

# 食用植物油水相电导率与其品质指标相关性的研究

刘鹏, 张星南, 陈颖超, 林金莺, 顾采琴, 曾庆祝

(广州大学化学化工学院, 广东广州 510006)

**摘要:**理论上通过测定食用植物油的水相电导率, 可以对其品质进行检测。但前人对此方法的准确性存在争议, 认为电导率与油脂品质指标(如极性物质含量)之间的相关性不显著。为了探讨食用植物油水相电导率与其品质指标间的相关性, 本论文考察了七种家庭常用的食用植物油在 60 °C 储藏时, 过氧化值、酸价与水相电导率的变化情况。实验结果表明, 水相电导率与酸价的线性相关性差, 与过氧化值的相关性较高, 而与双变量(过氧化值和酸价)之间的线性相关性最高, 其中玉米胚芽油和花生油的相关系数均高于 0.98。由此根据国家标准对食用植物油过氧化值和酸价的界定, 以及水相电导率与过氧化值-酸价的双变量线性回归方程, 可以用水相电导率法快速便捷的检测食用植物油的品质。

**关键词:** 电导率; 食用植物油; 品质; 快速检测

**文章篇号:** 1673-9078(2017)5-305-310

**DOI:** 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.049

## The Linear Correlation Between Electrical Conductivity and Double Variables (Peroxide Values plus Acid Values) for Edible Oils

LIU Peng, ZHANG Xing-nan, CHEN Ying-chao, LIN Jin-ying, GU Cai-qin, ZENG Qing-zhu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Theoretically, electrical conductivity can be used to evaluate the quality of edible oils. Given its convenience, it has the brilliant application in normal kitchens. However, since the correlation between electrical conductivity and polar component of edible oils was poor, some researchers have contemplated its accuracy. In order to clarify the relationship between electrical conductivity and other indexes of edible oils, this paper detected the peroxide values, acid values, and the electrical conductivity of seven edible oils when they were stored at 60 °C. The results showed that there was little correlation between electrical conductivity and acid value, while there was a linear correlation between electrical conductivity and the double variables (peroxide values plus acid values). Among the oils tested, maize germ oil and peanut oil had correlation coefficients higher than 0.98. Therefore, electrical conductivity can be used for the rapid detection of edible oils.

**Key words:** electrical conductivity; edible oils; quality assurance; rapid detection

食用植物油的品质关系到消费者的健康<sup>[1]</sup>, 因而备受关注。但对其品质进行检测的方法却专业而繁琐, 如滴定法、色谱法、光谱法、核磁共振等<sup>[2,3]</sup>, 无法用于家庭的日常检测。与之相比, 油脂水相电导率的测定简单易行, 可广泛用于普通家庭<sup>[4]</sup>, 应用前景广阔。

利用水相电导率检测食用植物油的品质<sup>[5,6]</sup>, 其原理在于油脂大分子的导电性差, 在储藏和使用的过程中, 随着氧化、聚合、裂解和水解的进行, 油脂品质逐渐劣化, 小分子导电物质逐渐增多, 如短链脂肪酸、醛和酮等。用水将这些物质从油脂中萃取出来后, 则水的电导率就会随着导电物质含量的增多而增大。前人的研究表明<sup>[7-9]</sup>, 在检测食用植物油掺伪(掺入水油)

时, 油脂的水相电导率与水油加入量呈现显著的定量关系。

但食用植物油不同于掺伪油, 其品质劣变是一个渐变的过程。家庭食用植物油高温加热后, 或室温长时间储藏后, 其品质劣变能否用水相电导率法进行检测, 前人对此存在争议<sup>[10,11]</sup>。周雅琳<sup>[5]</sup>和屠璐<sup>[10]</sup>等人认为, 煎炸油中极性化合物含量与其电导率之间存在较好的相关性, 电导率法测定的准确度较好。但孙京新<sup>[12]</sup>和刘玉兰教授<sup>[13]</sup>等人的研究表明, 水相电导率值随油脂煎炸时间的延长呈波动性变化, 与极性组分含量之间并无显著的线性对应关系, 仅能用于油脂是否经过煎炸及煎炸程度的快速粗略鉴别。

