

亚麻酸甘油酯异构体形成动力学及不同酰化位置对热致异构体差异比较

芦慧敏^{1,2}, 李咏富^{1,2*}, 武艳霞³, 邱菊^{1,2}

(1. 贵州省农业科学院现代农业发展研究所, 贵州贵阳 550006) (2. 贵阳学院食品与制药工程学院, 贵州贵阳 550005) (3. 阿拉善职业技术学院化工工程系, 内蒙古阿拉善 750336)

摘要: 研究亚麻酸甘油三酯在加热时反式亚麻酸形成的动力学的差异以及亚麻酸在甘油酯不同酰化位置对热致异构反式产物种类影响。采用 GC-FID 分析亚麻酸反式异构体, 发现亚麻酸甘油三酯中有 7 种反式异构体生成, 亚麻籽油有 6 种反式异构体生成, 该反应为零级反应。对比亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油的动力学参数: 在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中, C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 形成的活化能分别为 79.39、106.49、82.33 kJ/mol 和 86.04、115.84、102.85 kJ/mol; C18:3-9t,12c,15t 和 C18:3-9t,12t,15c 分别为 180.57、233.55 kJ/mol 和 164.36、165.38 kJ/mol; C18:3-9t,12t,15t 分别为 211.79 kJ/mol 和 140.30 kJ/mol。对比 monolinolenin、dilinolenin、1,3-dilinolenin 的异构体种类含量可知, Sn-1 和 2 位比 Sn-1 和 3 位更稳定; Sn-1 位比 Sn-1 和 3 位还有 Sn-1 和 2 位更稳定。因此, 亚麻酸甘油三酯基本比亚麻籽油跨越的能垒高; 对于酰化位置, Sn-1 和 2 位比 Sn-1 和 3 位更稳定, Sn-1 位比 Sn-1 和 3 位还有 Sn-1 和 2 位更稳定。

关键词: 亚麻酸; 反式异构体; 动力学; 气相色谱-火焰离子化检测器; 酰化位置

文章编号: 1673-9078(2024)06-141-148

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.6.0710

Formation Kinetics of Glycerol Linolenate Isomers and Comparison of Different Acylation Positions on Thermotropic Isomers

LU Huimin^{1,2}, LI Yongfu^{1,2*}, WU Yanxia³, QIU Ju^{1,2}

(1. Institute of Integrated Agricultural Development, Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550006, China) (2. School of Food and Pharmaceutical Engineering, Guiyang College, Guiyang 550005, China) (3. Department of Chemical Engineering, Alashan Vocational and Technical College, Alashan 750336, China)

Abstract: The differences in the formation kinetics of trans linolenic acid in linolenic acid triglycerides during heating and the effects of linolenic acid at different acylation positions in the glycerides on the types of thermally isomerized trans products were studied. Using GC-FID to analyze the trans isomers of linolenic acid, it was found that there were 7 trans isomers in the linolenic acid triglyceride and 6 trans isomers in linseed oil, and the reaction was zero-order. The kinetic

引文格式:

芦慧敏, 李咏富, 武艳霞, 等. 亚麻酸甘油酯异构体形成动力学及不同酰化位置对热致异构体差异比较[J]. 现代食品科技, 2024, 40(6): 141-148.

LU Huimin, LI Yongfu, WU Yanxia, et al. Formation kinetics of glycerol linolenate isomers and comparison of different acylation positions on thermotropic isomers [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(6): 141-148.

收稿日期: 2023-06-12

基金项目: 贵州省基础研究计划(重点项目)(黔科合基础[2020]1Z029); 贵阳学院硕士研究生科研创新计划项目(GYU-YJS[2021]-46)

作者简介: 芦慧敏(1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程, E-mail: luhuimin1222@qq.com

通讯作者: 李咏富(1985-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品科学, E-mail: Liyongfu1985@163.com

parameters of linolenic acid triglyceride and linseed oil were compared, and it was found that in linolenic acid triglyceride and linseed oil, the activation energies of C18:3-9t,12c,15c, C18:3-9c,12t,15c and C18:3-9c,12c,15t were 79.39, 106.49 and 82.33 kJ/mol, and 86.04, 115.84 and 102.85 kJ/mol, respectively; the activation energies of C18:3-9t,2c,15t and C18:3-9t,12t,15c were 180.57 and 233.55 kJ/mol, and 164.36 and 165.38 kJ/mol, respectively; the activation energies of C18:3-9t,12t,15t were 211.79 and 140.30 kJ/mol, respectively. with the comparison on the the isomer contents of monolinolenin, dilinolenin and 1,3-dilinolenin revealed that Sn-1 and Sn-2 were more stable than Sn-1 and Sn-3; Sn-1 was more stable than Sn-1 and Sn-3, and Sn-1 and Sn-2. Therefore, the energy barrier of linolenic acid triglyceride was basically higher than that of linseed oil; In terms of acylation sites, Sn-1 and Sn-2 was more stable than Sn-1 and Sn-3, and Sn-1 was more stable than Sn-1 and Sn-3, and Sn-1 and Sn-2.

