

棕榈油煎炸面窝过程中体系品质的变化

陈哲^{1,2}, 何东平¹, 雷芬芬¹, 王澍², 涂凤琴²,
何平², 杨永², 江小明²

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430000; 2. 武汉食品化妆品检验所, 武汉 430000)

摘要:选取棕榈油为煎炸油,以面窝为模拟待炸物,在连续无添加新油的煎炸体系中,研究不同煎炸温度和煎炸时间对煎炸油酸值、过氧化值、极性组分和甘油三酯聚合物的影响,以及对煎炸面窝中丙烯酰胺和晚期糖基化末端产物含量的影响。结果表明:棕榈油煎炸过程中酸值、极性组分含量和甘油三酯聚合物含量随着煎炸时间的延长都呈增长趋势,且煎炸一定时间后会超过限量值,但在不同煎炸温度下3个指标超过限量值的时间不同。180℃煎炸24h,酸值和甘油三酯聚合物含量均超过限量值,极性组分含量临近限量值。在180℃下随着煎炸时间的延长,煎炸面窝中丙烯酰胺含量在708.08~1020.20 μg/kg范围内波动,无明显规律。煎炸时间对于煎炸面窝中羧甲基赖氨酸(CML)和羧乙基赖氨酸(CEL)含量后期影响较为显著,全过程无明显规律,煎炸36h时,煎炸面窝中CML和CEL含量分别达到3174.9 μg/kg和1556.5 μg/kg。

关键词:棕榈油;煎炸;风险因子;品质变化

中图分类号:TS225.1;TS201.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)12-0141-05

Quality change of palm oil frying dough pit system

CHEN Zhe^{1,2}, HE Dongping¹, LEI Fenfen¹, WANG Shu², TU Fengqin²,
HE Ping², YANG Yong², JIANG Xiaoming²

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430000, China;
2. Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430000, China)

Abstract: With palm oil as frying oil, and dough pit as the simulated frying material, in the continuous frying system without adding new oil, the changes of acid value, peroxide value, polar components and triglyceride polymers of frying oil at different frying temperatures and time, as well as the changes of acrylamide and late glycation end products in fried dough pit were explored. The results showed that the acid value, polar component and triglyceride polymers contents of palm oil increased with frying time, and they would exceed the limit value after frying for a certain time, but the exceeding time was not synchronous at different temperatures. After frying for 24 h at 180℃, both the acid value and triglyceride polymers exceeded the limit value, and the polar component closed to the limit value. At 180℃, with the increase of frying time, the content of acrylamide in dough pit fluctuated in the range of 708.08 - 1020.20 μg/kg, and had no obvious law. The effect of frying time on the contents of carboxymethyl lysine and carboxyethyl lysine in fried dough pit was significant in the later stage, and there was no

obvious law in the whole process. When frying for 36 h, the contents of carboxymethyl lysine and carboxyethyl lysine in fried dough pit reached 3174.9 μg/kg and 1556.5 μg/kg, respectively.

Key words: palm oil; frying; risk factor; quality change

收稿日期:2021-04-25;修回日期:2021-08-02

基金项目:湖北省食品药品监督管理局重点科研项目(201801007)

作者简介:陈哲(1993),男,在职硕士,研究方向为油脂及植物蛋白工程(E-mail)757682840@qq.com。

通信作者:何东平,教授,博士生导师(E-mail)hedp123456@163.com。

煎炸是一种传统的烹饪方式,其以油脂为传热

介质将食物加热至成熟,并赋予煎炸食品一定的色泽与口感^[1]。随着我国煎炸用油的使用量不断加大,大宗食用油脂(大豆油、菜籽油、棕榈油、棉籽油、玉米油等)都被用作煎炸油,其中大豆油和棕榈油是我国快餐和食品工业的主要煎炸用油,近几年的进口量和消费量不断升高^[2]。但目前大多数煎炸食品生产企业为小规模手工生产,其工艺落后,从业人员食品安全意识淡薄,存在煎炸油重复使用、无控温措施等问题,从而带来诸多安全隐患^[3]。

