

煎炸油中产生的极性成分对食品微观结构和质构的影响

邓 云^{1,2}, 吴 颖³, 杨铭铎¹, 余善鸣¹, 李云飞³

(1. 哈尔滨商业大学旅游烹饪学院, 哈尔滨 150076; 2 上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200030; 3 上海交通大学农业与生物学院食品科学与工程系, 上海 201101)

摘 要: 研究了煎炸油中产生的极性成分对食品微观结构和质构的影响。用硅胶柱色谱和高效体积排阻色谱测定了极性成分和聚合物含量变化, 油炸食品穿孔力和微观结构的变化分别用质构仪和显微镜进行测定和观察。结果表明随着油炸时间延长, 极性成分、聚合物含量呈线性增加且二者间也呈线性关系, 油炸食品的微观结构越来越差, 食品穿孔力虽没有明显变化, 但其剪切系数 (K_p) 有增加而压缩系数 (K_a) 有减小的趋势。油脂中的极性成分严重影响了食品的微观结构, 也在一定程度上影响了食品的 K_a 、 K_p 值, 但还不能完全通过 K_a 、 K_p 的变化来表示油品质对食品质构的影响。

关键词: 煎炸油; 极性成分; 质构; 微观结构; 聚合物; 色谱技术

中图分类号: TS201.1; TQ 645.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2004)06-0160-05

0 引言

以脂肪酸甘油三酯为基本成分的食用油脂是每个人日常膳食中必不可少的组成部分。中国油脂人均年消费量仅为 8 kg, 但年消费增长率高达 5.7%, 每年用于煎炸食品的油脂大约有百万吨^[1]。Saguy 等(2003)^[2]报道了在美国 1970 年快餐食品的消费为 60 亿美元, 而到 2000 年高达 1100 亿美元。油脂在高温时会发生许多物理化学变化, 产生各种挥发和非挥发性降解产物, 非挥发性产物随油脂一同被油炸食品吸收, 某些产物具有毒理学、营养学和感官方面的影响, 甚至危害人的身体健康, 所以这些油脂降解产物已引起人们广泛的关注^[3,4]。油脂中的极性成分随着加热时间的延长而不断增加, Rayner 等(1998)^[5]和 Sábido 等(1991)^[6]认为油脂中极性成分的总含量可作为衡量油脂品质的一个很好的指标。因此, 许多国家把使用过的油脂中极性成分含量达到 25%~27% 作为法定界限, 超过该值的油必须强制性地废弃^[2]。目前对煎炸油中极性成分的研究主要集中在其定性和定量分析、对油质理化性质的影响以及极性成分的毒理学研究等领域^[7-10]。为数不多的研究者如 Quiles 等(2002)^[11]、Pokorny 等(1999)^[12]和 Fillion 等(1998)^[13]报道了极性成分对油炸食品除质构外的品质的影响, 国内关于煎炸油的研究主要集中在油脂中的极性成分产生的因素^[14]、煎炸油品质检验^[15,16]和质量卫生变化及控制^[17,18]。笔者曾定性分析了油炸过程中油脂产生的极性组分及其对食品的营养成分、风味和感官指标(脆性、硬度、凝聚性和油性)等的影响^[19,20]。本文的目的在于进一步分析油脂在油炸过程产生的极性成分、聚合物对食品微观结构和质构的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

面粉(山东产); 色拉油(营口产); 猪肉、鸡蛋、胡萝卜、蘑菇、青椒等(当地超市所售)。

硅胶 60(70~230 目)、石油醚(沸程 35~60)、四氢呋喃、2,4-二硝基苯胍三氯甲烷等。

1.2 设备

液相色谱/质谱仪(LCQ 型, 美国 Finnigan 公司); 质构分析仪(TA XT2i 型, 英国); 电子显微镜(H430 型, 日本日立); 煎炸油过滤机(LF-20 型, 广州); 自制恒温电子油炸锅(20L, 0~300)等。

