

煎炸油中反式脂肪酸和极性化合物检测方法 及防控措施研究进展

赵元元, 胡本伦, 贾才华, 荣建华, 刘 茹

(华中农业大学 食品科学技术学院, 武汉 430070)

摘要:油脂在煎炸过程中会产生反式脂肪酸(TFA)和极性化合物(TPC)等危害因子,长期摄食会在体内蓄积,影响婴幼儿生长发育,引发心脏病、血栓、2型糖尿病、癌症等。对煎炸油中TFA和TPC的分析检测方法、危害及防控措施进行综述,旨在寻找快速有效的分析检测方法,并通过相应措施降低其含量。提出选择合适的煎炸温度,缩短煎炸时间,减少反复煎炸次数,选择饱和程度较高、氢化程度较低的煎炸油,选择合适的煎炸食品,添加适当种类和浓度的抗氧化剂等可降低煎炸油中TFA和TPC的含量。

关键词:煎炸油;反式脂肪酸;极性化合物;分析检测方法;防控措施;危害

中图分类号:TQ646.4;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)04-0084-08

Progress in detection methods and prevention and control measures of *trans* fatty acids and total polar compounds in frying oil

ZHAO Yuanyuan, HU Benlun, JIA Caihua, RONG Jianhua, LIU Ru

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Oil will produce *trans* fatty acids (TFA) and total polar compounds (TPC) and other harmful ingredients during frying, and they will accumulate in the body after long-term ingestion, affecting the growth and development of infants and young children, and causing heart disease, thrombosis, type 2 diabetes, cancer etc. The analysis and detection methods, hazards and prevention and control measures of TFA and TPC in frying oil were reviewed so as to find rapid and effective analysis and detection methods, and reduce their content through corresponding measures, such as choosing the appropriate frying temperature, shortening the frying time, reducing repeated frying times, choosing frying oil with higher saturation and lower hydrogenation, choosing suitable fried foods, and adding appropriate types and concentrations of antioxidants, etc.

Key words: frying oil; *trans* fatty acid; total polar compound; analysis and detection method; prevention and control measure; hazard

煎炸是一种常用的食品加工方式,能使食品快速熟化,还可以改善食品的色泽和口感,赋予食品独特的风味。但油脂在长时间高温加热下会发生热氧化、热聚合、异构化等化学反应,产生反式脂肪酸

(TFA)、极性化合物(TPC)等有害物质,这些有害物质大部分会被油炸食品吸收,对人体造成危害。其中TFA是顺式脂肪酸在长时间高温下发生异构化形成的,长期摄食会影响婴幼儿生长发育,引发心脏病、血栓、2型糖尿病、癌症等。TPC是极性比甘油三酯大的一类化合物的总称,包括氧化甘油三酯及其分解产物、聚合产物和水解产物等^[1]。与其他指标相比,TPC能更准确地衡量油脂劣变程度,被广泛用于评价煎炸油品质。高温煎炸时,会产生大量

收稿日期:2020-06-19;修回日期:2020-07-14

作者简介:赵元元(1995),女,硕士研究生,研究方向为食品工程(E-mail) zyy117248@163.com。

通信作者:贾才华,讲师(E-mail) chjia@mail.hzau.edu.cn。

TPC并粘附于食品,食用后会产生细胞毒性,引发人体细胞癌变。因此,采用适当的检测手段及防控措施降低煎炸油中TFA和TPC的含量显得尤为重要。

1 TFA的分析检测方法

1.1 气相色谱法

气相色谱法是国标使用的方法,也是目前常用的TFA分析检测方法,该法以出峰时间和峰面积确定TFA的组成及含量^[2-3],固定液类型和柱长决定毛细管柱的分离效果^[4-5]。研究表明,与短柱(50 m和60 m)相比,长柱(100 m和120 m)分离TFA的效果更好,但试验成本高、分析时间长。因此,应选择合适的前处理条件,尽量使用短柱分离测定TFA。高宏等^[6]用HP-88毛细管石英柱(30 m × 0.25 mm × 0.20 μm)分离测定TFA,结果显示该法能较好地分离TFA,也适用于微量TFA的分离,具有较好的重现性,分离速度较快,是100 m石英柱分离速度的2倍。气相色谱法分离效果好,检测限较低,检测结果准确性和灵敏度较高,但需要皂化和甲酯化,检测过程复杂,不能完全分离烯酸的顺反异构体,耗时长且煎炸油中游离脂肪酸含量大于2%时该法不适用。研究发现与其他方法联用可在一定程度上弥补气相色谱法的不足。黄建立等^[7]用微波辅助合成/萃取-气相色谱法对植物黄油中TFA含量进行测定,发现该法检测限低,能快速分离TFA,可用于实验室微量TFA的检测。贾涛等^[8]用气相色谱-质谱联用法测定煎炸食品中TFA含量,结果表明,该法快速准确,分离效果好。但上述联用方法仍具有需要皂化和甲酯化、操作复杂、分离不完全、成本高等缺点,因此寻找其他分析检测方法具有重要现实意义。

