

## 油脂化学

# 大豆油煎炸过程极性组分和非极性组分中 脂肪酸组成的研究

黄朦倩, 陈欢, 万重, 邓雨, 王艺, 张清

(四川农业大学 食品学院, 四川 雅安 625014)

**摘要:**通过柱层析法分离煎炸油的极性组分和非极性组分,采用GC-MS分析两种组分中的脂肪酸组成及含量。结果表明:煎炸油极性组分和非极性组分具有相似的脂肪酸组成及相对含量,且两种组分间饱和脂肪酸(SFA)、不饱和脂肪酸(UFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA)呈极显著相关( $r > 0.90$ ,  $p < 0.01$ )。极性组分中 $cisC18:2$ 含量相对较高;非极性组分中 $cisC18:2/C16:0$ 比值减小程度明显大于极性组分,则非极性组分的 $cisC18:2$ 在生成极性基团时反应最为剧烈。煎炸油中极性物质含量随煎炸时间延长而增多,其中极性组分中总脂肪酸含量呈梯度增加趋势,并与煎炸油中总极性物质(TPC)含量呈极显著相关( $p < 0.01$ );非极性组分中总脂肪酸含量显著减少,表明在煎炸过程中各种甘油三酯均参与反应,导致含有极性基团的脂肪酸含量不断增加,其中 $cisC18:2$ 组成与极性组分含量变化密切相关。按极性大小将复杂的煎炸油成分进行分类研究,有利于对大豆油煎炸过程中的复杂组分进行全面分析,为得到脂肪酸组成与极性组分含量变化的关系和提出煎炸油寿命的建议提供更为可靠的数据。

**关键词:**煎炸油;极性组分;非极性组分;脂肪酸

中图分类号:TS227;TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)09-0023-07

## Fatty acid composition in polar and non-polar fractions of soybean oil during frying

HUANG Mengqian, CHEN Huan, WAN Chong, DENG Yu,  
WANG Yi, ZHANG Qing

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan, China)

**Abstract:** The polar and non-polar fractions of frying oil were separated using column chromatography. The composition and contents of fatty acids in different fractions were analyzed by GC-MS. The results showed that the polar and non-polar fractions of frying oil had similar composition and relative content of fatty acids. There was extremely significant correlation between the two fractions, including saturated fatty acids (SFA), unsaturated fatty acids (UFA), monounsaturated fatty acids (MUFA) and polyunsaturated fatty acids (PUFA) ( $r > 0.90$ ,  $p < 0.01$ ). The content of  $cisC18:2$  in polar fraction was relatively high. The non-polar fraction of frying oil exhibited larger decrease degree in  $cisC18:2/C16:0$  ratio than polar fraction suggesting the  $cisC18:2$  of non-polar fraction had the most intense reaction during the process of generating polar groups. The content of polar compounds in frying oil increased with frying time prolonging. The content of total fatty acids in the polar fraction increased with a gradient, and was significantly

correlated with the content of total polar compounds in frying oil ( $p < 0.01$ ). The content of total fatty acids in the non-polar fraction decreased significantly, which indicated that all triacylglycerols were involved in the deterioration reaction during the frying process which led to the

收稿日期:2017-12-07;修回日期:2018-05-23

基金项目:四川省教育厅重点项目(自然科学)(17ZA0304)

作者简介:黄朦倩(1996),女,在读本科,专业为食品质量与安全(E-mail)927793623@qq.com。

通信作者:张清,副教授,硕士生导师(E-mail)zhangqing@sicau.edu.cn。

increase of the contents of fatty acids with polar groups, and the composition of *cis*C18:2 was closely related to the change of polar fraction content. The classified analysis of complex components of frying oil according to their polarity was beneficial to the comprehensive analysis of the complex components during soybean oil frying, which could provide more reliable data for getting the relationship between fatty acid composition and polar fraction content, and proposing an objective shelf life of frying oil.

**Key words:** frying oil; polar fraction; non-polar fraction; fatty acid

煎炸是以油脂为传热介质,使食物从表面到内部的脱水和熟化相结合的过程<sup>[1]</sup>。油脂在高温下长时间加热会发生热氧化反应、水解反应和聚合反应等,产生比甘油三酯极性大的成分,如含有酮基、羟基、过氧化氢基和羧基的甘油三酸酯、热氧化产物和水解产物等<sup>[2-3]</sup>。张铁英等<sup>[4]</sup>以大豆油、棉籽油、棕榈液油和氢化油作为煎炸油,分别进行薯条和鸡翅煎炸试验,结果表明各种煎炸油的脂肪酸含量均会随煎炸时间的延长而变化。Ruiz等<sup>[5]</sup>采用硅胶柱层析-高效液相排阻色谱技术测定了煎炸油的脂肪酸组成,主要由脂肪酸聚合物、氧化脂肪酸二聚物以及氧化脂肪酸单体组成,并建立了极性化合物与极性脂肪酸之间的关系。Marmesat等<sup>[6]</sup>在研究葵花籽油煎炸薯条过程中,发现甲酯化后的极性脂肪酸中主要包括极性脂肪酸聚合物及其二聚物,其次是氧化三酰甘油单体。这些极性成分易被油炸食物所吸收,其安全性受到人们的广泛关注<sup>[7]</sup>。

