

基于碘量反应电导率变化的食用油过氧化值测定研究

杨艳蝶, 陈秀梅, 于修焯, 王亚鸽

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 为了实现简便快速地测定食用油过氧化值, 以常见的食用油为原料, 基于碘量反应 (KI 与食用油中的过氧化物反应) 导致反应液水相碘离子浓度下降的原理, 利用电导率仪测定反应前后水相电导率值, 并根据其差值得出食用油过氧化值的变化。通过对检测条件温度、静置时间、振荡时间、饱和碘化钾溶液稳定性和油样种类对测定结果的影响进行研究, 建立过氧化值模型并利用国标中碘量法对模型进行验证。结果表明: 在室温 (25 °C) 条件下, 检测条件对测定结果影响均不显著, 建立的食用油过氧化值模型为 $y=15.05x-0.0327$ (x 为电导率差值, mS/cm; y 为过氧化值, mmol/kg), $R^2=0.9961$ 。模型验证显示模型预测值与国标法测定的过氧化值高度线性相关, R^2 为 0.9981, 而且盲样验证相对偏差均小于 10%, 表明该方法测定食用油过氧化值是可行的。

关键词: 碘量反应; 电导率; 食用油; 过氧化值

文章编号: 1673-9078(2013)12-3053-3058

Determination of Peroxide Value of Edible Oils Based on Electric Conductivity Change during Iodine Reaction

YANG Yan-die, CHEN Xiu-mei, YU Xiu-zhu, WANG Ya-ge

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

Abstract: Based on the principle of the decreased ion concentration in aqueous phase resulted from the iodine reaction, the electric conductivity (EC) instrument was used to detect the difference of EC from the reaction solutions thereby PV changes of common edible oils were obtained. The effects of testing temperature, standing time, oscillating time, stability of saturated solution of potassium iodide and types of the oil samples on determination of EC were studied. The PV calibration was established and then validated by iodometry method of Chinese national standards. The results indicated that the experimental conditions had no significant effects on the determination of EC at room temperature (25 °C), and the calibration of PV was $y=15.05x-0.0327$, $R^2=0.9961$. The validation suggested that the linear correlativity of the determination of PV between two methods was very well, where R^2 was 0.9981, and the relative deviation of blind test was less than 10%. The results indicated that the method was effective to determine PV of edible oil.

Key words: iodine reaction; electric conductivity; edible oils; peroxide value

食用油脂是人类膳食的重要组成部分, 对改善和提高食品口感、风味和物性具有重要作用, 是食品工业重要的基础原料^[1]。然而, 油脂在光、热和酶等因素的影响下会发生氧化, 生成的氢过氧化物不稳定, 裂解生成的小分子二级产物不仅影响食物的风味, 也严重危害人体健康。油脂氧化程度可以用过氧化值来衡量^[2-4]。过氧化值以每千克油脂中活性氧毫克当量来表示, 其测定方法有很多种, 比如碘量法^[5-7]、化学发光

收稿日期: 2013-07-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (QN2013057); 陕西省科技攻关项目 (2012K02-11)

作者简介: 杨艳蝶 (1989-), 女, 硕士, 主要从事功能性油脂及其安全检测研究

通讯作者: 于修焯 (1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能性油脂及其安全检测研究

法^[8]、二甲酚橙法^[9]、红外和近红外光谱法等^[6,10-14], 这些方法虽然可行, 也有一定的精度, 但化学发光法、红外和近红外光谱法需要特定的检测仪器, 成本较高, 限制了其推广应用; 二甲酚橙法需要严格控制实验条件, 对条件和操作人员的技能要求十分苛刻; 而碘量法为过氧化值传统测定方法^[5-7], 该法在测定过程中易受温度、光照等多种外界因素的影响, 而且存在滴定终点不易判断、测定结果主观性大、操作过程繁琐和试剂用量大等缺点^[6-7,15], 不适于快速、简便测定食用油过氧化值的需求。在碘量法测定过程中, 过氧化物与碘化钾反应, 碘离子被氧化为碘单质, 反应液水相碘离子浓度降低, 导电性明显下降。目前对电导率法检测食用油品质也有一定的研究, 利用电导率法测定食用油的酸价^[16]; 利用电导率快速鉴别地沟油^[17]、检测潮水油^[18]等。本研究以食用油为原料, 电导率仪为

