

# 气相色谱-质谱联用结合化学计量学分析棕榈油煎炸过程中化学成分的变化

侯靖, 刘梦婷, 王澍, 何平, 周玮婧, 涂凤琴, 邵梅, 江小明

(武汉食品化妆品检验所, 武汉 430012)

**摘要:**为了探究棕榈油在煎炸过程中化学成分的变化与极性组分之间的相关性,采用气相色谱-质谱联用技术获取了不同煎炸时间煎炸油的化学成分信息,结合化学计量学软件进行数据筛选、主成分分析与聚类分析。结果表明:经过筛选后的数据,不同煎炸时间煎炸油在主成分得分图上区分明显;聚类分析可将煎炸不同时间的煎炸油分成三类,每类之间化学成分差异明显,其中过度煎炸组极性组分含量基本大于27%;初步鉴别出9种煎炸过程中产生的差异性化合物,这些化合物的含量变化均与极性组分含量呈明显的线性关系( $R^2 > 0.95$ )。研究表明,煎炸油在煎炸过程中化学成分会发生变化,部分变化与极性组分含量呈线性相关,极性组分含量可以作为评判煎炸油劣变程度的有效依据。

**关键词:**煎炸油;气相色谱-质谱联用;化学计量学;极性组分含量;废弃点判定

**中图分类号:**TS221;TS254.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2021)11-0036-04

## Analysis of chemical composition changes of palm oil during frying by GC-MS combined with chemometrics

HOU Jing, LIU Mengting, WANG Shu, HE Ping, ZHOU Weijing, TU Fengqin, SHAO Mei, JIANG Xiaoming

(Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430012, China)

**Abstract:** In order to explore the correlation between the change of chemical composition and polar components of palm oil during frying, GC-MS was used to obtain the chemical composition information of the frying oil at different frying time, and the chemometrics software was used for data screening, principal component analysis and cluster analysis. The results showed that after data screening, the frying oils at different frying time were clearly distinguished on the principal component score chart, and the cluster analysis could divide the frying oils at different frying time into three categories with obvious differences in chemical composition between each category, among which the polar component content of the excessive-frying group was basically more than 27%. Nine different compounds produced during frying process were preliminarily identified, and the content of these compounds showed an obvious linear relationship with the polar component content ( $R^2$  higher than 0.95). The research indicated that the chemical composition of frying oil changed during frying, and some of the changes were linearly related to the polar component content, and the polar components could be used as a valid basis for judging the degree of deterioration of frying oil.

**Key words:** frying oil; GC-MS; chemometrics; polar component content; deterioration degree judgement

收稿日期:2020-11-11;修回日期:2021-06-23

基金项目:湖北省食品药品监督管理局2018—2019年度科研项目(201801007)

作者简介:侯靖(1989),男,工程师,硕士,研究方向为食品检测技术(E-mail)houjsep@163.com。

通信作者:江小明,正高职高级工程师(E-mail)jxm\_01@163.com。

煎炸是一种传统的食物烹饪方法,可以赋予

食物酥脆的口感和特殊的香味。然而在煎炸过程中,煎炸油与食物、水分以及空气在高温条件下不断发生反应,导致煎炸油发生水解、氧化,产生有害物质。随着煎炸过程的持续,有害物质逐渐积累,使煎炸油发生劣变。如何科学全面地评价煎炸油的劣变程度,判断煎炸油的废弃点,对指导食品生产和保障消费者的健康具有积极的作用。

油脂煎炸过程中产生的风险成分主要有极性化合物、甘油三酯聚合物、多环芳烃、反式脂肪酸、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯<sup>[1]</sup>。判断煎炸油的废弃点,如果通过对各个危害指标分别检测,工作量极大,而选择某一有代表性的指标作为判断依据成为较通用的解决方式,如选择极性组分作为判断指标(GB 2716—2018规定煎炸过程中食用植物油的极性组分含量小于等于27%),或者选择与极性组分有较大相关系数的酸值、羰基值、色泽和折光指数等指标<sup>[2]</sup>。随着检测技术手段以及计算机技术的不断进步,特别是化学计量学的发展,可以对获取的数据信息进行挖掘与处理,特别是对复杂体系隐含信息的提取,对于解决食品分析问题具有重要的作用<sup>[3]</sup>。Ran等<sup>[4]</sup>使用近红外光谱技术结合化学计量学,采用前向区间偏最小二乘法和后向区间偏最小二乘法区分不同煎炸次数的煎炸油,从而快速、准确地鉴别煎炸油的质量。与光谱技术相比,色谱-质谱联用技术可以获得更具体的化学成分信息,从而找出各分类间化学成分的差异。石文婷等<sup>[5]</sup>通过气相色谱-质谱联用技术结合主成分分析与相似度评价方法,探究了不同光照条件下鱼腥草挥发性成分的异同。杨艳芹等<sup>[6]</sup>采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术,通过主成分分析与聚类分析两种化学计量学方法对不同产地的路路通挥发性成分的极性进行评价,将8个产地的样品分成两大类,并找出两大类样品的代表性化合物,实现了对不同产地的路路通进行有效的质量评价。Merel等<sup>[7]</sup>通过液相色谱-飞行时间质谱联用技术,结合多变量统计分析软件揭示了污水臭氧氧化处理过程中有机化学品分布类型的变化,用来评估水质的细微变化并鉴别特定水源或污水处理过程中特有的新兴污染物。

