

煎炸过程对棕榈油品质及南美白对虾中 AGEs 含量的影响

赵元元, 武润琳, 王 然, 刘 茹, 贾才华, 荣建华

(华中农业大学 食品科学技术学院, 武汉 430070)

摘要:以煎炸油和煎炸南美白对虾为研究对象,探究煎炸时间及煎炸物料对煎炸油品质的影响;采用液相色谱-质谱联用及荧光技术测定煎炸对虾中晚期糖基化终末产物(AGEs)的含量,探究煎炸过程对煎炸对虾中AGEs生成的影响。结果表明,高温煎炸可加速棕榈油氧化,使其酸值(AV)、*p*-茴香胺值(*p*-AnV)、羰基值(CV)显著增加,24 h时达到最大值。煎炸后,对虾水分含量显著降低,脂肪、丙二醛和荧光AGEs含量显著升高,煎炸批次对其无显著影响。煎炸对虾外层丙二醛、荧光AGEs、非荧光AGEs(羧甲基赖氨酸(CML)、羧乙基赖氨酸(CEL)和甲基乙二醛氢咪唑酮(MG-H1))含量显著高于内部,与未煎炸生虾相比除内部CEL含量有所降低外其余均高于未煎炸生虾。随着煎炸批次的增加,煎炸对虾外层CML、CEL和MG-H1含量均逐渐降低,在煎炸第5批时趋于稳定,煎炸第1批时取得最大值,分别为25.37、335.68 mg/kg和468.20 mg/kg,分别为未煎炸生虾的7.4.5倍和16.5倍;煎炸对虾内部CML、CEL和MG-H1含量均先升高后降低,在煎炸第5批时趋于稳定,煎炸第3批时取得最大值,分别为12.56、85.27 mg/kg和204.20 mg/kg,分别为未煎炸生虾的3.5、1倍和7倍。

关键词:棕榈油;煎炸;南美白对虾;美拉德反应;晚期糖基化终末产物

中图分类号:TS221;TS254.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)03-0078-08

Effects of frying process on the quality of palm oil and AGEs content in *Penaeus vannamei*

ZHAO Yuanyuan, WU Runlin, WANG Ran, LIU Ru, JIA Caihua, RONG Jianhua

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

Abstract: Taking frying oil and fried *Penaeus vannamei* as the research objects, the effects of frying time and frying materials on the quality of frying oil were explored. The content of advanced glycation end products (AGEs) in fried prawns was determined by liquid chromatography-mass spectrometry and fluorescence technology, and the effects of frying process on the formation of AGEs in fried prawns were studied. The results showed that high-temperature frying could accelerate the oxidation of palm oil, and significantly increased the acid value (AV), *p*-anisidine value (*p*-AnV) and carbonyl value (CV), maximum at 24 h. After frying, the moisture content of the prawns was significantly reduced, and the contents of fat, malondialdehyde and fluorescent AGEs significantly increased, and the frying batch had no significant effect on them. The contents of malondialdehyde, fluorescent AGEs, non-fluorescent AGEs (carboxymethyl lysine (CML), carboxyethyl lysine (CEL) and methylglyoxal-derived hydroimidazolone 1 (MG-H1)) in external of fried prawns were significantly higher than that in

internal. And compared with unfried prawns, except for the lower internal CEL content, the rest were higher. With the increase of frying batches, the contents of CML, CEL and MG-H1 in external of fried prawns gradually decreased and stabilized in the fifth batch. The maximum values

收稿日期:2021-05-07;修回日期:2021-05-19

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2018YFD0901005)

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:荣建华,副教授(E-mail) rong@mail.hzau.edu.cn。

achieved in the first batch were 25.37, 335.68 mg/kg and 468.20 mg/kg, which were 7, 4.5 times and 16.5 times as high as those of unfried prawns respectively. The contents of CML, CEL and MG-H1 in internal of fried prawns increased first and then decreased and stabilized in the fifth batch and its maximum values achieved in the third batch were 12.56, 85.27 mg/kg and 204.20 mg/kg, which were 3.5, 1 times and 7 times as high as those of unfried prawns respectively.

Key words: palm oil; frying; *Penaeus vannamei*; Maillard reaction; advanced glycation end products

南美白对虾营养丰富,肉质鲜美,产量位居对虾属类第一,但易腐败,不易贮藏^[1],可对其加工熟制后销售。煎炸是一种常见的热加工方式,会赋予对虾独特的风味和口感^[2],但油脂在长时间高温煎炸过程中会发生复杂的化学反应,如热氧化、热聚合、异构化等,使油脂颜色加深、泡沫增多、烟点降低、黏度增大^[3],严重影响油脂品质;而对虾在煎炸过程中会发生热氧化、热降解、美拉德反应、焦糖化反应等,产生晚期糖基化终末产物(AGEs)等有害物质^[4],影响煎炸对虾品质,长期摄食会影响婴幼儿生长发育,引发心脏病、糖尿病、癌症、动脉粥样硬化等疾病,危害人体健康^[5]。

目前煎炸食品安全问题的研究大多集中在煎炸条件(煎炸温度和煎炸时间)、前处理(裹糊)、水分流失和油脂吸收等问题上,对于煎炸食品安全危害因子的影响研究较少。本试验以棕榈油为煎炸油,南美白对虾为煎炸原料,探究煎炸时间和煎炸物料对煎炸油品质的影响及煎炸过程对煎炸对虾中AGEs生成的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

