

煎炸食用油质量变化的同步荧光光谱研究*

贾艳华¹ 徐晓轩¹ 杨仁杰² 梁 骏¹ 周新勇³ 张存洲¹

(1 南开大学物理学院光子学中心, 天津 300071)

(2 天津农学院机电系, 天津 300384)

(3 天津市耀华中学, 天津 300040)

摘 要 利用同步扫描荧光光谱法,并结合红外吸收光谱法对经过高温煎炸的几种食用油进行了分析和研究. 实验发现,与新油相比煎炸后的食用油在 370~380 nm 附近的荧光峰消失,表明一些营养物质(如维生素 E)的挥发或分解;而 461 nm 和 479 nm 附近出现的新荧光峰,和红外光谱区 1745 cm 附近的红外吸收增加表明油样中含有羰基 C=O 基团的物质的增加. 从而表明荧光光谱方法可以用来对煎炸食用油进行检测.

关键词 同步扫描荧光光谱法;红外吸收光谱法;煎炸食用油;羰基基团

中图分类号 O572.31

文献标识码 A

0 引言

食用油是人们膳食中常用的食物原料之一,经油煎炸的食品因其快捷方便,口味好,受到人们欢迎,其品种及食用量明显增加. 食用油中含有对人们身体健康非常有益的多元不饱和脂肪酸和维生素,然而这些不饱和脂肪酸和维生素具有氧化不稳定性,经高温煎炸,会引起一系列的化学反应:氧化作用、聚合作用、异构化作用、环化作用和水解反应等. 这些反应会使维生素和饱和脂肪酸遭到破坏,使油的营养价值降低. 同时,由于油分子的氧化和分解反应,有可能生成对人体有害的物质,甚至具有致癌的危险^[1]. 为了防止因高温和煎炸时间过长生成有害物质,在煎炸过程中应尽量避免温度过高,减少煎炸次数,并及时更换新油. 但是因为煎炸条件的范围较宽,所用的油脂的范围也比较广,因此关于最佳或最小的更新速率的具体资料是有限的,且比较笼统. 也就是说,没有一个统一的物理或化学临界值用来确定何时应该废弃煎炸油. 因此,找到一个方便、快速、可实时在线测量煎炸油质量的方法和确定煎炸油应该废弃的物理或化学临界值具有重要的理论意义和应用价值.

目前测量煎炸油的主要方法是利用色谱法、介电常量法测量油中极化分子的含量. 色谱法虽然对许多化合物来说具有高灵敏度和低检测限,但是它常常涉及到萃取和预处理,耗费时间,不能实时在线分析;另外,色谱法需要分离和萃取的高纯溶剂,比较昂贵. 介电常量法虽然能进行实时在线测量,但

灵敏度较低. 快速便宜的光谱技术已经广泛地应用对食物的分析和检测,尤其是红外光谱已广泛的应用在蔬菜油的测量^[2],橄榄油的测量^[3]和牛奶的测量^[4]. 荧光光谱对多荧光团物质的分析应用具有很大潜力,陈慰宗等已经利用激光荧光法对煎炸食用油进行了分析和测量^[5],荧光光谱已在有机分子及生物大分子的分析中得到广泛应用^[6~9]. 但是常规的荧光激发光谱法和发射光谱法,不能包含分析物的足够信息,而同步荧光光谱法可以提高荧光光谱的分析能力. 同步扫描荧光光谱是解决多组分荧光物质同时测定分析的良好方法之一,因同时扫描激发单色仪和发射单色仪,荧光强度是激发波长和发射波长的共同函数,可获得更多的光谱信息,因此同步扫描荧光光谱法具有比上述方法更高的灵敏度. 本文利用同步扫描荧光光谱法(并结合红外吸收光谱法)测量煎炸油的质量的变化,确定煎炸油应该废弃的临界值.

1 实验与方法

1.1 样品制备

福临门牌大豆色拉油、月季花牌花生油和月季花牌花生调和油是从超市中购得,都是精炼油. 用前两种精炼油分别煎炸各种物质,包括肉类、蔬菜类和面食类等. 样品为纯食用油,因为大部分溶剂都会发出一定的荧光^[10]. 大豆油煎炸温度在 160℃~190℃,时间为 1~2 h. 而花生调和油煎炸时的温度为 200℃以上,反复煎炸,累积时间 6 个小时左右.

