

棕榈油在面制品煎炸过程中极性组分产生的 集总动力学研究

余辉^{1,2}, 王澍^{1,2}, 周原^{1,2}, 何艳^{1,2}, 康翠欣^{1,2}, 高盼³, 何东平³

(1. 武汉食品化妆品检验所, 武汉 430040; 2. 国家市场监督管理总局重点实验室(食用油质量与安全), 武汉 430040;
3. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023)

摘要:旨在为植物油复杂反应体系的动力学研究提供新的思路,以棕榈油为研究对象,以面制品为煎炸物,在140、150、160、180℃下进行连续煎炸模拟试验,测定不同煎炸温度下不同煎炸时间煎炸油中极性组分含量,并通过集总的方法建立极性组分含量与煎炸温度和煎炸时间的动力学模型。结果表明:在140、150、160℃下煎炸36 h均没有达到煎炸油废弃点,而180℃下煎炸24 h即到达废弃点;棕榈油煎炸生成极性组分的过程为零级反应,反应活化能为35.98 kJ/mol,极性组分含量随煎炸时间延长线性增长;通过建立的模型预测不同温度下棕榈油煎炸的极限煎炸时间,预测结果与模拟试验结果相符。综上,通过集总的方法所建立的棕榈油煎炸生成极性组分的动力学模型可靠,所使用的集总动力学的研究方法可以引用至其他植物油的煎炸反应体系中。

关键词:棕榈油;煎炸油;极性组分;集总动力学模型

中图分类号:TS225.1;TS222+.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)10-0046-05

Lumping kinetics of polar components generated by palm oil in frying of flour products

YU Hui^{1,2}, WANG Shu^{1,2}, ZHOU Yuan^{1,2}, HE Yan^{1,2}, KANG Cuixin^{1,2},
GAO Pan³, HE Dongping³

(1. Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430040, China; 2. Key Laboratory of National Market Supervision Bureau (Edible Oil Quality and Safety), Wuhan 430040, China; 3. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: In order to provide new ideas for the kinetic study of complex reaction systems of vegetable oils, continuous frying simulation experiments were carried out at 140, 150, 160 °C and 180 °C with palm oil as the research object and flour products as frying materials. The content of polar components in the frying oil at different frying temperatures and frying time were measured, and a kinetic model was established of the content of polar components versus frying temperature and frying time using lumping method. The results showed that the waste point of frying oil was not reached after frying at 140, 150 °C and 160 °C for 36 h, while the waste point reached after frying at 180 °C for 24 h. The polar components generated in the process of frying flour products with palm oil was a zero order reaction with an activation energy of 35.98 kJ/mol. The content of polar components increased linearly with frying time prolonging.

收稿日期:2022-07-06;修回日期:2023-07-06

基金项目:国家市场监督管理总局科技计划项目(2019MK094)

作者简介:余辉(1986),男,博士研究生,研究方向为食品中污染物、营养成分的检测技术(E-mail) whfc_yh@126.com。

通信作者:康翠欣,高级工程师(E-mail) 281806656@qq.com。

The prediction results of the limit frying time obtained by the model established were consistent with the results of the simulation experiment. In summary, the kinetic model of polar components generated by palm oil frying established through lumping method is reliable, and the research method of lumping kinetics can be applied to the

frying reaction system of other vegetable oils.