南美白对虾,购于华中农业大学农贸市场;棕榈油(聚龙假日棕榈超级液油B),购于中百超市华中农业大学分店。羧甲基赖氨酸(CML)、CML-d₄、羧乙基赖氨酸(CEL)、CEL-d₄、甲基乙二醛氢咪唑酮(MG-H1)、MG-H1-d₃,均为标准品;异丙醇、乙醚、异辛烷、三氯乙酸、硫代巴比妥酸、氯仿、丙酮,分析纯;异丙醇、甲酸、甲醇、氨水,色谱纯。

6L台式电炸锅,广东杰冠有限公司;UV-1750可见-紫外分光光度计,日本岛津公司;F-4600荧

光分光光度计,上海卓好实验室设备有限公司;Dionex固相萃取仪,美国Thermo Fisher有限公司;FD-2A-100冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;LB-K200氮气吹扫仪,上海智鸢机电设备有限公司;Acquity UPLC超高效液相色谱仪(LC)、Xevo TQ-S质谱仪(MS),美国Waters有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 开背虾仁制备

将南美白对虾进行解冻(4℃过夜),分级后进行清洗、去头、去壳、去肠腺,留尾部,背部开90%,10℃低温漂洗,控水。

1.2.2 煎炸试验

取2个电炸锅分别编号为1号和2号,在1号和2号电炸锅中各倒入6L棕榈油,其中1号电炸锅为空白对照组(不添加对虾,恒温加热的油脂),2号电炸锅为煎炸对虾组,在180℃进行煎炸试验,连续煎炸2d,每天12h,煎炸对虾组每3h放1批虾,每批煎炸2min,为保持稳定传质、传热效率,煎炸操作保持恒定料液比,料液情况见表1。

表1 煎炸对虾料液情况

煎炸批次	油的体积/L	虾的数量(只)	煎炸批次	油的体积/L	虾的数量(只)
1	6.0	20	6	4.5	15
2	5.7	19	7	4.2	14
3	5.4	18	8	3.9	13
4	5.1	17	9	3.6	12
5	4.8	16			

1.2.3 取样方式

煎炸油的取样方式如图1所示。煎炸南美白对虾的取样方式如图2所示。

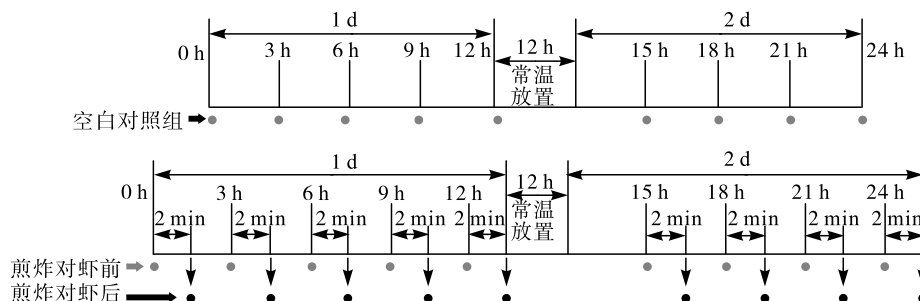


图1 煎炸试验中煎炸油的取样方式

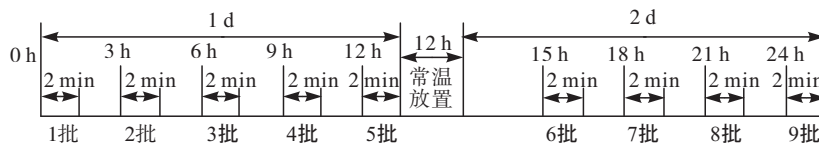


图2 煎炸试验中对虾的取样方式

1.2.4 煎炸油酸值的测定

参考 GB 5009.229—2016 方法进行测定。

1.2.5 煎炸油 p -茴香胺值的测定

参考 AOCs Official Method Cd 18-90 的方法进行测定。

1.2.6 煎炸油羰基值的测定

称取 0.05~0.5 g 煎炸油溶解于 10 mL 色谱纯的异丙醇中,取出 1 mL 放入 15 mL 离心管中,加入 1 mL 2,4-二硝基苯肼反应溶液,盖上塞子摇匀,在 40℃ 水浴中加热 30 min,同时做空白试验。反应后取出用流水冷却至室温,加入 8 mL 2.5% KOH 异丙醇溶液,在 3 000 r/min 下离心 5 min,取上清液,在 420 nm 处测定吸光度。按下式计算羰基值。

$$C_V = \frac{0.8291 \times (A - A_0) \times 1000}{854 \times \frac{V_2}{V_1} \times m} \quad (1)$$

式中: C_V 为试样的羰基值, meq/kg; A 、 A_0 分别为样品、空白组的绝对吸光度; V_1 为样品稀释后总体积, mL; V_2 为测定时所用样品稀释液的体积, mL; m 为试样质量, g; 854 为各种醛的毫克当量吸光度系数的平均值; 0.8291 为换算系数。

1.2.7 煎炸对虾水分、脂肪含量的测定

将对虾外层(与煎炸油接触层)和内部分开切碎,均匀取样,每种样品做 3 个平行,取平均值。水分含量测定参照 GB 5009.3—2016,脂肪含量测定参照 GB 5009.6—2016。

