



电化学分析法快速鉴别煎炸大豆油的食用品质

高向阳^{1,2}, 司志敏¹, 游新侠², 郑磊¹

(1.河南农业大学食品科学技术学院, 河南 郑州 450002; 2.郑州科技学院食品科学系, 河南 郑州 450064)

摘要: 为寻找快速鉴别煎炸油食用品质特性的新型表述参数同时进行现场快速分析, 以国家颁布的羰基价指标为对照标准, 用不同产地的市售食用大豆油为样品, 用间断性反复煎炸油条的方法, 研究煎炸过程中, 当羰基价的含量超出国家标准时, 煎炸油pH值和电导率的变化规律。结果表明: 随着煎炸时间的延长, 大豆油的羰基价明显升高, pH值逐渐降低, 电导率先上升后稍微下降; 累计煎炸12h时, 羰基价已超过国家标准, 此时pH均值为4.16, H⁺活度、电导率为新鲜豆油的100倍以上和5倍左右, 大豆油不宜再食用; 羰基价、H⁺离子活度与煎炸时间, H⁺离子活度与羰基价之间均存在极显著的相关关系, 电导率与煎炸时间、羰基价的相关程度一般显著。建议将pH4.20作为快速鉴别煎炸大豆油食用品质特性的新型表述参数。

关键词: 大豆油; 间断煎炸; 羰基价; pH值; 电导率

Electrochemical Analysis for Rapid Quality Assessment of Used Soybean Oil

GAO Xiang-yang^{1,2}, SI Zhi-min¹, YOU Xin-xia², ZHENG Lei¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;

2. Department of Food Science, Zhengzhou Institute of Science and Technology, Zhengzhou 450064, China)

Abstract: The purpose of the present study was to establish a new indicator and method for rapid *in situ* detection of quality characteristics of used vegetable oils. Commercial soybean oil samples produced in different areas were used to make deep-fried dough sticks in a repeated, intermittent fashion. Changes in pH and conductivity during the frying process until the carbonyl group value (CGV) exceeded the Chinese national limit were investigated. Soybean oil CGV increased significantly with increasing frying time, while pH gradually decreased, and conductivity initially increased and then decreased. The CGV exceeded the Chinese national limit when the accumulated frying time was up to 12 h, and the average pH was 4.16 and the H⁺ activity and conductivity were over 100-fold and around 5-fold higher than those of the fresh soybean oil, respectively. This indicates that the used sample should stop being used. Moreover, there was an extremely significant correlation between frying time and CGV or H⁺ activity and between CGV and H⁺ activity, but only significant correlations were observed between conductivity and frying time or CGV. Therefore, pH 4.20 should be considered a new indicator for rapid detection of quality characteristics of used soybean oil.

Key words: soybean oil; intermittent frying; carbonyl group value; pH; conductivity

中图分类号: TS225.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)02-0220-04

大豆油是我国主要的食用植物油之一, 由于食品加工者的不良习惯, 反复煎炸食用油已屡见不鲜。食用油经高温煎炸会发生热分解、热聚合、热氧化聚合、水解、缩合、氧化等一系列化学反应, 产生一些挥发性的醛、酮、酯等有害物质, 并引起煎炸油在色泽、风味、黏度、酸价、过氧化值、羰基价等特性发生变化^[1-2], 存在影响人体健康的隐患。因此, 煎炸油的安全性已成为消费者、科学界及煎炸油生产商和煎炸食品制造业共同关注的问题^[3]。大量文献对煎炸油常规指标的检测表明: 羰基价可以作为煎炸油品质评价的特征指标^[4-7], 是判断

收稿日期: 2011-12-28

基金项目: 河南省重点学科建设项目(10466-X-082301)

作者简介: 高向阳(1949—), 男, 教授, 主要从事食品分析、天然资源与开发研究。E-mail: ndgaoxy@163.com

煎炸油品质好坏的重要参数之一。国家标准规定植物油的羰基价限量为50meq/kg^[8], 而现行的标准测定方法^[9]需要精制苯、2,4-二硝基苯肼等有毒试剂并需放置过夜, 操作繁琐费时, 成本较高, 工作效率低。目前, 有文献报道用电导率法快速检测滴水油或地沟油^[10-12], 用黏度法和泡高法评价煎炸油质量^[13], 但尚未见用pH值选择性电极法和电导率法快速实时检测植物油煎炸过程中品质变化的报道。电导分析法^[14]和离子选择性电极分析法^[15]都具有仪器设备简单、操作方便、快速、易于实现自动化, 应用广泛等优点。煎炸油酸价反映的是油脂可滴定的



