



连伟帅,孙晓洋,高雪琴. DAG 和 LML 型结构脂质的热力学及煎炸应用特性研究[J]. 轻工学报,2024,39(1):38-47,56.  
LIAN W S, SUN X Y, GAO X Q. Thermodynamic and frying application properties of DAG and LML structured lipids[J]. Journal of Light Industry, 2024, 39(1): 38-47, 56. DOI: 10. 12187/2024. 01. 005

# DAG 和 LML 型结构脂质的热力学及煎炸应用特性研究

连伟帅,孙晓洋,高雪琴

河南牧业经济学院 食品与生物工程学院,河南 郑州 450046

**摘要:**以功能性健康油脂甘油二酯(Diacylglycerol, DAG)和长-中-长(Long-Medium-Long, LML)型结构脂质为研究对象,大豆油为对照,研究50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质的理化性质、热力学特性及煎炸应用特性。结果表明:50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质与大豆油的黏度、密度和过氧化值(POV)基本保持一致,且三者的茴香胺值( $AnV$ )均高于大豆油;与大豆油相比,50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质中的甘油酯组成和脂肪酸组成仅有由结构与引入脂肪酸的不同而引起的差异,没有发生其他明显变化;50%DAG和90%DAG中的—OH及LML型结构脂质中的中链脂肪酸均会引起油脂失重起始温度降低,且50%DAG和90%DAG均会出现温度跨度较大的熔融曲线;50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质在 $3470\text{ cm}^{-1}$ 、 $1400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $722\text{ cm}^{-1}$ 等处均出现由结构不同引起的吸收峰差异;连续高温煎炸后,50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质的 $AV$ 、 $POV$ 、色度、水分含量、 $AnV$ 和甘油酯组成及被煎炸土豆条的质构特性均体现出良好的稳定性。总之,50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质在高温连续煎炸中能保持良好稳定性,满足国家煎炸用油标准,可作为日常煎炸用油使用。

**关键词:**功能性油脂;甘油二酯;长-中-长型结构脂质;热力学特性;煎炸应用特性

**中图分类号:**TS202 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2024)01-0038-11

## 0 引言

油脂是我们日常饮食中必不可少的一种食品原料,具有独特的风味。但过量摄入油脂会引起脂肪累积,导致肥胖及由肥胖引起的多种慢性疾病<sup>[1]</sup>。研究<sup>[2]</sup>证实,甘油二酯(Diacylglycerol, DAG)具有与天然动植物油脂相同的脂肪酸组成,是一种既具有油脂风味,又不会使脂肪在体内累积的健康油脂,但目前针对其理化性质及应用的研究仍较少。目前市

场上流通的“Enova”食用油脂产品,是将混合油脂水解后,分离提取游离脂肪酸,并对液体脂肪酸进行酯化而获得的DAG产品,该产品的脂肪酸组成已与天然动植物油脂大不相同。

Y. Cao等<sup>[3]</sup>在DAG的基础上开发了长-中-长(Long-Medium-Long, LML)型结构脂质,并初步证实该结构脂质具有与DAG相似的可降低餐后血脂水平、减少实验动物体内脂肪累积等生理功能,具有替代日常食用油脂的潜力。作为一种新型结构脂质,

收稿日期:2023-09-02;修回日期:2024-01-05;出版日期:2024-02-15

基金项目:河南省科技攻关项目(212102110340)

作者简介:连伟帅(1988—),男,河南省郑州市人,河南牧业经济学院讲师,博士,主要研究方向为功能性食品的酶法定向开发与应用。E-mail: lianws\_scut@163.com

目前LML型结构脂质的制备还处于起步阶段,但因其结构与常规油脂中的甘油三酯(Triacylglycerol, TAG)相似性较高,故具有良好的应用前景<sup>[4]</sup>。

在日常食品加工中,食用油脂的应用非常广泛,其中,煎炸工艺对其品质的要求最高<sup>[5]</sup>。在煎炸工艺中,食用油脂需长时间处于较高温度,而高温对其理化性质及稳定性的要求均较其他加工工艺更为苛刻<sup>[6]</sup>。

基于此,本研究拟以近年来热门的功能性健康油脂DAG(50%DAG、90%DAG)和LML型结构脂质为研究对象,针对目前三者理化性质的分析不全面且缺乏应用特性研究的现状,以大豆油为对照,研究其理化性质、热力学特性及煎炸应用特性,以期功能性油脂在日常膳食中的应用提供科学依据和参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与试剂

一级大豆油、新鲜荷兰土豆,广州市售;*p*-茴香胺试剂、卡尔费休试剂,百灵威科技有限公司;淀粉指示剂,国药集团化学试剂有限公司;乙醚、异丙醇、三氯甲烷、冰乙酸、硫代硫酸钠、异辛烷,上海润捷化学试剂有限公司;37种脂肪酸甲酯标准品,上海Sigma-Aldrich有限公司。以上试剂均为分析纯。

### 1.2 主要仪器与设备

Agilent 7890A型气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;Waters 2695型高效液相色谱仪,美国Waters公司;PB-10标准型pH计,德国Sartorius公司;V20 S型卡尔·费休水分测定仪,瑞士Mettler Toledo公司;NDJ-1型旋转式黏度仪,上海精科有限公司;VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,德国Spectro公司;TG 209 F1 Libra型热重分析仪、DSC 214型差示扫描量热仪,德国Netzsch公司;TA. XT. plus型质构仪,英国SMS公司;AF229型全自动分光光度计,德国罗威邦公司;AVANCE III HD600型脉冲核磁共振仪,德国Bruker公司。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 DAG和LML型结构脂质制备** 参照D. M. Li等<sup>[7]</sup>的方法制备DAG,所得DAG的含量为90%,

根据实验需要,使用大豆油进行稀释。参照W. S. Lian等<sup>[8]</sup>的方法,以大豆油乙酯与三辛酸甘油酯进行酯交换制得LML型结构脂质,其中TAG的含量在99.2%以上,中链脂肪酸含量不低于30%。

