

脂肪酸含量对植物油介电特性的影响

祝 易, 刘歆颖, 潘晓炆, 王晓燕, 程裕东, 金银哲

(上海海洋大学 食品学院, 食品热加工工程中心, 国家级食品科学与工程实验教学示范中心(上海海洋大学), 上海 201306)

摘要: 为了提供植物油在微波和射频等介电加热技术和通电加热技术中的应用基础数据, 考察脂肪酸含量对植物油介电特性的影响, 分别利用 LCR 阻抗测试仪和网络分析仪(同轴探针法)测量了 4 种植物油(橄榄油、自制橄榄油、橄榄调和油、大豆油)和 5 种脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸)在低频段(1 000 Hz ~ 2 MHz)和高频段(300 ~ 10 000 MHz)的介电特性。结果表明: 低频下, 植物油的介电常数比较稳定, 其均值为(1.56 ± 0.02), 介电损耗随着频率的增加而下降, 其中 0.7 MHz 时橄榄油具有最大的介电常数(1.67 ± 0.00)和介电损耗(7.31 ± 0.02); 高频下, 植物油的介电特性随着频率的上升而缓慢下降, 4 种植物油之间的介电特性的差异不显著($p > 0.05$); 低频下, 在植物油中加入油酸后, 植物油的介电常数和介电损耗呈现先上升后下降的趋势, 而添加亚油酸呈现相反的趋势。添加脂肪酸会加快油脂的氧化反应。

关键词: 介电特性; 植物油; 脂肪酸; 橄榄油; 氧化反应

中图分类号: TS225.1; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)06-0036-06

Effect of fatty acid content on dielectric property of vegetable oil

ZHU Yi, LIU Xinying, PAN Xiaoyang, WANG Xiaoyan,
CHENG Yudong, JIN Yinzhe

(National Food Science and Engineering Experimental Teaching Demonstration Center(Shanghai Ocean University), Engineering Research Center of Food Thermal-Processing Technology, College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to provide the essential data of vegetable oils being applied in dielectric heating technology such as microwave and radio frequency, and ohmic heating technology and investigate the effect of fatty acid content on dielectric property of vegetable oil, the dielectric properties of four kinds of vegetable oils (olive oil, self-made olive oil, olive blend oil, soybean oil) and five kinds of fatty acids (palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid) were measured at low frequency (1 000 Hz - 2 MHz) and high frequency (300 - 10 000 MHz) by LCR impedance instrument and the network analyzer (open-ended coaxial probe technology) respectively. The results indicated that the dielectric constant of vegetable oils at low frequency was stable and the mean was (1.56 ± 0.02), while the dielectric loss decreased with the increase of frequency. Among them, olive oil had the maximal dielectric constant (1.67 ± 0.00) and dielectric loss (7.31 ± 0.02) at 0.7 MHz. At high frequency, dielectric property of vegetable oil decreased gradually with the increase of frequency and the difference of dielectric property among the four kinds of vegetable oils was insignificant ($p > 0.05$). At low frequency, the dielectric constant and dielec-

收稿日期: 2017-09-15; 修回日期: 2018-03-09

基金项目: 上海高校知识服务平台-上海海洋大学水产动物遗传育种中心(ZF1206)

作者简介: 祝 易(1996), 女, 在读本科, 研究方向为食品热加工(E-mail) zymzy158@163.com。

通信作者: 金银哲, 副教授, 硕士生导师(E-mail) yzjin@shou.edu.cn。

tric loss of vegetable oils increased first and then decreased after adding oleic acid to vegetable oils. On the contrary, the dielectric constant and dielectric loss of vegetable oils decreased first and then increased after adding linoleic acid to vegetable oils. Meanwhile, adding fatty acid could speed up the oxidation reaction of vegetable oils.

