

基于电子鼻的大豆油煎炸过程氧化分析

李 雪, 杜传来, 翟立公, 高红梅, 丁志刚*

(安徽科技学院 食品工程学院, 安徽 凤阳 233100)

摘 要:目的: 基于电子鼻研究大豆油在煎炸过程中的质量变化。方法: 选择金龙鱼大豆油为煎炸油脂, 利用化学方法检测煎炸过程中理化指标变化, 选择电子鼻测定煎炸过程中的挥发性气体变化, 结合主成分分析(PCA)、聚类分析(CA)、偏最小二乘法(PLS)进行判别分析, 建立煎炸过程中大豆油质量判别模型, 并对待测油脂进行检测。结果: 煎炸过程中产生的主要挥发性气体主要以硫化物为主, 其次为醛类、酮类、内酯类、醇类、酸类、酯类化合物及甲基类物质; 利用 PCA、CA 和 PLS 模型对待测油样进行验证, 能较为准确的检测未知样品的酸值。结论: 对电子鼻在大豆油煎炸过程中质量监控具有一定的实用性。

关键词: 大豆油; 电子鼻; 氧化; 主成分分析; 聚类分析

中图分类号: TS225.13

文献标志码: A

文章编号: 1673-8772(2019)02-0064-06

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



DOI: 10.19608/j.cnki.1673-8772.2017.0638

Detection of Frying Process of Soybean Oil by Electronic Nose

LI Xue, DU Chuanlai, ZHAI Ligong, GAO Hongmei, DING Zhigang*

(College of Food Engineering, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China)

Abstract: **Objective:** To investigate the quality of soybean oil during frying process by an electronic nose. **Methods:** The experiment selected soybean oil as material, the chemical changes were detected by chemical analysis, moreover, the electronic nose was combined with principal component analysis (PCA), cluster analysis (CA), partial least squares (PLS) for discriminant analyse and established quality model to detect the unknown oil. **Results:** The contribution of sulfur compounds was taken as main substance by electronic nose, followed by aldehydes, ketones, lactone. The model verified the unknown oil which was closed to actual value, the discriminant model could predict the quality of the frying oil. **Conclusion:** The electronic nose provided theoretical support to analyse quality of soybean oil during frying process. **Key words:** Soybean oil; Electronic nose; Oxidative metamorphism; Principal component analysis; Clustering analysis

收稿日期: 2018-12-22

基金项目: 安徽科技学院人才引进计划项目(SPYJ201801)。

作者简介: 李雪(1990—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士, 助教, 主要从事食品质量工程研究。*通信作者: 丁志刚, 副教授, E-mail: dingzhigang@163.com。

煎炸作为食物快速熟化的方法,并赋予食物酥脆的口感和诱人的香味^[1],煎炸过程中产生刺激性的气味以及较深的色泽等油脂氧化现象逐渐显著^[2]。随着食品安全意识的增强,如何对煎炸过程油脂质量做出快速分析,为煎炸过程提供一个健康环境成为研究重点。

感官评价是最简单的鉴定煎炸油质量方法,通过观察颜色、浑浊度以及烟点等指标直接判断煎炸油脂质量^[3],但由于环境的复杂性以及油种的多样性,需要丰富的经验才能做出准确的评价,无法确定油脂劣变程度;通过国标方法对酸值、过氧化值、碘值等化学指标检测需要排除随机误差和系统误差的干扰,影响结果的可比性^[4];低场核磁共振光谱法是检测煎炸过程中产生的极性化合物对弛豫时间的影响判断油脂的劣变程度^[5];傅立叶红外光谱法是将油样在一定波长下进行扫描,通过特征吸收峰来鉴别油脂劣变程度^[6];利用核磁共振、红外光谱法可以精确完成食用油的定性和定量分析。电子鼻的发现为煎炸油脂的质量控制和过程监控提供了一个新的方向^[7-8],检测方法简单易行且具有高灵敏度,被认为是最经济快速的评价煎炸油质量的方法。

