

文章编号:2095-6002(2013)05-0037-06

引用格式:申云刚,肖竹青,陈舜胜,等.低场核磁共振法快速检测炸油质量.食品科学技术学报,2013,31(5):37-42.

SHEN Yun-gang, XIAO Zhu-qing, CHEN Shun-sheng, et al. Application of Low Field Nuclear Magnetic Resonance on Rapid Determination of Frying Oil Quality. Journal of Food Science and Technology, 2013,31(5):37-42.

## 低场核磁共振法快速检测炸油质量

申云刚<sup>1</sup>, 肖竹青<sup>1</sup>, 陈舜胜<sup>1</sup>, 张英力<sup>2</sup>, 蒋伟<sup>2</sup>, 赖克强<sup>1,\*</sup>

(1.上海海洋大学食品学院,上海 201306; 2.上海纽迈电子科技有限公司,上海 200333)

**摘要:**由于在高温油炸过程中的快速劣变,市场上油炸用油的质量问题日益受到人们的关注.为了研究低场核磁共振技术在市场上复杂油炸条件下的油炸用油质量快速检测中的表现,从上海市10个行政区的市场上共采集油炸用油样品107个,包括大豆油96个,起酥油11个.通过测定油样的极性组分和黏度,发现6个(占总样品数5.6%)油样的极性组分超过国家标准,说明市场上油炸用油存在一定的安全问题.通过线性分析发现极性组分和黏度之间的线性关系良好, $R^2$ 为0.892,除去样品中11个起酥油后 $R^2$ 则达到0.927.用低场核磁共振仪测定各油样后,通过对多组分 $T_2$ 弛豫图谱中 $T_{21}$ 峰面积( $S_{21}$ )比例的分析发现, $S_{21}$ 比例与极性组分和黏度呈现良好的相关性, $R^2$ 值分别为0.860和0.840,除去油样中的起酥油后 $R^2$ 值略有上升,分别达到0.865和0.854.这说明可以利用低场核磁共振技术达到快速检测市场上油炸用油品质的目的.

**关键词:**低场核磁共振;油炸用油;极性组分;黏度;快速检测

**中图分类号:**TS225.1

**文献标志码:**A

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)是指在恒定磁场与交变磁场的作用下, $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{129}\text{Xe}$ 等具有固定磁矩的原子核,发生原子核的共振跃迁,与交变磁场发生能量交换的现象.其中, $^1\text{H}$ 以其自然界中丰度高、核磁共振信号强、易于检测、便于观察、存在稳定等特点使 $^1\text{H}$  NMR技术成为了目前应用最多的核磁共振技术<sup>[1]</sup>.根据核磁共振仪分辨率高低可以分为高分辨率(即高场)和低分辨率(即低场)两类.前者用来研究物质的化学性质,后者用来检测物质的物理性质<sup>[2]</sup>.低场核磁共振(low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)是指磁场强度在0.5 T以下的核磁共振<sup>[1]</sup>.通过测量弛豫过程的参数和核磁共振信号的振幅,LF-NMR

技术目前已经在食品无损检测领域中显示出了一定的应用潜力,如:食品中水分的含量<sup>[3]</sup>,水分状态及其变化过程<sup>[4]</sup>,食品掺伪检测<sup>[5]</sup>,油炸用油理化指标测定<sup>[6]</sup>等.LF-NMR的主要优势在于其样品的前处理简单或不需样品处理,便于应用到质量控制中去<sup>[7]</sup>.另外,相对于高场核磁共振技术,其仪器价格也更加低廉,便携性更好<sup>[8]</sup>.

长期以来,市场上油炸食品用油的质量问题层出不穷,受到消费者的极大关注.寻找一种经济、快速、可靠的检测方法将大大有利于促进市场上煎炸用油质量的提高.而目前国内外将低场核磁共振技术应用到油炸用油质量快速检测中的研究报道还较少,如王永巍等<sup>[6]</sup>使用LF-NMR对在实验室条件下

收稿日期:2013-03-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61250002,31250006);上海市教育委员会重点学科建设项目(J50704).

作者简介:申云刚,男,硕士研究生,研究方向为食品质量安全快速分析检测;

\*赖克强,男,副教授,博士,主要从事食品质量安全快速分析检测方面的研究.通讯作者.