1.2 实验仪器与方法

本实验采用日立(SHIMADZU)公司的 RF-5301PC 荧光分光光度计测量同步荧光光谱. 为了更好地消除杂散光和更大地接收信号光,激发狭缝宽

*国家教育部“振兴计划”(A01504)资助

Tel:022-23509356 Email:jiayh@mail.nankai.edu.cn

收稿日期:2005-07-08

度设置为 1.5 nm, 发射狭缝设置为 3 nm, 激发单色仪和发射单色仪同时扫描, 扫描速度为快速, 积分时间为 1 s, 光谱采集的波长间隔为 1 nm; 选择 10 mm × 10 mm × 45 mm 规格的石英样品池, 石英样品池几何放置采用直角。

同步扫描荧光光谱测量是在波长 250~700 nm 范围内同时扫描激发单色仪和发射单色仪, 波长差为 10 nm, 荧光强度作为发射波长的函数绘出光谱图。

同时利用北京第二光学仪器厂的 WQF-520 型 FTIR 光谱仪测量油样的红外吸收光谱, 从基团频率分析确认某些基团的存在与变化。

数据和图像的处理采用美国 Origin 实验室编制的 Origin 软件处理。

2 结果与讨论

众所周知, 未经煎炸的食用油的主要成分是脂肪酸的甘油三酯, 还有一部分维生素 A、D、E 和类胡萝卜素等。甘油三酯中脂肪酸基团(RCOO-)占甘油脂的绝大部分, 所以甘油脂的物理性质和化学性质主要由脂肪酸的性质决定。脂肪酸由饱和和不饱和的脂肪酸组成, 而且绝大部分是偶碳直链的, 不饱和酸根据所含的双键的多少分为一烯酸(油酸)、二烯酸(亚油酸)、三烯酸(亚麻酸)和多烯酸。而且, 大多数不饱和烯酸是顺式结构^[11]。所以, 食用油中的荧光发光中心主要集中在维生素、类胡萝卜素和脂肪酸中的 C=O 基团中。

荧光光谱实验结果如图 1~图 3, 分别为大豆色拉油、花生油和花生调和油的同步扫描荧光光谱, 波长差为 10 nm。在上述三个图中, 每个图都有两条曲线, 分别是: 曲线 a 为未经煎炸油样的同步扫描荧光光谱, 曲线 b 表示已经煎炸油样的同步扫描荧光光谱。大豆色拉油和花生油的荧光光谱有一定的相似性, 油中维生素 E 的强荧光峰分别在 376 nm 和 384 nm 附近, 这一点从图 1 和图 2 中的曲线 a 可以看出。对于未经煎炸的油, 曾有文献报导, 以正己烷为溶剂的维生素 E(或生育酚)在 340 nm 附近有强的荧光峰^[12]; 因测得的是纯食用油液体, 故维生素的荧光峰发生了红移。经煎炸以后, 分别在 376 nm 附近和 384 nm 附近光谱强度都有明显的下降甚至消失, 而在 461 nm 和 479 nm 附近荧光强度却都有明显的增加。这说明了食用油在高温煎炸的过程中, 一方面有一些营养成分包括维生素 E 等发生了分解和氧化作用, 生成其它物质或随着加热挥发出去了; 另一方面在 461 nm 和 479 nm 附近荧光峰的增强说明含有 C=O 基团的物质逐渐增加, 这是因为羰基 C=O 基团中含有 π 键结构和 n 电子结构,

含有未键合的价电子, 容易发生 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 产生了强的荧光。经过煎炸生成的少量的单环二聚酸、双环二聚酸、三聚酸、一些环状单体和含有共轭双键的二聚物、三聚物等都含有这种 C=O 基团, 都有可能发射强的荧光^[13]。这一点可以从它们的红外吸收光谱(图 4~图 6)中可以看出, 在 1745 cm^{-1} 附近有强烈红外吸收, 正反映了 C=O 基团有明显的增加。

