

大豆油和棕榈油煎炸薯条过程品质评价

孙玉萍, 刘启东, 杨 亚, 仇长璐, 黄国栋, 莫泳红, 胡金华

(中粮(东莞)粮油工业有限公司, 广东 东莞 523145)

摘要:为了对中包装的大豆油棕榈油煎炸专用调和油配方的开发和煎炸稳定性相关理化指标的选择提供参考, 分别以一级大豆油、分提 18 °C 棕榈油(一次精炼)及同批次的二次精炼 18 °C 棕榈油为煎炸油, 模拟薯条在 180 °C 下高温煎炸 32 h, 对 3 种油品在煎炸过程中的酸值、过氧化值、*p*-茴香胺值、脂肪酸组成、极性组分含量、生育酚含量等理化指标进行了检测, 并对 18 °C 棕榈油中的风险因子, 如 PAH4、苯并(a)芘、3-氯丙醇酯(3-MCPDE)、反式脂肪酸含量进行了分析。结果表明: 3 种油品的酸值、过氧化值在煎炸过程中变化不明显, 而 *p*-茴香胺值、脂肪酸组成、极性组分含量在煎炸过程中变化比较明显; 3 种油品的生育酚氧化速度总体偏差不大; 分提 18 °C 棕榈油、二次精炼 18 °C 棕榈油中的苯并(a)芘、反式脂肪酸含量均随煎炸时间延长呈缓慢升高的趋势; 二次精炼 18 °C 棕榈油的 3-MCPDE 在未煎炸时远高于分提 18 °C 棕榈油的, 3-MCPDE 在煎炸初期降解剧烈, 最终达到平衡; 分提 18 °C 棕榈油与二次精炼 18 °C 棕榈油在煎炸稳定性方面没有明显区别, 二次精炼不仅损失了部分有益的微量营养成分(如生育酚), 还伴生出新的风险因子, 如增加了 3-MCPDE、反式脂肪酸。综上, 酸值、过氧化值不能作为评价煎炸稳定性的敏感指标, 而 *p*-茴香胺值、脂肪酸组成、极性组分含量可作为敏感指标联合应用于评价煎炸油煎炸稳定性, 另外, 应倡导适度加工, 以降低精炼过程营养成分的损失, 同时避免风险因子的生成。

关键词:大豆油; 棕榈油; 一次精炼; 二次精炼; 薯条; 品质变化; 风险因子

中图分类号: TS225.1; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)03-0018-08

Quality evaluation of soybean oil and palm oil during frying French fries

SUN Yuping, LIU Qidong, YANG Ya, QIU Changlu,

HUANG Guodong, MO Yonghong, HU Jinhua

(COFCO (Dongguan) Grain and Oil Industry Co., Ltd., Dongguan 523145, Guangdong, China)

Abstract: In order to provide a reference for the development of the formulation of a medium-packed special blend oil soybean oil and palm oil for frying and the selection of physicochemical indexes related to the stability of frying, soybean oil, fractionated 18 °C palm oil (primary refining) and secondary refined 18 °C palm oil from the same batch were used as frying oils to simulate the frying conditions of French fries at a high temperature of 180 °C for 32 h, and the physicochemical indexes of the three oils during frying such as acid value, peroxide value, *p*-anisidine value, fatty acid composition, polar fraction content and tocopherol content were investigated. In addition, risk factors such as PAH4, benzo(a)pyrene, 3-chloropropanol ester (3-MCPDE) and *trans* fatty acids in the 18 °C palm oil were also analyzed. The results showed that the acid value and peroxide value of the three oils did not change significantly during frying, while *p*-anisidine value, fatty acid composition and polar fraction content changed significantly, and the oxidation rate of tocopherols did not deviate significantly overall. The benzo(a)pyrene and *trans* fatty acids contents in the fractionated 18 °C palm oil and the secondary refined 18 °C palm oil showed a slow increase trend. The 3-MCPDE content of the

收稿日期: 2021-12-23; 修回日期: 2022-10-17

作者简介: 孙玉萍(1980), 女, 中级工程师, 主要从事油脂品质控制工作(E-mail) 1251866712@qq.com。

通信作者: 胡金华, 初级工程师, 硕士(E-mail) 381039286@qq.com。

secondary refined 18 °C palm oil was much higher than that of the fractionated 18 °C palm oil at the time of unfrying, and the 3 - MCPDE degraded dramatically at the beginning of frying and eventually reached equilibrium. There was no significant difference in frying stability between fractionated 18 °C palm oil and secondary refined 18 °C palm oil, and secondary refining not only could lose some beneficial micronutrients (e. g. tocopherols), but also could generate new risk factors, such as an increase in 3 - MCPDE and *trans* fatty acids. In conclusion, the acid value and peroxide value can not be used as sensitive indicators for frying stability of frying oils, while *p* - anisidine value, fatty acid composition and polar fraction content can be used as sensitive indicators for frying stability of frying oils. In addition, moderate processing should be advocated to reduce the loss of nutrients during refining and to avoid the generation of risk factors.

