

基于主成分分析的植物油煎炸品质评价

田 瑞^{1,2}, 王凤艳^{1,2}, 孙尚德¹, 王翔宇², 酉琳娜², 江 鑫², 魏安池¹, 陈 焱²

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中粮营养健康研究院有限公司 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209)

摘要:旨在为植物油煎炸品质的综合评价提供参考, 对市场上常见的6种植物油(大豆油、菜籽油、棕榈油、玉米油、葵花籽油和棉籽油)进行煎炸实验, 考察煎炸过程中植物油的总极性组分(TPC)含量、酸值(AV)、过氧化值(POV)、*p*-茴香胺值(*p*-AV)、脂肪酸和碘值等常规理化指标, (*E, E*)-2,4-癸二烯醛含量, 黏度和色泽以及维生素E(V_E)和植物甾醇含量的变化, 分析各指标的两两相关性, 并对11项检测指标进行主成分分析(PCA)。结果表明:6种植物油煎炸过程中11项指标的变化存在一定差异, 随着煎炸时间的延长, 煎炸油的TPC含量、AV、POV、*p*-AV、红值和黏度不断增加, C18:2与C16:0比值、碘值、 V_E 和植物甾醇含量不断降低, (*E, E*)-2,4-癸二烯醛含量先增加后降低; 不同指标之间存在一定的相关性, 其中TPC、AV和黏度两两之间呈极显著正相关, C18:2与C16:0比值、碘值与 V_E 含量两两间存在极显著的正相关性, (*E, E*)-2,4-癸二烯醛含量与*p*-AV呈极显著正相关; PCA得到的3个主成分的累积贡献率为86.225%, 通过计算3个主成分的加权得分建立了煎炸油的综合评价模型, 并通过计算得出6种植物油中棕榈油的煎炸稳定性最好。综上, 所建立的煎炸油综合评价模型可以对6种植物油煎炸品质进行评价, 棕榈油的煎炸品质最好。

关键词:煎炸油; 主成分分析; 相关性; 品质评价; (*E, E*)-2,4-癸二烯醛

中图分类号: TS225.1; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)10-0020-10

Evaluation of frying quality of vegetable oils based on principal component analysis

TIAN Rui^{1,2}, WANG Fengyan^{1,2}, SUN Shangde¹, WANG Xiangyu²,
YOU Linna², JIANG Xin², WEI Anchi¹, CHEN Yan²

(1. School of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition Food Research, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: Aiming to provide a reference for the comprehensive evaluation of the frying quality of vegetable oils, frying experiments were carried out on six common vegetable oils available in the market (soybean oil, rapeseed oil, palm oil, corn oil, sunflower seed oil, and cottonseed oil) to investigate the total polar component (TPC) content, acid value (AV), peroxide value (POV), *p*-anisidine value (*p*-AV), fatty acid and iodine value conventional physicochemical indexes, the content of (*E, E*)-2,4-decadienal, viscosity and colour, and the contents of vitamin E (V_E) and phytosterols of vegetable oils

during the frying process were detected to analyse the two-by-two correlation of the indexes, and the 11 tested indexes were subjected to the principal component analysis (PCA). The results showed that there were some differences in the changes of 11 indexes during the frying process of six vegetable oils. With the prolongation of frying

收稿日期: 2023-05-18; 修回日期: 2024-06-19

基金项目: “十四五”国家重点研发计划项目(2021YFD210030403)

作者简介: 田 瑞(1999), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂加工理论与技术(E-mail) 2117892056@qq.com。

通信作者: 魏安池, 副教授, 博士(E-mail) weianchigd@163.com; 陈 焱, 高级工程师(E-mail) chenyan6@cofco.com。

time, the TPC content, AV, POV, $p - AV$, red value and viscosity of the frying oils increased, the ratio of C18:2 to C16:0, iodine value and contents of V_E and phytosterol decreased, and the content of (E, E) - 2,4 - decadienal first increased and then decreased. There were some correlations between them, including highly significant positive correlations between TPC, AV and viscosity, and highly significant positive correlations between the ratio of C18:2 to C16:0, iodine value and the content of V_E . There were highly significant positive correlation between the (E, E) - 2,4 - decadienal content and $p - AV$. The cumulative contribution rate of the three principal components obtained was 86.225%, and a comprehensive evaluation model of frying oils was established by calculating the weighted scores of the three principal components. The frying stability of palm oil was the best among the six vegetable oils. In conclusion, the frying quality can be evaluated by the established comprehensive evaluation model of frying oil, and the frying quality of palm oil is the best.

Key words: frying oil; principal component analysis; correlation; quality evaluation; (E, E) - 2,4 - decadienal

煎炸是将食品浸入热油中,油、食品和空气的传热和传质同时进行,从而使油炸食品产生独特的质地和风味的一种烹饪方式。在高温煎炸条件下植物油与煎炸食品会发生氧化、水解、聚合等反应,导致煎炸油品质降低,产生不良风味,甚至生成各种有害物质^[1],因此煎炸油的品质评价显得极其重要。GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中规定煎炸油的控制标准为总极性组分(TPC)含量不大于27%,酸值(KOH)不大于5.0 mg/g,除此之外,茴香胺值、过氧化值和色泽等指标常用于油脂品质评价,但目前尚无一个指标能反映煎炸油的综合品质,因此对煎炸油进行研究时,会考察多项指标的变化以进行综合评价。

煎炸油的风味主要来源于微量的醛、酮、醇等挥发性化合物,其中(E, E) - 2,4 - 癸二烯醛主要由亚油酸和花生四烯酸的过氧化反应产生,是煎炸过程中变化最显著的一种醛类物质^[2-3]。有研究证明,煎炸食品中(E, E) - 2,4 - 癸二烯醛主要来源于煎炸油,对煎炸食品的风味有较大影响^[4],因此近年来有较多研究探究了煎炸过程中煎炸油中(E, E) - 2,4 - 癸二烯醛含量的变化趋势,但是煎炸过程中(E, E) - 2,4 - 癸二烯醛含量与煎炸油理化指标变化的相关性鲜有报道。

主成分分析(PCA)是一种现代数据分析方法,通过将检测结果计算简化为一组正交变量,从而突出样品之间差异性和相似性的一种统计方法。基于不同的分析目的,PCA可以实现降维、数据压缩、提取特征因子和数据可视化等功能^[5]。近年来,PCA多用于食品品质评价,在煎炸油研究中PCA广泛应