1.2 红外吸收光谱法

红外吸收光谱法是AOAC和AOCS使用的标准方法,根据反式双键在966 cm⁻¹处有最大吸收峰从而达到分离测定TFA的目的。与气相色谱法^[9]相比,该法操作相对简单,但检测限较高,最低检测质量分数为5%,不适用于微量检测。随着检测技术的发展,逐渐建立起一些操作更简单、精确度更高的新技术。其中傅里叶红外光谱法具有简单快速、无需甲酯化、不使用毒性溶剂CS₂等优点而被用于TFA的检测中^[10],但该法灵敏度较低,基线会发生漂移,误差较大,TFA含量过低(小于1%)或过高(大于30%)均会影响其准确性,过低时定量困难,过高时准确性低^[11-12]。叶沁等^[11]采用全反射傅里叶红外光谱法快速检测食用油中低含量(0.1%~

5%)TFA,发现该法可准确测定TFA含量,尤其适合TFA含量低于0.5%的样品。Da Costa Filho^[12]采用全反射傅里叶红外光谱技术结合区间偏最小二乘法检测TFA含量小于1%的食用油样品,相关系数为0.982。但全反射傅里叶红外光谱法需要用零TFA油脂进行校正,且全反射液池光程短,油脂黏度大,不易装样,需要使用能加热的透射式流通池解决上述问题。傅里叶红外光谱重组技术是用溶有标记物的稀释剂来稀释油脂,利用标记物进行光谱重组,该法能快速测定TFA含量,灵敏度是全反射傅里叶红外光谱法的20多倍,适用范围较广^[13]。

1.3 银离子相关方法

Ag⁺与顺式双键会发生相互作用,因此能与顺式脂肪酸结合,但与反式双键不发生作用,可用来分离测定TFA。与Ag⁺相关的方法有很多,其原理基本相似,均可有效分离测定TFA。其中银离子薄层层析色谱法操作简单、经济、快速,但谱带易重叠,定量较困难,仅可粗略分析TFA。而刘东敏等^[14]研究发现先用银离子薄层层析色谱法预分离再用气相色谱法检测,能有效避免C18:0~C18:2区域的色谱峰重叠,分离测定结果更准确。Goto等^[15]用银离子薄层层析色谱-气相色谱联用法使脂肪酸顺反异构体的基线实现了分离。李江涛等^[16]用银离子高效液相色谱法测定部分氢化植物油中TFA的含量,方法的检出限为10~300 mg/g,相对标准偏差为3.1%~8.6%。银离子固相萃取法是通过Ag⁺与固相载体结合,用不同溶剂洗脱实现TFA的分离。李蕊等^[17]先用银离子固相萃取法对样品进行特异性固相萃取,再用气相色谱法测定乳脂肪中TFA含量,结果显示方法的相对标准偏差为11.2%~11.19%,回收率为88.4%~107.2%。该法较好地避免了顺式脂肪酸及饱和脂肪酸的干扰,准确性较高。

2 TFA的危害及防控措施

2.1 TFA的危害

高密度脂蛋白(HDL)可促进胆固醇代谢,抑制动脉粥样硬化和冠心病的发生,而低密度脂蛋白(LDL)会使胆固醇蓄积在动脉壁上,对人体有害,TFA会降低HDL与LDL的比例,从而引起动脉粥样硬化、血栓和冠心病。Roberts等^[18]研究发现大量摄入TFA有可能会导导致心肌梗死。Stender等^[19]研究发现TFA摄入量增加2%,心脏病发病率上升25%。同样,TFA会降低抗癌酶系统的活性,诱发癌症。大量摄入TFA会增加乳腺癌和结肠癌的发病率^[20-21]。沈建福等^[22]研究发现,在没有服用非甾体抗炎药的情况下大量摄入TFA,会使结肠癌的发

病率增加 50%。但 Chavarro 等^[23]研究发现 TFA 与晚期前列腺癌无关。因此, TFA 是否有致癌性有待深入研究。TFA 会影响胰岛素受体功能, 降低其对胰岛素的敏感性, 从而导致 2 型糖尿病的发生^[24]。Salmeron 等^[25]研究发现, TFA 会增加 2 型糖尿病的发病率, 而其他脂肪酸的摄入量与该病发病率无关。胎儿或婴幼儿会通过胎盘间接摄入 TFA。长期摄入 TFA 会导致婴幼儿缺乏必需氨基酸, 此外 TFA 还会抑制花生四烯酸的合成, 影响婴幼儿神经系统的发育。Hornstra 等^[26]研究发现, 反油酸会影响胎儿身长和头围的发育, 影响其体重。

2.2 煎炸油中 TFA 防控措施

2.2.1 选择合适的煎炸条件

煎炸温度、煎炸时间和反复煎炸次数均可影响 TFA 的形成和变化, 适当降低煎炸温度、缩短煎炸时间以及避免反复煎炸等都可以在一定程度上降低煎炸过程中 TFA 的含量^[27]。张向杰等^[28]研究了不同煎炸条件下大豆油中 TFA 含量变化, 结果发现, 煎炸温度较低, 煎炸时间较短时, TFA 含量无显著变化, 但随着煎炸时间的延长 TFA 含量快速增加, 煎炸温度较高时, TFA 含量随煎炸时间延长而快速增加。夏季亮等^[29]对花生油进行煎炸试验, 发现 8t, 11t - C18:2 的含量与煎炸温度和煎炸时间呈正相关, 且在 210℃ 下 9t - C16:1 和 9t - C18:1 的含量随煎炸时间的延长而增加, 但煎炸温度为 150℃ 和 180℃ 时不产生上述 2 种 TFA。此外, 研究发现, 煎炸过程中适时添加新油能有效抑制 TFA 的产生, 但煎炸时间过长时, 油脂氧化劣变程度加深, 添加新油将失去其作用。因此, 选择合适的煎炸条件能大幅减少 TFA 的生成。