Key words: soybean oil; palm oil; primary refining; secondary refining; French fries; quality change; risk factor

用于煎、炸食品的食用油统称为煎炸油。在长时间高温加热下,煎炸油会发生一系列复杂的物理、化学反应,导致其酸值、过氧化值、碘值、黏度、密度、*p* - 茴香胺值、脂肪酸组成、羰基值等理化指标发生改变^[1-2],同时还伴随一些风险因子的产生,如多环芳烃、3 - 氯丙醇酯(3 - MCPDE)、反式脂肪酸等^[3]。GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》对煎炸过程中的食用植物油从食品安全角度作了理化指标限定,要求酸值(KOH)小于或等于5 mg/g,极性组分含量小于或等于27%。受烹饪习惯的影响,我国南方居民尤其华南地区居民喜好用外观指标来评价煎炸油品质,更倾向选择澄清、透亮、浅黄色的调和油产品,其中以中包装的调和油作为煎炸油最受市场欢迎,而在中包装调和油中又以18 °C棕榈油和大豆油的配方使用最为广泛。由进口24 °C棕榈油分提的18 °C棕榈油酸值高、色泽深,影响产品外观,因而根据销售需求通常需要经过二次精炼,这使得18 °C棕榈油分为分提18 °C棕榈油(一次精炼)和二次精炼18 °C棕榈油,而大豆油棕榈油煎炸专用调和油中有无二次精炼18 °C棕榈油,对煎炸稳定性是否产生影响并不清楚。

本文选择将低饱和度的一级大豆油、高饱和度的分提18 °C棕榈油(一次精炼)和同饱和度的二次精炼18 °C棕榈油作为煎炸油模拟薯条煎炸过程,通过对油脂酸值、过氧化值、*p* - 茴香胺值、脂肪酸组成、极性组分含量等理化指标进行跟踪检测,分析上述指标在煎炸过程的变化和响应的灵敏度,以及棕榈油有无二次精炼对煎炸稳定性的影响;同时,对煎炸过程中生育酚的损失,以及18 °C棕榈油中风险因子如PAH4[苯并(a)芘,苯并(a)蒽,蒽,苯并(b)荧蒽]、3 - MCPDE、反式脂肪酸含量等的变化进行分

析,以期为后续煎炸油煎炸稳定性相关理化指标的选择和大豆油棕榈油煎炸专用调和油配方的开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

一级大豆油,中粮(东莞)粮油工业有限公司;分提18 °C棕榈油(一次精炼,由进口分提24 °C棕榈油经调和→升温→破晶→结晶→过滤挤压工艺获得)、二次精炼18 °C棕榈油(由同批次的分提18 °C棕榈油经脱色→脱臭工艺获得),中粮新沙粮油工业(东莞)有限公司;冷冻薯条,购自附近农贸市场。

氢氧化钾、碘化钾、无水硫酸氢钠、无水硫酸钠、浓硫酸、*p* - 茴香胺、硫代硫酸钠、酚酞、可溶性淀粉均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;叔丁基甲醚、正己烷、丙酮、异丙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、冰乙酸、异辛烷、环己烷、甲醇、乙腈均为色谱纯,16种多环芳烃混标溶液(2 000 mg/L, 1 mL),PAHs固相萃取柱(500 mg, 6 mL),上海安谱实验科技股份有限公司;苯基硼酸(PBA,纯度≥97%)、1,2 - 二棕榈酸 - 3 - 氯丙醇酯(PP - 3 - MCPDE,纯度≥95%)、氘代1,2 - 二棕榈酸 - 3 - 氯丙醇酯(PP - 3 - MCPDE - d5,纯度≥95%),百灵威科技有限公司;δ - 生育酚(纯度≥95.0%)、γ - 生育酚(纯度≥94.0%)、α - 生育酚(纯度≥96.9%)标准品,美国Sigma有限公司;超纯水(电阻率≥18 MΩ)。

电炸锅,佛山三鼎立厨厨具有限公司;HED - STP食用油品质检测仪,山东霍尔德电子科技有限公司;UV1800紫外可见分光光度计,日本岛津仪器有限公司;Agilent 7890B气相色谱仪和Agilent 7890B - 5977B气相色谱质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司;Alliance E2696高效液相色谱仪,美国

沃特斯科技有限公司;EFAA-DC24 氮吹仪,上海安谱实验科技股份有限公司;VM-O1U 涡旋混匀仪,美国精琪有限公司;Hei-VAPAdnantage ML 旋转蒸发仪,德国 Heidolph 有限公司;101-2A 型数显电热恒温鼓风干燥箱,上海锦屏仪器仪表有限公司;BPED-20TH 纯水仪,中国南京易普易达科技发展有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 薯条的煎炸