用于不同煎炸条件的比较^[6]、关键风味成分分析^[2,7]、有害物质动态变化^[6,8]和调和油配方优化^[9]等方面,PCA在煎炸油的研究中仍有较好应用前景。本研究以市场上常见的6种植物油(大豆油、菜籽油、棕榈油、玉米油、葵花籽油和棉籽油)作为煎炸油,进行连续5d的薯条煎炸实验,对煎炸过程中的11项理化指标进行测定,通过PCA对这6种植物油在煎炸过程中理化指标的变化进行分析,以为煎炸过程中植物油品质的综合评价提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

24℃棕榈油,中粮东海粮油工业有限公司;一级大豆油,非转基因一级菜籽油、一级玉米油、一级葵花籽油,中粮福临门食品营销有限公司;二级棉籽油,中粮昌吉粮油工业有限公司;冷冻薯条,雪川六盘山食品有限公司;2-甲基-3-庚酮、甲醇、正庚烷、正己烷、乙腈、甲苯均为色谱纯,氢氧化钾、乙醚、异丙醇、百里香酚酞、95%乙醇、三氯甲烷、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、 p -茴香胺、异辛烷、甲基叔丁基醚、氨水、盐酸、氢氧化钠均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司; α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚标准品,上海安谱实验科技有限公司;胆固醇(99%)、菜籽甾醇、豆甾醇、菜油甾醇、 β -谷甾醇标准品,加拿大Toronto Research Chemicals公司。

1.1.2 仪器与设备

FPRE114型煎炸锅,佛山马尼托瓦餐饮设备有限公司;ME4002电子天平,梅特勒-托利多有限公司;1260高效液相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;EDAA-2700TH超声波清洗仪,上海安谱实验

科技股份有限公司;L535-1 离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;MB3600-CH10 油脂分析仪,ABB 有限公司;TESTO-0560 总极性组分快速检测仪,德国德图公司;PFXi995 英国罗维朋全自动色度仪,上海合测实业有限公司;UV-1900i 紫外可见分光光度计,上海岛津实验器材有限公司;LVDV-II+PRO 黏度计,美国 Brookfield 实验室。

1.2 实验方法

1.2.1 煎炸实验

不同油脂的煎炸实验分批次进行,每一批次的实验过程如下:取 5 个 1 000 mL 的烧杯,分别加入 600 g 煎炸油,其中 4 个烧杯储存 40 °C 冰箱待用,另 1 个烧杯放入 170 °C 油温的煎炸锅中油浴加热,将 20 g 冷冻薯条放入烧杯中煎炸 4 min 后捞起,每小时煎炸 4 批,每天煎炸 8 h,每天煎炸完成后,取出烧杯,冷却至室温后置于 4 °C 冰箱储存备用。每天开始实验前向煎炸锅中放入一个装有新油的烧杯,并将装有新油的烧杯与之前所有已进行煎炸的烧杯放于 170 °C 的油浴锅中油浴加热并煎炸薯条,连续煎炸 5 d,煎炸过程中不向烧杯中添加新油。煎炸结束后,将油样分别装入样品瓶中,于 -18 °C 保存待测。

1.2.2 煎炸油常规理化指标的测定

使用总极性组分快速检测仪测定 TPC 含量;酸值(AV)的测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中的冷溶剂指示剂滴定法;过氧化值(POV)的测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中的滴定法;*p*-茴香胺值(*p*-AV)的测定参照 GB/T 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》;使用油脂分析仪测定碘值;脂肪酸组成及含量的测定参照 AOCS 的方法并稍作修改,将油样甲酯化后采用气相色谱法测定。气相色谱条件:Supelco SP-2560 色谱柱(100 m × 250 μm × 0.2 μm),分流进样,进样口温度 250 °C;载气为氦气,流速 1.3 mL/min;升温程序为初始温度 70 °C,保持 5 min,以 10 °C/min 升到 160 °C,保持 10 min,再以 2 °C/min 升到 225 °C,保持 30 min。与脂肪酸甲酯标准品进行对照定性,采用峰面积归一化法定量。

1.2.3 煎炸油中(*E,E*)-2,4-癸二烯醛含量的测定

采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(HS-SPME-GC/MS)测定(*E,E*)-2,4-癸二烯醛含量。样品准备:称取 5 g 样品于 20 mL 顶空瓶中,加入 1 μL 8.16 mg/kg 的 2-甲基-3-庚酮标准品,轻轻摇匀,将顶空瓶放入进样盘中待测。HS-SPME 条件:AOC-5000 型进样器;平衡温度

55 °C,平衡时间 20 min,萃取时间 40 min,解吸附时间 5 min。GC 条件:DB-WAX 气相毛细管柱(0.25 μm,30 m × 0.25 mm);升温程序为柱温 40 °C,保持 3 min,以 4 °C/min 升温至 120 °C,再以 6 °C/min 升温至 240 °C;汽化室温度 250 °C;载气为高纯氦气(99.999%),流速 22.6 mL/min;不分流进样;溶剂延迟时间 3 min。MS 条件:离子源温度 250 °C,检测器电压 0.35 kV。根据质谱数据库进行定性,采用内标法定量。

1.2.4 煎炸油外观特征指标的测定

色泽的测定参照 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》,采用 133.4 mm 槽;使用黏度计测定煎炸油黏度。

1.2.5 煎炸油中活性成分的测定

维生素 E(V_E)含量的测定参照 GB/T 26635—2011《动植物油脂 生育酚及生育三烯酚含量测定 高效液相色谱法》;植物甾醇含量的测定参照 GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》。

1.2.6 数据处理

实验数据为 3 次平行实验的平均值,使用 IBM SPSS Statistics 26 对数据进行相关性分析和主成分分析,使用 Origin Pro 2022 软件作图。

2 结果与分析

2.1 6 种植物油煎炸过程中理化指标的变化

2.1.1 常规理化指标

2.1.1.1 TPC

煎炸过程中甘油三酯发生水解、氧化和聚合等反应,生成了极性比甘油三酯更大的一类化合物被称为极性组分^[10]。研究表明,极性组分对哺乳动物存在潜在危害,是煎炸油废弃的重要标准^[11]。6 种植物油煎炸过程中 TPC 含量的变化情况如图 1 所示。

