

硒对茶油中反式脂肪酸的形成影响研究

陈德经¹, 苏文²

(1. 陕西理工学院省资源生物重点实验室, 陕西汉中 723001;

2. 陕西理工学院生物科学与工程学院, 陕西汉中 723001)

摘要:研究了硒对茶油中反式脂肪酸产生的影响。采用向茶油中加入不同量亚硒酸钠, 改变加热温度和时间以影响反式脂肪酸的生成, 用气相色谱监测茶油中反式油酸和反式亚油酸的含量变化。研究表明: 在加热条件下, 随着茶油中硒含量的增加, 反式油酸和反式亚油酸的含量逐步增加, 反式脂肪酸含量达到 30.27%。硒能促使反式脂肪酸的产生, 不能向茶油中添加硒。

关键词: 茶油, 硒, 反式脂肪酸;

Effect of selenium on the generation of trans fatty acids in tea seed oil

CHEN De-jing¹, SU Wen²

(1. Provincial Bio-resource key Laboratory, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China;

2. Shaanxi Institute of Biological Sciences and Engineering, Hanzhong 723001, China)

Abstract: The effect of selenium on the generation of trans fatty acids in tea oil was investigated in detailed. With adding different amounts of sodium selenite in tea seed oil, changing heating temperature and heating time, the content of trans oleic acid and trans-linoleic acid was monitored by gas chromatography. The results showed that selenium salts should not be added into tea seed oil because the contents of the trans-oleic acid and trans-linoleic acid increased with the adding of selenium salt under heated conditions and the trans fatty acid content reached 30.27% and selenium salt could promote the generation of trans fatty acids.

Key words: tea seed oil; selenium; trans fatty acids

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)05-0091-04

反式脂肪酸是不饱和脂肪酸碳碳双键上两个碳原子上的氢原子分别位于双键的两侧, 顺式脂肪是两个碳原子上的氢原子分别位于双键的同侧^[1]。顺反式脂肪酸因异构体空间构象的不同, 导致二者理化性质不同, 顺式脂肪酸熔点较低, 多为液态, 反式脂肪酸熔点较高, 多为固态或半固体, 如顺式油酸的熔点是 13.5℃, 反式油酸的熔点是 46.5℃; 顺式亚油酸熔点是 -5℃, 反式亚油酸的熔点高于顺式亚油酸的熔点 20℃; α -顺式亚麻酸的熔点 -11.3℃, 反式亚麻酸的熔点高于顺式亚麻酸 40~80℃^[2]。顺反式脂肪酸的生理功能也截然相反, 顺式脂肪酸对人体健康有益, 反式脂肪酸对人体健康有害。顺式脂肪酸促使人体胆固醇酯化, 降低血液中胆固醇和甘油三酯, 降低血液粘稠度, 提高脑细胞的活性, 增强记忆力, 进神经系统发育^[3]和防止前列腺炎^[4]。反式脂肪酸会降低人体血液中高密度胆固醇的含量, 增加低

密度胆固醇, 从而增加了心血管疾病、心脏病和肥胖病的发生几率^[5]; 反式脂肪酸使胎儿和新生儿容易患上必需脂肪酸缺乏症, 对中枢神经系统的发育产生不良影响, 影响婴儿的生长发育^[6]; 大量食用反式脂肪酸的老年人, 容易引发老年痴呆症^[7]; 摄入的反式脂肪酸会显著增加患糖尿病的危险^[8]。另外, 反式脂肪酸与结肠癌、前列腺癌、乳腺癌的发生有关^[9]; 反式脂肪酸还会影响男性生育能力^[10]。世界各国对摄入的反式脂肪酸含量进行了限制性规定^[11]。油脂中反式脂肪酸的来源是反刍动物的瘤胃微生物氢化^[12], 不饱和油脂的氢化以及油脂的高温精炼等^[13]。探索影响反式脂肪酸产生的原因及机理, 对于控制反式脂肪酸的产生具有十分重要作用。目前, 在茶园增施硒肥导致茶籽中含硒量增加, 也有在茶油加工中以添加硒元素以生产富硒茶油^[14], 但无机硒的添加对茶油反式脂肪酸有无影响, 未见文献报道。本文研究了无机硒对茶油中的反式脂肪酸形成的影响, 研究结果对茶油加工过程控制反式脂肪酸具有重要的指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

