

文章编号: 1001-3806(2013)01-0109-05

几种常见食用油加热后荧光光谱特性变化的研究

张咏程 瑶 闫雨桐 陈超 陈国庆*
(江南大学理学院, 无锡 214122)

摘要: 为了研究食用油加热后荧光光谱特性的变化,采用美国 Roper Scientific 公司的 SP-2558 多功能光谱测量系统,对花生油等 7 种常见食用油在不同加热时间和加热次数情况下的荧光光谱进行了实验检测和机理分析,取得了加热后食用油的荧光光谱的特征数据。结果表明,随着加热时间或次数的增加,食用油的荧光光谱出现荧光峰个数减少、峰值波长红移、荧光强度增加等变化;食用油经长时间加热后的变化比反复加热更大;大豆油加热后的荧光光谱参量变化最小。该研究结果可为食用油的品质检测和安全使用提供参考。

关键词: 光谱学; 荧光光谱; 加热; 食用油; 荧光强度; 峰值波长; 荧光峰

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.01.027

Study on characteristics of fluorescent spectra of several kinds of heated common edible oil

ZHANG Yong, CHENG Yao, YAN Yu-tong, CHEN Chao, CHEN Guo-qing
(School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: In order to study the fluorescent spectral characteristics of edible oil after heating, at different heating time and number of heating times, the fluorescent spectra of 7 kinds of edible oil were detected with an American Roper Scientific SP-2558 multi-functional spectral measuring system. At the same time, the mechanism of the fluorescent spectra was analyzed. The characteristic data of the fluorescent spectra of heated oil was observed. The results show that the number of the edible oil's fluorescent peaks decrease, the peak wavelengths move towards the longer wave region and the fluorescent intensity increases with the increase of heating time or times. The changing extent of soybean oil's fluorescent spectral characteristics is the minimum among these kinds of edible oil. These results provide reference for quality test and safety for edible oil.

Key words: spectroscopy; fluorescence spectra; heated; edible oil; fluorescent intensity; peak wavelength; fluorescence peak

引言

食用油是人们膳食中常用的食物原料之一,优质新鲜的食用油中含有对人体健康非常有益的多元不饱和脂肪酸和维生素,但在高温煎炸、烧烤等食品加工、制作过程中,如果食用油被反复多次加热,不稳定的不饱和脂肪酸及维生素等营养成分会发生氧化、聚合、异构化和环化等一系列化学变化^[1],生成一些有毒有害物质,这种食用油不仅营养价值降低,且长期食用会诱

发胃溃疡、癌症等多种疾病。因此,研究食用油的检测方法对人类健康有着极其重要的意义。目前,检测煎炸食用油品质的方法主要有观测黏度、检测发烟点,这两种方法虽简单易行,但准确性不高;还可通过测定其石油醚不溶物、游离脂肪酸、极性化合物和聚合物的含量来检测,这种方法虽准确性较高,但步骤繁多、费时、不经济,而且不能实时在线测量^[2]。

光谱技术已经广泛地应用于食品的分析 and 检测^[3-5],其中荧光光谱法已在有机分子及生物大分子的分析中得到广泛应用^[6-9],其优点是灵敏度高、选择性高、方便快捷等^[10-15]。一般来说,产生强荧光的分子有两个特点:(1)多具有共轭双键(π 键)结构;(2)大多具有刚性和平面结构^[16]。因此,大部分能产生荧光的有机物大多具有芳环或杂环。除芳香烃外,长共轭双键的脂肪烃也可能产生荧光。食用油中存在脂肪烃类、醇酚类、醛酮类、脂肪酸类、羧酸衍生物类、稠环杂环类、甾醇类和其它类化合物^[14],加热后生成甘油三

基金项目:江南大学国家大学生创新性实验计划资助项目(101029524);国家自然科学基金资助项目(61178032);江苏省科技支撑计划(社会发展)资助项目(BE2011828);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSR31005)

