

基于反应过程碱液电导率变化的食用油酸值检测*

于修焯¹ 杨晨¹ 杜双奎¹ 高锦明²

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学理学院, 陕西杨凌 712100)

【摘要】 以食用油为试验材料,建立基于碱液与食用油混合反应过程碱液电导率变化的食用油脂酸值检测方法,并探讨碱液浓度、静置时间、油脂种类、温度、料液比等对测定结果的影响,建立了酸值模型,进行了模型的验证。结果表明:检测条件变化对测定结果影响均不显著;料液比为1:10时,食用油酸值模型为 $y = 0.0024x - 0.1571$ (y 为酸值; x 为电导率变化值), $R^2 = 0.9984$ 。模型预测值与国标法测定的酸值高度线性相关,盲样验证相对误差均小于10%。

关键词: 食用油 酸值 电导率 检测

中图分类号: TS227 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)09-0146-05

Determination of Acid Value of Edible Oils Based on Electrical Conductivity Change Value of Alkaline Solution during Reaction

Yu Xiuzhu¹ Yang Chen¹ Du Shuangkui¹ Gao Jinming²

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

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

Abstract

The electrical conductivity method for determination of acid value in edible oil was developed based on the electrical conductivity change value of alkaline solution during reaction, and the effects on determination of the varying condition, as concentration of the alkaline solution, types of the oil samples, temperature and the solid-liquid ratio were explored. The method was validated by Chinese national standard methods. The results showed the experimental conditions had no significant effect on the determination. When the solid-liquid ratio was 1:10, the calibration was $y = 0.0024x - 0.1571$ (where x is the value of the conductivity change, y is acid values), $R^2 = 0.9984$. The linear correlativity of the determination of the acid value between two methods was very well, the relative deviation of blind samples experiment's data were less than 10%.

Key words Edible oils, Acid value, Electrical conductivity, Determination

引言

油脂酸值是指中和1g油脂中的游离脂肪酸所需氢氧化钾毫克数。酸值是食用油品质评定的重要指标,也是油脂产品的安全限制指标^[1~4],因此酸值的控制在食用油加工和贮藏过程中至关重要。目前,酸值测定方法主要是酸碱滴定法^[5~6],但该方法存

在由于油样本身颜色或在中性乙醚-乙醇混合液中反应后因浑浊而难以判断滴定终点的问题^[7~8]。同时,使用的乙醚沸点较低,挥发性大,对人体有一定的危害。为改进酸碱滴定法,许多学者已研究和开发了多种测定方法^[9~14]。本文以电导率仪为检测工具,对检测条件进行探讨,通过氢氧化钾溶液与食用油中游离脂肪酸反应前后碱液层电导率

收稿日期: 2010-11-22 修回日期: 2011-01-17

* 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(QN2009074)

作者简介: 于修焯,副教授,主要从事功能性油脂及其安全检测研究,E-mail: xiuzhuyu1004@hotmail.com

通讯作者: 高锦明,教授,博士生导师,主要从事有机化学、植物化学研究,E-mail: jinminggao@nwsuaf.edu.cn

的变化建立模型,并利用模型对食用油酸值进行检测,以期为建立基于电导率的食用油酸值检测方法提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

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;各类散装食用油,购于陕西省杨陵区某农贸市场。

1.2 试剂与仪器

1.2.1 试剂

氢氧化钾,西安化学试剂厂;乙醚,天津博迪化工有限责任公司;95%乙醇,天津博迪化工有限责任公司;脂肪酶,枣庄市杰诺生物酶有限公司;所用试剂均为分析纯或以上规格;电导率 $3\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以内的去离子水。

1.2.2 仪器

DDSJ—308A型电导率仪,上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂。

1.3 测定原理

在一定温度条件下,水溶液中强电解质的浓度变化与其电导率的变化值成正比。过量碱溶液将食用油中的游离脂肪酸完全中和后,随着碱液的消耗,溶液电导率不断下降。电导率变化值与碱的消耗量存在一定关系,利用电导率变化值建立食用油酸值检测模型,通过测定碱液层中电导率的变化实现对食用油酸值的检测。为避免发生中性油的皂化,使用低浓度碱液进行试验。

1.4 酸值测定

食用油酸值测定方法参照 GB/T 5009.37—2003。

1.5 检测条件的影响

1.5.1 氢氧化钾溶液浓度

在室温下,配制浓度约为 0.01 、 0.02 、 0.03 、 0.04 、 0.05 、 $0.06\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液并测定各碱液的电导率。称取 $4.000\ \text{g}$ 油样,加入不同浓度氢氧化钾溶液 $40\ \text{mL}$,振荡 $5\ \text{s}$,静置 $5\ \text{min}$,测定碱液层电导率,计算不同浓度氢氧化钾溶液的碱液层电导率变化值。油样层用国标法测定其酸值,以确定中和反应是否完全。