经过 60 h 煎炸的大豆油取样 (2 h 取样一次), 检测所得的 30 个油样进行检测, 发现  $S_{21}$  比例可以较好地反映出煎炸时间 ( $R^2 = 0.971$ )、酸价 ( $R^2 = 0.962$ )、黏度 ( $R^2 = 0.948$ )、吸光度 ( $R^2 = 0.942$ ) 和极性组分含量 ( $R^2 = 0.958$ )。而樊之雄等<sup>[9]</sup>测定了 150, 180, 210 °C 下煎炸 2 ~ 10 h 的棕榈油 (2 h 取样一次) 的弛豫图谱, 发现弛豫时间  $T_{21}$ 、 $T_{22}$  可以用来判断棕榈油是否经过高温煎炸;  $S_{21}/S_{22}$  可以较好地反映出 150 °C 和 180 °C 油炸温度下油酸与棕榈酸的比例 (O/P), 从而可被用来检测在这两个煎炸温度下棕榈油的劣变程度; 将  $S_{21}/S_{22}$  与 O/P 值做相关性分析: 在 150 °C 油炸温度、0.05 的置信区间下, 两者正相关, 且有显著相关性 ( $p < 0.05$ ); 在 180 °C 油炸温度、0.01 的置信区间下, 两者正相关, 且相关性非常显著 ( $p < 0.01$ )。Zhang 等<sup>[10]</sup>将两种煎炸过的油样 (分别采自街边摊点和肯德基) 分别以 0%, 0.5%, 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 50% 和 100% 等比例掺兑到玉米油、花生油、棉籽油和大豆油等新油样品中, 用低场核磁共振技术检测各油样弛豫图谱后发现: A 峰的出现和  $T_2$  值的位移都可说明所检测油样是经过油炸的样品; A 峰面积占所有峰面积的比例随着油炸用油掺入比例的增加而线性增加; A 峰所占比例与各样品掺入油炸用油的比例之间  $R^2$  均高于 0.93。尽管已有的研究表明 LF-NMR 在油炸用油的检测方面具有一定的应用潜力, 然而这些研究在实际应用中都存在一定的局限性, 如油炸温度固定, 没有炸制食品或油炸食品单一, 取样数目少, 没有采用实际样品进行验证, 因此相关的研究还主要停留在实验室阶段, 离实际应用有很大一段距离。

本研究的目的是探究将 LF-NMR 技术应用到市场上复杂油炸条件下的油炸用油的快速质量检测中的可行性。通过在市场上不同油炸摊点大量采集正在使用的油炸用油并分析样品的极性组分和黏度, 探究其与多组分弛豫图谱中  $S_{21}$  比例之间的线性关系。极性组分作为油炸用油一个可靠的质量指标已经被许多国家纳入国家法规中<sup>[11]</sup>, 而黏度作为一个物理指标, 其测定过程相对于大多数化学指标的测定都更为简便, 也经常被用于衡量油炸用油的质量。探索对市场上复杂油炸条件下的油炸用油质量进行快速检测的方法, 可以帮助相关部门对市场上食品油

炸用油安全实行有效监管, 这对于解决国内食用油存在的严重质量问题 (如地沟油) 有着重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 油样采集

自 2010 年 12 月至 2012 年 5 月, 在上海市快餐店、小饭店、流动摊点采样共计 107 个。采样地点涉及浦东新区、杨浦区、徐汇区、虹口区、黄浦区、闸北区、普陀区、青浦区、长宁区、闵行区等 10 个区。所取油样包括大豆油 96 个和起酥油 11 个, 炸制食品包括各种面制品、肉类、米饭团、豆制品、蔬菜等。所取样品在冷却至室温后放入 4 °C 冰箱保存。

### 1.2 仪器与设备

DV-II + Pro 型黏度计, 美国 Brookfield 公司; HH-6 型数显恒温水浴锅, 金坛市金分仪器有限公司; NMI20-Analyst 型核磁共振分析仪 (配有 T-invfit 反演拟合软件), 上海纽迈电子科技有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 极性组分的测定

极性组分 (total polar compounds, TPC) 根据 ISO 8420:2002 (E)<sup>[12]</sup> 测定。称取  $2.5 \pm 0.1$  g 试样, 转入 50 mL 容量瓶中, 用洗脱剂定容并摇匀。用移液管将 20 mL 油样转移至硅胶色谱柱 (内径 21 mm, 长度 450 mm) 中。向 150 mL 滴液漏斗中加入 150 mL 洗脱液 (石油醚: 乙醚 = 87:13, 体积比), 并连接在色谱柱上端。将 250 mL 恒重好的烧瓶置于色谱柱下端。调节流速, 使 150 mL 洗脱液在 60 ~ 70 min 内通过色谱柱。完成洗脱后, 将烧瓶取下并连接到旋转蒸发仪蒸干, 再将烧瓶烘至恒重后冷却称量, 记下烧瓶增加的重量。最终结果取 2 次平行实验结果的平均值。