总酸物质的含量,与煎炸时间呈正相关,但变化迟缓,不能及时反映出煎炸油的变质程度,不是评价煎炸油品质的理想参数^[16]。

本实验以大豆油为样品,用间断反复煎炸、累计计时的方法,以国家颁布的羰基价限量为参照,研究煎炸过程中有效酸度即pH值和电导率的变化规律,拟建立一种电化学分析法快速鉴别煎炸大豆油食用品质的新方法,该法测定的是油脂的有效酸度,能及时灵敏地反映出样品中H⁺离子的活度,无需使用指示剂和碱标准溶液滴定,也不用有毒试剂和作图计算。标定好离子分析仪,用pH7.00溶液萃取煎炸油后,直接测定和读出pH值,快速简便、安全可靠、成本低廉、工作效率大为提高,为大豆油食用安全提供了理论依据,为煎炸食品加工中合理、科学的使用煎炸油提供了有益参考,有一定的推广应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

7种不同产地的大豆油、金苑牌精制小麦粉(pH6.29,电导率46.60μS/cm)、食用盐、明矾、安琪酵母市售;油条煎炸油取自当地市场。

无水乙醇、氢氧化钾、苯、2,4-二硝基苯肼、三氯乙酸等均为分析纯;实验用水:去离子水(pH5.63,电导率1.26μS/cm)、中性去离子水用0.05mol/L KOH溶液调节pH7.00、自来水(pH7.93,电导率88.50μS/cm)。

1.2 仪器与设备

T6新世纪紫外-可见分光光度计 北京普析通用仪器有限责任公司; DDSJ-308A型电导率仪 上海精密科学仪器有限公司; PXSJ-216型离子计 上海精密科学仪器有限公司; 231型P-玻璃电极 上海伟业仪器厂; HY-81型电热炸炉 广州市泓亿机电设备制造有限公司; FX-15S型面包发酵箱 广州市新南方电热设备有限公司; 250mL分液漏斗; 100mL量筒; 电子天平等。

1.3 方法

1.3.1 油条面团的制作

按面粉1000g、盐14.00g、明矾8.00g、酵母6.00g、自来水550g的配比制作面团,置于37℃的发酵箱内恒温发酵3h,发酵后测得面团pH值为4.41,电导率为125.50μS/cm。

1.3.2 煎炸油样的制备

将每种5L桶装新鲜大豆油倒入电热炸炉中,加热到(180±5)℃时开始煎炸面片(规格为10cm×3cm×0.50cm),每次煎炸面团1kg,保持一定的速度煎炸2h,共煎炸7次,待冷却至室温后取油样进行测定。煎炸期间不添加新油,按此方法反复间断煎炸,累计计时。测定

各项参数时,每种大豆油各取7个样本,每个样本的容量为9,检验无可疑值后取其平均值。

1.3.3 羰基价的测定

按照GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》^[9]的方法进行测定。

1.3.4 pH值的测定

取待测油样50.00mL于250mL分液漏斗中,加入中性去离子水50.00mL,以120次/min的速度振摇2min,使充分混匀,静置分层后取水相,室温下测定pH值。

1.3.5 电导率的测定

取待测油样50.00mL于250mL分液漏斗中,加入去离子水50.00mL,以120次/min的速度振摇2min,使充分混匀,静置分层后取水相,室温下测定电导率值。

1.3.6 测定条件的确定

按照1.3.4、1.3.5节的操作方法处理油样并分别测定pH值和电导率,测定值较稳定,平行测定的精密度好,效果比较理想。温度对pH值和电导率值测定的影响已经通过仪器安装的温度传感器自动进行校正。