本试验利用电子鼻对油脂在煎炸过程中产生的挥发性物质进行监测。选用大豆油为原料,在150℃下进行煎炸试验测定挥发性组分,结合理化指标分析,通过系统软件建立氧化分析模型,实现对未知油脂的检测分析。

1 材料与方法

1.1 供试材料

金龙鱼大豆油(益海嘉里投资有限公司);FA1004 型电子天平(上海力辰仪器科技有限公司);WY-81 单缸油炸锅(佛山市九铃梦电子商务有限公司);PEN3 电子鼻(德国 AIRSENSE 有限公司)。

1.2 试验方法

1.3 测定项目及分析方法

1.3.1 大豆油煎炸试验 将大豆油加热至 150℃,每次放入 100 g 土豆片,炸熟后捞出,连续煎炸 1 h 后取适量油样,密封置于冰箱中备用^[9]。每天连续煎炸 4 h,共煎炸 7 d,取油样 28 次,煎炸过程中不添加新油。

1.3.2 气味组分测定 采用顶空吸气法进样,设置电子鼻检测条件:样品准备时间 5 s,检测时间 120 s,自动调零时间 10 s,清洗时间 120 s,内部流量 400 mL/min,进样流量 400 mL/min^[7]。

1.3.3 酸价测定 根据 GB5009.229-2016 方法进行测定。

1.3.4 过氧化值测定 根据 GB5009.227-2016 方法进行测定。

1.3.5 碘值测定 根据 GB/T5532-2008 方法进行测定。

1.4 数据处理

电子鼻气味成分检测数据用 WinMuster 软件进行主成分分析(PCA)、聚类分析(CA)、偏最小二乘法(PLS)分析。

2 结果与分析

2.1 大豆油煎炸过程中油脂酸价的变化

由图 1 可知,随着煎炸时间的加长,油脂的酸值呈现不同幅度的增加。酸值升高的原因:其一是在煎炸过程中,油脂在高温下会逐步发生水解反应^[10],导致油脂的酸值随煎炸时间的增加逐渐升高。其二油脂中的不饱和甘油酯在高温加热中发生氧化分解反应生成氢过氧化物,随着煎炸程度的加深,氢过氧化物进一步分解产生醛、酮、酸等小分子物质使酸值增加^[11]。

2.2 大豆油煎炸过程中油脂过氧化值的变化

由图 2 可看出,随着煎炸时间的延长,油脂的过氧化值呈现先升高后降低的趋势,这是因为在煎炸前期,大豆油中富含亚油酸等不饱和脂肪酸,极易被氧化,因此过氧化物生成速率较快;随着煎炸时间的延