1.3 方法

1.3.1 油炸

先将面粉、猪肉、鸡蛋、胡萝卜、蘑菇、青椒、芹菜、青豆、葱、姜、蒜、盐及其它调味料捣碎后按一定的比例均匀混合, 做成质量为 75 g、形状为(10 cm × 8 cm × 2 cm)的块状食品。油炸温度为 180, 油料比为 3:1, 油炸时间为 2.5 min。用恒温电子油炸锅 8 d 共炸了 48 kg 食品。炸熟后沥油、冷却, 用作分析的食品用袋热封后降温至室温。在炸制新一批食品之前, 锅内油温应维持在(180 ± 2)。每天结束时, 关闭炸锅, 油脂马上用煎炸油过滤机过滤。第二天将过滤后的油倒入锅内, 再补充新鲜油使锅内每天有相同的油量。

1.3.2 煎炸油分析

在 8 d 油炸过程中, 每隔两天取 500 mL 过滤后的油脂进行测试, 同时将从快餐店收集的废油(极性成分含量超过 25%~27%)用滤纸过滤以除去食品残渣颗粒和外表皮屑。以此作对照。

1) 理化指标测试

(1) 黏度测量(数字黏度计); (2) 酸价测定(参照 GB/T 5530-85); (3) 过氧化值测定(参照 GB/T 5538-1995); (4) 游离脂肪酸测定(参照 GB 5009.6-85); (5) 羰基值测定: 取油样于试管中, 加入 2,4-二硝基苯胍三氯甲烷饱和溶液, 在 50 水浴中热 40 min, 在 455 nm 测定光密度 A 值。羰基值(A 455/g) = A 455/W。

收稿日期: 2003-10-15 修订日期: 2004-09-03

基金项目: 国家人事部留学人员科技活动择优资助项目(人 200106AD)

作者简介: 邓 云(1973-), 博士生, 主要从事食品冷链开发。上海市华山路 1954 号 上海交通大学制冷与低温工程研究所, 200030。Email: dengyun@sjtu.edu.cn

通讯作者: 李云飞, 教授, 博士生导师, 上海市七莘路 2678 号 上海交通大学食品科学与工程系, 201101。Email: yfli@sjtu.edu.cn

2) 油质中极性成分总含量测定: 硅胶柱色谱分析^[19]。

3) 油脂中聚合物含量的测定

油脂中二聚物和高聚物含量可用高效体积排阻色谱(HPSEC)来测量。HPSEC 主要由一个高效液相色谱(HPLC)泵、Rheodyne 进样器(Injector)和Walters 的折光检测器(恒温为 35)构成。

操作参数: 柱的选择: PL GEL, 30 cm × 0.8 cm (id), 孔径为 100Å (埃); 流动相: HPLC 等级的四氢呋喃; 流速: 0.85 mL/min; 操作柱温: 35 ; 注射量: 20 mL 油和四氢呋喃(1:1, v/v)。

在相同的检测器响应的条件下, 聚合物总含量以峰面积为基准进行计算。

1.3.3 油炸食品微观结构观察

用刀片从油炸食品取下横断面, 切成 4 mm × 4 mm 的块状进行处理后用扫描电子显微镜对第 1 天、第 4 天和第 8 天的油炸食品的外表皮横断面进行扫描观察。

1.3.4 油炸食品质构测试

用质构分析仪对 8 d 的油炸食品进行穿孔力测试。感力头分别选用直径为 1.0 mm、1.5 mm 和 2.0 mm 的圆柱形冲头。冲头以 2.0 mm/s 的速度向下运动直到与食品表面相接触, 再以 1.0 mm/s 的速度插入食品内。每块食品测 10 组读数, 取其平均值作为该食品的穿孔力。