Key words: linolenic acid; trans isomer; kinetic; GC-FID; acylation site

亚麻酸 (C18:3-9c,12c,15c) 是含双键较多、绝大多数植物油中含量比较高的一类不饱和脂肪酸, 在植物油脂中以亚麻酸甘油三酯的形式存在, 在亚麻籽油和紫苏油中含量较为丰富, 其中含有有益脂质伴随物, 如多酚、生育酚等^[1], 具有降血压、抗癌等作用^[2], 对心血管疾病也具有很好的预防和调节作用^[3-5]。前期的研究表明热致反式亚麻酸的产物包含多种反式异构体^[6-12], 其中包含对人体有益的共轭亚麻酸^[13], 也包含对血管细胞有毒害作用的非共轭反式异构体^[14,15]。而反式异构体的大量摄入必然会导致其致病率增加^[16-19]。此外, 造成亚麻酸热致异构化的原因, 除了温度本身, 还可能与其他种类的不饱和脂肪酸、亚麻酸在脂肪酸甘油酯中的位置分布有关。曹君^[20]研究发现亚油酸在葵花油和大豆油中对 Sn-1(3) 和 Sn-2 位上的氧化程度差别不大; 在山茶油、棕榈油、花生油和玉米油中 Sn-1(3) 可能比 Sn-2 位上更易氧化; 而亚麻酸在紫苏油和大豆油中 Sn-2 位可能比 Sn-1(3) 位上更易氧化。因此对亚麻酸甘油酯和亚麻籽油形成热致反式异构体的动力学差异进行分析以及研究亚麻酸甘油酯中不同酰化位置的异构体的影响是有必要的。通过对亚麻酸反式异构体的动力学研究、亚麻酸在甘油酯中酰化位置对热致异构反式产物种类研究, 从而为后续的反式异构体毒性研究及抗异构化反应等奠定基础。

本研究以亚麻酸甘油酯和亚麻籽油为研究对象, 模拟油脂的热加工, 研究两者在形成反式异构体的动力学参数差异, 阐明热加工中影响较大的反式异构体, 以及亚麻酸在甘油酯中酰化位置对热致反式产物的影响, 为后续的抗异构化研究以及细胞毒性研究做铺垫。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料: 亚麻籽油、甲醇、14% 三氟化硼甲醇溶液、异辛烷、三乙胺均购于上海麦克林生化科技有限公司; 亚麻酸甲酯 (8 种异构体), 购于西格玛公司; 氢氧化钠、氯化钠, 购于成都金山; α -溴苯乙酮, 购于阿拉丁; 醋酸, 购于天津富宇; 丙酮, 购于重庆川东化工; 盐酸, 购于太仓沪试; 有机尼龙过滤器, 购于彼西络; 亚麻酸甘油三酯、monolinolenin、dilinolenin、1,3-dilinolenin, 购于 NU-CHEKPREP, INC。

实验仪器: 鼓风干燥箱, 上海一恒; 涡旋仪 XW-80A, 海门其林贝尔; AgilentHPLC-1260, 安捷伦; GC-FID, 赛默飞。

1.2 实验方法

1.2.1 油脂加热实验

称取 1.00 g 亚麻籽油或 50 mg 亚麻酸甘油酯样品加入 4 mL 安瓿瓶, 用氢火焰熔封机在空气条件下密封。密封后, 使用鼓风干燥箱在 180、210、220、230 °C 和 (240±0.1) °C 的温度下加热这些油样品 4、8、12、24、36、48、72 或 96 h; 将 monolinolenin、dilinolenin、1,3-dilinolenin 在 220 °C 下加热 4、24、48 h。加热处理后, 样品保存在 -20 °C 下。

1.2.2 甲酯化方法

脂肪酸甲酯的制备按照中国国家标准 GB 5009.168-2016 进行。将亚麻籽油样品 (50±5) mg 或亚麻酸甘油酯样品 (50±5) mg 装入干燥耐压瓶中。然后向该瓶中加入 2 mL 2 wt.% 氢氧化钠甲醇

溶液, 随后在 70 °C 水浴中加热, 直到亚麻籽油完全溶解。然后, 将 2 mL $\varphi=14\%$ 三氟化硼甲醇溶液加入瓶中, 并将样品再加热 5 min。接下来冷却样品, 将 2 mL 异辛烷加入到瓶中, 然后涡旋 2 min, 向瓶中加入 1 mL 饱和 NaCl 溶液, 静置分层, 将上清液部分通过 0.45 μm 有机滤头, 然后转移到气相小瓶中, 放至 -20 °C 冰箱备用。