作者简介:张咏(1989-),女,硕士研究生,主要从事光谱学与光谱技术主面的研究工作。

* 通讯联系人。E-mail: cgg2098@163.com

收稿日期:2012-02-23;收到修改稿日期:2012-06-13

脂聚合物、氧化的甘油三酯单体、甘油二酯、甘油三酯二聚物等多种成份的复杂混合物^[17-19],从其中各种物质的分子结构来看,食用油及加热后的食用油均可以产生荧光。本文中实验研究了几种常见食用油被加热后荧光光谱特性的变化,由此可分析食用油品质的变化,为方便、快速地检测食用油提供新思路。

1 实验方法和结果

1.1 实验仪器

实验仪器为美国 Roper Scientific 公司的 SP-2558 多功能光谱测量系统,其结构如图 1 所示。

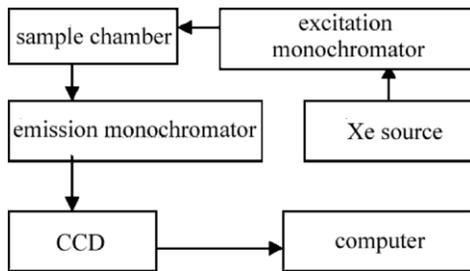


Fig. 1 SP-2558 multi-spectral measurement system

1.2 实验样品

实验样品为鲁花 5S 压榨一级花生油、金龙鱼深海鱼油(调和油)、金龙鱼玉米油、金龙鱼葵花籽食用调和油、金龙鱼第 2 代食用调和油、福临门脂肪酸均衡食用植物调和油、金龙鱼精炼一级大豆油等 7 种常见食用油,将它们分别编为 1 号~7 号。