本论文关注的是水相电导率法能否用于家庭食用植物油品质的快速检测。目前用于检测饮用水水质的“电导率笔”体积小、使用便捷, 逐渐进入普通家庭。如果能建立起水相电导率与食用植物油品质变化之间

收稿日期: 2016-08-13

基金项目: 广州大学大学生创新训练项目(201511078034); 广州市属高校科技计划项目(1201410965); 广州市科技计划项目(201610010019)

通讯作者: 刘鹏(1981-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 食品科学与工程

的定量关系,再辅以其为工具,那将有助于消费者在日常生活中快捷简便的测定食用植物油品质,具有重要的实用意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

#### 1.1.1 实验材料

本文选用了七种常见的食用植物油。其中市售玉米胚芽油、市售花生油、市售芝麻油和市售调和油 I,均采购于益海嘉里粮油商务拓展有限公司;市售调和油 II,采购于中粮食品营销有限公司;市售调和油 III,采购于广东鹰唛食品有限公司;市售橄榄油,采购于托雷斯和贝利公司。

屈臣氏蒸馏水,和记黄埔有限公司;三氯甲烷、冰乙酸、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、无水乙醚、无水乙醇、氢氧化钾等均为分析纯,购自天津市大茂化学试剂厂。

#### 1.1.2 主要仪器设备

电导率仪(SIN-TDS3031),杭州美控自动化技术有限公司,测量范围 0~19.99 ms。

### 1.2 试验方法

根据国标《GB 2716-2005 食用植物油卫生标准》,食用植物油的很多品质指标都能影响其电导率的变

化,例如过氧化值、酸价和总铅含量等,但结合本论文的研究方法,选用过氧化值、酸价作为考察油脂品质变化的主要指标。

首先测定七种食用植物油的过氧化值、酸价和水相电导率值。然后将其分别盛装于塑料盒中,置于 60 °C 的恒温箱中一个月,加速劣变<sup>[4]</sup>。每隔一定时间取样,测定上述参数。每个结果测三次,计算平均值和标准偏差。

油脂过氧化值和酸价的测定,执行国标 GB/T 5009.37-2003。

食用植物油水相电导率的测定方法为,室温下取食用植物油样品 5.0 g,加入 20 mL 的蒸馏水振荡混合 30 s 后,置于萃取瓶中静置分层 10 min,取下层水液,用电导率仪测定其水相电导率。

### 1.3 数据分析

所有实验结果(水相电导率、过氧化值和酸价)均导入 Excel 软件进行单变量和多变量的线性回归,计算数据之间的线性关系及相关系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 食用植物油水相电导率与过氧化值、水相

电导率与酸价之间的关系

表 1 食用植物油 60 °C 储藏时过氧化值、酸值、水相电导率的数据

Table 1 The peroxide values, acid values, and electrical conductivity of edible oils when stored at 60 °C