Key words: dielectric property; vegetable oil; fatty acid; olive oil; oxidation reaction

食用植物油是人们膳食结构中不可缺少的重要组成部分,同时也是食品工业的重要基础原料^[1]。目前我国市场上主要销售的食用植物油包括大豆油、橄榄油、橄榄调和油、花生油、芝麻油等^[2]。植物油最主要的成分是脂肪酸,脂肪酸的组成及含量很大程度上决定了植物油的营养价值^[3],也是评定植物油的主要指标之一。营养学和生物临床医学研究认为,脂肪酸在维持人体健康方面起着重要的作用,饮食中长链脂肪酸的组成及含量与各种疾病的发病率密切相关^[4-5]。因此,脂肪酸的组成和含量成为衡量食用油营养价值的最重要指标^[4-5]。

目前,食用植物油市场质量安全参差不齐,存在诸多安全问题。不法经营者为了追求高额利润,在优质的食用植物油中添加低级、甚至非食用油脂,威胁消费者的身体健康^[6]。因此,需要精准、高效的方法为食用植物油的检测提供依据,解决食用植物油在生产、贮藏、运输、销售等环节中的质量管控问题。

目前,植物油的分析检测技术有近红外光谱分析技术^[7]、脉冲式核磁共振法^[8]、拉曼光谱技术、电子鼻技术^[9]等。但这些方法仪器昂贵,检测成本高,样品前处理严格,不利于推广应用。介电检测技术,是无损检测技术中的一种^[10],该检测技术在不破坏待测物原来的状态、化学性质等前提下,获取与待测物品质相关的内容、性质、成分等^[11]。目前介电常数的检测仪器与方法有很多种,主要为平行板电容法,同轴探头检测法等^[10,12]。张春娥等^[10]对植物油的介电特性进行研究,认为介电特性与植物油中饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸含量间具有良好的线性相关性。

本研究以4种食用植物油为对象,在了解其主要脂肪酸组成的基础上,研究频率对植物油介电特性的影响。同时通过在植物油中加入不同种类与不同含量的脂肪酸,分析介电特性变化的原因和氧化反应的速度,从而了解脂肪酸含量对介电特性的影响,为植物油在微波射频等介电加热技术应用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

金龙鱼精炼一级大豆油(1.8 L装),福临门特级初榨橄榄油(500 mL装),金龙鱼橄榄食用调和油(1.8 L装),以上食物油均在2016年5月购于上海市农工商超市(临港店)。生橄榄、硬脂酸(AR)、棕

榈酸(AR)、油酸(AR)、低纯度亚油酸(60%~74%)、高纯度亚油酸($\geq 95\%$)、亚麻酸($\geq 95\%$),分别购于国药集团化学试剂有限公司和博美化学试剂有限公司,均在保质期内。

1.1.2 仪器与设备

HIOKI 3532-50 LCR 阻抗测试仪(日本日置电机株式会社),PNA-L 型网络分析仪、Model 85070E 软件(美国安捷伦科技有限公司),THERMIC MODEL 2100A 型热电偶测温仪(Etodenki 公司),HSG 电热恒温水浴锅,Trace GC Ultra 气相色谱仪(美国热电 Thermo 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品配制

自制橄榄油通过索氏提取法提取。将预处理过的生橄榄置于塑封袋中使用破纤维铁锤充分破碎,将生橄榄碎片放置于5 L装塑料桶用石油醚浸泡2 d。一周后使用蒸馏法分离石油醚提取橄榄油并将获得的橄榄油自然冷却后置于4℃冰箱中保藏,用于后续实验。油酸、亚油酸和亚麻酸在常温下为液体,可以直接进行测量。而棕榈酸、硬脂酸在常温下为固体,不便测量,故按照1%、2%、3%的比例分别溶于石油醚中进行测量。

1.2.2 低频段油脂介电特性的测量

低频段油脂检测采用LCR阻抗测试仪,频率设定为1 000 Hz~2 MHz,选用20个线性采样点,在常温下配合规格为5 cm×4 cm×2 cm的长方形自制模具对样品进行测量。