1.3 实验方法

(1) 测量未加热时 7 种食用油的荧光光谱。

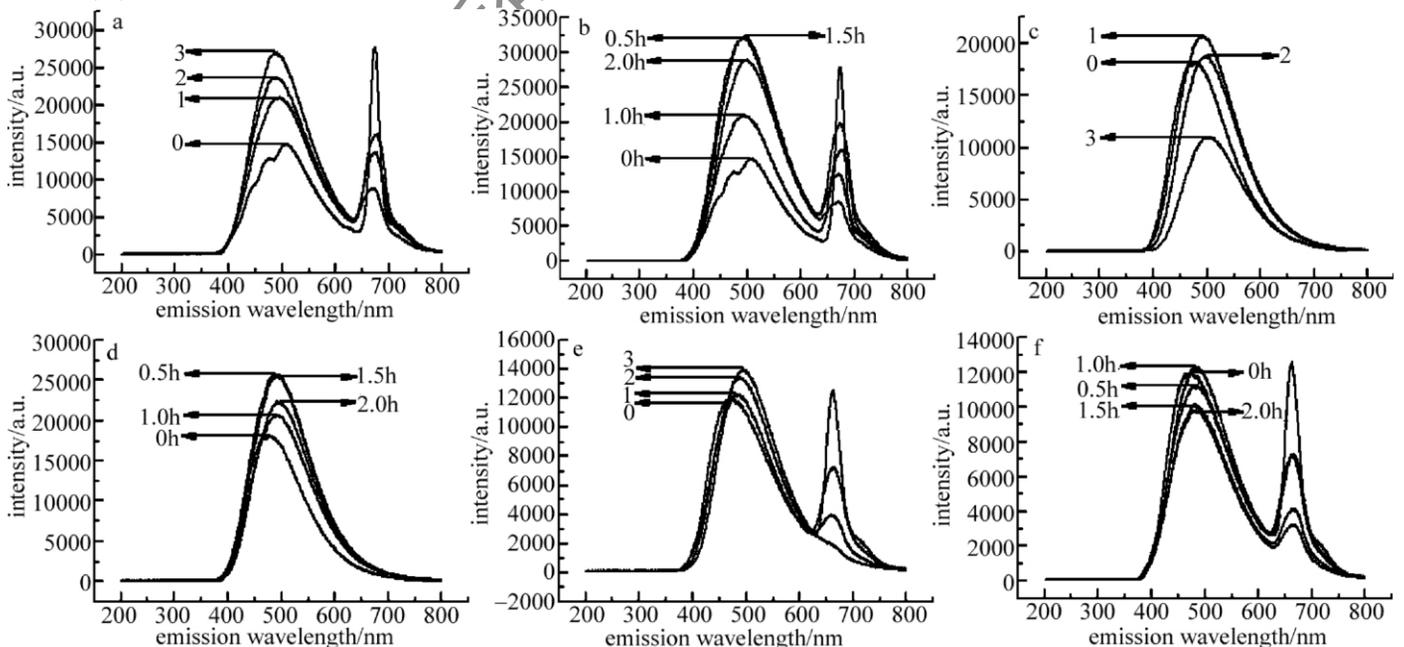


Fig. 2 Fluorescent spectra of oil under different heating conditions

a—the fluorescent spectra of peanut oil heated different times b—the fluorescent spectra of peanut oil heated different time c—the fluorescent spectra of corn oil heated different times d—the fluorescent spectra of corn oil heated different time e—the fluorescent spectra of soybean oil heated different times f—the fluorescent spectra of soybean oil heated different time

室温下分别测量这 7 种新鲜食用油在波长 300nm ~ 600nm 的激发光激发下的荧光光谱。

(2) 测量不同加热次数的食用油荧光光谱。

分别将这 7 种食用油加热至 180℃ 并保持该温度 1h(称为加热 1 次),再冷却至室温,测量波长 300nm ~ 600nm 激发光激发下的荧光光谱;将此试样再次加热至 180℃ 并保持该温度 1h(称为加热 2 次),冷却至室温后,进行同样的测量;再进行同样的第 3 次加热(称为加热 3 次)和测量。

(3) 测量不同加热时间的食用油荧光发射光谱。

分别将这 7 种食用油加热至 180℃,并保持该温度 0.5h,冷却至室温后,进行荧光光谱测量;再换新油,加热至 180℃,并保持该温度 1h,冷却至室温后,进行荧光光谱测量;再换新油,加热至 180℃,并保持该温度 1.5h,冷却至室温后,进行荧光光谱测量;再换新油,加热至 180℃,并保持该温度 2h,冷却至室温后进行测量。

1.4 实验结果

实验中测出了波长 300nm ~ 600nm 的光激发下的 7 种食用油的荧光光谱,发现它们的最佳激发波长均在 400nm 左右。以不同加热条件下的花生油、玉米油和大豆油为例,列出其在波长 400nm 的光激发下的的荧光光谱,如图 2 所示。其中 0 表示没有加热的新鲜食用油的荧光光谱,1、2、3 分别表示加热 1 次、2 次和 3 次后食用油的荧光光谱;0.5h、1.0h、1.5h、2.0h 分别表示加热 0.5h、1.0h、1.5h 和 2.0h 后食用油的荧光光谱。

7 种食用油加热后荧光光谱的特性参量如表 1 和表 2 所示。表中列出样品的最佳激发波长(用 λ_{ex} 表示)、荧光峰个数(用 n 表示)、荧光范围(用 $\Delta\lambda$ 表示)及荧光峰值波长(用 λ_{em} 表示)等参量。

Table 1 The characteristic parameters of fluorescent spectra of oil heated different times