**1.3.2 油脂样品理化指标测定** 1)酸价(AV)测定。参照《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》(GB 5009.229—2016)<sup>[9]</sup>,称取约2 g油脂样品(*m*)于250 mL锥形瓶中,加入50 mL乙醚-异丙醇混合液(*V*(乙醚):*V*(异丙醇)=1:1)和3滴酚酞指示剂,振摇混匀;用0.05 mol/L的KOH溶液对样品进行滴定,当试样初现微红色且15 s内无明显褪色时,为滴定终点。记录所消耗的KOH溶液体积(*V*/mL);同时进行空白实验,并记录所消耗的KOH溶液体积(*V*<sub>0</sub>/mL)。按下式计算AV/(mg KOH·g<sup>-1</sup>):

$$AV = (V - V_0) \times c \times 56.1/m$$

式中,*c*为KOH溶液浓度。

2)过氧化值(POV)测定。参照《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》(GB 5009.227—2016)<sup>[10]</sup>,称取2~3 g油脂样品(*m*<sub>1</sub>)于250 mL碘量瓶中,加入30 mL三氯甲烷-冰乙酸混合液,轻轻振摇混匀;加入1 mL饱和KI溶液,塞紧瓶盖,振摇0.5 min,静置3 min;加入100 mL蒸馏水,摇匀后,立即用0.002 mol/L的硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色;加入1 mL淀粉指示剂,继续滴定并摇晃,溶液蓝色消失为终点,记录所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积(*V*<sub>1</sub>/mL);同时进行空白实验,并记录所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积(*V*'<sub>0</sub>(≤0.1 mL))。按下式计算POV/(g·(100 g)<sup>-1</sup>):

$$POV = (V_1 - V'_0) \times c' \times 0.1269 \times 100/m_1$$

式中,*c*'为硫代硫酸钠标准溶液浓度。

3)茴香胺值(AnV)测定。参照《动植物油脂 茴香胺值的测定》(GB/T 24304—2009)<sup>[11]</sup>,称取1 g油脂样品(*m*<sub>2</sub>),用异辛烷定容至50 mL(*V*<sub>2</sub>);在具塞试管中加入5 mL样品溶液和1 mL冰醋酸,盖上盖子后摇匀,暗处静置8 min后,在2 min内将样品溶液转移至比色皿中,用异辛烷在350 nm处校正零点,以异辛烷为对照,测定吸光度(*A*<sub>0</sub>);在具塞试管中加入5 mL样品溶液和1 mL茴香胺试剂,按照上述方法测定吸光度(*A*<sub>1</sub>);在具塞试管中加入5 mL

异辛烷和1 mL 茴香胺试剂,按照上述方法测定吸光度( $A_2$ )。按照下式计算  $AnV/(mmol \cdot kg^{-1})$ :

$$AnV = V_2 \times 1.2 \times (A_1 - A_2 - A_0)/m_2$$

4) 水分含量测定。参照马跃龙等<sup>[12]</sup>的方法,将一定体积的卡尔·费休试剂 A 液加入反应瓶中,浸没铂金电极,边搅拌边用卡尔·费休试剂 B 液预滴定至终点;准确加入 100 mg 油脂样品(减差法),用卡尔·费休试剂 B 液预滴定至终点,记录检测到的水分含量。

5) 色度测定。参照王海霞<sup>[13]</sup>的方法,采用全自动分光光度仪进行测定。使用基色板对仪器进行校准后,称取约 25 g 油脂样品于槽型比色皿中,置于仪器上进行测定,读取  $L^*$ (亮度值)、 $a^*$ (红度值)和  $b^*$ (黄度值);将比色皿用乙醇冲洗并吹干后,再测定下一个油脂样品。

6) 黏度测定。将一定体积的油脂样品放入旋转式黏度仪容器中,使转子在液体中匀速旋转,待数值趋于稳定后读取数值,即为油脂样品的黏度。

**1.3.3 油脂样品性质测定** 1) 甘油酯组成测定。参照 D. M. Li 等<sup>[14]</sup>的方法,将经无水硫酸钠脱水后的 20  $\mu$ L 油脂样品加入 1 mL 流动相( $V$ (正己烷): $V$ (异丙醇): $V$ (甲酸)=18:1:0.003)中,采用高效液相色谱仪测定油脂样品中的甘油酯组成。具体分析条件为:Phenomenex Luna 5 $\mu$ m Silica 100A 色谱柱(250 mm $\times$ 4.60 mm),柱温箱温度 30  $^{\circ}$ C,流动相流速 1 mL/min,柱压 2.76 MPa,进样量 10  $\mu$ L。

2) 脂肪酸组成测定。参照 X. M. Wang 等<sup>[15]</sup>的方法,采用气相色谱仪(色谱柱为 CP-SIL88 毛细管柱)测定油脂样品中的脂肪酸。具体分析条件为:柱前压 137 kPa,分流比 25:1,  $N_2$  流量 25 mL/min,空气流量 400 mL/min,  $H_2$  流量 40 mL/min;升温程序为在 140  $^{\circ}$ C 保留 5 min,以 4  $^{\circ}$ C/min 速率升温至 200  $^{\circ}$ C 并保留 2 min,再以 4  $^{\circ}$ C/min 速率升温至 220  $^{\circ}$ C 并保留 17 min。

3) FTIR 谱图测定。参照 P. N. G. Siou 等<sup>[16]</sup>的方法,将除水后的油脂样品均匀涂抹至模型压片上,再置于 FTIR 仪上进行检测,检测波数为 4000~400  $cm^{-1}$ 。

4) 热重分析(TG)方法。参照顾敏芬等<sup>[17]</sup>的方

法,采用热重分析仪对油脂样品进行 TG 分析。检测温度为室温至 600  $^{\circ}$ C,升温速率为 10  $^{\circ}$ C/min,记录油脂样品在加热过程中的失重起始温度、失重峰值温度及失重速率曲线。

5) 差示扫描量热分析(DSC)方法。参照 L. Zhao 等<sup>[18]</sup>的方法,采用差示扫描量热仪对油脂样品进行 DSC 分析。检测温度为 -70~80  $^{\circ}$ C,升温速率为 10  $^{\circ}$ C/min,对检测得到的油脂结晶曲线进行分析,记录结晶起始温度、结束温度、峰值温度等指标。

6) 固体脂肪含量(SFC)测定。参照《动植物油脂 脉冲核磁共振法测定固体脂肪含量 间接法》(GB/T 37517—2019)<sup>[19]</sup>,称取 3~4 mg 油脂样品于脉冲核磁共振仪的核磁管中,置于 60  $^{\circ}$ C 水浴中恒温加热 1 h,使油脂样品完全呈液态后,在 0  $^{\circ}$ C 条件下冷却 30 min,将预冷后的油脂样品在 5~30  $^{\circ}$ C 条件下进行检测。每个温度检测时均应预热 30 min。

**1.3.4 油脂样品高温煎炸实验** 1) 实验设计及取样。取大豆油、DAG 和 LML 型结构脂质各 3 L,分别置于 4.5 L 油炸锅中,将油炸锅温度设置为 180  $^{\circ}$ C,加热稳定 1 h 以上,待温度稳定在(180 $\pm$ 5) $^{\circ}$ C后,待用。将新鲜荷兰土豆洗净去皮,切成 1 cm $\times$ 1 cm $\times$ 8 cm 土豆条,开水漂烫 2 min 后,置于冷水中,备用。每次煎炸土豆条 200 g,煎炸持续 5 min,间隔 15 min 后再进行下一次煎炸实验,每小时煎炸 3 个批次土豆条。取煎炸第 0 h、2 h、4 h、6 h、8 h 和 10 h 的油脂样品各 50 mL,冷却后保存于 -20  $^{\circ}$ C 冰箱中,并取 1 批次、7 批次、13 批次、19 批次、25 批次和 30 批次的煎炸土豆,备用。