分别将 4.0 kg 一级大豆油、分提 18℃ 棕榈油、二次精炼 18℃ 棕榈油倒入 3 个煎炸锅中加热至 (180 ± 5)℃,称取 300 g 薯条放入锅中煎炸,计时 3 min,捞出沥油,计为 1 次煎炸,每 15 min 煎炸 1 次,每天煎炸 8 h,每次煎炸 300 g 薯条,煎炸结束后油自然冷却至室温,第 2 天再升温至 (180 ± 5)℃ 煎炸,连续煎炸 4 d,煎炸过程中不添加新油。每隔 4 h 准确取 100 mL 油样于 150 mL 烧杯中,冷却至室温后分装于 150 mL 的 PET 瓶中,贴上标签,于 0℃ 冰箱中低温保存备用。

1.2.2 相关理化指标的测定

酸值的测定,参照 GB 5009.229—2016;过氧化值的测定,参照 GB 5009.227—2016;*p*-茴香胺值的测定,参照 GB/T 24304—2009;多环芳烃的测定,参照 GB 5009.265—2016 中第一法高效液相色谱法;3-MCPDE 的测定,参照 SN/T 5220—2019。

脂肪酸组成的测定(适用于游离脂肪酸含量不大于 2% 的油脂样品):油样甲酯化后采用 GC 法测定,面积归一化法定量。称取 60 mg 油脂,置于 10 mL 具塞试管中,加入 4 mL 异辛烷充分溶解,加入 2 mol/L 的氢氧化钾-甲醇溶液 0.2 mL,剧烈振荡 1 min 后静置 10 min。加入 1 g 无水硫酸氢钠中和过量的氢氧化钾,剧烈振荡 1 min,静置 1 min 后取上清液,经 0.22 μm 有机滤膜过滤,待 GC 分析。GC 分析条件:CD-2560 色谱柱(100 m × 0.25 mm × 0.2 μm);载气为氮气,流速 1 mL/min;氢气流速 30 mL/min;空气流速 400 mL/min;进样量 1 μL;分流进样,分流比 30:1;进样口温度 240℃;检测器温度 250℃;升温程序为初始温度 140℃,保持 5 min,以 4℃/min 升温至 240℃,保持 7 min。

极性组分含量的测定:采用食用油品质检测仪进行测定。初次使用食用油品质检测仪时,先将未煎炸的食用油加热到 50℃,多次测量,将多次测量结果的平均值作为标定的参考值,在以后标定仪器时,先将标定过的油样加热至 50℃,并用之前标定的数值进行校准。在使用食用油品质检测仪测定煎

炸油样品极性组分含量时,先将油样加热至 50℃,然后将传感器探头伸入油液面以下,待显示屏示数稳定后,记录总极性组分值。

生育酚含量的测定:参考 GB 5009.82—2016,采用 HPLC 法测定(因 β-生育酚在大豆油和棕榈油中含量较低,且与 γ-生育酚不好分离,本文未测 β-生育酚)。在绘制生育酚标准曲线时,需要对 δ-、γ-、α-生育酚 3 种标准储备液进行浓度校正,校正方法参考 GB 5009.82—2016 中的附录 B。取 0.5 g 油样于 25 mL 容量瓶中,用无水乙醇定容至刻度,摇匀,过 0.45 μm 亲水性滤膜,供 HPLC-FLD 分析。HPLC-FLD 分析条件:Athena PAHs 色谱柱(4.6 mm × 250 mm × 5 μm),柱温 30℃,激发波长 294 nm,发射波长 329 nm,流动相为甲醇-水(体积比 98:2),流速 1.0 mL/min,进样量 10 μL。

1.2.3 数据处理

所有实验数据采用 Excel 2016 进行统计和分析。

2 结果与分析

2.1 煎炸过程中煎炸油酸值的变化(见表 1)

表 1 大豆油、18℃ 棕榈油酸值随煎炸时间的变化

煎炸时间/h	酸值(KOH)/(mg/g)		
	一级大豆油	分提 18℃ 棕榈油	二次精炼 18℃ 棕榈油
0	0.03	0.15	0.08
4	0.19	0.28	0.21
8	0.31	0.42	0.37
12	0.54	0.65	0.61
16	0.79	0.93	0.91
20	1.18	1.21	1.26
24	1.47	1.54	1.57
28	1.61	1.80	1.86
32	1.67	1.82	1.89

酸值是衡量煎炸油是否变质的重要指标,酸值的升高与油脂的氧化反应和水解反应有关^[4]。由表 1 可知,3 种油品的酸值均随着煎炸时间的延长呈现递增的规律,且各时间段的酸值也比较接近。煎炸 32 h 时,酸值(KOH)均未达到 GB 2716—2018 规定的限定值(5 mg/g)。一般来说,一级大豆油的不饱和脂肪酸含量在 84% 左右,远高于不饱和脂肪酸含量为 56% 左右的 18℃ 棕榈油^[5],在 180℃ 高温持续加热条件下,大豆油更容易发生氧化反应而形成更多的游离脂肪酸,理论上其酸值要高于 18℃ 棕榈油,但是表 1 显示 3 种油品的酸值较为接近,说明油脂的水解反应可能是导致酸值升高的主要原因,