现有对煎炸油的研究多为若干种明确物质的含量研究,或使用光谱技术对某类官能团进行检测,缺少对大量化学成分信息的分析。本文将通过气相色谱-质谱联用技术,结合化学计量学手段,分析不同

煎炸时间的棕榈油样品,以期将不同煎炸时间的样品进行分类,发现引起分类间差异变化的化学成分,以及此类化学成分与极性组分的关系,进而为判断煎炸油废弃点提供新的思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

食用棕榈油(海皇牌)、大米、黄豆、面粉等,购于武汉市场。乙腈(色谱纯),德国默克公司。

7890B-5977A气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;Testo270食用油品质检测仪,德国Testo公司;Vortex-Genie 2涡旋混匀器,美国Scientific Industries公司;超声波清洗器,英国Prima公司;Centrifuge 5810R冷冻离心机,德国Eppendorf公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 模拟待炸物的制作

大米和黄豆用水淘洗干净后用水浸泡12 h,将泡发好的大米和黄豆分别捞出,用清水冲洗一遍。将大米、黄豆和水按照质量比3:1:2倒入破壁机中,搅打成汁,过筛,筛掉豆渣等杂质,在原浆中筛入适量面粉,用食品搅拌机搅拌均匀成面糊,再将面糊过筛,得到细腻的面糊。加入适量的食盐和葱花,搅拌均匀,盖上保鲜膜醒发30~60 min,待煎炸。

#### 1.2.2 棕榈油煎炸实验及油样的采集

在煎炸锅中加入约5 L棕榈油,加热升温至180℃,称取(80±5) g模拟待炸物于模具中入锅煎炸,煎炸5 min后捞出,同时放入新的模拟待炸物继续煎炸,重复此操作,保持油中有煎炸物。每天煎炸9 h,连续4 d间歇式常压煎炸实验,共煎炸36 h,期间不添加新油。前4 h每2 h取1次油样,之后每4 h取1次油样。

#### 1.2.3 煎炸油极性组分含量的测定

采用Testo270食用油品质检测仪,按照使用说明测定煎炸油的极性组分含量。

#### 1.2.4 气相色谱-质谱联用法测定油样的化学成分

##### 1.2.4.1 样品前处理

将待测油样于50℃下缓慢熔化,精密称取约0.5 g,加入5 mL乙腈,涡旋混匀,超声提取30 min,-20℃冷冻2 h,于0℃冷冻离心5 min,取上清液待分析。

##### 1.2.4.2 气相色谱-质谱分析条件

DB-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)升温程序为50℃保持1 min,以10℃/min升至

310 °C, 保持 3 min; 进样口温度 300 °C; 不分流进样; 载气为氦气(纯度 > 99.99%), 流速 1.2 mL/min; 进样量 1 μL; 传输线温度 310 °C, 离子源温度 280 °C; 四级杆温度 150 °C, 电离模式为电子轰击(EI); 扫描范围( $m/z$ ) 50 ~ 650。

### 1.2.5 数据处理

使用安捷伦未知物分析软件(版本 B.09.00)进行数据预处理, 对质谱采集的数据先进行解卷积操作, 对获得的质谱图在 NIST17 谱库中进行检索, 设定最小匹配分数为 60, 并对检索结果进行人工复核, 最终将数据输出为 cef 格式。再将数据导入安捷伦 Mass Profiler Professional 软件(版本 14.9.1)进行数据分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同煎炸时间煎炸油的气相色谱-质谱总离子流图(见图 1)及极性组分含量(见表 1)

