运用化学传感器研究煎炸大豆油的品质变化

黄沁怡 孙 静 李 芳 刘凌涛 韩 芳 李成华 苏秀榕
(宁波大学海洋学院,宁波 315211)

摘 要 探究加热温度、时间与大豆油品质之间的关系,为建立大豆油指纹图谱,实现快速检测奠定基础。运用化学传感器对不同加热温度和加热时间的大豆油进行检测,分别采用主成分分析(PCA)和线性判别式分析(LDA)2 种方法对加热温度为 120、180 和 220 ℃的大豆油以及加热时间为 0.5、2.5 和 5 h 的大豆油进行分析。结果表明电子鼻能够显著区分出不同加热温度、加热时间下处理的大豆油,对大豆油挥发性物质的变化有较好的识别,而 LDA 方法比 PCA 方法更加有效。大豆油指纹图谱的建立,可以用于"回锅油"的快速检测,有利于保证煎炸食品的食用安全。

关键词 化学传感器 回锅油 煎炸 大豆油
中图分类号: TQ646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003 - 0174(2013)09 - 0124 - 05

在人们的日常饮食中,煎炸食品占据着重要地位,从工业化生产的方便面、炸薯条到餐饮行业的油条、油饼等等[1]。由于煎炸用油消耗量很大,为了降低成本,油脂反复高温煎炸的现象普遍存在。经过长期使用后,外观可见变色、变黏稠的煎炸油被称为"回锅油"。"回锅油"与"地沟油"、"泔水油"一起构成了三大类餐厨废油脂[2-3]。目前"回锅油"的标准尚未制定,难以界定"回锅油"使用到何种程度会对人体构成危害,因此"回锅油"比"地沟油"更需要关注。

食用油经过反复高温煎炸后,发生水解、热氧化、热聚合等一系列复杂的化学反应,产生一些挥发性的醛、酮、酯等对人体健康有害的物质,长期接触这些物质,有可能导致癌症[4-5]。目前,油脂品质测定中常用的检验项目包括酸价(AV)、过氧化值(POV)、碘价(IV)等[6],常用的检测手段有薄层色谱技术、色谱法、电导法、低磁场核磁共振鉴定法、质谱法及其食用油谱图模型的构建等[7-8],这些方法不仅操作复杂,而且耗时,有的方法还要耗费较多费用,无法做到快速检测,而使用化学传感器能够弥补传统评价油脂氧化方法的不足,具有良好的应用前景。

化学传感器是一种新颖的分析、识别传感器,可以组成检测复杂气味和大多数挥发性成分的仪器,由一定选择性的电化学传感器阵列和适当的模式识别系统组成,能够识别简单和复杂气味的仪器,其工作原理类似人的鼻子,故称之为"电子鼻"[9]。目前国内外对于"回锅油"的指纹图谱研究却很少,本文以大豆油为例,建立电子鼻响应与大豆油加热温度及时间的关系,为进一步建立"回锅油"的指纹图谱奠定基础。

基金项目:海洋公益性行业科研专项(201005016),2011 年浙江省大学生科技创新活动计划(2011R405030)
收稿日期:2012 - 12 - 14
作者简介:黄沁怡,女,1990 年出生,本科,食品安全
通讯作者:苏秀榕,女,1956 年出生,教授,博士生导师,食品科学与工程,生物化学与分子生物学

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

食用大豆油:市售。

便携式化学传感器 PEN 3:德国 AIRSENSE 公司;自动控温油炸锅:上海雅厨机械制造有限公司。

1.2 方法

1.2.1 化学传感器检测

取 7 个新鲜油样,每个样品 750 mL,分别在 100、120、150、180、200、220、250 ℃温度下进行油炸试验,样品用可自动控温的油炸锅进行加热。不添加油炸材料,以减少由于油炸材料的不同而带来的风味上的干扰。每次加热时间控制在 0.5 h,共进行 10 次加热,每 2 次加热过程中间间隔 0.5 h,以便于油温冷却。待油温冷却至室温时精确称取 0.5 g 油样于 10 mL 样品瓶中并旋紧瓶盖制造密封环境。利用 PEN 3 便携式化学传感器进行检测,分别做 6 组平行,信号采集时间为 100 s。

1.2.2 数据分析

采用主成分分析(PCA)和线性判别函数分析

(LDA)这 2 种方法进行数据处理。PCA 是包含了向量分析和相关矩阵的分类技术,通过旋转数轴使数据间的最大差异性得以显现。通过计算得到一组新的数轴来捕捉整个数据集间的最大差异[10]。一般总贡献率超过 70% ~85% 即可使用此方法[11-12]。LDA 是一种常用的分类方法,使用这种方法需要样本空间呈正态分布,并有相等的离差。构造的判别函数由原始变量经线性组合得出,能够最大限度地区分不同的样本集,在降低数据空间维数的同时最大限度地减少信息丢失[13]。

