

# 正丁醇常数法快速测定煎炸油脂中羰基价

韩瑞阳<sup>1</sup>, 蓝芳<sup>1\*</sup>, 梁宏<sup>1</sup>, 刘利<sup>2</sup>, 蔡琳<sup>3</sup>, 侯乐锡<sup>1</sup>

(1. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 深圳 518045; 2. 湖北省粮油食品质量监督站, 武汉 430060;  
3. 深圳市计量质量检测研究院, 深圳 518055)

**摘要:** **目的** 利用正丁醇常数法快速测定煎炸油脂中羰基价。**方法** 采用正丁醇为提取溶剂对煎炸油脂进行羰基价测定, 用比色法测得吸光度值, 通过吸光度常数直接算出羰基价。**结果** 正丁醇常数法比现有国标方法更安全、简便, 方法添加回收率为 88%~127%, 相对标准偏差为 1.92%~9.82%。**结论** 该法快速、简便、精密度和准确度高, 适用于煎炸油脂中羰基价的测定。

**关键词:** 常数换算; 正丁醇; 羰基价; 煎炸油

## Rapid determination of carbonyl value in frying oils by 1-butanol constant method

HAN Rui-Yang<sup>1</sup>, LAN Fang<sup>1\*</sup>, LIANG Hong<sup>1</sup>, LIU Li<sup>2</sup>, CAI Lin<sup>3</sup>, HOU Le-Xi<sup>1</sup>

(1. Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China;  
2. Hubei Grain & Oil Food Quality Supervision and Inspection Station, Wuhan 430061, China;  
3. Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518055, China)

**ABSTRACT: Objective** To determine carbonyl value in frying oils quickly and safely. **Method** A 1-butanol constant method was developed, 1-butanol was used as solvent to replace benzene, converted colorimetric absorbance into carbonyl value directly by measuring constant formula. **Results** The recovery rates of carbonyl compound were 88% to 127%, and the relative standard deviation were 1.92% to 9.82%. **Conclusion** Compared with the national standard method, this method which is suitable for the determination of carbonyl value in frying oils, is rapid, simple, precise and accurate.

**KEY WORDS:** conversion constant; 1-butanol; carbonyl value; frying oils

## 1 引言

羰基价是油脂生产中生成的氢过氧化物进一步分解生成的二次产物, 这些二次产物的羰基化合物(酮、醛、酮酸、酮甘油酯等), 其聚积量就是羰基价。羰基价化合物中的挥发性成分是酸败的主要成分, 油脂氧化所生成的过氧化物, 进一步分解为含羰基的化合物, 可见用羰基价来评价油脂中氧化产物的

含量和酸败劣变的程度, 具有较好的灵敏度和准确性<sup>[1]</sup>。一般油脂随贮藏时间的延长和不良条件的影响, 其羰基价的数值都呈不断增高的趋势, 它和油脂的酸败劣变紧密相关。另外, 油脂经高温使用或重复使用后, 其羰基价会显著升高, 所以羰基价也是评价相关食品在生产过程中是否使用劣质油脂的一项重要参数。

羰基价测定可分为总羰基化合物的测定和游离

通讯作者: 蓝芳, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: szlanfang@qq.com

\*Corresponding author: LAN Fang, Professor, Food Inspection & Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Room 1314, Inspection & Quarantine Building A, No. 10111, Fuqiang Road, Futian District, Shenzhen 518045, China. E-mail: szlanfang@qq.com