Bourne^[21-23]提出: 1) 穿孔力由压缩力和剪切力组成; 2) 压缩力与穿孔的孔面积及食品的压缩强度成比例, 剪切力与穿孔的孔周长和食品的剪切强度成比例。可由如下方程表示:

$$F = Ka \cdot A + Kp \cdot P + C \quad (1)$$

式中 F ——穿孔力, N; A ——孔面积, m^2 ; P ——孔周长, m; C ——常数; Ka ——与面积有关的压缩系数, $N \cdot m^{-2}$; Kp ——与周长有关的剪切系数, $N \cdot m^{-1}$ 。

1.3.5 统计分析

用 SAS 计算机程序对数据进行变量和最小显著差异分析 ($P < 0.05$)。

2 试验结果与讨论

2.1 油脂理化指标的变化

油脂在高温下使用 8 d 后其理化指标变化如表 1 所示。由此可知, 随着加热时间的延长, 油脂的理化指标均有不同程度的增加, 但其含量没有超出其规定范围(游离脂肪酸含 $< 1\%$, 酸价 $< 5 \text{ mgKOH/g}$; 过氧化值 $< 0.15 \text{ } \mu\text{gO}_2/\text{g}$), 而废油严重超标。因此 8 d 油炸期间油脂是安全可食的。

2.2 油脂中极性成分总含量的变化

食用油脂加热后生成一些比正常植物油分子(甘油三酸酯)极性较大的一些物质, 主要是含有羟基、羧基、酮基、醛基等化合物; 在 8 d 油炸期间为了保持相同的油量(4.5 kg), 每天需补充一定量的新油(除第 2 天外

表 1 废油及经 8 d 油炸的油脂相关指标的变化

Table 1 Changes of physicochemical properties of discarded oil and frying oil used for eight days

油炸时间/d	黏度 /mPa·s	游离脂肪酸/%	酸价 /mgKOH·g ⁻¹	过氧化值 /μgO ₂ ·g ⁻¹	羰基值 /A455·g ⁻¹
1	4.81	0.22	0.15	0.08	1.07
2	7.12	0.34	0.19	0.09	1.66
4	11.30	0.51	0.24	0.10	2.61
6	15.43	0.68	0.29	0.11	3.80
8	18.65	0.79	0.31	0.12	5.12
废油	22.82	3.64	6.30	0.22	10.33

补充的油量都不超过 1 kg)^[19]。将油脂的使用天数与极性成分含量作图(图 1)可得回归方程: $y = 1.6782x + 1.38, R^2 = 0.9742$ 。由图 1 可知, 在 8 d 油炸期间, 极性成分含量由 3.6% 增至 10.1%, 由于补充的油量相对较小, 可近似的认为煎炸油产生的极性成分与使用天数呈线性关系。

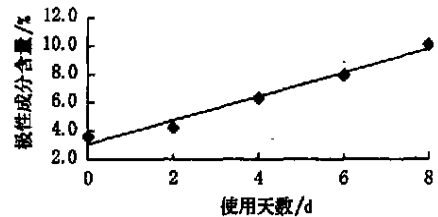


图 1 在 8 d 油炸期间油脂中极性成分的含量

Fig. 1 Total content of polar components in frying oil used for over 8-day frying period

2.3 油脂中聚合物总含量的变化

油炸过程中产生的聚合物包括二聚体化合物、三聚体化合物和分子化合物等。从图 2 可知, 聚合物随油脂的降解程度加深而线性增加 ($y = 0.302x + 0.905, R^2 = 0.969$)。在 8 d 油炸期间, 油脂中聚合物的含量从 1.27% (新鲜油) 增加到 2.36% (第 8 天)。聚合物的产生影响了油的品质, 同时还影响了食品的水分损失和吸油情况。Blumenthal^[3]还认为油脂的比热随着聚合物量的增加而增加。Tseng 等^[4]也报道过大豆油在油炸 30 h 后, 传热系数明显下降且与油脂的粘度呈负相关性 (-0.98)。Ufheil 等(1996)^[9]认为降解油中的聚合物可能阻碍油的吸收, 使油很难渗入食品内, 导致吸油量减