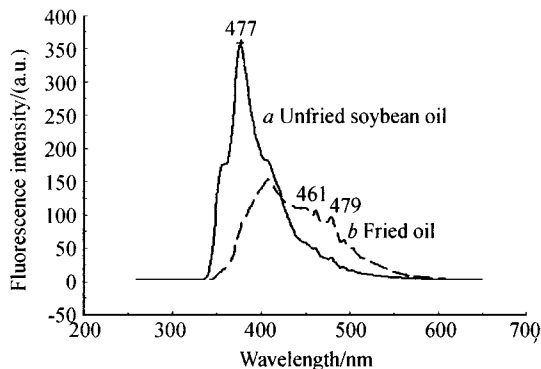


图 1 大豆色拉油的同步荧光光谱
Fig. 1 Synchronous fluorescence spectrum of sobean salad oil

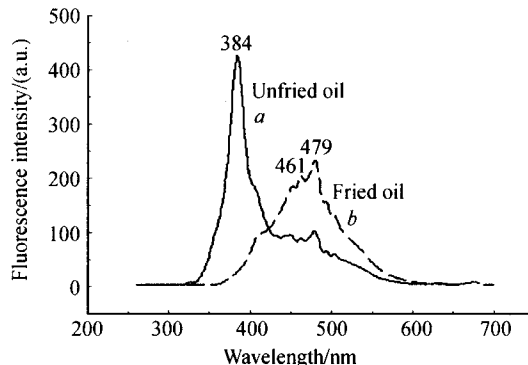


图 2 花生油的同步荧光光谱对比图
Fig. 2 Synchronous fluorescence spectrum of peanut oils

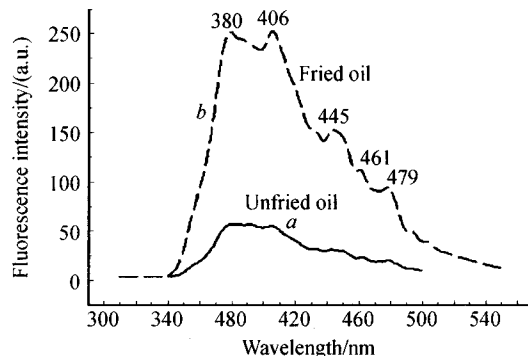


图 3 花生调和油的同步扫描荧光光谱
Fig. 3 Synchronous fluorescence spectrum of peanut temper oils

但是, 由图 3 可以看出, 花生调和油的荧光光谱与大豆和花生油的有所不同, 即经过煎炸后的油样的荧光光谱强度明显的比未经煎炸的油样强, 分别在 380 nm、406 nm、445 nm、461 nm、479 nm 处出现了荧光峰, 这是由于油样经过时间过长和温度过高

的煎炸和金属的污染后,发生了过度分解、氧化、环化和聚合,生成了更多的环化脂肪酸和环状二聚物和多聚物以及共轭多烯聚合物;这些物质大都含有共轭键结构和刚性的平面结构^[10],因此它们发出比较强的荧光.

图 4~图 6 分别为煎炸前后的大豆色拉油、花生油和花生调和油的红外吸光度的差谱图. 由图可以看出,三种不同品牌油样的共同特点是经过煎炸以后的这些油在 1160 cm^{-1} 、 1745 cm^{-1} 附近和 2925 cm^{-1} 附近都有强烈的红外吸收增加,即煎炸后的油样在这三个波数附近的红外吸收要比未经煎炸的油样的红外吸收更强一些. 我们知道油样中的甘油酯中无论所含脂肪酸的碳链长度及不饱和度如何,其中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 基团的伸缩振动在 1745 cm^{-1} 附近有强烈的红外吸收峰,脂肪酸中 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动的吸收峰在 2925 cm^{-1} 附近;反式双键上的氢,不在同一平面上的扭曲振动的吸收峰在 1160 cm^{-1} 附近^[14]. 因此可以推断:1)随着食用油的煎炸,油样中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 基团在逐渐的增加,这是由于在煎炸的过程中食用油中的甘油酯逐渐的被氧化而生成更多的 $\text{C}=\text{O}$ 基团所造成的;2)随油样温度的升高,油脂发生分解,其中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键发生断裂,从而使油酸、