1.2.3 高频段油脂介电特性的测量

高频段油脂检测使用由E5071C矢量网络分析仪及85070B末端开路同轴探头(安捷伦公司)、安捷伦85070测试软件和计算机组成同轴探头测试系统测定。测试前,先开机预热1 h,用开路、短路和25℃的去离子水校准同轴探头。选择测量频率范围为300~10 000 MHz,线性采样点为100个。测试时,将盛有各种植物油的烧杯放于探头下,让探头充分浸入油样,并保证探头端面无气泡时测试数据。通过测试软件计算介电特性和频率的关系。测定时,周围环境温度控制在(25±1)℃。平行测定3次,计算平均值。

1.2.4 植物油脂肪酸含量测定

脂肪酸含量的测定由中国商业联合会食品质量监督检测中心根据GB/T 17376—2008、GB/T 17377—2008测定4种食用植物油的脂肪酸含量。

2 结果与分析

2.1 不同频率下植物油的介电特性(见图1)

从图1可以看出,低频下4种植物油的介电特性值都较小($\varepsilon' < 1.7$, $\varepsilon'' < 9$)。频率为0.7 MHz时,橄榄油的介电常数(1.67 ± 0.00)和介电损耗(7.31 ± 0.02)最高,其次为大豆油、自制橄榄油、橄榄调和油。植物油的介电常数在1 000 Hz ~ 0.3 MHz间波动较大,在0.3 MHz后开始趋于平稳。介电损耗也在特别低的频率下显现出了无规律的波动,随后在0.3 MHz左右开始趋于平稳,接着出现快速上升的趋势。高频下,4种植物油的介电特性值都较小($\varepsilon' < 2.65$, $\varepsilon'' < 0.3$),且相互之间差别较小($p > 0.05$)。植物油的介电常数和介电损耗都随着频率的增加平稳下降,介电

常数均值为2.51,介电损耗均值为0.16,这一变化和低频下的介电损耗呈相反的规律。

介电特性值与其极化成分和固有偶极矩有关^[13]。在低频下,离子的导电性是影响物质节点性质的主要原因^[14]。而油是弱极性液体,其中的离子很少,因此其介电特性值很小。在高频下,偶极子转向极化是产生介电损耗的主要原因^[15]。水分子是最普通的偶极分子,水分子转动的快慢受频率影响^[16],而油中的含水率非常小,因此偶极分子对食用油介电损耗的影响也非常小。对于弱极性植物油,其极化成分一般仅在3% ~ 5%之间^[17],油脂的介电性与水相比很低,对微波能的吸收很弱^[18]。此外,在低频下出现无规律波动属于实验仪器的误差^[19]。