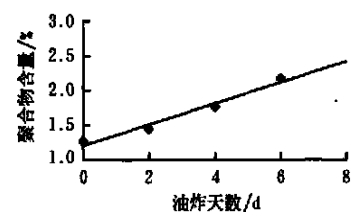


图 2 8 d 油炸期间聚合物含量变化

Fig. 2 Total content of polymers in frying oil used for over 8-day frying period

少;同时也减少了从食品上沥掉的油量,因此增加了吸油量。

图 3 显示了在 8 d 油炸期间油脂中产生的聚合物与极性成分含量呈线性关系 ($y = 1.67x + 1.41, R^2 = 0.9742$)。Sobralio 等^[6]报道了在 12 d 油炸期间棕榈油中产生的聚合物含量与极性成分含量也存在一定的关系。

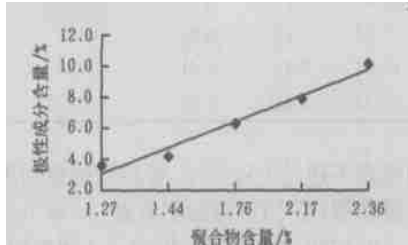


图 3 8 d 油炸期间聚合物与极性成分含量变化关系
Fig 3 Relationship between the percentages of polymers and polar components over 8-day frying period

在 8 d 油炸期间油脂的降解逐渐加深,尽管理化指标仍在规定范围内,但油脂的极性成分、聚合物随油炸时间线性增加,增加量与油脂本身的饱和度和油的更新率、补充量以及油炸食品的组成等因素关系。所以认真考虑油脂中的极性成分、聚合物对油炸食品的品质影响是必要的。

2.4 油炸食品的微观结构

在油炸过程中形成的外皮壳是食品美味可口的特征之一,它约含有 3% 的水分。外皮壳的厚度与时间等因素有关,它的形成影响了质热传递。研究表明食品的吸油主要发生在外皮壳,这表明吸油主要集中在水分容易损失的地方,分布方式很大程度上取决于食品的结构^[6,9]。食品的这种疏松结构是影响食品吸油的因素之一,表现为食品的最终吸油量与食品的多孔性有相关,在油炸过程中孔与吸油量均增加且相互依赖^[9]。本试验用电子显微镜来观察油炸食品外表皮横断面的微观结构如图 4a~ 4c。

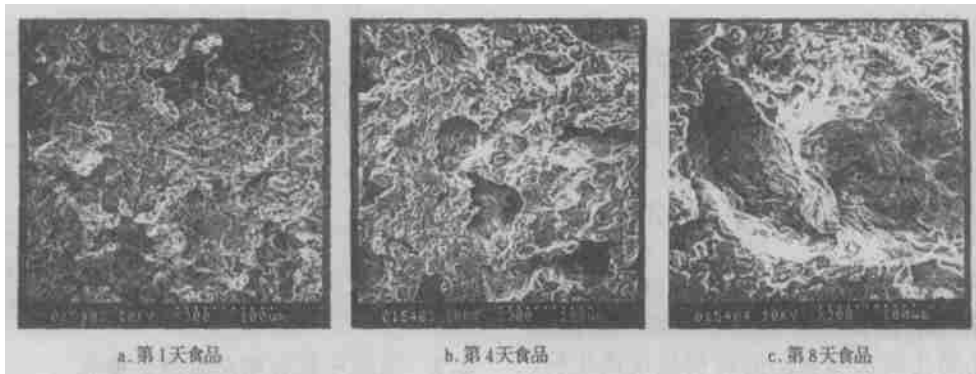


图 4 油炸食品外表皮横断面的微观结构扫描电镜图
Fig 4 Scanning electron micrograph of the microstructure of the transverse-section of the crust of the fried food of food Scale bar: 100 μm, Magnification: 300X