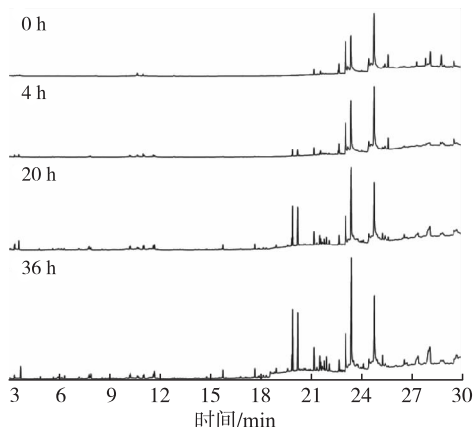


图 1 不同煎炸时间煎炸油的总离子流图

表 1 不同煎炸时间煎炸油的极性组分含量

煎炸时间/h	极性组分含量/%	煎炸时间/h	极性组分含量/%
0	0	20	22.5
2	6.5	24	26.5
4	8.5	28	30.0
8	11.5	32	33.0
12	14.0	36	38.5
16	18.5		

由图 1 可以看出, 随着煎炸时间的延长, 煎炸油的峰数量呈增长趋势, 且大部分化合物的峰面积呈增大趋势。由表 1 可以看出, 随着煎炸时间的延长, 煎炸油的极性组分含量增加。

### 2.2 差异性化合物的筛选及主成分分析

对煎炸油中的化合物进行筛选, 筛选出至少在同一煎炸时间平行制备的 3 个样品中全部出现的化

合物, 以排除偶然出现的干扰化合物。再对筛选出的化合物进行方差分析, 找出  $p \geq 0.05$  的化合物, 并对找出的化合物进行倍数分析, 找出倍数大于 2 的化合物。对筛选出的差异性化合物进行主成分分析, 得到前四个主成分贡献率分别为 51.89%、11.50%、5.74% 和 3.72%。考虑到第三和第四主成分相较于前两个主成分的贡献率可以忽略不计, 故选择前两个主成分进行分析。基于差异性化合物的主成分分析得分图见图 2。

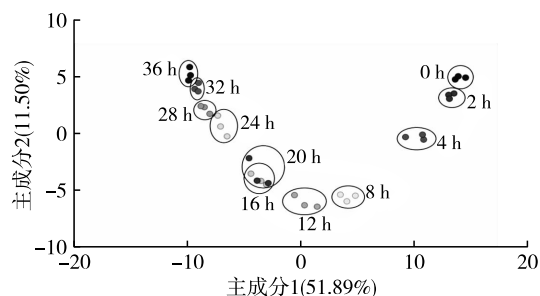


图 2 基于差异性化合物的主成分分析得分图

从图 2 可以看出, 随着煎炸时间的延长, 煎炸油在得分图中呈现规律性, 不同煎炸时间煎炸油间区分明显。其中: 煎炸时间 0、2、4 h 的煎炸油较为聚集, 煎炸时间 8、12、16、20 h 的煎炸油较为聚集, 煎炸时间 24、28、32、36 h 的煎炸油较为聚集。

### 2.3 基于差异性化合物的聚类分析

对筛选的样品和化合物均进行层次聚类分析(Hierarchical), 采用 Squared Euclidean 距离, Ward's 法进行聚类, 并绘制热量图, 结果见图 3, 颜色越白表示对应化合物的含量越高。由图 3 可见: 煎炸时间 0、2、4 h 的煎炸油聚集为一类, 该类样品对应的极性组分含量小于 10%, 可以认为是轻度煎炸组; 煎炸时间 8、12、16、20 h 的煎炸油聚集为一类, 该类样品对应的极性组分含量介于 10% ~ 27% 之间, 可以认为是中度煎炸组; 煎炸时间 24、28、32、36 h 的煎炸油聚集为一类, 该类样品中除煎炸 24 h 样品对应的极性组分含量 26.5% 接近于 27% 的限量外, 其余样品对应的极性组分含量均大于 27%, 可以认为是过度煎炸组。聚类分析与主成分分析结果一致。由图 3 还可以看出: A 区域化合物为轻度煎炸组特有的化合物, 在煎炸过程中消失; B 区域化合物为中度及过度煎炸组特有的化合物, 在煎炸过程中产生; C 区域化合物为过度煎炸组特有的化合物, 在过度煎炸过程中产生。