(挥发性)羰基化合物的测定两种。由于国内外食品羰基价指标都是以总羰基价计,故所有羰基价检测标准均是测定总羰基价。

目前使用最广、最可靠的羰基价测定方法是 HENICK TE AL 法<sup>[2]</sup>,其原理是羰基化合物和 2,4-二硝基苯肼(2,4-Dinitrophenylhydrazine,2,4-DNPH)反应生成苯腙,在碱性条件下生成醌离子,呈葡萄酒红色,测定吸光度,计算出油样中的总羰基值。油脂中羰基价测定的国内外文献和标准主要用苯<sup>[2-4]</sup>、正丁醇<sup>[5,6]</sup>、异丙醇<sup>[7-9]</sup>、乙醇<sup>[10]</sup>和甲醇做试验溶剂,苯由于毒性大,已渐渐被国外实验室弃用,乙醇和甲醇由于亲水性大,仅适于牛奶、豆浆等液状样品的测定而不适于油脂测定,而且反应产生的 2,4-DNPH-羰基化合物不易溶于该类溶剂<sup>[10]</sup>,影响结果的准确性。目前最多使用的溶剂是正丁醇和异丙醇。异丙醇具有低毒性,检测效果好的优点,但它与苯一样,含有较多的内源性羰基化合物,使用前需净化<sup>[8,11]</sup>。我国国家标准推荐方法 GB/T 5009.37-2003 也是采用经典的 HENICK TE AL 法,所用试剂是高毒性的苯。苯含有内源性羰基化合物<sup>[11]</sup>,使用前需纯制,步骤繁琐、危害性大;另外,在 GB/T 5009.37-2003<sup>[3]</sup>测定羰基价的过程中,油脂中过氧化氢化物会进一步分解成羰基化合物<sup>[11]</sup>,影响测定结果的准确性。因此,本方法选用正丁醇做羰基价测定的溶剂。

另外,日本等国家<sup>[2,5,11]</sup>所使用的正丁醇羰基价测定法为标准物质定量法,用单一羰基化合物标准物质的量来表示油脂的羰基价,由于油脂中羰基价是油脂酸败程度的指标,油脂酸败产生醛类,酮类羰基化合物甚多,不能以单一羰基化合物来表示羰基价,所以日本现有的正丁醇羰基价测定方法存在不足。本方法参照国家标准推荐方法,通过研究正丁醇溶剂中,油脂酸败产生的一系列羰基化合物与 2,4-DNPH 反应物的吸光度值,创新性地建立了用吸光度算出羰基价的换算常数,可简便、快速、准确地测出正丁醇测定法的羰基价。

## 2 材料与方法

### 2.1 主要仪器

Cary50 紫外分光光度计(美国安捷伦科技公司); Hettich UNIVERSAL32R 离心机(德国 Hettich 科学仪器公司)。

### 2.2 主要试剂

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯,水为 GB/T 6682 规定的一级水。

正丁醇( $C_4H_{10}O$ ): 光谱纯,赛默飞世尔科技有限公司; 2,4-二硝基苯肼( $C_6H_6N_4O_4$ ): 分析纯,成都贝斯特试剂有限公司; 2,4-二硝基苯肼溶液(500 mg/mL): 称取 50 mg 二硝基苯肼用正丁醇溶解,加入 3.5 mL 盐酸混匀后,用正丁醇定容至 100 mL。

氢氧化钾-正丁醇溶液(80 mg/mL): 称取 8 g 氢氧化钾加 100 mL 正丁醇使其溶解。置冷暗处过夜,取上部澄清液使用。临用前配制,溶液变黄褐色则应重新配置。

### 2.3 分析步骤

#### 2.3.1 测定

称取 0.05~1.00 g 油样,置于 10 mL 容量瓶中,加正丁醇溶解试样并稀释至刻度取出 1 mL 放入 15 mL 离心试管中,加入 1 mL 2,4-二硝基苯肼溶液,盖上塞子,摇匀。

在 40 °C 水浴中加热 20 min。反应后取出用流水冷却至室温,加入 8 mL 氢氧化钾-正丁醇溶液。涡旋剧烈振荡混匀后,在室温下 3000 r/min 离心 5 min。

以 1 cm 比色杯,用试剂空白调节零点,于 420 nm 处测上层清液的吸光度。

#### 2.3.2 结果计算

试样的羰基价按式(1)进行计算。

$$X = \frac{A}{1545 \times m \times V_2 \times V_1} \times 1000 \quad (1)$$

式中:  $X$ : 试样的羰基价,单位为毫克当量每千克(meq/kg);  $A$ : 测定时样液吸光度;  $m$ : 试样质量,单位为克(g);  $V_1$ : 试样稀释后的总体积,单位为毫升(mL);

$V_2$ : 测定用试剂稀释液的体积,单位为毫升(mL); 1545: 各种羰基化合物毫克当量吸光系数的平均值。

## 3 结果与讨论

### 3.1 分析条件的确定

#### 3.1.1 正丁醇溶剂的选择

GB/T 5009.37-2003<sup>[3]</sup>推荐使用的有机试剂乙醇、苯都需要精制,正丁醇法只用正丁醇一种有机试剂,文献<sup>[12]</sup>报道,目前在全球范围内 90%正丁醇都是以丙烯为原料,利用羰基合成的原理,通过联碳低压工