Key words: palm oil; frying oil; polar components; lumping kinetic model

煎炸是食品常用的熟制手段之一,可赋予食品特殊的香味及酥脆的质地。煎炸用油多为棕榈油、大豆油、菜籽油等植物油,据统计我国每年用于煎炸的植物油高达百万吨^[1]。植物油在煎炸过程中与水分和空气接触,会发生一系列复杂反应,如水解、聚合、氧化等,产生多种有害物质^[2],因此煎炸植物油的安全性问题受到越来越多的关注^[3-8]。极性组分是评估煎炸油品质和安全最重要的指标之一,GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中明确规定煎炸用植物油的极性组分含量不能超过27%。极性组分是植物油在煎炸过程中通过氧化、裂解、水解、聚合等化学反应形成的极性物质,其成分复杂,主要为氧化甘油三酯、甘油三酯二聚物、甘油三酯寡聚物、甘油二酯、游离脂肪酸等^[9-11]。极性组分不仅会影响油脂本身的品质和风味,其中的甘油三酯聚合物还对人体健康有害,如导致肝脏肿大、生育功能障碍、人体淋巴细胞畸变等^[6,12-13]。

极性组分的生成主要是自由基反应,其反应路径早已被探明^[13],但目前尚无极性组分的动力学研究。这主要是由于植物油的脂肪酸组成复杂,煎炸过程涉及多种偶联交错的反应,从而造成极性组分产物的组成也相当复杂,常规的动力学研究无法开展,而集总(Lumping)动力学则是适宜这类复杂体系的研究方法。所谓集总,是将大量的化合物,按性质接近或结构类似分成若干个集总组分,在动力学模型建立过程中,将每个集总里的所有化合物当作一种虚拟的单一组分来处理,进而开发这些虚拟的集总组分的反应网络,并建立简化的集总反应网络的动力学模型^[14]。从1959年Smith^[15]提出集总模型,将复杂的矿物油分成烷烃、环烷烃、芳香烃3个化合物集总组分开展动力学研究起,集总动力学被广泛应用于石油产品的催化重整等化工领域^[16-17],为复杂反应体系的动力学研究指明了方向。

本研究选取棕榈油作为煎炸用油,以面制品为原料模拟油炸体系,控制不同的反应温度和反应时间,以集总动力学简化反应过程,研究极性组分生成过程中的动力学性质,建立动力学模型,以期煎炸油中极性组分的产生规律提供科学依据和指导,为植物油复杂反应体系的动力学研究提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

食用棕榈油、大米、黄豆、面粉,均为市售;三氯甲烷、95%乙醇、乙醚、石油醚、丙酮、冰醋酸均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 仪器与设备

EOPC[®]全自动食用油极性组分分离系统,天津博纳艾杰尔科技有限公司;P919破壁机,九阳家电有限公司;L-102C煎炸锅(双缸20L,油缸330mm×270mm×150mm),德玛仕有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 模拟煎炸物的制备

将大米和黄豆浸泡12h后,按质量比3:1:2将大米、黄豆、水倒入破壁机内打碎成浆,滤掉渣后筛入少许面粉,再加入适量食盐、葱花搅拌均匀,得到细腻的面糊,盖上保鲜膜保持30~60min,待煎炸。

1.2.2 棕榈油煎炸试验

将5L棕榈油倒入煎炸锅中加热至设定温度,取约80g面糊煎炸5min后捞起,放入下一份面糊(80g)按上述方法煎炸,连续煎炸36h,期间每隔4h取50mL油样待测。

1.2.3 极性组分含量测定

按照GB 5009.202—2016《食品安全国家标准 食用油中极性组分(PC)的测定》中第一法测定极性组分含量。

1.2.4 极性组分产生的集总模型构建

植物油是煎炸过程的反应物,其化学成分主要为甘油三酯。常见植物油中有近20种不同的脂肪酸链^[18],且甘油三酯的3条支链上存在大量排列组合的可能,即使是脂肪酸组分种类很少的植物油,其甘油三酯分子的组成也极其复杂。而在本研究中,将棕榈油整体假设为一个虚拟组分PO,煎炸反应的产物主要为极性组分和一些小分子挥发物,将其分别假设为虚拟组分PC和VOC。则棕榈油煎炸反应的集总反应方程式为 $PO \rightarrow PC + VOC$ 。其反应动力学方程见公式(1)。

$$-\frac{dC_{(PO,t)}}{dt} = kC_{(PO,t)}^n \quad (1)$$

式中: t 为反应时间; $C_{(PO,t)}$ 为组分PO在时间 t 时的即时浓度; k 为反应速率常数; n 为反应级数。

对公式(1)进行积分,得到公式(2)。

$$C_{(PO,t)} = \begin{cases} \frac{C_{(PO,0)}}{e^{kt}} & n = 1 \\ \sqrt[n-1]{\frac{1}{(n-1)kt + \frac{1}{C_{(PO,0)}^{n-1}}}} & n \neq 1 \end{cases} \quad (2)$$