#### 1.3.2 黏度的测定

使用黏度计, 以及超低黏度转子 (ULA)。测定温度设定在 65 °C, 转速 10 r/min, 测定时间 120 s, 每 20 s 记一次读数, 最后 3 个读数的平均值即为样品黏度。

#### 1.3.3 NMR 横向弛豫时间 ( $T_2$ ) 的测量

将 4 mL 样品移入直径 15 mm 的核磁共振专用试管, 置于核磁共振分析仪的样品槽内, 用 CPMG (Carr-Purce II -Meiboom-Gill) 脉冲序列测定样品的

横向弛豫时间( $T_2$ ),测量温度为  $32 \pm 0.01$  °C. 设备参数设置为采样点数(TD)为 400 040,接收谱宽(SW)为 200 kHz,采样重复时间(TR)为 2 000 ms,重复扫描次数(NS)为 4,半回波时间( $\tau$ )为 200  $\mu$ s,回波个数(Echo Count)为 5 000.

#### 1.4 数据处理

将所测得的油样各指标进行数学统计,得到各指标的最小值、最大值、中间值、平均值和标准差. NMR 弛豫测量得到的图为自由诱导指数衰减曲线,其数学模型为:  $A(t) = \sum A_{0i} \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right)$ , 式中:  $A(t)$  为衰减到时间  $t$  时的幅值大小;  $A_{0i}$  为第  $i$  个组分平衡时的幅值大小;  $T_{2i}$  为第  $i$  个组分的横向弛豫时间. 利用仪器配套的 T-invfit 反演拟合软件对采集的衰减曲线进行反演拟合,可得到油样的多组分弛豫时间  $T_2$  数据图谱. 本软件利用循优选代算法

(SIRT 算法),得到离散型的  $T_2$  谱. 反演结果为生成弛豫图、各个氢组分的弛豫时间、其对应的积分面积和各组分面积比例. 使用 Origin 8.5 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) 绘制出油样的弛豫图及  $T_{21}$  峰的面积  $S_{21}$  占各峰总面积的比例( $S_{21}$  比例)与所测各指标之间的线性关系图.

## 2 结果与分析

### 2.1 油样的统计数据

测得的所有油样的理化指标统计数据如表 1, 根据中国食用植物油油炸过程的卫生标准(GB 7102.1—2003)<sup>[13]</sup>,6 个油样的极性组分质量分数超标,占总样本的 5.6%,最大值为 54.47%,高出国家标准(27%)达 101.7%. 超标油样的存在说明了市场上油炸用油存在一定的安全问题.

表 1 油样各指标的数理统计

Tab. 1 Statistic for all Parameters of oil samples

指标	最大值	最小值	中间值	平均值	标准偏差
$\omega$ (极性组分)/%	$54.47 \pm 0.22$	$3.19 \pm 0.01$	$14.62 \pm 0.20$	$15.38 \pm 0.31$	7.90
黏度/mPa·s	$68.20 \pm 0.09$	$15.10 \pm 0.03$	$19.24 \pm 0.03$	$19.93 \pm 0.03$	5.55

### 2.2 极性组分与黏度之间的线性关系

为了探究极性组分和黏度之间的相关性以及起酥油的加入对其相关性的影响,在去除所测指

标极大的 2 个油样后,我们分别将包括起酥油的样品和去除起酥油的样品作为样本,进行线性分析,如图 1.

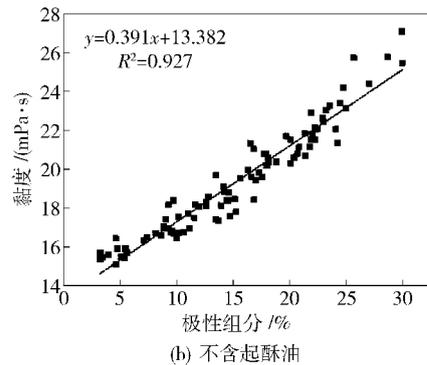
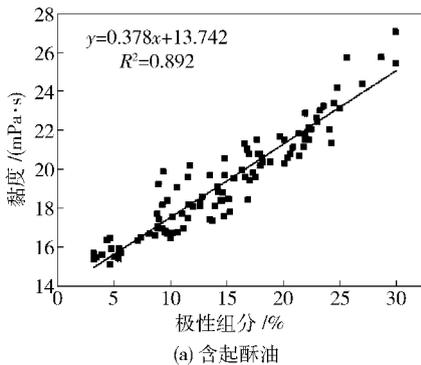