sample	heating times	λ_{ex} /nm	n	$\Delta\lambda$ /nm	λ_{em} /nm
Luhua 5s pressing first-class peanut oil	0	374	2	360 ~ 617 647 ~ 703	472 674
	1	400	2	373 ~ 626 635 ~ 710	495 675
	2	404	2	378 ~ 629 635 ~ 707	490 674
Jinlongyu fish blended oil	3	406	2	381 ~ 632 636 ~ 704	492 673
	0	368	2	360 ~ 630 644 ~ 694	460 670
	1	376	2	356 ~ 630 643 ~ 698	475 673
Jinlongyu corn oil	2	394	2	373 ~ 624 636 ~ 703	487 671
	3	420	2	397 ~ 625 638 ~ 704	513 670
	0	382	1	371 ~ 722	468
Jinlongyu sunflower seed blended oil	1	404	1	386 ~ 754	493
	2	422	1	404 ~ 763	510
	3	440	1	419 ~ 755	525
Jinlongyu blended oil	0	394	2	382 ~ 612 633 ~ 703	477 661
	1	392	2	374 ~ 618 626 ~ 704	479 666
	2	400	2	380 ~ 618 627 ~ 699	482 667
Fulinmen vegetable oil	3	410	2	398 ~ 626 638 ~ 681	501 665
	0	396	2	383 ~ 623 636 ~ 695	480 663
	1	402	2	383 ~ 621 637 ~ 699	493 666
Jinlongyu soybean oil	2	414	2	398 ~ 627 640 ~ 692	507 667
	3	434	1	418 ~ 757	523
	0	394	2	383 ~ 617 634 ~ 702	486 664
Jinlongyu soybean oil	1	406	2	391 ~ 611 625 ~ 705	498 669
	2	416	2	401 ~ 623 633 ~ 783	505 665
	3	444	1	419 ~ 789	530
Jinlongyu soybean oil	0	396	2	387 ~ 619 636 ~ 759	474 662
	1	399	2	383 ~ 615 626 ~ 755	482 663
	2	406	2	394 ~ 618 633 ~ 752	493 661
	3	418	1	406 ~ 739	509

Table 2 The characteristic parameters of fluorescent spectra of oil heated different time

sample	heating time/h	λ_{ex} /nm	n	$\Delta\lambda$ /nm	λ_{em} /nm
Luhua 5s pressing first-class peanut oil	0.5	400	2	376 ~ 631 636 ~ 708	495 674
	1.0	402	2	381 ~ 626 637 ~ 701	495 671
	1.5	416	2	392 ~ 629 633 ~ 700	505 670
	2.0	420	2	395 ~ 630 639 ~ 704	507 668
Jinlongyu fish blended oil	0.5	398	2	374 ~ 620 627 ~ 712	491 670
	1.0	396	2	375 ~ 618 627 ~ 707	489 670
	1.5	400	2	378 ~ 618 628 ~ 703	491 670
Jinlongyu corn oil	2.0	408	2	394 ~ 618 629 ~ 708	502 670
	0.5	398	1	378 ~ 764	488
	1.0	402	1	388 ~ 739	494
Jinlongyu corn oil	1.5	412	1	396 ~ 743	500
	2.0	418	1	397 ~ 770	509

continue

sample	heating time/h	λ_{ex}/nm	n	$\Delta\lambda/nm$	λ_{em}/nm
Jinlongyu sunflower seed blended oil	0.5	392	2	373 ~ 616 626 ~ 705	481 667
	1.0	394	2	376 ~ 612 626 ~ 705	483 665
	1.5	398	2	378 ~ 613 623 ~ 706	484 665
Jinlongyu blended oil	2.0	404	2	385 ~ 609 623 ~ 698	491 664
	0.5	396	2	382 ~ 621 632 ~ 699	487 664
	1.0	404	2	384 ~ 621 632 ~ 698	490 664
Fulinmen vegetable oil	1.5	406	2	388 ~ 625 636 ~ 697	492 666
	2.0	420	1	408 ~ 754	516
	0.5	394	2	460 ~ 619 626 ~ 779	484 665
Jinlongyu soybean oil	1.0	396	2	382 ~ 620 629 ~ 770	486 667
	1.5	400	2	387 ~ 618 626 ~ 763	490 665
	2.0	404	2	387 ~ 616 630 ~ 771	498 666
Jinlongyu soybean oil	0.5	392	2	378 ~ 617 633 ~ 754	480 665
	1.0	394	2	382 ~ 616 633 ~ 751	477 666
	1.5	402	2	385 ~ 618 632 ~ 752	487 668
	2.0	404	2	390 ~ 620 635 ~ 751	486 669