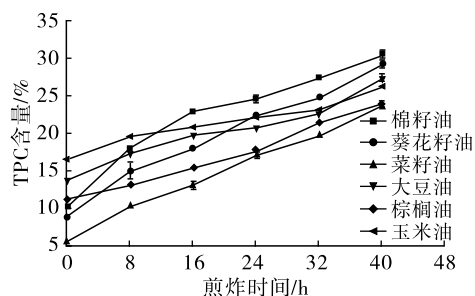


图 1 6 种植物油煎炸过程中 TPC 含量的变化
Fig. 1 Changes in TPC content during the frying process of 6 vegetable oils

由图 1 可知,6 种植物油初始 TPC 含量存在一定差异,这主要与油脂的精炼程度和储存时间有关,

其中玉米油的初始 TPC 含量高达 16.5%。有研究指出,植物油中存在的部分游离甾醇和谷维素可能被检测为 TPC^[12],这可能是导致玉米油初始 TPC 含量较高的原因。煎炸过程中 6 种植物油的 TPC 含量不断升高,其中,玉米油和棕榈油的 TPC 含量增幅较小,而棉籽油和葵花籽油的 TPC 含量增幅最大。研究证明,油脂的多不饱和脂肪酸含量越多,在煎炸过程中越易氧化^[13],玉米油、棉籽油和葵花籽油的多不饱和脂肪酸含量均较高,但玉米油 TPC 含量增幅较低,这可能是由于玉米油中游离甾醇的分解而导致检出的 TPC 含量减少。

2.1.1.2 酸值

酸值是衡量油脂中游离脂肪酸(FFA)含量的指标,可以反映油脂氧化酸败的程度。6 种植物油煎炸过程中酸值的变化情况如图 2 所示。

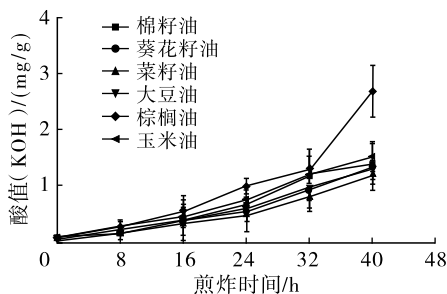


图 2 6 种植物油煎炸过程中酸值的变化
Fig. 2 Changes in acid value during the frying process of 6 vegetable oils

由图 2 可知,6 种植物油的初始酸值(KOH)均接近 0.1 mg/g,煎炸过程中 6 种植物油的酸值均不断增加,其中棕榈油的上升最快,与曲宗乔^[14]的研究结果相同,这可能与使用的棕榈油的精炼程度高有关,过度精炼会导致棕榈油的维生素 E 和植物甾醇等天然抗氧化物质含量降低,所以在煎炸过程中脂肪酸发生氧化酸败产生的 FFA 的含量较高。菜籽油可能由于存在较高含量的植物甾醇和维生素 E,煎炸过程中酸值的增幅最低。

2.1.1.3 过氧化值

6 种植物油煎炸过程中过氧化值的变化情况如图 3 所示。

由图 3 可知,6 种植物油的初始过氧化值存在一定差异,但均低于 GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》中规定的原料油过氧化值的限量标准 0.25 g/100 g(9.85 mmol/kg)。不同原料油的过氧化值存在差异主要是由于不同油脂的脂肪酸组成和储藏条件不同。煎炸过程中,6 种植物油过氧化值均有上升趋势,在煎炸后期(煎炸 32 h 后)过氧化值

增长幅度变缓甚至出现下降趋势,这是因为在煎炸高温条件下,油脂中氢过氧化物的生成和分解是一个动态过程,在煎炸后期,氢过氧化物达到一定浓度后分解速率加快。

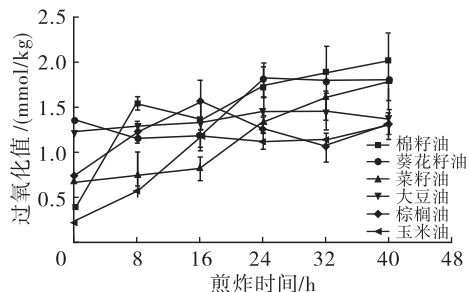


图 3 6 种植物油煎炸过程中过氧化值的变化
Fig. 3 Changes in peroxide value during the frying process of 6 vegetable oils

2.1.1.4 p-茴香胺值

p-茴香胺值是反映煎炸油中产生的不挥发性醛、酮、酸等次级氧化产物的指标^[15]。6 种植物油煎炸过程中 p-茴香胺值的变化情况如图 4 所示。

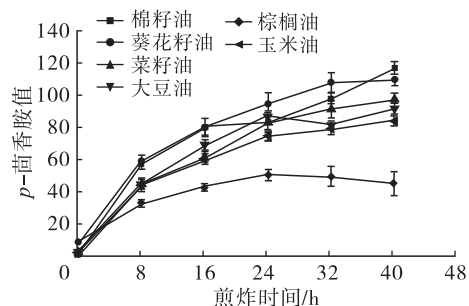


图 4 6 种植物油煎炸过程中 p-茴香胺值的变化
Fig. 4 Changes in p-anisidine value during the frying process of 6 vegetable oils

由图 4 可知,煎炸过程中 6 种植物油的 p-茴香胺值总体呈现上升趋势,煎炸 40 h 后棕榈油的 p-茴香胺值显著低于其他 5 种植物油的,这可能是由于棕榈油中不饱和脂肪酸含量较低,产生次级氧化产物的含量也相对较少。煎炸后期,p-茴香胺值的增长速率明显变缓,这可能是由于煎炸油体系内某些醛、酮类物质达到一定浓度时,挥发性变强,从而使醛、酮类物质产生少量损失。

2.1.1.5 脂肪酸

不同油脂在煎炸性能上的差异很大程度上与油脂脂肪酸的不饱和程度有关,据 Li 等^[16]研究,煎炸过程中发生氧化、水解、聚合等反应的程度主要与 C18:2 有关,而 C16:0 稳定性强,煎炸过程中较难被氧化,因此油脂发生氧化的程度可以用 C18:2 与 C16:0 比值(C18:2/C16:0)表示。6 种植物油煎炸过程中 C18:2 与 C16:0 比值的变化情况如图 5 所示。

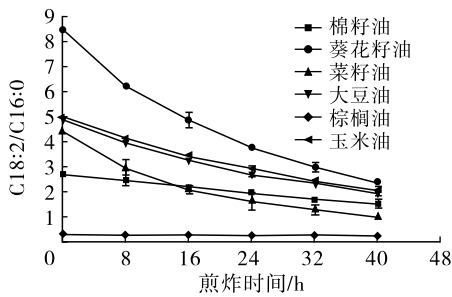


图5 6种植物油煎炸过程中C18:2与C16:0比值的变化
Fig.5 Changes in ratio of C18:2 to C16:0 during the frying process of 6 vegetable oils