检测工具,通过研究空白组与实验组水相电导率(饱和碘化钾溶液和食用油中过氧化物反应后水相电导率)差值和食用油中过氧化物含量的变化规律,探讨电导率差值与过氧化值的相关关系,建立过氧化值模型,并对模型进行验证,以期为食用油过氧化值快速检测方法建立提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

菜籽油,邦淇牌(压榨),西安邦淇制油科技有限公司;菜籽油,金龙鱼牌(浸出),益海嘉里投资有限公司;大豆油,福临门牌(浸出),中粮食品营销有限公司;花生油,鲁花牌(5S压榨),山东鲁花集团有限公司;葵花籽油,金龙鱼牌(压榨),益海嘉里投资有限公司;玉米胚芽油,福临门牌(压榨),中粮食品营销有限公司;芝麻油,太太乐牌(压榨),上海太太乐食品有限公司;散装菜籽油,市售。

异辛烷,西安化学试剂厂;浓盐酸,天津博迪化工有限责任公司;碘化钾,天津博迪化工有限责任公司;所用试剂均为分析纯或以上规格;去离子水(电导率 $< 0.003 \text{ mS/cm}$)。

1.2 仪器设备

DDSJ-308A型电导率仪:上海精密科学仪器有限公司。

1.3 原理

当温度一定时,水溶液中强电解质浓度的变化与其电导率的差值成正比。过量饱和碘化钾溶液与食用油中的过氧化物完全反应后,随着碘化钾的消耗,水相电导率下降。电导率差值与碘化钾的消耗量存在一定关系,利用电导率差值来建立食用油过氧化值检测模型,从而实现根据水相电导率的差值测定食用油过氧化值的目的。为避免碘化钾氧化生成单质碘,整个实验过程应避光进行,且耗时不宜过长。

1.4 过氧化值测定

食用油过氧化值化学测定方法参照国标 GB/T 5538-2005。

1.5 测定条件的影响

1.5.1 温度

在室温(25℃,下同)条件下,从过氧化值已知(通过国标法测定获得,下同)的同一油样中取6份

作为样品,每份4.000g,分别加入2mL异辛烷、0.06mL浓盐酸,混合均匀,加入1mL饱和碘化钾溶液,振荡60s后,立即加入50mL蒸馏水,并分别在24~27℃条件下静置160s,测定水相电导率。每个实验均做三次重复(下同)。

1.5.2 静置时间

在室温条件下,称取已知过氧化值油样4.000g,加入2mL异辛烷、0.06mL浓盐酸,混合均匀,加入1mL饱和碘化钾溶液,振荡60s后,立即加入50mL蒸馏水,测定480s内水相电导率,每间隔80s测定水相电导率值。

1.5.3 振荡时间

在室温条件下,从过氧化值已知的同一油样中取6份作为样品,每份4.000g,分别加入2mL异辛烷、0.06mL浓盐酸,混合均匀,加入1mL饱和碘化钾溶液,分别振荡30、60、90、120、150、180s后,立即加入50mL蒸馏水,静置160s,测定水相电导率。

1.5.4 饱和碘化钾溶液稳定性

在室温条件下,从过氧化值已知的同一油样中取6份作为样品,每份4.000g,分别加入2mL异辛烷、0.06mL浓盐酸,混合均匀,加入1mL配制后分别静置5、40、75、110、145、180min后的饱和碘化钾溶液,振荡60s后,立即加入50mL蒸馏水,静置160s,测定水相电导率。