茶油 陕西华丰农林科技有限公司; 十三烷酸

收稿日期: 2013-08-06

作者简介: 陈德经 (1961-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 食品生物技术。

基金项目: 陕西省自然科学基金项目 (2011JM3008); 陕西省教育厅重点实验室项目 (11JS032)。

甲酯标准品(纯度不低于99%) 上海安谱科学仪器有限公司;37种脂肪酸甲酯混合标准品、反式油酸标准品、反式亚油酸标准品 美国Sigma-aldrich公司;异辛烷(色谱纯) 天津市科密欧化学试剂有限公司;亚硒酸钠(分析纯) 天津市化学试剂研究所;硫酸氢钠(分析纯),氢氧化钠(分析纯),甲醇(色谱纯) 天津永晟精细化工有限公司。

GC-2010气相色谱仪(FID检测器) 色谱柱SP-2560(100m×0.25mm,0.2μm),日本津岛公司;电子天平(FA2004N) 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油脂的甲酯化 精确称取60mg茶油,置于10mL容量瓶中,一次加入0.5mL内标溶液、4mL异辛烷、0.2mL氢氧化钠-甲醇溶液,塞上瓶塞,剧烈振荡1~2min,至容量瓶内混合溶液澄清。加入1g一水合硫酸氢钠,剧烈振荡0.5min,静置,取上清液待测。

1.2.2 气相色谱仪测定脂肪酸 仪器条件:色谱柱SP-2560(100m×0.25mm,0.2μm);气化室温度260℃;载气,99.999%高纯氮;载气流量1.06mL/min;升温程序:140℃保持5min,以4℃/min速度升至210℃,保持15min,以3℃/min速度升至240℃,保持15min。进样口温度:240℃。进样方式:分流进样,分流比:99:1。进样体积:5μL。

1.2.3 标准溶剂配备 37种脂肪酸甲酯混合标准溶液:将10mg的37种脂肪酸甲酯混合标准品用异辛烷定容至10mL容量瓶中,配制成1mg/mL的溶液。反式油酸甲酯标准品溶液:称取100mg反式油酸甲酯标准品用异辛烷定容至10mL容量瓶中,配制成10mg/mL的溶液。反式亚油酸标准品溶液:将100mg反式亚油酸甲酯标准品用异辛烷定容至10mL容量瓶中,配制成10mg/mL的溶液。

分别吸取5μL的37种脂肪酸甲酯混合标准品溶液注入气相色谱仪,在上述色谱条件下确定37种脂肪酸甲酯自色谱峰的位置和色谱峰的面积。样品按此方法对样品进行检测,与标准品对照成分和计算脂肪酸的含量。

1.2.4 脂肪酸含量的计算

1.2.4.1 脂肪酸各组分FID响应因子的计算 计算公式: $F_x = M_x/n/A_c$

式中: F_x -组分x的FID响应因子; M_x -组分x的相对摩尔质量; n -脂肪酸组分x的碳原子数; A_c -碳原子的相对原子质量($A_c = 12.01$)。

1.2.4.2 脂肪酸各组分FID校准因子的计算 计算公式: $f_x = F_x/F_s$

式中: f_x -组分x的校准因子; F_x -组分x的FID响应因子; F_s -十三烷酸甲酯内标物质的FID响应

因子。

1.2.4.3 各种甲酯化试样的检测和相对质量分数的计算 吸取植物油甲酯化的溶液5μL注入气相色谱仪,在上述确定好的色谱条件以及检测方法下,进行检测,并用上述算好的37种脂肪酸甲酯的FID校准因子,通过下式计算各组分的相对质量分数:

$$W_x = (A_x \times f_x \times 100\%) / A_t$$

式中, W_x -峰面积百分率法计算的组分x相对质量分数; A_x -组分x的相应峰面积; F_x -组分x的校准因子; A_t -所有峰校准面积的总和,除去内标物质峰。

1.2.5 样品制备及反式脂肪酸检测

1.2.5.1 硒的含量对籽油中反式脂肪酸的影响 分别向茶油中加入0.0005%、0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.5%的亚硒酸钠并与未加硒油作空白,分别在200℃加热1h,冷却,观察其颜色。然后分别对油进行甲酯化,气相色谱法测定反式脂肪酸产生与含量变化。

1.2.5.2 加热温度对籽油中反式脂肪酸的影响 对0.01%硒和不加硒的茶油分别加热150、200、250、270℃各1h,然后分别对油进行甲酯化,分别用气相色谱测定其种的反式脂肪酸的含量变化。

1.2.5.3 加热时间对叶籽油中反式脂肪酸的影响 对0.01%含硒量和不加硒的茶油加热200℃,加热时间为1、2、3、4h,然后分别对茶油进行甲酯化,分别用气相色谱仪测定茶油中的反式脂肪酸含量变化。