由图5可知,棕榈油煎炸过程中C18:2与C16:0比值变化幅度最小,葵花籽油变化幅度最大,这与胡明明等^[17]的研究结果相同。棕榈油中C16:0含量最高(38.8%),不易发生氧化,而葵花籽油中C18:2初始含量高达56.2%,C16:0含量最低(6.7%),而不饱和脂肪酸发生氧化的程度更高,因此葵花籽油的C18:2与C16:0比值下降最明显。

2.1.1.6 碘值

碘值是反映油脂不饱和程度的指标^[18],与脂肪酸组成关系较大。6种植物油煎炸过程中碘值的变化情况如图6所示。

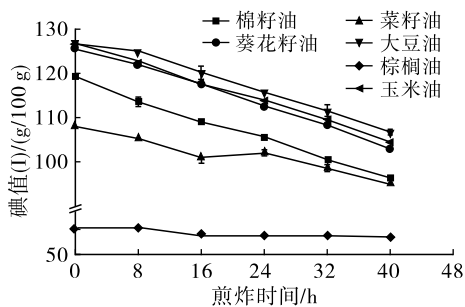


图6 6种植物油煎炸过程中碘值的变化
Fig.6 Changes in iodine value during the frying process of 6 vegetable oils

由图6可知,棕榈油的碘值明显低于其他5种植物油,其在煎炸过程中碘值(I)减少量也较低(2.02 g/100 g),这主要是由于棕榈油的不饱和脂肪酸发生氧化劣变的程度较低。菜籽油的碘值高于棕榈油,碘值的降幅较低,葵花籽油、玉米油和大豆油的碘值较高,其碘值降幅相对较高,且三者降幅也相对接近。由此可见,煎炸过程中碘值的变化与油脂初始不饱和程度存在较高关联。

2.1.1.2 (E,E)-2,4-癸二烯醛含量

(E,E)-2,4-癸二烯醛是煎炸过程中产生的一种醛类物质,一般认为是由L-9-过氧化氢分解产生^[19],许多研究已经证明该物质是煎炸过程中主要的油炸香气成分,但同时(E,E)-2,4-癸二烯醛

本身存在一定毒性,因此可以将该物质作为煎炸油的一种品质评价指标^[2,20]。6种植物油煎炸过程中(E,E)-2,4-癸二烯醛的含量变化结果如图7所示。

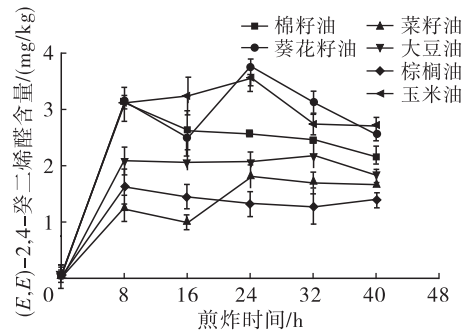


图7 6种植物油煎炸过程中(E,E)-2,4-癸二烯醛含量的变化

Fig.7 Changes in (E,E)-2,4-decadienal content during the frying process of 6 vegetable oils

由图7可知,植物油的(E,E)-2,4-癸二烯醛含量在煎炸过程中整体呈先增加后降低的趋势,这主要是由于(E,E)-2,4-癸二烯醛在煎炸后期浓度达到一定程度,并处于高温、有氧条件时,会发生加氢过氧化分解反应,生成戊醛、2-辛醛、2-壬醛等低相对分子质量产物^[21]。煎炸40h后棕榈油的(E,E)-2,4-癸二烯醛含量最低,玉米油和葵花籽油产生的最高,这可能与(E,E)-2,4-癸二烯醛的前体物质有关,研究认为(E,E)-2,4-癸二烯醛是亚油酸的氧化产物,其生成量与煎炸油中的亚油酸含量存在较大关联^[22],在这6种植物油中,棕榈油的亚油酸含量最低,玉米油和葵花籽油的亚油酸含量最高,与目前的研究结论一致。因此,不同的植物油煎炸过程中(E,E)-2,4-癸二烯醛含量的差异主要与油脂的脂肪酸组成有关。

2.1.3 表观特征指标

2.1.3.1 色泽

6种植物油煎炸过程中色泽的变化情况如图8所示。

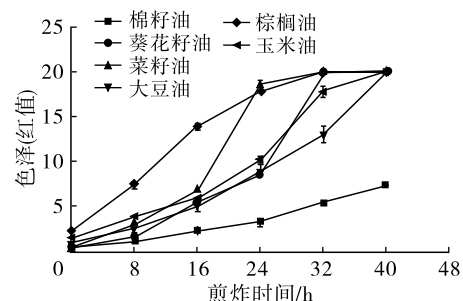


图8 6种植物油煎炸过程中色泽的变化
Fig.8 Changes in colour during the frying process of 6 vegetable oils

由图8可知,煎炸过程中6种植物油的红值不断上升,颜色由最开始的浅黄色变成最终的红棕色。高温煎炸条件下煎炸油的脂肪酸组成、聚合物和其他微量化合物的相互作用都会导致其色泽变深^[23],除此之外,由于薯条中碳水化合物含量很高,高温下会发生美拉德反应,产生的褐变产物进入油脂中,也会导致油脂色泽变深^[24]。棉籽油的初始红值最低,原料油的色泽主要与油脂的精炼过程有关。煎炸40 h后,棉籽油的红值上升幅度最低,这与 Takeoka 等^[24]的研究结果相近,这说明日常生活中根据颜色深浅判断煎炸油品质优劣的方法并不合理。棕榈油中生育三烯酚含量较高,在高温条件下,生育三烯酚容易被氧化成红棕色的醌类聚合物^[25],因此在煎炸过程中棕榈油的色泽变化幅度较大。

2.1.3.2 黏度

6种植物油煎炸过程中黏度的变化情况如图9所示。

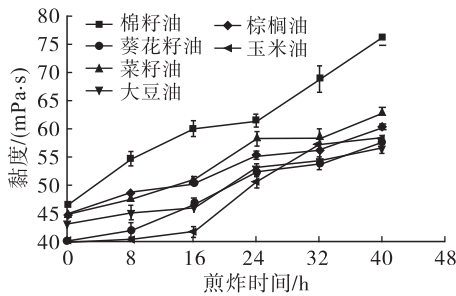
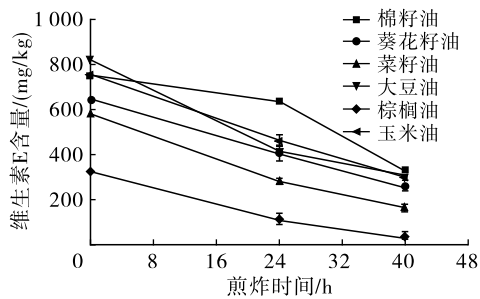