2　结果与讨论

2.1　加热时间与大豆油挥发性物质的影响

大豆油在 120 ℃加热时间的 PCA 分析可见,两主成分的贡献率共达到了 96.07%,其中主成分 1 和主成分 2 的贡献率分别为 91.85% 和 4.22%(见图 1)。随着加热时间的延长,加热时间少于 3.5 h 和超过 3.5 h 的大豆油分别落在了 2 个椭圆形区域内,分离效果明显。同样的结果也可以由 LDA 分析得出,通过 LDA 分析也可以将不同加热时间的大豆油进行较好分离,即形成 0 ~3.5 h 和 3.5 ~5 h 两个区域(见图 2),这说明加热可影响大都有豆油的成分,超过 3.5 h 已经发生了质的变化。

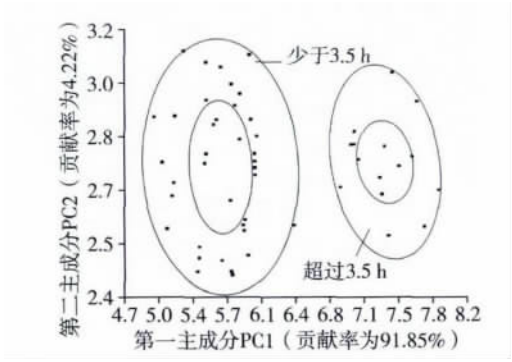

图 1　120 ℃时不同加热时间下大豆油的 PCA 分析

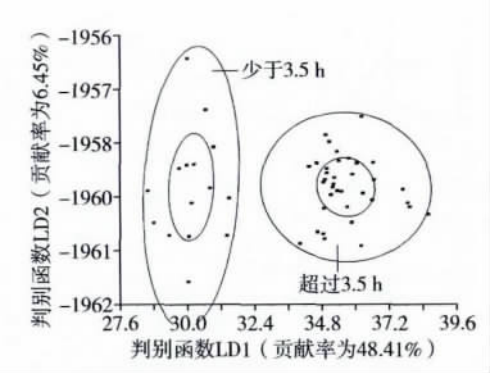

图 2　120 ℃时不同加热时间下大豆油的 LDA 分析

从加热 180 ℃的大豆油的 PCA 分析可见(图 3),PCA 分析中两主成分的总贡献率达到了 99.3%,其中主成分 1 和主成分 2 的贡献率分别为 94.35% 和 4.85%,说明提取的信息能够反映原始数据的大部分信息。结合 LDA 分析方法,可以看出在 180 ℃时,随着加热时间的延长,大豆油的气味发生了变化可成了 0 ~1.5 h,1.5 ~3.5 h 和 3.5 ~5 h 三个椭圆形区域(图 4)。

加热 220 ℃的大豆油的 PCA 分析中两主成分的总贡献率达到了 99.65%,其中主成分 1 和主成分 2 的贡献率分别为 98.36% 和 1.29%(图 5),与加热 180 ℃时大豆油所呈现出的规律类似,随着加热时间的延长,大豆油根据气味的不同分成了 0 ~2.5 h,2.5 ~4 h 和 4 ~5 h 3 个区域(图 6)。