艺生产而成, 副产物为异丁醇和 2-乙基乙醇, 因此有些文献<sup>[2]</sup>指正丁醇溶剂含有很少的羰基化合物, 进行羰基价测定前不需进行净化, 但也有文献报道一些纯度很高的正丁醇空白吸光度值很高, 使用前需要精制净化。

收集市面不同品牌和纯度的正丁醇, 测定试剂空白吸光度值, 结果见表 1。从表 1 看出, 除了光谱纯正丁醇空白吸光度值小于 0.40 外, 其他所有试剂的吸光度均大于 1.0, 超过最低可接受的空白吸光度值限度 0.35<sup>[13]</sup>, 这表明了大部分市售正丁醇溶剂中也存在大量的内源性羰基化合物, 光谱纯正丁醇含内源性干扰物质最少, 市售色谱纯和优级纯正丁醇内含羰基化合物程度基本一致, 一些市售分析纯正丁醇内羰基化合物含量非常高, 不能作为羰基价测定溶剂使用。另外, 用文献<sup>[8,11]</sup>报道的硼氢化钠对分析纯正丁醇进行精制净化, 见表 2, 结果表明精制并

不能降低其空白溶液吸光度值到 0.35 以下, 这表明加入硼氢化钠并不能很好地去除正丁醇溶剂中的醛和酮类物质, 与文献<sup>[8,11]</sup>结论一致。

为此, 方法选择光谱纯正丁醇作为羰基价测定用溶剂, 省去溶剂精制环节。

### 3.1.2 含氯催化剂的选择

因为氯原子的存在, 使羰基上的氢原子更易质子化, 对生成苯腙有催化作用。现有国标方法用三氯乙酸-苯溶液做反应介质, 并对反应进行催化。本方法根据文献改用更容易获得的盐酸做催化剂<sup>[8,11]</sup>, 以酸化 2,4 - 二硝基苯肼-正丁醇溶液作为反应介质, 检测效果良好。

### 3.1.3 测定波长的选择

油脂中羰基化合物主要是饱和醛、一价不饱和醛、二价不饱和醛和酮, 这些化合物的 2,4 - 二硝基苯肼反应物有较好的吸光度, 取相同浓度的饱和、不

表 1 不同品牌和纯度的正丁醇空白吸光度值(420 nm)  
Table 1 Blank absorbance value (420 nm) of 1-butanol of different brands and purities

| 品牌                | 纯度          | 是否精制 | 生产批次 | 空白吸光度值(水做参比) |
|-------------------|-------------|------|------|--------------|
| SIGMA-ALDRICH(美国) | 色谱纯         | 否    | 1    | 1.9572       |
|                   |             |      | 2    | 2.2930       |
|                   |             |      | 3    | 2.3017       |
| Merck KGaA(德国)    | 色谱纯         | 否    | 1    | 2.3569       |
|                   |             |      | 2    | 2.3113       |
|                   |             |      | 3    | 2.3710       |
| 上海凌峰              | 分析纯         | 否    | 1    | 2.3614       |
|                   |             |      | 2    | 2.6852       |
| 上海凌峰              | 分析纯, 硼氢化钠精制 | 是    | 1    | 1.9488       |
|                   |             |      | 2    | 2.1555       |
|                   |             |      | 3    | 2.0509       |
|                   |             |      | 4    | 1.9931       |
|                   |             |      | 5    | 1.8192       |
| 富华                | 分析纯         | 否    | 1    | 2.5394       |
| 科花                | 分析纯         | 否    | 2    | 4.6798       |
| 科密欧               | 优级纯         | 否    | 1    | 1.4185       |
|                   |             |      | 2    | 1.3959       |
|                   |             |      | 3    | 1.7637       |
| 赛默飞世尔(中国)         | 光谱纯         | 否    | 1    | 0.3829       |
|                   |             |      | 2    | 0.3964       |