1.3.7 市场上油条煎炸油的测定

按1.3.3、1.3.4节和1.3.5节的方法对取自市场上油条煎炸油分别进行测定,鉴别油脂优劣。

1.3.8 油炸过程中的表现现象与分析

通过观察煎炸过程中大豆油的色泽、透明度、气味以及起泡现象来进行表述和分析。

1.4 数据处理

实验数据采用Office Excel软件和SPSS V18.0统计软件进行分析处理。

2 结果与分析

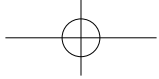
2.1 大豆油煎炸过程的表现现象与分析

随煎炸时间的增加,大豆油由最初的柠檬色逐渐加深至棕黑色,透明度不断降低;煎炸约5h后出现起泡现象,煎炸约9h后哈喇味极重,产生的泡沫充满整个油面,炸出的油条难以下咽。这是由于大豆油在煎炸过程中不断发生水解,氧化酸败的产物醛、酮、酸等具有强烈刺激性气味,高温条件下,不饱和脂肪酸发生加成聚合反应,产生大量的聚合物使油脂的色泽加深、黏度增大,出现了起泡现象^[2]。

2.2 大豆油羰基价的变化

每次煎炸,待煎炸油冷却至室温后,取油样,按1.3.3节方法进行羰基价的测定,重复3次检验无可疑值后取平均值。以大豆油样1、样2、样3为样本,煎炸过程中羰基价随时间的变化曲线见图1。

由图1可知,大豆油的羰基价随煎炸时间增大,累计煎炸10h时,没有超出食用植物油煎炸的卫生标准^[8],累计



煎炸12h时, 羰基价分别为52.68、51.14、54.03meq/kg, 已超出国标规定, 表明油脂已严重氧化酸败, 不宜食用。

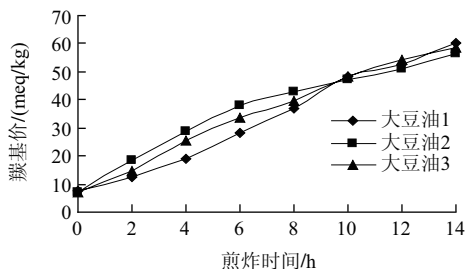


图1 羰基价随煎炸时间的变化曲线

Fig.1 Changes in CGV during frying

2.3 大豆油pH值的变化

待煎炸油冷却至室温后, 取油样, 按1.3.4节方法测定pH值, 重复3次检验无可疑值后取平均值。以大豆油样1、样2、样3为样本, 煎炸过程中pH值随时间的变化曲线见图2。

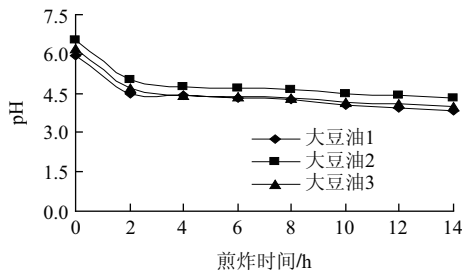


图2 pH值随煎炸时间的变化曲线

Fig.2 Changes in pH during frying

由图2可知, 新鲜大豆油的pH值分别为5.96、6.54、6.22, 相对应的 H^+ 活度分别为 1.10×10^{-6} 、 2.88×10^{-7} 、 $6.03 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ 。煎炸2h后, 大豆油1、油2、油3的pH值分别为4.47、5.01、4.71, 其对应的 H^+ 活度为 3.39×10^{-5} 、 9.77×10^{-6} 、 $1.95 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, 约为新鲜大豆油的31、34倍和32倍。累计煎炸12h时, pH值分别为3.96、4.41、4.10, 对应的 H^+ 活度为 1.10×10^{-4} 、 3.89×10^{-5} 、 $7.94 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, 约为新鲜大豆油的100、135倍和132倍。这是由于大豆油在煎炸过程中发生了水解、氧化等化学反应生成了有机酸^[17], 大豆油中游离氢离子浓度也不断升高。

2.4 大豆油电导率的变化

待煎炸油冷却至室温后, 取油样, 按1.3.5节中的方法进行电导率的测定, 重复3次检验无可疑值后取平均值。以大豆油样1、样2、样3为样本, 煎炸过程中电导率随时间的变化曲线见图3。