1.5.2 静置时间

在室温下,称取 $4.000\ \text{g}$ 油样,加入 $0.04\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液 $40\ \text{mL}$,振荡 $5\ \text{s}$,分别静置 5 、 10 、 15 、 20 、 25 、 30 、 35 、 $40\ \text{min}$ 。测定碱液层电导率,计算不同静置时间氢氧化钾溶液的碱液层电导率变化值。

1.5.3 油脂种类

在室温下,称取已知酸值(通过国标法测定获得,下同)的菜籽油、玉米油、花生油、葵花油、大豆油样品 $4.000\ \text{g}$ 于不同锥形瓶中,加入 $0.04\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液 $40\ \text{mL}$,振荡 $5\ \text{s}$,静置 $5\ \text{min}$,测定碱液层电导率,计算碱液层电导率的变化值,并对电导率变化值与油样酸值进行回归分析。

1.5.4 料液比

在室温条件下,称取 $4.000\ \text{g}$ 油样,加入 $0.04\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液,选取料液比(油样质量(g)与氢氧化钾溶液体积(mL)的比例)为 $1:2$ 、 $1:3$ 、 $1:4$ 、 $1:5$ 、 $1:10$ 进行试验,振荡 $5\ \text{s}$,静置 $5\ \text{min}$,测定碱液层电导率,计算碱液层电导率的变化值,并对电导率变化值与油样酸值进行回归分析。

1.5.5 碱液层温度

称取 $4.000\ \text{g}$ 油样,加入 $0.04\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液 $40\ \text{mL}$,振荡 $5\ \text{s}$,水浴静置 $5\ \text{min}$,并设置水浴温度分别为 15 、 20 、 25 、 30 、 $35\ ^\circ\text{C}$,测定碱液层电导率。计算不同温度下氢氧化钾溶液的碱液层电导率变化值。

1.6 模型建立

在室温条件下,配制浓度为 $0.04\ \text{mol/L}$ 的氢氧化钾溶液并测定其电导率。取已知酸值的食用油 $4.000\ \text{g}$ 样品 10 个(如是固体油脂,加热转变成液体,下同)。在食用油样品中加入氢氧化钾溶液 $0.04\ \text{mol/L}$ $40\ \text{mL}$,振荡 $5\ \text{s}$,静置 $5\ \text{min}$,直接将电导率仪的电极插入碱液层中,测定碱液层电导率,计算其电导率变化值;建立食用油酸值与电导率变化值的关系。

1.7 模型验证

在室温条件下,取酸值已知、且不同于建模油样种类和等级的食用油,配制 13 个油样,加入 $0.04\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液 $40\ \text{mL}$,振荡 $5\ \text{s}$,静置 $5\ \text{min}$,直接将电导率仪的电极插入碱液层中,测定碱液层电导率,计算其电导率变化值;将所建模型预测油样酸值与实测值进行比较分析。

1.8 盲样验证

在室温条件下,取一定数量的盲样,参照 GB/T 5009.37—2003 测定盲样的酸值。称取 $4.000\ \text{g}$ 油样,加入 $0.04\ \text{mol/L}$ 氢氧化钾溶液 $40\ \text{mL}$,振荡 $5\ \text{s}$,静置 $5\ \text{min}$,直接将电导率仪的电极插入碱液层中,

测定碱液层电导率,以电导率变化值预测盲样酸值并计算预测值与实测值的相对偏差。

2 结果与分析

2.1 氢氧化钾溶液浓度

改变氢氧化钾溶液浓度(0.01~0.06 mol/L),考察氢氧化钾溶液浓度对电导率变化值的影响,并对油样层酸值进行测定。

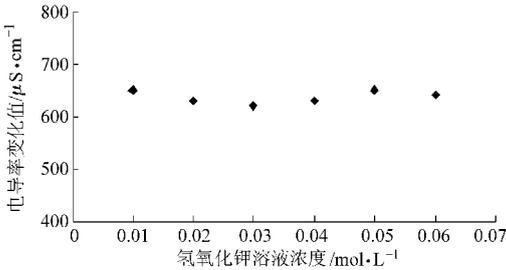


图1 氢氧化钾溶液浓度对电导率值变化值的影响

Fig.1 Effect of KOH concentration on electrical conductivity change values

由图1可以看出,氢氧化钾溶液的浓度在0.01~0.06 mol/L范围内,对反应后同一油样碱液层的电导率变化值影响不大,油样层中酸值未检出,故可以根据不同油样的测定要求,在0.01~0.06 mol/L浓度范围内选择不同浓度的氢氧化钾溶液。

