

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.10.031

高温处理对食用调和油微波介电特性与品质的影响^{*}

吕俊峰¹ 郭文川¹ 于修焯²

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 以食用调和油为研究对象,采用同轴探头技术测量了高温处理(120~240℃,3~15 h)后调和油在200~4 500 MHz的微波介电特性和品质指标。结果表明:未处理调和油的相对介电常数 ϵ_r' 和介质损耗因数 ϵ_r'' 随频率的变化而变化,经高温处理后 ϵ_r' 和 ϵ_r'' 基本不随频率改变。与未受高温处理相比,处理使同频率下调和油的 ϵ_r' 减小, ϵ_r'' 增大。高温处理的温度、时间对介电参数值有一定的影响。当温度大于180℃时,随着处理时间的增加,调和油的酸价迅速增大;当温度为120℃时,处理时间对过氧化值有明显的影。

关键词: 调和油 高温处理 相对介电常数 介质损耗因数 品质

中图分类号: S183; TS225.1⁺9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)10-0148-04

Effect of High-temperature Heat Treatment on Microwave Dielectric Properties and Qualities of Mixed Edible Oil

Lü Junfeng¹ Guo Wenchuan¹ Yu Xiuzhu²

(1. College of Mechanical and Electric Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract

The open-ended coaxial technology was used to measure microwave dielectric properties and quality indices of heated mixed edible oil at 120~240℃ for 3~15 h over the frequency range from 200 to 4 500 MHz. Results showed that, without high-temperature heating, the relative dielectric constant and loss factor of the oil would change with frequency, but kept constant generally when the oil was heated. The dielectric constant of heated oil was lower and the loss factor was higher than that of unheated oil. The high-temperature and heating time had small effect on permittivities. When the temperature was higher than 180℃, the acid value increased with heating time, but the time had obvious effect to peroxide value when the temperature was 120℃.

Key words Mixed edible oil, High-temperature treatment, Relative dielectric constant, Dielectric loss factor, Quality

引言

高温烹调是食品加工常用的方法之一。在加工过程中,食用油中不饱和脂肪酸极易发生分解、水解、氧化、聚合反应,产生小分子醛、酮、酸等化合物,

导致油脂的氧化酸败,严重影响食用油的品质^[1]。传统的食用油品质检测方法难以实现快速、便捷的在线检测^[2]。介电特性检测技术由于具有操作简便、数据检测迅速等优点,被广泛用于农产品和食品品质的无损检测中^[3]。

收稿日期:2009-10-12 修回日期:2009-11-24

* 西北农林科技大学青年学术骨干项目(Z111020711)

作者简介:吕俊峰,硕士生,主要从事机械设计及制造研究,E-mail:lvjunfeng93@126.com

通讯作者:郭文川,教授,博士,主要从事农产品和食品品质检测研究,E-mail:guowenchuan69@126.com

高温是引起食用油品质变化的主要因素。陈慰宗检测了食用油在使用过程中品质的变化对直流介电常数的影响^[4],同时研究了食用油的直流介电常数随加热时间和温度的变化规律^[5]。冯宝萍采用平行板电容器法研究了直流作用下花生油、大豆油和调和油分别在 160℃ 和 190℃ 下处理不同时间时油的相对介电常数,发现处理温度和时间对油的介电特性有影响^[6]。Hu 等测量了 10 种食用油和 6 种脂肪酸在 20 ~ 45℃, 100 Hz ~ 1 MHz 范围内的介电特性^[7]。在前期研究工作中,利用网络分析仪研究了 200 ~ 4 500 MHz 时 5 种食用植物油的介电参数和脂肪酸含量的关系,并探索了 20 ~ 90℃ 条件下温度对介电参数的影响规律^[8]。但目前对高温(120 ~ 240℃)条件下,加热温度和时间对食用植物油微波(300 MHz ~ 300 GHz)介电特性的研究仍是空白。为此,本文以调和油为对象,采用网络分析仪和同轴探头技术测量 120 ~ 240℃ 的高温加热 3 ~ 15 h 时 200 ~ 4 500 MHz 范围内调和油介电参数以及油的酸价和过氧化值的变化,分析介电参数在检测油品质方面的可行性,以期研究基于微波介电特性的食用油品质检测技术提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