目前,针对煎炸油中极性化合物(TPC)的研究主要是基于总量测定以判定煎炸油劣变程度及使用寿命,且开发出许多快速测定方法。Li等<sup>[8]</sup>在煎炸油的极性物质含量与其电导率之间建立起一种相关性,并验证了电导率法测定极性化合物的重复性和准确性。Gil等<sup>[9]</sup>采用薄层色谱法,在薄层色谱板上分离极性和非极性成分,并用摄像机记录,对所得的煎炸油的原始图像和处理图像进行分析,提出了一种简便快速的测定极性化合物的标准方法。张瑜等<sup>[10]</sup>利用低场核磁共振技术检测煎炸油极性成分的变化规律,探讨低场核磁共振检测参数与极性组分含量的相关性,验证了低场核磁共振检测大豆煎炸油品质的适用性。柱色谱法测定煎炸油 TPC 是公认的用于评价油炸过程中油脂劣化程度的可靠方法<sup>[11]</sup>。然而此法只洗脱了非极性组分,并没有对柱内剩下的极性组分进行有效地洗脱。

本研究采用硅胶分离柱结合多种溶剂洗脱分离煎炸油的极性和非极性部分,采用碱催化甲酯化法对分离后的极性和非极性部分进行衍生化,借助气相色谱质谱联用(GC-MS),全面考察煎炸油中极

性组分和非极性组分的脂肪酸组成及含量变化,并提出延长大豆油煎炸寿命的相关建议。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

一级精炼大豆油和鸡胸肉,购于雅安吉选超市;硅胶(100~200目)、海砂、乙醚、石油醚(沸程30~60℃)、甲醇、三氯甲烷、丙酮、苯、氢氧化钾、硫酸、无水硫酸钠,均为分析纯,购于雅安万科试剂公司;甲醇、正己烷,均为色谱纯,购于雅安万科试剂公司;37种脂肪酸混合标准品,货号CRM47885,购于Sigma试剂公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

ITO-82电炸炉,广州市艾拓机电制造有限公司;BS214D电子天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;7890A-5975C气相色谱质谱联用仪,美国安捷伦仪器公司;电子温度计,德国易克赛思国际有限公司;玻璃层析柱(下部有砂筛板和四氟乙烯活塞阀门)、DK-9811恒温水浴锅,江苏泰斯特电子设备制造有限公司;DHG-2200B电热恒温鼓风干燥箱,郑州生元仪器有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 煎炸油制备

5L大豆油预热15min至油温达180℃,鸡胸肉切条(5cm×1cm×1cm),称取约120g,煎炸5min,间隔11min;再煎炸相同质量鸡胸肉,每天煎炸6h,连续煎炸7d,每1.5h取一次油样。油样冷却后放入-4℃冰箱待测。

#### 1.2.2 煎炸油非极性组分与极性组分的分离

分离方法参照GB/T5009.202-2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定》中第二法。加入少量非极性洗脱剂石油醚-乙醚(体积比87:13)于层析柱内,静置至柱底砂芯附近无气泡。将25g硅胶和适量洗脱剂用玻璃棒搅拌成悬浊液,并通过漏斗匀速倒入层析柱内,随后通过漏斗将4g海砂加到柱内。精确称取(2.5±0.02)g样品

( $m_0$ )于50 mL容量瓶中,加入洗脱剂溶解并定容。

### 1.2.2.1 非极性组分洗脱

用移液管准确移取20 mL样品溶液加入层析柱内,从层析柱上部加入一定体积的非极性洗脱剂,打开玻璃层析柱下端的活塞阀门,调节活塞阀门,以2 mL/min的流速放出层析柱内洗脱剂,进行非极性组分的洗脱。同时在层析柱的下端放置干净的250 mL烧瓶,收集流出的洗脱剂,当收集液达到200 mL,立刻关闭活塞阀门。洗脱结束后,用非极性洗脱剂冲洗层析柱下端溶剂出口处的粘附液,并入收集液中,即为非极性组分。

### 1.2.2.2 极性组分洗脱

待非极性洗脱完成后,立即加入50 mL氯仿-乙醚溶液(体积比90:10)对油脂的弱极性组分进行洗脱,再加入50 mL氯仿-丙酮溶液(体积比85:15)对中等极性组分进行洗脱,接着加入50 mL氯仿-甲醇溶液(体积比90:10)对较强极性组分极性洗脱,最后用30 mL氯仿-甲醇溶液(体积比50:50)进行最后的洗脱。混合所有洗脱液即为极性组分。

### 1.2.2.3 回收率计算

将洗脱得到的极性和非极性组分分别置于65℃水浴锅中挥干洗脱剂,并在烘箱内烘干。冷却至恒重后分别用分析天平称重,按下式计算回收率。

$$\text{回收率} = \frac{(m_1 + m_2)}{m_0} \times 100\%$$

式中: $m_0$ 为样品质量; $m_1$ 为极性组分质量; $m_2$ 为非极性组分质量。

### 1.2.3 脂肪酸组成的测定

精确移取脂肪酸甲酯混标溶液,用正己烷溶解并稀释,配制成质量浓度为0.4 mg/mL的混合标准溶液,再稀释配制成0.01、0.02、0.04、0.08、0.10、0.20 mg/mL和0.40 mg/mL的混标溶液。

