

电子鼻快速检测煎炸油品质

李靖¹, 王成涛^{1,2,*}, 刘国荣^{1,2}, 赵磊^{1,2}, 杨培强³

(1.北京工商大学 食品添加剂与配料北京高校工程研究中心, 北京 100048;

2.北京工商大学 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048; 3.上海纽迈电子科技有限公司, 上海 200333)

摘要: 利用PEN3型电子鼻系统分析了高温煎炸过程中大豆色拉油挥发性成分的动态变化规律。大豆色拉油于180℃油浴锅控温无料煎炸, 每隔6h取样电子鼻检测分析。结果发现, 随着煎炸时间的延长, 油中芳香苯类、氮氧化物、氨类、烷烃、硫化氢、乙醇等挥发性成分均有一定升高, 尤其是氮氧化物、氨类、烷烃、硫化氢、醇类是煎炸油气味变化及品质恶化的主要来源。利用主成分分析方法(PCA)及线性判别分析方法(LDA)对不同煎炸时间的大豆色拉油进行归类区分, 发现LDA分析效果优于PCA。采用负荷加载(Loadings)分析可判别不同传感器对于第一、第二主成分的贡献率及相关性, S1、S2、S3、S5、S6、S7、S8、S9等可作为优选传感器应用于分析煎炸油品质变化。因此利用电子鼻系统快速分析辨别煎炸油新鲜程度及品质是可行的。

关键词: 电子鼻系统; 煎炸油品质; 主成分分析; 线性判别分析; 载荷分析

Fast Detection of Fried Oil Quality by Electronic Nose

LI Jing¹, WANG Cheng-tao^{1,2,*}, LIU Guo-rong^{1,2}, ZHAO Lei^{1,2}, YANG Pei-qiang³

(1. Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 3. Shanghai Niumag Corporation, Shanghai 200333, China)

Abstract: An electronic nose (PEN3) was used to characterize the dynamic change of volatile components during the frying process of soybean salad oil without objects in oil bath at 180 °C. Volatile components produced by soybean oil were monitored dynamically and analyzed every 6 h. Results showed that volatile components such as aromatic benzenes, nitrogen oxides, amines, alkanes, H₂S and ethanol revealed an obvious increase with the prolonged frying time. In addition, nitrogen oxides, amines, alkanes, H₂S and ethanol were the major factors for the deterioration of oil. Data analysis was conducted by using principal component analysis (PCA) and linear discrimination analysis (LDA). LDA was more effective than PCA to distinguish the oil with various frying time. Loading analysis was used to analyze the contribution and correlation of different sensors to the first and second principal components. The sensors S1, S2, S3, S5, S6, S7, S8 and S9 could be used to analyze the quality of frying oil. These results will be helpful for the application of electronic nose to detect the quality of frying oil.

Key words: electronic nose; quality of frying oil; principal component analysis; linear discrimination analysis; loading analysis

中图分类号: TS227

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)08-0236-04

油炸作为一种古老的烹饪方法, 能快速熟制食品并赋予特殊的质构和香气^[1]。食用油在煎炸过程中会发生氧化、聚合、裂解和水解等一系列反应, 长时间高温煎炸会导致食用油品质劣变, 油脂中脂溶性维生素失去部分生理活性, 苯并吡[B(a)P]及其他芳烃类等有害物质逐渐生成, 脂肪酸和维生素破坏^[2-3], 颜色逐渐变深, 黏度增大、气味恶化^[4], 因此, 煎炸食品质量与煎炸油品质密切相关^[5]。一些食品加工企业为降低成本, 油脂高温下长时

间煎炸使用, 严重危害人体健康; 近年来煎炸油非法回收利用现象时有发生, 油脂质量监控成为监管部门的重要任务。

传统油脂品质检测方法主要是根据黏度、碘值、酸价、过氧化值、紫外吸光度、极性组分含量等理化指标及感官指标进行评价, 并有一些研究报道。周雅琳等^[6]研究了煎炸油极性化合物含量的电导率法快速检测技术, 确定了不同煎炸油极性化合物含量与其电导率之间关