长,氢过氧化物在高温下不稳定,进一步地分解,煎炸后期出现氢过氧化物的分解速度超过了氢过氧化物的生成速度,过氧化值呈现降低趋势^[11]。

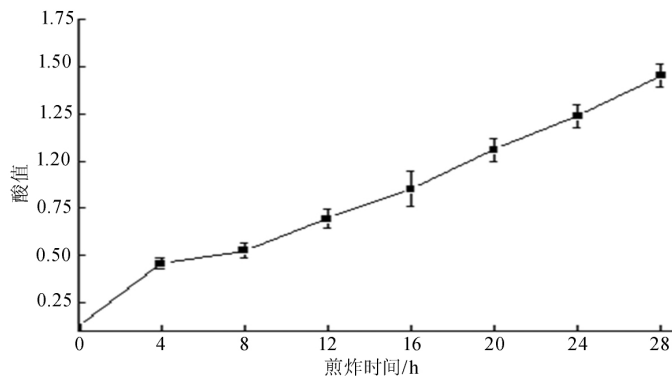


图 1 大豆油煎炸过程中酸值的变化

Fig. 1 Changes in acid value during frying process of soybean oil

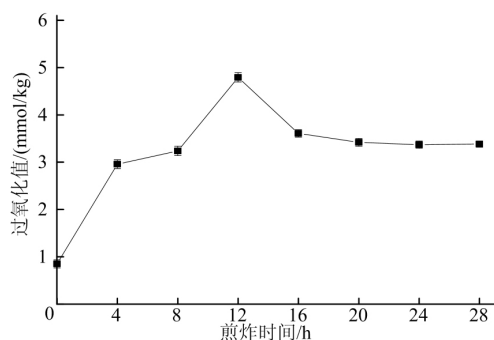


图 2 大豆油煎炸过程中过氧化值的变化

Fig. 2 Changes in peroxide value during frying process of soybean oil

2.3 大豆油煎炸过程中油脂碘值的变化

由图 3 可看出,随着煎炸时间的延长,油脂的碘值整体呈现逐渐降低的趋势,由于油脂在煎炸过程中发生氧化和水解反应,导致油脂中的双键断裂,使油脂的不饱和程度降低,碘值降低;同时,在高温煎炸过程中,油脂中的不饱和双键发生氧化聚合、氧化分解等化学反应,油脂中双键数目不断下降,从而使油脂的不饱和度相对于原油有所降低,导致碘值降低^[12]。

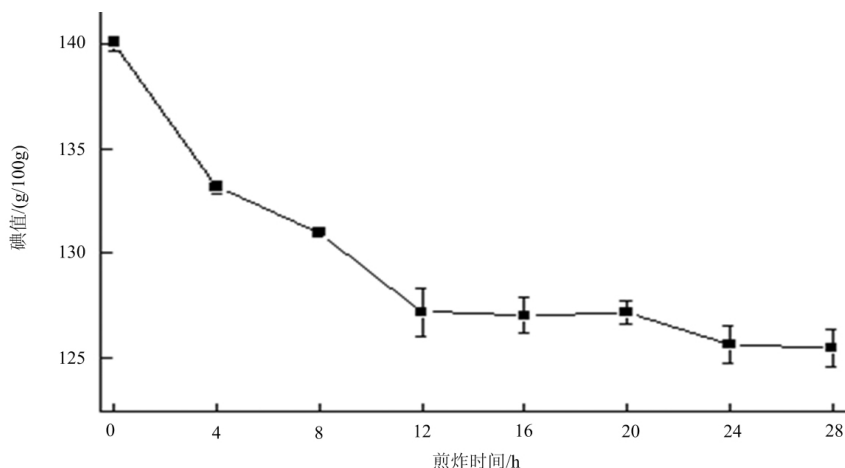


图 3 大豆油煎炸过程中碘值的变化

Fig. 3 Changes in iodine value during frying in soybean oil

2.4 大豆油煎炸过程中挥发性气味物质的分析

对大豆油煎炸后的油样进行电子鼻检测,得到相应样品的雷达图(图 4),选取未煎炸大豆油、煎炸 1 h、煎炸 13 h、煎炸 26 h 油样作为样本,从图中看出未煎炸大豆油与煎炸大豆油的样品之间响应值有明显差异;灰色面积越小说明响应值越高,随着煎炸次数和煎炸时间的延长,其中 1、6、8 号传感器响应值差异大,它们分别对芳香成分、甲基类、醇类、醛酮类化合物变化敏感;2、3、4、5、10 号传感器次之,它们分别对氮氢化合物、芳香成分、氢化合物、短链烷烃芳香成分、长链烷烃类化合物变化敏感,进一步说明在煎炸过程中,由于油脂在高温条件下的氧化反应生成了小分子化合物,如烃,醇,呋喃,醛,酮和酸类化合物;9 号变化主要与芳香成分和有机硫化物挥发性成分有关,7 号传感器没有变化,其对无机硫化物变化敏感,说明油脂在煎炸过程中产生的无机硫化物较少;根据这种响应差异来进行区分油样是可行的。Park 等研究表明最主要的风味成分是反式-2,4-癸二烯醛、反-2-顺-4-庚二烯醛、1-辛烯-3-醇、正丁醛和正己醛等分子物质,而它们的含量和阈值在氧化油的风味研究上是重要的考虑因素^[13]。电子鼻的各传感器对煎炸不同