以西安嘉里油脂工业有限公司生产的“金龙鱼”牌第二代食用调和油为研究对象,试验期间样品均在保质期内。采用气相色谱法测得该样品中主要脂肪酸——棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸和芥酸的质量分数分别为 9.915%、39.760%、41.490%、7.467% 和 1.394%。检测仪器为日立 663-30 型气相色谱仪。色谱条件为 FID 检测器,色谱柱为 3 mm × 3.5 m 8% DEGS(聚二乙二醇丁二酸酯),分离柱温 195℃,气化室及检测室温度为 250℃,载气为 N₂、流量 0.04 L/min,燃气为 H₂、流量 0.04 L/min。

1.2 品质指标检测方法

过氧化值和酸价是评定食用油品质最常用的两项指标。酸价和过氧化值依照 GB/T 5009.37—2003 方法测定,并按 GB2716—2005 对两项指标进行评定。

1.3 介电特性测量方法

由 E5071C 矢量网络分析仪及 85070B 末端开路同轴探头(安捷伦公司,马来西亚生产)、安捷伦 85070 测试软件和计算机组成同轴探头测试系统。测试前,先开机预热 1 h,然后用开路、短路和 50 Ω 匹配阻抗校准试验中所用网络分析仪的端口,进而利用开路、短路和 25℃ 的去离子水校准同轴探

头。测量校准所用去离子水的介电参数,以确定是否需要再次校准。校准完成后选择测量频率范围为 200 ~ 4 500 MHz,线性采样点 101 个。测试时,将盛有油的烧杯置于一支架上,调节支架的高度,使垂直向下的探头充分浸入油中,如图 1 所示。保证探头端面与油之间无气泡时测试数据。通过 85070 测试软件计算 101 个频率点下调和油的相对介电常数 ϵ' 和介质损耗因数 ϵ'' 。

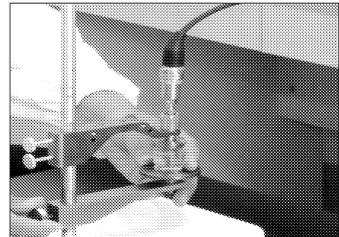


图 1 介电参数测试示意图

Fig. 1 Permittivity measurement setup

1.4 试验步骤

取 2 个 250 mL 带金属盖的不锈钢容器,分别加入调和油约 200 mL,封口后浸入加有 9 L 二甲硅油的高温循环器(GX-2010 型,上海比朗仪器有限公司)中,注意容器口高出油面。设置高温循环器的加热温度为 120℃,当加热时间分别为 3、6、9、12 和 15 h 时,从每个烧杯中倒出 25 mL 样品于 30 mL 烧杯中冷却至室温供试验用。以此方法,制备加热温度分别为 150、180、210 和 240℃,每个温度点下加热 3、6、9、12 和 15 h 时的样品。随后采用网络分析仪测量每个样品的介电参数。每个样品测量 3 次,2 个样品 6 次测量的平均值为该样品的测试结果。进而测量每个样品的酸价和过氧化值。每个指标重复 2 次,2 个样品 4 次重复的平均值为测试结果。试验均在常压条件下进行,试验期间的环境温度控制在 24℃ ± 1℃。

2 结果与分析

2.1 频率和温度对调和油介电参数的影响

图 2 为经过 120℃ 和 240℃ 高温处理 15 h 后冷却至室温的调和油的 ϵ' 和 ϵ'' 。由图可见,对于未处理的调和油,随着频率的增大, ϵ' 在 200 ~ 1 500 MHz 之间迅速减小,至极小值后又逐渐增大,大约 3 100 MHz 时达到极大值,然后又随频率的增大而减小; ϵ'' 在 200 ~ 1 000 MHz 间迅速增大,1 000 ~ 3 000 MHz 间又逐渐减小,3 000 ~ 4 500 MHz 之间变化较小。而经高温处理调和油的 ϵ' 和 ϵ'' 随频率的变化较小,尤其是经 120℃ 加热处理油的 ϵ'' 基本不随频率而变。同频率下未经高温处理调和油的 ϵ' 比处理后样品小,而 ϵ'' 比处理后样品大。经 240℃