收稿日期: 2012-11-01

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(211101); 北京市教委科研面上项目(KM201110011001); 北京市高校人才强教计划项目(PHR201008237); 北京市教委学科与研究生教育食品学科特色教学科研创新平台建设项目(PXM2012-014213-000063)

作者简介: 李靖(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术与安全。E-mail: booby.lee@163.com

*通信作者: 王成涛(1969—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术与安全。E-mail: wct5566@163.com

系;穆昭等^[7]色谱分析检测煎炸油加热后极性物质含量;宋丽娟等^[8]、黄兴等^[9]研究了薯片煎炸过程中品质变化,检测指标耗时较长,对油脂品质变化程度难于做出快速评价。

近年一些新型仪器设备,如低场核磁共振技术、电子鼻(化学感官系统)等,应用于煎炸油品快速检测。王永巍等^[10]采用低场核磁共振技术研究了煎炸油品质的快速检测技术。电子鼻无损检测技术是20世纪90年代发展起来的一种人工嗅觉技术,利用气体传感器阵列来测定样品中挥发性气体成分的整体信息,达到模拟人鼻子嗅闻样品,获得样品整体综合信息的效果,最后应用化学计量学的统计学方法进行定性定量分析^[11],电子鼻技术应用于油脂的气味及挥发性物质研究引起科学界的广泛兴趣^[12]。Aparicio等^[13]将电子鼻技术应用于原生橄榄油酸败分析,发现检测结果与感官评价小组得到结果具有很好相关性;Yang等^[14]使用便携式电子鼻(具有6个金属氧化物)检测大豆色拉油氧化酸败情况。目前国内外利用电子鼻技术分析检测煎炸过程中食用油品质变化的报道较少。

本实验利用德国Airsense公司生产的PEN3型电子鼻系统,研究大豆色拉油高温煎炸过程中挥发性成分的动力与品质变化,以期对煎炸油品快速检测及评价提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

大豆色拉油(金龙鱼牌) 益海嘉里食品营销有限公司。将9L大豆色拉油倒入油浴锅,控温在180℃进行无料空炸,每隔6h取250mL置于样品瓶中,密封存放于4℃的冰箱中待电子鼻检测。

1.2 仪器与设备

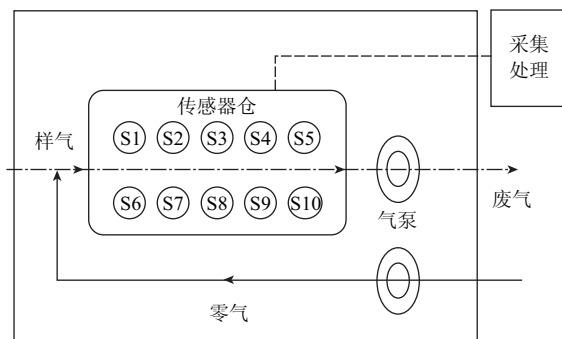


图1 PEN3型电子鼻结构与原理
Fig.1 Structure and principle of electronic nose PEN3

PEN3型便携式电子鼻系统 德国Airsense公司。该电子鼻含有10个不同的金属氧化物传感器,传感器

阵列用于分析不同挥发性组分: S1(W1C: 芳香苯类)、S2(W5S: 氮氧化物)、S3(W3C: 氨类)、S4(W6S: 氢气)、S5(W5C: 烷烃)、S6(W1S: 甲烷)、S7(W1W: 硫化氢)、S8(W2S: 乙醇)、S9(W2W: 硫化氢类)和S10(W3S: 芳香烷烃)。电子鼻检测工作原理(图1),主要是根据传感器接触到样品挥发物后,电导率 G 发生改变,与初始电导率 G_0 的比值(G/G_0)随之变化。响应气体浓度越大, G/G_0 值越偏离1(小于或者大于1),如果没有感应气体或者浓度低于检测线,则接近甚至等于1。

