

## 检测分析

## 水性介质中植物油氧化诱导时间的测定

耿佳佳,朱振中,郑曼曼

(江南大学 化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

**摘要:**开发了一种绿色环保的测定植物油氧化诱导时间的体系。对流动体系的油水体积比、流量、加入铜丝长度等条件进行了优化,以不同氧化程度的橄榄油与 pH 7 的磷酸缓冲溶液(PBS)混合分离的水相为测量对象,以还原氧化石墨烯修饰的玻碳电极(rGO/GCE)为工作电极,利用交流阻抗法对其阻抗进行测定。结果表明:最佳油水体积比为 1:1,最适流量为 1.68 mL/min,铜丝长度 40 cm;交流阻抗法能够灵敏地测量橄榄油自动氧化过程中产生的易溶于水的物质所引起的水相溶液阻抗的变化;交流阻抗法与国标法得到的氧化诱导时间的相对偏差小于 5%,且两种方法的测定结果无显著性差异。因此,通过建立的水相体系可以准确地对植物油的氧化诱导时间进行测定。

**关键词:**水性介质;植物油;氧化诱导时间;交流阻抗法

中图分类号:TQ646;O657.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)04-0147-04

## Determination of oxidation induction time of vegetable oils in aqueous medium

GENG Jiajia, ZHU Zhenzhong, ZHENG Manman

(School of Chemistry and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** A green and environment-friendly system for determining the oxidation induction time of vegetable oil was developed. The volume ratio of oil to water, flow rate and added copper wire length in flow system were optimized. The reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode (rGO/GCE) was used as the working electrode, and the impedance of the aqueous phase mixed with olive oil of different oxidation degree and PBS at pH 7 was measured by AC impedance method. The results indicated that the optimal determination conditions of flow system were obtained as follows: volume ratio of oil to water 1:1, flow rate 1.68 mL/min and added copper wire length 40 cm. The impedance changes caused by water-soluble substance of olive oil in oxidation process could be measured sensitively and rapidly by AC impedance method. The relative deviation of the oxidation induction time between AC impedance method and national standard method was less than 5%. Moreover, there was no significant difference in determination results obtained by the AC impedance method and national standard method. Therefore, the aqueous system could accurately determine the oxidation induction time of vegetable oil.

**Key words:** aqueous medium; vegetable oil; oxidation induction time; AC impedance method

植物油中不饱和脂肪酸在氧气和光照、加热等条件下容易发生氧化反应,产生氢过氧化物并进而分解为醛、酮、酸等小分子,使其品质下降,甚至不可

食用。因此,测定植物油的氧化稳定性至关重要。氧化诱导时间是评价植物油氧化稳定性常用的指标之一。目前,评价油脂氧化稳定性的方法主要有比色法<sup>[1]</sup>、滴定法<sup>[2]</sup>、电化学法<sup>[3]</sup>和电导法<sup>[4]</sup>等。电导法是以油脂氧化产生的挥发性组分溶于水,改变溶液的电导率为原理,测量针对的是挥发性组分,灵敏度不够理想;比色法、滴定法和电导法要使用一定量的有机试剂,对环境造成污染,同时对实验人员也有一定程度的危害。因此,寻找一种无污染、灵敏的

收稿日期:2017-06-27;修回日期:2017-11-17

作者简介:耿佳佳(1992),女,在读硕士,研究方向为植物油氧化稳定性评价(E-mail)781020554@qq.com。

通信作者:朱振中,副教授,硕士生导师(E-mail)zhuzhzh@jiangnan.edu.cn。

测定植物油氧化诱导时间的方法极为重要。

碳材料在自然界中广泛存在,二维结构的石墨烯是尺寸在十几纳米至几百纳米之间的纳米材料,具有高电子迁移率、大比表面积、化学稳定性好等<sup>[5-6]</sup>特点,被广泛应用于生物环境检测<sup>[7]</sup>、食品检测分析<sup>[8]</sup>等领域。本文制备了还原氧化石墨烯修饰的玻碳电极(rGO/GCE)并对其进行了电化学性能研究,通过交流阻抗法能够灵敏地测量体系阻抗值的变化。根据植物油自动氧化过程中所产生的易溶于水的物质能够引起溶液阻抗变化的原理,构建了水相测定植物油氧化稳定性的绿色流动体系,所测定的阻抗值与时间的关系和过氧化值与时间的关系存在一定的对应关系,并据此测定植物油的氧化诱导时间。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

天然鳞片石墨(粒径小于30 μm,含碳量99.9%,青岛莱西市南墅发达石墨公司),橄榄油(上海家化联合股份有限公司),其他试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),N<sub>2</sub>(纯度99.9%,无锡新南化学气体有限公司),实验用水均为超纯水。