饱和醛和酮标准溶液在 350~550 nm 进行吸收光谱扫描, 见图 1。各种醛酮的吸收曲线在 380~420 nm 处有交叉, 文献<sup>[11,14]</sup>表明正丁醇法测定羰基价常用的波长有 390 nm 和 420 nm, 两者相比, 420 nm 处羰基化合物与 2,4-DNPH 反应物的吸光度较高。为选择最佳测定波长, 对这两个波长测定的线性范围、精密度、与国标方法测定结果相关性等指标进行比较, 见图 2~4 和表 2, 数据证明, 两个波长测定结果线性均好, 420 nm 的精密度和与国标方法相关性明显优于 390nm, 为此, 本方法选择 420 nm 为测定波长。

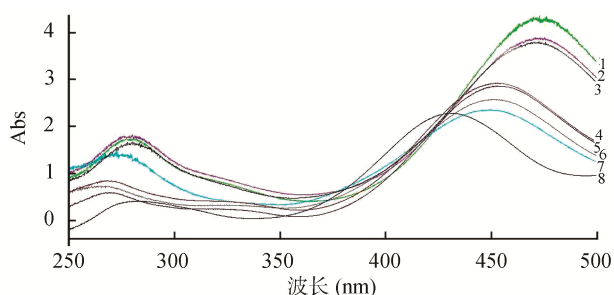


图 1 不同羰基化合物(0.001 mmol/l mL 正丁醇)全扫描光谱叠加图

Fig. 1 Absorption spectra of 2,4-DNPH derivatives of different carbonyl compounds (0.001 mmol/l mL 1-butanol)  
1: 2,4-壬二烯醛; 2: 正戊醛; 3: 2-壬烯醛; 4: 2-戊烯醛; 5: 2-癸烯醛; 6: 2,4-癸二烯醛; 7: 正己醛; 8: 2-辛酮

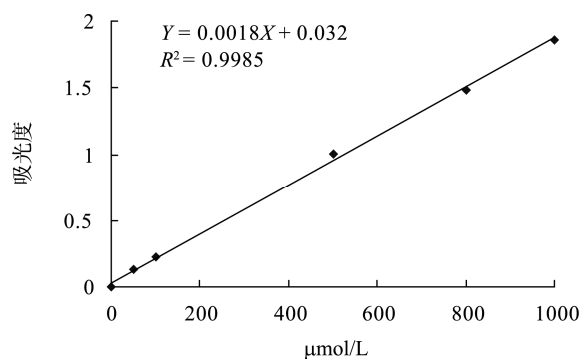


图 2 2-癸烯醛标准曲线(420 nm)

Fig. 2 Calibration curve of 2,4-DNPH derivative of 2-decenal at 420 nm

### 3.1.4 羰基价计算方式的选择

目前计算羰基价的方法有两种, 一种是常数换算法, 其中以 GB/T 5009.37-2003<sup>[3]</sup>和日本油化学会《基准油脂分析试验法》<sup>[15]</sup>(2003 版)为代表, 该法是用苯溶剂中, 羰基化合物与 2,4-DNPH 反应物的吸光

度值乘以 854 毫克当量吸光系数来计算羰基价, 该法的羰基价是用 1 kg 试样中测得的羰基化合物的毫克当量数来表示; 另一种为标准曲线定量法, 日本现有卫生标准和文献<sup>[5-7]</sup>用的就是这种方法, 采用油脂羰基化合物中最常见的 2-癸烯醛做标准物质, 根据样品中羰基化合物与 2,4-DNPH 反应物的吸光度计算出 2-癸烯醛量, 该法的羰基价是用 1 kg 试样中测得的 2-癸烯醛毫摩尔数来表示。

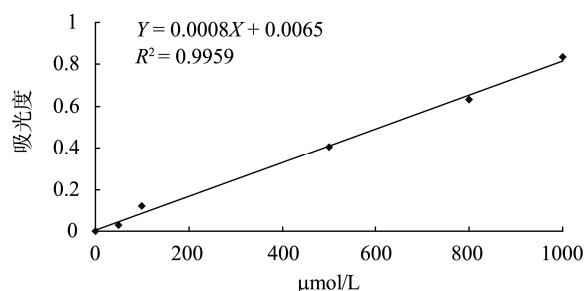


图 3 2-癸烯醛标准曲线(390 nm)