图 1 样品的极性组分与黏度之间的线性关系

Fig. 1 Relationship between TPC and viscosity of oil samples

由图 1 可知黏度与极性组分(105 个样品)之间有较好的线性关系, $R^2$  达到 0.892;除去 11 个起酥油样品之后, $R^2$  值有所提高,达到 0.927. 有文献报道,在实验室固定油炸条件下,使用棕榈油炸制薯条和鸡块时,棕榈油的黏度和总极性组分之

间的  $R^2$  值分别达到 0.90 和 0.91<sup>[14]</sup>,与本实验得到的结论相似. 这不仅给通过直接测量油炸用油黏度来预测其极性组分带来了可能,也因黏度测量相对于极性组分的测定大为简单而具有较大的应用价值.

## 2.3 油样的多组分弛豫图谱

反演后生成的典型的油样弛豫图如图 2.

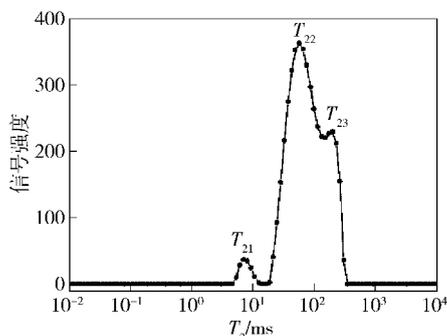


图 2 典型煎炸油样多组分弛豫图谱

Fig. 2 Typical Multi-component  $T_2$  relaxation spectra of frying oil

图 2 中 3 个峰从左向右依次为  $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $T_{23}$ , 各峰面积则分别记为  $S_{21}$ 、 $S_{22}$ 、 $S_{23}$ . 相关文献表明  $S_{21}$  占 3 个峰总面积的比例能较好反映出油炸用油的质量

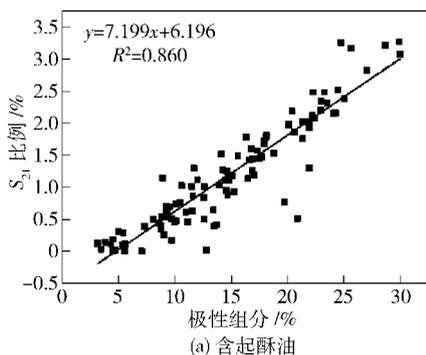


图 3 样品的  $S_{21}$  比例与极性组分之间的线性关系

Fig. 3 Relationship between ratio of  $S_{21}$  and TPC of oil samples

由图 3 可见  $S_{21}$  比例与极性组分之间存在良好的线性关系,其  $R^2$  达到 0.860. 在除去起酥油后,  $R^2$  值为 0.865. 这一结果比实验室控制条件下空炸大豆油所得到的结果 ( $R^2 = 0.958$ ) 要低<sup>[5]</sup>, 这可能是由于各油炸摊点的新油品质、油炸条件及油炸食物不同所引起的.

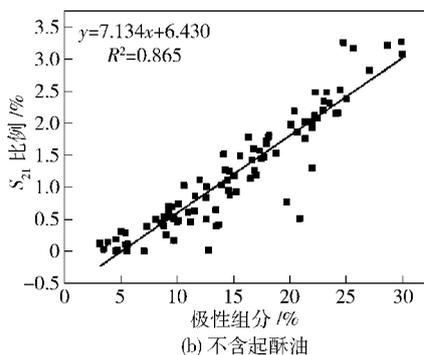
在油炸过程中,由于油脂在高温环境下容易发生聚合反应,油脂的黏度会不断增加<sup>[16]</sup>. 含起酥油和不含起酥油样品的  $S_{21}$  比例与黏度之间的线性关系见图 4.

由图 4 可见所取油样  $S_{21}$  比例与黏度之间也有着较好的线性关系,  $R^2$  值为 0.840. 而在去除起酥油

指标<sup>[6,9]</sup>.  $T_{21}$  的出现可能跟油炸过程中形成的降解产物和聚合物有关<sup>[10]</sup>.