下高温处理油的 ϵ'_r 值略小于经 120℃ 下处理样品的值,但 ϵ''_r 却大于 120℃ 的值。 ϵ'_r 和 ϵ''_r 发生变化的可能原因是经高温加热,食用油发生水解、氧化、分解及聚合等一系列反应,致使脂肪酸随变质程度的加深先后转化成极性过氧化物、醛、酮、酸和聚合物等有机衍生物^[9]。生成的烃类衍生物虽然仍是弱极性分子,但其导电能力有所提高,表现在 ϵ'_r 有所增大,而 ϵ''_r 减小,即其电阻特性增大,而电容特性减小。

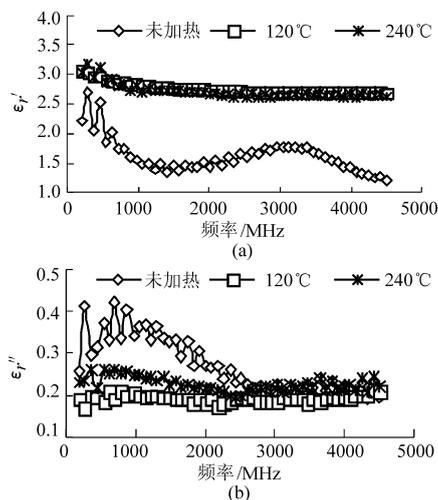


图2 不同温度下加热 15 h 时调和油 ϵ'_r 和 ϵ''_r 的变化

Fig. 2 ϵ'_r and ϵ''_r of mixed edible oil heated at indicated temperature for 15 h
(a) ϵ'_r (b) ϵ''_r

2.2 高温处理时间对介电参数的影响

图3是 180℃ 下加热 6 h 和 15 h 后调和油的 ϵ'_r 和 ϵ''_r 。由图可知,经处理油的 ϵ'_r 和 ϵ''_r 基本不随频率变化。处理时间对介电参数值影响很小。

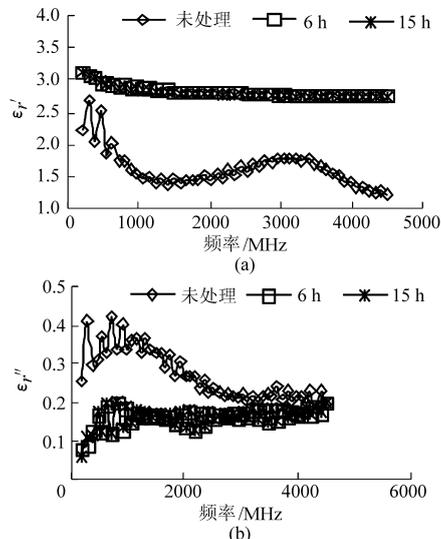


图3 180℃ 下不同处理时间对调和油 ϵ'_r 和 ϵ''_r 的影响

Fig. 3 ϵ'_r and ϵ''_r of mixed edible oil heated at 180℃ at indicated times
(a) ϵ'_r (b) ϵ''_r

图4为 915 MHz 下,处理温度和时间对调和油 ϵ'_r 和 ϵ''_r 的影响。由图可以看出,915 MHz 下,未经高温处理调和油具有最小的 ϵ'_r 和最大的 ϵ''_r ,高温处理引起 ϵ'_r 增大, ϵ''_r 减小。同一处理温度下,处理时间对 ϵ'_r 和 ϵ''_r 有一定的影响。在加热处理初期的 3 h 内 ϵ'_r 和 ϵ''_r 有急剧的变化,3 h 后不同温度对 ϵ'_r 和 ϵ''_r 的影响规律有所差异。同其他处理温度相比,240℃ 高温处理调和油具有较小的 ϵ'_r 和较大的 ϵ''_r 。表1为经高温处理的调和油冷却至常压和室温 24℃ 时 2 450 MHz 下的 ϵ'_r 和 ϵ''_r 。24℃ 常压下调和油的 ϵ'_r 为 1.639 ± 0.009 , ϵ''_r 为 0.233 ± 0.003 。