1.3 方法

量取预处理的大豆色拉油10mL置于30mL样品瓶中,用封口膜封口,于40℃平衡5min后进行电子鼻分析实验,采用顶空吸气法,直接将进样针头插入样品瓶,测定条件: 传感器清洗时间300s、传感器归零时间10s、样品准备时间5s、进样流量300mL/min。完成1次检测后系统进行清零和标准化,然后再进行第2次顶空采样。结合已有研究^[15],经多次预实验发现电子鼻检测从50s左右开始趋于稳定,为了保证实验数据的稳定性和精确度,确定分析采样时间设定60s、特征值提取时间点设定为53s,取50~60s处的信号作为分析的时间点。为了消除漂移现象,更好地保证了测量数据的稳定性和精确度,要求每次测量前后,传感器都要进行清洗和标准化。统计分析10个不同选择性传感器的 G/G_0 值;通过电子鼻Winmuster分析软件对采集到数据进行分析。按照上述方法,每组实验重复3次。

1.4 数据处理

1.4.1 主成分分析法

主成分分析法(principal component analysis, PCA)是指将多个变量通过线性变换以选出较少个数重要变量的一种多元统计分析方法,又称主分量分析^[16-19]。PCA是一种掌握事物主要矛盾的统计分析方法,通过将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维散点图。PC1和PC2上包含了在PCA转换中得到的第1主成分和第2主成分的贡献率,贡献率越大,说明主要成分可以较好地反映原来多指标的信息。PCA分析时如果主成分的累计方差大于总方差的85%,则基本可以代表原数据的特征。PCA在电子鼻中用于客观地分析样品之间的差异。

1.4.2 线性判别法

线性判别法(linear discrimination analysis, LDA)是一种常规的模式识别和样品分类方法,将高维的模式样本投影到最佳鉴别矢量空间,以达到抽取分类信息和压缩特征空间维数的效果,投影后保证模式样本在新的子空间有最大的类间距离和最小的类内距离,即模式在该空间中有最佳的分离性。在使用电子鼻做LDA分析时,利用所有

传感器的信号以提高分类的准确性。与PCA相比, LDA主要是基于类间区分, 不仅不同组内点非常集中, 而且有一定的方向连续性, 使分析的组间距离逐渐增大。

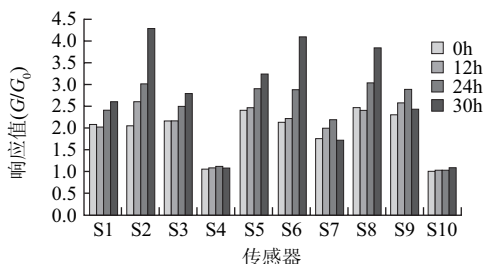
1.4.3 负荷加载法

传感器区分贡献率分析法(Loadings)与主成分分析法是相关的, 它们都基于同一种算法, 主要区别是区分贡献率分析法主要对传感器进行研究, 通过该方法可以确定实验样品下各传感器的相对重要性。

2 结果与分析

2.1 电子鼻对气味特征的响应

大豆色拉油0~30h煎炸过程中气味(挥发性成分)的变化, 可通过电子鼻的不同传感器在53s处的响应值及其变化来表示, 具体见图2。从图2可以看出, S4(氢气)、S10(芳香烷烃)响应值变化不大, 且响应值都在1左右, 说明煎炸过程中大豆色拉油不产生或很少产生氢气、芳香烷烃类气体; S1(芳香苯类)、S2(氮氧化物)、S3(氨类)、S5(烷烃)、S6(甲烷)、S7(硫化氢)、S8(乙醇)、S9(硫化氢)传感器响应值明显增强, 均正方向偏离1值, 表明随着煎炸时间的延长, 色拉油的芳香苯类、氮氧化物、氨类、烷烃、硫化氢、乙醇等挥发性成分均有一定升高, 其中氮氧化物、甲烷、乙醇等成分在煎炸30h后, 增加尤为明显; 而硫化氢类等易挥发性成分, 呈现0~24h增高、24~30h递减的趋势。



S1. 芳香烃类; S2. 氮氧化物; S3. 氨类; S4. 氢气; S5. 烷烃; S6. 甲烷; S7. 硫化氢; S8. 乙醇; S9. 硫化氢类; S10. 芳香烷烃。

图2 不同煎炸时间下的大豆色拉油在不同传感器下的响应图

Fig.2 Response graphs of different sensors to volatile components of oil with different frying time