而与饱和脂肪酸含量、油品的种类及棕榈油是否二次精炼关系不大,因此不能用酸值来评价油脂的煎炸稳定性。

2.2 煎炸过程中煎炸油过氧化值的变化(见表2)

表2 大豆油、18℃棕榈油过氧化值随煎炸时间的变化

煎炸时间/h	过氧化值/(mmol/kg)		
	一级大豆油	分提18℃棕榈油	二次精炼18℃棕榈油
0	1.94	2.29	1.06
4	0.88	0.55	1.20
8	1.29	0.73	1.15
12	0.89	0.78	0.88
16	0.92	1.17	1.14
20	1.01	0.84	0.98
24	1.13	1.29	1.20
28	0.67	0.83	0.79
32	1.19	1.43	1.12

由表2可知,煎炸前一级大豆油、分提18℃棕榈油和二次精炼18℃棕榈油的过氧化值分别为1.94、2.29、1.06 mmol/kg,煎炸32 h时其过氧化值分别为1.19、1.43、1.12 mmol/kg,在整个煎炸过程中过氧化值变化区间较小,这是因为在煎炸过程中油脂发生氧化反应生成的氢过氧化物不稳定,会进一步分解成小分子的醛、酮、酸,当生成速度大于分解速度时,表现出过氧化值升高,反之则降低。3种油品在正常煎炸过程中的氢过氧化物含量很低,分解速度偏差不大,因此不能用过氧化值来评价油脂的煎炸稳定性。

2.3 煎炸过程中煎炸油*p*-茴香胺值的变化(见表3)

由表3可知,3种油品的*p*-茴香胺值随煎炸时间的延长而增加。煎炸前,一级大豆油、分提18℃棕榈油和二次精炼18℃棕榈油的*p*-茴香胺值均在2.00左右;煎炸32 h时,一级大豆油、分提18℃棕榈油和二次精炼18℃棕榈油的*p*-茴香胺值分别升高至96.36、65.71、59.63。一级大豆油*p*-茴香胺值增长幅度明显大于分提18℃棕榈油和二次精炼18℃棕榈油,这说明大豆油更容易发生氧化反应,而分提18℃棕榈油和二次精炼18℃棕榈油的*p*-茴香胺值比较接近,说明两者煎炸稳定性相似。从煎炸过程的灵敏度来看,可将*p*-茴香胺值作为评价油脂煎炸稳定性的质量风险指标。

表3 大豆油、18℃棕榈油*p*-茴香胺值随煎炸时间的变化

煎炸时间/h	<i>p</i> -茴香胺值		
	一级大豆油	分提18℃棕榈油	二次精炼18℃棕榈油
0	2.00	1.57	1.91
4	43.91	30.92	35.16
8	61.46	43.08	44.05
12	80.23	55.20	43.54
16	85.77	58.29	52.96
20	92.32	63.68	53.91
24	90.21	62.23	53.31
28	90.64	63.27	54.46
32	96.36	65.71	59.63

2.4 煎炸过程中煎炸油脂肪酸组成的变化(见表4~表6)

表4 一级大豆油脂肪酸组成随煎炸时间的变化

脂肪酸	不同煎炸时间的含量/%								
	0 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	28 h	32 h
C14:0	0.08	0.12	0.16	0.20	0.25	0.31	0.39	0.46	0.55
C16:0	10.61	12.08	13.64	15.26	16.91	19.15	21.56	24.18	27.25
C16:1	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.11	0.11	0.12	0.13
C18:0	4.09	4.14	4.20	4.21	4.24	4.30	4.30	4.33	4.35
C18:1	23.49	24.70	25.97	27.02	28.08	29.68	31.28	33.02	35.14
C18:1 _t	ND	ND	ND	ND	0.07	0.10	0.10	0.11	0.13
C18:2	52.84	50.62	47.88	45.36	42.90	39.63	35.89	31.83	27.42
C18:2 _t	0.27	0.22	0.39	0.42	0.46	0.50	0.52	0.55	0.58
C18:3	6.19	5.74	5.27	4.88	4.47	3.94	3.38	2.77	2.19
C18:3 _t	0.80	0.79	0.78	0.81	0.79	0.76	0.71	0.66	0.58
C20:0	0.37	0.36	0.37	0.38	0.38	0.39	0.39	0.40	0.40
C20:1	0.19	0.18	0.18	0.19	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16
C22:0	0.48	0.46	0.44	0.43	0.40	0.37	0.34	0.31	0.23
C24:0	0.20	0.21	0.20	0.20	0.19	0.17	0.17	0.17	0.15
SFA	15.83	17.37	19.01	20.68	22.37	24.69	27.15	29.85	32.93
UFA	83.87	82.34	80.57	78.78	77.04	74.89	72.16	69.22	66.33
C18:2/C16:0	4.98	4.19	3.51	2.97	2.54	2.07	1.66	1.32	1.01