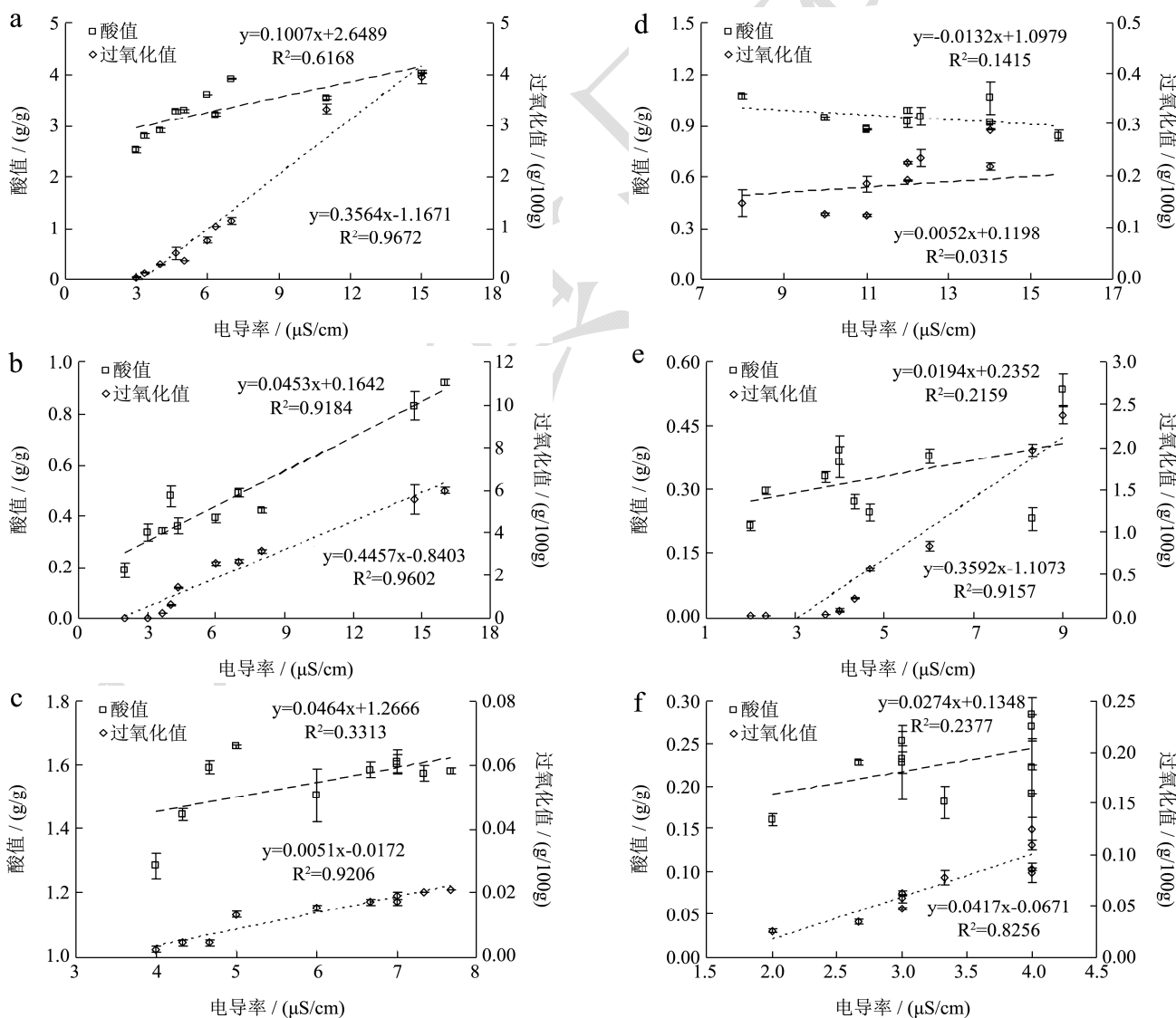
时间/d	参数	玉米油	花生油	芝麻油	橄榄油	调和油 1	调和油 2	调和油 3
0	过氧化值	0.02±0.00	0.05±0.00	0.01±0.00	0.08±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00
	酸值	0.17±0.03	2.52±0.05	1.28±0.040	0.83±0.03	0.22±0.01	0.16±0.01	0.15±0.01
	电导率	2.00±0.00	3.00±0.00	4.00±0.00	15.67±0.58	2.00±0.00	2.00±0.00	2.00±0.00
5	过氧化值	0.02±0.00	0.13±0.01	0.01±0.00	0.124±0.01	0.02±0.00	0.03±0.00	0.03±0.00
	酸值	0.34±0.03	2.79±0.05	1.44±0.02	0.87±0.01	0.30±0.009	0.23±0.00	0.22±0.06
	电导率	3.00±0.00	3.33±0.58	4.33±0.58	11.00±0.00	2.33±0.58	2.67±0.58	2.00±0.00
8	过氧化值	0.22±0.00	0.30±0.00	0.01±0.00	0.17±0.00	0.04±0.00	0.05±0.00	0.04±0.00
	酸值	0.34±0.01	2.90±0.05	1.59±0.02	0.94±0.01	0.33±0.01	0.23±0.04	0.22±0.00
	电导率	3.67±0.58	4.00±0.00	4.67±0.58	10.00±0.00	3.67±0.58	3.00±0.00	2.33±0.58
13	过氧化值	0.61±0.01	0.36±0.00	0.01±0.00	0.15±0.03	0.09±0.02	0.06±0.00	0.05±0.00
	酸值	0.48±0.04	3.29±0.03	1.66±0.01	1.07±0.01	0.37±0.04	0.25±0.01	0.17±0.04
	电导率	4.00±0.00	5.00±0.00	5.00±0.00	8.00±0.00	4.00±0.00	3.00±0.00	2.67±0.58
15	过氧化值	1.42±0.02	0.52±0.12	0.02±0.00	0.18±0.02	0.08±0.00	0.06±0.00	0.06±0.00
	酸值	0.36±0.03	3.27±0.05	1.50±0.10	0.87±0.00	0.40±0.03	0.23±0.02	0.26±0.01
	电导率	4.33±0.58	4.67±0.58	6.00±0.00	11.00±0.00	4.00±0.00	3.00±0.00	2.67±0.58