2.2 主成分分析

电子鼻检测不同煎炸时间大豆色拉油的PCA分析结果见图3。在PCA分析中, 第1主成分(PC1)和第2主成分(PC2)的贡献率分别为97.755%和2.0429%, 累积贡献率为99.798%, 大于85%, 表明两个主成分已经基本代表了样品的主要信息特征。同时, 从图3可以看出, 0~6h时, 煎炸油气味较为集中; 12~18h时, 煎炸油气味(挥发性主成分)的变化有一定连续性, 且趋向于24h时的变化; 12~18h时气味范围较为接近, 挥发性主成分有明显重

叠, 相对于其他各组, 12h和18h的区分力值只有0.672(其他各组均达到0.95以上), 说明12~18h挥发性成分的变化较小, 气味特征相似。另外, 30h与其他各组已经截然分开, 而且相对之前各组范围逐渐变得很大, 说明煎炸油气味这一时期变化较为显著, 而且个体差异相对初期变化较大, 这可能与随着煎炸时间的延长, 挥发性主成分逐渐挥发或降解有关。

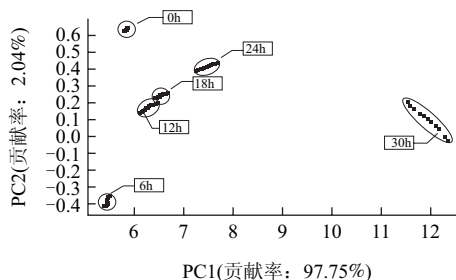


图3 不同煎炸时间下的大豆色拉油主成分分析分布图

Fig.3 PCA analysis for volatile components of oil with different frying time

2.3 线性判别分析

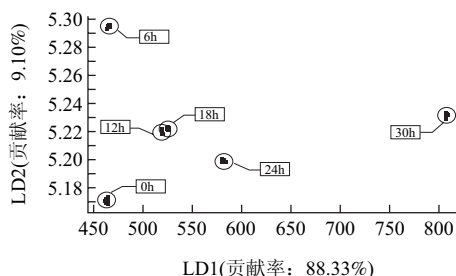


图4 不同煎炸时间大豆色拉油的线性判别分析

Fig.4 LDA analysis for volatile components of oil with different frying time

从图4可以看出: 不同组内点非常集中, 且有一定的方向连续性, 线性判别函数LD1和LD2的贡献率分别为88.33%和9.0995%, 累积贡献率达到97.429%。随着煎炸时间延长, 各组间的距离也逐渐增大, 30h时煎炸油与其他组距离甚远, 说明其气味(挥发性成分)与其他组差异很大。因此, 尽管LDA与PCA两种方法均能应用于煎炸油品质及新鲜程度的分析, 由于LDA判别考虑了种类间差异及组内点集中程度, 并将其最大化, 所以LDA区分效果较PCA更好, 即LDA较PCA更适合于不同煎炸时间的大豆色拉油的区分。

2.4 传感器区分贡献率分析

结合传感器区分贡献率分析可以说明每个传感器对PCA贡献率的大小(图5)。S10、S4传感器分布接近于(0,0), 并且位置接近, 说明其信号变化比较弱, 贡献率比较小, 即芳香苯类、芳香烷烃对于PCA贡献率较小。

S1、S3、S5、S7、S9传感器在第1个主成分上比重较大, 是前24h大豆色拉油煎炸过程中挥发性特征成分差异的关键传感器, 说明芳香苯类、氨类、硫化氢、烷

烃、硫化氢类等是色拉油煎炸过程前24h重要挥发性成分; S2、S6、S8号传感器在第1、第2两个成分上贡献率都比较大, 是区别不同煎炸时间大豆色拉油气味的主要传感器, 这与前文对不同传感器变化特点的分析结果相吻合, 说明氮氧化物、甲烷、乙醇是色拉油煎炸过程中产生的最主要挥发性成分。