2 分析和讨论

2.1 分析

(1) 7种食用油加热前后在短波长光激发下都能产生强的荧光。玉米油只有一个荧光峰,峰值波长在470nm附近;其它油皆有两个荧光峰,一个峰值波长在470nm附近,另一个在670nm左右,前者随加热条件的变化产生较明显的红移,不同品种油的红移量不等,未加热到加热3次后,7种油第1个荧光峰的峰值波长红移量分别为20nm,53nm,57nm,24nm,43nm,44nm,35nm;未加热到加热2次后,7种油第1个荧光峰的峰值波长红移量分别为18nm,27nm,42nm,5nm,27nm,19nm,19nm;未加热到加热2h后的第1个荧光峰的峰值波长红移量分别为35nm,42nm,41nm,14nm,36nm,12nm,12nm。比较加热2次和加热2h的7种食用油的第1个荧光峰值波长的红移量可看到,玉米油和大豆油、植物调和油的两种加热情况的红移量相当,其余几种食用油加热2h的红移量比加热2次的大。花生油的红移量最大,葵花籽油和大豆油等的红移量较小。第2个荧光峰值波长基本不随加热条件变化而变化,但在加热过程中,荧光强度均明显降低,在加热3次之后,食用调和油、脂肪酸均衡食用植物调和油和大豆油的第2个荧光峰消失。

(2) 7种食用油加热后,只有大豆油的荧光强度较未加热的时小,其它样品油的荧光强度都比未加热时的大。刚开始加热时,荧光强度均先上升,随着加热时间的增加和加热次数的增多,荧光强度有时增加有时减少,呈现不规则的变化,但最后的荧光强度仍比未加

热时的大,总体呈现上升趋势。比如花生油在未加热时的荧光强度为12900,加热0.5h后达到32000,此后随着加热时间增加荧光强度缓慢减小,加热2h后的荧光强度为29167,变化幅度达到148.1%,由此得出花生油加热前后荧光强度的变化幅度最大。大豆油和葵花籽油的荧光强度没有特别明显的增加。

2.2 讨论

食用油是含有多种荧光物质的混合物。第1个荧光峰应是由几个荧光基团共同产生、叠合而成的宽谱峰。随着加热次数或者加热时间的增加,一些物质分解或生成复杂的化合物,致使荧光特性发生变化。以花生油为例,从图2中可以看出其经加热后,第1个荧光峰逐渐增强,说明含有C=O基团的物质逐渐增加。因为加热之后的食用油发生分解、氧化、环化和聚合作用生成了含有C=O基团的二聚物和三聚物等复杂的物质,而羰基基团中含有 π 键结构和n电子结构,有未键合的价电子,容易发生 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,可产生强荧光^[13]。而加热生成的新物质的分子能量较原来的低,致使荧光峰向长波方向移动,产生谱线红移现象。第2个荧光峰较窄,对应的荧光基团较单一,随不同加热情况其发生的变化也相对简单。在加热的过程中波峰红移不明显,但其荧光强度明显降低,加热3次之后大豆油的这个荧光峰几乎消失。推测是该类物质分解, π 键断裂,逐渐生成非刚性平面结构的物质,其荧光很弱甚至不发荧光;随着加热时间的增加,此类物质逐渐增多,导致荧光峰减弱至消失。由于发生的化学反应以及生成物较为复杂,消失的荧光峰具体是什么物质的贡献,还需综合多种光谱分析法来

进行研究。

由此可知,食用油在加热后,峰值波长的红移量越大、荧光强度的变化幅度越明显,则表明该种食用油经加热后生成的聚合物越复杂,高温、反复加热对其影响越大。实验中所用的7种食用油,大豆油和葵花籽油在加热过程中的荧光峰值波长红移量较小、荧光强度变化幅度较小,说明其较稳定;花生油加热后荧光强度大幅度增加,荧光峰值波长红移量相对较大,表明其加热后生成较多或较为复杂的荧光物质,不稳定。且一般在加热一次或加热0.5h之后食用油的荧光强度已经大幅度增加,说明此时的食用油已经发生了复杂的物理化学变化。因此食用油不宜反复、长时间高温加热。而在加热总时间相同的情况下,加热不同时间的红移量比加热不同次数大,说明食用油长时间加热危害更大。