从图 4 中看出:结构状态第 1 天最好,由于油脂中的极性成分很少,对水分的蒸发几乎没有影响,气孔分布较均匀,形成海绵状疏松结构;第 4 天次之,这是由于产生的极性成分或大的聚合物阻碍了水分的均匀蒸发,气孔大小不均,且还有局部塌陷现象;第八天相对差一些,大量的极性成分和聚合物使水分蒸发速率降低,局部的甚至非常低,使气孔极不均匀,出现严重的塌陷现象。食品的微观结构的这种变化与感官评价中的脆性和凝聚性变化(随着油炸时间的增加而降低)^[19]是基本一致的。

2.5 油炸食品品质的变化

食品质地是指通过接触而感觉到的食品的一组物理特性,这些特性与食品受力后的变形、破裂和流动有关,且是作用力、作用时间和变形量的函数^[24]。食品质地特性包括力学特性(硬度、咀嚼性和黏性等)、几何特性(颗粒大小和形状)和组成特性(水分和脂肪含量等)。从图 5 可以看出,在整个 8 d 油炸期间食品的穿孔力没有非常明显的差异,第 1 天油炸食品的穿孔力比其余 7 d 的稍微低些,这可能是由食品原料本身的差异引起,

而用废油炸制的食品的穿孔力明显高于其余 8 d,这与废油中的高极性成分含量(26.70%)有关。

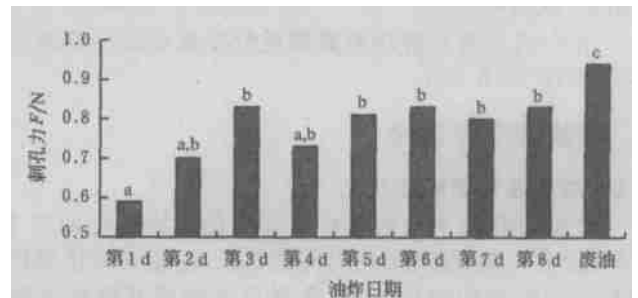


图 5 在 8 d 油炸期间油炸食品穿孔力的变化
(冲头:直径为 1.0 mm;带有相同字母的差异不显著 ($P < 0.05$))
Fig 5 Changes of puncture force of fried food over 8-day frying period (Punch probe: diameter 1.0 mm; Bars with the same letter are not significantly different ($P < 0.05$))

Bourne^[21-23]认为压缩系数与硬度有关,剪切系数与坚韧性(toughness)有关,同时这两个系数还受穿孔面积和直径的影响。根据方程式(1)用 F/A 对 $1/D$ 和 F/P 对 D 作图(图未给出),根据其斜率和截距求出剪

切系数 (K_p) 和出压缩系数 (K_a) (见表 2), 这两个系数的变化如图 6 所示。

表 2 在 8 天油炸期间油炸食品的压缩系数和剪切系数

Table 2 Compression coefficient (K_a) and shear coefficient (K_p) of fried food over 8-day frying period

	$K_a/10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$		$K_p/10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	
	截距	斜率	斜率	截距
	F/A vs 1/D	F/P vs D	F/A vs 1/D	F/P vs D
第 1 天	26.72	26.76	1.51	1.51
第 2 天	-1.59	0.92	2.62	2.54
第 3 天	22.04	21.87	1.74	1.75
第 4 天	7.57	8.85	2.32	2.21
第 5 天	7.62	7.53	2.44	2.39
第 6 天	3.22	3.49	2.42	2.47
第 7 天	5.36	4.92	2.50	2.53
第 8 天	10.42	10.40	2.35	2.36