#### 1.1.2 仪器与设备

CHI660E型电化学工作站,高速台式离心机,KQ218超声波清洗器,AR1530电子天平,玻碳电极(GCE,天津艾达科技发展有限公司),甘汞电极(SCE,上海雷磁仪器厂),BT100-2J蠕动泵。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用修正Hummers法<sup>[9]</sup>和文献<sup>[10]</sup>方法制备氧化石墨。将所得氧化石墨用超纯水分散,并用超声清洗器超声约6 h,静置后取上层清液离心分离并在60℃下真空干燥,即得氧化石墨烯(GO)。

#### 1.2.2 rGO/GCE的制备

将GCE依次用0.3~0.5 μm和50 nm氧化铝粉末在麂皮上打磨抛光,然后依次在无水乙醇和稀硝酸中进行超声清洗,每次超声后均用超纯水冲洗,室温下晾干。将处理好的GCE置于1 mg/mL的GO+0.2 mol/L的pH 7的PBS中,通N<sub>2</sub>除氧,采用循环伏安法以20 mV/s的扫描速率在-1.5~0.5 V电位范围内扫描50圈,冲洗、室温晾干,即得rGO/GCE<sup>[7]</sup>。

#### 1.2.3 交流阻抗法测定阻抗

油样恒温加热,分别控制蠕动泵,使植物油和pH 7的PBS同时进入含有铜丝的混合系统中进行

油水混合,混合后进入油水分离系统,取分离后的水相用三电极系统(工作电极为rGO/GCE,参比电极为SCE,对电极为铂丝)进行阻抗(Z)测定,阻抗测定条件为:扰动电压5 mV,频率范围5~8×10<sup>5</sup> Hz。

#### 1.2.4 过氧化值的测定

参照GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》对不同加热时间植物油的过氧化值进行测定。

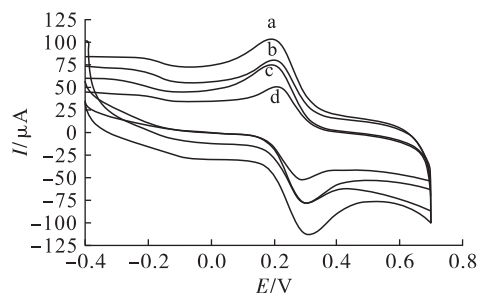
#### 1.2.5 氧化诱导时间的计算

参照GB/T 21121—2007用双切线法确定植物油的氧化诱导时间,即分别对过氧化值-时间曲线和阻抗-时间曲线作双切线,交点所对应的时间即为油脂的氧化诱导时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安扫描圈数的选择

循环伏安扫描圈数决定还原氧化石墨烯在电极上沉积的膜层厚度,要选择适宜的扫描圈数。将处理好的GCE置于1 mg/mL的GO+0.2 mol/L的pH 7的PBS中,通N<sub>2</sub>除氧,采用循环伏安法以20 mV/s的扫描速率在-1.5~0.5 V电位(E)范围内扫描。图1为扫描不同圈数后的电极在5×10<sup>-3</sup> mol/L [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>溶液中的循环伏安图。



注:a. 50圈; b. 60圈; c. 40圈; d. 20圈。

图1 扫描不同圈数的电极在5×10<sup>-3</sup> mol/L [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>溶液中的循环伏安图(0.1 mol/L KCl)

由图1可以看出,随着扫描圈数的增加,峰电流(I)增大,导电性好;但超过50圈时,峰电流反而下降,表明膜层厚度太大,会在一定程度上影响电子的传导速度。因此,试验选择在GO的PBS中循环伏安扫描50圈。

### 2.2 修饰电极的电化学表征

图2为GCE在5×10<sup>-3</sup> mol/L [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>溶液中的循环伏安图和交流阻抗图。由图2可以看出,与GCE相比,rGO/GCE的氧化还原峰电流增大了数倍且电极阻抗明显变小。这是由于rGO具有较大的比表面积,增加了化学反应位点,促进了物质与电极表面间电子的转移,增强了电极的导电性。

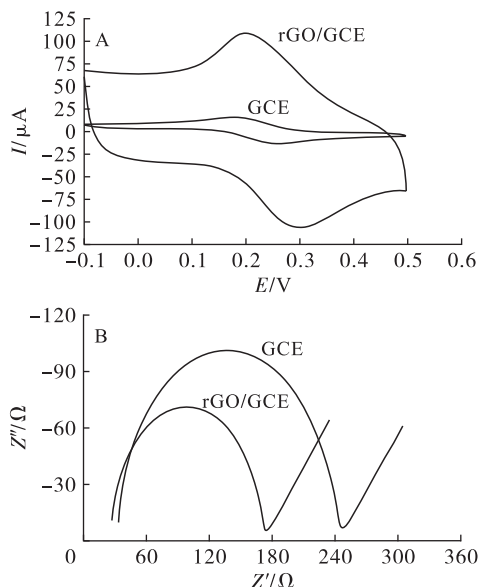


图2 不同电极在  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  溶液中的循环伏安图(A)和交流阻抗图(B) (0.1 mol/L KCl)