图9 6种植物油煎炸过程中的黏度变化

Fig.9 Changes in viscosity during the frying process of 6 vegetable oils



由图9可知,煎炸过程中6种植物油的黏度均不断上升,一方面是由于煎炸高温条件下脂肪酸组成和甘油三酯分子构象的改变,另一方面是由于煎炸过程中二聚体、三聚体、聚合物、环氧化物、醇类和碳氢化合物等降解产物的形成^[26]。

2.1.4 活性成分

6种植物油煎炸过程中维生素E和植物甾醇含量的变化情况见图10。

由图10可知,煎炸过程中维生素E和植物甾醇含量不断降低,煎炸40 h后6种植物油中维生素E损失率大小依次为棕榈油(89.3%) > 菜籽油(71.9%) > 大豆油(62.8%) > 玉米油(60.4%) > 葵花籽油(59.2%) > 棉籽油(55.9%),植物甾醇损失率大小依次为棉籽油(64.7%) > 菜籽油(27.9%) > 棕榈油(27.2%) > 玉米油(26.5%) > 大豆油(20.7%) > 葵花籽油(20.5%)。煎炸40 h后,棕榈油维生素E几乎完全损失,与刘玉兰等^[27]的研究结果一致,这可能与棕榈油中生育三烯酚含量较高有关。与生育酚相比,生育三烯酚在煎炸过程中更容易发生氧化,从而导致其总量降低程度更大。6种植物油中,棉籽油的植物甾醇含量最高,这可能与其高含量的谷甾醇有关,而谷甾醇具有较强的抗氧化能力^[28],因此在一定程度上减缓了维生素E的氧化损失。

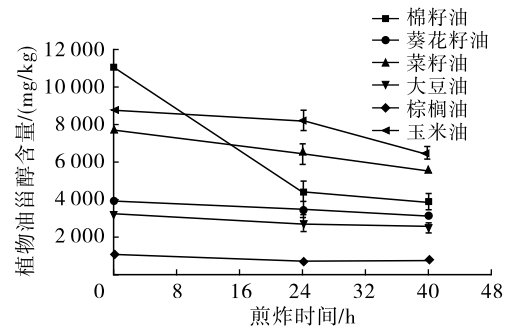


图10 6种植物油煎炸过程中维生素E和植物甾醇含量的变化

Fig.10 Changes in contents of vitamin E and phytosterols during the frying process of 6 vegetable oils

综上,6种植物油煎炸过程中11项理化指标各有优劣,各指标变化幅度的差异仍需进一步讨论。

2.2 6种植物油煎炸过程中各项指标变化的相关性分析

分析6种植物油11项指标变化的两两相关性,有助于深入探究各指标之间的内在联系,因此对其过程中各指标的变化进行相关性分析,结果如表1所示。

由表1可知,TPC含量、酸值和黏度两两之间呈极显著正相关,这主要是由于酸值主要表示煎炸油

中FFA的含量,同时FFA也是TPC的重要组成部分,可以反映油脂的水解程度,而煎炸油的黏度变化可能与一些小分子物质分解产生的FFA有关^[29]。(E,E)-2,4-癸二烯醛含量与p-茴香胺值存在极显著的正相关性,这可能是由于p-茴香胺值主要反映油脂中醛、酮、醌等二级氧化产物的生成量,(E,E)-2,4-癸二烯醛是煎炸油中一种典型的醛类物质,其生成可能与二级氧化产物的总生成量存在一定关系。煎炸过程中C18:2与C16:0比值、碘

值与维生素 E 含量两两间存在极显著的正相关性,煎炸过程中随着油脂不饱和键的氧化,C18:2 与 C16:0 比值逐渐降低,由于内源性维生素 E 具有抗氧化作用,其含量也不断降低。红值与酸值存在极显著的正相关性,与维生素 E 含量存在极显著的负相关性,说明煎炸过程中油脂色泽的变化主要与

FFA 的含量有关,除此之外,煎炸油中内源性维生素 E 的降解产物对煎炸油色泽存在较大影响。6 种植物油在煎炸过程中不同指标之间存在一定的相关性,因此可以通过 PCA 对相关性较强的指标所表示的信息进行降维,进而使煎炸油的品质评价更加准确和简便。

表 1 煎炸油各理化指标间的相关性分析

Table 1 Correlation analysis between various physicochemical indexes of frying oil

理化指标	TPC	AV	POV	$p-AV$	红值	(E,E)-2,4- 癸二烯醛	V_E	碘值	黏度	植物甾醇	C18:2/ C16:0
TPC	1										
AV	0.751 **	1									
POV	0.708 **	0.506 *	1								
$p-AV$	0.883 **	0.578 *	0.827 **	1							
红值	0.664 **	0.782 **	0.480 *	0.669 **	1						
(E,E)-2,4- 癸二烯醛	0.769 **	0.477 *	0.670 **	0.862 **	0.531 *	1					
V_E	-0.526 *	-0.772 **	-0.482 *	-0.580 *	-0.851 **	-0.427	1				
碘值	-0.128	-0.514 *	-0.102	-0.074	-0.424	0.005	0.760 **	1			
黏度	0.805 **	0.719 **	0.739 **	0.829 **	0.594 **	0.596 **	-0.630 **	-0.346	1		
植物甾醇	-0.287	-0.408	-0.513 *	-0.243	-0.324	-0.110	0.548 *	0.609 **	-0.262	1	
C18:2/C16:0	-0.473 *	-0.584 *	-0.219	-0.444	-0.593 **	-0.317	0.726 **	0.760 **	-0.647 **	0.319	1

注: ** 极显著相关($p < 0.01$); * 显著相关($p < 0.05$)

Note: ** $p < 0.01$; * $p < 0.05$

2.3 6 种植物油各项指标的 PCA

2.3.1 主成分的选择

一般来说,当原始特征值具有显著的离散时,需要对统计变量进行转换,通过对测定指标进行标准化处理,获得无量纲的新变量,从而避免某些变量的大小对分析结果产生较大影响^[30]。对标准化后的 11 项指标进行 PCA,各成分的初始特征值和方差贡献率如表 2 所示。