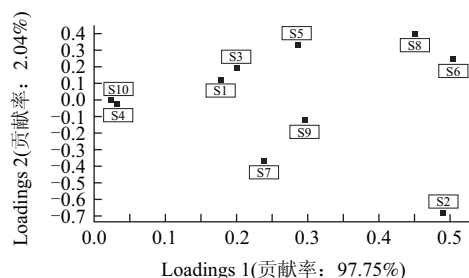


图5 不同传感器第1主成分和第2主成分的载荷分析

Fig.5 Loading analysis related to the first principal component (PC1) and the second principal component (PC2)

3 结论

利用电子鼻系统(PEN3)分析研究了大豆色拉油煎炸过程中气味(挥发性成分)的变化特征。研究表明, 煎炸油品质恶化产生的氮氧化物、氨类、烷烃、醇类是煎炸油气味变化的主要来源; 随着煎炸时间的延长, 大豆油中芳香苯类、氮氧化物、氨类、烷烃、乙醇等挥发性成分均有一定升高, 硫化氢类物质在煎炸过程中也有出现。

利用电子鼻系统快速分析判别大豆油煎炸过程中挥发性成分及品质是可行的, 且采用电子鼻系统中线性判别法比主成分分析法有更准确判别, 载荷分析可判别不同传感器对于第1、第2主成分的贡献率及相关性, 电子鼻系统中S1、S2、S3、S5、S6、S7、S8、S9等可作为优选传感器应用于分析煎炸油品质变化。

参考文献:

- [1] 冯光鹤. 油炸[J]. 四川食品工业科技, 1995(3): 40-44.
- [2] 陈媛, 周晓光. 植物油脂的卫生及其对人体健康的影响[J]. 武汉食品工业学院学报, 1997(2): 63-68.
- [3] 吴时敏. 煎炸过程中油脂质量评定[J]. 粮食与油脂, 2000(5): 33-35.
- [4] 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): 34-36.
- [5] BLUMENTHAL M M. A new look at the chemistry and physics of deep fat frying[J]. Food Technology, 1991, 45(2): 68-72.
- [6] 周雅琳, 阙建全, 周令国, 等. 电导率法快速检测煎炸油中极性化合物含量的研究[J]. 食品工业科技, 2009(5): 320-323.
- [7] 穆昭, 刘元法, 王兴国. 煎炸油加热后极性物质色谱分析[J]. 食品工业科技, 2008(9): 118-121.
- [8] 宋丽娟, 于修焯, 张建新, 等. 煎炸油在薯片煎炸过程中的品质变化[J]. 食品科学, 2011(5): 70-74.
- [9] 黄兴, 姚庭香, 王吉良, 等. 煎炸油质变检验方法探讨[J]. 食品科学, 1995, 16(8): 50-53.
- [10] 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.
- [11] GARDNER J. A brief history of electronic noses[J]. Sensors Actuators B, 1994, 18(1/3): 210-211.
- [12] MELTON S L, JAFAR S, SYKES D, et al. Review of stability measurements for frying oils and fried food flavor[J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71(12): 1301-1308.
- [13] APARICIO R, ROCHA S M, DELGADILLO I, et al. Detection of rancid defect in virgin olive oil by the electronic nose[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2000, 48(3): 853-860.
- [14] YANG M Y, HAN K Y, NOH B S. Analysis of lipid oxidation of soybean oil using the portable electronic nose[J]. Food Science and Biotechnology, 2000, 9(3): 146-150.
- [15] ROUSSEL S, FORSBERG G, STEINMETZ V, et al. Optimisation of electronic nose measurements. Part I: methodology of output feature selection[J]. Journal of Food Engineering, 1998, 37(2): 207-222.
- [16] 唐晓伟, 张万清, 耿利华, 等. 电子鼻评价甜瓜成熟度及风味的研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(21): 75-80.
- [17] 邹慧琴, 刘勇, 林辉, 等. 电子鼻技术及应用研究进展[J]. 传感器世界, 2011(11): 6-11.
- [18] 曹雪仁, 詹浩宇, 周益林, 等. 电子鼻技术在快速检测小麦矮腥黑穗病菌中的应用[J]. 生物安全学报, 2011, 20(2): 171-174.
- [19] 王晓慧. 线性判别分析与主成分分析及其相关研究评述[J]. 中山大学研究生学刊: 自然科学: 医学版, 2007(4): 51-61.