1.2.5.4 硒对茶油的脂肪酸组成变化影响 对冷榨茶油和0.5%硒茶油在200℃下加热1h,然后分别进行甲酯化,用气相测定冷榨茶油和加硒茶油中的脂肪酸组成,比较加硒加热茶油中顺、反式脂肪酸的变化。

2 结果与分析

2.1 加硒量对茶油中反式脂肪酸影响

对不同含量硒的茶油在200℃下进行加热1h,测定茶油中反式油酸和反式亚油酸的产生与含量变化,结果见表1。

表1表明:在200℃,对茶油加热1h,硒浓度从0.0005%增加到0.5%,茶油中反式脂肪酸含量增加到30.273%,未加硒的茶油中在200℃加热1h条件下未产生反式脂肪酸。当硒的含量≤0.005%时,只产生反式油酸而不产生反式亚油酸,硒的含量≥0.01%时,茶油中才产生反式亚油酸。

2.2 加热温度对茶油中反式脂肪酸影响

对加入0.01%硒茶油中分别加热150、200、250、270℃各1h,测定其种的反式脂肪酸的含量变化,结果见表2。

表2结果表明:在相同硒含量和加热时间下,加

表1 硒含量对茶油中反式脂肪产生的影响

Table 1 The effect of selenium on the content of trans fatty acids in tea seed oil

硒浓度(%)	空白	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
反式油酸(%)	-	0.0829	0.2170	0.3270	0.6680	2.2890	7.4680	28.312
反式亚油酸(%)	-	-	-	-	0.0051	0.0924	0.4063	1.9610
总反式脂肪酸(%)	-	0.0829	0.2170	0.3270	0.6731	2.3814	7.8743	30.273

表2 温度对茶油中反式脂肪酸的影响

Table 2 The effect of temperature on the content of trans fatty acids in the tea seed oil

温度(℃)	150		200		250		270	
	空白	加硒	空白	加硒	空白	加硒	空白	加硒
反式油酸(%)	-	-	-	0.6680	0.3669	2.7285	0.6198	4.9704
反亚油酸(%)	-	-	-	0.0051	0.0558	0.1388	0.1011	0.3096
总反式脂肪酸(%)	-	-	-	0.6731	0.4227	2.8673	0.7209	5.2800

表3 加热时间对茶油中反式脂肪酸的影响

Table 3 The effect of heating time on the content of trans fatty acids in the tea seed oil

时间(h)	1		2		3		4	
	空白	加硒	空白	加硒	空白	加硒	空白	加硒
反式油酸(%)	-	0.6680	0.2250	0.7095	0.3638	1.0554	0.5233	1.6361
反式亚油酸(%)	-	0.0051	-	0.0311	-	0.0461	0.0539	0.0631
总反式脂肪酸(%)	-	0.6731	0.2250	0.7406	0.3638	1.1015	0.5772	1.6992

热温度愈高,茶油中反式油酸和反式亚油酸相应增加,温度低于150℃,不产生反式油酸和反式亚油酸。250、270℃分别各加热茶油1h,其反式脂肪酸是空白的6.8和7.3倍,270℃下加热的空白茶油和加硒茶油中的反式脂肪酸含量分别是250℃下加热的相应茶油中反式脂肪酸含量的1.7、1.8倍,因而,硒对反式脂肪酸的产生要比温度影响要显著多。

2.3 加热时间对茶油中反式脂肪酸影响

对加入0.01%硒茶油加热200℃,时间分别1、2、3、4h,测定茶油中反式脂肪酸的含量变化,结果见表3。

表3结果表明:在相同硒含量和加热温度下,加热时间延长,茶油中反式油酸和反式亚油酸显著增加,但未加硒空白茶油中反式脂肪酸增加没有加硒茶油中增加多。

2.4 加硒加热对茶油中脂肪酸组分变化

气相检测无反式脂肪酸茶油和加硒加热茶油,茶油中脂肪酸组分变化见表4。

表4 硒对茶油脂肪酸组成影响

Table 4 The effect of selenium on the composition of fatty acids in tea seed oil

分子式	茶油中脂肪酸相对含量(%)	200℃,加热1h,0.5% 硒茶油脂肪酸组成	
		顺式脂肪酸(%)	反式脂肪酸(%)
C16:0	14.69	19.38	-
C16:1	0.05	0.04	-
C18:0	1.89	2.46	-
C18:1n	65.99	30.37	28.31
C18:2n	20.25	16.39	1.96
C18:3n	0.34	0.31	-
C20:0	0.033	0.07	-
C20:1	0.6	0.4	-
C22:0	0.03	0.05	-
C22:1n9	0.06	0.04	-
C24:0	0.044	0.08	-
C24:1	0.11	0.08	-