程度的油脂的挥发性成分的响应信号与未进行煎炸油脂有显著不同,因此,电子鼻可以用于区分食用油煎炸过程中不同阶段中产生的挥发性成分含量和种类^[14]。

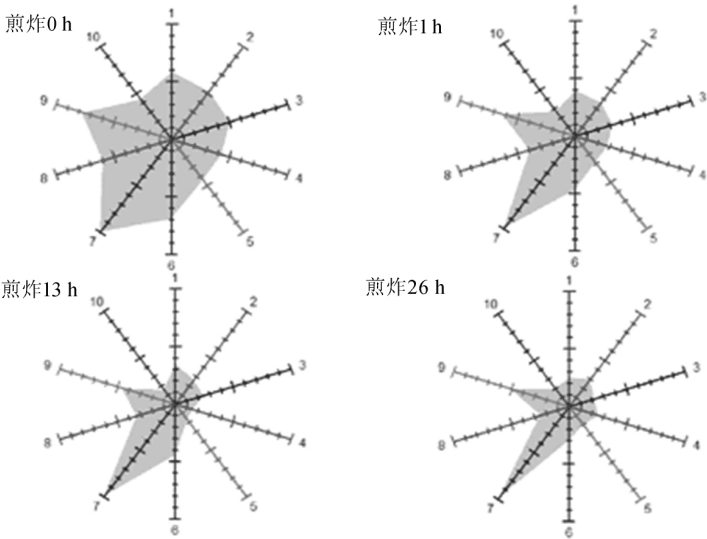


图 4 各传感器响应值的变化

Fig. 4 Changes in response values of each sensor

表 1 PEN3 型电子鼻传感器对物质响应类型

Table 1 The type of material response of the PEN3 type electronic nose sensor

序号	名称	性能
I	W1C	对芳香成分含苯类的敏感
II	W5S	灵敏度大,对氮氢化合物很灵敏
III	W3C	氨类,对芳香成分灵敏
IV	W6S	主要对氢化合物有选择性
V	W5C	短链烷烃芳香成分
VI	W1S	对甲基类灵敏
VII	W1W	对无机硫化物灵敏
VIII	W2S	对醇类、醛酮类灵敏
IX	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
X	W3S	对长链烷烃灵敏

2.5 大豆油煎炸过程中挥发性气味物质的主成分分析

通过 WinMuster 软件对油样响应图进行分析,分别采集经过 0、1、6、13、18、26 h 煎炸的大豆油响应图进行建模(图 5),每个样品做 4 次平行试验,图 5 中 A 区点代表未经煎炸的大豆油分布区域;B 区点代表煎炸 1 h 大豆油分布区域;D 区点代表煎炸 6 h 大豆油分布区域;F 区点代表煎炸 13 h 大豆油分布区域;E 区的点代表煎炸 18 h 大豆油分布区域;C 区点代表煎炸 26 h 大豆油分布区域。从图中可以看出 1、6、18、26 h 煎炸的大豆油样区域临近,说明这 3 种煎炸油的挥发性成分组成比较类似,PCA 总体可以将各部分进行有效的分离。因此电子鼻结合 PCA 技术可以较好地将煎炸 0、1、6、13、18、26 h 分离。

将模板进行方差贡献率计算得出,第一主成分的方差贡献率为 91.14%,第二主成分的方差贡献率为 7.92%,总贡献率为 99.06%,表征了样品几乎全部信息,通过主成分分析,贡献率越大,说明主要成分越具有代表性,因此用电子鼻结合 PCA 对大豆油煎炸过程进行分类的结果可信度高^[15]。利用建立的模板比较样品间的区分度,0 h 与 1、6、13、18、26h 之间的区分度分别为 0.894、0.969、0.982、0.930、0.915,1 h 与 13 h 之间的区分度为 0.948,6 h 与 13 h 之间的区分度为 0.944,13 h 与 26 h 之间的区分度为 0.930,均达到了 0.9 以上,区分度良好。其他各样本之间的区分度均大于 0.5,区分度尚可^[16]。