1.5.5 油样种类

在室温条件下,称取已知过氧化值的菜籽油、玉米油、花生油、葵花籽油、大豆油样品各4.000g,分别加入2mL异辛烷、0.06mL浓盐酸,混合均匀,加入1mL饱和碘化钾溶液,振荡60s后,立即加入50mL蒸馏水,静置160s,测定水相电导率,并同时测定空白组水相电导率,计算其电导率差值(空白组水相电导率与实验组水相电导率的差值,下同),并对电导率差值和油样过氧化值进行回归分析。

1.6 模型建立

在室温条件下,取已知过氧化值的食用油样品12个(如是固体油脂,需要加热使其转变成液体,下同),各4.000g,分别加入2mL异辛烷、0.06mL浓盐酸,混合均匀,加入1mL饱和碘化钾溶液,振荡60s后,立即加入50mL蒸馏水,静置160s,直接将电导率仪的电极插入水相,测定水相电导率,并同时测定空白组水相电导率,计算其电导率差值,建立食用油过氧化值与电导率差值的关系。

1.7 模型验证

在室温条件下,取不同于建模油样种类和等级的已知过氧化值的食用油样品 10 个,各 4.000 g。分别加入 2 mL 异辛烷、0.06 mL 浓盐酸,混合均匀,加入 1 mL 饱和碘化钾溶液,振荡 60 s 后,立即加入 50 mL 蒸馏水,静置 160 s,测定水相电导率,同时测定空白组电导率,计算其电导率差值;根据所建模型,预测油样过氧化值并与实测值进行比较。

1.8 盲样验证

在室温条件下,取一定数量的盲样,采用国标法测定盲样的过氧化值。称取油样 4.000 g,加入 2 mL 异辛烷、0.06 mL 浓盐酸,混合均匀,加入 1 mL 饱和碘化钾溶液,振荡 60 s 后,立即加入 50 mL 蒸馏水,静置 160 s,测定水相电导率,并同时测定空白组电导率,计算其电导率差值,以电导率差值预测盲样过氧化值,并计算预测值与实测值的相对偏差。

1.9 数据分析

实验数据采用 Office Excel 软件和 Origin 7.0 软件进行分析处理。

2 结果与讨论

2.1 温度

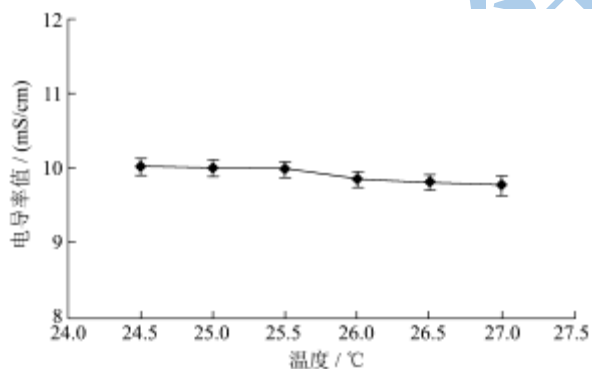


图 1 温度对电导率值的影响

Fig.1 Effect of temperatures on electric conductivity value

溶液的电导率与温度具有很大关系,由于温度的变化而引起电导率变化可能会对结果产生影响^[17]。分别在 24.5、25.0、25.5、26.0、26.5、27.0 °C 条件下进行测定,其结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出,在 24.5~27.0 °C 之间通过电导率温度补偿校正,测定温度对水相电导率值的影响没有显著差异,对测定的过氧化值影响较小。但当温度为 26.0 °C 时,其电导率值降低相对较大,因此,在整个实验过程中温度不能变化太大,当温度在 25±0.5 °C