Fig. 3 Calibration curve of 2,4-DNPH derivative of 2-decenal at 390 nm

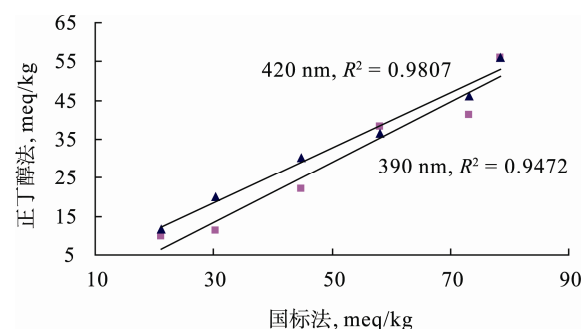


图 4 不同波长正丁醇法测得的羰基价与 GB/T 5009.37 国标法相关性比较

Fig. 4 Correlation curve between carbonyl values of 1-butanol method and GB/T 5009.37 method

由于油脂酸败产生大量的醛类, 酮类羰基化合物, 不可能只产生 2-癸烯醛, 所以日本现有正丁醇方法的羰基价计算和表示方式存在不足。

有鉴于此, 本研究发现, 饱和、不饱和羰基化合物与 2,4-二硝基苯肼反应生成腙, 在 420 nm 处, 正丁醇溶剂中, 都有相对固定不变、相同大小的分子吸光系数; 表 3 是分两次对 1000 μmol/L 浓度的醛酮标准物质进行吸光度值测定的结果, 测定时间相隔半年, 从结果看出两次测定各种醛酮吸光度平均值相

表 2-1 煎炸油脂羰基价的精密度(390 nm)

Table 2-1 Precision of carbonyl values of the different frying oils at 390 nm

| 煎炸时间(h)   | 豆油, 16 | 豆油, 32 | 豆油, 40 | 玉米油, 8 | 玉米油, 16 | 玉米油, 24 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 1         | 38.87  | 38.97  | 60.15  | 10.47  | 3.27    | 20.93   |
| 2         | 36.04  | 43.37  | 63.73  | 12.46  | 11.94   | 21.81   |
| 3         | 36.34  | 38.73  | 58.19  | 10.11  | 16.35   | 27.77   |
| 4         | 40.64  | 40.37  | 49.53  | 6.87   | 13.63   | 31.87   |
| 5         | 38.03  | 42.83  | 59.90  | 8.09   | 12.04   | 12.37   |
| 6         | 39.27  | 43.53  | 43.86  | 11.47  | 10.64   | 17.20   |
| 标准偏差      | 1.77   | 2.21   | 7.56   | 2.09   | 4.40    | 7.04    |
| 平均值       | 38.20  | 41.30  | 55.89  | 9.91   | 11.31   | 21.99   |
| 变异系数, CV% | 4.64   | 5.37   | 13.54  | 21.11  | 38.89   | 32.01   |

表 2-2 煎炸油脂羰基价的精密度(420 nm)

Table 2-2 Precision of carbonyl values of the different frying oils at 420 nm

| 煎炸时间(hr)   | 豆油, 16 | 豆油, 32 | 豆油, 40 | 玉米油, 8 | 玉米油, 16 | 玉米油, 24 |
|------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 1          | 37.40  | 46.10  | 59.51  | 11.79  | 19.51   | 32.04   |
| 2          | 36.69  | 48.33  | 59.69  | 11.98  | 19.44   | 29.58   |
| 3          | 35.30  | 44.44  | 58.69  | 11.30  | 20.99   | 31.93   |
| 4          | 36.83  | 45.94  | 52.75  | 11.01  | 21.17   | 33.65   |
| 5          | 36.26  | 46.32  | 58.50  | 10.63  | 19.58   | 25.73   |
| 6          | 36.63  | 45.75  | 47.67  | 12.94  | 18.931  | 27.92   |
| 标准偏差       | 0.70   | 1.26   | 4.88   | 0.82   | 0.92    | 2.96    |
| 平均值        | 36.52  | 46.15  | 56.13  | 11.61  | 19.94   | 30.14   |
| 变异系数, CV % | 1.92   | 2.73   | 8.70   | 7.08   | 4.59    | 9.82    |