2.2.2 选择合适的煎炸油

煎炸过程中 TFA 的产生与煎炸油种类密切相关, 因为煎炸油种类不同其脂肪酸组成也不同, 研究发现棕榈油本身不含 TFA 且饱和度比花生油和大豆油高, 煎炸后不易产生 TFA^[30-31]。Cui 等^[32]研究发现, 煎炸油的脂肪酸组成会影响 TFA 的含量, 当采用某种顺式脂肪酸含量较高的油脂煎炸后, 其相应 TFA 含量也较高。Liu 等^[33]用大豆油和氢化大豆油煎炸鸡腿, 结果发现, 氢化大豆油炸制的鸡腿皮中存在 3 种 TFA, 分别为 9t - C18:1、11t - C18:1 和 1t - C18:2, 而大豆油炸制的鸡腿皮中未检出 TFA。Weber 等^[34]用菜籽油、大豆油和部分氢化植物油进行银鲈鱼的煎炸试验, 结果发现, 部分氢化植物油煎炸的样品中 TFA 含量为 14.18%, 而大豆油和菜籽油煎炸的样品中均未检出 TFA。由此可见, 选择饱

和度较高、氢化程度较低的煎炸油能显著降低煎炸食品中 TFA 的含量。

2.2.3 选择合适的煎炸食品

食品种类也会影响煎炸食品中 TFA 的含量, 因为煎炸食品种类不同其水分及脂肪含量、脂肪酸组成、孔隙度和吸油率也不同。当食品原料自身含有脂肪时, 在煎炸过程中其自身脂肪酸会与煎炸油中脂肪酸发生酯交换反应, 从而影响 TFA 的含量。此外, 食品水分含量和孔隙度不同, 也会导致吸油率存在差异, 影响煎炸食品中 TFA 含量。刘彪等^[35]对煎炸鸡腿中 TFA 含量进行研究, 发现与鸡腿肉相比, 鸡腿皮中会产生更多的 TFA, 但鸡腿肉中却存在鸡腿皮中没有的 9t - C16:1, 这是因为鸡腿肉和鸡腿皮中脂肪酸组成不同, 该 TFA 来自于鸡腿肉本身。罗凡等^[36]对 4 种不同食品原料进行煎炸, 24 h 后测定其 TFA 含量, 结果显示面条和瘦肉中 TFA 含量分别上升到 1.9% 和 0.6%, 而香蕉和豆腐中 TFA 含量则低于 0.05%。郑艺等^[37]用不同油脂对薯条、油条和鸡块进行煎炸, 发现薯条和油条中 TFA 含量大于鸡块, 这可能与煎炸食品自身脂肪酸组成及吸油率有关。

2.2.4 选择合适的抗氧化剂

自由基会使不饱和脂肪酸发生顺反异构产生 TFA, 且异构化速率与氧化速率呈正相关^[38-39]。因此, 可通过添加合适的抗氧化剂清除自由基, 减少煎炸过程中 TFA 的产生。Cheng 等^[40]研究发现氧气是油酸发生顺反异构的必要条件, 阐明了不饱和脂肪酸氧化形成自由基经 β 均裂产生 TFA 的理论机制。李安^[41]研究发现, 迷迭香提取物、茶多酚和 TBHQ 均能有效抑制大豆油加热过程中 TFA 的生成, 其中迷迭香提取物的抗异构化能力最明显, 耐热性最强, 而 BHT、BHA 和 V_E 的效果不佳。方晓璞等^[42]研究发现, 0.02% 迷迭香提取物和 0.02% TBHQ 的抗氧化能力无显著性差异, 均对 TFA 形成有抑制作用。也有研究发现, 添加叶黄素比添加迷迭香提取物对葵花籽油加热至 180℃ 产生 TFA 的抑制作用更好^[43]。杨滢^[44]对煎炸过程中食用油的氧化及 TFA 组分和含量的变化进行研究, 结果表明, 加热 0~8 h 时, 未添加抗氧化剂和添加抗氧化剂的大豆油 TFA 含量无显著性差异, 变化较复杂, 基本不具有规律性, 加热 8 h 后, 各抗氧化剂对 TFA 生成的抑制效果逐渐显著, 加热 16 h 后会生成大豆油中不存在的反式油酸, 添加茶多酚、 V_E 、鼠尾草酸 3 种抗氧化剂后, 24 h 内反式油酸的含量均没有增加。

抗氧化剂种类不同,对 TFA 的抑制效果也不同。杨美艳^[45]研究发现,与 BHA 和 BHT 相比, V_E 对反式亚油酸和反式亚麻酸的抑制效果更好,这可能是由于 BHA 和 BHT 自由基清除能力较低,高温下不稳定易失活,同时还发现 V_E 浓度越大对 TFA 的抑制效果越明显。因此,选择合适的抗氧化剂、适当的抗氧化剂浓度,能显著降低煎炸食品中 TFA 的含量。