之间变化时,测定温度对结果影响不显著,本研究选择在室温条件下进行。

2.2 静置时间

将油样与饱和碘化钾溶液充分混合,静置 480 s,每隔 80 s 测定一次水相电导率,电导率值变化情况见图 2。

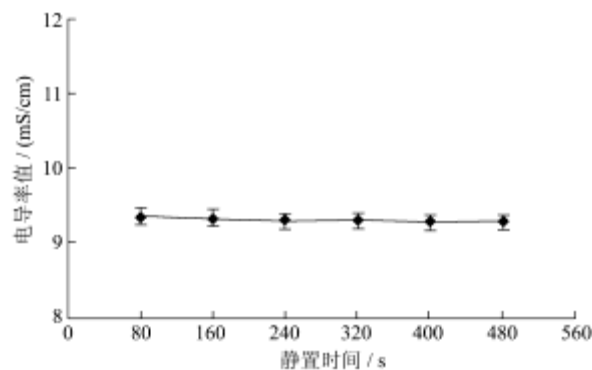


图 2 静置时间对电导率值的影响

Fig.2 Effect of standing time on electric conductivity value

由图 2 可知,静置时间在 480 s 内,对电导率值影响不显著。在 160 s 时电导率值标准偏差相对较小,表明油相和水相已充分分离,达到检测要求,故确定静置时间为 160~320 s。

2.3 振荡时间

振荡时间决定了油样中过氧化物是否完全反应,振荡时间过长或过短都可能在一定程度上影响实验结果的准确性。从同一油样中称取等量 6 份,反应振荡时间分别为 30、60、90、120、150、180 s,不同振荡时间的油样水相电导率值变化情况见图 3。

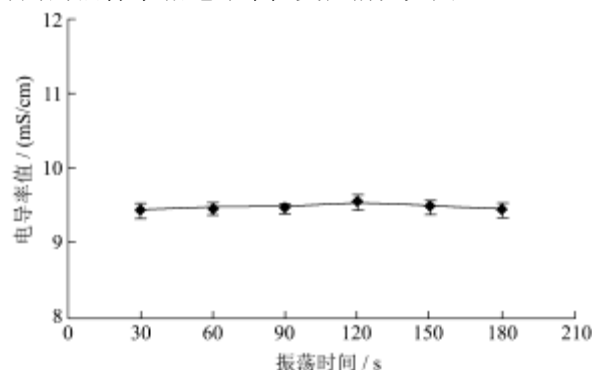


图 3 振荡时间对电导率值的影响

Fig.3 Effect of oscillating time on electric conductivity value

由图 3 可以看出,油样振荡时间对电导率值影响不显著,综合考虑检测效率等因素,确定振荡时间为

60~90 s。

2.4 饱和碘化钾溶液稳定性

在室温不避光条件下，饱和碘化钾溶液较不稳定^[19]，易析出游离碘而导致溶液的电导率发生变化。将在室温避光条件下分别静置 5、40、75、110、145、180 min 后的饱和碘化钾溶液依次加入 6 个相同油样中进行实验，饱和碘化钾溶液稳定性对电导率值的影响如图 4 所示。

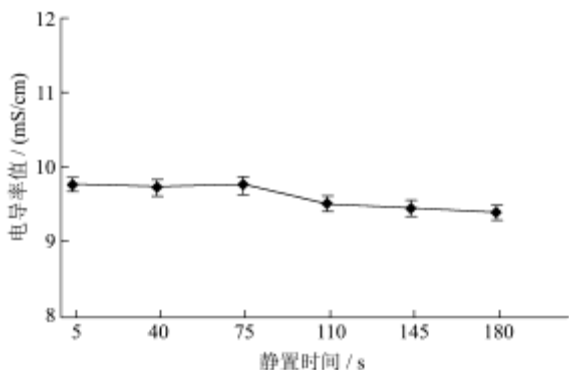


图 4 碘化钾溶液稳定性对电导率值的影响

Fig.4 Effect of stability of saturated solution of potassium iodide on electric conductivity value

由图 4 可以看出，饱和碘化钾溶液分别放置 5、40、75 min 后，三者电导率值无显著性差异，但放置 110 min 后，水相电导率值显著下降，可能是由于在放置过程中，溶液中碘离子氧化变为碘单质从而导致溶液电导率下降。因此，在测定时饱和碘化钾溶液应现配现用，即测定时间控制在 75 min 内可满足试验要求。