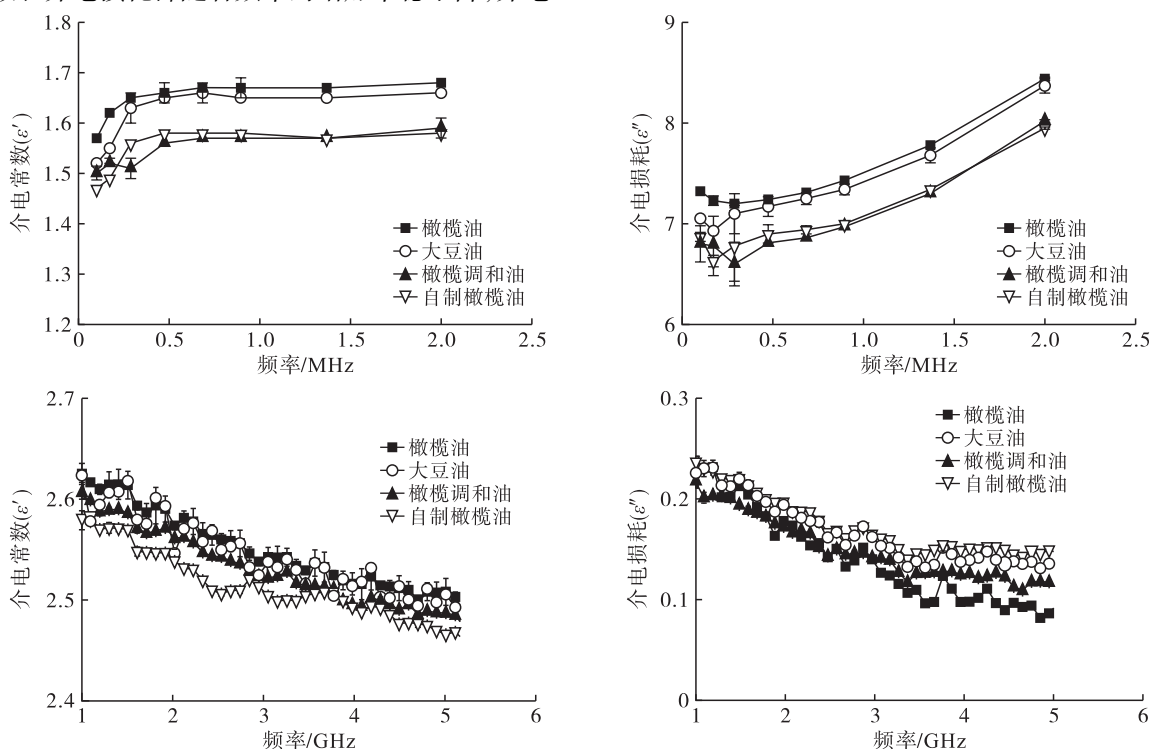


图1 低频和高频下4种植物油的介电常数与介电损耗

2.2 植物油脂肪酸组成

为了进一步研究4种植物油介电特性的差异,检测了植物油中的脂肪酸组成及含量,结果如表1所示。

表1 不同植物油的脂肪酸组成及含量 %

| 脂肪酸 | 橄榄油 | 大豆油 | 自制橄榄油 | 橄榄调和油 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 棕榈酸 | 10.20 | 11.10 | 18.94 | 6.70 |
| 棕榈一烯酸 | 0.70 | 0.00 | 0.39 | 0.07 |
| 十七烷酸 | 0.00 | 0.00 | 0.09 | 0.00 |
| 硬脂酸 | 3.60 | 5.20 | 5.40 | 5.13 |
| 油酸 | 78.50 | 25.90 | 27.58 | 32.09 |
| 十九醇 | 0.00 | 0.00 | 1.21 | 0.00 |
| 亚油酸 | 6.00 | 50.70 | 44.73 | 54.83 |
| 花生酸 | 0.30 | 0.60 | 0.34 | 0.30 |
| 亚麻酸 | 0.50 | 6.10 | 0.10 | 0.05 |
| 花生一烯酸 | 0.20 | 0.00 | 0.75 | 0.20 |
| 山嵛酸 | 0.00 | 0.40 | 0.12 | 0.63 |

橄榄调和油不饱和脂肪酸含量最高(87.24%),其次为橄榄油(85.9%)、大豆油(82.7%)、自制橄榄油(73.55%);自制橄榄油饱和脂肪酸含量最高(24.89%),其次为大豆油(17.3%)、橄榄油(14.1%)、橄榄调和油(12.76%)。其中,橄榄油的油酸含量最高(78.50%),其次为橄榄调和油(32.09%)、自制橄榄油(27.58%)、大豆油(25.90%)。自制橄榄油中油酸含量偏低是因为索氏提取法操作较为粗糙,提取的油脂较少且纯度低。但是相比较于大豆油其油酸含量还是略高的。此外,亚油酸也是植物油脂肪酸主要组成部分。4种植物油中橄榄调和油的亚油酸含量最高(54.83%),其次为大豆油(50.70%)、自制橄榄油(44.73%)、橄榄油(6.00%)。橄榄调和油使用葵花籽油与橄榄油进行

调和,葵花籽油亚油酸含量较高,从而导致橄榄调和油中的亚油酸含量偏高。

低频下,同一频率时橄榄油的介电特性值均高于其他植物油。由表1可见,橄榄油中的油酸含量最高为78.50%,亚油酸和亚麻酸含量分别为

6.00%和0.50%。在植物油中,不饱和脂肪酸对植物油的介电特性有一定的影响,其中油酸含量越高,低频下植物油的介电特性值越大。

2.3 不同频率下脂肪酸的介电特性(见图2)