3 TPC 的分析检测方法

3.1 柱层析法

柱层析法是我国标准方法,也是目前最可靠的方法,一般用于实验室测定 TPC 含量。印瑜洁等^[46]用柱层析法分离测定煎炸油中 TPC,用 200 mL 洗脱剂时可有效分离 TPC,回收率接近 100%。但该方法耗时较长,化学试剂使用较多,手工操作误差较大^[47]。同时,Dobarganes 等^[48]发现,当 TPC 含量较低时,重复性较差,变异系数高达 23.2%,当 TPC 含量较高时,高极性组分洗脱不干净,准确性较差,不能实时监测其含量变化。

3.2 电导率法

TPC 含量与电导率变化趋势一致,因此可通过电导率的变化来预测 TPC 含量的变化^[49-50]。El-Shami 等^[51]用电导率法测定煎炸油中 TPC 含量变化,先测定不同 TPC 含量油脂的电导率,再用柱层析法测定 TPC 真实含量,建立电导率和真实含量之间对应关系,结果显示其相关系数为 0.984 7。Li 等^[52]用电导率法测定煎炸油中 TPC 的含量,发现 TPC 与电导率之间最高相关系数为 0.958 3,相关性较好,且电导率法和柱层析法测定的数据无显著性差异($P > 0.05$),因此被认为是测定煎炸油中 TPC 良好的替代方法。该法结果准确、重复性好、不使用化学试剂,但其关系模型是根据柱层析法测得的 TPC 含量而建立的,容易受煎炸温度、煎炸时间、反复煎炸次数等影响,需进行大量基础工作建立相应模型。

3.3 近红外光谱法

李浩南等^[53]对不同方法测定 TPC 含量与柱层析法测定结果进行相关性分析,结果显示最优替代方法是近红外光谱法。Goburdhun 等^[54]研究发现,TPC 含量不同,其光谱线也不同,将光谱图对照图库,然后结合相应换算系数即可计算 TPC 含量,其相关系数为 0.996。该法具有简单快速,不使用化学溶剂等优点。Hein 等^[55]采用傅里叶变换近红外光谱法检测煎炸油中 TPC 含量,发现其与柱层析法所测结果相关系数接近于 1。张丞彦等^[56]用全反射傅里叶红外光谱法结合向前区间偏最小二乘法测

定食用油中 TPC 含量,结果发现,该法准确性和稳定性较好,真实值与预测值的相对误差仅为 3.88%。

3.4 低场核磁共振法

用低场核磁共振法测定煎炸油 TPC 含量时,TPC 含量越高,低场核磁共振弛豫时间越短。因此,可使用柱层析法测定 TPC 真实含量,建立弛豫时间与 TPC 含量之间的关系。杨雪萍等^[57]用低场核磁共振技术预测煎炸油中 TPC 含量,把柱层析法测得的 TPC 含量作为测定值,用偏最小二乘回归模型预测,预测集决定系数达 0.928。王永巍等^[58]用低场核磁共振技术测定大豆油中 TPC 含量,结果显示 TPC 含量与峰面积比例呈正相关,相关系数为 0.958,而与单组分弛豫时间呈负相关,相关系数为 0.990。该法具有快速、准确、无损等优点,但需要用标准物校正,操作复杂,仪器价格较高。

3.5 高效凝胶体积排阻色谱法

以上 4 种方法均是 TPC 的定量分析方法,而高效凝胶体积排阻色谱法则是 TPC 的定性分析方法,该法是最早也是使用最多的 TPC 定性分析方法,可依据相对分子质量大小实现 TPC 各组分的分离。1988 年,Dobarganes 等^[59]使用高效凝胶体积排阻色谱技术实现了 TPC 的首次分离,将 TPC 分离为氧化甘油三酯寡聚物(TGO)、氧化甘油三酯二聚物(TGD)、氧化甘油三酯、甘油二酯、游离脂肪酸和甾醇。Li 等^[60]将两个高效凝胶体积排阻色谱串联检测煎炸油中 TPC,结果发现,煎炸油中的 TPC 是由 TGO、TGD、氧化甘油三酯、甘油二酯和游离脂肪酸组成的。Caldwell 等^[61]用高效凝胶体积排阻色谱技术将混合油中的 TPC 分离为 TGD、单甘酯和游离脂肪酸,相对分子质量分别为 1 880、360 和 283。薛斌等^[62]用高效凝胶体积排阻色谱技术测定煎炸油中 TGO、TGD 和氧化甘油三酯的相对分子质量,发现 TGD 和 TGO 的相对分子质量比氧化甘油三酯的 3 倍小 180~225,说明 TGO 和 TGD 是由经裂解丢失一段脂肪酸链的氧化甘油三酯聚合而成。高效凝胶体积排阻色谱法实现了对 TPC 各组分的分离测定。

4 TPC 的危害及防控措施

4.1 TPC 的危害

大量摄入 TPC 会对人体产生不利影响。蔡文辞^[63]对 TPC 的细胞毒性进行研究,发现 TPC 浓度增加时,对细胞生长的抑制程度也显著增加,可将细胞抑制在 S 期,浓度越大作用时间越长,细胞凋亡率越高。刘元法等^[64]发现 TPC 会抑制细胞生长,促进细胞凋亡,凋亡率与 TPC 浓度呈正相关,并且还有