表 2 煎炸油相关指标的特征值及方差贡献率

Table 2 Characteristic values and variance contribution rate of frying oil related indicators

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积贡献率/%
PC1	6.509	59.171	59.171
PC2	2.037	18.520	77.691
PC3	0.939	8.534	86.225

由表 2 可知,第 1 个主成分成分(PC1)具有最高的特征值(6.509),方差贡献率高达 59.171%,这意味着 PC1 可以解释整个数据中 59.171% 的信息。第 2 个主成分(PC2)、第 3 个主成分(PC3)的方差贡献率分别为 18.520% 和 8.534%。一般认为选取的成分累积贡献率超过 85% 可以保证足够的样本信息^[31],本研究中前 3 个主成分的累积贡献率为 86.225%,因此可以将煎炸过程中所测定的 11 项指

标降维成 3 个相互独立的主成分后再进行分析。

2.3.2 旋转成分矩阵

在进行 PCA 时,成分矩阵可以反映选择的主成分因子与原始变量之间的相关程度,成分矩阵中载荷系数的绝对值越大,说明主成分因子与原始变量的相关性越强。对表 2 中的数据进行处理得煎炸油 PCA 的旋转成分矩阵,结果见表 3。

表 3 煎炸油 PCA 的旋转成分矩阵

Table 3 Rotating component matrix for principal component analysis of frying oil

指标	载荷系数		
	PC1	PC2	PC3
TPC(X_1)	0.860	0.365	0.048
AV(X_2)	0.852	-0.144	0.118
POV(X_3)	0.755	0.378	-0.468
$p-AV$ (X_4)	0.862	0.458	-0.004
红值(X_5)	0.836	-0.099	0.213
(E,E)-2,4- 癸二 烯醛(X_6)	0.713	0.526	0.060
V_E (X_7)	-0.858	0.400	-0.044
碘值(X_8)	-0.516	0.821	0.022
黏度(X_9)	0.873	0.159	0.095
植物甾醇(X_{10})	-0.505	0.428	0.722
C18:2/C16:0(X_{11})	-0.711	0.449	-0.350

由表 3 可知,PC1 中煎炸油的黏度、 p -茴香胺值、TPC、维生素 E、酸值和红值的载荷系数绝对值较

大(0.836~0.873),且仅有维生素E与PC1呈负相关,这些指标主要反映了油脂中发生各类劣变反应产物的含量,因此PC1可以用于反映油脂煎炸过程中氧化、水解、聚合及二次氧化等反应产物含量的变化。PC2中碘值载荷系数绝对值较大(0.821),主要反映煎炸油的不饱和程度变化。PC3中植物甾醇载荷系数绝对值最高(0.722),且PC3与植物甾醇含量呈正相关,因此PC3主要反映煎炸油中植物甾醇含量的变化。

2.3.3 煎炸油评价方程的构建

为了更直观地计算不同煎炸油的煎炸性能得分情况,计算每个指标的得分系数以构建得分方程。以载荷系数与特征值1/2次方的比值作为相应主成分的得分系数,其结果如表4所示。

表4 煎炸油主成分得分系数

Table 4 Score coefficient of main components in frying oil

指标	得分系数		
	PC1	PC2	PC3
TPC(X_1)	0.337	0.256	0.049
AV(X_2)	0.334	-0.101	0.122
POV(X_3)	0.296	0.265	-0.483
p -AV(X_4)	0.338	0.321	-0.004
红值(X_5)	0.328	-0.069	0.220
(E,E)-2,4-癸二烯醛(X_6)	0.279	0.368	0.062
V_E (X_7)	-0.336	0.281	-0.045
碘值(X_8)	-0.202	0.575	0.023
黏度(X_9)	0.342	0.111	0.098
植物甾醇(X_{10})	-0.198	0.300	0.745
C18:2/C16:0(X_{11})	-0.279	0.315	-0.361

为了便于分析,设PC1得分为 F_1 ,PC2得分为 F_2 ,PC3得分为 F_3 ,得到主成分得分与煎炸油的评价指标之间的线性方程如下。

$$F_1 = 0.337X_1 + 0.334X_2 + 0.296X_3 + 0.338X_4 + 0.328X_5 + 0.279X_6 - 0.336X_7 - 0.202X_8 + 0.342X_9 - 0.198X_{10} - 0.279X_{11} \quad (1)$$

$$F_2 = 0.256X_1 - 0.101X_2 + 0.265X_3 + 0.321X_4 - 0.069X_5 + 0.368X_6 + 0.281X_7 + 0.575X_8 + 0.111X_9 + 0.300X_{10} + 0.315X_{11} \quad (2)$$

$$F_3 = 0.049X_1 + 0.122X_2 - 0.483X_3 - 0.004X_4 + 0.220X_5 + 0.062X_6 - 0.045X_7 + 0.023X_8 + 0.098X_9 + 0.745X_{10} - 0.361X_{11} \quad (3)$$

2.3.4 6种植物油的煎炸稳定性比较

将3个主成分的方差贡献率视为权重,对3个主成分进行加权计算,根据公式 $F = 0.592F_1 + 0.185F_2 + 0.085F_3$,得到综合得分(F)。为了消除初始值的影

响,使用每种植物油煎炸40h后的得分减去初始得分进行评分,用以表示煎炸过程中植物油的稳定性,计算结果见表5。

表5 6种植物油煎炸稳定性得分

Table 5 Frying stability scores of 6 vegetable oils

煎炸油	F_1	F_2	F_3	F	排名
棉籽油	6.72	1.17	-2.19	4.01	6
葵花籽油	6.23	0.32	1.65	3.89	5
菜籽油	5.90	0.74	0.12	3.64	4
大豆油	5.06	-0.05	1.30	3.10	2
棕榈油	4.49	0.64	0.65	2.83	1
玉米油	5.83	0.40	0.03	3.53	3