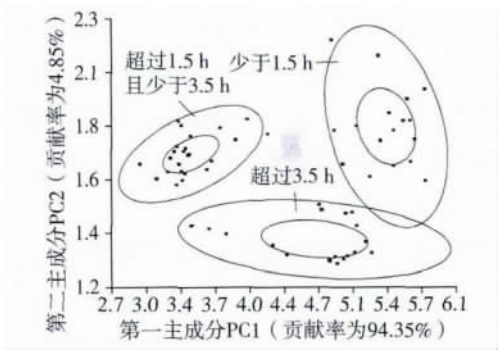

图 3　180 ℃时不同加热时间下大豆油的 PCA 分析

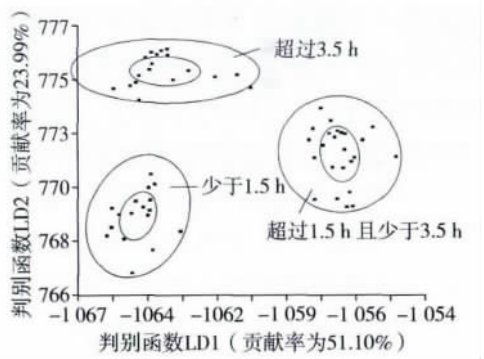

图 4　180 ℃时不同加热时间下大豆油的 LDA 分析

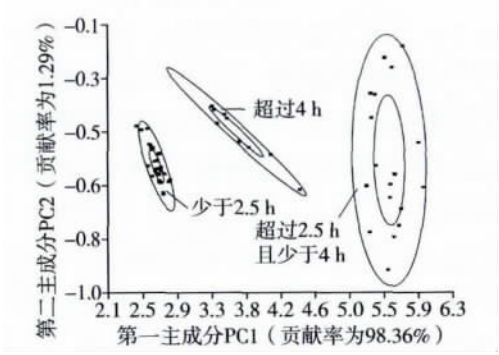

图 5　220 ℃时不同加热时间下大豆油的 PCA 分析

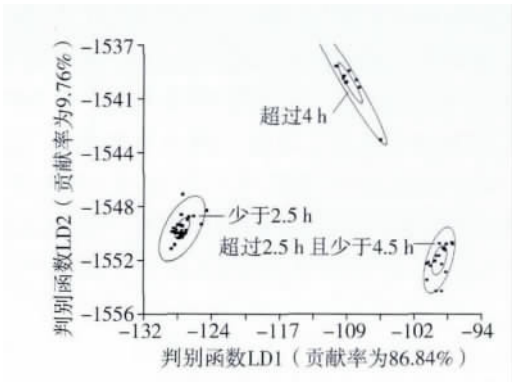

图 6 220 ℃时不同加热时间下大豆油的 LDA 分析

从大豆油在 120、180 和 220 ℃3 个不同温度下不同加热时间的分析图中可以看出(图 1 ~ 图 6),在加热温度较低的情况下,如 120 ℃时,大豆油需经加热 3.5 h 它的气味才发生变化。而当加热温度升高至 180 ℃时,大豆油的挥发性物质在 1.5 h 和 3.5 h 时各发生一次变化。若加热温度继续升高至 220 ℃,产生了一些新的挥发性物质,最终导致数据点分别聚类在各自的区域。陶顺兴等[14]研究了高温烹炸对食用油脂肪酸组成的影响,随着烹炸时间的延长,必需脂肪酸亚油酸(C 18:2)和亚麻酸(C 18:3)的含量均逐渐下降,且与烹炸时间呈显著的负相关。同时,饱和脂肪酸(C 16:0和 C 18:0)的含量却随烹炸时间延长而增加。饱和脂肪酸含量增加会导致心脑血管疾病发病率的增加。烹炸时间越长,食用油质量越差,故高温烹炸时间不宜过长。

2.2 加热温度与大豆油挥发性物质的关系

图 7 ~ 图 12 分别是加热 0.5、2.5、5 h 时不同加热温度下食用油的 PCA、LDA 分析图。从 PCA 分析图可以看出,3 种加热时间下的总贡献率均达到了 95% 以上,分别为 98.7%、99.42% 和 99.63%,尤其是主成分 1 的贡献率分别达到了 94.67%、90.99% 和 98.38%,说明 PCA 分析能较好地反映不同加热温度对大豆油挥发性物质的影响。在加热时间一定的前提下,随着加热温度升高,挥发性物质种类和含量发生了显著的变化。0.5 h 时由于加热时间比较短,各温度的气味相对比较集中,没有明显的区分,只有当温度上升到 220 ℃以上,才与其他温度有一定的脱离。当加热时间延长至 2.5 h 时,可以很明显的看出 250 ℃大豆油的气味与其他温度的有明显区分,低于 250 ℃的大豆油集中在图的下方,而 250 ℃的大豆油则独居于图的上方。此时如果继续加热至