式中: $C_{(PO,0)}$ 为组分 PO 的初始浓度。

若植物油煎炸过程中的小分子挥发物的质量可以忽略不计,即 PO 组分的损失全部转化为 PC 组分,则有公式(3)。

$$V_{(PC,t)} = 1 - \frac{C_{(PO,t)}}{C_{(PO,0)}} + b \quad (3)$$

式中: $V_{(PC,t)}$ 为反应时间 t 时的极性组分含量; b 为初始时植物油中极性组分的含量。

将公式(3)带入到公式(2)中则有:

$$V_{(PC,t)} = \begin{cases} 1 - \frac{1}{e^{kt}} + b & n = 1 \\ 1 - \sqrt[n-1]{\frac{1}{(n-1)ktC_{(PO,0)}^{n-1} + 1}} + b & n \neq 1 \end{cases} \quad (4)$$

式中: k 、 n 、 $C_{(PO,0)}$ 和 b 均为常数。通过测定不同时间 t 时的极性组分含量 $V_{(PC,t)}$,即可拟合出上述常数,从而得到极性组分含量随时间变化的模型方程。

1.2.5 数据处理

使用 Origin 8.0 软件进行数据处理与模拟拟合。

2 结果与讨论

2.1 不同煎炸温度下极性组分含量随煎炸时间的变化

不同煎炸温度下棕榈油中极性组分含量随煎炸时间的变化情况如图 1 所示。

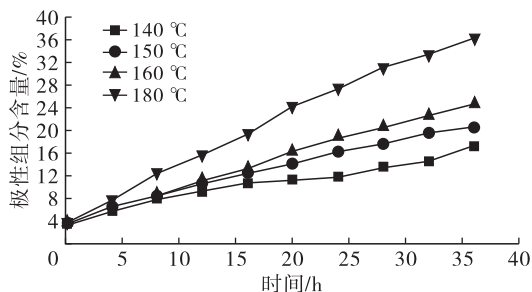


图 1 不同煎炸温度下极性组分含量随煎炸时间的变化

由图 1 可知,在不同煎炸温度下,极性组分含量均随着煎炸时间的延长显著增加,且极性组分含量的增长速率随着煎炸温度的升高明显变快。棕榈油中初始极性组分含量为 3.5%,煎炸 36 h 后,煎炸温度为 140、150、160 °C 的棕榈油其极性组分含量均在废弃点(27%)以下,而煎炸温度为 180 °C 时煎炸

24 h 时就已达到了废弃点。

2.2 集总动力学模型的拟合

由于棕榈油初始极性组分含量为 3.5%,故 b 值为 0.035。将不同温度下极性组分含量 $V_{(PC,t)}$ 和煎炸时间 t 的数据按公式(4)进行拟合,结果如表 1 所示。

表 1 极性组分含量和煎炸时间按公式(4)拟合的结果

温度/°C	n	k/h^{-1}	$C_{(PO,0)}$	b	R^2
140	-0.001 99	0.004 0744	1.195 15	0.035	0.960
150	-0.002 12	0.005 3045	1.117 25	0.035	0.989
160	-0.000 97	0.005 9489	1.008 04	0.035	0.997
180	-0.001 99	0.008 5904	0.920 75	0.035	0.992