2) 煎炸后油脂分析方法。煎炸后油脂样品的理化指标按照 1.3.2 方法进行测定。

3) 被煎炸土豆条质构特性测定。参照 R. Xiong 等<sup>[20]</sup>的方法,采用质构仪分析被煎炸土豆条的质构特性<sup>[21]</sup>。采用 P/50 探头进行全质构(TPA)分析:测前和测中速度均为 1 mm/s,测后速度为 5 mm/s,压缩比为 75%,两次压缩之间停顿 5 s,出发力值为 0.2 N。采用 A/WEG 探头进行剪切力分析:测前和测中速度均为 1 mm/s,测后速度为 5 mm/s,压缩比为 95%,出发力值为 0.2 N。

## 1.4 数据统计与分析

每组实验均重复 3 次,数据通过 SPSS 分析软件

进行处理,结果使用(平均值 $\pm$ 标准差)表示,同因素不同水平进行单因素方差分析(ANOVA),采用软件Origin 9.0绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 DAG和LML型结构脂质的甘油酯和脂肪酸组成分析

DAG和LML型结构脂质的甘油酯和脂肪酸组成见表1。由表1可知,大豆油和LML型结构脂质的主要组分为TAG,只有少量DAG存在;50%DAG和90%DAG的脂肪酸组成与大豆油的脂肪酸组成基本一致;LML型结构脂质中C8:0含量为30.28%,且含有少量C10:0(0.13%),其余脂肪酸的组成与大豆油的脂肪酸组成也基本保持一致。

### 2.2 DAG和LML型结构脂质的理化性质分析

DAG和LML型结构脂质的理化指标见表2。由表2可知,4种油脂的色度中, $L^*$ 和 $a^*$ 基本相同, $b^*$ 随着油脂中DAG含量的增加而增加,而LML型结构脂质的 $a^*$ 、 $b^*$ 与大豆油相比均略有增加,但低于50%DAG和90%DAG,这可能是因为DAG和LML型结构脂质在经分子蒸馏分离时,180℃的高温导致油脂色度有一定程度的加深。在新版《大

豆油》(GB/T 1535—2017)<sup>[22]</sup>中,对一级大豆油的色泽要求为淡黄色或浅黄色,而在旧版《大豆油》(GB/T 1535—2003)<sup>[23]</sup>中,要求一级大豆油的 $b^*$ 应低于20, $a^*$ 应低于2,而4种油脂的色度均符合上述标准。与大豆油相比,50%DAG和90%DAG的黏度均增加了0.2 Pa·s,而密度基本一致,这表明油脂的密度受甘油酯分子结构和脂肪酸组成改变的影响较小。50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质的AV和POV均低于国家一级大豆油要求的0.5 mg KOH/g和0.13 g/100 g。相较于大豆油,50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质的AnV均有所升高,这可能是因为精炼过程中温度较低,实验室自制设备不能达到优异的脱臭条件,但该数值仍处于较低水平,与胡桃油的AnV(6.35 mmol/kg)较接近<sup>[22]</sup>。

### 2.3 DAG和LML型结构脂质的FTIR分析

DAG和LML型结构脂质的FTIR谱图如图1所示。由图1可知,4种油脂的FTIR谱图整体上变化趋势一致,这与其脂肪酸酯结构均以甘油为骨架相关。但在3470 cm<sup>-1</sup>处,LML型结构脂质与大豆油均未出现吸收峰,50%DAG出现较小吸收峰,而90%DAG则出现明显的吸收峰,归属于羟基(—OH)所呈现的拉伸振动吸收峰,这与DAG结构

表1 DAG和LML型结构脂质的甘油酯和脂肪酸组成  
Table 1 Glyceride and fatty acid composition of DAG and LML structured lipids

类别	组分	大豆油	50% DAG	90% DAG	LML型结构脂质	%
甘油酯	TAG	99.15	49.91	10.04	99.32	
	1,3-DAG	0.48	33.14	59.89	0.36	
	1,2-DAG	0.25	16.31	29.85	0.17	
	单甘脂(MAG)	—	0.52	0.67	—	
	游离脂肪酸(FFA)	0.12	0.12	0.14	0.15	
脂肪酸	C8:0	—	—	—	30.28	
	C10:0	—	—	—	0.13	
	C14:0	0.07	0.05	0.06	0.05	
	C16:0	10.98	10.41	9.37	7.69	
	C17:0	0.14	0.13	0.13	0.10	
	C18:0	4.05	3.87	3.31	2.83	
	C18:1(n-9)	22.49	23.17	25.47	15.74	
	C18:2(n-6)	54.66	54.53	54.49	38.26	
	C18:3(n-3)	5.94	5.71	5.84	4.16	
	C18:3(n-6)	0.62	0.59	0.63	0.44	
	C20:0	0.27	0.21	0.14	0.19	
C20:1	0.79	0.71	0.55	0.55		

注:—表示未检测到。下同。

中甘油骨架上空位—OH 结构呈正相关关系。在  $3008\text{ cm}^{-1}$  和  $2954\text{ cm}^{-1}$  处,也呈现出 90%DAG 和大豆油的峰面积高于 LML 型结构脂质和 50%DAG 峰面积的情况,此处的吸收峰是由  $\text{cis}=\text{C}-\text{H}$  的拉伸振动及  $-\text{CH}_3$  的非对称拉伸振动引起的<sup>[16]</sup>。在  $1400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  处,大部分吸收峰是由  $-\text{C}-\text{O}$  的拉伸振动引起的,4 种油脂在此处表现出一定的差异。在  $722\text{ cm}^{-1}$  处出现  $\text{cis}-\text{CH}=\text{CH}$  的弯曲振

动所引起的吸收峰,4 种油脂也表现出一定的差异<sup>[24]</sup>。综上所述,LML 型结构脂质和大豆油在 FTIR 谱图中所呈现的吸收峰变化基本一致,而 50%DAG、90%DAG 与大豆油相比,在  $3470\text{ cm}^{-1}$  处出现了明显的特征吸收峰。

### 2.4 DAG 和 LML 型结构脂质的 TG 分析

DAG 和 LML 型结构脂质的 TG 分析如图 2 所示。由图 2 可知,大豆油的失重峰值为  $409.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,50%DAG 的失重峰值为  $412.2\text{ }^\circ\text{C}$ ,但 50%DAG 的失

