

Luminol-I₂ 化学发光体系测定食用油中过氧化值的研究

高向阳, 刘炎超, 王慧荣, 范彩玲, 王伟利
(河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 目的: 为食用油和含有油脂的加工食品提供一种化学发光法测定过氧化值的新方法。方法: 过氧化物氧化碘离子生成 I₂, 该反应和 Luminol-I₂ 化学发光反应相耦合, 进而对食用油样品中的过氧化值进行测定。结果: 测定范围为(折合碘 I₂) 0~1.0mg/L, RSD < 4.50%(n=6), 加标回收率为 91.5%~97.3%, 检出下限浓度为 0.0073mg/L I₂。测得结果与国标法结果进行 F 检验和 t 检验表明无显著性差异。结论: 化学发光法快速简便、灵敏度高、多次平行测定结果令人满意。

关键词: 食用油; 化学发光法; 过氧化值

Study on Determination of Peroxide Value in Cooking Oils by Luminol-I₂ Chemiluminescence System

GAO Xiang-yang, LIU Yan-chao, WANG Hui-rong, FAN Cai-ling, WANG Wei-li
(College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Objective: A new method of chemiluminescence for determining the peroxide value in the cooking oils is developed. It is a good method for assaying the peroxide value in the cooking oils. Methods: The method is based on that the peroxide can oxidize iodine ion and the reaction is coupled with the chemiluminescence system luminol-I₂. Results: Detection limit of method is 0.0073 mg/L and RSD is lower than 4.50%(n=6). The determination range of the method is between 0~1.0 mg/L. The recovery of the method is between 91.5% and 97.3%. Conclusion: The method can be used to determine the peroxide value in the cooking oils with satisfied results.

Key words cooking oils; chemiluminescence; peroxide value

中图分类号 TS227

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2008)02-0318-03

食用油脂和含有油脂的加工食品(如方便面)中的过氧化值(peroxide value, POV)是衡量油脂和食品质量的重要参数之一, 是产品质量检验的常规项目。测定油脂中的 POV 的方法主要有容量法和分光光度法^[1-4], 这些方法的缺点是灵敏度较低, 操作繁琐, 受外界干扰较大。化学发光分析法具有灵敏度较高, 仪器结构简单的显著优点。目前, 用 Luminol-I₂ 化学发光体系测定食用油中的 POV 的方法尚未见报道。油脂和含有油脂的加工食品在氧化过程中产生的过氧化物能氧化碘化钾成为游离碘(I₂), I₂ 又能氧化 Luminol 产生化学发光^[5], 本实验用此化学发光体系测定了油脂样品中的 POV, 与国标方法^[6]对照, 结果令人满意。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂及仪器

1.1.1 材料与试剂

取 3 个氧化程度不同的爱榭食用调和油样品分别标为油样 1、油样 2、油样 3。

鲁米诺储备液: 称取 0.1772g 鲁米诺, 用 10.0ml 含 0.40g NaOH 的溶液溶解, 定容于 100ml 棕色容量瓶中作为储备液, 其浓度 C(Luminol)= 1.00×10^{-2} mol/L, 介质为 0.10mol/L 的 NaOH。

鲁米诺分析液(2.50×10^{-4} mol/L): 用吸量管吸取 12.50ml 鲁米诺储备液于 500ml 容量瓶中, 加入 2.00g 氢氧化钠, 定容至刻度, 混匀, 一周后使用。

碘标准储备液(20.00mg/L): 准确称取 0.2000g 碘和 0.60g 碘化钾溶解^[7]后定容为 100ml, 再稀释 100 倍。使用前用微量滴定管用 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准溶液标定后备用。

饱和碘化钾溶液: 临用前称取 14.0g 碘化钾, 加

收稿日期: 2007-01-28

基金项目: 河南省科技攻关项目(0624430003)