1.2.3 GC-FID

通过 GC-FID 对亚麻酸异构体进行定性定量分析。GC-FID 配有 SLB-IL111 柱 (100 m \times 0.25 mm \times 0.2 mm) 和火焰离子化检测器 (FID, Thermo Fisher Inc) 的气相色谱仪 (TRACE1300, Thermo Fisher Inc)。升温程序如下: 60 °C 持续 5 min, 然后以 15 °C/min 的速度升至 150 °C, 150 °C 持续 5 min, 以 2 °C/min 的速度升至 170 °C, 170 °C 持续 15 min, 以 1 °C/min 的速度升至 180 °C, 180 °C 持续 28 min, 最后以 0.2 °C/min 的速度升至 185 °C, 然后在 185 °C 保持 10 min。进样器温度为 240 °C, 进样体积为 1 μL , 分流比为 1:60。通过对比亚麻酸甲酯混标的保留时间, 进行亚麻酸异构体的定性和定量。亚麻酸异构体水平以 mol/100 mol 表示。

1.2.4 数据分析

油脂样品经 GC-FID 分析, 反式异构体含量采用外标法计算。每次试验重复 3 次, 取平均值, 用 Origin 2021 作图。

2 结果与讨论

2.1 单反式产物 C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c、C18:3-9c,12c,15t 异构体的形成动力学比较

由于在加热的后期阶段, C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 的形成之间的线性关系不明显, 所以基于符合线性关系的这些异构体的水平进行了动力学分析。当加热时间 ≤ 24 h 时, C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 的形成之间有很强的线性相关性, 因此对 24 h 的异构体动力学进行研究。等式 1 用于计算异构体形成的速率常数。这些热诱导反应的活化能 (E_a) 是根据至少三个不同温度水平下每个反应的反应速率 k 计算的^[16]。为了计算异构化反应的 E_a , 使用等式 2:

$$C_{isomer} = k \cdot t \quad (1)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + c \quad (2)$$

式中:

C_{isomer} ——异构体含量, g/100 g;

k ——速率常数;

t ——油脂生成的时间, h;

E_a ——活化能, kJ/mol;

T ——温度, K;

c ——常数;

R ——8.314 kJ/mol \cdot K。

表 1 提供了亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中 C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 异构体形成的动力学参数。图 1 给出了 C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中 $\ln k$ 对 $1/T$ 的阿伦尼乌斯图, 突出了强线性相关性。从表中可以看出所有异构体的 k 值都随着温度的升高而增加, 表明温度的增加促进了异构化反应, 且在 180~240 °C, 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油加热生成单反式异构体的增长速率较快, 温度高于 240 °C, 异构体增加速度较慢。从表中可以看出 C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 在亚麻酸甘油三酯的速率常数均高于亚麻籽油, 这些结果表明 C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 在亚麻酸甘油三酯中更有助于其异构化。而 C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 的 k 值也显著高于 C18:3-9c,12t,15c, 这也侧面反映了 C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 比 C18:3-9c,12t,15c 更容易异构化, 说明亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油高温加热线形成 C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t, 再生成 C18:3-9c,12t,15c。

在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中, C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 形成的活化能分别为 79.39、106.49、82.33 kJ/mol 和 86.04、115.84、102.85 kJ/mol (表 1), 且无论 C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 还是 C18:3-9c,12c,15t 形成的活化能均是亚麻籽油高于亚麻酸甘油三酯, 说明 C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 在亚麻籽油中比亚麻酸甘油三酯中形成异构体时跨越更高的壁垒。且无论在亚麻酸甘油三酯还是亚麻籽油中, C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 的活化能 E_a 均低于 C18:3-9c,12t,15c 的 E_a , 这也验证了上述所说的 C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 比 C18:3-9c,12t,15c 更容易异构化的结论, 说明无论在亚麻酸甘油三酯还是亚麻籽油中, C18:3-9c,12t,15c 需要比 C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 跨越更高的能垒。

表 1 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c、C18:3-9c,12c,15t的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of C18:3-9t,12c,15c, C18:3-9c,12t,15c, C18:3-9c,12c,15t in linolenic triglyceride and linseed oil

反应	$k/(g/100\text{ g})\text{hrs}$	$T/^\circ\text{C}$						
		180	210	220	230	240	250	
亚麻酸甘油三酯	C18:3:9t,12c,15c	$k/(g/100\text{ g})\text{hrs}$	0.291 0	0.414 6	0.549 2	0.959 6		
		$E_a/(kJ/mol)$	79.39					
	C18:3:9c,12t,15c	$k/(g/100\text{ g})\text{hrs}$	—	0.030 0	0.041 1	0.061 3	0.157 8	0.193 5
		$E_a/(kJ/mol)$	106.49					
亚麻籽油	C18:3:9c,12c,15t	$k/(g/100\text{ g})\text{hrs}$		0.277 0	0.394 4	0.522 8	0.958 3	
		$E_a/(kJ/mol)$	88.33					
	C18:3:9t,12c,15c	$k/(g/100\text{ g})\text{hrs}$	0.050 2	0.152 0	0.279 7	0.537 1	0.654 5	—
		$E_a/(kJ/mol)$	86.04					
亚麻籽油	C18:3:9c,12t,15c	$k/(g/100\text{ g})\text{hrs}$		0.018 2	0.034 4	0.074 9	0.105 7	0.162 2
		$E_a/(kJ/mol)$	115.84					
	C18:3:9c,12c,15t	$k/(g/100\text{ g})\text{hrs}$		0.159 7	0.284 8	0.545 4	0.675 6	—
		$E_a/(kJ/mol)$	102.85					