表 2 DAG 和 LML 型结构脂质的理化指标

Table 2 The physical and chemical indicators of DAG and LML structured lipids

理化指标	大豆油	50% DAG	90% DAG	LML 型结构脂质
$L^*$	42.34	41.03	41.03	42.18
$a^*$	-0.08	-0.07	-0.07	-0.12
$b^*$	11.05	18.58	18.58	13.58
黏度/(Pa·s)	8.5	8.7	8.7	8.5
密度/(g·mL <sup>-1</sup> )	0.92	0.91	0.91	0.92
AV/(mg KOH·g <sup>-1</sup> )	0.22	0.15	0.15	0.21
POV/(g·(100 g) <sup>-1</sup> )	0.06	0.05	0.05	0.04
AnV/(mmol·kg <sup>-1</sup> )	1.84	8.12	8.12	7.58

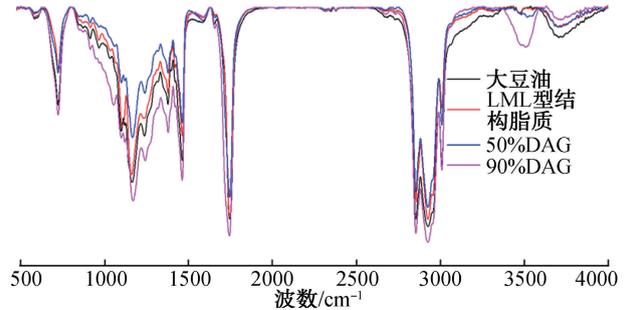
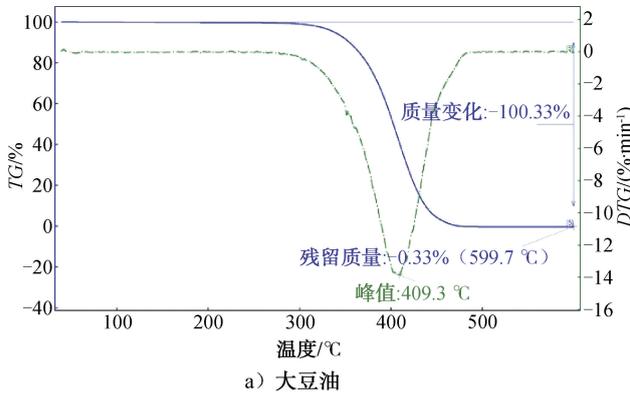
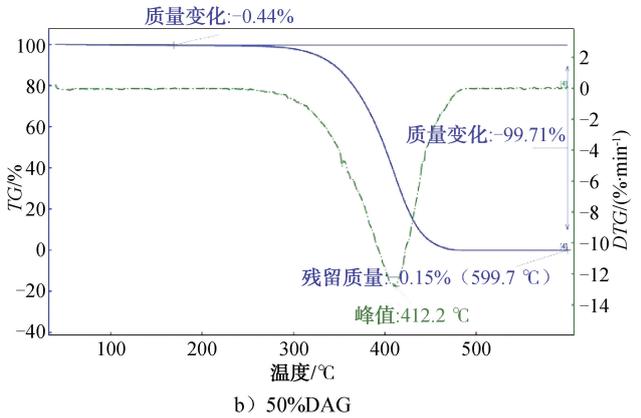


图 1 DAG 和 LML 型结构脂质的 FTIR 谱图

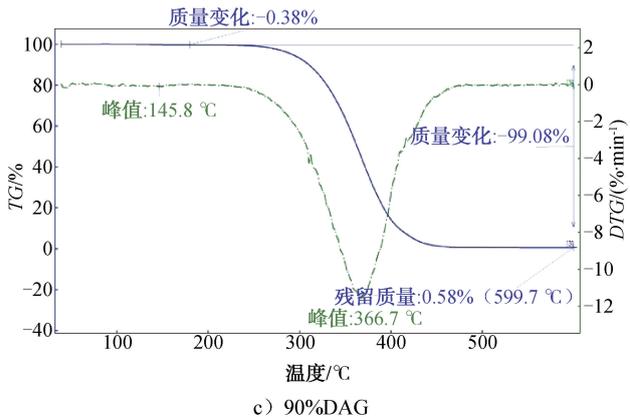
Fig. 1 The FTIR chromatograms of DAG and LML structured lipids



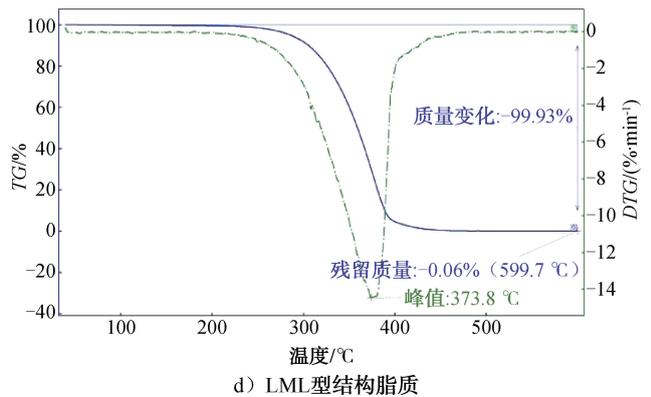
a) 大豆油



b) 50%DAG



c) 90%DAG



d) LML型结构脂质

图 2 DAG 和 LML 型结构脂质的 TG 分析

Fig. 2 TG analysis of DAG and LML structured lipids

重起始温度为 280 °C,略早于大豆油(290 °C)。随着 DAG 含量增加到 90%,失重起始温度提前至 250 °C,失重峰值也降至 366.7 °C,与 LML 型结构脂质较接近。这表明甘油骨架上—OH 的暴露及长链脂肪酸被中链脂肪酸取代均会导致油脂失重起始温度等降低<sup>[24]</sup>。

## 2.5 DAG 和 LML 型结构脂质的 DSC 分析

DSC 是油脂检测中常用的一种热力学分析方法,通过监测油脂从低温到高温的融化过程,获得油脂熔融曲线<sup>[25]</sup>。DAG 和 LML 型结构脂质的 DSC 熔融曲线如图 3 所示。由图 3 可知,大豆油的熔融过程在 30 °C 下快速完成了相态变化,这可能是由其成分中 99% 以上都为 TAG 所致。50% DAG 的整个结晶区间为 -35.7 ~ 13.2 °C,横跨 39.4 °C,这一结果与 I. F. Oliveira 等<sup>[26]</sup>和 P. N. G. Siou 等<sup>[16]</sup>的研究结果较一致。90% DAG 的熔融区间跨度仅为 14.3 °C,较 50% DAG 减少了 63.7%,略低于 LML 型结构脂质(15.6 °C)。

另外,大豆油、50% DAG、90% DAG 和 LML 型结构脂质的相变峰值依次为 -27.3 °C、-27.5 °C、-2.7 °C 和 -10.4 °C,且在 50% DAG 中出现了