### 2.3 测定条件的选择

#### 2.3.1 测定体系与交流阻抗参数的选择

选取不同 pH(4.0 ~ 10.0) 的溶液进行测定,结果表明在 pH 为 7 的 PBS 中阻抗图谱较完整,并且油水分离后的水相中,阻抗的改变量较大,灵敏度较高,这与油水界面的表面张力有一定的关系。因此,选择 pH 为 7 的 PBS 作为测定体系。

在工作频率范围为 0.1 ~  $10^6$  Hz 范围内测定溶液阻抗。试验表明当频率范围在  $5 \sim 8 \times 10^5$  Hz 时,测定时间较短又能呈现较完整的阻抗图谱,因此选择测定频率范围为  $5 \sim 8 \times 10^5$  Hz。

#### 2.3.2 流动系统参数的选择

油水体积比、流量对测定结果的灵敏度均有影响。在油水体积比为 1:10 ~ 1:0.5 范围内进行试验,发现最佳油水体积比为 1:1,这是由于较大的油水体积比导致体系阻抗变化太小而不能被准确测定,油水体积相差越小,体系阻抗变化也就越大,保证了测定的灵敏度。经过对流量的考察,发现最适流量为 1.68 mL/min,这可能是在此流量下,油水混合得较为充分。

为了增大油水接触面积,使植物油中溶于水的物质尽可能多的进入水相,在混合系统中加入铜丝,并对铜丝长度进行了探究,分别加入长度为 0、10、20、30、40 cm 和 50 cm 的铜丝,并对加热 90℃、6 h 的橄榄油按 1.2.3 方法进行交流阻抗测定,得到体系阻抗与对应铜丝长度关系见图 3。由图 3 可以看出,加入 40 cm 铜丝阻抗下降较大,这表明进入水相的水溶性物质增加较多,因此选择加入铜丝长度为 40 cm。

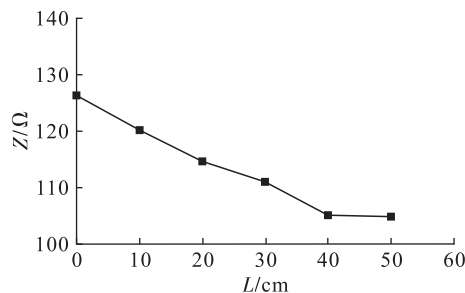


图3 不同长度铜丝与阻抗关系

### 2.4 油脂阻抗及过氧化值与时间的关系

取适量油样于 60℃ 和 70℃ 水浴中加热,每隔一定的时间取样,分别按 1.2.3 和 1.2.4 方法测定其阻抗和过氧化值,结果见图 4 和图 5。

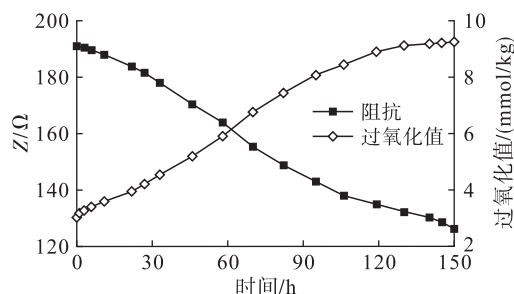


图4 60℃橄榄油阻抗-时间和过氧化值-时间关系

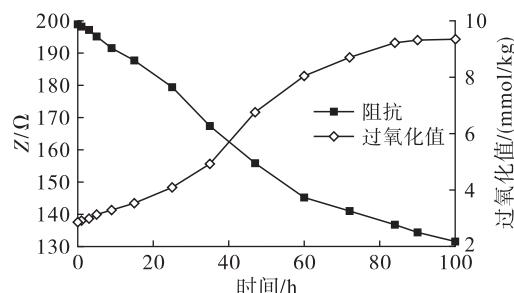


图5 70℃橄榄油阻抗-时间和过氧化值-时间关系

由图 4 和图 5 可以看出,橄榄油过氧化值随着加热时间的延长而增大,且分离出的水相体系的阻抗值随着加热时间的延长而减小。这是因为加热时间越长,植物油氧化产生的过氧化物如环状过氧化物、氢过氧化物等会增加,导致其过氧化值增大;植物油在没有被氧化或氧化初期多为大分子的脂肪酸,几乎不溶于水,随着氧化程度的增加,氧化产生的小分子醛、酮、酸的量就越多,其在油水混合过程中进入水相,使得水相介电常数增大,从而水相体系的阻抗值降低。