3 结论

(1) 通过测量7种常见食用油在不同加热条件下的荧光光谱,发现随着加热时间或次数的增加,食用油的荧光光谱出现荧光峰的个数减少、峰值波长红移、荧光强度增加等变化。

(2) 通过比较食用油加热2h和加热2次后的荧光光谱参量,发现前者的变化更大些,说明食用油经长时间加热后的变化比反复加热更大。

(3) 在同样的加热条件下,发现这7种食用油中,大豆油加热后的荧光光谱参量变化较小,较为稳定;花生油加热后荧光光谱参量变化较大,较不稳定。

因此,食用油加热后的稳定性可以从其荧光特性参量的变化程度来分析鉴定,如荧光峰值波长红移量、荧光强度的变化幅度等。该研究结果可为食用油的品质检测和安全使用提供参考。

参考文献

- [1] CHEN G Q. Studies on application of fluorescence spectroscopy in food safety supervision[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010: 87(in Chinese).
- [2] CHEN W Z, SONG Y Q. Determination of quantity of repeated deep frying oil by laser fluorescence method[J]. Laser Journal, 1999, 20(5): 64(in Chinese).
- [3] LAI Y W, KEMSLEY E K, WILSON R H, *et al.* Potential of Fourier transform infrared spectroscopy for the authentication of vegetable oils [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(6): 1159.
- [4] BERTRAN E, COELLO J, ITURRIAGA H, *et al.* Determination of olive oil free fatty acid by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 1999, 76(8): 611-616.
- [5] WOO Y A, TERAZAWA Y, CHEN J Y, *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 [J]. Applied Spectroscopy, 2002, 56(5): 599-604.
- [6] GU H M, XING D. Laser induced fluorescence spectroscopy analysis identify atherosclerotic plaque [J]. Acta Photonica Sinica, 2003, 32(6): 649-652(in Chinese).
- [7] CAI X, WANG Sh C, HE J F, *et al.* Effect of temperature on the fluorescence spectrum characteristics of the PS II reaction center CP47/D₁/D₂/Cyt b559 complex [J]. Acta Photonica Sinica, 2003, 32(7): 853-855(in Chinese).
- [8] LIU X, WANG Sh C, HE J F, *et al.* Fluorescence spectra properties of PS II particle complex at low temperature [J]. Acta Photonica Sinica, 2004, 33(1): 61-64(in Chinese).
- [9] LAN X F, LIU Y, LIU J G, *et al.* Fluorometric determination of ethanol solution [J]. Acta Photonica Sinica, 2003, 32(11): 1371-1374(in Chinese).
- [10] LAN X F, LIU Y, GAO Sh M, *et al.* Analysis of fluorescence spectra of alcohol and its characteristic [J]. Laser Technology, 2003, 27(5): 477-479(in Chinese).
- [11] LI Ch E, LIANG Ch Q, CHEN T H, *et al.* Fluorimetric determination of benzo(a) pyrene in edible oil [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2008, 37(2): 39(in Chinese).
- [12] XU J G, WANG Z B. Fluorimetry [M]. Beijing: Science Press, 2006: 15-16(in Chinese).
- [13] JIA Y H, XU X X, YANG R J, *et al.* Spectra study on the quality change of deep frying edible oils by synchronous scan fluorescence spectra [J]. Acta Photonica Sinica, 2006, 35(11): 1717-1720(in Chinese).
- [14] WANG Y X, YIN L H, An analysis of chemical components in refined edible oil and its harmful matter after heating [J]. Railway Medical Journal, 1999, 27(6): 364-366(in Chinese).
- [15] CHEN G Q, WU Y M, WANG J, *et al.* Fluorescence spectroscopy study of synthetic food colors [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(9): 2518-2519(in Chinese).
- [16] CHEN G Q, WEI B L, WANG J, *et al.* Quantitative determination of melamine by fluorescence spectroscopy and radial basis function neural networks [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(1): 239-242(in Chinese).
- [17] LI W Zh. Organic chemistry [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1997: 347-355(in Chinese).
- [18] RUIZ G M, MARGARI M T, DOBARGANES M C. Quantitation and distribution of altered fatty acids in frying fats [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995, 72(10): 1171-1176.
- [19] CHEN W Z, SONG Y Q, ZHANG Zh J, *et al.* Fluorescence intensity change of heated edible oil [J]. Acta Photonica Sinica, 2000, 29(5): 478-480(in Chinese).