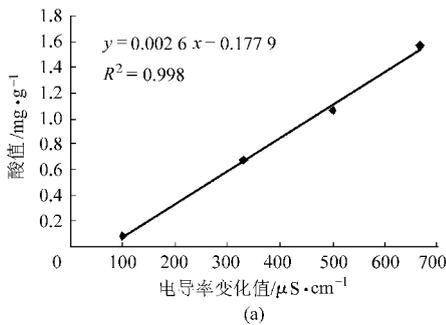


图3 食用油种类对碱液层电导率变化值的影响

Fig.3 Effect of different types of edible oils on acid value and electrical conductivity change value regression relationship

(a) 菜籽油 (b) 玉米油、花生油、葵花籽油、大豆油

由图3可知,菜籽油回归方程与其他不同油脂种类回归方程中斜率和截距均较为接近。由此可见,油脂种类对测定结果影响不显著。

2.4 温度

电导率与温度具有很大关系,测定温度的变化引起电导率变化可能会对结果产生影响。选取15~35℃不同温度下测定油样碱液层电导率的变化,其结果如图4所示。

由图4可以看出,在15~35℃之间通过电导率温度补偿校正,测定温度对碱液层的电导率变化值影响不大,对测定结果影响较小。测定时可不考虑温度影响,选定室温条件进行试验。

2.2 静置时间

将碱液和3种油样充分混合,静置5~35 min每隔5 min测定碱液层溶液的电导率,电导率值变化结果见图2。

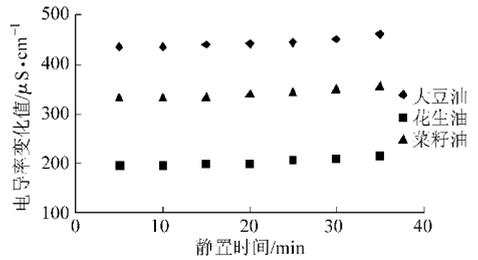


图2 静置时间对碱液层电导率变化值的影响

Fig.2 Effect of standing time on electrical conductivity change values

由图2可知,静置时间在5~35 min范围内,对同一油样碱液层的电导率变化值影响不大。说明在静置5 min条件下可使油脂和碱液充分分离达到检测要求,故确定静置时间为5 min。

2.3 油脂种类

不同食用油脂脂肪酸组成成分不同,与氢氧化钾溶液反应时不同变化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,并对电导率变化值与油样酸值进行回归分析,其结果如图3所示。

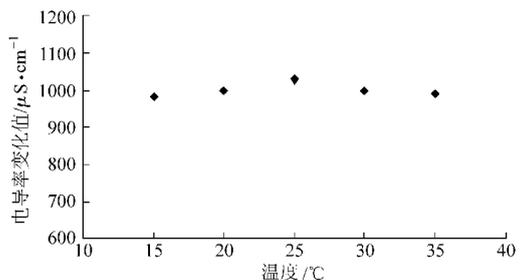
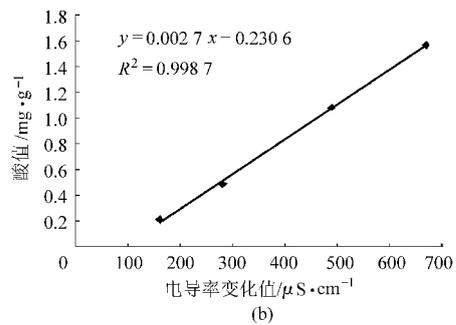


图4 测定温度对碱液层电导率变化值的影响

Fig.4 Effect of temperatures on electrical conductivity change value

2.5 料液比

料液比决定所建立模型测定的酸值范围及精

度。选取油料液比为 1:2、1:3、1:4、1:5、1:10 进行研究,电导率变化值与油样酸值的关系如图 5 所示。

由图 5 可知,从回归方程的斜率来看,随着料液比的减小,其测量范围增大,检测精度随之下降。测定同一油样时,电导率变化值小、测定误差随之增

大。不同料液比条件下电导率变化值与酸值的回归决定系数 R^2 均大于 0.99,说明不同料液比所建模型均可行。测定时,可以根据酸值范围来选择不同料液比以达到合适的精度要求,本文选取料液比为 1:10。