转下页

接上页

	过氧化值	2.57±0.09	0.77±0.06	0.02±0.00	0.19±0.00	0.23±0.01	0.08±0.01	0.08±0.00
18	酸值	0.39±0.02	3.60±0.01	1.59±0.02	0.92±0.03	0.27±0.02	0.18±0.02	0.22±0.01
	电导率	6.00±0.00	6.00±0.00	6.67±0.58	12.00±0.00	4.33±0.58	3.33±0.58	3.00±0.00
20	过氧化值	3.13±0.09	1.05±0.01	0.02±0.00	0.22±0.01	0.58±0.02	0.09±0.00	0.09±0.00
	酸值	0.42±0.01	3.22±0.03	1.60±0.03	0.91±0.01	0.25±0.02	0.19±0.03	0.19±0.01
	电导率	8.00±0.00	6.33±0.58	7.00±0.00	14.00±0.00	4.67±0.58	4.00±0.00	3.00±0.00
22	过氧化值	2.65±0.08	1.15±0.07	0.02±0.00	0.24±0.02	0.85±0.06	0.08±0.01	0.09±0.00
	酸值	0.49±0.02	3.92±0.01	1.61±0.04	0.95±0.05	0.38±0.02	0.27±0.01	0.29±0.00
	电导率	7.00±0.00	7.00±0.00	7.00±0.00	12.33±0.58	6.00±0.00	4.00±0.00	3.33±0.58
26	过氧化值	5.57±0.66	3.32±0.10	0.02±0.00	0.29±0.00	1.98±0.06	0.11±0.01	0.09±0.01
	酸值	0.83±0.05	3.54±0.03	1.57±0.03	1.06±0.10	0.23±0.03	0.22±0.03	0.21±0.01
	电导率	14.67±0.58	11.00±0.00	7.33±0.58	14.00±0.00	8.33±0.58	4.00±0.00	3.67±0.58
28	过氧化值	5.99±0.15	3.95±0.12	0.02±0.00	0.23±0.01	2.39±0.10	0.13±0.01	0.10±0.00
	酸值	0.92±0.01	4.02±0.01	1.58±0.01	0.98±0.02	0.54±0.04	0.28±0.06	0.21±0.02
	电导率	16.00±0.00	15.00±0.00	7.67±0.58	12.00±0.00	9.00±0.000	4.00±0.00	4.00±0.00

注：过氧化值的单位是(g/100g)；酸值的单位是(mg/g)；电导率的单位是(μS/cm)。



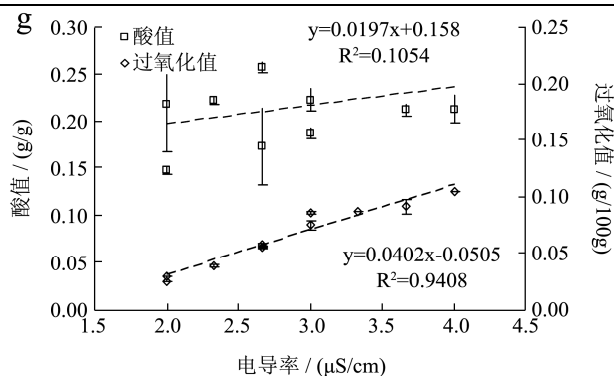


图1 七种食用植物油在 60 °C 储藏期间水相电导率与过氧化值、水相电导率与酸价之间的关系

Fig.1 The relationship between the electrical conductivity and peroxide/acid values when oils were stored at 60 °C