## 2.4 $S_{21}$ 比例与各指标之间的线性关系

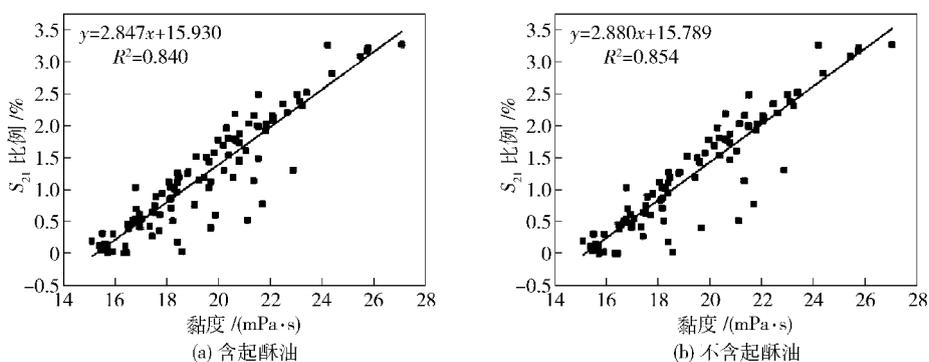
极性组分是食用油在煎炸食品的工艺条件下发生劣变,发生了热氧化反应、热聚合反应、热氧化聚合反应、热裂解反应和水解反应,产生了比正常植物油分子(甘油三酸酯)极性更大的一些成分,是甘油三酸酯的热氧化产物(含有酮基、羟基、过氧化氢基和羧基的甘油三酸酯)、热聚合产物、热氧化聚合产物、水解产物(游离脂肪酸、一酸甘油酯和二酸甘油酯)的总称<sup>[15]</sup>. 极性成分含量是油脂劣变一个非常有效的指标,许多国家都制定了油炸用油的总极性成分质量分数的含量标准,这一标准在 24% ~ 27% 之间<sup>[11]</sup>. 含起酥油和不含起酥油样品的  $S_{21}$  比例与极性组分之间的线性关系图见图 3.



后,  $R^2$  值升高至 0.854, 这与王永巍等人在实验室条件下取得的  $R^2$  为 0.948 的结果相比要低<sup>[6]</sup>, 这可能是因为本实验油样来源的多样性和油炸条件的复杂性所引起.

## 3 结 论

本实验中,6 个(占总样品数 5.6%)油样超过国家标准,说明了市场上油炸用油存在一定的质量安全隐患问题. 极性组分和黏度之间良好的线性关系使得利用黏度来预测极性组分成为可能. 另外,通过低场核磁共振技术测定油样的弛豫图谱,所得到的  $S_{21}$  比例这一参数与极性组分、黏度等

图4 样品的  $S_{21}$  比例与黏度之间的线性关系Fig. 4 Relationship between ratio of  $S_{21}$  and viscosity of oil samples

指标有较好的线性关系。在去除了油样中 11 个起酥油样品后,两者之间的线性关系都略有增强。这表明了低场核磁共振技术或者黏度的测定可以被用于预测市场上复杂油炸条件下油炸用油的极性组分指标,从而达到油炸用油品质大规模快速检测的目的。