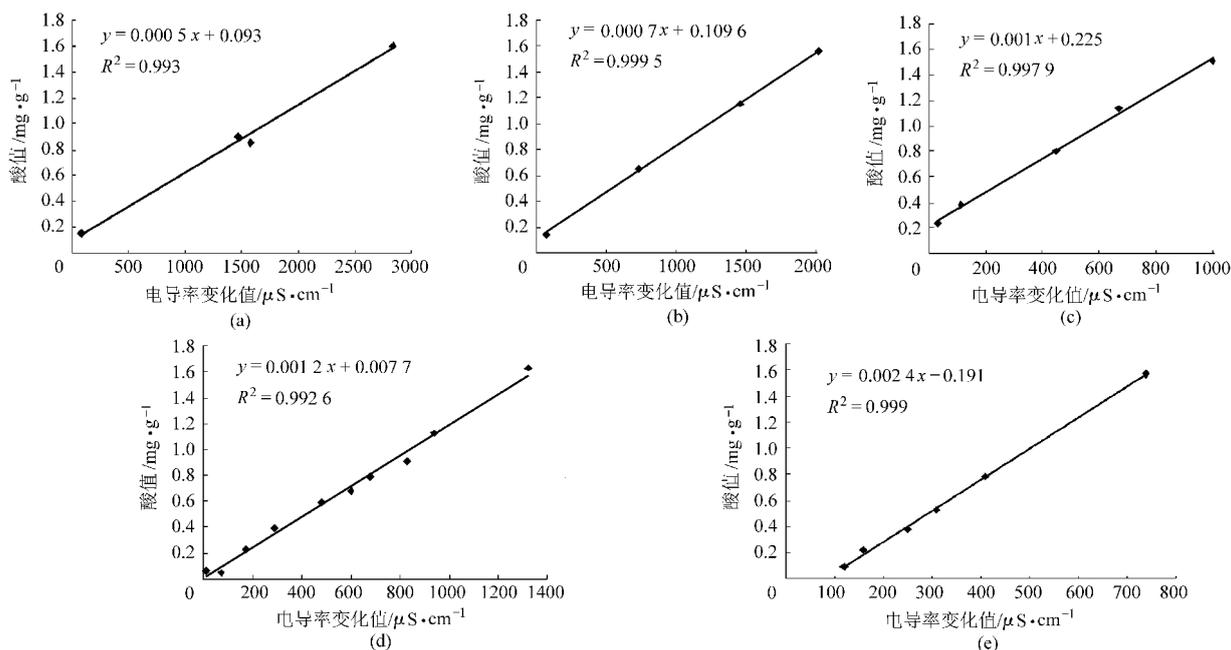


图5 料液比对电导率变化值与酸值回归关系的影响

Fig.5 Effect of solid-liquid ratio on acid value and electrical conductivity change value regression relationship

(a) 1:2 (b) 1:3 (c) 1:4 (d) 1:5 (e) 1:10

2.6 模型建立

氢氧化钾溶液浓度、静置时间、油脂种类、温度等环境因素对试验的影响均不显著。不同酸值的一级菜籽油、四级菜籽油、压榨花生油、酶解食用油 4 种食用油调配出酸值 0~10 mg/g 范围的 10 个点进行测定。料液比为 1:10,建立酸值与电导率变化值的关系,酸值与电导率变化值的关系如图 6 所示。

值,进行模型的验证,试验结果如图 7 所示。

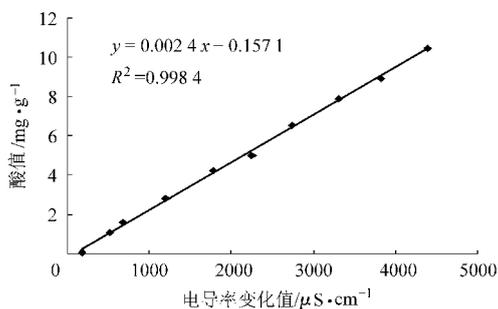


图6 酸值模型

Fig.6 Calibration of acid value

由图 6 可以看出,碱液层电导率变化值与酸值线性关系良好, R^2 为 0.9984,接近于 1,所建模型高度线性相关。

2.7 模型验证

随机选取 13 个不同酸值的样品,先采用国标方法测定其酸值,然后采用电导率法测量并计算其酸

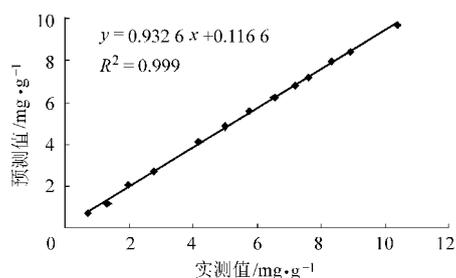


图7 酸值验证曲线

Fig.7 Validation of acid value

由图 7 可以看出,酸值的实测值与预测值的回归关系斜率为 0.9326 接近于 1, R^2 接近于 1,说明实测值与预测值十分接近,电导率法测定食用油酸值是可行的。