表4表明:茶油中硒含量为0.5%时,200℃下加热1h后,顺式油酸含量从65.99%下降到30.37%,产生了28.31%反式油酸。顺式亚油酸含量从20.25%下降到16.39%,产生了1.96%的反式亚油酸。

3 结论

3.1 亚硒酸钠能促进茶油中反式脂肪酸的产生,对于反式脂肪酸产生的影响要大于对茶油加热的温度和时间的影响。因此,在茶油生产过程中,加入亚硒酸钠制备富硒茶油的作法是不恰当的。高含硒茶园因茶籽对硒的富集作用也不可作用为生产茶油的原料。

3.2 硒促进顺式脂肪酸转化成反式脂肪酸,与硒对不饱和脂肪酸结构异构化的催化作用有关。硒对反式脂肪酸的产生机理还需进一步地研究。

参考文献

- [1] 赵国志. 油脂食品中反式脂肪酸问题与现状[J]. 粮食与油脂, 2003(2): 12-13.
- [2] 左青. 如何限制油脂反式脂肪酸含量和摄入量[J]. 中国油脂, 2004, 29(7): 67-70.
- [3] 柏云爱, 宋大海, 张富强, 等. 油茶籽油与橄榄油营养价值的比较[J]. 中国油脂, 2008, 33(3): 39-41.
- [4] 王炜, 张伟敏. 单不饱和脂肪酸的功能特性[J]. 中国食物与营养, 2005(4): 44-46.
- [5] Nestel P, Noakes M, Belling B, et al. Plasma lipoprotein lipid and LD[a] changes with substitution of eliadis acid for oleic acid in the diet[J]. J Lipid Res, 1992, 33: 1029-1035.
- [6] Ray Cook. Thermally induced isomerism by deodorization inform[J]. 2002, 13(1): 71-76.
- [7] Stender S, Dyerberg J. Influence of trans fatty acids on health[J]. Ann Nutr Metab, 2004, 48: 61-66.
- [8] Jorge smeron, Frank B Hu, JoAnnE Munson, et al. Dietary fat intake and risk of the diabetes in women American Journal of Clinical Nutrition[J]. 2001, 72: 1019-1026.
- [9] King I B, Kristal A R, Schaffer S, et al. Serum trans fatty acids are associated with risk of prostate cancer in beta-carot and retinol efficacy trial[J]. Cancer Epidemiol Prev, 2005, 14(4): 988-992.

(下转第98页)

组的亮度值显著升高。而从感官评价来看,AITC真空组的色泽评分高于其他组,由此可见,AITC真空组能更好的保护色泽。AITC与真空结合后,肉汁量和弹性也得到了更好的保留。综合各指标结果来看,对于延长猪肉保鲜期与改善猪肉保鲜效果,AITC与真空结合效果最佳,且24d后仍处于次鲜肉范围内。

AITC其应用一直受到强烈的刺激性气味的限制,但其抑菌效果是十分显著的,因此改善AITC制作工艺以减轻刺激性气味,必定能扩大AITC的应用范围。AITC因其亲电子的属性,极易与食品组分中含有羟基、巯基或氨基的化合物,如肉中的蛋白质、脂类、多糖和水等多种成分反应而发生降解^[25],不同的肉,所含的氨基酸的种类与比例也不同,因此,研究AITC与不同氨基酸的反应可以指示在不同肉中使用AITC的杀菌效果。