1.2.8 煎炸对虾丙二醛含量的测定

参照 GB 5009.181—2016 的方法,稍作修改。称取 3 g 样品于 50 mL 离心管中,准确加入 30 mL 三氯乙酸混合液,摇匀,加塞密封,置于恒温振荡器上 50℃ 振摇 30 min,取出,冷却至室温,用双层定量慢速滤纸过滤,弃去初滤液,续滤液备用。后续操作参照 GB 5009.181—2016。

1.2.9 煎炸对虾荧光 AGEs 含量的测定

参考文献[6]的方法测定荧光 AGEs 含量。煎炸对虾充分粉碎后,精确称取 2 g 样品,加入 18 mL 磷酸盐缓冲液(50 mmol/L, pH 7.4), 37℃ 搅拌 1 h。3 000 r/min 离心 5 min,过滤收集滤液,用荧光分光光度计测定荧光值。平行 3 次。

仪器参数:激发波长 345 nm,发射波长 425 nm,

狭缝宽度 E_x/E_m 为 5 nm/5 nm,电压 700 V,响应时间 0.5 s。

1.2.10 煎炸对虾非荧光 AGEs 含量的测定

取 100 mg 冻干煎炸对虾样品于安瓿瓶中,加入 3 mL 氯仿-丙酮(体积比 1:3)混合液,4 000 r/min 离心 15 min,弃去上清液,氮吹浓缩近干,重复以上操作 1 次;加入 2 mL 0.2 mol/L pH 9.2 的硼酸盐缓冲液和 0.4 mL 2 mol/L 用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液配制的硼氢化钠溶液,4℃ 条件下反应 8 h;加入 4 mL 6 mol/L HCl,110℃ 酸解 24 h;取 1 mL 酸解后溶液氮吹浓缩至近干,然后加 3 mL 超纯水复溶;取 1 mL 复溶液于 2 mL 离心管,过 0.22 μm 滤膜;用 3 mL 甲醇活化 MCX 固相萃取柱,用 3 mL 含 2% 甲酸的水溶液平衡 MCX 固相萃取柱,将样品溶液过 MCX 固相萃取柱,用 3 mL 含 2% 甲酸的水溶液和 3 mL 甲醇依次除杂,真空抽干后用 2 mL 含 5% 氨水的甲醇溶液洗脱,真空抽干后收集洗脱液,并用氮吹浓缩至近干后溶于 2 mL 超纯水;取 1 mL 复溶液过 0.22 μm 滤膜,取 700~1 000 μL 溶液于进样瓶中。

用 5 μg/mL CML-d₄、5 μg/mL CEL-d₄、5 μg/mL MG-H1-d₃、5 μg/mL CML、5 μg/mL CEL、5 μg/mL MG-H1 配制 2 mL 含 0.05 μg/mL 标准品溶液,并进行 LC-MS 检测,以标准品的质量浓度(x)为横坐标,以标准品峰面积×(内标品质量浓度/内标品峰面积)(y)作为纵坐标绘制标准曲线,得到各标准曲线方程。CML: $y = 268.075x - 50.2605$, $r(r^2)$ 为 0.999 752(0.999 505)。CEL: $y = 186.829x - 74.8486$, $r(r^2)$ 为 0.999 679(0.999 359)。MG-H1: $y = 522.291x - 155.206$, $r(r^2)$ 为 0.999 967(0.999 933)。

将上述处理后的样品进行 LC-MS 检测,得到样品中 AGEs 峰面积,根据标准曲线方程求得样品中 AGEs 的质量浓度,计算其含量。

LC 条件:BEH Amide 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm);柱温 35℃;流动相 A 为含有 0.25 mol/L 乙酸铵和 1% 甲酸的水溶液,流动相 B 为乙腈;流速 0.3 mL/min;进样量 3 μL;梯度洗脱条件见表 2。

MS 条件:电离子喷雾离子源,正离子扫描方

式,MRM检测方式,干燥气温度350℃,干燥气流量10 L/min,雾化气压力137.9 kPa,毛细管电压4 000 V,碎裂电压135 V。MRM质谱参数见表3。

表2 梯度洗脱条件

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	15	85
1.0	15	85
6.5	35	65
9.0	35	65
10.0	15	85

表3 MRM质谱参数

化合物	前体离子(m/z)	产物离子(m/z)	碰撞能量/eV
CML	205	130	20
		84*	30
CML-d ₄	209	88*	30
CEL	219	130	20
		84*	30
CEL-d ₄	223	88*	30
MG-H1	229	114	20
MG-H1-d ₄	232	70*	30
		70*	30

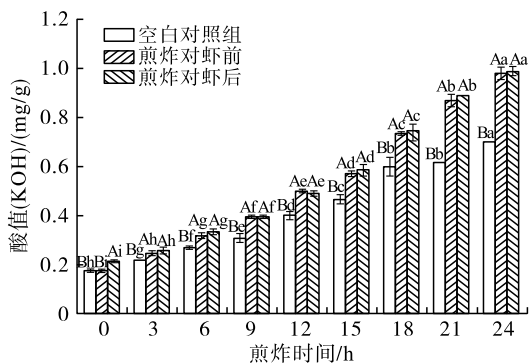
1.2.11 数据处理

试验数据以“平均值±标准差”表示,采用Origin 9.1软件作图,SPSS 19统计软件进行方差分析和显著性分析, $p < 0.05$ 表示存在显著性差异。

2 结果与分析

2.1 煎炸时间对棕榈油酸值的影响

酸值(AV)反映油脂中游离脂肪酸的含量,作为油脂水解程度及酸败程度的指标^[7],一般AV越小,油脂品质越好。煎炸时间对棕榈油酸值的影响见图3。



注:不同小写字母表示相同煎炸处理不同煎炸时间样品间存在显著差异($p < 0.05$);不同大写字母表示相同煎炸时间不同煎炸处理样品间存在显著差异($p < 0.05$)。下同