表 3 不同羰基化合物(0.001 mmol/1 mL, 正丁醇, 420 nm)的吸光度值

Table 3 Absorbance of 2,4-DNPH derivative of different carbonyl compounds (0.001 mmol /1 mL 1-butanol, 420 nm)

| 序号 | 标准物质名称        | 测定浓度( $\mu\text{mol/L}$ ) | 测定批次 1 | 测定批次 2(半年后) |
|----|---------------|---------------------------|--------|-------------|
| 1  | 2, 4-壬二烯醛     | 1000                      | 1.4693 | 1.6808      |
| 2  | 正壬醛           | 1000                      | 1.4721 | 1.4683      |
| 3  | 正戊醛           | 1000                      | 1.4382 | 1.4315      |
| 4  | 正己醛           | 1000                      | 1.4493 | 1.4371      |
| 5  | 2-辛酮          | 1000                      | 1.2934 | 1.3706      |
| 6  | 正癸醛           | 1000                      | 1.3671 | 1.3489      |
| 7  | 反式-2-辛烯醛      | 1000                      | 1.7631 | 1.7588      |
| 8  | 反式-2-戊烯醛      | 1000                      | 1.6728 | 1.6879      |
| 9  | 顺式-2, 4-庚二烯醛  | 1000                      | 1.6156 | 1.6655      |
| 10 | 反式-2-癸烯醛      | 1000                      | 1.7539 | 1.7958      |
| 11 | 反式-2, 4-癸二烯醛  | 1000                      | 1.4756 | 1.5597      |
|    | 羰基化合物吸光度平均值   |                           | 1.5246 | 1.5641      |
|    | 羰基化合物毫克当量吸光系数 |                           |        | 1545        |

表 4 不同方法测定不同煎炸时间油脂的羰基价  
Table 4 Carbonyl value of different frying oils by different methods

| 品种      | 羰基价, meq/kg |       |       |      |             |       |
|---------|-------------|-------|-------|------|-------------|-------|
|         | 菜油          |       |       | 棕榈油  |             |       |
|         | 正丁醇法        |       | 国标法   | 正丁醇法 |             | 国标法   |
| 标准曲线    | 常数换算        | 标准曲线  |       | 常数换算 |             |       |
| 煎炸 8 h  | 3.34        | 4.33  | 5.82  | 1.70 | 2.20        | 3.32  |
|         | 3.96        | 5.13  | 5.88  | 1.09 | <b>1.42</b> | 3.44  |
|         | 4.16        | 5.39  | 5.58  | 1.76 | 2.27        | 3.13  |
| 煎炸 16 h | 3.64        | 4.72  | 6.34  | 3.72 | 4.82        | 6.76  |
|         | 4.02        | 5.21  | 6.61  | 3.72 | 4.82        | 6.15  |
|         | 3.92        | 5.07  | 6.21  | 3.62 | 4.70        | 6.17  |
| 煎炸 32 h | 5.30        | 6.87  | 8.02  | 4.31 | 5.59        | 8.09  |
|         | 5.48        | 6.37  | 8.25  | 4.34 | 5.21        | 8.40  |
|         | 5.51        | 6.54  | 8.97  | 4.88 | 5.37        | 8.55  |
| 煎炸 56 h | 14.67       | 19.01 | 25.32 | 8.84 | 11.45       | 19.77 |
|         | 15.08       | 19.54 | 26.29 | 8.65 | 11.20       | 19.29 |
|         | 14.87       | 19.27 | 25.92 | 8.92 | 11.56       | 20.59 |
| 煎炸 64 h | 14.25       | 18.46 | 25.32 | 9.71 | 12.58       | 19.64 |
|         | 14.04       | 18.19 | 25.43 | 9.61 | 12.46       | 18.39 |
|         | 14.23       | 18.43 | 25.12 | 9.81 | 12.70       | 18.56 |

差不多, 且与文献<sup>[5-7]</sup>的吸光度平均值 1.591 相近, 证明各种醛酮毫克当量的吸光度平均值波动范围窄(相对标准偏差 1.85%), 不受时间和实验条件的影响, 趋于常数。为此, 方法参考 HENICK TE AL 法用常数换算法进行定量, 结合本方法研究和文献数据, 将各种醛酮毫克当量的吸光系数设为 1545。