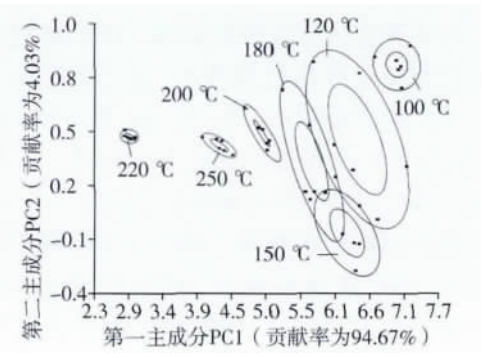

图 7 加热 0.5 h 时不同加热温度下大豆油的 PCA 分析

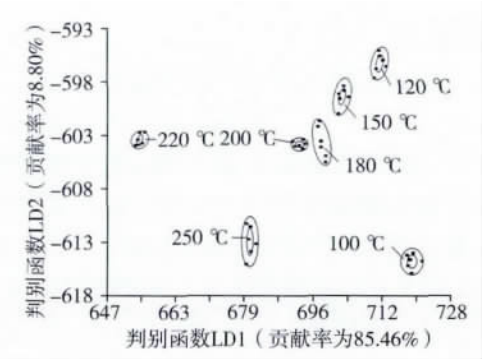

图 8 加热 0.5 h 时不同加热温度下大豆油的 LDA 分析

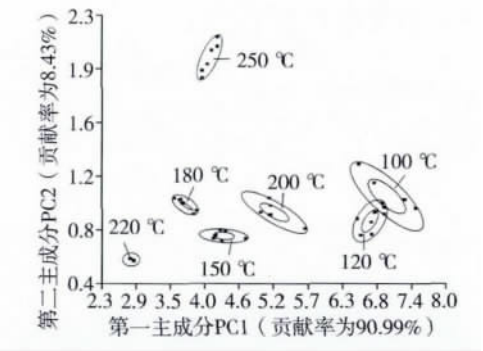

图 9 加热 2.5 h 时不同加热温度下大豆油的 PCA 分析

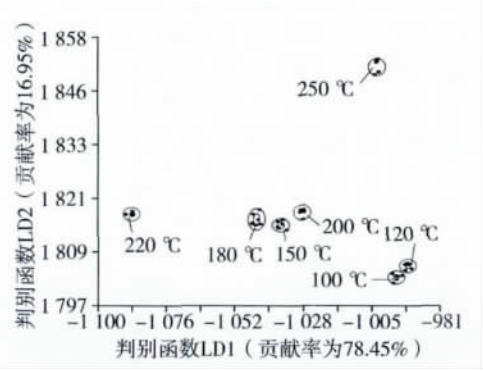

图 10 加热 2.5 h 时不同加热温度下大豆油的 LDA 分析

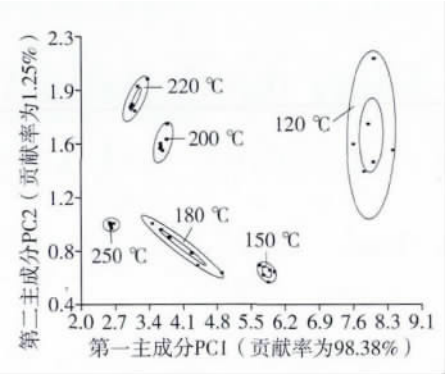

图 11　加热 5 h 时不同加热温度下大豆油的 PCA 分析

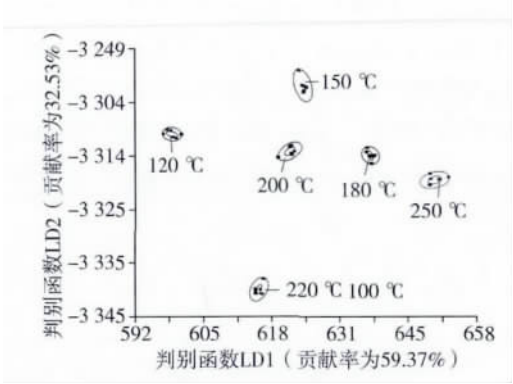

图 12　加热 5 h 时不同加热温度下大豆油的 LDA 分析

5 h，则 120 ℃和高于 120 ℃的大豆油气味之间呈现出一定的区分度。LDA 分析图上和 PCA 分析一致，并且 LDA 分析不同加热温度的大豆油相的变化，没有重叠区域，各平行数据点之间的差异也比较小。因此，相对于 PCA 分析方法而言 LDA 分析方法比较占有优势。所以，随着加热温度的升高，大豆油的挥发性物质发生变化。这种现象的发生可能是由于油脂在高温下分解成了小分子的分解产物如醛、酮、酸性物及一些挥发性物质[15-16]。

3　结论

化学传感器能够快速地检测不同加热温度和时间大豆油风味的变化，建立指纹图谱后用于油脂品质以及“回锅油”等高温油脂的快速鉴定。通过化学传感器的分析得出，随着加热时间的延长，加热温度较低的大豆油逐渐向加热温度较高的大豆油靠拢。也就是说，当加热时间过长时，即使保持较低的加热温度也无法阻止大豆油挥发性物质发生的变化，即无法阻止大豆油的变质。可以发现化学传感器对不同加热温度、加热时间的大豆油有较好的识别，而 LDA 方法比 PCA 方法更加有效，区分效果更好。