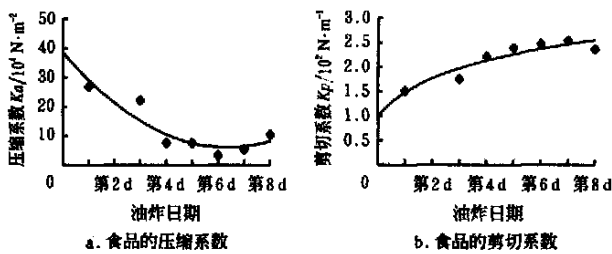


图 6 在 8 d 油炸期间食品的压缩系数和剪切系数的变化

Fig. 6 Changes of K_a & K_p of fried food over 8-day frying period

食品的压缩系数一直减小至第 6 天, 接着开始增加至第 8 天。食品压缩系数与油炸时间的回归方程为: $y = 0.8027x^2 - 11.807x + 49.467, R^2 = 0.8998$; 食品的剪切系数一直增加到第 4 天, 接着保持恒定至第 8 天, 食品的剪切系数与油炸时间的回归方程为: $y = 0.7102\ln(x) + 0.9869, R^2 = 0.90588$ 。

通过感官评价得到的油性和硬度与油脂的品质没有显示出明显的关系, 而脆度和凝聚性随着油的降解有逐渐较小的趋势^[19]。在油炸期间 K_a 的变化与感官脆性和凝聚性得分变化趋势一样, 然而 K_p 与任何测试的感官特性都没有呈现明显的关系。这表明食品的 K_a 、 K_p 在一定程度上受到了油劣变程度的影响, 但想通过 K_a 、 K_p 的变化来显示油品质怎样影响质构特性, 这种关系仍然不清楚。 K_a 和 K_p 的变化, 也许反映了食品在化学性质和物质组成上的变化, 这些变化可就是由油脂品质引起的。

3 结 论

在 8 天油炸期间, 尽管油脂的游离脂肪酸、过氧化值等理化指标没有超出规定的界限, 但随着油炸时间的增加, 油中的极性成分、聚合物的含量线性增加, 并且聚合物的增加量与极性成分的增加量也呈线性关系; 随着极性成分和聚合物含量的增加, 油炸食品的微观结构越来越来差, 甚至有严重的塌陷现象, 这与感官评价中的脆性和凝聚性的变化相吻合; 在油炸期间食品的穿孔力

变化没有显著性差异, 但剪切系数随着油中极性成分的增加稍有增加, 压缩系数有降低的趋势, 压缩系数的变化与感官脆性和凝聚性得分变化趋势一样, 而剪切系数与任何测试的感官特性都没有呈现明显的关系。在油炸食品工业中为了防止煎炸油产生大量的极性成分及其对食品品质的影响, 所以必须注意食品原料的挑选和油炸工艺的严格控制, 适当添加煎炸油抗氧化剂有助于防止油脂的劣变。

[参 考 文 献]

- [1] 相海, 李子明, 周海军. 新时期我国油脂业的现状与展望[J]. 粮油加工与食品机械, 2003, 1: 6-9.
- [2] Saguy S I, Dina I. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 56: 143-152.
- [3] Blumenthal M M. A new look at the chemistry and physics of deep-fat frying[J]. Food Technology, 1991, 45(2): 68-71.
- [4] Tseng Y C, Moreira R, Sun X. Total frying time effects on soybean-oil deterioration and tortilla chip quality[J]. International Journal of Food Science and Technology, 1996, 31: 287-294.
- [5] Rayner C, Rowney M, Zeglinski P. Composition and quality of deep-fat frying oil from fast food outlets in Victoria[J]. Food Australia, 1998, 50(2): 88-91.
- [6] Schödl J L, Kaitaranta J, Grandgirard A, et al. Quality assessment of industrial prefried French fries[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1991, 68: 299-302.
- [7] Byrdwell W C, Neff W E. Non-volatile products of triolein produced at frying temperatures characterized using liquid chromatography with online mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 852(2): 417-432.
- [8] Hvattum E, Røsjø C, Gjølven C, et al. Effect of soybean oil and fish oil on individual molecular species of Atlantic salmon head kidney phospholipids determined by normal-phase liquid chromatography coupled to negative ion electrospray tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2000, 748(1): 137-149.
- [9] Ufheil G, Escher F. Dynamics of oil uptake during deep-fat frying of potato slices[J]. Lebensmittel-Technologie, 1996, 29: 640-644.
- [10] Seow A, Poh W T, Teh M, et al. Fumes from meat cooking and lung cancer risk in Chinese women[J]. Cancer Epidemiology biomarkers and prevention, 2000, 9(11): 1215-1221.
- [11] Quiles J L, Ramírez-Tortosa M C, Gómez J A, et al. Role of vitamin E and phenolic compounds in the antioxidant capacity, measured by ESR, of virgin olive, olive and sunflower oils after frying[J]. Food Chemistry, 2002, 76(4): 461-468.
- [12] Pokony J, Rábová Z. Effect of food components on