图3 煎炸时间对棕榈油酸值的影响

由图3可知,随煎炸时间的延长,空白对照组、

煎炸对虾前和煎炸对虾后的AV均显著上升,与钟宏星等^[8]研究结果一致。高温煎炸时油脂发生热氧化反应产生酸类物质,煎炸油中不饱和脂肪酸发生水解反应,生成游离脂肪酸,煎炸时间越长,煎炸油氧化及水解程度越高,其AV越大。并且煎炸24 h煎炸油的AV(KOH)均未超过GB 2716—2018限定标准5 mg/g,可能是煎炸时间较短。煎炸对虾组的AV显著大于空白对照组,对虾的水分和脂肪会部分迁移到煎炸油中,加速煎炸油水解,改变油脂的脂肪酸组成及饱和程度,使其游离脂肪酸含量相对增加,从而导致其AV增大。

2.2 煎炸时间对棕榈油p-茴香胺值的影响

p-茴香胺值(p -AnV)表示油脂氧化过程中醛类化合物的含量,其数值越小,油脂品质越好。煎炸时间对棕榈油p-茴香胺值的影响见图4。

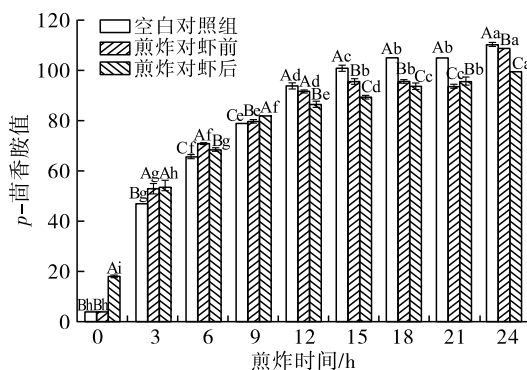


图4 煎炸时间对棕榈油p-茴香胺值的影响

由图4可知,随煎炸时间的延长,空白对照组、煎炸对虾前和煎炸对虾后的p-AnV均先快速上升,后缓慢上升,与樊之雄^[9]研究结果一致。煎炸24 h时各组棕榈油中p-AnV达到最大值,分别为110.81、108.92和99.58。高温煎炸时油脂中不饱和脂肪酸氧化生成氢过氧化物,氢过氧化物不稳定,受热会继续分解为小分子的醛、酮、酸等物质,使油脂的p-AnV增大。煎炸时间小于12 h时,空白对照组的p-AnV小于煎炸对虾组,煎炸对虾前总体小于煎炸对虾后,可能是对虾在炸制过程中会发生部分水分和脂肪的迁移,从而加速煎炸油的氧化水解,使p-AnV增大。煎炸时间大于等于12 h时,空白对照组的p-AnV大于煎炸对虾组,煎炸对虾前总体大于煎炸对虾后,造成这一现象的原因可能是南美白对虾中含有虾青素,煎炸时会部分迁移到煎炸油中,随着煎炸时间的延长、煎炸对虾批次的增加,进入煎炸油中的虾青素逐渐累积,而虾青素具有抗氧化功能^[10],可以延缓油脂的氧化,使p-AnV增加变缓。齐宇等^[11]研究发现虾肉中虾青素含量