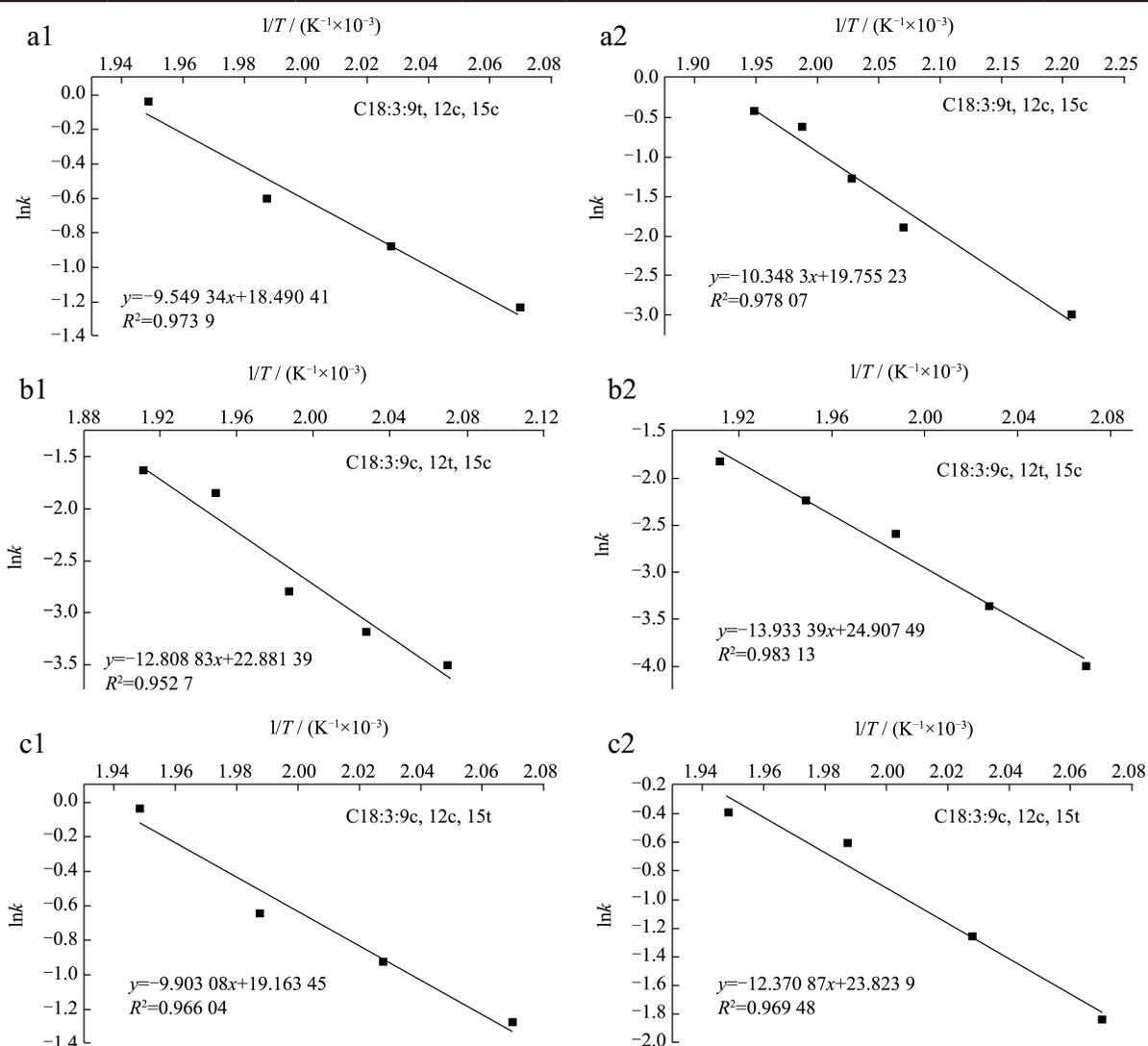


图 1 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中 C18:3-9t,12c,15c (a)、C18:3-9c,12t,15c (b)、C18:3-9c,12c,15t (c) 的动力学方程

Fig.1 Kinetic equations of C18:3-9t,12c,15c, C18:3-9c,12t,15c, C18:3-9c,12c,15t in linolenic triglyceride and linseed oil

注: 1: 亚麻酸甘油三酯; 2: 亚麻籽油。

表 2 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中C18:3-9t,12c,15t、C18:3-9t,12t,15c的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of C18:3-9t,12c,15t, C18:3-9t,12t,15c in linolenic triglyceride and linseed oil