采用氢氧化钾-甲醇酯化法:称取2滴油脂(约25 mg)于25 mL具塞玻璃试管中,加入2 mL石油醚和苯的混合溶剂(石油醚-苯体积比1:1),轻轻摇动使之溶解。再加入2 mL 0.5 mol/L的氢氧化钾-甲醇溶液,涡旋混合20 s,于30℃下反应30 min,加入1.0 mL去离子水,轻微振荡摇匀,再加入5.0 mL正己烷,摇匀,静置分层。取1 mL上清液于10 mL试管内,再用4.0 mL正己烷稀释5倍,加入0.5 g无水硫酸钠干燥脱水。

脂肪酸甲酯的测定使用7890A-5975C安捷伦气相色谱质谱联用仪,具体的色谱条件和质谱条件:进样量1  $\mu$ L;进样口温度250℃;氦气以1 mL/min

的流速在不分流状态下运载样品进入HP-88毛细管色谱柱(60 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.2  $\mu$ m);柱温箱初始温度120℃保持1 min,以5℃/min升到175℃保持10 min,5℃/min升到190℃保持5 min,5℃/min升到200℃保持5 min。离子源温度和四极滤质器温度分别为230℃和150℃;质谱扫描质荷比( $m/z$ )范围为40~400 u,采用全扫描模式。

脂肪酸定性分析根据标准品的保留时间而定,定量分析根据所建立的标准曲线而定。

### 1.2.4 数据处理与分析

所有数据采用SPSS Statistics 22.0数据处理软件和Microsoft Excel 2010数据处理软件进行统计分析,并应用Origin 8.5软件作图。

## 2 结果与分析

### 2.1 回收率评价

煎炸油的TPC能反映油脂在煎炸食品时的劣变程度,故对其含量的检测是评价食用油质量的有效途径<sup>[12]</sup>。使用氯仿-乙醚溶液(体积比90:10)对油脂的弱极性组分进行洗脱,氯仿-丙酮溶液(体积比85:15)对中等极性组分进行洗脱,氯仿-甲醇溶液(体积比90:10)对较强极性组分进行洗脱,最后用氯仿-甲醇溶液(体积比50:50)进行洗脱收尾以提高极性成分的回收。发现在煎炸4 d后,对于较强极性组分的洗脱,氯仿-甲醇溶液体积要增加20%,说明煎炸油极性中强极性物质的含量增加。原因是大豆油煎炸鸡胸肉后期,脂肪酸氧化程度增强,降解产生了大量的醛、酮、醇等小分子物质,而这些产物多为极性较强的物质。该法实现了煎炸油中非极性组分和极性组分的有效分离,并且非极性组分和极性组分的回收率高达98%以上。

### 2.2 煎炸时间对TPC含量的影响

煎炸油TPC含量与煎炸时间呈线性关系,如图1所示。

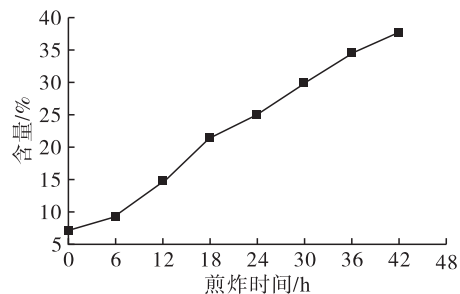


图1 煎炸时间对大豆油中TPC含量的影响

由图1可知,煎炸6 h后,TPC含量由6.95%变化至9.24%,42 h后TPC含量达到37.80%。这是由于大豆油在高温下反复使用,发生热氧化、异构

化、热解、热聚合及水解等反应,产生多种极性化合物<sup>[13]</sup>。在煎炸 30 h 时,煎炸油 TPC 含量已达 29.98%,超过了 GB 7102.1—2003《食用植物油煎炸过程中的卫生标准》中规定的 TPC 含量小于等于 27% 的限定值,故建议在所采取的煎炸条件下煎炸