较强的致突变作用。Huang 等^[65]研究发现,TPC 会通过影响 mRNA 对 V_A 基因的表达来抑制 V_A 的合成和分解。此外,心血管疾病和癌症等疾病的发生也与 TPC 有关^[66-67]。氧化甘油三酯、TGD 对肝脏细胞均有毒性作用,且当浓度相同时毒性依次减小^[63]。Cao 等^[68]发现氧化甘油三酯聚合物能显著抑制巨噬细胞的活力,增加乳酸脱氢酶的释放,提高细胞内活性氧含量,使巨噬细胞凋亡。

4.2 煎炸油中 TPC 防控措施

4.2.1 选择合适的煎炸条件

极性化合物的生成速率受煎炸温度、煎炸时间和反复煎炸次数的影响,研究发现煎炸温度越高、煎炸时间越长、煎炸次数越多,TPC 的生成速率越大^[69-70]。周雅琳等^[71]探究了煎炸时间和煎炸温度对 TPC 生成的影响,结果显示,在煎炸温度 180 °C、煎炸时间短于 8 h 时,TPC 生成量最少。Bansal 等^[72]发现棕榈油反复煎炸次数越多,其中的 TPC、氧化甘油三酯聚合物、氧化甘油三酯和甘油二酯含量也越多。研究表明,在煎炸过程中添加新油能有效抑制油脂氧化及 TPC 的产生^[73]。但当煎炸时间过长,TGD 和 TGO 会在煎炸油中积累氧化成高分子聚合物,此时添加新油也不能降低油脂的氧化劣变程度,当 TPC 含量达 24% 时,该油脂应停止使用^[74-75]。因此,应尽可能降低煎炸温度,缩短煎炸时间,减少反复煎炸次数,必要时在煎炸过程中适当补充新油,从而降低油脂煎炸过程中 TPC 的含量。

4.2.2 选择合适的煎炸油

脂肪酸组成是影响煎炸油中 TPC 形成的内在因素,煎炸油种类不同,煎炸过程中 TPC 的含量和组成也不同。黄兴等^[76]研究发现,当煎炸油的不饱和程度较高时,TPC 的生成量也较高。何爱丽^[77]研究发现,以相同的条件煎炸棕榈油、花生油和菜籽油,TPC 的增量依次升高,这可能是由于煎炸油的不饱和度依次增加。Marmesat 等^[78]发现葵花籽油在煎炸过程中 TPC 含量随亚油酸含量的增加而增加。因此,应该选择不饱和脂肪酸含量较少的油脂作为煎炸油来降低 TPC 的含量。

4.2.3 选择合适的煎炸食品

煎炸过程中 TPC 的含量与煎炸食品的种类有关。研究发现,水分含量高的食品原料在相同煎炸条件下其氧化聚合产物(TGO、TGD、氧化甘油三酯)含量较低,水解产物(甘油二酯、单甘酯、游离脂肪酸)含量较高。因为高水分含量的食品原料在煎炸过程中会产生大量水蒸气,挥发一部分氧化聚合产物,但水分含量高,其水解程度也高,加速水解组分

的产生。刘玉兰等^[79]对鸡翅、薯条、油条和豆腐进行煎炸,发现 4 种食品原料的水解产物含量差别较小,而氧化聚合产物含量差别显著。张家枫等^[80]用花生油炸制豆腐、油条、鸡翅和薯条,发现 4 种食品中氧化聚合产物增量远大于水解产物增量,并认为水分含量高的食品原料在煎炸过程中其 TPC 含量相对较低。食品原料对煎炸过程中 TPC 含量的影响是多样而复杂的,不仅仅取决于水分含量,还与食品的组成结构、孔隙度及表面是否裹粉有关。Summo 等^[81]发现肉类食材中的铁离子能催化油脂氧化,加速 TPC 的产生。

4.2.4 选择合适的抗氧化剂

TPC 的形成与煎炸过程中发生的主要氧化和次要氧化密切相关。Barrera - Arellano 等^[82]研究发现,高温煎炸时添加 V_E 能显著增强含有大量单不饱和脂肪酸油脂的氧化稳定性。Aladedunye 等^[83]认为在煎炸油中添加酚酸能抑制 TPC 的产生。Farhoosh 等^[70]研究发现,Bene hull oil 不皂化物可有效降低 TGO、甘油二酯和游离脂肪酸的生成速率,对 TGO 而言其抑制效果比 TBHQ 更好。万亩^[84]在米糠油煎炸过程中分别添加 0.02% 复合抗氧化剂和 0.02% TBHQ,发现两者均能有效抑制 TPC 的增加,且 0.02% 复合抗氧化剂的抑制效果略好。张雅楠等^[85]发现,天然抗氧化剂更安全,复合抗氧化剂抗氧化能力更强。因此,将几种具有协同作用的天然抗氧化剂按适当配比组合的复合抗氧化剂添加到煎炸油中,能安全有效地降低煎炸食品中 TPC 含量。

5 结束语

油脂在煎炸过程中会产生有害物质,如 TFA 和 TPC,二者在人体内蓄积会引发心血管疾病、癌症和 2 型糖尿病等,危害人体健康。因此,研究影响 TFA 和 TPC 的产生条件,寻找准确方便的分析检测方法,并设法降低其在煎炸油中的含量具有重要意义。适当降低煎炸温度、缩短煎炸时间、减少煎炸次数、适时添加新油、选择合适的煎炸食品、添加适当种类和浓度的抗氧化剂、选择不饱和度较低的煎炸油均可有效减少煎炸过程中 TFA 和 TPC 的产生。此外,选择氢化程度较低的煎炸油,也可降低煎炸过程中 TFA 的含量。