为 49.82 $\mu\text{g/g}$,且以游离型为主。

2.3 煎炸时间对棕榈油羰基值的影响

羰基值(CV)表示过氧化物进一步分解产生的含有醛基和酮基的脂肪酸或甘油酯及其聚合物的总量^[12],其值越小,油脂品质越好。煎炸时间对棕榈油羰基值的影响见图5。

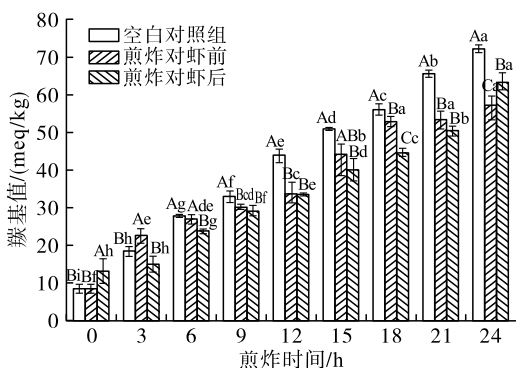


图5 煎炸时间对棕榈油羰基值的影响

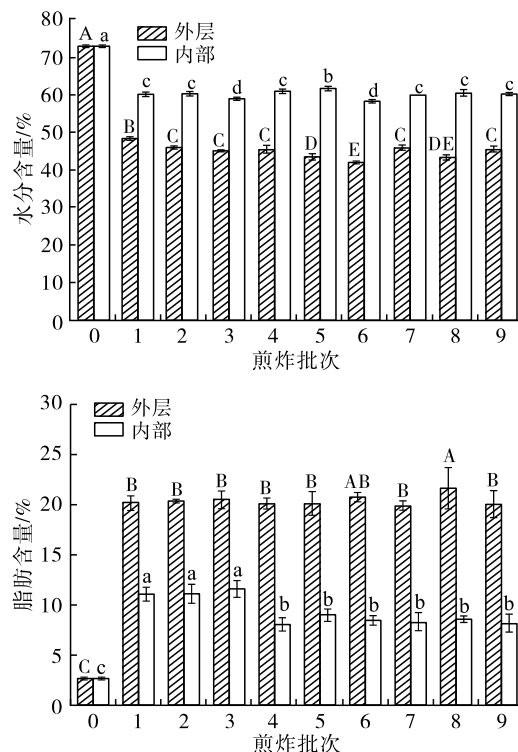
由图5可知,随煎炸时间的延长,CV显著上升,与刘彪等^[13]研究结果一致。高温条件下,含有不饱和键的甘油三酯分子发生氧化生成氢过氧化物,氢过氧化物不稳定,高温易分解生成酮类化合物,使CV增加。空白对照组的CV总体高于煎炸对虾组,煎炸对虾前的CV总体高于煎炸对虾后的。南美白对虾中含有具有抗氧化功能的虾青素^[10],煎炸时对虾中的虾青素会部分迁移到煎炸油中,延缓油脂的氧化,减缓了CV的增加。

2.4 煎炸批次对煎炸对虾水分、脂肪含量的影响

油的吸收是食品在煎炸过程中的一种重要现象,煎炸条件、油脂种类、食品含水量等^[14-16]均可影响油的吸收。煎炸批次对煎炸对虾水分、脂肪含量的影响见图6。煎炸对虾水分含量和脂肪含量的相关性分析见表4。

由图6可知,煎炸批次对煎炸对虾外层及内部的水分和脂肪含量总体影响不显著,煎炸对虾外层及内部的水分含量显著低于未煎炸生虾,脂肪含量显著高于未煎炸生虾。对虾在煎炸过程中煎炸油的温度远高于水的沸点,使对虾中的水分大量蒸发,水分含量降低^[17];水分的蒸发会使对虾表面留下孔洞,这些微小的孔洞起到通道作用,使煎炸油进入食品^[18]。且煎炸过程中外层直接与煎炸油接触,温度更高,短期煎炸过程中损失的水分主要是对虾表面的自由水,使煎炸对虾外层水分含量显著低于内部,脂肪含量显著高于内部^[19]。由表4可知,煎炸对虾水分含量和脂肪含量呈显著负相关,煎炸对虾外层和内部的相关系数分别为-0.987和-0.853,说明

在煎炸过程中产品的水分损失越少,产品的吸油量越低^[20]。



注:不同小写字母表示煎炸对虾内部样品间存在显著差异($p < 0.05$),不同大写字母表示煎炸对虾外层样品间存在显著差异($p < 0.05$);0煎炸批次为未煎炸生虾。下同

图6 煎炸批次对煎炸对虾水分含量和脂肪含量的影响

表4 煎炸对虾水分含量和脂肪含量的相关性

指标	外层脂肪含量	内部脂肪含量
外层水分含量	-0.987**	
内部水分含量		-0.853**

注:**表示在0.01水平(双侧)上显著相关。下同

2.5 煎炸批次对煎炸对虾丙二醛含量的影响

丙二醛是一种含有两个醛基三个碳原子的醛类物质,具有细胞毒性,会引起蛋白质、核酸等大分子物质的交联聚合^[21],主要由含有两个以上不饱和双键脂肪酸氧化分解产生,是一种重要的脂质氧化分解末端产物,其含量可反映油脂过氧化程度^[22-23]。煎炸批次对煎炸对虾丙二醛含量的影响见图7。南美白对虾自身脂肪含量较低,仅为2.80%,故煎炸对虾中丙二醛的产生主要来源于煎炸油的氧化,煎炸对虾脂肪含量和丙二醛含量的相关性分析见表5。

由图7可知,与未煎炸生虾相比,煎炸后南美白对虾外层和内部丙二醛含量均显著增加,煎炸使南美白对虾脂肪含量显著增加且煎炸温度较高,加速对虾中脂质的氧化,从而使对虾中丙二醛含量增加。煎炸对虾外层脂肪含量较高,温度也较高,脂肪更易

发生氧化,从而使煎炸对虾外层丙二醛含量大于内部。不同煎炸批次对虾的脂肪含量和温度相差不大,从而使不同煎炸批次下煎炸对虾外层及内部丙二醛含量整体无显著差异。由表5可知,煎炸对虾外层和内部丙二醛含量与脂肪含量的相关系数分别为0.980和0.918,说明丙二醛含量和脂肪含量呈显著正相关。

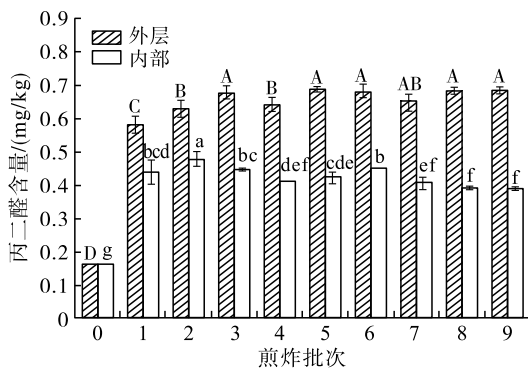


图7 煎炸批次对煎炸对虾丙二醛含量的影响

表5 煎炸对虾丙二醛含量和脂肪含量的相关性

指标	外层脂肪含量	内部脂肪含量
外层丙二醛含量	0.980**	
内部丙二醛含量		0.918**

2.6 煎炸批次对煎炸对虾荧光 AGEs 含量的影响

晚期糖基化终末产物(AGEs)是一类结构复杂的混合物,部分 AGEs 具有特有的荧光,其含量可通过荧光值表征。 E_x 为 340~370 nm 和 E_m 为 420~470 nm 对应的荧光波段是美拉德反应产生的荧光产物的特征波长,其强度的大小被认为是 AGEs 修饰蛋白质水平的重要指标^[24]。煎炸次数对煎炸对虾荧光 AGEs 含量的影响见图 8。煎炸对虾荧光 AGEs 含量与脂肪含量、丙二醛含量的相关性分析见表 6。