由表 1 可知,不同煎炸温度下拟合模型相关系数(R^2)均大于 0.95,说明拟合情况良好。而不同温度下的反应级数(n)均接近 0,说明棕榈油煎炸生成极性组分的集总反应为零级反应,这意味着此化学反应的速率是恒定的,从始至终都与反应物的浓度无关。当 $n=0$ 时,公式(4)可简化为:

$$V_{(PC,t)} = kt + b \quad (5)$$

公式(5)表明棕榈油煎炸过程中极性组分含量随煎炸时间的延长线性增长。在其他植物油(菜籽油、大豆油、花生油、亚麻籽油)煎炸的研究中也有类似的报道,即煎炸过程中极性组分含量和煎炸时间呈正相关^[8,19-23]。植物油煎炸过程中极性组分的产生是一个自由基反应,其反应速率主要由能垒最高的链引发阶段决定^[24-25],而该反应为零级反应可能是因为本文所考察的是极性组分含量小于 40% 的阶段,为煎炸油的初、中级氧化阶段,在该阶段引发链式反应的活性自由基浓度一直保持恒定,持续地诱导其他分子进行链传导、链终止过程,以致速度恒定地生成极性化合物。

将试验结果重新按公式(5)进行拟合,得到不同温度下的反应速率常数,结果如表 2 所示。

表 2 极性组分含量和煎炸时间按公式(5)拟合的结果

温度/°C	k/h^{-1}	b	R^2
140	0.003 737	0.035	0.954
150	0.005 083	0.035	0.983
160	0.006 051	0.035	0.996
180	0.009 609	0.035	0.992

根据动力学中的经典 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ [A 为指前因子,与 k 相同量纲; E_a 为反应活化能, J/mol; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 为热力学温度, K], 两边取自然对数,得 $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ 。根据表 2 中的结果,以 $\ln k$ 和 $1/T$ 作图

并进行线性拟合,结果如图2所示。

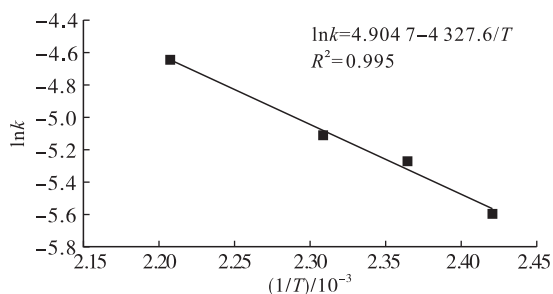


图2 $\ln k$ 与 $1/T$ 的拟合曲线

由图2可知, R^2 为0.995,说明方程拟合情况良好,集总动力学模型得出的反应速率常数和热力学温度的关系满足 Arrhenius 方程。由拟合参数结果可以算出 E_a 为35.98 kJ/mol,即以棕榈油为反应物煎炸生成极性组分的集总反应方程式的活化能为35.98 kJ/mol。需要注意的是,该活化能是以本试验中选取的棕榈油为反应物的集总反应模型的活化能,不代表某个实际化学反应的活化能。该活化能的数值和原料油的种类、脂肪酸组分均有关联,选用不同的植物油进行煎炸,其集总反应模型的活化能不同。反应活化能的数值有时会受到反应温度的影响,而本研究中反应速率常数和热力学温度能较好地满足经典 Arrhenius 方程,说明在本文考察的煎炸温度范围内(140 ~ 180 °C),温度对活化能的影响可忽略不计。一般而言,化学反应活化能小于100 kJ/mol时,说明该反应很容易发生,故本研究中极性组分的生成在煎炸试验的温度范围内很容易发生,但不代表该反应在室温下也容易发生。