另外, 通过比较常数换算法和标准曲线计算法定量结果的准确性、可靠性以及与现有国标的相关性, 可以看出用吸光度常数换算法计算更简便, 与现有国标测定结果较为一致, 见表 4。

### 3.2 线性范围

2-癸烯醛、2,4-癸二烯醛是煎炸油中主要的醛类化合物, 是亚油酸和油酸的氧化产物, 因此, 这两种物质通常作为羰基化合物研究实验的特征物质。本方法测 2-癸烯醛、2,4-癸二烯醛标准物质的线性相关系数分别为 0.9988, 0.9929, 见图 2, 5, 表明本方法羰基化合物反应产物的吸光度与羰基化合物浓度呈很好的线性关系。

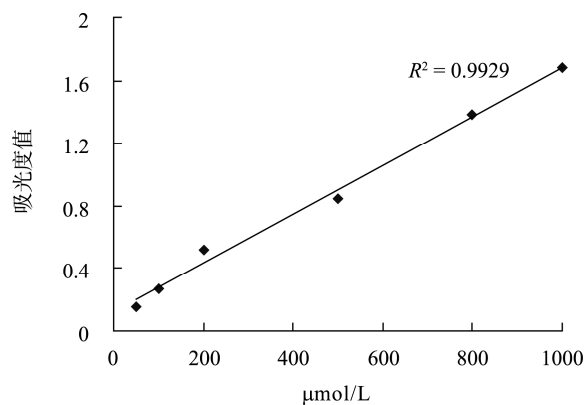


图 5 2,4-癸二烯醛标准曲线

Fig. 5 Calibration curve of 2,4-DNPH derivative of 2,4-decadienal

### 3.3 方法的精密度和回收率

分别制取煎炸时间为 8, 16, 24, 36, 40, 48 h 的玉米油和豆油作为测试样品, 用本方法测定不同油脂的羰基价( $n=6$ ), 变异系数为 1.92~9.82%; 添加水平为 1 mmol/kg(反式-2,4-癸二烯醛)时, 本方法的回收

率在 88%~127%, 结果如表 5, 6 所示。

表 5 正丁醇法测定煎炸油脂的精密度数据  
Table 5 Precision of frying oils by 1-butanol method

| 煎炸时间(h)   | 豆油    |       |       | 玉米油   |        |       |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
|           | 16    | 32    | 40    | 8     | 16     | 24    |
| 1         | 37.40 | 46.10 | 59.51 | 11.79 | 19.51  | 32.04 |
| 2         | 36.69 | 48.33 | 59.69 | 11.98 | 19.44  | 29.58 |
| 3         | 35.30 | 44.44 | 58.69 | 11.30 | 20.99  | 31.93 |
| 4         | 36.83 | 45.94 | 52.75 | 11.01 | 21.17  | 33.65 |
| 5         | 36.26 | 46.32 | 58.50 | 10.63 | 19.58  | 25.73 |
| 6         | 36.63 | 45.75 | 47.67 | 12.94 | 18.931 | 27.92 |
| 标准偏差      | 0.70  | 1.26  | 4.88  | 0.82  | 0.92   | 2.96  |
| 平均值       | 36.52 | 46.15 | 56.13 | 11.61 | 19.94  | 30.14 |
| 变异系数, CV% | 1.92  | 2.73  | 8.70  | 7.08  | 4.59   | 9.82  |

表 6 不同煎炸油脂的加标回收率  
Table 6 Recovery rates of different spiking frying oils

| 名称            | 序号 | 回收率, % |
|---------------|----|--------|
| 初榨花生油         | 1  | 98.7   |
|               | 2  | 117.3  |
|               | 3  | 113.1  |
|               | 4  | 112.9  |
|               | 5  | 91.1   |
|               | 6  | 88.0   |
| 鲜榨花生油(煎炸 2 h) | 1  | 117.8  |
|               | 2  | 114.7  |
|               | 3  | 121.8  |
|               | 4  | 117.3  |
|               | 5  | 94.1   |
|               | 6  | 89.2   |
| 豆油(煎炸 8 h)    | 1  | 97.5   |
|               | 2  | 94.8   |
|               | 3  | 113.8  |
|               | 4  | 114.2  |
|               | 5  | 127.8  |
|               | 6  | 90.6   |
| 玉米油(煎炸 16 h)  | 1  | 106.4  |
|               | 2  | 108.0  |
|               | 3  | 115.4  |
|               | 4  | 114.7  |
|               | 5  | 117.8  |
|               | 6  | 110.6  |