作者简介: 高向阳(1949-), 男, 教授, 主要从事仪器分析、食品分析研究。E-mail: ndgaoxy@163.com

10ml 重蒸水使其溶解, 贮于棕色瓶中待用。

所用试剂均为分析纯。所用水为新蒸馏的二次石英亚沸去离子重蒸水。鲁米诺分析液、冰醋酸、三氯甲烷试剂和水用前通数分钟氮气清除溶解氧的干扰。

1.1.2 仪器

YN-FG I 化学发光检测仪(图1、2) 河南农业大学迅捷测试技术有限公司; 氮气瓶、电子天平等。

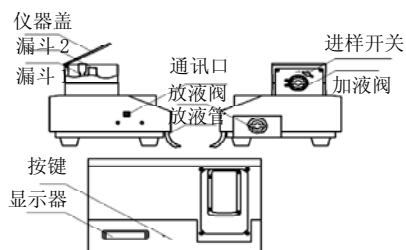


图1 化学发光仪结构图

Fig.1 YN-FGI structure chart



图2 YN-FG I 化学发光检测仪

Fig.2 YN-FG I chart

1.2 方法

1.2.1 工作曲线的绘制

将化学发光仪和电脑连接好, 打开主机电源和化学发光仪测定软件, 设定好仪器测定条件和参数, 预热20min。将漏斗1和漏斗2用去离子水重蒸水清洗, 关闭加液阀和放液阀。吸取0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 的碘标准储备液分别置于6个100ml 容量瓶中, 各加入0.12ml 冰醋酸后用去离子水定容至100ml, 配成0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00mg/L 的碘标准系列溶液, 摇匀, 于暗处放置10min 后取出。于漏斗1中加入2.00ml 鲁米诺分析液, 漏斗2中加入2.00ml 碘标准溶液, 盖上仪器盖, 点击软件界面上的开始测定按钮, 打开进样开关, 依次分别测定系列碘标准各个溶液, 仪器记录下测定信号数值(面积)。以扣除空白后各标准溶液的发光值面积为纵坐标, 以上述各标准溶液的浓度为横坐标绘制工作曲线。

1.2.2 样品的测定

在电子天平上准确称取约1g(称准至0.0001g)混匀的油样于25ml 分液漏斗中(同时做平行试验和空白试验), 加入1+1(V/V)三氯甲烷-冰醋酸混合液6.00ml 溶解, 加入1.00ml 饱和KI 溶液后加塞振摇30s, 置于暗处5min 后取出。将有机相转入另一25ml 分液漏斗中, 再加入

1.00ml 饱和KI 溶液和4.00ml 水后加塞振摇30s, 再将有机相转入一洁净的25ml 分液漏斗中, 再加入1.00ml 饱和KI 溶液和4.00ml 水反相萃取, 重复此操作, 直至用淀粉指示剂检验水相不显蓝色时, 将所有水相转入25ml 容量瓶中, 用去离子重蒸水定容至刻度, 混匀后用移液管移取1.00ml 于100ml 容量瓶中定容, 在上述仪器工作条件下进行测定。根据样品测得的发光面积值, 由工作曲线查得并按下式计算油脂过氧化值:

$$\begin{aligned} \text{油脂POV}(\%) &= \frac{C_{\text{样}}}{1000m_{\text{样}}} \times 25 \times 100 \times 10^{-3} \times 100 \\ &= \frac{C_{\text{样}}}{1000m_{\text{样}}} \times 250 = \frac{0.25C_{\text{样}}}{m_{\text{样}}} \end{aligned}$$

式中, $C_{\text{样}}$ 为从工作曲线上查得的样品中碘的含量(mg/L); $m_{\text{样}}$ 为所称样品的质量(g)。

测定完成后打开放液阀放出反应废液并用去离子水清洗漏斗2, 接着测定下一个样品。

2 结果与分析

2.1 仪器测定条件

通过实验确定的化学发光仪适宜的工作条件为: 负高压550V, 增益倍数为1, 测试时间为30s, 30s 内发光反应就能完全结束。

2.2 鲁米诺的浓度和介质

实验结果表明, 鲁米诺浓度为 $2.50 \times 10^{-4} \text{mol/L}$, 在0.10mol/L NaOH 的介质发光强度最大。此时如果再增加鲁米诺的浓度, 发光强度虽然同时增大, 但本底发光强度也随着增大, 相对发光强度没有明显的增大。

2.3 反应体系的稳定性

取0.20mg/L 标准溶液按上述方法定容, 充分振摇混匀后在负高压500V, 测定时间30s, 增益倍数为1 的条件下, 每间隔两分钟测定一次, 结果如图3。由此可以看出, 在10~30min 之间, 测得的发光面积值较稳定。因此, 本实验标准溶液和待测液定容后, 控制在10~30min 内测定。

2.4 测定浓度范围

从20.00mg/L 的碘标准储备液中分别吸取0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml 于容量瓶中, 各加入0.12ml 冰醋酸, 然后定容至100ml, 配成0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00mg/L 的标准系列溶液。放置10min 后取出, 测定方法同样品测定。如图4所示, 在此范围内, 浓度与相对发光强度成良好的线性关系, 线性方程为 $y=2.4914x+0.3143$, 相关系数 $r=0.9991$ 。

2.5 检出限

光电倍增管负高压为550V, 测试时间为30s, 增益倍数为1 的工作条件下, 对空白进行11次测定, 按3倍标准偏差计算出的检出下限为0.0073mg/L(I_2)。

表 1 样品测定结果和精密度(n=6)

Table 1 Results and examination of precision of the method(n=6)