时长不超过 4 d。

### 2.3 煎炸时间对不同极性组分中脂肪酸组成的影响

通过分离煎炸油的极性和非极性组分,得到煎炸时间对不同组分脂肪酸变化的影响,结果见表 1 和表 2。

表 1 大豆油煎炸鸡肉过程中煎炸油极性组分的脂肪酸组成的变化结果

脂肪酸	脂肪酸含量/%						
	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h	36 h	42 h
C14:0	0.15 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.18 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.21 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.19 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.18 ± 0.01 <sup>a</sup>
C16:0	14.19 ± 0.21 <sup>a</sup>	14.65 ± 0.39 <sup>b</sup>	14.74 ± 0.48 <sup>bc</sup>	14.73 ± 0.52 <sup>bc</sup>	15.04 ± 0.63 <sup>d</sup>	14.74 ± 0.03 <sup>c</sup>	15.03 ± 0.13 <sup>d</sup>
<i>cis</i> C16:1	-	-	-	-	-	-	-
C17:0	0.15 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.03 <sup>a</sup>
C18:0	4.40 ± 0.12 <sup>a</sup>	4.53 ± 0.09 <sup>ab</sup>	4.70 ± 0.09 <sup>b</sup>	4.93 ± 0.05 <sup>c</sup>	5.10 ± 0.10 <sup>cd</sup>	5.13 ± 0.06 <sup>d</sup>	5.23 ± 0.00 <sup>d</sup>
<i>cis</i> C18:1	22.24 ± 0.13 <sup>a</sup>	22.48 ± 0.52 <sup>b</sup>	22.98 ± 0.35 <sup>c</sup>	23.51 ± 0.14 <sup>d</sup>	24.16 ± 0.09 <sup>e</sup>	24.08 ± 0.03 <sup>e</sup>	24.77 ± 0.01 <sup>f</sup>
<i>trans</i> C18:1	1.69 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.72 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.72 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.82 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.78 ± 0.05 <sup>a</sup>	1.84 ± 0.03 <sup>a</sup>	1.87 ± 0.14 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C18:2	46.94 ± 0.14 <sup>f</sup>	46.24 ± 1.13 <sup>e</sup>	45.15 ± 1.09 <sup>d</sup>	43.64 ± 0.22 <sup>c</sup>	43.61 ± 0.93 <sup>c</sup>	42.02 ± 0.19 <sup>b</sup>	41.33 ± 0.19 <sup>a</sup>
9 <i>c</i> ,12 <i>t</i> C18:2	0.33 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.37 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.44 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.48 ± 0.01 <sup>a</sup>
9 <i>t</i> ,12 <i>c</i> C18:2	0.27 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.33 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.36 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.38 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.41 ± 0.03 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C18:3	5.08 ± 0.01 <sup>f</sup>	4.85 ± 0.05 <sup>e</sup>	4.69 ± 0.10 <sup>e</sup>	4.51 ± 0.05 <sup>d</sup>	4.26 ± 0.05 <sup>c</sup>	3.95 ± 0.07 <sup>b</sup>	3.73 ± 0.03 <sup>a</sup>
<i>trans</i> C18:3	0.34 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.34 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.40 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.41 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.41 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.40 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.40 ± 0.02 <sup>a</sup>
C20:0	0.77 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.77 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.90 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.95 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.94 ± 0.03 <sup>ab</sup>	0.97 ± 0.14 <sup>b</sup>	0.96 ± 0.06 <sup>ab</sup>
<i>cis</i> C20:1	0.26 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.25 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.28 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.31 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.01 <sup>a</sup>
C22:0	0.41 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.36 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.40 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.44 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.44 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.50 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.50 ± 0.05 <sup>a</sup>
C24:0	-	-	-	-	-	-	-
CLA	-	-	-	-	-	-	-
<i>cis</i> C18:2/C16:0	3.31	3.16	3.06	2.96	2.90	2.85	2.75
SFA	20.07	20.61	21.05	21.38	21.88	21.69	22.04
UFA	77.15	76.54	75.91	74.98	75.33	73.43	73.34
TFA	2.63	2.71	2.81	3.03	3.01	3.07	3.16
MUFA	24.19	24.46	24.98	25.62	26.22	26.23	26.99
PUFA	52.96	52.08	50.93	49.36	49.11	47.20	46.35

注:以极性组分的质量为标准。表中脂肪酸含量由“平均值 ± 标准偏差”表示;同行不同小写字母表示显著性差异( $p < 0.05$ );“-”表示未检出;CLA 表示共轭亚油酸、SFA 表示饱和脂肪酸、UFA 表示不饱和脂肪酸、MUFA 表示单不饱和脂肪酸、TFA 表示反式脂肪酸、PUFA 表示多不饱和脂肪酸;下同。

表 2 大豆油煎炸鸡肉过程中煎炸油非极性组分的脂肪酸组成的变化结果

脂肪酸	脂肪酸含量/%						
	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h	36 h	42 h
C14:0	0.13 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.13 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.19 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.03 <sup>a</sup>
C16:0	12.90 ± 0.20 <sup>a</sup>	13.67 ± 0.06 <sup>b</sup>	13.94 ± 0.06 <sup>c</sup>	13.84 ± 0.59 <sup>c</sup>	14.17 ± 0.07 <sup>d</sup>	14.26 ± 0.00 <sup>d</sup>	14.54 ± 0.54 <sup>e</sup>
<i>cis</i> C16:1	0.17 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.21 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.22 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.33 ± 0.01 <sup>abc</sup>	0.40 ± 0.00 <sup>bc</sup>	0.47 ± 0.02 <sup>c</sup>
C17:0	0.14 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>
C18:0	4.88 ± 0.03 <sup>a</sup>	5.07 ± 0.16 <sup>b</sup>	5.08 ± 0.03 <sup>b</sup>	5.14 ± 0.02 <sup>bc</sup>	5.18 ± 0.01 <sup>bc</sup>	5.27 ± 0.05 <sup>c</sup>	5.48 ± 0.09 <sup>d</sup>
<i>cis</i> C18:1	25.78 ± 0.04 <sup>a</sup>	26.59 ± 0.08 <sup>b</sup>	26.92 ± 0.03 <sup>c</sup>	27.37 ± 0.07 <sup>d</sup>	27.50 ± 0.16 <sup>d</sup>	27.97 ± 0.01 <sup>e</sup>	28.66 ± 0.34 <sup>f</sup>
<i>trans</i> C18:1	1.72 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.77 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.75 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.79 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.75 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.80 ± 0.05 <sup>a</sup>	1.86 ± 0.06 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C18:2	44.47 ± 0.70 <sup>e</sup>	43.69 ± 0.32 <sup>f</sup>	43.08 ± 0.31 <sup>e</sup>	42.11 ± 0.48 <sup>d</sup>	40.90 ± 0.27 <sup>c</sup>	39.93 ± 0.21 <sup>b</sup>	39.11 ± 0.11 <sup>a</sup>
9 <i>c</i> ,12 <i>t</i> C18:2	0.34 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.37 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.40 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.42 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.46 ± 0.00 <sup>a</sup>
9 <i>t</i> ,12 <i>c</i> C18:2	0.22 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.21 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.36 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.02 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C18:3	5.53 ± 0.07 <sup>f</sup>	5.18 ± 0.16 <sup>e</sup>	4.75 ± 0.06 <sup>d</sup>	4.48 ± 0.05 <sup>c</sup>	4.16 ± 0.01 <sup>b</sup>	3.92 ± 0.00 <sup>a</sup>	3.81 ± 0.14 <sup>a</sup>