在持续高温条件下,煎炸油发生热氧化、热聚合、热分解、热水解等反应,产生游离脂肪酸、过氧化物、极性组分、甘油三酯聚合物等有害成分,不仅会影响油脂品质,还会吸附在煎炸食品上造成食品安全风险^[4-7]。研究表明,这些风险因子会给人体健康带来危害,严重时会影响生育功能、肝功能,导致人体淋巴细胞畸变等^[8-12]。煎炸过程中的水解反应会促成丙烯酰胺等风险因子的生成,其对人和动物都具有神经毒性、生殖毒性、致突变性和潜在的致癌性等^[13]。煎炸过程中脂肪酸发生氧化产生大量的自由基,催化含有氨基的脂质糖基化形成大量的晚期糖基化末端产物(AGEs),包括羧甲基赖氨酸(CML)和羧乙基赖氨酸(CEL)等。研究表明,AGEs和一些疾病如肾衰竭、尿毒症、阿尔茨海默病等有密切关系^[14-16]。因此,开展对油脂煎炸过程中风险因子的研究,系统分析风险因子消长规律,合理判定煎炸油的废弃点,对油脂工业、食品工业和餐饮业的发展,以及食品安全监管部门对煎炸油的质量安全风险控制具有重要的理论意义和现实价值。

本文选取棕榈油作为煎炸油,以面窝为待炸物,在连续无添加新油的煎炸体系中,研究煎炸温度(140~180℃)和煎炸时间(0~36 h)对煎炸油酸值、过氧化值、极性组分含量和甘油三酯聚合物含量的影响,以及对面窝中丙烯酰胺和晚期糖基化末端产物含量的影响,以期揭示煎炸体系的品质变化规律。

1 材料与方法

1.1 实验材料

棕榈油、大米、黄豆、面粉、食盐,均购于市场。

异丙醇、乙醚、甲基叔丁基醚、酚酞、无水乙醇、95%乙醇、冰乙酸、三氯甲烷、硫代硫酸钠、石油醚、无水硫酸钠、硼酸钠、硼氢化钠、三氯乙酸、氢氧化钠、盐酸,均为分析纯;可溶性淀粉、重铬酸钾、甲醇、乙腈、异辛烷、四氢呋喃、丙酮、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯,均为色谱纯,德国 Merck 公司;氘代羧甲基

赖氨酸(CML-D4, $C_8H_{12}D_4N_2O_4$, 纯度 98%)、羧乙基赖氨酸(CEL, $C_9H_{18}N_2O_4$, 纯度 98.6%)、氘代羧乙基赖氨酸(CEL-D4, $C_9H_{14}D_4N_2O_4$, 纯度 91.1%),加拿大 TRC 公司;弗罗里硅土固相萃取柱;HLB 固相萃取柱(60 mg/3 mL);Bond Elut-Accucat 固相萃取柱(200 mg/3 mL);MCX 固相萃取柱(60 mg/3 mL),美国 Waters 公司;超纯水,由 Milli-Q 超纯水机制得。

L-102C 煎炸锅,德玛仕有限公司;破壁机,九阳家电有限公司;ME204 分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司;501A 型超级恒温水浴锅;DZF-6090 真空干燥箱;RE52C 旋转蒸发器;EOPC 全自动食用油极性组分分离系统;Flash 层析柱,天津博纳艾杰尔科技有限公司;Waters 2695 型高效液相色谱仪及荧光检测器;Agilent 1260 高效液相色谱仪;Agilent 6460 三重四极杆串联质谱仪(配有电喷雾离子源);Allegra X-15R Centrifuge 离心机,美国贝克曼库尔特公司;Vortex-Genie 2 涡旋振荡器,美国 Scientific Industries 公司;固相萃取装置,美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 面窝的制作

将大米和黄豆淘洗干净后用清水浸泡 12 h,将泡胀的大米和黄豆滤出再次过水冲洗,倒入料理机,按料液比 3:2 加入水,搅打成汁,将汁液过滤,在滤出的原浆中筛入面粉,搅拌均匀,然后将面糊再过滤(面糊里较大块的面团可以用橡皮刮刀在筛网上碾压打圈的方法使其充分过滤)得到细腻的面糊,加入适量的食盐和葱花,搅拌均匀,盖上保鲜膜静置 0.5~1 h,得到面窝。

1.2.2 棕榈油煎炸面窝

在煎炸锅中加入约 5 L 棕榈油,加热升温至设定温度(140、160、180℃),将面窝放入煎炸锅中,炸至面窝结构均匀、膨胀丰满、金黄酥脆时捞起沥油并加入新的面窝。连续煎炸 36 h,期间不添加新油,每隔 4 h 取 50 mL 油样, -20℃ 储存,待检测。