反应			T/°C					
			180	210	220	230	240	250
亚麻酸甘油三酯	C18:3-9t,12c,15t	k/(g/100 g)hrs	0.000 9	0.0173	0.067 6	0.130 2	0.526 1	
		Ea/(kJ/mol)	180.57					
	C18:3-9t,12t,15c	k/(g/100 g)hrs			0.000 7	0.001 4	0.009 0	
		Ea/(kJ/mol)	233.55					
亚麻籽油	C18:3-9t,12c,15t	k/(g/100 g)hrs	0.001 3	0.0143	0.060 3	0.134 5	0.192 4	0.407 3
		Ea/(kJ/mol)	164.36					
	C18:3-9t,12t,15c	k/(g/100 g)hrs	—	—	0.000 5	0.001 1	0.001 7	0.005 7
		Ea/(kJ/mol)	165.38					

表 3 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中C18:3-9t,12t,15t的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of C18:3-9t,12t,15t in linolenic triglyceride and linseed oil

反应			T/°C					
			180	210	220	230	240	250
亚麻酸甘油三酯	C18:3-9t,12t,15t	k/(g/100 g)hrs			0.000 6	0.001 1	0.004 6	
		Ea/(kJ/mol)	211.79					
亚麻籽油	C18:3-9t,12t,15t	k/(g/100 g)hrs	—	—	0.000 3	0.000 6	0.000 9	0.002 2
		Ea/(kJ/mol)	140.30					

2.2 双反式产物C18:3-9t,12c,15t、C18:3-9t,12t,15c异构体的形成动力学比较

由于在加热的后期阶段，C18:3-9t,12c,15t和C18:3-9t,12t,15c的形成之间的线性关系不明显，所以基于符合线性关系的这些异构体的水平进行了动力学分析。当加热时间 ≤ 48 h时，C18:3-9t,12c,15t和C18:3-9t,12t,15c的形成之间有很强的线性相关性，因此选择48 h作为异构体动力学研究。

表2提供了亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中C18:3-9t,12c,15t、C18:3-9t,12t,15c异构体形成的动力学参数。图2给出了在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中C18:3-9t,12c,15t、C18:3-9t,12t,15c $\ln k$ 对 $1/T$ 的阿伦尼乌斯图，突出了强线性相关性。由表2可知，双反式异构体C18:3-9t,12c,15t和C18:3-9t,12t,15c的 k 值也如单反式异构体一样随着温度的升高而增加，表明温度的增加会促进双反式异构体C18:3-9t,12c,15t和C18:3-9t,12t,15c的热致异构。而C18:3-9t,12c,15t的 k 值也显著高于C18:3-9t,12t,15c，这也侧面反映了C18:3-9t,12c,15t比C18:3-9t,12t,15c更容易异构化。

在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中，C18:3-

9t,12c,15t和C18:3-9t,12t,15c形成的活化能分别为180.57、233.55 kJ/mol和164.36、165.38 kJ/mol(表2)，C18:3-9t,12c,15t的活化能 E_a 均低于C18:3-9t,12t,15c的 E_a ，这也验证了上述所说的C18:3-9t,12c,15t比C18:3-9t,12t,15c更容易异构化的结论，说明无论在亚麻酸甘油三酯还是亚麻籽油中，C18:3-9t,12t,15c需要比C18:3-9t,12c,15t跨越更高的能垒。

2.3 三反式产物C18:3-9t,12t,15t异构体的形成动力学比较

当加热时间 ≤ 96 h时，C18:3-9t,12t,15t的形成之间有线性相关性，因此选择96 h作为异构体动力学研究。表3提供了亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中C18:3-9t,12t,15t异构体形成的动力学参数。图3给出了在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中C18:3-9t,12t,15t $\ln k$ 对 $1/T$ 的阿伦尼乌斯图，突出了强线性相关性。由表3可知，三反式异构体C18:3-9t,12t,15t的 k 值也如单双反式异构体一样随着温度的升高而增加，表明温度的增加同样会促进三反式异构体C18:3-9t,12t,15t的热致异构。从表中可以看出C18:3-9t,12t,15t在亚麻酸甘油三酯的速率