续表 2

脂肪酸	脂肪酸含量/%						
	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h	36 h	42 h
<i>trans</i> C18:3	0.41 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.42 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.42 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.45 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.41 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.03 <sup>a</sup>
C20:0	0.97 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.93 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.96 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.98 ± 0.03 <sup>a</sup>	1.02 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.99 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.01 ± 0.01 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C20:1	0.32 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.30 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.31 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.33 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.33 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.33 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.03 <sup>a</sup>
C22:0	0.52 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.47 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.49 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.51 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.51 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.49 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.52 ± 0.03 <sup>a</sup>
C24:0	0.13 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.09 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.13 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.12 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.02 <sup>a</sup>
CLA	0.11 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.12 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.14 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.18 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.20 ± 0.02 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C18:2/C16:0	3.45	3.20	3.09	3.04	2.89	2.80	2.69
SFA	19.67	20.50	20.87	20.91	21.34	21.46	22.02
UFA	78.95	78.72	78.12	77.51	76.17	75.55	75.50
TFA	2.69	2.75	2.83	2.92	2.95	3.01	3.10
MUFA	27.98	28.87	29.21	29.79	29.91	30.49	31.34
PUFA	50.97	49.85	48.91	47.72	46.26	45.06	44.16

注:以非极性组分的质量为标准。

由表 1 和表 2 可知,煎炸油的极性和非极性组分具有相似的脂肪酸组成及相对含量。两种组分均含有较高含量的 UFA(依次为 *cis*C18:2、*cis*C18:1 和 *cis*C18:3)、一定量的 C16:0 和 C18:0,以及含量较少的 C14:0、C17:0、C20:0、*cis*C20:1、C22:0 和反式脂肪酸(*trans*C18:1、*trans*C18:2、*trans*C18:3)。随着煎炸时间的延长,煎炸油极性和非极性组分中 SFA 与 MUFA 的含量逐渐增加,PUFA 的含量逐渐减少。这是因为:①大豆油在 180℃ 条件下甘油三酯中不饱和双键发生热氧化反应,*cis*C18:2 与 *cis*C18:3 的部分或全部双键被氧化而形成饱和的结构,生成 C18:0 和 *cis*C18:1;②PUFA 发生氧化降解而碳链变短,生成 C14:0 和 C16:0;③鸡肉组分的引入加剧了高温作用下发生的化学反应强度。煎炸油极性和非极性组分的 SFA、UFA、PUFA 和 MUFA 变化呈极显著相关性( $p < 0.01$ ),其中极性组分的 SFA 和非极性组分的 SFA 相关系数为 0.973,UFA 的相关系数为 0.904,PUFA 的相关系数为 0.985,MUFA 的相关系数为 0.989。

然而,煎炸油极性和非极性组分中的脂肪酸仍存在差异。在极性组分中共检出 14 种脂肪酸,而非极性组分较前者多检出 *cis*C16:1、C24:0 和 CLA(10*t*,12*c*C18:2 和 9*c*,11*t*C18:2)。这种将煎炸油进行极性和非极性分离的方式可能存在分离不完全的现象,原因是极性基团和非极性基团可能同时存在于一个甘油三酯分子中。尽管如此,这种分类鉴定方法对油脂高温反应的研究具有重要意义<sup>[14]</sup>。对比发现,C16:0 和 *cis*C18:2 在极性组分中的相对含量高于非极性组分,而 C18:0、*cis*C18:1 和 *cis*C18:3 在非极性组分中的相对含量稍高于极性组分,这可

能与不同脂肪酸经热氧化反应产生极性基团的速率有关。

目前很多研究采用 *cis*C18:2/C16:0 比值的变化作为研究煎炸油脂劣变的评价指标<sup>[15-16]</sup>。在煎炸初期,煎炸油的极性组分 *cis*C18:2/C16:0 比值小于非极性组分,而 4 d 后,比值超过非极性组分,突变时间恰与检测出极性化合物含量超标的油炸时间相对应,表明 *cis*C18:2/C16:0 比值变化与极性化合物含量变化存在相关性。由非极性组分 *cis*C18:2/C16:0 比值减小的程度较大可知,非极性组分稳定性较差,*cis*C18:2 含量下降较快,生成极性基团的现象较显著。也有研究以 *cis*C18:1/(*cis*C18:2 + *cis*C18:3)比值作为煎炸过程中油脂稳定性和油脂变质程度的指标,Abdulkarim 等<sup>[17]</sup>认为较高的 TPC 值主要是因为 *cis*C18:2 + *cis*C18:3 含量较高,该脂肪酸比例能使油脂具有较高的氧化能力。同时,Marmesat 等<sup>[6]</sup>发现较高的 SFA 含量和较低的 PUFA 含量可有效降低油脂中三酰甘油聚合物的形成速率,且 TPC 的含量与 *cis*C18:2 含量之间存在显著正相关关系( $p < 0.05$ )。Chu 等<sup>[18]</sup>将棕榈硬脂和棕榈油酸等比混合,在 180℃ 下连续油炸 7 d 后发现 TPC 的含量增加主要是由于其高多不饱和脂肪酸水平。大豆油含有较高含量的 *cis*C18:2 和 *cis*C18:3,在煎炸鸡肉过程时,极性组分中 *cis*C18:2 相对含量较高,且非极性组分中 *cis*C18:2 迅速减少,*cis*C18:2 的剧烈反应导致了极性组分含量增加迅速。