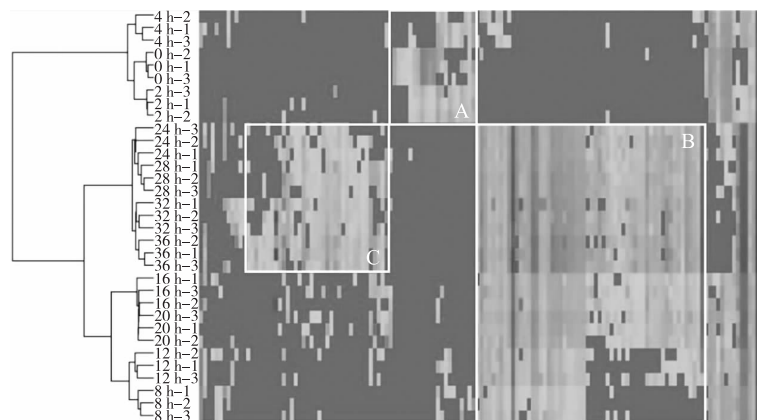


图3 基于差异性化合物的层次聚类与热量图

#### 2.4 对识别的差异性化合物进行定量分析

对筛选出的差异性化合物中随着煎炸时间延长含量增加的化合物进行谱库自动检索与人工复核,识别出其中9种化合物。分别选择9种化合物的特征离子,在采集的数据中提取特征离子色谱图,并对色谱峰进行积分,获得不同煎炸时间煎炸油样中9

种化合物的峰面积。对煎炸油极性组分含量与这9种化合物的峰面积进行线性回归计算,结果见表2。由表2可见,不同煎炸时间煎炸油中这9种化合物的峰面积( $y$ )与其对应的极性组分含量( $x$ )的相关系数均大于0.95,说明这9种化合物的含量与极性组分含量高度相关。

表2 识别的9种化合物及其与极性组分含量的相关性

编号	名称	CAS号	保留时间/min	线性回归方程	相关系数( $R^2$ )
1	2-十五烷酮	2345-28-0	15.78	$y = 19\ 546x - 32\ 530$	0.951 9
2	油酸醛二甲基缩醛	15677-71-1	17.69	$y = 6\ 177x - 22\ 446$	0.975 5
3	戊位十六内酯	128309-00-2	19.87	$y = 15\ 418x - 56\ 677$	0.981 1
4	丙位十六内酯	730-46-1	19.94	$y = 101\ 930x - 197\ 684$	0.975 3
5	丁位十六内酯	7370-44-7	20.24	$y = 86\ 853x - 183\ 924$	0.977 0
6	(Z)-9-十八烯-4-内酯	1000383-55-3	21.56	$y = 8\ 511x - 18\ 160$	0.976 2
7	棕榈酸缩水甘油酯	7501-44-2	21.60	$y = 4\ 209x + 71\ 617$	0.959 5
8	2-单棕榈酸甘油酯	23470-00-0	23.41	$y = 54\ 140x + 1\ 000\ 000$	0.953 9
9	1,2-二辛基甘油酯	1069-87-0	28.08	$y = 65\ 313x + 35\ 410$	0.966 8

### 3 结论

通过频次筛选、方差筛选和倍数筛选后得到的煎炸油差异化化学成分,可以很好地将煎炸油按不同煎炸程度区分,即不同煎炸程度的煎炸油中化学成分的种类与含量具有差异。进一步对不同煎炸程度的煎炸油进行聚类分析,发现其按化学成分差异可以分为轻度煎炸油、中度煎炸油与过度煎炸油三类,其中轻度煎炸油对应的极性组分含量小于10%,过度煎炸油对应的极性组分含量大于27%,支持了极性组分含量作为煎炸油废弃点判断依据的科学性。另外,初步鉴定出的9种差异性化合物的含量变化与极性组分含量呈线性相关,进一步说明极性组分含量可以一定程度上反映煎炸过程中新生物质的多少。

#### 参考文献:

[1] 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.

[2] 宋丽娟,于修焯,张建新,等. 煎炸油在薯片煎炸过程中的品质变化[J]. 食品科学,2011,32(5):70-74.

[3] 陈峰,李鹤东,王亚棋,等. 化学计量学方法在食品分析中的应用[J]. 食品科学技术学报,2017,35(3):1-15.

[4] RAN Z Y, SUN L J, LIU Y Y, et al. Forward and backward interval partial least squares method for quantitative analysis of frying oil quality[J/OL]. Infrared Phys Tech, 2020, 105: 103207 [2020-11-11]. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103207>.

[5] 石文婷,伍贤进,王玺,等. 气相色谱-质谱联用结合化学计量学方法分析光照对鱼腥草挥发性成分的影响[J]. 分析测试学报,2014,33(2):127-132.

[6] 杨艳芹,周国俊,储国海,等. HS-SPME/GC-MS结合化学计量学分析不同产地路路通中的挥发性成分[J]. 分析测试学报,2016,35(4):406-413.

[7] MEREL S, SNYDER S. 利用 LC/Q-TOF 和 Mass Profiler Professional 软件筛查水中新兴化学污染物[J]. 环境化学,2016,35(3):597-600.