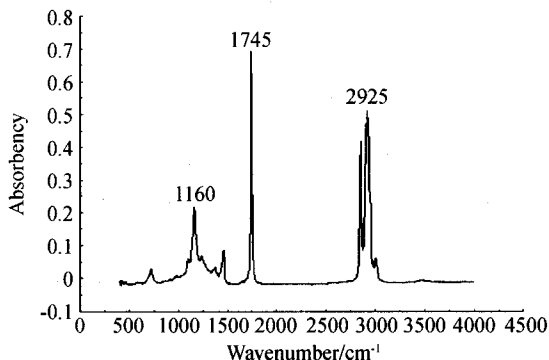


图 4 煎炸过的大豆色拉油与未经煎炸的大豆色拉油的红外吸光度差谱

Fig. 4 Difference of Infrared absorption spectrum of fried and unfried soybean oil

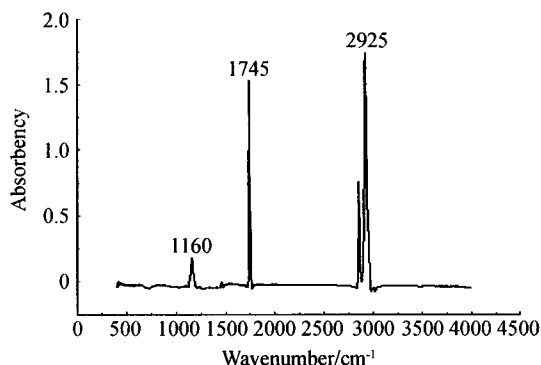


图 5 煎炸过花生油与未用的花生油的红外吸光度的差谱

Fig. 5 Difference of Infrared absorption spectrum of fried and unfried peanut oil

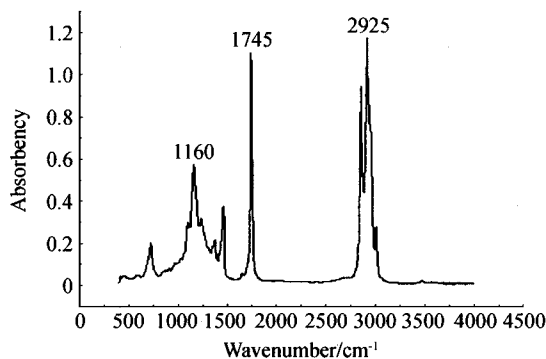


图 6 煎炸过花生调和油与未用过花生调和油的吸光度差谱

Fig. 6 Difference of Infrared absorption spectrum of fried and unfried peanut oil

亚油酸、亚麻酸变成饱和的酸脂和硬脂酸;3)在 1160 cm^{-1} 附近有吸收峰,说明在煎炸的过程中,有反式双键生成,油酸变成了反油酸.

3 结论

本文利用灵敏度较高的同步扫描荧光光谱法,并结合红外吸收光谱法对经过高温($160\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)煎炸的花生油、大豆色拉油和花生调和油等食用油进行了分析和研究,对煎炸食用油中 $\text{C}=\text{O}$ 基团和顺反式双键进行了定性的研究. 尽管对油质量随加热时间和温度的变化还有待进一步的研究,但是可以肯定这种方法简便可行,可进行实时在线测量.

参考文献

- 1 陈结. 油脂化学. 化学出版社出版, 2004, 2: 1~43
Chen J. Grease Chemistry. Chemical Publishing house, 2004, 2: 1~43
- 2 Lai Y W, Kemsley E K, Wilson R H, et al. Potential of fourier transform infrared spectroscopy for the authentication of vegetable oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1994, **42**(6): 1159
- 3 Bertran E, Coello J, Iturriaga H, et al. Determination of olive oil free fatty acid by Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 1999, **76**(8): 611~616
- 4 Woo Y A, Terazawa, et al. Development of a new measurement unit (MilkSpec-1) for rapid determination of fat, lactose, and protein in raw milk using near-infrared transmittance spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 2002, **56**(2): 599~604
- 5 陈慰宗, 宋应谦, 张振杰, 等. 食用油加热后荧光强度变化的实验研究. *光子学报*, 2000, **29**(5): 478~480
Chen W Z, Song Y Q, Zhang Z J, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2000, **29**(5): 478~480
- 6 谷怀民, 邢达. 激光诱导荧光光谱识别动脉粥样硬化斑块的研究. *光子学报*, 2003, **32**(6): 649~652
Gu H M, Xing D. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(6):