为了获得煎炸油中脂肪酸的组成情况,再以煎炸油总质量为标准,计算得到煎炸油中极性和非极性组分脂肪酸含量,结果见表 3。

表3 煎炸油不同极性组分中的脂肪酸含量变化

脂肪酸	极性组分脂肪酸含量/%							非极性组分脂肪酸含量/%						
	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h	36 h	42 h	6 h	12 h	18 h	24 h	30 h	36 h	42 h
C14:0	0.01 <sup>a</sup>	0.02 <sup>ab</sup>	0.03 <sup>b</sup>	0.05 <sup>c</sup>	0.06 <sup>cd</sup>	0.07 <sup>d</sup>	0.07 <sup>d</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.10 <sup>a</sup>	0.12 <sup>b</sup>	0.12 <sup>b</sup>	0.11 <sup>ab</sup>
C16:0	1.31 <sup>a</sup>	2.14 <sup>b</sup>	3.17 <sup>c</sup>	3.68 <sup>d</sup>	4.51 <sup>e</sup>	5.13 <sup>f</sup>	5.68 <sup>g</sup>	11.42 <sup>g</sup>	11.96 <sup>f</sup>	11.44 <sup>c</sup>	9.81 <sup>d</sup>	9.76 <sup>c</sup>	9.54 <sup>b</sup>	9.15 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C16:1	—	—	—	—	—	—	—	0.15 <sup>a</sup>	0.18 <sup>b</sup>	0.18 <sup>b</sup>	0.21 <sup>c</sup>	0.23 <sup>d</sup>	0.26 <sup>e</sup>	0.29 <sup>f</sup>
C17:0	0.01 <sup>a</sup>	0.02 <sup>ab</sup>	0.03 <sup>bc</sup>	0.04 <sup>cd</sup>	0.05 <sup>de</sup>	0.06 <sup>e</sup>	0.06 <sup>e</sup>	0.12 <sup>b</sup>	0.12 <sup>b</sup>	0.12 <sup>b</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.10 <sup>a</sup>	0.10 <sup>a</sup>
C18:0	0.41 <sup>a</sup>	0.66 <sup>b</sup>	1.01 <sup>c</sup>	1.23 <sup>d</sup>	1.53 <sup>e</sup>	1.78 <sup>f</sup>	1.98 <sup>g</sup>	4.32 <sup>g</sup>	4.44 <sup>f</sup>	4.17 <sup>e</sup>	3.64 <sup>d</sup>	3.57 <sup>c</sup>	3.53 <sup>b</sup>	3.45 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C18:1	2.06 <sup>a</sup>	3.28 <sup>b</sup>	4.94 <sup>c</sup>	5.88 <sup>d</sup>	7.25 <sup>e</sup>	8.33 <sup>f</sup>	9.36 <sup>g</sup>	22.81 <sup>g</sup>	23.27 <sup>f</sup>	22.10 <sup>e</sup>	19.41 <sup>d</sup>	18.95 <sup>c</sup>	18.71 <sup>b</sup>	18.03 <sup>a</sup>
<i>trans</i> C18:1	0.16 <sup>a</sup>	0.25 <sup>b</sup>	0.37 <sup>c</sup>	0.46 <sup>d</sup>	0.53 <sup>e</sup>	0.64 <sup>f</sup>	0.71 <sup>g</sup>	1.53 <sup>f</sup>	1.55 <sup>e</sup>	1.44 <sup>d</sup>	1.27 <sup>c</sup>	1.21 <sup>b</sup>	1.20 <sup>b</sup>	1.17 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C18:2	4.34 <sup>a</sup>	6.75 <sup>b</sup>	9.71 <sup>c</sup>	10.91 <sup>d</sup>	13.08 <sup>e</sup>	14.54 <sup>f</sup>	15.62 <sup>g</sup>	39.35 <sup>g</sup>	38.23 <sup>f</sup>	35.37 <sup>e</sup>	29.86 <sup>d</sup>	28.18 <sup>c</sup>	26.96 <sup>b</sup>	24.91 <sup>a</sup>
9 <i>c</i> ,12 <i>t</i> C18:2	0.03 <sup>a</sup>	0.05 <sup>b</sup>	0.08 <sup>c</sup>	0.11 <sup>d</sup>	0.14 <sup>e</sup>	0.16 <sup>f</sup>	0.18 <sup>g</sup>	0.30 <sup>ab</sup>	0.31 <sup>b</sup>	0.30 <sup>ab</sup>	0.29 <sup>a</sup>	0.29 <sup>a</sup>	0.30 <sup>ab</sup>	0.29 <sup>a</sup>
9 <i>t</i> ,12 <i>c</i> C18:2	0.03 <sup>a</sup>	0.04 <sup>a</sup>	0.07 <sup>b</sup>	0.09 <sup>c</sup>	0.11 <sup>d</sup>	0.13 <sup>e</sup>	0.15 <sup>f</sup>	0.20 <sup>b</sup>	0.18 <sup>a</sup>	0.24 <sup>d</sup>	0.22 <sup>c</sup>	0.22 <sup>c</sup>	0.24 <sup>d</sup>	0.22 <sup>c</sup>
<i>cis</i> C18:3	0.47 <sup>a</sup>	0.71 <sup>b</sup>	1.01 <sup>c</sup>	1.13 <sup>d</sup>	1.28 <sup>e</sup>	1.37 <sup>f</sup>	1.41 <sup>g</sup>	4.89 <sup>g</sup>	4.53 <sup>f</sup>	3.90 <sup>e</sup>	3.18 <sup>d</sup>	2.87 <sup>c</sup>	2.62 <sup>b</sup>	2.40 <sup>a</sup>
<i>trans</i> C18:3	0.03 <sup>a</sup>	0.05 <sup>b</sup>	0.09 <sup>c</sup>	0.10 <sup>c</sup>	0.12 <sup>d</sup>	0.14 <sup>e</sup>	0.15 <sup>e</sup>	0.36 <sup>cd</sup>	0.37 <sup>d</sup>	0.35 <sup>c</sup>	0.30 <sup>b</sup>	0.31 <sup>b</sup>	0.27 <sup>a</sup>	0.27 <sup>a</sup>
C20:0	0.07 <sup>a</sup>	0.11 <sup>b</sup>	0.19 <sup>c</sup>	0.24 <sup>d</sup>	0.28 <sup>e</sup>	0.33 <sup>f</sup>	0.36 <sup>g</sup>	0.86 <sup>g</sup>	0.81 <sup>f</sup>	0.78 <sup>e</sup>	0.69 <sup>d</sup>	0.71 <sup>c</sup>	0.66 <sup>b</sup>	0.64 <sup>a</sup>
<i>cis</i> C20:1	0.02 <sup>a</sup>	0.04 <sup>b</sup>	0.06 <sup>c</sup>	0.07 <sup>c</sup>	0.09 <sup>d</sup>	0.11 <sup>e</sup>	0.13 <sup>f</sup>	0.28 <sup>c</sup>	0.26 <sup>b</sup>	0.25 <sup>b</sup>	0.23 <sup>a</sup>	0.23 <sup>a</sup>	0.22 <sup>a</sup>	0.22 <sup>a</sup>
C22:0	0.04 <sup>a</sup>	0.05 <sup>a</sup>	0.09 <sup>b</sup>	0.11 <sup>c</sup>	0.13 <sup>d</sup>	0.17 <sup>e</sup>	0.19 <sup>f</sup>	0.46 <sup>d</sup>	0.41 <sup>c</sup>	0.40 <sup>c</sup>	0.36 <sup>b</sup>	0.35 <sup>b</sup>	0.33 <sup>a</sup>	0.33 <sup>a</sup>
C24:0	—	—	—	—	—	—	—	0.12 <sup>c</sup>	0.08 <sup>a</sup>	0.09 <sup>ab</sup>	0.10 <sup>b</sup>	0.09 <sup>ab</sup>	0.08 <sup>a</sup>	0.09 <sup>ab</sup>
CLA	—	—	—	—	—	—	—	0.10 <sup>a</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.11 <sup>ab</sup>	0.12 <sup>bc</sup>	0.12 <sup>bc</sup>	0.13 <sup>c</sup>
总和	8.99	14.17	20.85	24.10	29.16	32.96	36.05	87.38	86.92	81.35	69.89	67.32	65.26	61.80