注:ND表示未检出。下同

表5 分提 18 °C 棕榈油脂肪酸组成随煎炸时间的变化

脂肪酸	不同煎炸时间的含量/%								
	0 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	28 h	32 h
C12:0	0.21	0.20	0.21	0.20	0.20	0.19	0.18	0.20	0.19
C14:0	0.90	0.90	0.90	0.91	0.91	0.93	0.92	0.92	0.93
C16:0	37.66	37.87	37.95	38.25	38.43	38.71	38.95	39.25	39.53
C16:1	0.19	0.17	0.22	0.18	0.18	0.18	0.17	0.17	0.19
C18:0	4.11	4.16	4.17	4.25	4.23	4.25	4.26	4.27	4.31
C18:1	44.20	44.31	44.29	44.30	44.05	44.04	43.95	43.85	43.80
C18:1 <i>t</i>	ND	ND	0.06	0.12	0.09	0.12	0.14	0.16	0.17
C18:2	11.36	11.04	10.81	10.42	10.20	9.96	9.67	9.41	9.11
C18:2 <i>t</i>	0.38	0.37	0.38	0.35	0.37	0.38	0.38	0.41	0.44
C18:3	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.11	0.11	0.11
C18:3 <i>t</i>	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	0.06	0.06	ND
C20:0	0.41	0.43	0.44	0.45	0.42	0.44	0.41	0.39	0.44
C20:1	0.14	0.14	0.14	0.15	0.17	0.15	0.16	0.14	0.16
C22:0	0.07	0.07	0.08	0.08	0.09	0.07	0.08	0.08	0.07
C24:0	0.07	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12	0.11	0.10
SFA	43.43	43.73	43.86	44.25	44.39	44.70	44.92	45.22	45.57
UFA	56.43	56.18	56.05	55.67	55.27	54.97	54.64	54.31	53.98
C18:2/C16:0	0.30	0.29	0.28	0.27	0.27	0.26	0.25	0.24	0.23

表6 二次精炼 18 °C 棕榈油脂肪酸组成随煎炸时间的变化

脂肪酸	不同煎炸时间的含量/%								
	0 h	4 h	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	28 h	32 h
C12:0	0.22	0.21	0.22	0.21	0.19	0.19	0.2	0.19	0.22
C14:0	0.91	0.91	0.91	0.92	0.92	0.92	0.93	0.94	0.97
C16:0	37.87	38.03	38.06	38.36	38.63	38.81	39.02	39.40	39.65
C16:1	0.22	0.18	0.22	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18
C18:0	4.13	4.15	4.18	4.21	4.23	4.28	4.28	4.31	4.34
C18:1	44.24	44.37	44.32	44.26	44.10	44.03	43.98	43.83	43.60
C18:1 <i>t</i>	0.08	0.11	0.11	0.13	0.14	0.15	0.17	0.21	0.23
C18:2	10.79	10.47	10.28	10.03	9.80	9.62	9.40	9.07	8.79
C18:2 <i>t</i>	0.56	0.53	0.52	0.50	0.48	0.50	0.50	0.53	0.50
C18:3	0.10	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.09	0.09	0.09
C18:3 <i>t</i>	ND	ND	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06	0.11	ND
C20:0	0.44	0.44	0.45	0.45	0.44	0.40	0.39	0.39	0.45
C20:1	0.14	0.16	0.16	0.14	0.15	0.14	0.16	0.15	0.16
C22:0	0.07	0.09	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07
C24:0	0.08	0.11	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10
SFA	43.72	43.94	44.01	44.34	44.59	44.79	45.00	45.41	45.80
UFA	56.13	55.93	55.77	55.38	55.01	54.77	54.53	54.16	53.55
C18:2/C16:0	0.28	0.28	0.27	0.26	0.25	0.25	0.24	0.23	0.22

由表4可知,一级大豆油的主要脂肪酸为亚油酸(C18:2)、油酸(C18:1)、棕榈酸(C16:0)、亚麻酸(C18:3)和硬脂酸(C18:0),随着煎炸时间的延长,亚油酸、亚麻酸发生了降解,其含量逐渐降低,当煎炸32 h时,亚麻酸、亚油酸含量分别降低了64.6%和48.1%,而油酸、棕榈酸和硬脂酸含量分别增加了49.6%、156.8%和6.4%。由表5可知,分提18 °C棕榈油的主要脂肪酸为油酸、棕榈酸、亚油酸