常数均高于亚麻籽油, 这说明三反式异构体 C18:3-9t,12t,15t 在亚麻酸甘油三酯中更有助于其异构。

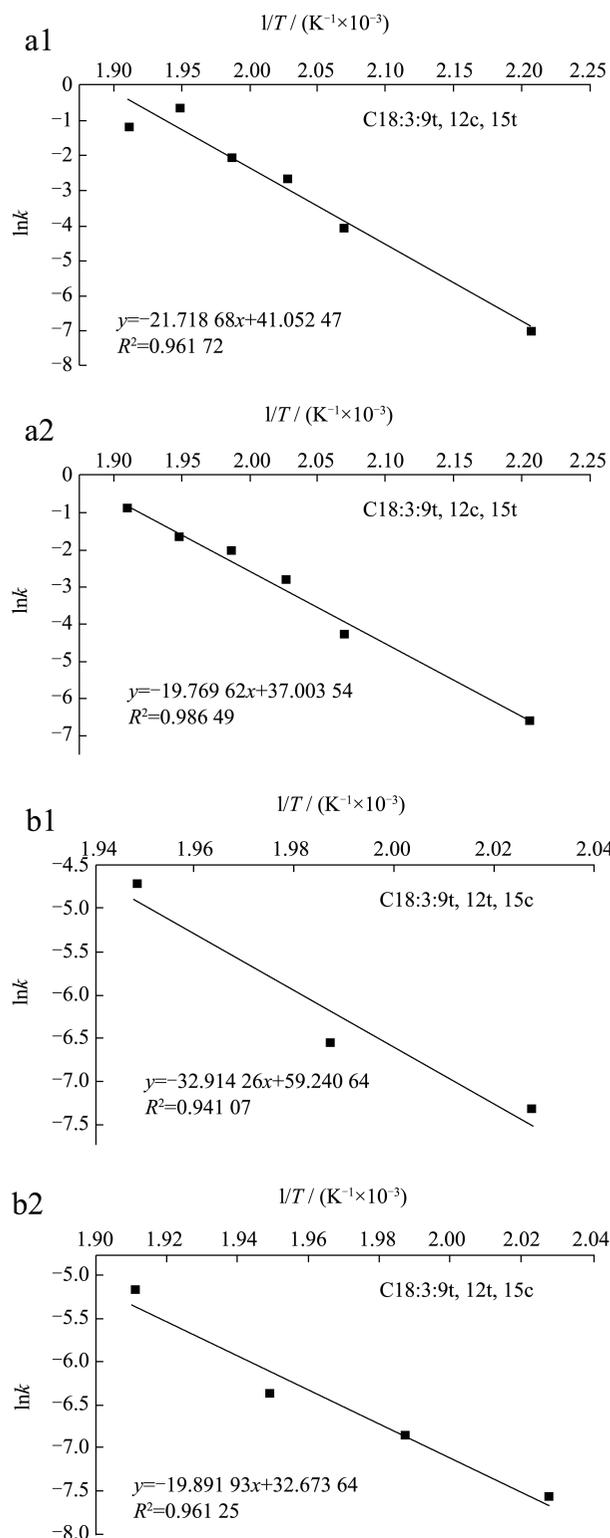


图2 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中 C18:3-9t,12c,15t (a)、C18:3-9t,12t,15c (b) 的动力学方程

Fig.2 Kinetic equations of C18:3-9t,12c,15t, C18:3-9t,12t,15c in linolenic triglyceride and linseed oil

注: 1: 亚麻酸甘油三酯; 2: 亚麻籽油。

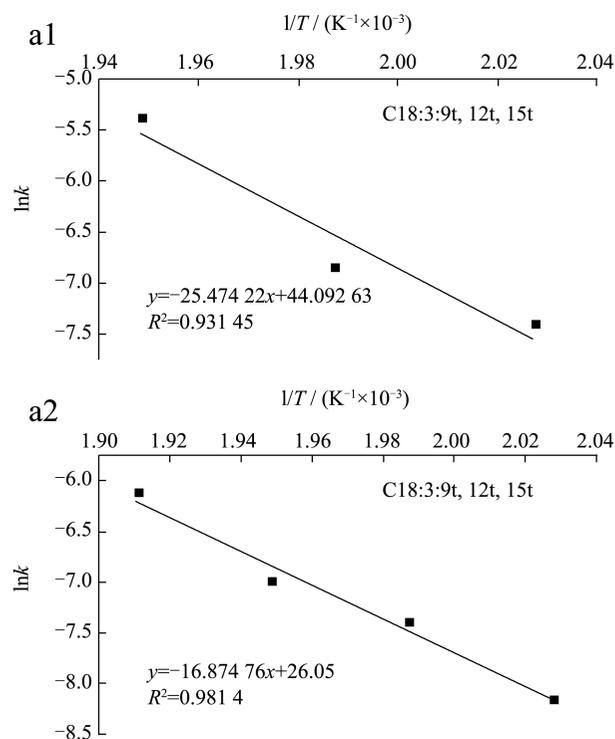


图3 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中 C18:3-9t,12t,15t 的动力学方程

Fig.3 Kinetic equations of C18:3-9t,12t,15t in linolenic triglyceride and linseed oil

注: 1: 亚麻酸甘油三酯; 2: 亚麻籽油。

在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中, C18:3-9t,12t,15t 形成的活化能分别为 211.79 kJ/mol 和 140.30 kJ/mol (表 3), 亚麻籽油中 C18:3-9t,12t,15t 的活化能 E_a 低于亚麻酸甘油三酯中的活化能 E_a , 这表明 C18:3-9t,12t,15t 形成时, 在亚麻酸甘油三酯中需要跨越的能垒比亚麻籽油高。

2.4 亚麻酸在甘油酯中酰化位置对热致异构反式产物种类影响

造成亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油的动力学差异, 还有可能是酰化位置造成的异构化程度不一致导致的。通过对比三种亚麻酸甘油酯的异构体含量, 可知, 随着时间的延长, 每种反式异构体有不同程度的增长; 且产生的四种异构体中, 异构化程度由易到难为: C18:3:9c,12c,15t > C18:3:9t,12c,15c > C18:3:9t,12c,15t > C18:3:9c,12t,15c; 在三种亚麻酸甘油酯中, 异构化程度由易到难: 1,3-dilinenin > dilinenin > monilinenin。Sn-1,3 位比 Sn-1,2 位更容易异构化, 说明 Sn-1 和 2 位比 Sn-1 和 3 位更稳定; Sn-1,3 和 Sn-1,2 位比亚麻酸甘油一酯 monilinenin 更容易异构化, 这说明 Sn1 位比 Sn-1 和 3 位还有