注:以煎炸油总质量为标准。

随着煎炸时间的延长,煎炸油中极性和非极性组成脂肪酸含量发生显著变化。由表3可见,极性组分中脂肪酸含量呈梯度增加趋势,最终C16:0含量增至5.68%、C18:0含量增至1.98%、*cis*C18:1含量增至9.36%、*cis*C18:2含量增至15.62%、*cis*C18:3含量增至1.41%。煎炸油中极性化合物的含量与极性脂肪酸的含量之间存在极显著相关性( $p < 0.01$ ),相关系数高达0.999;而非极性组分中脂肪酸含量显著减少,最终C16:0含量降至9.15%、C18:0含量降至3.45%、*cis*C18:1含量降至18.03%、*cis*C18:2含量降至24.91%、*cis*C18:3含量降至2.40%。煎炸油极性组分中TFA含量显著增加,而非极性组分中TFA含量只发生微小变化,表明在油脂的极性组分中出现了TFA,并随油炸时间延长不断积累。然而,有学者研究表明在TPC中并未发现反式双键,认为TFA是非极性化合物的<sup>[19]</sup>。因此,煎炸油的极性组分中是否存在反式双键仍需要进一步确认。另外,非极性组分中存在少量CLA,且随油炸时间的延长而缓慢增加,表明食物在烹调过程中使用高温煎炸的方式可能会增加食物中CLA的含量。

### 3 结论

对煎炸油极性和非极性组分脂肪酸组成进行研究,结果表明:煎炸油中极性物质含量与油炸时间呈线性关系,并且与极性脂肪酸的含量呈极显著相关,

而煎炸油的非极性脂肪酸含量不断减小。在大豆油煎炸过程中,C16:0、C18:0、*cis*C18:1、*cis*C18:2和*cis*C18:3含量均有显著变化,尤以*cis*C18:2的含量变化最为显著,在极性组分中*cis*C18:2含量由4.43%增至15.62%,而非极性组分中*cis*C18:2含量由39.35%降至24.91%,表明其结构中极性基团的形成最为剧烈,推测*cis*C18:2的变化与大豆油煎炸鸡肉过程中极性物质的形成存在相关性。