参考文献:

- [1] 杨凡,李徐,赵晨伟,等.煎炸食物中油脂极性组分的提取及分析[J].中国油脂,2018,43(4):61-64.
- [2] DONG L A, WEN L J, PING L Z, et al. *Trans* fatty acid levels in foods and intakes among population aged 3 years

- and above in Beijing and Guangzhou cities [J]. *Biomed Environ Sci*, 2015, 28(7): 477-485.
- [3] NESTEL P. *Trans* fatty acids: are its cardiovascular risks fully appreciated? [J]. *Clin Ther*, 2014, 36(3): 315-322.
- [4] 祝伟霞, 杨冀州, 王彩娟, 等. 毛细管气相色谱法测定食用油中15种反式脂肪酸的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2015, 51(3): 375-380.
- [5] 刘会君, 陈爽, 赵樑, 等. 气相色谱-质谱法测定油炸薯条和食用油中反式脂肪酸[J]. *理化检验(化学分册)*, 2012, 48(5): 599-602.
- [6] 高宏, 徐慧, 贾涛, 等. 气相色谱法测定氢化油脂加工食品中反式脂肪酸含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(1): 321-327.
- [7] 黄建立, 戚青龄, 许世泉, 等. 微波辅助合成/萃取-气相色谱法测定植物黄油中反式脂肪酸[J]. *中国油脂*, 2010, 35(3): 59-62.
- [8] 贾涛, 陆兆新, 徐慧, 等. GC-MS法测定煎炸食品中反式脂肪酸含量[J]. *现代科学仪器*, 2013(6): 104-107.
- [9] 张明霞, 庞建光, 薛占勇. 煎炸食品中脂肪酸和反式脂肪酸的研究[J]. *食品工业*, 2015, 36(6): 294-296.
- [10] 倪听路, 韩丽, 王传现, 等. 傅立叶变换红外光谱法分析食品及油脂中TFA[J]. *中国卫生检验杂志*, 2008(2): 248-249, 279.
- [11] 叶沁, 潘丹杰, 栗磊, 等. FTIR技术结合区间偏最小二乘法快速测定油脂中反式脂肪酸[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(10): 137-141.
- [12] DA COSTA FILHO P A. Developing a rapid and sensitive method for determination of *trans*-fatty acids in edible oils using middle-infrared spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2014, 158(1): 1-7.
- [13] VAN DE VOORT F R, SEDMAN J, COCCIARDI R A, et al. FTIR condition monitoring of in-service lubricants: ongoing developments and future perspectives [J]. *Tribol Transact*, 2006, 49(3): 410-418.
- [14] 刘东敏, 邓泽元, 李静, 等. Ag⁺-TLC/GC分析食品中的反式脂肪酸[J]. *分析实验室*, 2008(12): 6-10.
- [15] GOTO H, SHIONOYA N, SUGIE M, et al. Novel pre-fractionation method of *trans* fatty acids by gas chromatography with silver-ion cartridge column [J]. *J Oleo Sci*, 2012, 61(2): 49-56.
- [16] 李江涛, 王明霞, 邓乾春, 等. 反式脂肪酸的控制与检测技术[J]. *中国粮油学报*, 2008, 23(5): 204-208.
- [17] 李蕊, 徐小民, 李亚利, 等. 银离子固相萃取-气相色谱法检测乳脂肪中的反式脂肪酸[J]. *色谱*, 2010, 28(12): 1168-1172.
- [18] ROBERTS T L, WOOD D A, RIEMERSMA R A, et al. *Trans* isomers of oleic and linoleic acids in adipose tissue and sudden cardiac death [J]. *Lancet*, 1995, 345: 278-282.
- [19] STENDER S, DYERBERG J. Influence of *trans* fatty acids on health [J]. *Ann Nutr Metab*, 2004, 48(2): 61-66.
- [20] CHAJES V, THIEBAUT A C, ROTIVAL M, et al. Association between serum *trans*-monounsaturated fatty acids and breast cancer risk in the E3N-EPIC study [J]. *Am J Epidemiol*, 2008, 167(11): 1312-1320.
- [21] SLATTERY M L, BENSON J, MA K N, et al. *Trans*-fatty acids and colon cancer [J]. *Nutr Cancer*, 2001, 39(2): 170-175.
- [22] 沈建福, 张志英. 反式脂肪酸的安全问题及最新研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2005, 20(4): 88-91.
- [23] 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 Epidem Biomark*, 2008, 17(1): 95-101.
- [24] MOZAFFARIAN D. *Trans* fatty acids - effects on systemic inflammation and endothelial function [J]. *Atheroscler Supp*, 2006, 7(2): 29-32.
- [25] SALMERON J, HU F B, MANSON J E, et al. Dietary fat intake and risk of type 2 diabetes in women [J]. *Am J Clin Nutr*, 2001, 73(6): 1019-1026.
- [26] HORNSTRA G, VAN EIJSDEN M, DIRIX C, et al. *Trans* fatty acids and birth outcome: some first results of the MEFAB and ABCD cohorts [J]. *Atheroscler Supp*, 2006, 7(2): 21-23.
- [27] YANG M, YANG Y, NIE S, et al. Analysis and formation of *trans* fatty acids in corn oil during the heating process [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2012, 89(5): 859-867.
- [28] 张向杰, 郜晨, 翁剑, 等. 食用油不同烹饪条件下反式脂肪酸(TFA)含量变化的研究[J]. *食品安全导刊*, 2019(6): 180-184.
- [29] 夏季亮, 陈玳玳, 吴晶. 煎炸时间与煎炸温度对花生油脂肪酸组成的影响[J]. *中国油脂*, 2013, 38(7): 76-81.
- [30] FALADE A O, OBOH G, OKOH A I. Potential health implications of the consumption of thermally-oxidized cooking oils: a review [J]. *Pol J Food Nutr Sci*, 2016, 67(2): 95-105.
- [31] BHARDWAJ S, PASSI S J, MISRA A, et al. Effect of heating/reheating of fats/oils, as used by Asian Indians, on *trans* fatty acid formation [J]. *Food Chem*, 2016, 212(1): 663-670.
- [32] CUI Y, HAO P, LIU B, et al. Effect of traditional Chinese cooking methods on fatty acid profiles of vegetable oils [J]. *Food Chem*, 2017, 233(15): 77-84.