2.5 油样种类

不同来源的食用油其脂肪酸组成不同可能会对结果产生影响。分别选取菜籽油、玉米油、花生油、葵花籽油、大豆油等进行研究，并对电导率差值对与油样过氧化值进行回归分析，结果如图 5 所示。

由图 5 可知，菜籽油回归方程与其他不同种类油脂回归方程的斜率比较接近， R^2 均大于 0.99，且接近于 1，由此可见，油脂种类对测定结果影响不显著。

2.6 模型建立

测定温度、静置时间、振荡时间及油脂种类对测定结果影响不显著。选取不同过氧化值的一级菜籽油、四级菜籽油、压榨花生油、一级大豆油四种食用油调配出过氧化值在 0~20 mmol/kg 范围内的 12 个样品，在室温条件下进行测定，过氧化值与电导率差值的关系如图 6 所示。

由图 6 可以看出， R^2 为 0.9961 接近于 1，水相电

导率差值与过氧化值线性关系良好，表明所建模型可行。

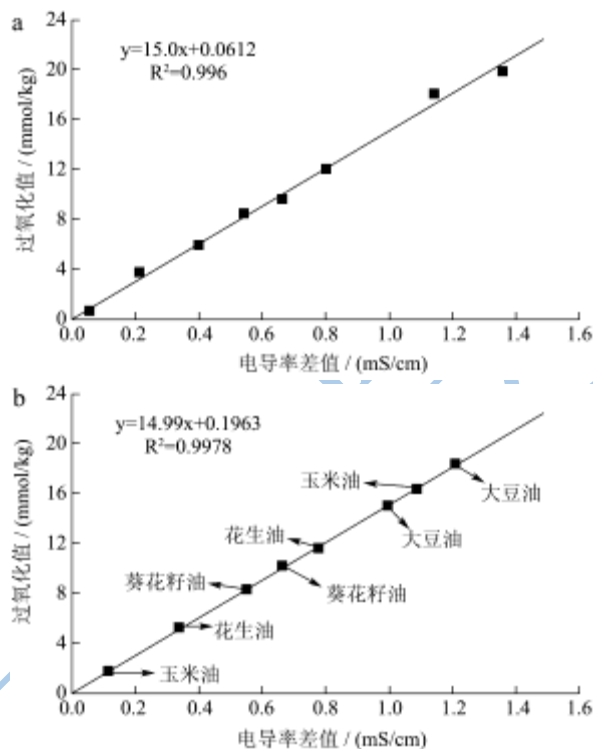


图 5 油样种类对电导率差值的影响

Fig.5 Effect of different types of edible oils on electric conductivity difference value

注：a：菜籽油，b：玉米油、花生油、葵花籽油、大豆油。

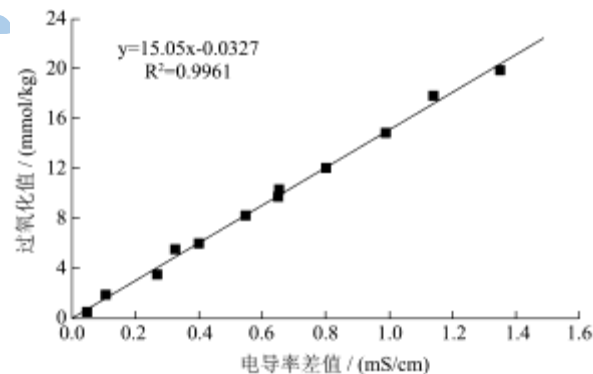


图 6 过氧化值模型

Fig.6 Calibration of peroxide value

2.7 模型验证

随机选取 10 个不同过氧化值的油样，先采用国标方法测定其过氧化值，然后采用电导率法测定电导率值并计算其过氧化值，比较测定结果如图 7 所示。

由图 7 可知，过氧化值实测值与预测值的回归关系斜率为 0.9716，接近于 1， R^2 为 0.9981，接近于 1，表明实测值与预测值非常接近，电导率法测定食用油过氧化值是可行的。