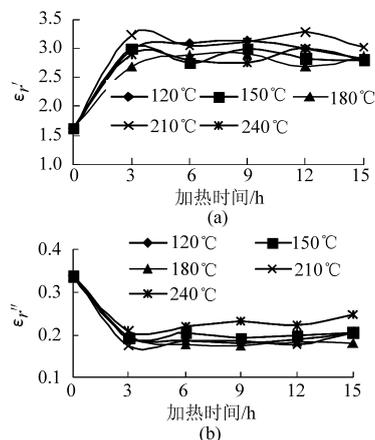


图4 915 MHz 下不同处理温度和时间对调和油 ϵ'_r 和 ϵ''_r 的影响

Fig. 4 Influence of heating temperature and time on ϵ'_r and ϵ''_r of mixed edible oil at 2 450 MHz
(a) ϵ'_r (b) ϵ''_r

2.3 高温处理对酸价和过氧化值的影响

图5和图6分别为处理温度和时间对调和油的酸价和过氧化值的影响。由图5可知,当加热温度小于或等于 180℃ 时,处理时间对酸价的影响较小;当温度大于 180℃ 时,酸价随时间的增加而增大。调和油中脂肪酸的稳定性与温度有很大关系。当温度小于或等于 180℃ 热稳定性较好;大于 180℃ 时,油脂极易热解而产生游离脂肪酸,使酸价有幅度较大的变化。

由图6可见,只有在处理温度为 120℃ 时,处理时间对过氧化值有较大的影响,而其他温度下,由于温度过高,加热过程造成过氧化物分解,难以准确测定油脂的过氧化值,故油脂的过氧化值不适合于作为高温加热条件下的评价指标^[2]。

试验结果说明,虽然酸价和过氧化值通常是作为油脂品质的评价指标,但如果单纯以酸价或过氧化值作为判断油是否被加热使用过的指标,则存在一定的局限性。但是高温加热明显改变了油的 ϵ'_r 和 ϵ''_r ,尤其在 1 000 MHz 左右。因此 ϵ'_r 和 ϵ''_r 可以作

表 1 2 450 MHz 下调和油经高温加热后的介电参数

Tab. 1 Permittivities of mixed edible oil heated at different temperatures at 2 450 MHz

时间/h	介电参数	温度/°C				
		120	150	180	210	240
3	ϵ'_r	2.885 ± 0.110	2.913 ± 0.152	2.595 ± 0.011	3.178 ± 0.045	2.797 ± 0.020
	ϵ''_r	0.185 ± 0.003	0.186 ± 0.004	0.183 ± 0.004	0.164 ± 0.004	0.167 ± 0.001
6	ϵ'_r	3.000 ± 0.172	2.664 ± 0.029	2.810 ± 0.098	2.962 ± 0.014	2.701 ± 0.044
	ϵ''_r	0.179 ± 0.003	0.189 ± 0.001	0.172 ± 0.001	0.169 ± 0.001	0.174 ± 0.002
9	ϵ'_r	3.073 ± 0.061	2.913 ± 0.155	2.837 ± 0.185	3.035 ± 0.142	2.650 ± 0.028
	ϵ''_r	0.176 ± 0.001	0.184 ± 0.005	0.171 ± 0.007	0.171 ± 0.005	0.183 ± 0.003
12	ϵ'_r	2.909 ± 0.239	2.750 ± 0.102	2.598 ± 0.065	3.224 ± 0.201	2.899 ± 0.231
	ϵ''_r	0.181 ± 0.007	0.185 ± 0.002	0.176 ± 0.004	0.164 ± 0.006	0.173 ± 0.008
15	ϵ'_r	2.726 ± 0.035	2.706 ± 0.158	2.783 ± 0.137	2.937 ± 0.007	2.677 ± 0.021
	ϵ''_r	0.187 ± 0.003	0.188 ± 0.004	0.174 ± 0.005	0.182 ± 0.002	0.192 ± 0.003