由表5可知,6种植物油的综合得分均大于0,这表示煎炸40h后,6种植物油的品质均有所降低。煎炸过程中品质变化幅度最低的是棕榈油(2.83),其次是大豆油(3.10),棉籽油煎炸过程中变化幅度最大(4.01),稳定性最差。综合PC1、PC2和PC3得分来看,棕榈油变化程度最低的主要原因是PC1得分最低,即产生的氧化、水解和聚合等反应产物的量最少,因此棕榈油煎炸稳定性排名最高。大豆油在PC2得分最低,这主要是由于煎炸过程中大豆油的脂肪酸变化幅度较低,脂肪酸劣变产物也相对较少,尽管从某些指标来看,大豆油的性能存在一定缺陷,但综合多项指标来看,大豆油煎炸稳定性较好。这与龚家伟等^[32]通过多项指标比较菜籽油和大豆油的煎炸稳定性,得出大豆油煎炸薯条过程中具有更高稳定性的结果一致。玉米油和菜籽油的综合得分相对接近,棉籽油的PC1得分最高,氧化稳定性较差。总体来看,6种植物油综合得分的排名与PC1得分的排名成反比,这表明PC1可反映植物油的综合煎炸品质,因此后续对煎炸油品质评价时应着重研究与PC1相关性较强的指标。

3 结论

本文研究了6种市场上常见的植物油在煎炸过程中各项指标的变化,分析各指标之间的两两相关性,并对11项指标进行PCA得到煎炸油品质综合得分方程。结果表明,随着煎炸时间的延长,煎炸油的TPC含量、酸值、过氧化值、 p -茴香胺值、红值和黏度不断增加,C18:2与C16:0比值、碘值、维生素E和植物甾醇含量不断降低,(E,E)-2,4-癸二烯醛含量先增加后降低,煎炸过程中煎炸油的品质发生劣变,风味发生变化以及营养物质不断损失。相关性分析结果显示,FFA含量对煎炸油TPC、黏度和色泽存在较大影响,维生素E含量与煎炸油中脂肪

酸的氧化存在一定关联,并且通过 p -茴香胺值变化可以对油炸制品风味进行初步预测。采用 PCA 构建了煎炸油的品质评价模型,并计算得出棕榈油在煎炸过程中稳定性最好。本研究结果可以为市场常见 6 种植物油煎炸过程的品质评价提供参考,对煎炸油品质优化也具有一定的指导意义。未来还需对煎炸油在不同煎炸条件下的品质变化进行评价,以期对煎炸油行业构建一套更加全面、行之有效的评价体系。

参考文献:

- [1] GERTZ C. Fundamentals of the frying process[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(6): 669–674.
- [2] XU L, WU G, JI X, et al. Influence of prolonged deep-frying using various oils on volatile compounds formation of French fries using GC-MS, GC-O, and sensory evaluation[J]. J Am Oil Chem Soc, 2021, 98(6): 657–671.
- [3] TOYOSAKI T, SAKANE Y, KASAI M. Oxidative stability, *trans*, *trans*-2, 4-decadienals, and tocopherol contents during storage of dough fried in soybean oil with added medium-chain triacylglycerols (MCT)[J]. Food Res Int, 2008, 41(3): 318–324.
- [4] 王泽通, 肖军霞, 郭丽萍, 等. 煎炸过程中食品基质对体系内(E, E)-2, 4-癸二烯醛含量及分布的影响[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(14): 32–41.
- [5] KURITA T. Principal component analysis (PCA)[M]// Computer vision, a reference guide. Cham: Springer International Publishing, 2020: 1–4.
- [6] VERMA V, SINGH V, CHAUHAN O P, et al. Comparative evaluation of conventional and advanced frying methods on hydroxymethylfurfural and acrylamide formation in French fries[J/OL]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2023, 83: 103233[2023-05-18]. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103233>.
- [7] LIU R, QI N, SUN J, et al. Effects of frying conditions on volatile composition and odor characteristics of fried pepper (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) oil[J/OL]. Foods, 2022, 11(11): 1661[2023-05-18]. <https://doi.org/10.3390/foods11111661>.
- [8] WANG B, LI H, HUANG Z, et al. Dynamic changes in the qualities and heterocyclic aromatic amines of roasted pork induced by frying temperature and time[J/OL]. Meat Sci, 2021, 176: 108457[2023-05-18]. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2021.108457>.
- [9] ZOU M, CHEN Y, HU C, et al. Physicochemical properties of rice bran blended oil in deep frying by principal component analysis[J]. J Food Sci Technol, 2022, 59(11): 4187–4197.
- [10] LI X, WU G, YANG F, et al. Influence of fried food and oil type on the distribution of polar compounds in discarded oil during restaurant deep frying[J]. Food Chem, 2019, 272: 12–17.
- [11] CAO X, LI X, SHU N, et al. The characteristics and analysis of polar compounds in deep-frying oil: A mini review[J]. Food Anal Meth, 2022, 15(10): 2767–2776.
- [12] 李徐, 徐小光, 刘睿杰, 等. 9 种市售稻米油极性物质含量的测定及组成分析[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(2): 120–124.
- [13] KAMAL-ELDIN A. Effect of fatty acids and tocopherols on the oxidative stability of vegetable oils[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2006, 108(12): 1051–1061.
- [14] 曲宗乔. 不同油脂的煎炸性能及煎炸专用油配制的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- [15] MULTARI S, MARSOL-VALL A, HEPONIEMI P, et al. Changes in the volatile profile, fatty acid composition and other markers of lipid oxidation of six different vegetable oils during short-term deep-frying[J]. Food Res Int, 2019, 122: 318–329.
- [16] LI X, LI J, WANG Y, et al. Effects of frying oils' fatty acids profile on the formation of polar lipids components and their retention in French fries over deep-frying process[J]. Food Chem, 2017, 237: 98–105.
- [17] 胡明明, 张权, 吴思纷, 等. 基于主成分分析的西式快餐条件下煎炸油品质评价[J]. 食品工业科技, 2023, 44(11): 287–296.
- [18] AHMAD M H, SHAHBAZ Z, IMRAN M, et al. Monitoring of frying process in canola oil blend using Fourier transform infrared and chemometrics techniques[J]. Food Sci Nutr, 2021, 9(11): 6089–6098.
- [19] PORTER N A, CALDWELL S E, MILLS K A. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids[J]. Lipids, 1995, 30(4): 277–290.
- [20] XU L, WU G, HUANG J, et al. Sensory-directed flavor analysis of key odorants compounds development of French fries and oils in the break-in, optimum and degrading frying stage[J]. Food Sci Hum Wellness, 2023, 12(1): 140–150.
- [21] ZHANG Q, QIN W, LIN D, et al. The changes in the volatile aldehydes formed during the deep-fat frying process[J]. J Food Sci Technol, 2015, 52(12): 7683–7696.
- [22] LIU Y, LI J, CHENG Y, et al. Effect of frying oils' fatty acid profile on quality, free radical and volatiles over deep-frying process: A comparative study using chemometrics[J]. LWT – Food Sci Technol, 2019, 101: 331–341.
- [23] XU X Q, TRAN V H, PALMER M, et al. Chemical and physical analyses and sensory evaluation of six deep-frying oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 1999, 76(9): 1091–1099.
- [24] TAKEOKA G R, FULL G H, DAO L T. Effect of heating on the characteristics and chemical composition of selected frying oils and fats[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45(8): 3244–3249.