- [33] LIU W H, LU Y F, INBARAJ B S, et al. Formation of *trans* fatty acids in chicken legs during frying[J]. Int J Food Sci Nutr, 2008, 59(5): 368 – 382.
- [34] WEBER J, BOCHI V C, RIBERIO C P, et al. Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia queen*) fillets[J]. Food Chem, 2008, 106(1): 140 – 146.
- [35] 刘彪, 彭增起, 张雅玮, 等. 油炸对鸡肉中反式脂肪酸含量及棕榈油品质的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(16): 147 – 150.
- [36] 罗凡, 费学谦, 李康雄, 等. 高温油茶籽油中苯并芘和反油酸产生规律研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(8): 44 – 47, 54.
- [37] 郑艺, 何亚红, 何计国. 油脂对油炸食品中反式脂肪酸含量的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(6): 58 – 63.
- [38] 张伟敏. 鼠尾草酸抑制油脂热加工过程中反式脂肪酸形成的机理研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- [39] FILIP S, HRIBAR J, VVDRIH R. Influence of natural antioxidants on the formation of *trans* – fatty – acid isomers during heat treatment of sunflowers oil[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(2): 224 – 230.
- [40] CHENG N N, ZHANG J, YIN J, et al. Computational and experimental research on mechanism of *cis/trans* isomerization of oleic acid [J/OL]. Heliyon, 2018, 4(9): e00768 [2020 – 06 – 02]. <http://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00768>.
- [41] 李安. 大豆油不饱和脂肪酸热致异构化机理及产物安全性分析[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.
- [42] 方晓璞, 解克伟, 任春明, 等. 迷迭香天然抗氧化剂的应用研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 27 – 29.
- [43] 李书国, 王丽然. 油脂加工减控反式脂肪酸技术研究进展[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(2): 1 – 4.
- [44] 杨滢. 油炸食品加工中食用油的氧化及反式脂肪酸组分和含量的变化[D]. 南昌: 南昌大学, 2013.
- [45] 杨美艳. 食用油热加工过程中反式脂肪酸的形成与控制[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [46] 印瑜洁, 薛斌. 硅胶柱层析分离煎炸油中极性和非极性组分的研究[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(6): 72 – 74.
- [47] ZHANG Q, QIN W, LI M L, et al. Application of chromatographic techniques in the detection and identification of constituents formed during food frying: a review[J]. Compr Rev Food Sci Food Safety, 2015, 14(5): 601 – 633.
- [48] DOBARGANES M C, VELASCO J, DIEFFENBACHER A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats: results of collaborative studies and the standardized method(technical report)[J]. Pure Appl Chem, 2000, 72(8): 1563 – 1575.
- [49] MUHL M, DEMISH H U, BECKER F, et al. Electronic nose for detecting the deterioration of frying fat – comparative studies for a new quick test[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2000, 102(8/9): 581 – 585.
- [50] 刘玉兰, 王莹辉, 张振山, 等. 电导率法快速检测煎炸油极性组分含量的研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(6): 53 – 56.
- [51] EL – SHAMI S M, SELIM I Z, EL – ANWAR I M, et al. Dielectric properties for monitoring the quality of heated oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 1992, 69(9): 872 – 875.
- [52] LI J, CAI W, SUN D, et al. A quick method for determining total polar compounds of frying oils using electric conductivity[J]. Food Anal Meth, 2016, 9(5): 1444 – 1450.
- [53] 李浩南, 邹勇, 张彩, 等. 煎炸油脂中极性组分检测方法[J]. 粮食与油脂, 2006(5): 18 – 21.
- [54] GOBURDHUN D, JHAUMEER – LAULLOO S B, MUSRUCK R. Evaluation of soy bean oil quality during conventional frying by FT – IR and some chemical indexes [J]. Int J Food Sci Nutr, 2001, 52(1): 31 – 42.
- [55] HEIN M, HENNING H, ISENGARD H D. Determination of total polar parts with new methods for the quality survey of frying fats and oils[J]. Talanta, 1998, 47(2): 447 – 454.
- [56] 张丞彦, 叶沁, 刘晓颖, 等. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱结合向前区间偏小二乘法快速测定食用油中总极性化合物[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(6): 1003 – 1007.
- [57] 杨雪萍, 刘宝林, 王欣, 等. 基于 LF – NMR 弛豫特性的煎炸油总极性化合物含量定量建模方法[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 110 – 114.
- [58] 王永巍, 王欣, 刘宝林, 等. 低场核磁共振技术检测煎炸油品质[J]. 食品科学, 2012, 33(6): 171 – 175.
- [59] DOBARGANES M C, PEREZ – CAMINO M C, MARQUEZ – RUIZ G. High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non – heated fats[J]. Fett Wiss Technol, 1988, 90(8):308 – 311.
- [60] LI X D, LI J W, WANG Y, et al. Effects of frying oils’ fatty acids profile on the formation of polar lipids components and their retention in French fries over deep frying process[J]. Food Chem, 2017, 237(15): 98 – 105.
- [61] CALDWELL J D, COOKE B S, GREER M K. High performance liquid chromatography – size exclusion chromatography for rapid analysis of total polar compounds in used frying oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(11): 1669 – 1674.