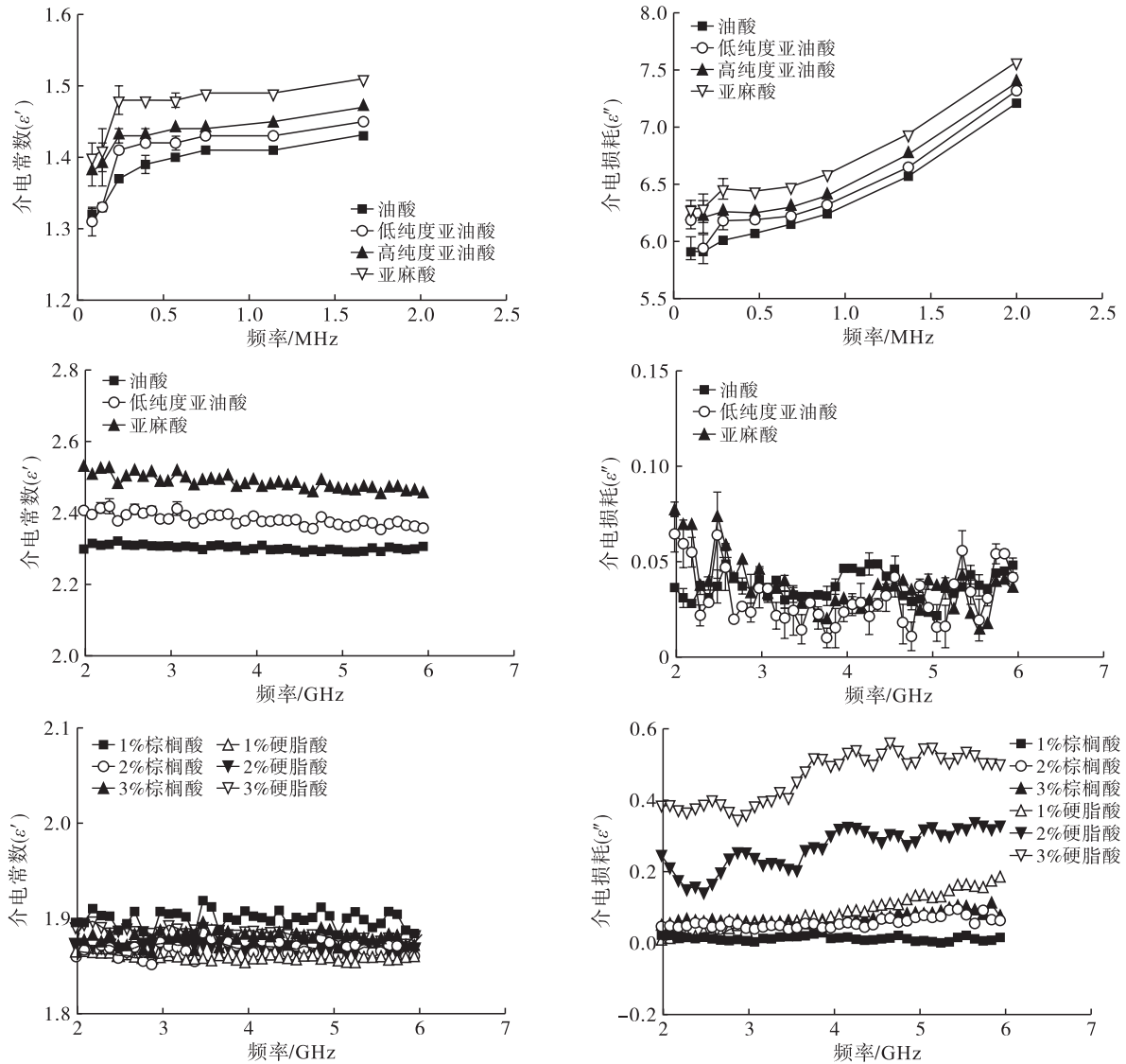


图2 低频和高频下不同脂肪酸的介电常数与介电损耗

由于LCR阻抗测试仪使用的模具内壁为金属板,金属板的导热性很好,在测量过程中会迅速导致晶体的析出,将模具事先加热也不能有很好的效果。因此,只测量了棕榈酸和硬脂酸高频下的介电特性。