注：a, 市售花生油；b, 市售玉米胚芽油；c, 市售芝麻油；d, 市售橄榄油；e, 市售调和油I；f, 市售调和油II；g, 市售调和油III。

七种食用植物油在 60 °C 储藏期间过氧化值、酸价和水相电导率的测定结果见表 1。水相电导率与过氧化值、水相电导率与酸价之间的线性回归方程及相关系数在图 1 中列出。

由图 1 可以看出，与前人的结果一致，七种食用植物油在 60 °C 储藏期间，其水相电导率、过氧化值、酸价均随储藏时间的延长而整体波动增大。其中水相电导率与过氧化值之间的线性相关性较高，除了橄榄油之外，其余食用油的线性相关系数均高于 0.8。但水相电导率与酸价之间的线性相关性极差，除了玉米胚芽油之外，其余六种食用油的线性相关系数均低于 0.6。

上述实验结果的原因在于，食用油的水相电导率除了取决于油脂品质裂变后生成的小分子导电物质外，还取决于水对油脂中导电物质的萃取程度。油脂的过氧化值与其被氧化后生成的醛、酮等小分子物质有关，这些小分子物质容易被水萃取出来，因此水相电导率与过氧化值之间的线性相关性较高。油脂的酸价与其被水解后的脂肪酸有关，而长链脂肪酸不容易被水萃取，因此水相电导率与酸价之间的线性相关性极差。

## 2.2 食用植物油水相电导率与过氧化值-酸价双变量之间的关系

食用植物油的水相电导率既受过氧化值的影响，又与酸价有关，因此有必要讨论水相电导率与过氧化值-酸价双变量之间的关系。具体而言，根据公式(1)，利用 Excel 进行多元线性回归，建立每种食用植物油

水相电导率与过氧化值-酸价双变量之间的线性关系。回归方程及相关系数见表 2 所示。

$$y=k_0+k_1x_1+k_2x_2 \quad (1)$$

式中  $k_0$ 、 $k_1$  和  $k_2$  为常数， $y$  为油脂的水相电导率( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )；

$x_1$  为过氧化值( $\text{g}/100 \text{g}$ )； $x_2$  为酸价( $\text{mg}/\text{g}$ )。

表 2 食用植物油电导率与过氧化值-酸价双变量之间的线性回归方程及相关系数

Table 2 The regression equations and the correlation coefficients of the linear relationships between electrical conductivity and double variables (peroxide values plus acid values) for edible oils

名称	回归方程	相关系数
市售花生油	$y=-0.82+2.36x_1+1.39x_2$	$R^2=0.98$
市售玉米胚芽油	$y=-0.13+1.37x_1+8.33x_2$	$R^2=0.99$
市售芝麻油	$y=4.89+189.57x_1-0.92x_2$	$R^2=0.92$
市售橄榄油	$y=26.64+18.91x_1-19.24x_2$	$R^2=0.35$
调和油 I	$y=2.52+2.44x_1+2.37x_2$	$R^2=0.92$
调和油 II	$y=1.62+18.95x_1+1.51x_2$	$R^2=0.83$
调和油 III	$y=1.32+23.32x_1+0.15x_2$	$R^2=0.94$

根据表 2，食用植物油的水相电导率与过氧化值-酸价双变量之间的线性相关系数均高于图 1 中单变量方程的相关系数，表明引入第二个自变量后，因变量与自变量之间的相关性得到了提高，即水相电导率受过氧化值、酸价两者的共同影响。其次除了橄榄油和调和油 II 之外，其余五种食用油的相关系数均高于 0.9，表明水相电导率与双变量之间的线性相关性很高。

另一方面，国家标准中已经对食用植物油的酸价和过氧化值进行了明确的界定。由此根据表 2 中的回归方程，可以建立食用植物油品质与水相电导率之间的定量关系，即可以用电导率法来简便快速的判断家庭食用植物油是否适于食用。