-3.7 °C 峰值,与 90% DAG 中出现的 -2.7 °C 峰值非常接近。由此推断,50% DAG 的熔融曲线是由 TAG 以 -27.5 °C 为峰值的相态变化与 DAG 以 -2.7 °C 为吸收峰的相态变化的结合。TAG 与 DAG 的熔点有 25 °C 左右的温差,故导致含 DAG 的油脂在结晶时会出现温度跨度较大的熔融曲线。LML 型结构脂质中因存在熔点较低的中链脂肪酸,其结晶曲线的起点会相应提前,且基本不含 DAG,而其熔融曲线起始温度为 -10.4 °C,远高于大豆油(-30 °C)。

## 2.6 DAG 和 LML 型结构脂质的 SFC 分析

DAG 和 LML 型结构脂质的 SFC 随温度的变化如图 4 所示。由图 4 可知,在 5 °C 时,SFC 随着 4 种油脂中 DAG 含量的增加而升高,90% DAG 中的 SFC 达到 11.36%,LML 型结构脂质中因存在中链脂肪酸,其 SFC 高于 50% DAG。陈琼等<sup>[27]</sup>的研究也发现,DAG 的结晶温度比 TAG 低 10 °C 左右,这会导致在低温时 SFC 增加。在 20 °C 时,4 种油脂中的 SFC 均处于较低水平,而在 25 °C 时,基本均无固体脂肪存在。而大豆油的结晶温度远低于检测温度,故在整个检测过程中,大豆油中的 SFC 均在 2% 以下。

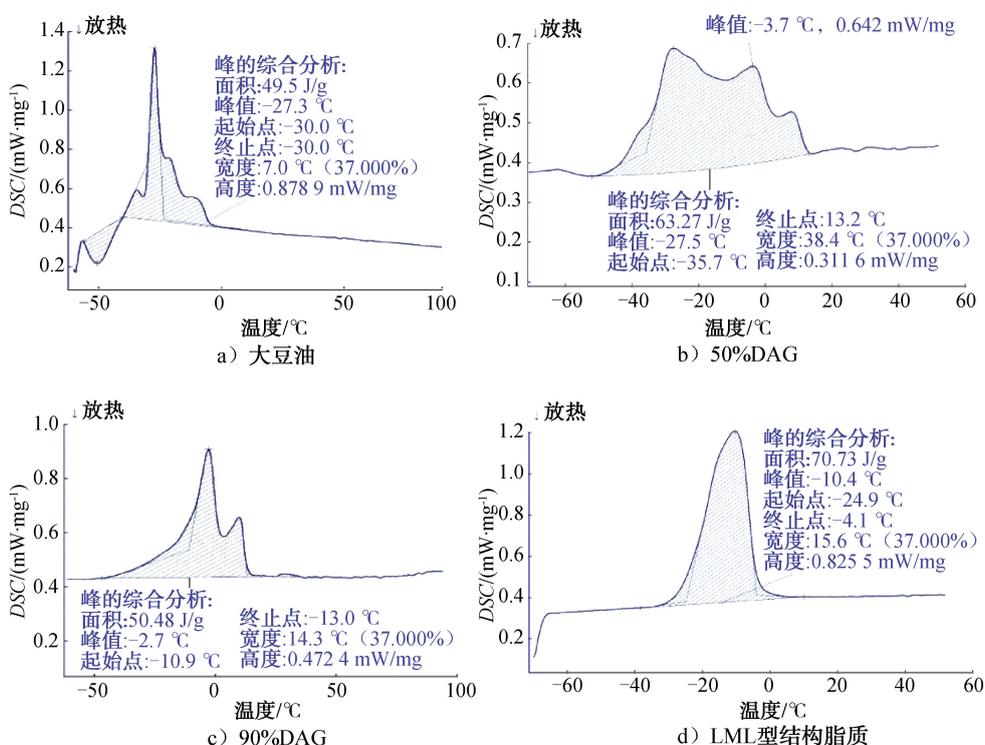


图 3 DAG 和 LML 型结构脂质的 DSC 熔融曲线图

Fig. 3 DSC melting curve chart of DAG and LML structured lipids

## 2.7 DAG 和 LML 型结构脂质煎炸应用特性分析

### 2.7.1 煎炸对 DAG 和 LML 型结构脂质 AV 的影响

由于被煎炸土豆中含有大量的水分,油脂在高温、有水的环境下会发生甘油酯水解等一系列反应,而水解出的游离脂肪酸非常不稳定且易被氧化,因此煎炸后油脂的品质、使用周期等受油脂煎炸后 AV 的影响较大。煎炸油脂样品 AV 随煎炸时间的变化如图 5 所示。由图 5 可知,随着煎炸时间的延长,煎炸油脂样品的 AV 均呈上升趋势,其中 90%DAG 在煎炸 2 h 后的 AV 明显高于其他油脂样品,且在煎炸 10 h 时达到 1.18 mg KOH/g,其次是 50%DAG,而 LML 型结构脂质和大豆油在煎炸 10 h 后的 AV 均处

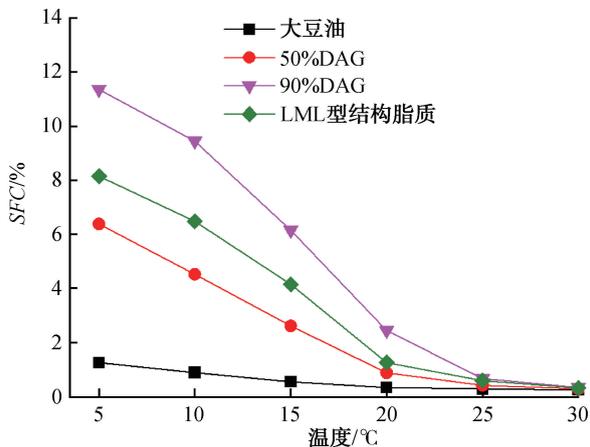


图 4 DAG 和 LML 型结构脂质的 SFC 随温度的变化

Fig. 4 The change of SFC of DAG and LML structured lipids with temperature

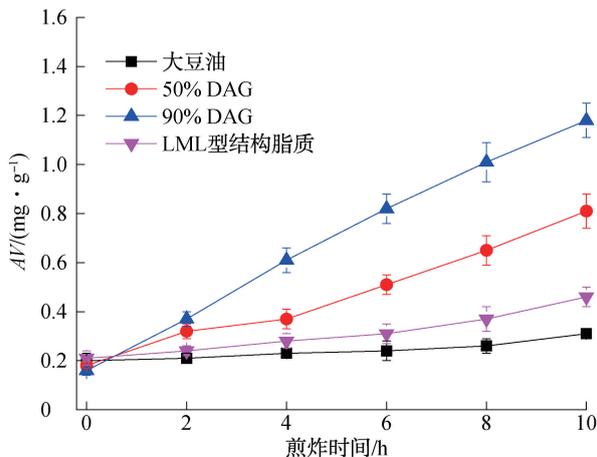


图 5 煎炸油脂样品 AV 随煎炸时间的变化  
Fig. 5 The change of AV of fried oil samples with frying time