2.8 盲样验证

从市场上随机抽取 10 个油样,先采用国标方法测定酸值,然后采用电导率测定碱液层电导率变化并计算其酸值,进行盲样验证,其结果见表 1。

由表 1 可看出,10 个盲样通过模型预测酸值与用国标方法测定结果的相对误差均小于 10%,符合国家标准对酸值测定相关规定,说明电导率法测定食用油的酸值是完全可以行的。

表1 盲样验证及相对偏差
Tab.1 Relative deviation of blind samples

参数	样品序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
预测值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.22	0.68	0.79	1.06	1.08	1.26	3.95	4.31	4.51	0.51
实测值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	0.23	0.63	0.83	1.04	1.02	1.26	4.06	4.35	4.76	0.52
相对误差/%	5.35	6.18	4.38	2.06	5.61	0	2.92	0.81	5.46	0.96

3 结束语

氢氧化钾溶液浓度、静置时间、油脂种类、温度等条件对试验的影响均不显著。测定时,可以根据

酸值范围来选择不同料液比以及碱液的浓度。料液比为1:10时建立的模型为 $y = 0.0024x - 0.1571$, $R^2 = 0.9984$ 。模型预测值与国标法测定的酸值高度线性相关, $R^2 = 0.999$, 斜率为 0.9326。模型预测值与国标法比较相对误差均小于 10%。

参 考 文 献

- Al-Alawi A, van de Voort F R, Sedman J. A new FTIR method for the analysis of low levels of FFA in refined edible oils [J]. Spectroscopy Letters, 2005, 38(4~5): 389~403.
- Sherazi S T H, Mahesar S A, Bhangar M I, et al. Rapid determination of free fatty acids in poultry feed lipid extracts by SB-ATR FTIR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(13): 4928~4932.
- Hamm W, Hamilton R J. Edible oil processing [M]. England: Sheffield Academic Press, 2000.
- 严梅荣, 李丽思. 比色法测定油脂酸价的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 408~411.
Yan Meirong, Li Lisi. Study on determination of acid value of oils by colorimetric method [J]. Food Science, 2006, 27(11): 408~411. (in Chinese)
- 黄小钰, 刘邻渭. 食品化学与分析综合实验[M]. 2版. 北京: 中国农业大学出版社, 2009.
- 陆浩, 毕艳兰, 赵紫薇, 等. 油脂检测技术的发展现状[J]. 中国油脂, 2009, 34(4): 1~6.
Lu Hao, Bi Yanlan, Zhao Ziwei, et al. Status of oil detection technology [J]. China Oils and Fats, 2009, 34(4): 1~6. (in Chinese)
- 邱会东, 罗国兵. 火锅底料类食品中油脂酸价测定方法的研究 [J]. 中国调味品, 2008(4): 72, 82.
Qiu Huidong, Luo Guobing. Study on the method of determination acid value of hot pot oil [J]. China Condiment, 2008(4): 72, 82. (in Chinese)
- 王建华, 沈其萍. 食用植物油中酸价测定结果的不确定度评定[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(6): 783.
- Lam H S, Proctor A. Rapid method for milled rice surface total lipid and free fatty acid determination[J]. Cereal Chemistry, 2001, 78(4): 498~499.
- Walde P, Nastruzzi C. Application of a new, simple and economic colorimetric method for the determination of non-esterified fatty acids in vegetable oils [J]. Food Chemistry, 1991, 39(3): 249~256.
- Tetsuo S, Sumio K, Mutsuo I. Near infrared spectral patterns of fatty acid analysis from fats and oils[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society, 1991, 68(11): 827~833.
- Li W S, Shaw J T. Determining the fat acidity of rough rice by near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Cereal Chemistry, 1997, 74(5): 556~560.
- Brerezin O Y, Yuryan Y I, Kuselman I, et al. Alternative methods for titratable acidity determination [J]. Talanta, 1995, 42(4): 507~517.
- 林秋萍, 李瑾, 冯书惠. 气相色谱法快速测定牛奶中脂肪酸[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 246~248.
Lin Qiuping, Li Jin, Feng Shuhui. Fast quantitative determination of fatty acid in milk [J]. Food Science, 2005, 26(8): 246~248. (in Chinese)