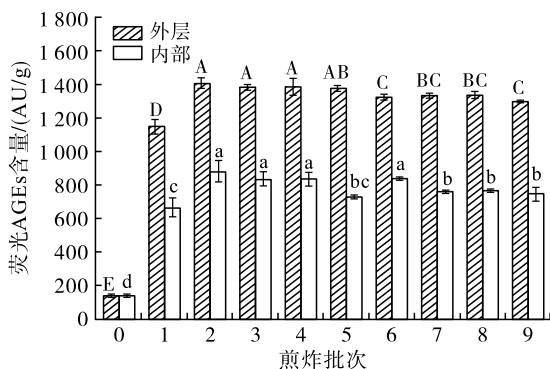


图8 煎炸批次对煎炸对虾荧光 AGEs 含量的影响

由图 8 可知,与未煎炸生虾相比,煎炸后南美白对虾外层和内部荧光 AGEs 含量均显著增加,煎炸后南美白对虾的脂肪含量显著增加,煎炸温度较高,

加速对虾中脂质氧化,产生二羰基化合物,促进荧光 AGEs 的生成^[25]。外层荧光 AGEs 的含量远高于内部,吴惠玲等^[26]认为外层的温度和脂肪含量均高于内部,更容易发生脂质氧化,产生荧光 AGEs。随着煎炸批次的增加,煎炸对虾外层和内部荧光 AGEs 含量变化不大,这与煎炸对虾的脂肪含量和丙二醛含量有关,其相关系数均在 0.01 水平(双侧)上显著正相关(见表 6)。

表6 煎炸对虾荧光 AGEs 含量与脂肪含量、丙二醛含量的相关性分析

指标	外层荧光 AGEs	内部荧光 AGEs
外层脂肪含量	0.979**	
内部脂肪含量		0.813**
外层丙二醛含量	0.983**	
内部丙二醛含量		0.952**

2.7 煎炸批次对煎炸对虾非荧光 AGEs 含量的影响

2.7.1 煎炸批次对煎炸对虾 CML 含量的影响

众多 AGEs 混合物中羧甲基赖氨酸(CML)含量较高,被广泛用作 AGEs 的标志物^[27],其含量的高低通常可用来评价食品体系中总 AGEs 含量的高低。煎炸批次对煎炸对虾 CML 含量的影响见图 9。

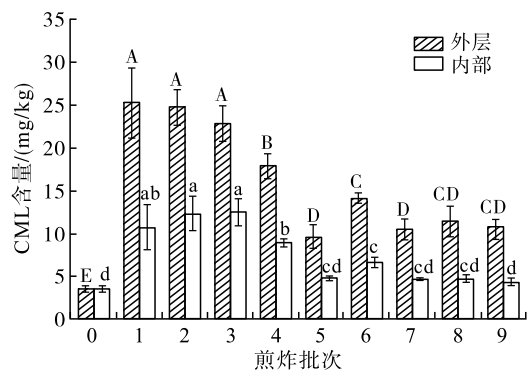


图9 煎炸批次对煎炸对虾 CML 含量的影响

由图 9 可知,煎炸南美白对虾外层和内部 CML 的含量均高于未煎炸生虾,较高的煎炸温度和较长的煎炸时间,促进对虾中脂质氧化,产生二羰基化合物,促进 CML 的生成^[25]。且煎炸对虾外层脂肪含量及温度均高于内部,更容易发生脂质氧化,从而使外层 CML 的含量高于内部。随着煎炸批次的增加,煎炸对虾外层 CML 含量逐渐降低并在第 5 批时基本趋于稳定,第 1 批时取得最大值 25.37 mg/kg;煎炸对虾内部 CML 含量先升高后降低,在第 5 批时趋于稳定,稳定后 CML 含量与未煎炸生虾相比无显著差异,第 3 批时达到最大值 12.56 mg/kg。周燕琼^[28]研究发现食品在加热模拟体系中 CML 的生成规律是动态变化过程,高温长时间加热 CML 含量反

而会降低,因为 CML 自身存在降解和聚合,当温度高于 180 °C 时,CML 的消除速率高于形成速率。王玉婷^[29]研究发现油脂长时间加热其 CML 含量会出现先降低后趋于稳定的趋势,认为酸性的增强可减缓 CML 的形成。随着煎炸批次的增加,煎炸油 AV 逐渐增大,延缓了 CML 的形成。

2.7.2 煎炸批次对煎炸对虾 CEL 含量的影响

羧乙基赖氨酸(CEL)也常被用作 AGEs 的标志物,是 CML 的结构类似物,生成路径与 CML 相似,通过美拉德反应、脂质氧化和还原糖自氧化生成丙酮醛,丙酮醛与蛋白质中的赖氨酸反应生成 CEL^[25]。煎炸批次对煎炸对虾 CEL 含量的影响见图 10。