在 180℃ 下连续煎炸 36 h,每隔 1 h 将新面窝放入锅中,期间不添加新油,煎炸 0.5 h 后取出,共采集 24 组煎炸面窝样品, -20℃ 储存,待检测。

1.2.3 煎炸油理化指标测定

酸值的测定,参照 GB 5009.229—2016;过氧化值的测定,参照 GB 5009.227—2016;极性组分的测定,参照 GB 5009.202—2016;甘油三酯聚合物的测定,参照 DB 34/T 1997—2013;丙烯酰胺的测定,参照 GB 5009.204—2014 第一法稳定性同位素稀释的液相色谱-质谱/质谱法。

晚期糖基化末端产物的测定:参照 Niquet - Léridon 等^[17]的方法进行样品前处理。称取 0.5 g 炸面窝样品,研磨成粉末状,加入 2 mL 0.2 mol/L 硼酸钠缓冲液(pH 9.2),加入 0.2 mL 1 mol/L 硼氢化钠溶液(含 0.1 mol/L 氢氧化钠),使硼氢化钠的浓度为 0.1 mol/L,混匀后在 -4℃ 冰箱中放置 8 h 进行还原反应。然后加入 1 mL 60% 三氯乙酸溶液,涡旋分离除去样品中的油脂,同时使蛋白质沉淀,于 4 750 r/min 离心 10 min 后去除上层清液,在沉淀物中加入 5 mL 6 mol/L 盐酸溶液,在 110℃ 条件下酸解 24 h。将酸解液稀释到 10 mL,取 0.2 mL 用氮气吹干,残渣中加入 3 mL 水,再加入 CML - D4、CEL - D4 内标物,使其分别在样品溶液中质量浓度为 20 μg/L。用 3 mL 甲醇和 3 mL 水分别活化 MCX 固相萃取柱,将上述添加内标物的样品溶液过柱,依次用 3 mL 水和 3 mL 甲醇淋洗,用 5 mL 含 5% 氨水的甲醇溶液洗脱,洗脱液经氮吹浓缩后,加入 1 mL 90% 乙腈溶液溶解,过 0.22 μm 滤膜,待液相色谱 - 串联质谱测定^[18]。

1.2.4 数据处理

采用 Excel 2007、Origin 8.5 软件对数据进行分析及作图。采用 IBM SPSS Statistics 19 软件进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 棕榈油酸值的变化(见图 1)

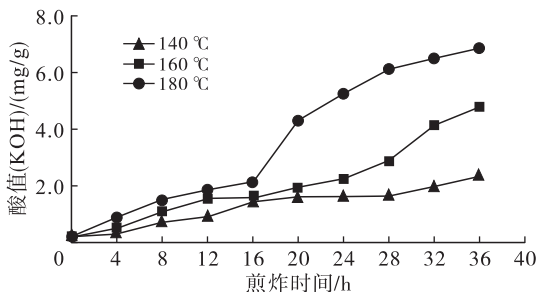


图 1 不同煎炸温度下棕榈油酸值的变化

由图 1 可以看出,不同煎炸温度下,随着煎炸时间的延长棕榈油酸值均呈上升趋势,煎炸温度越高,棕榈油酸值增长速度越快。在 140、160℃ 下煎炸 36 h 棕榈油酸值均未超过 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》规定的限量值(≤ 5 mg/g); 180℃ 下煎炸 24 h 棕榈油酸值超过限量值,煎炸 36 h 棕榈油酸值(KOH)为 6.84 mg/g,超标 36.8%。

2.2 棕榈油过氧化值的变化(见图 2)

由图 2 可以看出,不同煎炸温度下,随着煎炸时间的延长棕榈油过氧化值均呈先升高后下降趋势。这是因为棕榈油在煎炸时发生氧化反应生成不稳定

的过氧化物,使过氧化值升高,随后不稳定的过氧化物分解为小分子物质(醛、酮和酸)又使过氧化值下降,实验结果与邹曼^[19]、慕鸿雁^[20]等的研究结论基本一致。过氧化值的变化趋势是油脂氧化和氧化物分解的综合作用,因此不能单一地以过氧化值判断棕榈油煎炸过程中品质变化情况。