Sn-1 和 2 位更稳定。Frankel^[21]也在研究中发现虽然 LLL (L 为亚油酸) 在 Sn-1,3 和 Sn-2 中异构化程度无明显差异, 但 LnLnLn (Ln 为亚麻酸) 在 Sn-1,3 中比在 Sn-2 中更容易异构化。Miyashita 等^[22]研究发现在 40 °C 下, LnLnL 比 LnLLn 氧化速率更快, 说明亚麻酸在 Sn-1 和 3 位比在 Sn-1 和 2 位稳定; LLnL 比 LLLn 氧化速率更快, 说明亚油酸在 Sn-1 和 2 位比在 Sn-1 和 3 位稳定。Hoshina 等^[23]研究发

现在 150/180 °C 高温加热过程中, 两份的 PPP 与一份的 LLL 混合甘油酯比一份的 PPP 与一份的 PLL 混合甘油酯更易氧化, 同时比 PPL 也更易氧化; 相似的, 两份的 PPP 与一份的 OOO 或 LnLnLn 混合甘油酯比 PPO 或 PPLn 也更易氧化。因此, 食用油甘油三酯上不同脂肪酸的分配对油脂的氧化稳定性有着重要的影响。

表 4 三种亚麻酸甘油酯在 220 °C 下加热 4、24、48 h 下各异构体的含量 (mol/100 mol)

Table 4 Contents of isomers of three kinds of linolenic glycerides after heating at 220 °C for 4, 24 and 48 hours

亚麻酸异构体	monolinolenin			dilinolenin			1,3-dilinolenin		
	4 h	24 h	48 h	4 h	24 h	48 h	4 h	24 h	48 h
C18:3-9t,12c,15c	0.48	8.98	18.82	1.27	11.19	20.61	2.06	14.61	22.68
C18:3-9c,12t,15c			2.91		1.26	3.25		1.11	1.18
C18:3-9c,12c,15t	0.98	10.21	19.38	2.12	11.85	20.62	2.54	14.51	21.5
C18:3-9t,12c,15t			3.72		0.79	4.09		1.61	4.54
C18:3-9c,12c,15c	98.55	80.79	55.14	96.6	74.91	51.43	95.43	68.16	50.08

3 结论

本文对亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中的异构体进行动力学比较分析, 可知: 亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油的 k 值随着温度的升高而增加, 表明温度的升高促进了油脂的热致异构。在亚麻酸甘油三酯和亚麻籽油中, C18:3-9t,12c,15c、C18:3-9c,12t,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 形成的活化能分别为 79.39、106.49、82.33 kJ/mol 和 86.04、115.84、102.85 kJ/mol; C18:3-9t,12c,15t 和 C18:3-9t,12t,15c 形成的活化能分别为 180.57、233.55 kJ/mol 和 164.36、165.38 kJ/mol; C18:3-9t,12t,15t 形成的活化能分别为 211.79 kJ/mol 和 140.30 kJ/mol。由此可知: 在单反式异构体中, 在亚麻酸甘油三酯中生成的异构体所需跨越的能垒均比亚麻籽油中低, 且 C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 生成时跨越的能垒比 C18:3-9c,12t,15c 低, C18:3-9t,12c,15c 和 C18:3-9c,12c,15t 比 C18:3-9c,12t,15c 更容易异构化; 在双反式异构体中, 在亚麻酸甘油三酯中生成的异构体所需跨越的能垒均比亚麻籽油中高, 且 C18:3-9t,12c,15t 生成时跨越的能垒比 C18:3-9t,12t,15c 低; 在三反式异构体中, 在亚麻酸甘油三酯中生成的异构体所需跨越的能垒均比亚麻籽油中高。对比 monolinolenin、dilinolenin、1,3-dilinolenin 的异构体种类含量可知, Sn-1 和 2 位比 Sn-1 和 3 位更稳定; Sn1 位比 Sn-1 和 3 位还有

Sn-1 和 2 位更稳定。在其他人的研究中也发现, 虽然 LLL (L 为亚油酸) 在 Sn-1,3 和 Sn-2 中异构化程度无明显差异, 但 LnLnLn (Ln 为亚麻酸) 在 Sn-1,3 中比在 Sn-2 中更容易异构化。在 40 °C 下, LnLnL 比 LnLLn 氧化速率更快, 说明亚麻酸在 Sn-1 和 3 位比在 Sn-1 和 2 位稳定; LLnL 比 LLLn 氧化速率更快, 说明亚油酸在 Sn-1 和 2 位比在 Sn-1 和 3 位稳定。这说明油脂的种类复杂多样, 其异构化程度也不同, 且有较大差异。