和硬脂酸,当煎炸32 h时,亚油酸和油酸含量分别降低了19.8%和0.9%,而棕榈酸和硬脂酸含量分别增加了5.0%和4.9%。由表6可知,二次精炼18 °C棕榈油的主要脂肪酸为油酸、棕榈酸、亚油酸和硬脂酸,当煎炸32 h时,亚油酸和油酸含量分别降低了18.5%和1.4%,而棕榈酸和硬脂酸含量分别增加了4.7%和5.1%。

综合3种油品在煎炸过程中脂肪酸组成的变化

情况来看,与18℃棕榈油相比,一级大豆油不稳定,其脂肪酸分解、转化的比例明显偏高,而分提18℃棕榈油与二次精炼18℃棕榈油的脂肪酸组成变化趋势基本一致。通过分析3种油品中的油酸、亚油酸和亚麻酸3种主要的饱和脂肪酸变化情况可知,高油酸、低亚油酸和亚麻酸的油品更耐煎炸。

有文献采用 $\Delta C18:2/C16:0$ (煎炸前和煎炸结束所对应的 $C18:2/C16:0$ 值的差值与煎炸前的 $C18:2/C16:0$ 值的比值)来比较油脂的耐煎炸性^[6],其值越小,越耐煎炸。一级大豆油、分提18℃棕榈油、二次精炼18℃棕榈油的 $\Delta C18:2/C16:0$ 值分别为0.80、0.23、0.21,可见棕榈油相比大豆油更耐煎炸,而分提18℃棕榈油和二次精炼18℃棕榈油相差不大,说明 $\Delta C18:2/C16:0$ 可用于评价油脂的煎炸稳定性。

2.5 煎炸过程中煎炸油极性组分含量的变化(见表7)

由表7可知,随着煎炸时间的延长,极性组分含量不断增加。当煎炸32h时,一级大豆油、分提18℃棕榈油、二次精炼18℃棕榈油极性组分含量分别为33.6%、28.4%和30.6%,均超过了GB 2716—2018规定的限定值(27%),说明3种煎炸油

品质均发生了劣变,不能再继续使用,其中一级大豆油、分提18℃棕榈油、二次精炼18℃棕榈油分别在煎炸28、32、32h时极性组分含量达到了27%以上,说明一级大豆油煎炸稳定性更差,同时也说明极性组分含量可反映煎炸油在煎炸过程中的品质变化。

表7 一级大豆油、18℃棕榈油极性组分含量随煎炸时间的变化

煎炸时间/h	极性组分含量/%		
	一级大豆油	分提18℃棕榈油	二次精炼18℃棕榈油
0	15.8	12.7	13.5
4	17.9	15.0	14.3
8	19.2	16.4	17.0
12	21.5	18.1	18.8
16	22.0	19.0	19.8
20	23.5	20.2	21.1
24	25.8	22.7	24.2
28	27.3	23.7	25.2
32	33.6	28.4	30.6

注:此方法为自建快速检测方法,3种油品基底值均较高,每次检测时均与同一标定油品进行校准,因此整体偏差是一致的

2.6 煎炸过程中煎炸油生育酚含量的变化(见表8)

表8 一级大豆油、18℃棕榈油中生育酚含量随煎炸时间的变化

油品	煎炸时间/h	α -生育酚/(mg/kg)	γ -生育酚/(mg/kg)	δ -生育酚/(mg/kg)	总生育酚/(mg/kg)
一级大豆油	0	103.9	603.0	227.9	934.8
	4	89.2	504.5	205.4	799.1
	8	76.5	427.4	191.6	695.5
	12	77.6	358.7	168.8	605.0
	16	81.2	308.9	155.3	545.4
	20	68.5	226.5	134.1	429.2
	24	67.9	175.8	112.8	356.5
	28	53.2	113.7	86.7	253.5
	32	42.2	67.6	64.4	174.2
分提18℃棕榈油	0	211.3	9.1	2.9	223.2
	4	145.4	20.9	0.5	166.7
	8	135.5	9.8	3.4	148.5
	12	113.8	8.8	5.5	128.0
	16	101.5	8.8	7.8	118.1
	20	79.8	9.4	8.5	97.7
	24	69.9	7.6	9.1	86.6
	28	52.5	7.4	10.0	69.9
	32	34.1	7.0	10.8	51.9
二次精炼18℃棕榈油	0	126.9	10.0	8.2	145.1
	4	35.2	2.5	1.3	39.1
	8	41.5	4.8	4.9	51.2
	12	33.6	3.6	5.8	43.0
	16	32.2	1.8	2.4	36.4
	20	27.4	4.9	9.2	41.5
	24	23.2	3.4	8.3	34.9
	28	19.3	3.4	8.6	31.2
	32	15.5	2.9	8.6	27.0