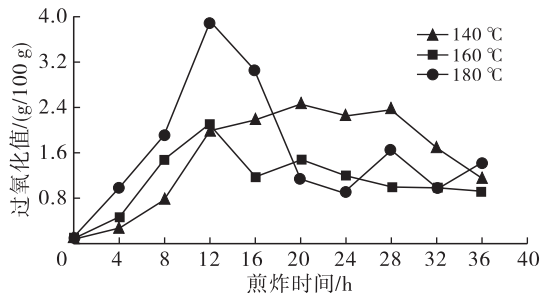


图 2 不同煎炸温度下棕榈油过氧化值的变化

2.3 棕榈油极性组分(PC)含量的变化(见图 3)

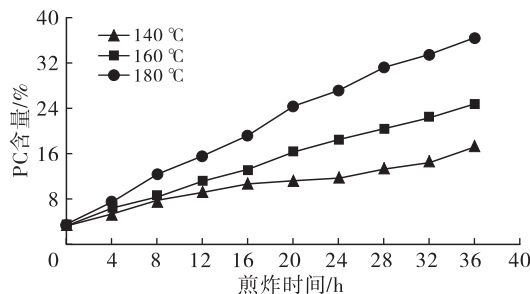


图 3 不同煎炸温度下棕榈油中 PC 含量的变化

由图 3 可以看出,不同煎炸温度下,随着煎炸时间的延长 PC 含量均呈上升趋势。140、160℃ 下煎炸 36 h, PC 含量分别为 17.3%、24.7%,未超过 GB 2716—2018 规定的限量值($\leq 27\%$)。在 180℃ 下煎炸 24 h, PC 含量为 26.9%,临近限量值;煎炸 36 h, PC 含量超过限量值。

2.4 棕榈油甘油三酯聚合物(TGP)含量的变化(见图 4)

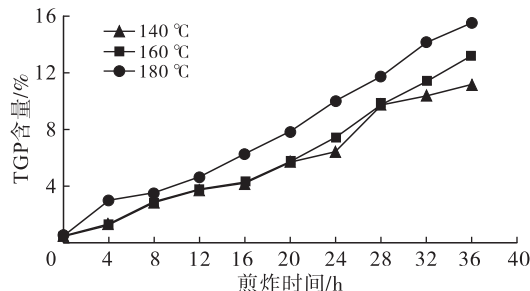


图 4 不同煎炸温度下棕榈油中 TGP 含量的变化

由图 4 可以看出,不同煎炸温度下,随着煎炸时间的延长 TGP 含量均呈上升趋势。棕榈油 TGP 初始含量为 0.45%,在 140、160、180℃ 下煎炸 36 h, TGP 含量均大幅上升,分别为 11.18%、13.18%、15.56%,比初始值分别增加了 23.84、28.29、33.58

倍。可以发现,煎炸温度越高,TGP 含量增长速率越快。目前,我国还没有 TGP 限量标准,对照比利时和捷克要求 TGP 含量小于等于 10% 的限量来看,140 °C 煎炸 32 h、160 °C 煎炸 28 h、180 °C 煎炸 24 h 的棕榈油 TGP 含量超标。

2.5 煎炸面窝丙烯酰胺含量的变化(见图 5)

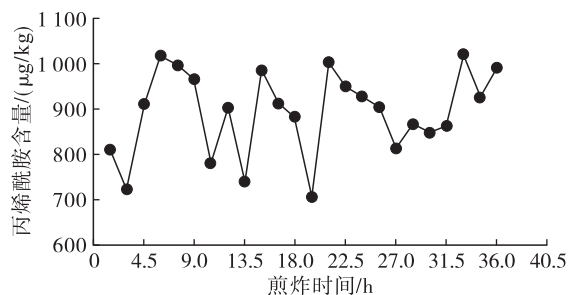


图 5 煎炸面窝中丙烯酰胺含量的变化

从图 5 可以看出,煎炸时间对煎炸面窝中丙烯酰胺的生成无明显规律,含量在 708.08 ~ 1 020.20 μg/kg 范围内波动。WHO 规定成人允许摄入丙烯酰胺的最高值是 0.8 μg/(kg · d),计算得到丙烯酰胺的暴露临界值(MOE)为 1 000,我国居民可参考此标准,调节饮食习惯,将丙烯酰胺摄入量控制在 0.5 μg/(kg · d)^[21]。欧盟规定煎炸薯条(即食)中丙烯酰胺基准水平值为 500 μg/kg,姜饼中的丙烯酰胺基准水平值为 800 μg/kg,其他马铃薯产品的丙烯酰胺基准水平值为 750 μg/kg,超过基准水平值的产品,应采取相关缓解措施减少至基准值以下。实验条件下煎炸面窝中丙烯酰胺含量处于较高风险水平,此时需科学地调整煎炸工艺。