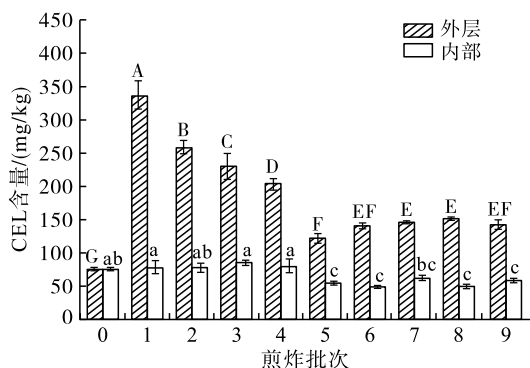


图 10 煎炸批次对煎炸对虾 CEL 含量的影响

由图 10 可知,煎炸后南美白对虾外层 CEL 含量显著高于未煎炸生虾,由于对虾外层温度和脂肪含量高于其内部,更容易发生脂质氧化,使其外层 CEL 含量高于内部。但煎炸对虾内部 CEL 含量在第 5 批后出现低于未煎炸生虾的情况,因煎炸温度较高,CEL 的消除速率高于形成速率,使 CEL 含量降低^[28]。随着煎炸批次的增加,煎炸对虾外层 CEL 含量逐渐降低并在第 5 批时趋于稳定,第 1 批时取得最大值 335.68 mg/kg;煎炸对虾内部 CEL 含量先升高后降低,但变化总体不显著,第 3 批时达到最大值 85.27 mg/kg。与 CML 变化趋势一致,食品在高温煎炸过程中 CEL 自身存在降解和聚合,长时间高温加热会增大 CEL 的降解速率,从而使 CEL 含量降低,且随着煎炸批次的增加,煎炸油 AV 逐渐增大,酸性增强可延缓 CEL 的形成^[28-29]。

2.7.3 煎炸批次对煎炸对虾 MG-H1 含量的影响

甲基乙二醛氢咪唑酮(MG-H1)也是一种常见的 AGEs,当食品中缺乏赖氨酸而富含精氨酸时,可将 MG-H1 等精氨酸残基糖基化产物作为 AGEs 的主要标志物^[30]。徐姝等^[31]研究发现虾肉中的游离氨基酸主要是精氨酸、甘氨酸、丙氨酸和脯氨酸,生

虾中精氨酸含量为 528.48 mg/100 g。煎炸批次对煎炸对虾 MG-H1 含量的影响见图 11。

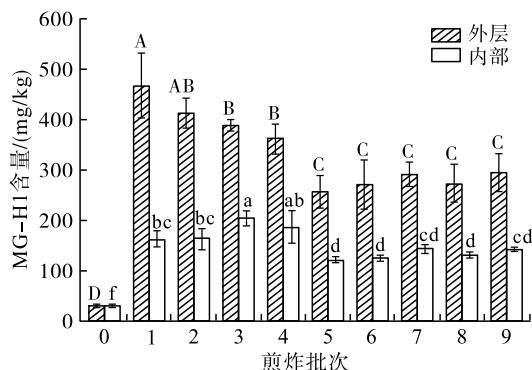


图 11 煎炸批次对煎炸对虾 MG-H1 含量的影响

由图 11 可知,煎炸对虾外层和内部 MG-H1 含量均大于未煎炸生虾,煎炸温度高、煎炸时间长,容易发生脂质氧化和美拉德反应,产生 MG-H1。并且煎炸对虾外层温度和脂肪含量均高于内部,容易生成 MG-H1,从而使其外层 MG-H1 含量高于内部。随着煎炸批次的增加,MG-H1 含量的变化趋势与 CML 和 CEL 大体一致,煎炸对虾外层 MG-H1 含量逐渐降低并在第 5 批时趋于稳定,第 1 批时取得最大值 468.20 mg/kg;煎炸对虾内部 MG-H1 含量先升高后降低,第 5 批时趋于稳定,第 3 批时达到最大值 204.20 mg/kg。与 CML、CEL 变化趋势一致,食品在高温煎炸过程中 MG-H1 自身存在降解和聚合,长时间高温加热会增大 MG-H1 的降解速率,从而使 MG-H1 含量降低,且随着煎炸批次的增加,煎炸油 AV 逐渐增大,酸性增强可延缓 MG-H1 的形成^[28-29]。

3 结论

本试验以棕榈油为煎炸油,南美白对虾为煎炸原料,探究煎炸时间和煎炸物料对煎炸油品质的影响及煎炸过程对煎炸对虾中 AGEs 生成的影响。结果表明:煎炸时间显著影响煎炸油品质,长时间高温加热促进棕榈油品质劣变,油脂氧化指标 AV、p-AnV、CV 随煎炸时间的延长显著增加。高温煎炸促进对虾中 AGEs 的生成,对虾经过高温煎炸后,其丙二醛、荧光 AGEs、非荧光 AGEs (CML、CEL 和 MG-H1) 含量显著高于未煎炸生虾。煎炸对虾外层接触高温煎炸油,外层丙二醛、荧光 AGEs、非荧光 AGEs (CML、CEL 和 MG-H1) 含量显著高于内部。

参考文献:

- [1] 崔宏博, 薛勇, 宿玮, 等. 南美白对虾即食虾仁加工工艺和贮藏研究[J]. 食品科学, 2012, 33(4):257-261.
- [2] ARASH G, MOHEBBAT M, ARASH K. Characterizing the cellular structure of air and deep fat fried doughnut