由表 8 可知,一级大豆油主要含有 γ -生育酚和 δ -生育酚,还含有一定量的 α -生育酚。在煎炸过程中,大豆油的生育酚氧化明显,当煎炸 32 h 时,59.3% 的 α -生育酚、88.8% 的 γ -生育酚、71.8% 的 δ -生育酚和 81.4% 的总生育酚发生了氧化,生育酚在保护油脂不被氧化的同时,自身被氧化损失,大豆油中不同生育酚抗氧化能力强弱依次为 γ -生育酚 > δ -生育酚 > α -生育酚。分提 18 °C 棕榈油和二次精炼 18 °C 棕榈油的生育酚组成主要以 α -生育酚为主。煎炸前,分提 18 °C 棕榈油中生育酚总量比同批次二次精炼 18 °C 棕榈油中的高 53.8%,这是因为分提 18 °C 棕榈油在脱臭时,油中的部分生育酚转移到脱臭馏出物中^[7-8]。当煎炸 32 h 时,分提 18 °C 棕榈油和二次精炼 18 °C 棕榈油总生育酚损失率分别达到 76.7% 和 81.4%。鉴于棕榈油中仅含有微量的 γ -生育酚和 δ -生育酚,因此其损失主要以 α -生育酚为主。

综上数据分析可知,在同等煎炸条件下,一级大豆油、18 °C 棕榈油中的总生育酚损失率基本一致。

2.7 煎炸过程中煎炸油 PAH4 与苯并(a)芘的变化(见表 9)

表 9 18 °C 棕榈油中 PAH4 与苯并(a)芘随煎炸时间的变化

煎炸时间/h	分提 18 °C 棕榈油		二次精炼 18 °C 棕榈油	
	PAH4/(mg/kg)	苯并(a)芘/(mg/kg)	PAH4/(mg/kg)	苯并(a)芘/(mg/kg)
0	3.88	0.10	2.15	0.11
8	3.95	0.15	2.53	0.13
16	3.80	0.17	2.57	0.14
24	3.41	0.21	3.19	0.22
32	3.75	0.26	3.15	0.25

由表 9 可知,煎炸前,二次精炼 18 °C 棕榈油的 PAH4 含量较低,这是因为二次精炼的脱色和脱臭工段可以减少多环芳烃含量^[9]。在 180 °C 高温煎炸过程中,分提 18 °C 棕榈油和二次精炼 18 °C 棕榈油的苯并(a)芘含量随煎炸时间的延长均呈增加趋势,而 PAH4 含量呈波动变化,但均未超过欧盟[PAH4 限量值为 10 μ g/kg,苯并(a)芘限量值为 2 μ g/kg]及我国[GB 2762—2017 中规定油脂中苯并(a)芘限量值为 10 μ g/kg]相关标准的限量值。

2.8 煎炸过程中煎炸油 3-MCPDE 的变化(见表 10)

由表 10 可知,煎炸前二次精炼 18 °C 棕榈油的 3-

MCPDE 含量为 2.330 mg/kg,显著高于同批次分提 18 °C 棕榈油的,说明在二次精炼过程中形成了 3-MCPDE。在 180 °C 高温煎炸条件下,分提 18 °C 棕榈油和二次精炼 18 °C 棕榈油的 3-MCPDE 含量并未增加,反而下降。在煎炸至 8 h 时降解剧烈,最终在 0.500 mg/kg 左右波动,达到降解平衡,两者的 3-MCPDE 含量无明显差异。一些研究表明,在煎炸过程中并没有发现 3-MCPDE 的生成^[10-11],可能是煎炸食材中不含有提供前体物质的含氯化合物,同时煎炸过程中的温度、时间、食材、水分等因素都影响 3-MCPDE 的形成^[12]。

表 10 18 °C 棕榈油中 3-MCPDE 随煎炸时间的变化

煎炸时间/h	3-MCPDE 含量/(mg/kg)	
	分提 18 °C 棕榈油	二次精炼 18 °C 棕榈油
0	1.810	2.330
8	0.571	0.557
16	0.453	0.568
24	0.459	0.626
32	0.536	0.415

2.9 煎炸过程中煎炸油中反式脂肪酸的变化(见表 11)

表 11 18 °C 棕榈油中反式脂肪酸随煎炸时间的变化

煎炸时间/h	反式脂肪酸含量/%	
	分提 18 °C 棕榈油	二次精炼 18 °C 棕榈油
0	0.38	0.64
8	0.44	0.68
16	0.52	0.68
24	0.58	0.73
32	0.61	0.73

由表 11 可知:煎炸前分提 18 °C 棕榈油和二次精炼 18 °C 棕榈油反式脂肪酸含量分别为 0.38% 和 0.64%,二次精炼导致反式脂肪酸增加了 68.4%;在高温煎炸过程中,2 种煎炸油的反式脂肪酸含量总体均呈增加趋势,但增加幅度不大。