## 2.3 有关试验结果的讨论

前人开展了很多关于油脂电导率与其品质关系的研究工作。刘玉兰教授对此进行了总结<sup>[13]</sup>，认为油脂电导率可用于食用植物油掺伪的检测，也可用于油脂煎炸程度的粗略鉴别；但油脂中极性物质含量和电导率的线性关系不显著，因此电导率法能否快速检测煎炸油品质还需进一步的研究。并且其进一步指出了前人研究中的一些问题，如线性回归方程的数据点不充分，因此结论的技术支持度不够；电导率测定时，测定范围窄，不利于进行油脂鉴别。

本论文在前人研究的基础上开展。对于刘玉兰教授结论，笔者认为略有片面，即前人主要探讨的是电

导率与单一变量(如极性物质含量)之间的关系。虽然极性组分包括了食用植物油品质劣变中所有的氧化、聚合、裂解和水解产物,是衡量其品质变化的一个很好指标<sup>[15,16]</sup>,但也正是由于其涵盖的范围太大,其中一些数据(如聚合产物)对电导率的影响较小,从而导致电导率与极性组分含量之间的线性关系不显著。

本论文选择“过氧化值”和“酸价”这两个能够显著影响电导率的油脂品质指标作为测定对象,发现虽然电导率与单一变量之间的线性关系不显著,但与双变量之间的线性相关系数大多高于0.9。由此,在建立电导率变化的数学模型时,必须进行多变量分析,找出所有能够影响其变化的因素。例如对于橄榄油,其双变量的线性相关性仍然很差,表明除了过氧化值和酸价之外,可能还有其他因素影响电导率<sup>[17]</sup>,需要更加深入的分析和测定。

另一方面,本论文关注的是电导率与食用植物油品质变化的关系,因此采用的是60℃储藏来加速油脂品质的劣变,这更符合家庭食用植物油品质劣变的过程。而刘玉兰教授考察的对象是工业用煎炸油,处理方式不间断连续煎炸32h。这种严苛的处理方法使煎炸后期油相与水相极易发生乳化,造成电导率测定数值的波动。对比这两种方法,电导率法显然更加适合于家庭食用植物油品质的检测。而且根据国标规定的过氧化值和酸价,以及表2中的多元线性回归方程,可以建立水相电导率值与食用植物油品质之间的定量关系。

此外,目前电导率的测定仪器变得小型化、便携化,如“电导率笔”。普通家庭已经逐渐开始用其检测饮用水的品质。如果能够明确水相电导率值与油脂品质的定量关系,那就将有助于消费者在日常生活中快捷简便的测定食用油的品质,从而为消费者的饮食安全提供更多的保障。

### 3 结论

本论文针对前人在“电导率能否用于食用油品质测定”这一问题上的争议,选择家庭中最常见的七种食用植物油为研究对象,考察其在60℃储藏期间,油脂品质指标“过氧化值”、“酸价”与油脂水相电导率之间的关系,探讨电导率法用于食用植物油品质检测的可行性。本论文得出以下结论:

3.1 水相电导率与酸价的线性相关性差,与过氧化值的相关性较高,而与双变量(过氧化值和酸价)之间的线性相关性最高。这表明在建立水相电导率变化的数学模型时,必须进行多变量分析,找出所有能够影

响其变化的因素。

3.2 根据国家标准对油脂过氧化值和酸价的定量标准,以及水相电导率与过氧化值、酸价双变量之间的线性回归方程,可以建立水相电导率值与食用植物油品质之间的定量关系,从而便于消费者快速便捷的检测食用植物油品质。