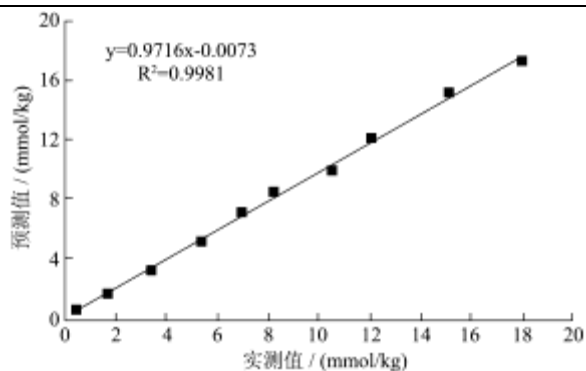


图7 模型验证

Fig.7 Validation

2.8 盲样验证

从市场上随机抽取 10 个油样，进行盲样验证，先采用国标方法测定其过氧化值，然后采用电导率法

测定其过氧化值，其结果见表 1。

由表 1 可以看出，10 个盲样通过模型预测所得过氧化值与用国标方法测定结果的相对偏差均小于 10%，符合国家标准对过氧化值测定的相关规定，电导率法测定食用油的过氧化值是完全可行的。

3 结论

测定温度、静置时间、振荡时间及油脂种类对测定结果影响不显著。在室温（25℃）条件下，过氧化值模型为 $y=15.05x-0.0327$ ， $R^2=0.9961$ 。模型预测值与国标法测定的过氧化值高度线性相关， R^2 为 0.9981，斜率为 0.9716，而且盲样验证相对偏差均小于 10%，表明该改进方法测定食用油过氧化值是可行的，且该方法避免了滴定法终点判断的主观性。同时，电导率仪价格低廉，易于操作，便于推广应用。

表 1 盲样验证及相对偏差

Table 1 Validation and relative deviation of blind test

项目	样品编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
预测值/(mmol/kg)	3.32	1.68	2.69	1.09	1.08	1.56	0.95	3.22	0.51	0.44
实测值/(mmol/kg)	3.18	1.67	2.81	1.04	1.02	1.60	1.02	3.19	0.47	0.41
相对偏差/%	5.35	0.60	4.27	4.81	5.88	2.50	6.86	0.94	8.51	7.32

参考文献

[1] 李书国,薛文通,张惠.食用油脂过氧化值分析检测方法研究进展[J].粮食与油脂,2007,7:35-38
LI Shu-guo, XUE Wen-tong, ZHANG Hui. Research Progress in Analysis Methods of Peroxide Value in Edible Oils [J]. Cereals & Oils, 2007, 7: 35-38

[2] 陈杰,邹树丹,李一聪,等.胡麻油的抗氧化性研究[J].现代食品科技,2010,26(9):942-943
CHEN Jie, ZOU Shu-dan, LI Yi-cong, et al. Study on the Antioxidant Activity of the Sesame Oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26(9): 942-943

[3] Saad B, Wai WT, Lim B P, et al. Flow Injection Determination of Peroxide Value in Edible Oils Using Triiodide Detector [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 565(2): 261-270

[4] 顾芳芳.食用植物油中过氧化值测定的影响因素分析及预防措施[J].农产品加工,2011,7:63-64,67
GU Fang-fang. Analysis and Preventive Measure of Determination Influencing Factors on Quality of Vegetable Oil [J]. Farm Products Processing, 2011, 7: 63-64, 67

[5] Dhauadi A, Monser L, Sadok S, et al. Flow-injection Methylene Blue-based Spectrophotometric Method for the Determination of Peroxide Values in Edible Oils [J]. Anal

Chim Acta, 2006, 576(2): 270-274

[6] Yu X, van de Voort F R, Sedman J. Determination of Peroxide Value of Edible Oils by FTIR Spectroscopy with the Use of the Spectral Reconstitution Technique [J]. Talanta, 2007, 74(2): 241-246