#### 参考文献:

- [1] 杨赫鸿,李沛军,孔保华,等. 低场核磁共振技术在肉品科学研究中的应用[J]. 食品工业科技,2012,33(13):400-405.
- [2] 韩敏义,费英,徐幸莲,等. 低场 NMR 研究 pH 对肌原纤维蛋白热诱导凝胶的影响[J]. 中国农业科学,2009,42(6):2098-2104.
- [3] Sørland G H, Larsen P M, Lundby F, et al. Determination of total fat and moisture content in meat using low field NMR[J]. Meat Science, 2004, 66(3): 543-550.
- [4] 余瑞鑫,顾振宇,韩剑众. 粽子蒸煮过程水分状态变化的低场核磁共振研究[J]. 安徽农业科学,2009,37(31):15407-15409.
- [5] 姜潮,韩剑众,范佳利,等. 低场核磁共振结合主成分分析法快速检测掺假牛乳[J]. 农业工程学报,2010,26(9):340-344.
- [6] 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.
- [7] Mannina L, Sobolev A P, Viel S. Liquid state  $^1\text{H}$  high field NMR in food analysis[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2012, 66: 1-39.
- [8] Hills B P, Wright K M, Gillies D G. A low-field, low-cost Halbach magnet array for open-access NMR[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2005, 175(2): 336-339.
- [9] 樊之雄,范柳萍. 基于介电常数和低场核磁共振技术的煎炸油品质分析[J]. 食品工业科技,2012,33(15):74-78.
- [10] Zhang Q, Saleh A M, Shen Q. Discrimination of edible vegetable oil adulteration with used frying oil by low field nuclear magnetic resonance[J]. Food Bioprocess Technology, 2012,6(9):2562-2570.
- [11] Firestone D. Worldwide regulation of frying fats and oils[J]. Inform (Silver Spring, Md.), 1993, 4(12):1366-1371.
- [12] Technical Committee ISO/TC 34. ISO 8420:2002(E) Animal and vegetable fats and oils—determination of content of polar compounds[S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 2002.
- [13] 王瑞卿,孙文礼,庞文燕,等. GB 7102.1—2003 中国食用植物油油炸过程的卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [14] Bansal G, Zhou W, Barlowa P J, et al. Performance of palm olein in repeated deep frying and controlled heating processes[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 338-347.
- [15] 于峰,高斌富,李槐春,等. GB/T 5009.202—2003 食用植物油煎炸过程中的极性组分(PC)的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [16] Tseng Yichang, Moreira Rosana, Sun X. Total frying-use time effects on soybean-oil deterioration and on tortilla chip quality[J]. International Journal of Food Science and Technology, 1996, 31(3): 287-294.

## Application of Low Field Nuclear Magnetic Resonance on Rapid Determination of Frying Oil Quality

SHEN Yun-gang<sup>1</sup>, XIAO Zhu-qing<sup>1</sup>, CHEN Shun-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Ying-li<sup>2</sup>, JIANG Wei<sup>2</sup>, LAI Ke-qiang<sup>1,\*</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Niumag Electronic Technology Co., Ltd., Shanghai 200333, China)

**Abstract:** There has been growing concern about the frying oil quality due to its remarkable deterioration during the frying process. To investigate the performance of LF-NMR in the rapid determination of frying oil from various frying conditions, deep frying oil samples ( $n = 107$ ) including 96 soy bean oil samples and 11 shortening samples were collected from street vendors in 10 districts of Shanghai. Total polar compounds (TPC) and viscosity of the oil samples were determined. TPC values of 6 oil samples (5.6% of all the oil samples) were above the national standard for frying oil, indicating the quality problem of frying oil from the street vendors. The linear analysis showed a good linear relationship ( $R^2 = 0.892$ ) between TPC and viscosity, while  $R^2$  was 0.927 after the removal of shortening samples. After the analysis of the ratio of  $T_{21}$  areas ( $S_{21}$ ) in transverse relaxation ( $T_2$ ) spectra, the good correlations between  $S_{21}$  and TPC,  $S_{21}$  and viscosity were obtained,  $R^2$  was 0.860 and 0.840, respectively. After removing the shortening samples,  $R^2$  slightly increased to 0.865 and 0.854. The results demonstrate that LF-NMR has the potential to rapidly evaluate the quality of deep frying oil.

**Key words:** low field nuclear magnetic resonance; frying oil; total polar compounds; viscosity; rapid determination

(责任编辑:李 宁)

(上接第 23 页)

## Aroma Components Analysis for Apple Juice of Cold- extracting Fruit

DENG Hong<sup>1</sup>, WANG Xiao-hong<sup>2</sup>, HE Xiao-hua<sup>1</sup>, XIA Qiu-min<sup>1</sup>, GUO Yu-rong<sup>1</sup>, MENG Yong-hong<sup>1,\*</sup>

(1. College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;

2. Tianshui Greatwall Fruit Juice and Beverage Group Company Limited, Tianshui 741024, China)

**Abstract:** The aroma components in juice of cold- extracting fruit were determined by the method of solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The aroma components of juice obtained from the cold- extracting process and traditional process were compared. The results showed that 30 peaks were separated and 23 components were identified in juice obtained from cold-extracting fruit, as the content of aroma was 22.23  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . There were 48 peaks were separated and 33 components were identified from traditional process juice, as the content of aroma was 52.30  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . The aroma components and contents in apple juice from the traditional process were higher than the juice obtained from the cold- extracting method. The total content of aroma in juice obtained from cold- extracting process was 57.49% lower than that in the traditional process. Therefore, the effects of cold- extracting process on aroma were significant. The aroma recovery and reuse from peel byproducts were very necessary.

**Key words:** cold- extracting fruit; apple juice; aroma components

(责任编辑:李 宁)