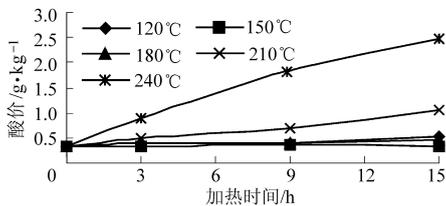


图 5 不同加热温度下加热时间对调和油酸价的影响

Fig. 5 Influence of time on acid value of mixed edible oil at different temperatures

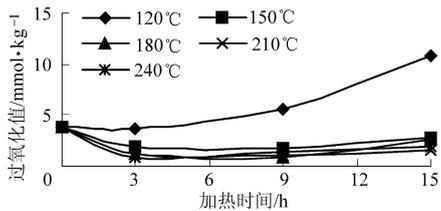


图 6 不同加热温度下加热时间对调和油过氧化值的影响

Fig. 6 Influence of time on peroxide value of mixed edible oil at different temperatures

为检验食用油是否经过高温处理的指标,这对食用油品质的快速、实时、在线检测具有重要的意义。

为了探索介电参数在定量预测油品品质指标方面的可行性,基于试验数据,分析了各介电参数 ϵ'_r 、 ϵ''_r 和 $\tan\delta(\epsilon''_r/\epsilon'_r)$ 分别与酸价和过氧化值的相关性。结果表明介电参数和品质指标没有明显的相关性,因此根据介电参数定量预测食用油品质尚需进一步探索。

3 结论

(1) 在 200 ~ 4 500 MHz 内,未经高温处理调和油的相对介电常数和介质损耗因数随频率的变化而变化,而经高温处理油的相对介电常数和介质损耗因数随频率变化很小,甚至不变。

(2) 高温处理使调和油的相对介电常数增大,介质损耗因数减小。处理温度和时间对介电参数的值影响较小。

(3) 当处理温度大于 180°C 时,随着处理时间的增加,调和油的酸价迅速增大,而当温度为 120°C 时,加热时间对过氧化值有明显的影

参 考 文 献

- 宁正祥, 赵谋明. 食品生物化学[M]. 广州:华南理工大学出版社, 1999.
- 卢艳杰. 油脂检测技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- 郭文川, 朱新华. 国外农产品及食品介电特性测量技术及应用[J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 308 ~ 312.
Guo Wenchuan, Zhu Xinhua. Foreign dielectric property measurement techniques and their applications in agricultural products and food materials[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(2): 308 ~ 312. (in Chinese)
- 陈慰宗. 用介电常数检测食用油在使用过程中质量的变化[J]. 食品工业科技, 1999, 20(3): 62 ~ 63.
Chen Weizong. Measurement of the quality change of oil by the method of dielectric constant[J]. Science and Technology of Food Industry, 1999, 20(3): 62 ~ 63. (in Chinese)
- 陈慰宗, 宋应谦, 忽满利, 等. 食用油介电常数随加热时间和温度变化的实验[J]. 西北大学学报:自然科学版, 2000, 30(4): 300 ~ 301.
Chen Weizong, Song Yingqian, Hu Manli, et al. An experimental study of dielectric constant of edible oil changed with heated temperature and time[J]. Journal of Northwest University: Natural Science Edition, 2000, 30(4): 300 ~ 301. (in Chinese)

才完全屈服,因此在表 2、图 5、图 6 中弹性模量为 OA 段模量,屈服值为 CD 段的值。

3 结论

(1) 红外光谱分析表明,氧化铝 IR 谱的峰值、强度和带宽等的变化规律与通入的氧气量有关。

(2) XPS 研究发现,Al—O 键伸缩振动峰的波

数越高, Al_xO_y 中氧原子的含量越高。

(3) 阻隔性研究表明, Al_xO_y 膜的化学组成越接近于 Al_2O_3 时阻隔性能越好。

(4) 镀 Al_xO_y 薄膜单向拉伸力学特征有明显变化,其应力—应变曲线经历了 2 个明显的拐点,且薄膜横向、纵向弹性模量及屈服强度因镀膜明显增大,在电流强度为 2 A、氩氧体积比为 5 时达到最大。