于较低水平。这可能是由于 DAG 中含有一个亲水性空位—OH,使水分子更易接近甘油酯分子而加速其水解,这与 Y. Watanabe 等<sup>[28]</sup>的研究结果较一致。在日本、德国等国家的煎炸油脂卫生标准中,要求煎炸油脂的 AV 应低于 2 mg KOH/g<sup>[29]</sup>,本研究中 90%DAG 在煎炸 10 h 后的 AV 是最高的,仍低于此标准要求。

### 2.7.2 煎炸对 DAG 和 LML 型结构脂质 POV 的影响

煎炸油脂样品 POV 随煎炸时间的变化如图 6 所示。由图 6 可知,随着煎炸时间的延长,油脂样品的 POV 均呈上升趋势,但 50%DAG 和 90%DAG 的 POV 上升程度较缓慢,特别是 50%DAG,在煎炸 10 h 时的 POV 基本与 0 h 时相同。这可能是因为 DAG 在煎炸过程中发生了较多水解反应,避免了脂肪酸的氧化反应。M. Shimizu 等<sup>[30]</sup>的研究也发现,DAG 在煎炸过程中的氧化脂肪酸含量低于 TAG,但具体原因尚未得到证实。

### 2.7.3 煎炸对 DAG 和 LML 型结构脂质色度的影响

煎炸油脂样品色度随煎炸时间的变化见表 3。由表 3 可知,煎炸油脂样品的 L\* 整体上均随着煎炸时间的延长而降低,90%DAG 降低的程度较其他油脂样品明显,在煎炸 10 h 时降低了 3.21,而大豆油仅降低了 1.23,这可能是因为 90%DAG 在煎炸过程中发生了较多水解反应,其水分含量较高,导致澄清度降低。煎炸油脂样品的 b\* 均呈上升趋势,在煎

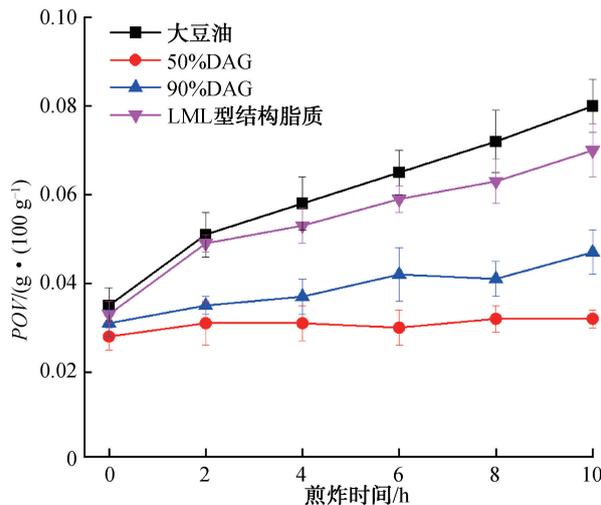


图 6 煎炸油脂样品 POV 随煎炸时间的变化  
Fig. 6 The change of POV of fried oil samples with frying time

表3 煎炸油脂样品色度随煎炸时间的变化  
Table 3 The change of chromatic of fried oil samples with frying time

样品	煎炸时间/h	$L^*$	$a^*$	$b^*$	样品	煎炸时间/h	$L^*$	$a^*$	$b^*$
大豆油	0	42.34	-0.08	11.05	LML型结构脂质	0	42.30	-0.12	13.58
	2	42.89	-0.62	11.76		2	42.85	-0.72	14.11
	4	42.27	-1.03	13.17		4	42.23	-1.13	15.07
	6	42.02	-1.41	15.56		6	41.98	-1.55	16.25
	8	41.17	-1.39	17.59		8	41.13	-1.68	17.19
	10	41.11	-1.26	20.65		10	41.07	-1.94	17.93
50%DAG	0	42.09	-0.09	12.61	90%DAG	0	41.03	-0.07	18.58
	2	41.88	-0.29	12.85		2	41.25	-0.06	19.95
	4	42.11	-0.45	14.05		4	40.60	0.21	20.57
	6	41.51	-0.57	15.02		6	39.71	0.59	21.11
	8	41.67	-0.69	16.38		8	39.52	1.19	22.18
	10	40.89	-0.52	17.41		10	37.82	2.14	21.43

炸 10 h 时,大豆油增加最明显,增加了 9.60,而 90%DAG 增加最少,仅增加了 2.85。这可能是因为 90%DAG 的初始  $b^*$  较高。大豆油和 LML 型结构脂质的  $a^*$  整体上均呈降低趋势,而 90%DAG 则呈升高趋势,50%DAG 呈先降低后升高趋势。煎炸 10 h 后,50%DAG 和 LML 型结构脂质的色度仍满足《大豆油》(GB/T 1535—2003)<sup>[23]</sup> 中一级大豆油的色度标准( $a^* < 2, b^* < 20$ )。

**2.7.4 煎炸对 DAG 和 LML 型结构脂质水分含量的影响** 煎炸油脂样品水分含量随煎炸时间的变化如图 7 所示。由图 7 可知,煎炸油脂样品在煎炸过程中的水分含量均呈先上升后下降的趋势,其中,在相同煎炸时间下,90%DAG 的水分含量均高于其他油脂样品,且煎炸 4 h 时水分含量最大,为 0.108%。这与前文 90%DAG 中  $AV$  偏高、 $L^*$  偏低的结果相符。

**2.7.5 煎炸对 DAG 和 LML 型结构脂质  $AnV$  的影响** 煎炸油脂样品  $AnV$  随煎炸时间的变化如图 8 所示。由图 8 可知,随着煎炸时间的延长,煎炸油脂样品的  $AnV$  均明显上升,在煎炸 10 h 时,大豆油和 LML 型结构脂质的  $AnV$  均达到 100 以上,分别为 162.81 和 141.26,而此时 50%DAG 和 90%DAG 的  $AnV$  均较低,特别是 50%DAG,其  $AnV$  仅为 53.71,具体原因仍需进一步研究。

**2.7.6 煎炸对 DAG 和 LML 型结构脂质甘油酯组成的影响** 煎炸油脂样品的甘油酯组成如图 9 所示。由图 9 可知,经 10 h 煎炸后,大豆油中出现了

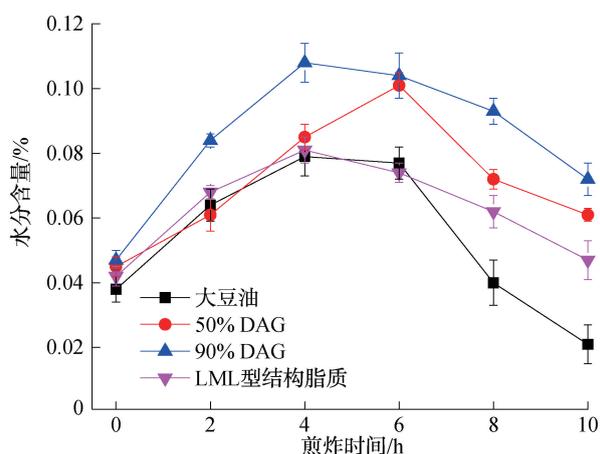


图7 煎炸油脂样品水分含量随煎炸时间的变化  
Fig. 7 The change of moisture content of fried oil samples with frying time