从图2可以看出,在低频下,不饱和脂肪酸的介电常数和介电损耗都随着频率的增加呈现出上升趋势。介电常数从小到大依次为:油酸、低纯度亚油酸、高纯度亚油酸、亚麻酸。这一规律与脂肪酸的不饱和度及碳链的长度有关。介电特性与极性物质有关,虽然有研究认为甘油三酯中的羟基($-OH$)和羧基($-COOH$)是植物油具有介电特性的主要原因^[20]。但对于单纯的脂肪酸来说,其介电常数不会

随着被测样品的体积或数量而改变,不论是油酸、亚油酸还是亚麻酸,每1 mol的脂肪酸所携带的羧基量是一样的,因此不饱和脂肪酸中的双键是影响脂肪酸介电特性的主要原因。高频下,随着频率的增加,饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸介电常数趋于稳定。高频下(2~6 GHz)亚麻酸的介电常数最高(均值为 2.480 ± 0.01),其次为低纯度亚油酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸。脂肪酸的介电常数随着不饱和度的增加而增加,这是因为脂肪酸是一种极性物质,但是相比于水等,其极性还是相对较小的($\epsilon' < 2.5$)。不饱和脂肪酸的介电损耗与频率呈负相关,油酸、亚油酸、亚麻酸的值都较为接近($p > 0.05$)。尽管有小

幅度的波动,饱和脂肪酸的介电损耗值随着频率的增大而趋于稳定。

低频下,不饱和脂肪酸的介电特性与频率呈正相关关系,在高频下与频率呈负相关关系。同样,不饱和脂肪酸的介电特性随着频率的增加表现出与植物油相类似的变化趋势,由此可见不饱和脂肪酸对植物油介电特性影响较大。相反,频率的增加不会影响饱和脂肪酸的介电特性值,可见饱和脂肪酸不影响植物油的介电特性。

2.4 不同频率下混合油脂的介电特性

为了研究不饱和脂肪酸对植物油的影响,分别在4种植物油中加入了油酸与亚油酸,比例分别为5%与10%,混合后搅拌均匀进行测量。由于在高频下,油脂的介电常数与介电损耗随着频率增加变化不显著,因此测量了1 kHz~2 MHz的介电特性值。在低频下介电特性值会由于仪器误差而出现无规律波动,于是选取了具有代表性的288.4 kHz和2 MHz进行对比分析。

在上述两个频率下,加入油酸后,自制橄榄油混合油脂与橄榄调和油混合油脂的介电常数和介电损耗值均随着油酸含量的增加呈现出上升趋势,然而大豆油混合油脂与橄榄油混合油脂的介电特性值却随着油酸含量的增加呈现先上升后下降的趋势。为

了进一步验证,本实验测量了50%油酸大豆油混合物的介电特性值,其值远远低于大豆油和10%油酸大豆油混合油脂的介电特性值。在植物油中加入油酸后,混合油脂的介电常数和介电损耗呈现先上升后下降的趋势。加入亚油酸后,除橄榄调和油外,其他混合油脂的介电特性值均呈现先下降后上升的趋势。混合油脂中的极性成分增加,进而使介电常数增加^[21]。由于橄榄调和油使用葵花籽油和橄榄油进行调和,导致其中亚油酸含量偏高,油酸含量偏低,因此介电特性值均随着脂肪酸含量的增加而上升。在其他频率下,4种植物油介电特性的均值为 $\epsilon'1.637 \pm 0.01$ 、 $\epsilon''7.302 \pm 0.02$,加了5%和10%油酸后的均值分别为 $\epsilon'1.748 \pm 0.02$ 、 $\epsilon''7.701 \pm 0.01$ 和 $\epsilon'1.670 \pm 0.00$ 、 $\epsilon''7.378 \pm 0.01$,加了5%和10%亚油酸的均值分别为 $\epsilon'1.630 \pm 0.01$ 、 $\epsilon''7.301 \pm 0.02$ 和 $\epsilon'1.696 \pm 0.02$ 、 $\epsilon''7.468 \pm 0.00$ 。