参 考 文 献

- 1 蔡亮珍,赵建青. 高阻隔性 PET 瓶的研究进展[J]. 现代塑料加工应用,2001,13(1):60.
Cai Liangzhen, Zhao Jianqing. Research and developing on high barrier pet bottles [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2001,13(1):60. (in Chinese)
- 2 董志武. 包装材料与技术的现状及发展趋势[J]. 中国包装工业,2002,11(1):6~9.
Dong Zhiwu. Status & developing trends of packaging materials and technologies [J]. China Packaging Industry, 2002,11(1):6~9. (in Chinese)
- 3 Matsutani T, Asanuma T, Liu Chang, et al. Deposition of SiO_x films by low-energy ion-beam induced chemical vapor deposition using hexamethyldisiloxane [J]. Surface and Coatings Technology, 2004:177~178, 365~368.
- 4 Dilsiz N, Akovai G. Plasma polymerization of selected organic compounds [J]. Polymer, 1996,37(2):342~343.
- 5 Lin M C, Tseng C H, Chang L S, et al. Characterization of the silicon oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency reactive magnetron sputtering [J]. Thin solid films, 2007,515(11):4596~4602.
- 6 霍纯青,陈强,孙运金,等. 磁控溅射制备硅铝阻隔膜的研究[J]. 包装工程,2007,28(8):40~42.
Huo Chunqing, Chen Qiang, Sun Yunjin, et al. Study of DC magnetron sputtering Si—Al alloy for high barrier films [J]. Packaging Engineering, 2007,28(8):40~42. (in Chinese)
- 7 张庆瑜,赵文军,王平生. 离子束辅助沉积 Al_2O_3 薄膜的微观状态及其物理特性研究[J]. 真空科学与技术, 2003,23(2):123~128.
Zhang Qingyu, Zhao Wenjun, Wang Pingsheng. Microstructures and physical properties of Al_2O_3 films synthesized by ion beam assisted deposition [J]. Vacuum Science and Technology, 2003,23(2):123~128. (in Chinese)
- 8 Van Willige R W G, Linssen J P H, Meingders M B J, et al. Influence of flavor absorption on permeation through LDPE, PP, PC, and PET plastics food packaging [J]. Food Additives and Contaminants, 2002,19(3):303~313.
- 9 Schiller S, Heisig U, Korndörfer C, et al. Reactive D C. high-rate sputtering as production technology [J]. Surface and Coatings Technology, 1987,33(12):405~423.
- 10 廖国进,巴德纯,闻立时,等. 中频反应磁控溅射沉积 Al_2O_3 薄膜中迟滞回线的研究[J]. 真空, 2007,44(3):32~35.
Liao Guojin, Ba Dechun, Wen Lishi, et al. On the hysteresis loop in deposition of Al_2O_3 films prepared by medium-frequency reactive magnetron sputtering [J]. Vacuum, 2007,44(3):32~35. (in Chinese)

(上接第 151 页)

- 6 冯宝萍. 介电常数与食用油质量[J]. 新乡教育学院学报, 2003,16(1):52,63.
Feng Baoping. Dielectric constant and edible oil quality [J]. Journal of Xinxiang Education College, 2003,16(1):52,63. (in Chinese)
- 7 Hu Lizhi, Toyoda K, Ihara I. Dielectric properties of edible oils and fatty acids as a function of frequency, temperature, moisture and composition [J]. Journal of Food Engineering, 2008,88(2):151~158.
- 8 郭文川,吕俊峰,谷洪超. 微波频率和温度对食用植物油介电特性的影响[J]. 农业机械学报,2009,40(8):124~129.
Guo Wenchuan, Lü Junfeng, Gu Hongchao. Effect of frequency and temperature on microwave dielectric properties of edible vegetable [J]. Transaction of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(8):124~129. (in Chinese)
- 9 Clark W L, Serbia G W. Safety aspects of frying fats and oils [J]. Food Technology, 1991,45(2):84~89.