### 参考文献

- [1] Williams J S E. Influence of variety and processing conditions on acrylamide levels in fried potato crisps [J]. Food Chemistry, 2005, 90(4): 875-881
- [2] Yusty M A L, Davina J L C. Supercritical fluid extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection method for polycyclic aromatic hydrocarbons investigation in vegetable oil [J]. Food Control, 2005, 16(1): 59-64
- [3] Goodacre R, Vaidyanathan S, Bianchi G, et al. Metabolic profiling using direct infusion electrospray ionisation mass spectrometry for the characterisation of olive oils [J]. Analyst, 2002, 127(11): 1457-1462
- [4] 王飞艳,于修焯,吕曼曼,等.基于电导率的地沟油快速定性分析与半定量分析[J].食品科学,2011,32(18):304-307  
WANG Fei-yan, YU Xiu-zhu, LV Man-man, et al. Fast qualitative and semi-quantitative analysis of hogwash oil by conductivity [J]. Food Science, 2011, 32(18): 304-307
- [5] 周雅琳,阚建全,周令国,等.电导率法快速检测煎炸油中极性化合物含量的研究[J].食品工业科技,2009,30(5):320-323  
ZHOU Ya-lin, KAN Jian-quan, ZHOU Ling-guo, et al. Study on rapid determination of content of polar compounds in frying oil by conductivity method [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(5): 320-323
- [6] Hein M, Henning H, Isengard H D. Determination of total polar parts with new methods for the quality survey of frying fats and oils [J]. Talanta, 1998, 47(2): 447-454
- [7] 李沂光,单杨,李高阳,等.地沟油检测方法研究现状与其应用分析[J].食品与机械,2012,28(3):262-265  
LI Xi-guang, SHAN Yang, LI Gao-yang, et al. Current situation and application analysis of detection methods of illegal cooking oil [J]. Food & Machinery, 2012, 28(3): 262-265
- [8] 石亚新,葛武鹏,吴小勇,等.地沟油甄别检测技术研究进展[J].食品科学,2016,37(7):276-281  
SHI Ya-xin, GE Wu-peng, WU Xiao-yong, et al. Advances in detection techniques used for screening hogwash oil [J]. Food Science, 2016, 37(7): 276-281

- [9] 朱锐,徐波.基于电导率的地沟油检测研究及系统设计[J].食品工业,2013,34(7):114-116  
ZHU Rui, XU Bo. Application study of electrical conductivity measurement in qualified edible oil adulteration identification [J]. Food Industry, 2013, 34(7): 114-116
- [10] 屠璐,刘哲鹏,赵转霞.电导率法对油炸油中极性物质的检测[J].应用化工,2013,42(4):751-753  
TU Lu, LIU Zhe-peng, ZHAO Zhuan-xia. Conductivity method for the determination of polar compounds in fried oil [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(4): 751-753
- [11] 吉礼,车振明,李明元.电导率法快速甄别泔水油的研究[J].中国油脂,2009,34(3):75-78  
JI Li, CHE Zhen-ming, LI Ming-yuan. Rapid distinguishing of swill oil by conductivity determination [J]. China Oils and Fats, 2009, 34(3): 75-78
- [12] 孙京新,郭丽萍,王坦.电导率法快速检测煎炸油品质的研究[J].肉类研究,2010,139(9):48-51  
SUN Jing-xin, GUO Li-ping, WANG Tan. Study on rapid detection of the quality of frying oil by conductivity method [J]. Meat Research, 2010, 139(9): 48-51
- [13] 刘玉兰,王莹辉,张振山,等.电导率法快速检测煎炸油极性组分含量的研究[J].中国粮油学报,2015,30(6):53-56  
LIU Yu-lan, WANG Ying-hui, ZHANG Zhen-shan, et al. Rapid detection of the polar component content of frying oil by conductivity method [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(6): 53-56
- [14] 莫宝庆,胡春艳,孙启东,等.不同存放条件对油炸食品酸价和过氧化值的影响[J].中国卫生检验杂志,2010,20(11):2809-2810  
MO Bao-qing, HU Chun-yan, SUN Qi-dong, et al. The effect of different preservation conditions on acid value and peroxide value for fried food [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2010, 20(11): 2809-2810
- [15] 李浩南,邹勇,张彩,等.煎炸油脂中极性组分检测方法[J].粮食与油脂,2006,5:18-21  
LI Hao-nan, ZOU Yong, ZHANG Cai, et al. Determination methods of polar compounds in frying fats and oils [J]. Cereals & Oils, 2006, 5: 18-21
- [16] Gil B, Cho Y J, Yoon S H. Rapid determination of polar compounds in frying fats and oils using image analysis [J]. LWT-Food Science and Technology, 2004, 37(6): 657-661
- [17] Ranalli A, Pollastri L, Contento S, et al. Effect of olive paste kneading process time on the overall quality of virgin olive oil [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2003, 105(2): 57-67