参考文献

- [1] DĄBROWSKI G, CZAPLICKI S, KONOPKA I. Fractionation of sterols, tocopherols and squalene in flaxseed oils under the impact of variable conditions of supercritical CO₂ extraction [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, 83: 103261.
- [2] 郭芹, 陈爽, 郑佳丽, 等. L-抗坏血酸棕榈酸酯对亚麻酸甘油三酯热致异构反式产物动力学的影响 [J]. *中国食品学报*, 2020, 20(2): 127-135.
- [3] 周洋, 黄健花, 金青哲, 等. 不同产地冷榨亚麻籽油的脂质组成比较 [J]. *中国油脂*, 2018, 43(9): 125-128.
- [4] 赵虹桥, 卢成瑛. 枳椇籽油 α -亚麻酸的富集纯化工艺研究 [J]. *现代食品科技*, 2011, 27(10): 1225-1229.
- [5] DOMENICHIELLO A F, KITSON A P, BAZINET R P. Is docosahexaenoic acid synthesis from α -linolenic acid sufficient to supply the adult brain? [J]. *Progress in Lipid Research*, 2015, 59: 54-66.

- [6] GUO Q, JIANG F, DENG ZX, et al. Reaction pathway mechanism of thermally induced isomerization of 9,12-linoleic acid triacylglycerol [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(6): 1861-1867.
- [7] GUO Q, JIANG F, JIN J, et al. Highly sensitive method for the quantification of trans-linolenic acid isomers in trilinolenin of edible oils using an ionic liquid capillary column [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2017, 97(14): 4697-4703.
- [8] LI YF, YU YS, LUO QQ, et al. Thermally induced isomerization of linoleic acid and α -linolenic acid in *Rosa roxburghii* Tratt seed oil [J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(6): 2843-2852.
- [9] BALTAČIOĞLU C. Effect of different frying methods on the total trans fatty acid content and oxidative stability of oils [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2017, 94(7): 923-934.
- [10] FERLAY A, BERNARD L, MEYNADIER A, et al. Production of trans and conjugated fatty acids in dairy ruminants and their putative effects on human health: a review [J]. *Biochimie*, 2017, 141: 107-120.
- [11] DAWCZYŃSKI C, LORKOWSKI S. Trans-fatty acids and cardiovascular risk: does origin matter? [J]. *Expert Review of Cardiovascular Therapy*, 2016, 14(9): 1001-1005.
- [12] HIDA H, ITOH D, MINOWA S, et al. Hydrogenation of soybean oil over various platinum catalysts: effects of support materials on trans fatty acid levels [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 62: 1-5.
- [13] SPENCER D PROCTOR, YE WANG, M Miriam Jacome-Sosa. The role of ruminant trans fat as a potential nutraceutical in the prevention of cardiovascular disease [J]. *Food Research International*, 2012, 46(2): 460-468.
- [14] MUHAMMAD T SALAM, YU-FEN LI, BRYAN LANGHOLZ, et al. Maternal fish consumption during pregnancy and risk of early childhood asthma [J]. *The Journal of Asthma: Official Journal of the Association for the Care of Asthma*, 2005, 42(6): 513-518.
- [15] VÉRONIQUE CHAJÈS, ANNE C M THIÉBAUT, MAXIME ROTIVAL, et al. Association between serum trans-monounsaturated fatty acids and breast cancer risk in the E3N-EPIC study [J]. *American Journal of Epidemiology*, 2008, 167 (11): 1312.
- [16] SALTER A M. The influence of trans fatty acids on health [J]. *Clinical Science*, 1995, 88(4): 373-374.
- [17] BAYLIN ANA, KABAGAMBE EDMOND K, ASCHERIO ALBERTO, et al. High 18:2 trans-fatty acids in adipose tissue are associated with increased risk of nonfatal acute myocardial infarction in costa rican adults [J]. *The Journal of Nutrition*, 2003, 133(4): 1186-1191.
- [18] CHAVARRO J E, STAMPFER M J, CAMPOS H, et al. A prospective study of trans-fatty acid levels in blood and risk of prostate cancer [J]. *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*, 2008, 17(1): 95-101.
- [19] 杨锐,赵文峰. α -亚麻酸对小鼠耐力的影响[J].*山西职工医学院学报*,2017,27(1):1-2.
- [20] 曹君.不同脂肪酸结构食用油的氧化规律及其动力学研究[D].南昌:南昌大学,2015.
- [21] FRANKEL E N. Review: Recent advances in lipid oxidation [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1991, 54 (4): 495-511.
- [22] MIYASHITA K, FRANKEL E, NEFF W, et al. Autoxidation of polyunsaturated triacylglycerols. III. Synthetic triacylglycerols containing linoleate and linolenate [J]. *Lipids*, 1990, 25 (1): 48-53.
- [23] HOSHINA R, ENDO Y, FUJIMOTO K. Effect of triacylglycerol structures on the thermal oxidative stability of edible oil [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2004, 81 (5): 461-465.