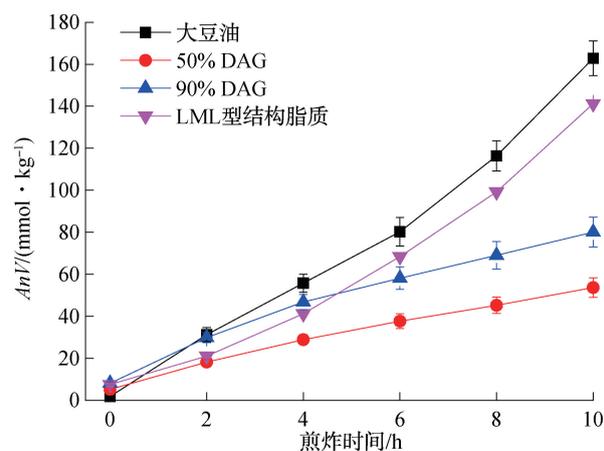


图8 煎炸油脂样品  $AnV$  随煎炸时间的变化  
Fig. 8 The change of  $AnV$  of fried oil samples with frying time

1.31%的 DAG; 50% DAG 中出现了少量 MAG (0.82%) 和 FFA (0.38%); 90%DAG 中的 DAG 含

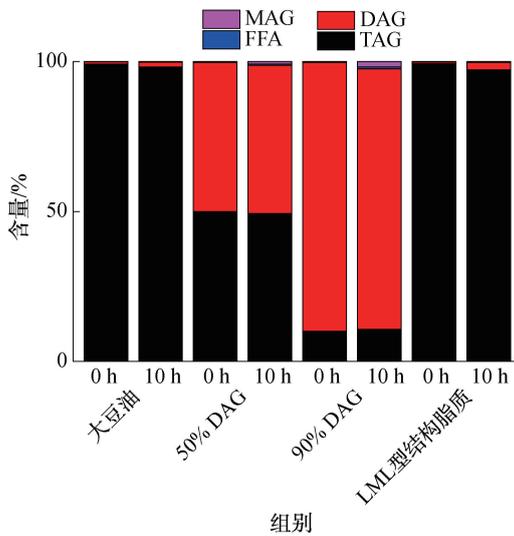


图9 煎炸油脂样品的甘油酯组成

Fig. 9 The glyceride composition of fried oil samples

量减少了2.78%，这些减少的DAG经水解反应转化成了MAG和FFA；而LML型结构脂质的DAG含量(2.46%)略高于大豆油，这可能是因为在高温煎炸过程中，中链脂肪酸相较于长链脂肪酸具有更好的稳定性，但其最终含量仍处于较低水平。

## 2.8 被煎炸土豆条的质构特性分析

在煎炸过程中，油脂对煎炸物的影响主要体现在被煎炸物的脱水率及被煎炸物吸收煎炸油后的质构特性变化<sup>[26]</sup>。随着煎炸时间的延长，各批次被煎炸土豆条的水分含量均稍有降低，硬度逐渐升高。在煎炸10h时，大豆油、50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质所煎炸土豆条的水分含量分别为28.53%、28.69%、29.04%和28.57%，硬度分别为865N、874N、882N和868N。综上所述，煎炸油脂样品对被煎炸土豆条的水分含量和硬度的影响差异较小。

## 3 结论

本文以大豆油为对照，研究了50%DAG、90%DAG和LML结构脂质的理化性质、热力学特性及在高温煎炸中的应用特性，得到以下结论：50%DAG、90%DAG和LML结构脂质与大豆油的黏度、密度和POV基本一致，且LML型结构脂质与大豆油的甘油酯组成也基本一致，50%DAG、90%DAG的AnV较高，但仍低于一级大豆油标准。与大豆油

相比，50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质的失重起始温度均有20~30℃的降低，这是由其结构和脂肪酸的改变所致。油脂中的DAG会导致熔融曲线的区间变宽，相变速率下降，而90%DAG的相变过程则出现一定程度的缩短；与大豆油相比，LML型结构脂质在FTIR谱图中呈现一致的吸收峰，而50%DAG和90%DAG在3470 $\text{cm}^{-1}$ 处出现明显差异。经10h煎炸后，50%DAG、90%DAG和LML型结构脂质的AV、POV、色度、水分含量、AnV、甘油酯组成均表现出良好的稳定性，仅50%DAG和90%DAG中出现了由水解反应产生的MAG与FFA，但整体含量较低。后续将就结构和脂肪酸变化所引起的油脂性质变化进行深入研究，以探寻优质的日常食用油替代品，为功能性健康油脂的开发与应用提供参考。

## 参考文献：

- [1] DUAN Y H, ZENG L M, ZHENG C B, et al. Inflammatory links between high fat diets and diseases[J]. *Front Immunol*, 2018, 9: 2649.
- [2] XU Q Q, WANG W F, SUN D X, et al. Exploring the fates and molecular changes of different diacylglycerol-rich lipids during *in vitro* digestion[J]. *Food Chemistry*, 2023, 416: 135677.
- [3] CAO Y, QI S J, ZHENG Y, et al. Synthesis of structured lipids by lipase-catalyzed interesterification of triacetin with camellia oil methyl esters and preliminary evaluation of their plasma lipid-lowering effect in mice[J]. *Molecules*, 2013, 18(4): 3733-3744.
- [4] 姜萱, 杨瑶, 徐秀丽, 等. 酶法合成sn-2位富含DHA的中长链结构脂[J]. *中国油脂*, 2022, 47(6): 71-76, 99.
- [5] FIKRY M, KHALIFA I, SAMI R, et al. Optimization of the frying temperature and time for preparation of healthy falafel using air frying technology[J]. *Foods*, 2021, 10(11): 2567.
- [6] WARSIKI E, ISKANDAR A, HIDAYATI M. Degradation quality of reused palm cooking oil during storage: Case study in fried shallot industry[J]. *IOP Conference Series (Earth and Environmental Science)*, 2019, 460: 012010.
- [7] LI D M, ZHONG X R, FAIZA M, et al. Simultaneous preparation of edible quality medium and high purity diacylglycerol by a novel combined approach[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 150: 111949.
- [8] LIAN W S, WANG W F, TAN C P, et al. Immobilized *Talaromyces thermophilus* lipase as an efficient catalyst for