- using image analysis techniques[J]. *J Food Eng*, 2018, 237:231 – 239.
- [3] 安柯静. 油脂煎炸过程极性组分与甘油三酯聚合物及其它组分的关联性研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2018.
- [4] LU F, KUHNLE G K, CHENG Q F. The effect of common spices and meat type on the formation of heterocyclic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in deep – fried meatballs[J]. *Food Control*, 2018, 92:399 – 411.
- [5] WANDERS A J, ZOCC P L, BROUWER I A. *Trans* fat intake and its dietary sources in general populations worldwide: a systematic review[J/OL]. *Nutrients*, 2017, 9(8): 840 [2021 – 05 – 07]. <https://doi.org/10.3390/nu9080840>.
- [6] 刘荟萃, 李巨秀. 煎炸方便面贮藏过程中糖基化产物的变化规律[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(7):73 – 79.
- [7] BERRIOS M, SILES J, MARTIN M A, et al. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil[J]. *Fuel*, 2007, 86(15):2383 – 2388.
- [8] 钟宏星, 张晶, 梁伟健, 等. 煎炸时间对不同食用油脂品质的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, 8(12): 4694 – 4697.
- [9] 樊之雄. 煎炸棕榈油品质变化及其对丙烯酰胺生成的影响[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2012.
- [10] 张晓丽, 刘建国. 虾青素的抗氧化性及其在营养和医药应用方面的研究[J]. *食品科学*, 2006(1):258 – 262.
- [11] 齐宇, 贾喆, 宋茹. 南美白对虾不同部位虾青素的提取及特征分析[J]. *安徽农业科学*, 2020, 48(18): 188 – 190, 193.
- [12] 杨祖伟, 陈晓霞, 孙浩洋, 等. 羰基价测定影响因素考察[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(6):2356 – 2360.
- [13] 刘彪, 彭增起, 张雅玮, 等. 煎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.
- [14] RIMAC B S, LELAS V, RADE D, et al. Decreasing of oil absorption in potato strips during deep fat frying[J]. *J Food Eng*, 2003, 64(2):237 – 241.
- [15] PINTHUS J, WEINBERG P, SAGUY I S. Criterion for oil uptake during deep – fat frying[J]. *J Food Sci*, 2006, 58(1):204 – 205.
- [16] ANDRES B A, GARCIA S P, MARTINEZ M J. Vacuum frying: an alternative to obtain high – quality dried products[J]. *Food Eng Rev*, 2011, 3(2):63 – 78.
- [17] HUBBARD L J, FARKAS B E. Influence of oil temperature on convective heat transfer during immersion frying[J]. *J Food Process Pres*, 2000, 24(2):143 – 162.
- [18] NGADI M, LI Y S, OLUKA S. Quality changes in chicken nuggets fried in oils with different degrees of hydrogenation[J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2007, 40(10):1784 – 1791.
- [19] 潘广坤. 面包虾真空煎炸技术研究[D]. 广东 湛江:广东海洋大学, 2014.
- [20] AKDENIZ N, SAHIN S, SUMNU G. Functionality of batters containing different gums for deep – fat frying of carrot slices[J]. *J Food Eng*, 2005, 75(4):522 – 526.
- [21] 邹沫君, 陈诚. HPLC法测定食用动物油脂中丙二醛残留量[J]. *食品工业*, 2021, 42(1):335 – 338.
- [22] KOH E, SURH J. Food types and frying frequency affect the lipid oxidation of deep frying oil for the preparation of school meals in Korea [J]. *Food Chem*, 2015, 174: 467 – 472.
- [23] YONNY M E, GARCIA E M, LOPEZ A, et al. Measurement of malondialdehyde as oxidative stress biomarker in goat plasma by HPLC – DAD [J]. *Microchem J*, 2016, 129:281 – 285.
- [24] MATIACEVICH S B, SANTAGAPITA P R, BUERA M P. Fluorescence from the Maillard reaction and its potential applications in food science [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2005, 45(6):483 – 495.
- [25] 王梦乐. 饼干类产品加工过程中晚期糖基化终末产物的生成研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2015.
- [26] 吴惠玲, 王志强, 韩春, 等. 影响美拉德反应的几种因素研究[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(5):441 – 444, 440.
- [27] TAVARES W P S, DONG S Y, JIN W Y, et al. Effect of different cooking conditions on the profiles of Maillard reaction products and nutrient composition of hairtail (*Thichiurus lepturus*) fillets [J]. *Food Res Int*, 2018, 103:390 – 397.
- [28] 周燕琼. 植物多酚抑制食品中晚期糖基化终末产物的形成的作用机理研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.
- [29] 王玉婷. 脂类及其氧化对美拉德反应伴生危害物形成的影响[D]. 南昌:南昌大学, 2019.
- [30] AHMED N, ARGIROV O K, MINHAS H S, et al. Assay of advanced glycation end products (AGEs): surveying AGEs by chromatographic assay with derivatization by 6 – aminoquinolyl – N – hydroxysuccinimidyl – carbamate and application to Nepsilon – carboxymethyl – lysine – and Nepsilon – (1 – carboxyethyl) lysine – modified albumin [J]. *Biochem J*, 2002, 364(1):1 – 14.
- [31] 徐姝, 刘冬梅, 王勇, 等. 蒸烤模式对南美白对虾食用品质的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(3):136 – 142.