2.6 煎炸面窝晚期糖基化末端产物(CML 和 CEL)含量的变化(见图 6)

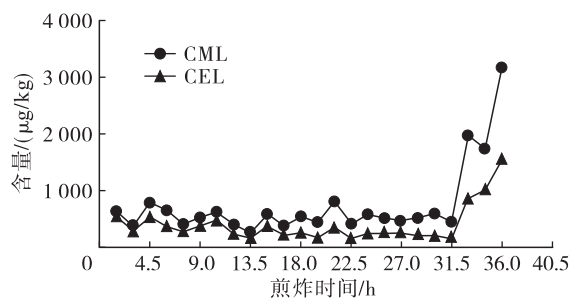


图 6 煎炸面窝中 CML 和 CEL 含量的变化

从图 6 可以看出,煎炸时间对于煎炸面窝中 CML 和 CEL 含量后期影响较为显著,全过程无明显规律。在煎炸 31.5 h 内,CML 和 CEL 含量分别在 253.95 ~ 811.04 μg/kg 和 152.02 ~ 566.03 μg/kg 范围内波动;煎炸 33 h 时,CML 和 CEL 含量大幅上升;煎炸 36 h 时,CML 和 CEL 含量分别达到 3 174.9

μg/kg 和 1 556.5 μg/kg。

3 结论

棕榈油煎炸过程中酸值、极性组分含量和甘油三酯聚合物含量随着煎炸时间的延长都呈增长趋势,且煎炸一定时间后 3 个指标超过限量值,但不同煎炸温度下 3 个指标超过限量值的时间不同。140 °C 煎炸 32 h、160 °C 煎炸 28 h 时,棕榈油中甘油三酯聚合物含量达到比利时和捷克的限量值(≤ 10%),但酸值和极性组分含量都未达到国家标准的限量值;180 °C 煎炸 24 h,棕榈油酸值和甘油三酯聚合物含量超过限量值,极性组分含量临近限量值。另外,棕榈油煎炸时间对煎炸面窝中丙烯酰胺的生成无明显规律,含量在 708.08 ~ 1 020.20 μg/kg 范围内波动,含量处于较高风险水平;在煎炸 31.5 h 内煎炸面窝中 CML 和 CEL 的生成无明显规律,31.5 h 后影响较为显著,二者含量呈指数型增长,因此应避免棕榈油长时间高温煎炸。

参考文献:

- [1] 王娜. 食用油在煎炸过程中的化学变化[J]. 食品安全管理, 2021(16):47.
- [2] 王瑞元. 中国食用植物油加工业的现状与发展趋势[J]. 粮油食品科技, 2017,25(3):4-9.
- [3] ALBERTOS I, MARTIN - DIANA A B, JAIME I, et al. Protective role of vacuum vs. atmospheric frying on PUFA balance and lipid oxidation [J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2016,36(8): 336-342.
- [4] 刘海兰, 刘玉兰, 陈刚, 等. 油脂煎炸过程质量安全风险研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(11):103-107.
- [5] 万重, 黄朦倩, 陈欢, 等. 煎炸不同食物对煎炸油品质的影响[J]. 中国油脂, 2018, 43(3):54-58.
- [6] 周雅琳. 煎炸油的品质评价及其极性化合物的快速检测技术研究[D]. 重庆:西南大学, 2009.
- [7] CROSA M J, SKERL V, CADENAZZI M, et al. Changes produced in oils during vacuum and traditional frying of potato chips[J]. Food Chem, 2014,146:603-607.
- [8] 章海风, 周晓燕, 李辉, 等. 3 种食用油在油条煎炸过程中的品质变化比较[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 160-164.
- [9] 吴时敏. 煎炸用油和煎炸食品的质量安全问题及对策[J]. 食品科学技术学报, 2015,33(1):6-12.
- [10] 安柯静, 刘玉兰, 马宇翔, 等. 不同食材煎炸过程极性组分与聚甘油酯变化的研究[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(3):53-57.
- [11] 安柯静, 刘玉兰, 马宇翔, 等. 3 种油脂煎炸过程极性组分与甘油三酯聚合物及多环芳烃相关性研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(1):70-75.