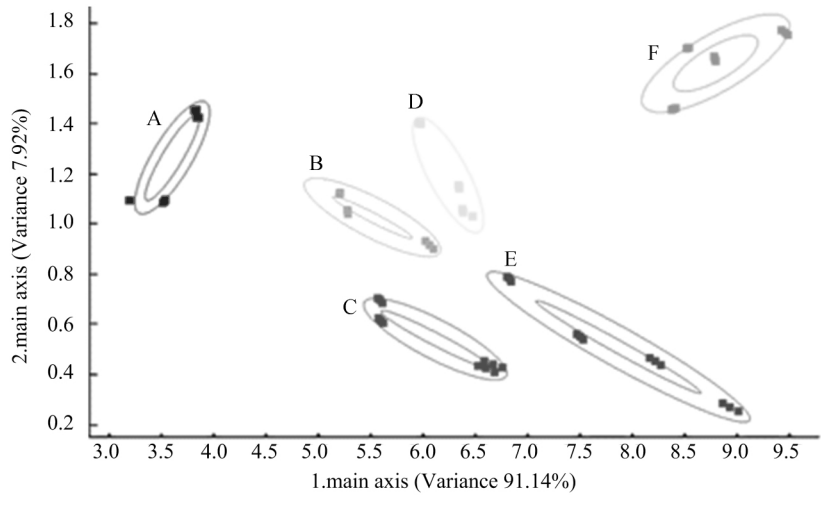


图 5 主成分分析图
Fig. 5 Analysis of principal components

表 2 主成分分析表
Table 2 Analysis of principal components

	0 h	13 h	26 h	1 h	6 h	18 h
0 h		0.982	0.915	0.894	0.969	0.930
13 h	0.982		0.930	0.948	0.944	0.884
26 h	0.915	0.930		0.545	0.930	0.634
1 h	0.894	0.948	0.545		0.677	0.784
6 h	0.969	0.944	0.930	0.677		0.709
18 h	0.930	0.884	0.634	0.784	0.709	

2.6 大豆油煎炸过程中挥发性气味物质的偏最小二乘法分析

通过 WinMuster 软件对油样响应图进行偏最小二乘法(PLS)分析,新建 PLS 模板,描述值设为酸值,分别对不同煎炸时间样品的酸值进行赋值,0 h 赋值为 0.4,1 h 赋值为 0.5,6 h 赋值为 0.6,13 h 赋值为 0.9,18 h 赋值为 1.1,26 h 赋值为 1.5。通过 WinMuster 软件对未知油样响应图进行 PLS 数据分析。

通过建立的模板对某一未知油样进行 PLS 数据分析,检验所建立模板是否能准确判断,方法为选择已建立模板接近的油样进行分析,结果如表 3 所示,所选取的 3 组样品的酸值大小与设定值较接近,说明模型能判断出检测未知样品的酸值。

表 3 PLS 数据分析结果对比
Table 3 Comparison of PLS data analysis results

待测样品	设定值	检测值
煎炸 0 h 油样	0.4	0.400 5
煎炸 1 h 油样	0.5	0.499 5
煎炸 6 h 油样	0.6	0.599 8
煎炸 13 h 油样	0.9	0.900 2
煎炸 18 h 油样	1.1	1.009 8
煎炸 26 h 油样	1.5	1.500 2

2.7 大豆油煎炸过程中挥发性气味物质的聚类分析

通过 WinMuster 软件对未知油样响应图结合欧氏距离、马氏距离、相关性、判别函数分析进行聚类分析。由表 4 可以看出,所选取的未知油样均可正确判断出煎炸时间,正确率均在 90%以上,说明所建立大豆油质量模型比较稳定,可以用于监测大豆油煎炸过程中的质量变化,为煎炸食品的安全生产提供一个健康的环境。

表 4 聚类分析结果
Table 4 Results of clustering analysis

待测样品编号	欧氏距离/h	马氏距离/h	相关性/h	判别函数分析/h	正确率/%
0.0-1	0	0	0	0	91.59
1.1-1	1	1	1	1	95.58
2.1-1	6	6	6	6	93.42
4.1-1	13	13	13	13	92.33
5.2-1	18	18	18	18	90.86
7.2-1	26	26	26	26	99.65