## 4 结 论

本文建立了正丁醇做溶剂, 通过吸光度常数换算煎炸油脂中羰基价的测定方法。在优化实验参数和条件后, 方法精密度为 1.92~9.82%, 加标回收率为 88%~127%; 该方法用正丁醇替代苯, 试剂无需精制, 低毒污染少; 通过所建立的吸光度常数, 可以直接根据测定的吸光度算出来羰基价, 与其他正丁醇羰基价测定方法相比, 无需测定标准物质, 操作简便快速, 所得的羰基价基本反映油脂中羰基化合物的总量, 准确度好, 结果与国家标准推荐方法较为一致, 适合推广应用。

## 参考文献

- [1] Reza FR, Seyed MRM. Carbonyl value in monitoring of the quality of used frying oils [J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 6(17), 18–21.
- [2] Reza FR, Seyed MRM. Determination of carbonyl value in rancid oils: a critical reconsideration [J]. *J Food Lipids*, 2006, 13, 298–305.
- [3] GB/T 5009.37 食用植物油卫生标准的分析方法 4.3 羰基价 [S]  
GB/T 5009.37 Method for analysis of hygienic standard of edible oils 4.3 carbonyl value [S]
- [4] Hisashi K, Tamotsu O. Estimation of total carbonyl content in oxidized oil by 2, 4-dinitrophenylhydrazine [R]. *Published Report*, 1965, 14(4), 167–171.
- [5] Misako TE, Riichiro U, Marie E. Estimation of deterioration in fish oil and oil-containing foods based on carbonyl values using 1-butanol as a solvent [J]. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 2007, 54(1), 54–58.
- [6] Yuki S, Yoshiko C, Syoetu K. Estimation of the deterioration of fried food by the carbonyl value using 1-butanol as a solvent [R]. *Miyagi Prefecture Institute of Public Health and Environment Annual Report*, 2006, 24, 136–138
- [7] Yasushi E, Li CM, Kenshiro F. Estimation of the deterioration of frying oil used for fishery products by the carbonyl value using 2-propanol as a solvent [J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 2003, 69(1), 80–81.
- [8] Henick AS, Benca MF, Mitchell Jr JH. Estimating carbonyl compounds in rancid fats and foods [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1954: 88–91.
- [9] Yasushi Endo, Chang Mo Li, Misako Tagiri-Endo. A modified method for the estimation of total carbonyl compounds in heated and frying oils using 2-propanol as a solvent [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2001, 78 (10): 1021–1023.

- [10] Yakawa N, Takamura H, Matoba T. Determination of total carbonyl compounds in aqueous media [J]. *Ibid*, 1993, 70: 881–884
- [11] Yasushi E, Makoto T, Misako TE. A modified method to estimate total carbonyl compounds in frying oils using 1-butanol as solvent [J]. *J Oleo Sci*, 2003, 52(7): 353–358.
- [12] 丁国荣, 郑勃, 张海波, 等. 丁醇市场分析及预测[J]. *化学工业*, 2012, 6(30): 21–23  
Ding GR, Zheng B, Zhang HB, *et al*. Butanol market situation and forecast [J]. *Chem Ind*, 2012, 6(30): 21–23
- [13] Kazuo M, Kenji K, Toru T. A simple and quick determination of aldehydes in autoxidized vegetable and fish oils [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 68: 748–751
- [14] 李昌模. 使用正丁醇作溶剂测定高温氧化油脂羰基值[J]. *中国油脂*, 2006, 31(6): 78–79.  
Li CM. Determination of carbonyl value in rancid oils using 1-butanol as a solvent [J]. *China Oils Fats*, 2006, 31(6): 78–79.
- [15] 2003 年版基准油脂分析试验法[Z]. 日本油化学会

The standard methods for the analysis of fats, oils and related materials (Edition 2003) [Z]. *Nippon JOCS*.

(责任编辑: 张宏梁)

### 作者简介



韩瑞阳, 本科, 工程师, 主要研究方向为食品分析检测。

E-mail: ruirui\_2006@hotmail.com



蓝芳, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: szlanfang@qq.com