煎炸油的脂肪酸含量和组成对油炸食品的健康特性产生影响,而极性物质的不断产生严重影响油脂的品质和油炸食品的营养价值,因此要严格控制大豆油在煎炸过程中的品质变化及煎炸油的使用时间,或通过调和其他植物油而适当调整大豆油的脂肪酸组成结构以减缓极性物质生成。针对不同极性组分中脂肪酸发生的变化及其相关性进行研究,对进一步探明大豆油在煎炸过程中极性物质的变化趋势和提出大豆油煎炸寿命具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] STEVENSON S, VAISEY - GENSER M, ESKIN N. Quality control in the use of deep frying oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 1984, 61(6): 1102 - 1108.
- [2] FARHOOSH R, TAVASSOLI - 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.
- [3] CHOE E, MIN D B. Chemistry of deep – fat frying oils [J]. J Food Sci, 2007, 72(5): 77–86.
- [4] 张铁英, 姜元荣, 陈雅琼. 煎炸油在煎炸过程中脂肪酸组成的变化[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 132–136.
- [5] RUIZ G M, TASIOULA – MARGARI M, DOBARGANES M C. Quantitation and distribution of altered fatty acids in frying fats [J]. J Am Oil Chem Soc, 1995, 72(10): 1171–1176.
- [6] 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.
- [7] FILLION L, HENRY C J K. Nutrient losses and gains during frying: a review [J]. Int J Food Sci Nutr, 1998, 49(2): 157–168.
- [8] LI J W, CAI W C, SUN D W, et al. A quick method for determining total polar compounds of frying oils using electric conductivity [J]. Food Anal Methods, 2016, 9(5): 1444–1450.
- [9] GIL B, CHO Y J, YOON S H. Rapid determination of polar compounds in frying fats and oils using image analysis [J]. LWT – Food Sci Technol, 2004, 37(6): 657–661.
- [10] 张瑜, 刘睿杰, 金青哲, 等. 低场核磁共振技术检测大豆煎炸油品质的研究 [J]. 中国粮油学报, 2014, 29(9): 115–119, 123.
- [11] GERTZ C. Routine analysis of deep – frying fats and oils [J]. Lipid Technol, 2001, 13: 44–47.
- [12] WEISSHAAR R. Quality control of used deep – frying oils [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(6): 716–722.
- [13] KARAKAYA S, SIMSEK S. Changes in total polar compounds, peroxide value, total phenols and antioxidant activity of various oils used in deep fat frying [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(9): 1361–1366.
- [14] 冯红霞. 大豆油煎炸过程中极性化合物的衍变规律及结构特性解析 [D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2016.
- [15] 李阳, 钟海雁, 李晓燕, 等. 煎炸用油品质变化及测定方法研究进展 [J]. 食品与机械, 2008, 24(6): 148–151.
- [16] 石永峰. 棕榈油在煎炸过程中的劣变及对生物机体的影响 [J]. 西部粮油科技, 1999, 24(5): 48–50.
- [17] ABDULKARIM S M, GHAZALI H M. Fatty acid ratios and their relative amounts as indicators of oil stability and extent of oil deterioration during frying [J]. J Food Agric Environ, 2012, 10(2): 33–38.
- [18] CHU B S, GHAZALI H M, LAI O M, et al. Performance of a lipase – catalyzed transesterified palm kernel olein and palm stearin blend in frying banana chips [J]. Food Chem, 2001, 74(1): 21–33.
- [19] ZHANG Q, SALEH A S M, CHEN J, et al. Chemical alterations taken place during deep – fat frying based on certain reaction products: a review [J]. Chem Phys Lipids, 2012, 165(6): 662–681.
- (上接第 22 页)
- [10] LEE Y C, CHANG J, KIM I H, et al. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures [J]. Food Chem, 2004, 84: 1–6.
- [11] VAIDYA B, EUN J B. Effect of roasting on oxidative and tocopherol stability of walnut oil during storage in the dark [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2013, 115: 348–355.
- [12] 李志晓. 加工过程对油茶籽油微量营养成分和抗氧化性能的影响 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2015.
- [13] XU B, CHANG S K. Total phenolics, phenolic acids, isoflavones, and anthocyanins and antioxidant properties of yellow and black soybeans as affected by thermal processing [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 7165–7175.
- [14] PELVAN E, ALASALVAR C, UZMAN S. Effects of roasting on the antioxidant status and phenolic profiles of commercial Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60: 1218–1223.
- [15] YANG J J, ZHOU F, XIONG L N, et al. Comparison of phenolic compounds, tocopherols, phytosterols and antioxidant potential in Zhejiang pecan [*Carya cathayensis*] at different stir – frying steps [J]. LWT – Food Sci Technol, 2015, 62: 541–548.
- [16] 孙红梅, 李侠, 张春晖, 等. 鸡骨素及其酶解液的美拉德反应产物挥发性风味成分比较分析 [J]. 分析测试学报, 2013, 32(6): 661–667.
- [17] LIU X J, JIN Q Z, LIU Y F, et al. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil [J]. J Food Sci, 2011, 76(3): C404–C412.
- [18] 李丽, 高彦祥, 袁芳. 坚果焙烤香气化合物的研究进展 [J]. 中国食品添加剂, 2011(3): 164–169.
- [19] 闫虹. 狭鳕鱼排美拉德反应制备肉香型风味物及其抗氧化活性研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.