- the production of LML-type structured lipids[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2019, 42(2): 321–329.
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中酸价的测定:GB 5009.229—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [10] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定:GB 5009.227—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 动植物油脂 茴香胺值的测定:GB/T 24304—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [12] 马跃龙,薛峰,印杰,等. 溶剂萃取-卡尔·费休法测定婴儿配方乳粉中的真实水分[J]. *食品工业*, 2018, 39(5): 159–161.
- [13] 王海霞. 油脂比色计测量方法研究和自动化设计[D]. 北京:北京邮电大学,2018.
- [14] LI D M, WANG W F, LI X H, et al. Preparation of highly pure *n*-3 PUFA-enriched triacylglycerols by two-step enzymatic reactions combined with molecular distillation [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2017, 94: 225–233.
- [15] WANG X M, LI D M, WANG W F, et al. A highly efficient immobilized MAS1 lipase for the glycerolysis reaction of *n*-3 PUFA-rich ethyl esters[J]. *Journal of Molecular Catalysis B(Enzymatic)*, 2016, 134: 25–31.
- [16] SIOU P N G, LAI O M, ABAS F. Compositional and thermal characteristics of palm olein-based diacylglycerol in blends with palm super olein[J]. *Food Research International*, 2014, 55: 62–69.
- [17] 顾敏芬,王昉,金宜英. 热重分析法在油脂氧化稳定性研究中的应用[J]. *中国油脂*, 2012, 37(9): 85–87.
- [18] ZHAO L, ZHAO M M, LIU N. Physicochemical properties of peanut oil-based diacylglycerol and their derived oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate [J]. *Food Chemistry*, 2015, 184: 105–113.
- [19] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会. 动植物油脂 脉冲核磁共振法测定固体脂肪含量 间接法:GB/T 37517—2019[S]. 北京:中国标准出版社, 2019.
- [20] XIONG R, MEULLENET J F, HANKINS J A, et al. Relationship between sensory and instrumental hardness of commercial cheeses [J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(2): 7.
- [21] 安振. 红外光谱法分析食用油脂脂肪酸组成[D]. 郑州:河南工业大学,2018.
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 大豆油:GB/T 1535—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 大豆油:GB/T 1535—2003[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [24] LONG Z, ZHAO M M, LIU N. Physicochemical properties of peanut oil-based diacylglycerol and their derived oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate [J]. *Food Chemistry*, 2015, 184: 105–113.
- [25] 张春华,惠菊,王翔宇,等. 差示扫描量热法和热重法评估植物油氧化稳定性的研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2021, 34(10): 8–11.
- [26] OLIVEIRA I F, GRIMALDI R, GONCALVES L A. Effect of diacylglycerols on crystallization of palm oil (*Elaeis guineensis*) [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2014, 116(7): 904–909.
- [27] 陈琼,杨雪,赵金利,等. 酶法制备甘油二酯与甘油三酯的结晶特性研究[J]. *中国油脂*, 2015, 40(11): 48–53.
- [28] WATANABE Y, YAMAUCHI-SATO Y, NAGAO T, et al. Production of MAG of CLA by esterification with dehydration at ordinary temperature using *Penicillium camembertii* lipase [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2005, 82(9): 619–623.
- [29] 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.
- [30] SHIMIZU M, MORIWAKI J, NISHIDE, et al. Thermal deterioration of diacylglycerol and triacylglycerol oils during deep-frying [J]. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 2004, 81(6): 571–576.

## Thermodynamic and frying application properties of DAG and LML structured lipids

LIAN Weishuai, SUN Xiaoyang, GAO Xueqin

College of Food and Biological Engineering, Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450046, China

**Abstract:** With diacylglycerol (DAG) and long-medium-long (LML) structured lipids as research object and soybean oil as the control, the physicochemical properties, thermodynamic properties and frying application

(下转第56页)

## Adsorptive removal efficiency of 3-MCPD esters from palm oil by acid-base modified wood-activated carbon

HOU Jie<sup>1,2</sup>, JI Junmin<sup>1</sup>, SUN Shangde<sup>1,2</sup>

1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Food Laboratory of Zhongyuan, Luohe 462300, China

**Abstract:** The adsorptive removal effects of four adsorbents (wood-activated carbon powder, coconut shell-activated carbon powder, coal-activated carbon powder, and multi-walled carbon nanotubes) on 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters were probed using refined palm oil as the research object. And acid-base modification was carried out on the optimum adsorbent to investigate the effects of adsorbent addition amount, adsorption time, and adsorption temperature on the adsorptive removal efficiency of 3-MCPD esters in palm oil. The results showed that the removal efficiency of 3-MCPD esters was as follows: wood-activated carbon powder > multi-walled carbon nanotubes > coconut shell-activated carbon powder > coal-activated carbon powder, but the overall removal effects were poor. The adsorption performance of the wood-activated carbon powder modified with 4 mol/L  $H_3PO_4$  was improved. Under the optimal adsorption conditions of 5.85% addition, 47 min, and 103 °C, the removal efficiency of 3-MCPD esters from palm oil could reach 71.82%. Wood-activated carbon modified by  $H_3PO_4$  could be an effective strategy for the removal of 3-MCPD esters from edible oil.

**Key words:** wood-activated carbon; acid-base modification; palm oil; 3-MCPD ester; adsorptive removal

[责任编辑:杨晓娟]

(上接第47页)

properties of 50%DAG, 90%DAG were studied. The results showed that the viscosity, density, acid value (AV) and peroxide value (POV) of 50%DAG, 90%DAG and LML structured lipids were consistent with soybean oil, and the anisidine value (AnV) of the three lipids were all higher than that of soybean oil. In addition, the triglyceride composition and fatty acid composition of the three oil in the experiments were only different because of the structure change and the middle chain fatty acids. Both the —OH in 50%DAG and 90%DAG, and the medium chain fatty acids in LML structured lipids would decrease the initial weight loss temperature, and the melting curves of the 50%DAG and 90%DAG would have a large temperature span. The differences of 50%DAG, 90%DAG and LML structured lipids in  $3470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  and  $722\text{ cm}^{-1}$  were caused by structural change. After continuous frying at high temperature, the acid value, peroxide value, chroma, moisture content, anisidine value of 50%DAG, 90%DAG and LML structure lipids and the texture of potatoes after frying with different fats did not change significantly. The AV, POV, chroma, moisture content, AnV and glyceride composition of 50%DAG, 90%DAG and LML structured lipids, and the texture properties of potato chips after high-temperature continuous frying demonstrated good stability. In summary, 50%DAG, 90%DAG, and LML structured lipids maintained good stability during high-temperature continuous frying, meeting the national frying oil standards, and could be used as daily frying oil.

**Key words:** functional oil; diacylglycerol; LML structured lipids; thermodynamic property; frying application property

[责任编辑:杨晓娟]