由图3可知, 电导率随煎炸时间呈现上升趋势, 新鲜大豆油的电导率分别为3.72、2.29、2.53 $\mu\text{S/cm}$ 。煎炸

2h后, 大豆油1、油2、油3的电导率分别为15.34、11.26、8.47 $\mu\text{S/cm}$, 是新鲜大豆油的4.12、3.70倍和4.45倍。累计煎炸12h, 电导率分别为22.90、10.43、18.10 $\mu\text{S/cm}$, 是新鲜大豆油的6.16、4.55倍和7.15倍。这是因为随着煎炸时间的延长, 溶入油中调味剂的量增加, 导致电导率增大^[18]。

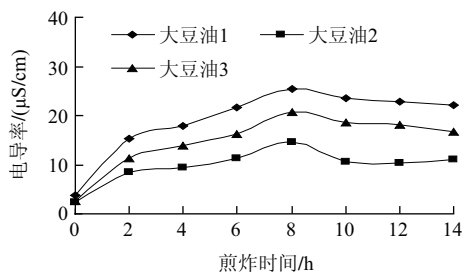


图3 电导率随煎炸时间的变化曲线

Fig.3 Changes in conductivity during frying

2.5 各理化指标间的相关性分析

用SPSS V18.0统计软件, 以大豆油样1、样2、样3为样本, 分别对大豆油的4项指标进行相关性分析, 结果见表1。

表1 大豆油各指标的相关性

Table 1 Correlation between physicochemical parameters of used soybean oil samples

样品	理化参数	煎炸时间	羰基价	H^+ 活度	电导率
1	煎炸时间	1.000			
	羰基价	0.996**	1.000		
	H^+ 活度	0.975**	0.970**	1.000	
	电导率	0.785*	0.761*	0.701	1.000
2	煎炸时间	1.000			
	羰基价	0.978**	1.000		
	H^+ 活度	0.986**	0.962**	1.000	
	电导率	0.652	0.775*	0.622	1.000
3	煎炸时间	1.000			
	羰基价	0.995**	1.000		
	H^+ 活度	0.990**	0.984**	1.000	
	电导率	0.773*	0.814*	0.760*	1.000

注: *, 表示显著($P < 0.05$); **, 表示极显著($P < 0.01$)。

由表1可知, 大豆油的羰基价、 H^+ 活度与煎炸时间之间都具有极显著的相关关系; 电导率与煎炸时间的相关程度一般显著; H^+ 活度与羰基价均存在极显著的相关关系, 相关程度非常密切; 电导率与羰基价关系显著, 相关程度一般密切。

2.6 H^+ 活度与羰基价含量的关系

运用Office Excel软件, 以样1、样2、样3为样本, 分别对大豆油的羰基价含量和 H^+ 活度之间作线性回归分析, 结果见图4。

由图4可知, 大豆油的羰基价含量与 H^+ 活度之间具有较好的线性关系, 羰基价含量为50meq/kg时, 大豆油1、2、3

的 H^+ 活度分别为 0.102 、 3.42×10^{-2} 、 $7.20 \times 10^{-2} \text{mmol/L}$ ，均值为 $6.94 \times 10^{-2} \text{mmol/L}$ ($\text{pH}4.16$)。从食品安全角度考虑，建议油炸过程中 $\text{pH}4.20$ 作为大豆油品质变劣的判断参数，此时不可再食用。

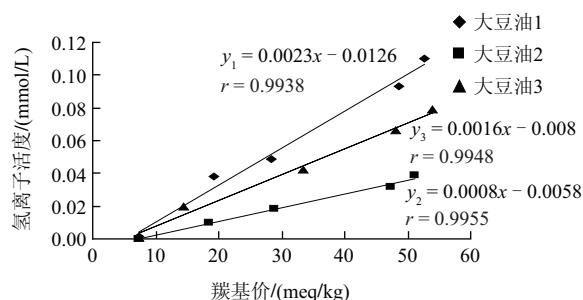


图4 H^+ 活度与羰基价含量的相互关系曲线
Fig.4 Linear correlations between H^+ activity and CGV of used soybean oil samples

2.7 精密度

对大豆油7个样本的羰基价和 pH 值测定结果分别进行精密度计算，羰基价的相对标准偏差(RSD)为 $2.3\% \sim 3.5\%$ ($n=9$)， pH 值测定的RSD为 $0.13\% \sim 1.3\%$ ($n=9$)，结果见表2。