上述结果表明,不饱和脂肪酸对植物油介电特性影响较大。4种植物油中橄榄油油酸含量最高,在低频下其介电常数和介电损耗也最高。相反亚油酸含量最高的橄榄调和油,其介电特性值在4种植物油中略低。

2.5 不同频率下氧化油脂的介电特性(见图3)

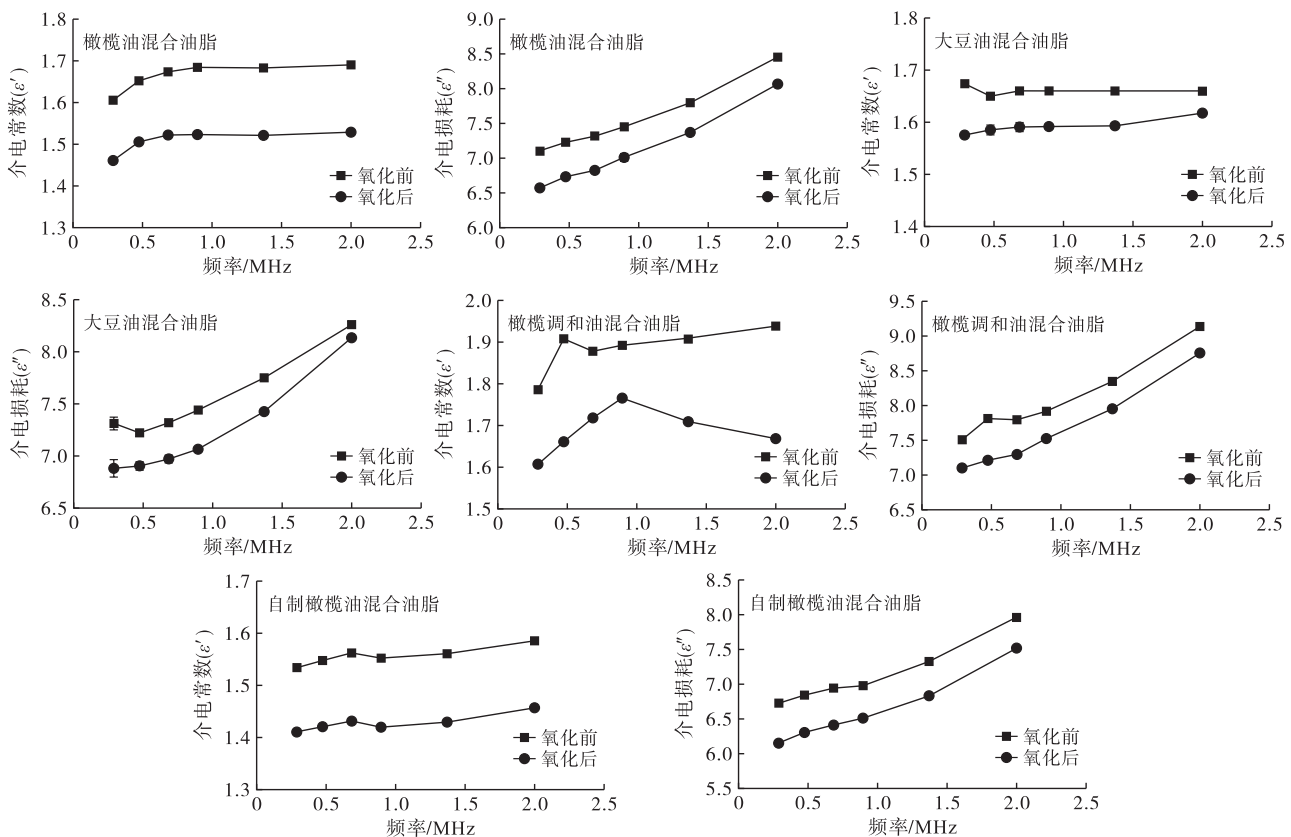


图3 混合油脂氧化前后的介电常数与介电损耗