(下转第 152 页)

1.1~1.2 MPa(210~220℃),通过CHER装置将蒸脱机等设备间接蒸汽换热产生的高热值冷凝水抽吸至0.02 MPa(104℃),理论回收蒸汽冷凝水潜热量约305.11 kJ/kg,折合减少13.60%间接蒸汽量,折合每吨大豆节约11.62 kg蒸汽。改造项目完成后,蒸脱机蒸汽冷凝水系统问题迎刃而解。一年多的运行表明,CHER成套装置性能稳定、操作方便,加工每吨大豆蒸汽消耗大幅下降,远超预期完成合同约定的节能指标,同时大幅提升了工艺的自控水平,实现了节能数据可视化。闪蒸后冷凝水通入DC热风换热器进行显热换热,消耗部分显热量使其温度显著下降(至60~70℃)后回到原系统集水罐,进一步回收了125~168 kJ/kg热量,解决了集水罐冒白问题。

2.2 项目收益分析

案例工厂压榨浸出车间2条2500 t/d生产线,年处理量大于150万t大豆,以加工每吨大豆节约不低于10 kg汽源蒸汽计算,每年将至少节约蒸汽15000 t,蒸汽价格204元/t,即节约蒸汽费用306万元。案例投资约200万元,投资回收期0.65年,即7~8个月回收全部投资。

(上接第144页)

- [12] ZHANG Q, SALEH A S M, SHEN Q. Monitoring of changes in composition of soybean oil during deep-fat frying with different food types[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 93(1):69-81.
- [13] 王鹏璞,朱雨辰,刘炎冰,等.煎炸和焙烤过程中油脂对丙烯酰胺形成影响研究进展[J].*中国粮油学报*, 2017, 32(2):140-146.
- [14] 李巨秀,房红娟,胡徽祥,等.食品中晚期糖基化末端产物的研究进展[J].*食品科学*, 2011, 32(21):293-297.
- [15] GOLDIN A, BECKMAN J A, SCHMIDT A M, et al. Advanced glycation end products sparking the development of diabetic vascular injury[J]. *Circulation*, 2006, 114(6):597-605.
- [16] BAYNES J W. The role of AGES in aging: causation or

3 结束语

本项目的实施对降低油料压榨浸出工艺的蒸汽消耗、提高自动化水平以及环境保护都有重要的意义。通过负压引射回收技术回收蒸汽冷凝水潜热量,不仅可以节约蒸汽,同时减排废水,按照联合国清洁发展机构(CDM)的要求降低CO₂的排放量,可以进行CO₂减排量的碳交易,对节能降耗、挖潜增效、减轻环境污染和水资源的合理利用等方面的工作,都起到了促进作用。

参考文献:

- [1] 丁继东,王本良,张雷云.蒸脱机的结构改进与优化设计[J].*中国油脂*, 2006, 31(4):36-37.
- [2] 艾杰. DTDC蒸脱机的改进和实践[J].*农村实用科技信息*, 2011(7):39.
- [3] 任建波,苗超,胥建美,等.可调节蒸汽喷射泵研究进展[J].*盐科学与化工*, 2021(3):17-19.
- [4] 索科洛夫,津格尔.喷射器[M].黄秋云,译.北京:科学出版社,1977.
- [5] 张轩晔,李文涛.闪蒸过程压力控制系统设计[J].*民营科技*, 2017(1):41-42.
- correlation[J]. *Exper Gerontol*, 2001, 36(9):1527-1537.
- [17] NIQUET-LÉRIDON C, TESSIER F J. Quantification of N^ε-carboxymethyl (lysine) in selected chocolate-flavoured drink mixes using high-performance liquid chromatography-linear ion trap tandem mass spectrometry[J]. *Food Chem*, 2011, 126:655-663.
- [18] 杨明,江小明,王澍,等. HPLC-MS/MS测定煎炸植物油中羧甲基赖氨酸和羧乙基赖氨酸[J].*河南工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(3):64-69.
- [19] 邹曼,陈玉,何东平,等.以稻米油为基油的煎炸调和油品质研究[J].*中国油脂*, 2020, 45(9):17-22.
- [20] 慕鸿雁,郑琦.3种食用油在薯条煎炸过程中的品质变化[J].*食品科学*, 2012, 33(19):168-171.
- [21] 尚云路.油条中丙烯酰胺的检测及控制研究[D].郑州:河南工业大学,2014.