将反应速率常数的拟合结果带入到公式(5)中,可以得到本研究体系中不同煎炸温度下极性组分含量和煎炸时间的动力学模型,如公式(6)所示。

$$V_{(PC,t)} = 134.9 \times e^{\frac{-4.327.6}{T}t} + 0.035 \quad (6)$$

根据公式(6),当设定极性组分含量 $V_{(PC,t)}$ 为27%时(煎炸油废弃点),即可得到不同煎炸温度下的极限煎炸时间。将本次试验考察的煎炸温度带入公式(6)得到的理论极限煎炸时间如表3所示。

表3 不同煎炸温度下极限煎炸时间的理论值和实际值

温度/°C	理论值/h	实际值/h
140	61.7	>36
150	48.2	>36
160	38.0	>36
180	24.5	24

由表3可知,模型得到的理论极限煎炸时间与试验观察到的实际值相吻合,说明通过集总动力学得到的极性组分含量和煎炸时间的数学模型可以较好地

模拟实际情况,对实际煎炸过程极性中组分含量和极限煎炸时间可以提供较为准确的预测和指导。

3 结论

本研究选取棕榈油煎炸面制品的体系,研究极性组分生成反应的动力学性质,通过集总的方法将棕榈油氧化、水解、聚合等复杂的自由基反应链简化成单一的集总反应模型。通过棕榈油煎炸过程的集总动力学模型,建立了不同温度棕榈油中极性组分含量和煎炸时间的数学方程,并通过对比废弃点(极性组分含量27%)时的理论极限煎炸时间与模拟煎炸试验结果验证了所建模型的有效性。

本研究首次从动力学角度研究了棕榈油煎炸过程中极性组分生成的反应,解释了极性组分的产生规律,研究了该反应的动力学性质,为极性组分的产生提供了理论依据和指导。本研究所使用的集总动力学方法同样可以引入到棕榈油以外的煎炸反应体系,也可应用于植物油的加氢、酯化等复杂反应体系中,具有非常广泛的实用价值。

参考文献:

- [1] 王莉蓉,金青哲,冯国霞,等.我国及欧美煎炸食用油法律法规与标准概述[J].食品安全质量检测学报,2015,6(9):3774-3779.
- [2] 程莉,甘源,唐晓琴,等.油炸食品中多环芳烃污染状况分析及健康风险评估[J].中国卫生检验杂志,2021,31(15):1909-1913.
- [3] 赵超敏.煎炸油使用极限的研究[D].成都:西华大学,2009.
- [4] 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.
- [5] 王兴国,金青哲.煎炸过程的科学管理及煎炸油品质控制[J].中国食品学报,2015,15(1):1-5.
- [6] 安柯静,刘玉兰,马宇翔,等.3种油脂煎炸过程极性组分与甘油三酯聚合物及多环芳烃相关性研究[J].中国油脂,2018,43(1):70-75.
- [7] 张菁菁,王艳,刘笑笑,等.亚麻籽油在煎炸过程中的品质变化[J].食品工业科技,2022,43(16):50-58.
- [8] 厉玉婷,于艳艳,杨振东,等.食用植物油煎炸过程中的品质变化[J].中国油脂,2022,47(2):47-50.
- [9] 吴娜,王锡昌,陶宁萍,等.动物源食品中脂质氧化降解产物检测的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2014(10):3042-3046.
- [10] 李徐,张晖,金青哲,等.氧化甘油三酯指标在煎炸油品质评价中的应用[J].粮油食品科技,2022,30(1):39-44.
- [11] 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.

(下转第56页)