- changes in frying oil [J]. Food Technology Biotechnology, 1999, 37(2): 139- 143
- [13] Fillion L., Henry C J K. Nutrient losses and gains during frying: a review [J]. International Journal of Food Science and Nutrition, 1998, 49: 157- 168
- [14] 黄苏萍, 徐咏薇. 影响煎炸油中极性组分生成因素的实验研究[J]. 中国卫生检验, 2000, 10(4): 417- 418
- [15] 吴时敏. 煎炸过程中油脂质量评定[J]. 粮食与油脂, 2000, 5: 33- 35
- [16] 姚晓敏, 孙向军, 徐建强. 煎炸油质变检验初探[J]. 中国食物与营养, 2000, 5: 28- 30
- [17] 杨富民. 油炸方便面生产中危害分析与关键控制点(HACCP)管理方案的研究与应用[J]. 农业工程学报, 2000, 16(1): 35- 38
- [18] 尚永彪, 吴雪琴, 李洪军, 等. 利用CYTL-1型食用油净化机处理煎炸油后质量变化研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(6): 241- 244
- [19] 邓云, 杨铭铎, 李健, 等. 油炸过程中油脂极性成分的产生对食品品质的影响[J]. 华南理工大学学报, 2004, 32(6): 49- 54
- [20] 邓云. 快餐食品油炸工艺条件及油脂劣变对其品质的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学食品学院, 2002
- [21] Bourne M C. Method for obtaining compression and shear coefficients of food using cylindrical punches[J]. Journal of Texture Studies, 1975, 5: 459- 469
- [22] Bourne M C. Texture, viscosity, food [A]. In: Food Texture and viscosity[M]. New York: Academic Press, 1982, 1- 1- 23
- [23] Bourne M C. Measure of shear and compression components of puncture tests [J]. Journal of Food Science, 1966, 31: 282- 291
- [24] Bourne M C. Texture evaluation of horticulture crops [J]. HortScience, 1980, 15: 51- 56

Effects of polar components in frying oil on microstructure and texture of fried food

Deng Yun^{1,2}, Wu Ying³, Yang Mingduo¹, Yu Shanming¹, Li Yunfei³

(1. School of Tourism and Cuisine, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;

2. Institute of Refrigeration & Cryogenic Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China;

3. School of Agriculture & Biology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201101, China)

Abstract During the process of frying, the content changes in polar components produced in frying oil were determined by silica column chromatography and HPSEC, and their effects on the microstructure and texture of fried food were discussed. The puncture forces and microstructures of fried food were analyzed using Textural Analyzer and Electron Microscopy, respectively. With the increase of frying time, the total contents of polar components or polymers increased linearly; the microstructure became worse and worse, few changes in food puncture were observed, but its compression coefficient decreased while shear coefficient slightly increased. The polar components produced in frying oil greatly affected the microstructure and influenced the values of Ka and Kp to a certain extent, but the effects of polar components on texture of fried food were partly characterized by the changes in values of Ka and Kp .

Key words: frying oil; polar components; texture; microstructure; polymers; chromatogram technology