参考文献

[1] 周雅琳，周令国，李智，等. 影响煎炸油中极性化合物生成因素的研究 [J]. 中国粮油学报，2010，25(3)：50－53

[2] 曹文明，薛斌，杨波涛，等. 地沟油检测技术的发展与研究 [J]. 粮食科技与经济，2011，36(1)：41－44

[3] 刘波，杨建国，张雪梅. 地沟油鉴别检测指标的研究进展 [J]. 职业与健康，2011，27(10)：1167－1169

[4] 许荣华，闫喜霜，姜慧，等. 餐饮业煎炸油质量快速检测方法探讨 [J]. 食品科学，2008，29(8)：652－654

[5] 刘少娟，王明，陈松青，等. 煎炸油重复使用存在的卫生问题及其控制措施 [J]. 中国食品卫生杂志，2005，17(6)：544－547

[6] 李翠玲. 煎炸油的研究初探 [J]. 食品科技，2009，34(8)：112－114

[7] 苏蕊，梁大鹏，李明，等. 食用油品质的检测技术进展 [J]. 岩矿测试，2012，31(1)：57－63

[8] 王斌，杨冠军，叶志能. 油炸过程中油的质量变化及其检测方法 [J]. 食品工业科技，2007，28(10)：232－234

[9] 王金美. 电子鼻及其在食品行业中的应用 [J]. 山东食品发酵，2009，1：37－41

[10] 肖作兵，孙佳. 电子鼻在牛肉香精识别中的应用 [J]. 食品工业，2009，4：63－65

[11] Xu X Q. Electronic nose for characterisation of flavour patterns of deep frying oils [J]. Food Australia，2006，58(3)：89－91

[12] Zheng H，Wang J. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil [J]. Sensors and Actuators B，2006，119：449－455

[13] 潘磊庆，唐琳，詹歌，等. 电子鼻对芝麻油掺假的检测 [J]. 食品科学，2010，31(20)：318－321

[14] 陶顺兴，周英田，王明. 高温烹炸对食用油脂肪酸组成的影响 [J]. 营养学报，1996，18(2)：241－242

[15] 王宗人，刘新立. 应严格控制油炸温度和时间 [J]. 烹调知识，2000，8：7

[16] 孙静，黄沁怡，李芳，等. 应用化学传感器和 GC－MS 研究加热温度与大豆油挥发物的关系 [J]. 中国粮油学报，2013，28(1)：122－128.

Application of Chemical Sensors to Study the Soybean Oils Prepared with Different Heating Temperature and Time

Huang Qinyi Sun Jing Li Fang Liu Lingtao Han Fang Li Chenghua Su Xiurong
(School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211)

Abstract In order to establish the soybean oil fingerprint and lay the foundation for rapid detection technology, this experiment explored the relationship between the heating conditions and the quality of soybean oil. Her we used chemical sensor to detect the soybean oils with different heating temperature and heating time, and adopted two methods of principal component analysis(PCA) and linear discriminant analysis(LDA) to analyze the soybean oils which the heating temperature respectively were 120, 180, 220 ℃ and the heating time were 0.5, 2.5, 5 h, respectively. The result shown that the electronic nose could significantly distinguish the different heating conditions of soybean oils; also could have a good recognition on the change of the volatile material of soybean oils. The LDA method was more effective than the PCA method. The establishment of soybean oil fingerprint will be used for the rapid detection of frying oils and ensure the safety of fried food.

Key words chemical sensor, frying oils, fry, soybean oil

欢迎订阅 2014 年《食品科技》

《食品科技》创刊于 1975 年，现为国家中文核心期刊，被《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录；为美国化学文摘《Chemical Abstracts》(CA)及英国食品科学技术文摘(FSTA)收录期刊。

《食品科技》杂志社全力打造为企业服务的平台，可提供企业策划及报道、网站宣传、会议筹办等服务。2014 年全新整合内容，强化行业针对性，推出热点栏目：生物工程、食品开发、肉类研究、粮食与油脂、提取物与应用、添加剂与调味品、食品安全与检测，为科技项目的转化和推广提供宣传平台。

2014 年将以专业化的新面孔面对广大读者和客户，全书 350 页，精致印刷，每期单价 25 元，全年 300 元。全国邮政局(所)均可订阅(邮发代号：2－681)，也可直接向本刊编辑部订阅。团体订阅，享受优惠。

邮发代号：2－681 ISSN 1005－9989 CN11－3511/TS

欢迎订阅 发布广告

地址：北京市西城区广安门内大街 316 号京粮古船大厦 522 室 邮 编：100053
编辑部电话：010－67913893(兼传真) 83557685
E－mail：shipinkj@vip.163.com 网址：www.e－foodtech.net
认证微博：http://weibo.com/shipinkj
微信号：shipinkj 或搜索微信公众账号“食品科技杂志社”