- [62] 薛斌, 曹文明. 高效体积排阻色谱测定氧化甘油三酯聚合物相对分子质量[J]. 中国油脂, 2013, 38(10): 87-90.
- [63] 蔡文辞. 煎炸油中极性物质的分析及其细胞毒性评价[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2014.
- [64] 刘元法, 穆昭, 单良, 等. 煎炸油及其加热产生的极性物质致突变性研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(6): 51-55.
- [65] HUANG C F, LIN Y S, CHIANG Z C, et al. Oxidized frying oil and its polar fraction fed to pregnant mice are teratogenic and alter mRNA expressions of vitamin A metabolism genes in the liver of dams and their fetuses [J]. *J Nutr Biochem*, 2014, 25(5): 549-556.
- [66] INDART A, VIANA M, CLAPS S, et al. Clastogenic and cytotoxic effects of lipid peroxidation products generated in culinary oils submitted to thermal stress[J]. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45(10): 1963-1967.
- [67] NG C Y, LEONG X F, MASBAH N, et al. Reprint of "Heated vegetable oils and cardiovascular disease risk factors" [J]. *Vasc Pharmacol*, 2014, 62(1): 38-46.
- [68] CAO W, WANG X, ZHANG W, et al. Toxic effects of triacylglycerol polymer on macrophages in vitro [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2013, 115(7): 756-763.
- [69] HOUHOULA D P, OREOPOULOU V, TZA 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.
- [70] FARHOOSH R, TAVASSOIL - KAFRANI M H. Polar compounds distribution of sunflower oil as affected by unsaponifiable matters of Bene hull oil (BHO) and tertiary-butylhydroquinone (TBHQ) during deep-frying [J]. *Food Chem*, 2010, 122(1): 381-385.
- [71] 周雅琳, 周令国, 李智, 等. 影响煎炸油中极性化合物生成因素的研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(3): 50-53.
- [72] BANSAL G, ZHOU W, BARLOW P J, et al. Performance of palm olein in repeated deep frying and controlled heating processes [J]. *Food Chem*, 2010, 121(2): 338-347.
- [73] 马红军, 周谱非. 三种煎炸食品中油脂极性组分的研究[J]. 粮油食品科技, 2009, 17(1): 19-21.
- [74] WEISSHAAR R. Quality control of used deep-frying oils [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2014, 116(6): 716-722.
- [75] GERTZ C, STIER R F. 7th International symposium on deep-fat frying, San Francisco, CA (USA): recommendations to enhance frying [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2013, 115(5): 589-590.
- [76] 黄兴, 姚庭香. 煎炸油质变检验方法探讨[J]. 食品科学, 1995, 16(8): 50-53.
- [77] 何爱丽. 几种食用油在煎炸过程中的品质变化研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2015.
- [78] MARMESAT S, MORALES A, VELASCO J, et al. Influence of fatty acid composition on chemical changes in blends of sunflower oils during thermoxidation and frying [J]. *Food Chem*, 2012, 135(4): 2333-2339.
- [79] 刘玉兰, 安柯静, 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.
- [80] 张家枫, 刘玉兰, 安柯静, 等. 煎炸不同食材的花生油中极性组分与氧化甘油三酯聚合物含量的相关性研究[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(7): 79-84.
- [81] SUMMO C, BILANCIA M T, CAPONIO F. Assessment of the oxidative and hydrolytic degradation of the lipid fraction of mortadella by means of HPSEC analyses of polar compounds [J]. *Meat Sci*, 2008, 79(4): 722-726.
- [82] BARRERA - ARELLANO D, RUIZ - MENDEZ V, VELASCO J, et al. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidant content [J]. *J Sci Food Agric*, 2002, 82(14): 1696-1702.
- [83] ALADEDUNYE F A, PRZYBYLSKI R. Antioxidative properties of phenolic acids and interaction with endogenous minor components during frying [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2011, 113(12): 1465-1473.
- [84] 万苗. 几种天然抗氧化剂对米糠油的抗氧化效果的比较研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
- [85] 张雅楠, 梁鹏, 谢静仪, 等. 天然食品抗氧化剂的研究进展[J]. 中国食物与营养, 2019, 25(1): 68-72.