[7] Talpur M Y, Sherazi S T, Mahekar S A, et al. A Simplified UV Spectrometric Method for Determination of Peroxide Value in Thermally Oxidized Canola Oil [J]. Talanta, 2010, 80(5): 1823-1826

[8] 高向阳,刘炎超,王慧荣,等.Luminol-I₂ 化学发光体系测定食用油中过氧化值的研究[J].食品科学,2008,29(2):318-320
GAO Xiang-yang, LIU Yan-chao, WANG Hui-rong, et al. Study on Determination of Peroxide Value in Cooking Oils by Luminol-I₂ Chemiluminescence System [J]. Food Science, 2008, 29(2): 318-320

[9] Dermis S, Can S, Dođru B. Determination of Peroxide Values of Some Fixed Oils by Using the mFOX Method [J]. Spectroscopy Letters, 2012, 45(5): 359-363

[10] 于修焯,杜双奎,李志西,等.基于 FTIR 光谱重组技术的食用油过氧化值检测研究[J].中国食品学报,2011,11(7):170-174
YU Xiu-zhu, DU Shuang-kui, LI Zhi-xi, et al. Study on Detection of Peroxide Value in Edible Oils Using FTIR Spectral Reconstitution Technique [J]. Journal of Chinese

- Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(7): 170-174
- [11] Mahesar S A, Bendini A, Cerretani L, et al. Application of a Spectroscopic Method to Estimate the Olive Oil Oxidative Status [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010,112(12): 1356-1362
- [12] Yu X, Du S, van de Voort F R, et al. Automated and Simultaneous Determination of Free Fatty Acids and Peroxide Values in Edible Oils by FTIR Spectroscopy Using Spectral Reconstitution [J]. *Analytical Sciences*, 2009, 25(5): 627-632
- [13] Yu X, van de Voort F R, Sedman J. Determination of Peroxide Value of Edible Oils by FTIR Spectroscopy with the Use of the Spectral Reconstitution Technique [J]. *Talanta*, 2007,74(2): 241-246
- [14] Armenta S, Garrigues S, De La Guardia M. Determination of Edible Oil Parameters by Near Infrared Spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 596(2): 330-337
- [15] 赵鹏,张雪梅,党献民,等.植物油过氧化值测定过程中影响结果的因素分析[J].*粮食科技与经济*,2013,38(1):33-34
ZHAO Peng, ZHANG Xue-mei, DANG Xian-min, et al. Analysis of Determination Influencing Factors on Quality of Vegetable Oil [J]. *Grain Science Technology and Economy*, 2013,38(1):33-34
- [16] Yu X Z, Yang C, Du S K, et al. A New Method for Determining Free Fatty Acid Content in Edible Oils by Using Electrical Conductivity [J]. *Food Analytical Methods*, 2012, 6(5): 1453-1458
- [17] 黄芳,段海宝,张凤,等.电导率法快速鉴别地沟油的方法研究[J].*粮油食品科技*,2013,21(1):43-45
HUANG Fang, DUAN Hai-bao, ZHANG Feng, et al. Research on Rapid Detection of Restaurant Waste Oil by Conductance Method [J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2013, 21(1):43-45
- [18] 胡小泓,刘志金,郑雪玉,等.应用电导率检测潲水油方法的研究[J].*食品科学*,2007,28(11):482-484
HU Xiao-hong, LIU Zhi-jin, ZHENG Xue-yu, et al. Research on Electroconductivity Detection of Hogwash Fat [J]. *Food Science*, 2007, 28(11):482-484
- [19] 赵新淮,张娜,王琳.油脂过氧化值的碘量测定法比较研究[J].*中国油脂*,2003,28(4):60-62
ZHAO Huai-xin, ZHANG Na, WANG Lin. Comparison Study on POV Determination of Oils by Iodimetry [J]. *China Oils and Fats*, 2003, 28(4): 60-62