样品编号	测定结果(%, n=6)	平均值	标准偏差	相对标准偏差(%)
油样 1	0.0604 0.0598 0.0606 0.0596 0.0603 0.0602	0.0602	0.00038	0.63
油样 2	0.0814 0.0810 0.0812 0.0814 0.0820 0.0817	0.0815	0.00036	4.40
油样 3	0.0451 0.0464 0.0455 0.0450 0.0460 0.0458	0.0456	0.00054	1.20

表 2 两种方法的测定结果

Table 2 Results of the methods and national standard method

样品编号	本方法测定值(%, n=11)	国标方法测定值(%, n=11)
油样 1	0.0604 0.0598 0.0606 0.0596 0.0603 0.0602 0.0602 0.0597 0.0599 0.0604 0.0602	0.0593 0.0595 0.0593 0.0597 0.0605 0.0603 0.0597 0.0594 0.0593 0.0604 0.0595
平均值(%)	0.0601	0.0597
标准偏差(%)	0.00032	0.00046

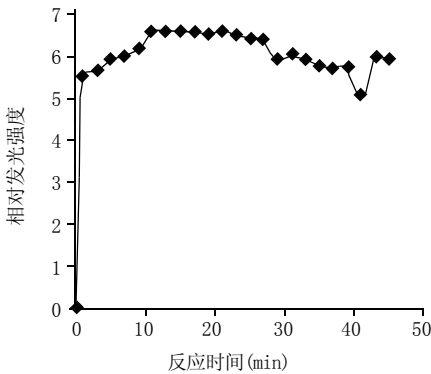


图 3 反应体系的稳定性实验

Fig.3 Experimental results of reaction systematic stability

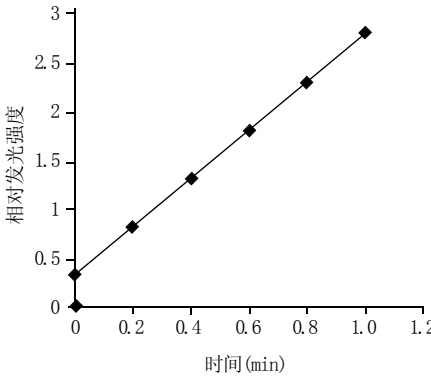


图 4 POV 和相对发光强度的关系

Fig.4 Relationship between POV and relative intensity of luminescence

2.6 干扰的排除

油脂中的常见物质对本方法测定没有显著的干扰^[7],但试剂和重蒸水中存在的溶解氧有干扰,用前通入氮气除氧同时在完全相同的条件下测定空白,用扣除空白后的测定值进行有关处理和计算,可消除测定过程中氧的干扰。

2.7 测定结果与精密度

在确定的测定条件下,对 3 种不同的油样分别进行 6 次平行测定,结果如表 1 所示。

由表 1 可知,三种样品测定结果在 0.0456%~0.0815%之间,RSD 都小于 4.50%。

2.8 回收率实验

以油样 1 为样品,用碘标准储备液(20.00mg/L)进行三次加标回收率实验。测得的回收率依次为 91.5%、96.0%和 97.3%。

2.9 对照实验

在本法确定的条件下对油样 1 进行 11 次平行测定,并与国家颁布的标准方法^[6]进行对照实验,测定结果如表 2。

按照文献[8]方法对表 2 中的测定结果进行 F 检验和 t 检验表明,本研究方法与国家颁布的标准方法既不存在显著的偶然误差,也不存在显著的系统误差,此结论的置信度为 95%。

3 结 论

用本方法测定食用油中的 POV,取样量相对较少,试剂消耗量少,具有选择性好、分析速度快、检测限低、成本低廉等显著特点。对样品中 POV 的测定结果令人满意,为食用油中的 POV 的测定提供了一种理想的新型分析方法。

参考文献:

[1] 曲绪禄,郭节懿,陈晓枫,等.中国进口食品卫生监督检验指南[M].北京:中国社会科学出版社,1996:573-595.
[2] 李遂勤.可见分光光度法与碘量法测定食用植物油过氧化值的比较[J].河南预防医学杂志,2001,12(3):147-148.
[3] 梅盛华,张伟忠.碘量法测定食品油脂中过氧化值的研究[J].海峡预防医学杂志,2000,6(2):48.
[4] 江秀明,周长智.可见分光光度法测定食用油过氧化值[J].郑州粮食学院学报,1999,20(2):55-57.
[5] 李先文.鲁米诺-碘化学发光反应的研究[J].渭南师专学报:自然科学版,1993,8(1/2):79.
[6] GB/T 5538-2005/ISO 3960:2001 食品卫生国家标准汇编[S].北京:中国标准出版社,2006.
[7] 楼书聪.化学试剂配制手册[M].南京:江苏科学技术出版社,1993.
[8] 高向阳.食品分析与检验[M].北京:中国计量出版社,2006:32-33.