麻酸的氢过氧化物在 β -剪切后均生成 GCAs (9-oxo), 而 GCAs (8-oxo、10-oxo-8、11-oxo-9) 只能通过油酸的氢过氧化物获得^[30], 这造成了 GCAs (9-oxo) 的高含量; 而对于 GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9), 生成它们的氢过氧化物的烷氧基位置远离羧基, 促进了 β -剪切效应的增强^[77], 这使得两者的含量大于 GCAs (8-oxo)。

蛋氨酸的添加增加了 GCAs (8-oxo) 和 GCAs (9-oxo) 的比例, 但降低了 GCAs (10-oxo-8) 和 GCAs (11-oxo-9) 的比例。由附录 A 表 A-1 可见, 整个煎炸过程中, 未添加氨基酸的空白组中饱和 GCAs 和不饱和 GCAs 的平均含量为 0.47 mg/g 和 0.25 mg/g, 而 2.5 mM、5 mM 和 10 mM 的蛋氨酸则分别使得饱和 GCAs 的含量比空白组分别下降了

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/168011125003006042>