- 649~652
- 7 蔡霞,王水才,贺俊芳,等. 温度对 PS II CP4 7/D_1 /D_2 /Cytb559 复合物荧光光谱特性的影响. 光子学报, 2003, **32**(7):853~855
Cai X, Wang S C, He J F, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7):853~855
- 8 刘晓,王水才,贺俊芳,等. PS II 颗粒复合物低温荧光光谱特性. 光子学报, 2004, **33**(1):61~64
Liu X, Wang S C, He J F, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(1):61~64
- 9 Lan Xiufeng, Liu Ying, Liu Jian'gang, *et al.* Fluorometric determination of ethanol solution. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(11):1371~1374
- 10 (美) Hui Y H 主编. 徐生庚, 裘爱泳主译. 贝雷: 油脂化学与工艺学 第二卷. 20~380
(USA) Hui Y H, Xu Shengeng, Qiu Aiyong. Y. H. : Grease Chemistry and technology. 2:20~380
- 11 Ewa S, Tomasz G, Igor K, *et al.* Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry*, 2005, **89**(2) 217~225
- 12 郭健, 李敏, 孟妍. 测定食品中维生素 E 荧光分光光度法的探讨. 中国卫生检查杂志, 2003, **13**(3):348~349
Guo J, Li M, Meng Y. *Chinese Journal of Health Laboratory*, 2003, **13**(3):348~349
- 13 陈国珍. 荧光分析法(第二版). 北京: 科学出版社, 1990. 32~53
Chen G. Fluorescence analytical method (second). Beijing: Science Press, 1990. 32~53
- 14 江波, 杨瑞金, 卢蓉榕编著. 食品化学. 北京: 化学工业出版社. 2005, 1:111~113
Jing B, Yang R J, Lu F R. Delicatessen Chemistry. Beijing: Chemical Industry Publishing House. 2005, 1: 111~113

Spectra Study on the Quality Change of Deep Frying Edible Oils by Synchronous Scan Fluorescence Spectra

Jia Yanhua¹, Xu Xiaoxuan¹, Yang Renjie², Liang Jun¹, Zhou Xinyong³, Zhang Cunzhou¹

¹ Photonics Center, Institute of Physics, Nankai University, Tianjin 300071

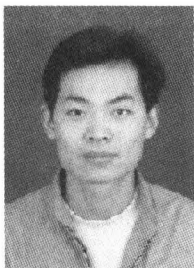
² Department of Electromechanical Engineering, Agricultural University, Tianjin 300384

³ Yaohua Middle School, Tianjing 300040

Received date: 2005-07-08

Abstract Unfried and fried oils were analyzed and studied by synchronous scan fluorescence spectra and combined with infrared absorption spectra. Synchronous scan fluorescence gave a narrower and simpler spectrum and was of extensive use for multi-fluorescence analysis. In this method, both excitation and emission monochromators were scanned simultaneously keeping a fixed wavelength interval ($\Delta\lambda$) between them (constant $\Delta\lambda$ mode). In experiment, the optimization $\Delta\lambda$ was 10 nm. The synchronous scan fluorescence was obtained in the emission wavelength range of 250 nm~700 nm. Compared with fresh oils, in the fluorescence spectra image of fried oils, fluorescence peak value in 370~380 nm disappeared, and two fluorescence peak value in 461 nm and 479 nm emerged. In 1745 cm^{-1} , the intensity of infrared absorption increased. All of this indicate that the number of carbonyl (C=O) increased, which was the same to chromatogram approximately.

Keywords Synchronous scan fluorescence spectra; Infrared absorption spectra; Frying edible oils; Carbonyl



Jia Yanhua was born in 1979, in Shandong Province, China. He is a master in Photonics Center, Institute of Physics, Nankai University.