- ascorbic acid and amino acids under dry - roasting conditions [J]. *Food Chem*, 2009, 115(4): 1417 - 1423.
- [14] 王芙蓉, 范家琪, 沈海亮, 等. 葵花籽油中吡嗪类风味化合物形成机理的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(2): 330 - 334.
- [15] 李会晓. 芝麻油及其脂肪酸对脱脂芝麻粕热反应挥发性香气成分的影响[D]. 南昌:南昌大学, 2016.
- [16] 李鹏宇, 张宁, 陈海涛, 等. SDE - GC - MS 结合 GC - O 分析番茄牛腩的挥发性风味成分[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(2): 89 - 97.
- [17] 刘鑫, 李睿, 徐漪沙, 等. 不同加工处理方式对芝麻油风味的影响研究[J]. *保鲜与加工*, 2020, 20(6): 148 - 156.
- [18] 魏长庆. 新疆胡麻油特征香气成分鉴别及其产生机制研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2015.
- [19] XU Y D, PING P L, FANG W, et al. The impact of processing on the profile of volatile compounds in sesame oil [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2012, 114(3): 277 - 286.
- [20] MANLEY C H, VALLON P P, ERICKSON R E. Some aroma components of roasted sesame seed (*Sesamum indicum* L.) [J]. *J Food Sci*, 1974, 39(1): 73 - 76.
- [21] 孙灵霞, 李苗云, 靳春杰, 等. 基于电子鼻和气质联用技术分析不同品牌道口烧鸡的香气差异性[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(6): 238 - 243.
- [22] 闫鉴, 兰天, 王家琪, 等. 基于电子鼻和气质联用技术分析市售牡丹籽油产品的香气差异性[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(19): 264 - 274.
- [23] JIA X, ZHOU Q, WANG J, et al. Identification of key aroma - active compounds in sesame oil from microwaved seeds using E - nose and HS - SPME - GC \times GC - TOF/MS[J/OL]. *J Food Biochem*, 2019, 43(10): e12786 [2022 - 07 - 12]. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12786>.
- [24] KHODER M I. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo[J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(3): 554 - 566.
- [25] YIN W T, MA X T, LI S J, et al. Comparison of key aroma - active compounds between roasted and cold - pressed sesame oils[J/OL]. *Food Res Int*, 2021, 150: 110794 [2022 - 07 - 12]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110794>.
-
- (上接第 49 页)
- [12] 杨雅新, 汪学德, 郑永战. 冷榨芝麻油在煎炸过程中的品质变化[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(7):35 - 38.
- [13] 袁立阳. 煎炸油中极性物质及其氧化甘油三酯的生物评价[J]. 江苏 无锡:江南大学, 2021.
- [14] 史德青, 何志敏, 齐崑. 蛋白质酶促水解过程集总动力学研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2002, 18(4): 315 - 322.
- [15] SMITH R. Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst[J]. *Chem Eng Prog*, 1959, 55:76 - 80.
- [16] 周红军. 芳烃型连续重整集总反应动力学模型研究[D]. 上海:华东理工大学, 2011.
- [17] 张红梅, 吴慧雄, 张树增, 等. 十七集总催化重整反应器的稳态模拟[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2003, 30(5):35 - 39.
- [18] 余顺波, 陈长艳, 张品, 等. 11 种食用植物油的脂肪酸组成及主要营养成分含量[J]. *贵州农业科学*, 2022, 50(7):113 - 120.
- [19] 方亚峰, 周婷, 陶丽媛, 等. 食用油在持续煎炸过程中品质的变化与评价[J]. *粮食与食品工业*, 2016, 23(2):32 - 34,39.
- [20] 张栩, 李颖, 汪勇, 等. 亚麻籽油和棕榈液油煎炸油条过程中的品质变化[J]. *中国油脂*, 2021, 46(7):41 - 47,68.
- [21] 宿时, 杨雅新, 钱志伟, 等. 冷榨花生油在煎炸过程中的品质变化[J]. *食品科技*, 2020, 45(6):239 - 243.
- [22] 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.
- [23] 董会娟. 菜籽油煎炸过程中品质变化及氧化稳定性研究[D]. 天津:天津科技大学, 2019.
- [24] RICE F O, HERZFELD K F. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions [M]// *Selected Readings in Chemical Kinetics*. Amsterdam: Elsevier, 1967:154 - 170.
- [25] SHUN W, KOIZUMI C. Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1983, 60(6):1105 - 1109.