根据 1.2.5 方法,可分别求得橄榄油在不同温度下的氧化诱导时间,见表 1。

由表 1 可知,与 70℃ 相比,60℃ 橄榄油的氧化诱导时间比较长,这表明温度越低,橄榄油的自动氧化链反应进程越缓慢。同时可看出,从过氧化值-时间曲线求得的氧化诱导时间与从阻抗-时间曲线

求得的氧化诱导时间基本相同,相对偏差均小于5%;在置信度95%下,60、70℃的 $F$ 值分别为2.54、3.17, $t$ 值分别为0.38、1.24( $F_{0.05} = 19.00$ 、 $t_{0.05,2} = 4.30$ ),说明两种方法不存在显著性差异,表明建立的水相体系可以用于植物油氧化稳定性测定。

表1 橄榄油在不同温度下的氧化诱导时间

温度/℃	氧化诱导时间/h	
	过氧化值-时间	阻抗-时间
60	35.50	35.68
70	21.60	20.73

注:表中数据为3次测量结果的平均值。

### 3 结论

本文构建了一种在水相中测量植物油氧化稳定性的新型的流动体系,通过交流阻抗法能够准确测量体系的阻抗变化。交流阻抗法与国标法得到的氧化诱导时间的相对偏差小于5%,且两种方法之间不存在系统误差。同时,测定体系中不使用任何有机溶剂,是一种绿色、环境友好型的测定体系,为实现植物油品质的绿色测量提供了一个方向。

### 参考文献:

- [1] 余辉,陈洁.可见分光光度法测定乳状液过氧化物值的研究[J].食品科学,2007,28(11):401-403.
- [2] WANG J J, XU C H, SONG Q J. Rapid and environmentally friendly three-dimensional-printed flow injection analysis system for the determination of the acid number in thermal conductive oil[J]. Energ Fuel, 2015, 29(2):1040-1044.
- [3] 闵欣,朱振中,郑曼曼.石墨烯修饰电极计时电流法分析油脂的氧化稳定性[J].分析实验室,2015(8):

- 969-972.
- [4] POERIO A, BENDINI A, CERRETANI L, et al. Effect of olive fruit freezing on oxidative stability of virgin olive oil [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2010, 110(4):368-372.
- [5] YANG S, LUO Y, ZHU C, et al. Recent advances in electrochemical biosensors based on graphene two-dimensional nanomaterials[J]. Biosens Bioelectron, 2015, 76:195-212.
- [6] YANG Y, GAO F, CAI X, et al.  $\beta$ -Cyclodextrin functionalized graphene as a highly conductive and multi-site platform for DNA immobilization and ultrasensitive sensing detection[J]. Biosens Bioelectron, 2015, 74:447-453.
- [7] WEN Y P, WEN W, ZHANG X H, et al. Highly sensitive amperometric biosensor based on electrochemically-reduced graphene oxide-chitosan/hemoglobin nanocomposite for nitromethane determination [J]. Biosens Bioelectron, 2016, 79:894-900.
- [8] SETHURAMAN V, MUTHURAJA P, RAJ J A, et al. A highly sensitive electrochemical biosensor for catechol using conducting polymer reduced graphene oxide-metal oxide enzyme modified electrode [J]. Biosens Bioelectron, 2016, 84:112-119.
- [9] GHOZATLOO A, HOSSEINI M, SHARIATY N M. Improvement and enhancement of natural gas hydrate formation process by Hummers' graphene [J]. J Nat Gas Sci Eng, 2015, 27:1229-1233.
- [10] JIANG Z, WANG J, MENG L, et al. A highly efficient chemical sensor material for ethanol:  $Al_2O_3$ /graphene nanocomposites fabricated from graphene oxide [J]. Chem Commun, 2011, 47:6350-6352.

### · 广告 ·

## 上海久星导热油股份有限公司

上海股权托管交易中心挂牌 简称:久星股份 代码:E100341



久星导热油 导热永长久

二苯基甲苯化学合成导热油(沸点392℃) Y-QQL第二代强力型清洗剂  
 单苯基化学合成导热油(纯度99%) Y-XNJ导热油修复剂(黏度)  
 L-QC320合成导热油 LYM-225合成高温链条油  
 L-QC310导热油 LHM32、LHM46、LHM68抗磨液液压油  
 Y-QZX导热油在线清洗剂 C101合成电力电容器油

地址:上海茂兴路86号22D  
 总机:021-58708588  
 热线:4008-810-018  
 13331833379  
 网址:www.9xchem.com  
 邮编:200127



久星官方微信 久星官方网站