说明外源乙烯利浸泡处理导致油茶种仁内源乙烯含量发生变化,具体变化成因的分子机制还有待更进一步研究。

3 结论

对采后油茶籽进行 1.5 g/L 乙烯利溶液浸泡处理,对油茶种仁含油率、可溶性糖和蔗糖含量及其油脂中不饱和脂肪酸含量的提高均有促进作用,同时改变了采后油茶种仁内源 ACC 含量的变化趋势,使原本的双峰型变为单峰型。采后油茶籽以 1.5 g/L 乙烯利溶液浸泡处理,在处理 9 d 进行榨油,出油率最高。

参考文献:

- [1] 陈庆潮,邱劲柏,林金凤. 油茶落花落果成因及防控技术[J]. 湖南林业科技, 2016, 43(5): 128-130.
- [2] 陈勇,廖朝阳,黄永红. 油茶成林保花保果技术[J]. 湖南林业科技, 2017, 44(6): 99-102.
- [3] LIU X X, LUO X F, LUO K X, et al. Small RNA sequencing reveals dynamic microRNA expression of important nutrient metabolism during development of *Camellia oleifera* fruit[J]. Int J Biol Sci, 2019, 15(2): 416-429.
- [4] 王彦花,刘娟,马小灵,等. 不同富硒方法对茶油品质特性及功能性成分的影响[J]. 食品工业科技, 2017, 38(5): 54-59.
- [5] WANG X, ZENG Q, VERARDO V, et al. Fatty acid and sterol composition of tea seed oils: Their comparison by the "FancyTiles" approach [J]. Food Chem, 2017, 233: 302-310.
- [6] 谭传波,田华,赖琼玮,等. 鲜榨山茶油中生物活性物质研究[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(11): 19-21.
- [7] 彭邵锋,陆佳,陈永忠,等. 油茶品种资源现状与良种筛选技术[J]. 经济林研究, 2012, 30(4): 174-179.
- [8] 王少斌,张亮,彭慧,等. 油茶的采摘贮藏管理[J]. 湖北林业科技, 2016, 45(6): 85-86.
- [9] 徐爱东. 乙烯利催熟对番茄果实营养品质影响的研究

进展[J]. 北方园艺, 2011(10): 181-184.

- [10] ZHANG L, LI S, LIU X, et al. Effects of ethephon on physicochemical and quality properties of kiwifruit during ripening [J]. Postharvest Biol Technol, 2012, 65: 69-75.
- [11] 李新峥,孔瑾,张建伟,等. 乙烯利不同催熟方式对番茄品质影响[J]. 北方园艺, 2001(2): 23-25.
- [12] NORDEY T, LÉCHAUDEL M, GÉNARD M, et al. Factors affecting ethylene and carbon dioxide concentrations during ripening: Incidence on final dry matter, total soluble solids content and acidity of mango fruit[J]. J Plant Physiol, 2016, 196/197: 70-78.
- [13] DHILLON W S, MAHAJAN B V C. Ethylene and ethephon induced fruit ripening in pear[J]. J Stored Prod Postharvest Res, 2011, 2(3): 45-51.
- [14] 李荣昌. 荔枝果实收获后用乙烯利催熟效果[J]. 广西热作科技, 1990(2): 45.
- [15] 吴桂苹,谷风林,魏来,等. 采后乙烯利处理对胡椒鲜果果皮脱除及品质的影响[J]. 热带作物学报, 2015, 36(2): 391-395.
- [16] 张帆航. 油茶 4 个主栽品种果实和种子发育比较研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2020.
- [17] 张志良,瞿伟菁,李小方. 植物生理学实验指导[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [18] 陈俊杰. 油茶成熟种子不同含水率的油脂代谢研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2017.
- [19] 吴建文,黄湘颖,黎贵卿,等. 光和温度对采后油茶果油脂转化的影响[J]. 食品工业, 2020, 41(11): 208-213.
- [20] 李好,方学智,钟海雁,等. 油茶籽成熟过程中油脂及营养物质变化的研究[J]. 林业科学研究, 2014, 27(1): 86-91.
- [21] 苗森浩,马仲,苏淑钗. 4 个品种油茶成熟期果实品质的变化[J]. 东北林业大学学报, 2023, 51(1): 37-44.
- [22] 陈涛,张劲松. 乙烯的生物合成与信号传递[J]. 植物学通报, 2006, 41(5): 519-530.

(上接第 28 页)

- [25] ALADEDUNYE F, PRZYBYLSKI R. Performance of palm olein and modified rapeseed, sunflower, and soybean oils in intermittent deep-frying [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(2): 144-152.
- [26] SHAROBA A M, RAMADAN M F. Impact of frying on fatty acid profile and rheological behaviour of some vegetable oils[J/OL]. J Food Process Technol, 2017, 3(7): 1000161 [2023-05-18]. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000161>.
- [27] 刘玉兰,王莹辉,张振山,等. 4 种油脂煎炸过程中维生素 E 组分含量变化的研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(12): 48-52.
- [28] RAMADAN M F. Oxidation of β -sitosterol and campesterol in sunflower oil upon deep- and pan-frying of French fries[J]. J Food Sci Technol, 2015, 52(10): 6301-6311.
- [29] HASSANIEN M F R, SHAROBA A M. Rheological characteristics of vegetable oils as affected by deep frying of French fries[J]. J Food Meas Charact, 2014, 8(3): 171-179.
- [30] GEWERS F L, FERREIRA G R, DE ARRUDA H F, et al. Principal component analysis: A natural approach to data exploration[J]. ACM Comput Surv, 2018, 54(4): 70.
- [31] LI L, ZHAO J, WANG C, et al. Comprehensive evaluation of robotic global performance based on modified principal component analysis[J/OL]. Int J Adv Rob Syst, 2020, 17(4): 172988141989688 [2023-05-18]. <https://doi.org/10.1177/1729881419896881>.
- [32] 龚家伟,任兴远,于泳,等. 大豆油与菜籽油煎炸薯条过程中的稳定性与适用性研究[J]. 美食研究, 2022, 39(3): 60-68.