参考文献

- [1] 翟建华,王蓓,刘向欣,等.异硫氰酸烯丙酯的常用制法及其主要功效[J].中国调味品,2008,4:20-24.
- [2] 肖华志.食用辛辣风味物质异硫氰酸烯丙酯(AITC)的研究[D].北京:中国农业大学,2004.
- [3] 吴华,王朝军,曾水云,等.仓库贮藏品中辣根素残留降解动态研究[J].食品科学,2010,31(8):163-166.
- [4] 吴京平.新型植物源天然食品防腐剂及其抑菌性能[J].中国食品添加剂,2009(3):61-64.
- [5] Park S Y, Barton M, Pendleton P. Controlled release of allyl isothiocyanate for bacteria growth management [J]. Food Control, 2012, 23: 478-484.
- [6] 李学红,金征宇.异硫氰酸烯丙酯及其包合物在冷却牛肉片保藏中的应用[J].农业工程学报,2007,23(7):253-256.
- [7] Ko JA, Kim WY, Park HJ. Effects of microencapsulated Allyl isothiocyanate (AITC) on the extension of the shelf-life of Kimchi [J]. International Journal of Food Microbiology, 2012, 153: 92-98.
- [8] 张清峰,姜子涛,郑国栋.烯丙基异硫氰酸酯-β-环糊精微胶囊的制备及其稳定性研究[J].现代食品科技,2012,28(8):979-985.
- [9] Li Xuehong, Jin Zhengyu, Wang Jing. Complexation of allyl isothiocyanate by α- and β-cyclodextrin and its controlled release characteristics [J]. Food Chemistry, 2007, 103: 461-466.
- [10] 邱淑冰,张一敏,罗欣.冷藏温度下真空包装牛肉微生物及品质变化[J].食品发酵与工业,2012,38(1):181-185.
- [11] Pennacchia C, Ercolini D, Villani F. Spoilage-related microbiota associated with chilled beef stored in air or vacuum pack [J]. Food Microbiology, 2011, 28(1): 84-93.
- [12] 中华人民共和国国家标准. 食品卫生微生物学检验-菌落总数测定 GB4789.2-2010 [S].
- [13] 赵毓芝. 冷鲜肉复合保鲜技术的研究 [D]. 长沙: 湖南农业大学, 2012.
- [14] 中华人民共和国国家标准. 肉与肉制品-pH测定 GB/T9695.5-2008 [S].
- [15] 郝延军, 许伟, 赵雅娟, 等. 冷鲜肉品质评价指标的探讨 [J]. 食品科学, 2012, 33(21): 107-110.
- [16] 张全景, 冯小海, 徐虹, 等. ε-聚赖氨酸在冷鲜猪肉保鲜中的应用 [J]. 食品科学, 2011, 32(2): 290-296.
- [17] 何帆. 冷却猪肉贮藏过程中的品质变化及货架期预测模型研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2010.
- [18] Fadda S, Chambon C, Champomier-Verge MC, et al. Lactobacillus role during conditioning of refrigerated and vacuum-packaged Argentinean meat [J]. Meat Science, 2008, 79: 603-610.
- [19] Kanemaru K, Miyamoto T. Inhibitory effects on the growth of several bacteria by brown mustard and allyl isothiocyanate [J]. Journal of Japanese Society of food Science and Technology, 1990, 37(10): 823-829.
- [20] Cejpek K, Valusek J, Velisek J. Reactions of allyl isothiocyanate with alanine, glycine, and several peptides in model systems [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2000, 48: 3560-3565.
- [21] 华泽钊, 李云飞, 刘宝林. 食品冷冻冷藏原理与设备 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 156-190.
- [22] Filgueras RS, Gatellier P, Aubry L, et al. Colour, lipid and protein stability of Rhea americana meat during air- and vacuum-packaged storage: Influence of muscle on oxidative processes [J]. Meat Science, 2010, 86: 665-673.
- [23] 马丽珍, 南庆贤, 戴瑞彤. 不同气调包装方式对冷却猪肉在冷藏过程中的理化及感官特性的影响 [J]. 农业工程学报, 2003, 19(3): 156-159.
- [24] Ohta Y, Matsui Y, Osawa T, et al. Retarding effects of cyclodextrins on the decomposition of organic isothiocyanates in an aqueous solution [J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 2004, 68: 671-675.
- [25] Kawakishi S, Kaneko T. Interaction of Proteins with allyl isothiocyanate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1987, 35(1): 85-88.
- [10] Voorrips L E, Brants H A, Kardinaal A F, et al. Intake of conjugated acid, acide fat, and other acids in relation to Postmenopausal breast cancer: the Netherland Cohort study on Diet and Cancer [J]. Am J Clin Nutr, 2002, 76(4): 873-882.
- [11] 国信. 美国食品包装营养标签又有新规定—标注反脂肪酸含量 [J]. 食品信息与技术, 2004, 8: 7.
- [12] 武丽荣. 油脂反式脂肪酸的生成及防止措施 [J]. 中国油脂, 2005, 30(3): 42-44.
- [13] 苏德森, 林虬, 陈涵贞. 加热对油茶籽油中反式脂肪酸形成的影响 [J]. 中国油脂, 2010, 35(12): 62-66.
- [14] 李静, 夏建国, 李廷轩, 等. 喷施亚硒酸钠对茶叶硒含量及化学品质的影响 [J]. 江苏农业科学, 2007(3): 186-187.

(上接第93页)