3 结论

本文以受市场欢迎的中包装调和油产品的原料油——一级大豆油、分提 18 °C 棕榈油及同批次二次精炼 18 °C 棕榈油模拟薯条煎炸过程,对煎炸过程中油品的酸值、过氧化值、*p*-茴香胺值、脂肪酸组成、极性组分含量、营养物质生育酚含量及风险因子[PAH4、苯并(a)芘、3-MCPDE、反式脂肪酸含量]等指标进行分析,发现:酸值、过氧化值不能用来快速评价煎炸油煎炸稳定性;*p*-茴香胺值、脂肪酸组

(下转第 39 页)

- microwave pretreatments on the enzymatic hydrolysis process and protein hydrolysate properties obtained from Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*) [J/OL]. *J Food Biochem*, 2020, 44 (8): e13292 [2022 - 01 - 17]. <https://doi.org/10.1111/jfbc.13292>.
- [19] KITTPHATTANABAWON P, BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, et al. Gelatin hydrolysate from blacktip shark skin prepared using papaya latex enzyme: antioxidant activity and its potential in model systems[J]. *Food Chem*, 2012, 135(3): 1118 - 1126.
- [20] RAHIMI R, GAVLIGHI H A, SARTESHNIZI R A, et al. In vitro antioxidant activity and antidiabetic effect of fractionated potato protein hydrolysate via ultrafiltration and adsorption chromatography[J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2022, 154: 112765 [2022 - 01 - 17]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112765>.
- [21] ZHENG Z J, SI D Y, AHAMD B, et al. A novel antioxidative peptide derived from chicken blood corpuscle hydrolysate[J]. *Food Res Int*, 2018, 106: 410 - 419.
- [22] ZOU T B, HE T P, LI H B, et al. The structure - activity relationship of the antioxidant peptides from natural proteins[J/OL]. *Molecules*, 2016, 21(1): 72 [2022 - 01 - 17]. <https://doi.org/10.3390/molecules21010072>.
- [23] MONTONE C M, CAPRIOTTI A L, CAVALIERE C, et al. Peptidomic strategy for purification and identification of potential ACE - inhibitory and antioxidant peptides in *Tetrademus obliquus* microalgae[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(15): 3573 - 3586.
- [24] LEE S H, LEFEVRE T, SUBIRADE M, et al. Changes and roles of secondary structures of whey protein for the formation of protein membrane at soy oil/water interface under high - pressure homogenization[J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(26): 10924 - 10931.
- [25] FADIMU G J, GILL H, FARAHNAKY A, et al. Investigating the impact of ultrasound pretreatment on the physicochemical, structural, and antioxidant properties of Lupin protein hydrolysates [J]. *Food Bioproc Technol*, 2021, 14 (11): 2004 - 2019.

(上接第24页)

成、极性组分含量可用于对煎炸油稳定性进行快速评价,其中脂肪酸组成可作为提前预判油品煎炸性能的指标;3种油品的总生育酚氧化速度偏差并不大;一次、二次精炼的18℃棕榈油在煎炸稳定性和风险因子的变化方面没有明显区别,虽然二次精炼可以除去部分多环芳烃,但损失了有益的微量营养成分,同时还伴生出新的风险因子,如增加了3-MCPDE、反式脂肪酸。对食用油加工业而言,应倡导适度加工,以降低精炼过程营养成分的损失,避免风险因子的生成。

参考文献:

- [1] 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(6): 148 - 151.
- [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] 刘玉兰.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.
- [4] 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.
- [5] 刘立萍,王彦志,王文敏,等.以大豆油棕榈油为原料的调和油的脂肪酸分析[J].*化工管理*, 2016(20): 52 - 53.
- [6] 张铁英.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.
- [7] 王霞,金青哲,王兴国.大豆油精炼过程中生育酚的损失[J].*中国油脂*, 2009, 34(7): 4 - 7.
- [8] 胡浩宇,刘晓宇,高政,等.菜籽油脱臭馏出物中提取V_E的研究进展[J].*农产品加工:学刊*, 2008(3): 8 - 10, 15.
- [9] 刘玉兰,温运启,马宇翔,等.大豆油精炼过程中多环芳烃的迁移规律[J].*食品科学*, 2018, 39(22): 263 - 268.
- [10] DINGEL A, MATISSEK R. Esters of 3 - monochloropropane - 1,2 - diol and glycidol: no formation by deep frying during large - scale production of potato crisps[J]. *Eur Food Res Technol*, 2015, 241: 719 - 723.
- [11] ARISSETO A P, MARCOLINO P F C, AUGUSTI A C, et al. Contamination of fried foods by 3 - monochloropropane - 1,2 - diol fatty acid esters during frying[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2017, 94: 449 - 455.
- [12] 胡本伦,孙靖雯,赵元元,等.煎炸油中极性化合物和3-MCPDE的形成及控制研究进展[J].*中国油脂*, 2022, 47(1): 119 - 125.