表2 测定结果的精密度
Table 2 Precision for replicate determinations of pH and CGV

样品	1	2	3	4	5	6	7
羰基价	3.4	2.8	3.5	2.4	3.0	2.3	3.3
pH值	1.3	0.29	0.13	1.1	0.34	0.39	0.37

2.8 市场上油条煎炸油的现场分析

对采自市场上3个油条煎炸油样本进行现场检测，每个样本5次平行测定的均值为羰基价 $54.22 \sim 57.50 \text{meq/kg}$ ， pH 值为 $4.11 \sim 4.04$ ，RSD为 $0.26\% \sim 2.1\%$ 。由其羰基价、 pH 值推断，3个煎炸油均煎炸了12h以上，应作废弃油处理。

3 结论

用羰基价评价煎炸油脂中氧化产物含量和酸败劣变程度，具有较好的灵敏度和准确性，是油脂的食品卫生品质检测指标和评定参数，但现行测定方法繁琐费时，成本较高，需用有毒试剂，影响工作人员的健康，用 pH 选择性电极法进行测定，用 pH 值作为评价质量的参数可

以克服这些缺点。

在 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 间断煎炸过程中，大豆油羰基价、 H^+ 活度与煎炸时间之间均存在极显著的相关关系； H^+ 活度与羰基价具有极显著的相关性，相关程度极为密切；电导率与煎炸时间、羰基价的相关程度一般密切。累计煎炸约12h时，羰基价已超出食用煎炸油的卫生标准，不宜再食用，应作废弃油处理。羰基价为 50meq/kg 时， pH 均值为 4.16 ，从食品安全角度考虑，建议将 $\text{pH}4.20$ 作为判断大豆油品质变劣的新型测定参数。 pH 选择性电极测定法操作简单、成本低廉、快速简便，工作效率大大提高，为煎炸油品质的评价提供了一种新的分析技术，为煎炸食品加工领域合理、科学使用煎炸油提供了有益参考和依据，有一定的推广应用价值。

参考文献:

- NAZ S, SIDDIQI R, SHIKH H, et al. Deterioration of olive, corn and soybean oils due to air light heat and deep-frying[J]. Food Research International, 2005, 38(2): 127-134.
- 周丽, 阙建全. 食用油在煎炸中品质的变化及极性组分的快速检测技术研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- 吴时敏. 煎炸过程中油脂质量评定[J]. 粮食与油脂, 2000(5): 33-35.
- 陈锋亮, 魏益民, 钟耕. 大豆油高温煎炸变质过程的研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(8): 19-22.
- 钱丽燕, 温红珊, 刘逢春. 煎炸豆油及其食品中羰基值变化规律的研究[J]. 吉林粮食高等专科学校学报, 2000, 15(1): 1-4.
- 张力. 大豆油煎炸过程中主要卫生指标变化分析[J]. 粮油食品科技, 2010, 18(1): 5-6.
- 李华, 蒋云升, 董杰. 煎炸过程中油脂劣变的控制[J]. 食品工业科技, 2008(1): 259-264.
- 卫生部. GB 7102.1—2003 食用植物油煎炸过程中的卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- 卫生部. GB/T 5009.37—2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- 陈守江, 张庆勇. 泔水油的电导率与其品质关系探讨[J]. 安徽技术师范学院学报, 2004, 18(2): 31-33.
- 朱锐, 王督, 杨小京, 等. 电导率测定在鉴别食用植物油掺伪应用研究[J]. 粮食与油脂, 2008(11): 42-43.
- 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): 75-77.
- 许荣华, 闫喜霜, 姜慧, 等. 餐饮业煎炸油质量快速检验方法探讨[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 652-654.
- 阮长青, 郭德军, 侯殿江. 连续电导滴定法测定食醋中游离矿酸和有机酸的含量[J]. 食品科学, 2001, 22(2): 62-64.
- 高向阳, 朱玲, 孙灵霞. 离子选择性电极浓度直读法快速测定火棘果中的微量钙[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 305-307.
- 孙继春, 赵法兰. 酸度计法测定食用煎炸油酸价[J]. 预防医学文献信息, 1999, 5(1): 52-53.
- 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 70-71.
- 黄道平, 彭进, 谢燕湘, 等. 泔水油鉴别检测方法研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(2): 151-153.