3 结论与讨论

应用电子鼻检测大豆油煎炸过程中的挥发性气体成分^[17],结果表明,大豆油在 150 ℃下煎炸过程中,随着煎炸时间的增加,其挥发性物质中的硫化物和芳香物质(吡嗪衍生物)占主要成分,这是由于食品自身或油脂与土豆之间的相互作用;其次挥发性物质中也含有少量的醛类、酮类、内酯类、醇类、酸类、及酯类这样的化合物,但不是主要成分。通过 WinMuster 软件进行主成分分析,得出 PC1 无机硫化物类物质方差贡献率为 91.14%,PC2 甲基类物质方差贡献率为 7.92%;根据最小二乘法建立的模型,所选取的 3 组样品的酸值大小与设定值都比较接近,说明模型能较为准确的检测未知样品的酸值;对未知油样进行聚类分析,判断正确率在 90%以上;3 种方法均能对煎炸过程中油脂气味成分变化进行检测,为电子鼻在大豆油煎炸过程中质量监控提供理论支撑。

参考文献:

[1] 慕鸿雁,郑琦. 3 种食用油在薯条煎炸过程中的品质变化[J]. 食品科学,2012,33(19):168—171.

[2] 韩翠萍,汤慧娟,刘洋,等. 煎炸油加热过程中的品质变化研究[J]. 农产品加工(学刊),2014(3):15—16.

[3] 肖新生,毕艳兰,彭元怀,等. 煎炸油检测方法的比较[J]. 中国油脂,2006,31(5):35—38.

[4] 蒋晓菲,杨叶波,金青哲,等. 5 种精制食用油在煎炸薯条过程中的品质变化[J]. 中国油脂,2014(8):47—51.

[5] 王永巍,王欣,刘宝林,等. 低场核磁共振技术检测煎炸油品质[J]. 食品科学,2012,33(6):171—175.

[6] Setiowaty G, Man Y B C, Jinap S, et al. Quantitative determination of peroxide value in thermally oxidized palm olein by fourier transform infrared spectroscopy[J]. Phytochem Anal,2015,11(2):74—78.

[7] 胡国梁,徐立荣,许生陆,等. 基于电子鼻的食用油氧化判别分析[J]. 食品科学,2016,37(20):141—145.

[8] 孙月娥. 基于电子鼻的植物油脂品质评价[J]. 粮油加工,2010(6):10—12.

[9] 慕鸿雁,郑琦. 3 种食用油在薯条煎炸过程中的品质变化[J]. 食品科学,2012,33(19):168—171.

[10] 邓盈盈. 低热量功能性油脂的开发[D]. 天津:天津科技大学,2013.

[11] 穆昭. 煎炸油加热过程品质变化与评价[D]. 无锡:江南大学,2008.

[12] 刘玉兰,石龙凯,陈梦莹,等. 3 种油脂在煎炸过程中维生素 E 组分及理化指标变化研究[J]. 中国油脂,2016,41(4):32—36.

[13] 李东锐,毕艳兰,肖新生,等. 食用油煎炸过程中的品质变化研究[J]. 中国油脂,2006,31(6):38—40.

[14] Park J W, Ji Y K, Kim M J, et al. Evaluation of oxygen-limitation on lipid oxidation and moisture content in corn oil at elevated temperature[J]. J Am Oil Chem Soc,2014,91(3):439—444.

[15] 夏欣. 茶油特征香气成分和营养物质组成研究[D]. 南昌:南昌大学,2015.

[16] 李浩,杨冬燕,杨永存,等. 电子鼻法鉴别食用植物油与地沟油的研究[J]. 中国卫生检验杂志,2015(14):2280—2283.

[17] 钱丽丽,章采东,李殿威,等. 基于挥发成分的大米蒸煮前后产地溯源研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报,2019,31(2):40—45.

(责任编辑:黄保宏)