

环保型试剂替代三氯甲烷用于食用油过氧化值测定的可行性研究

程志萍, 付碧容, 吴优, 刘瑞阳, 黄铭阳, 刘治辰
四川省水产学校, 四川 成都 611730
DOI: 10.61369/SSSD.2025180016

摘 要 : 食用油的过氧化值是评估其氧化程度和新鲜度的关键指标, 直接关系到食品安全与公众健康。食用油过氧化值的常规检测采用指示剂滴定法, 但其所用核心试剂三氯甲烷毒性较强, 对检测人员身体健康构成严重威胁, 且废弃物处理环境压力较大。本研究旨在探索低毒性溶剂替代三氯甲烷用于食用油过氧化值测定的可行性。通过筛选异辛烷与乙酸乙酯的混合溶剂, 结合国标法 (GB 5009.227-2023) 进行对比实验, 验证其检测性能。结果表明, 异辛烷 - 乙酸乙酯 - 冰乙酸混合溶剂 (2:2:3, v/v/v) 在精密度、准确度和环保性上均表现优异, 与国标法检测结果无显著差异 ($p>0.05$), 与食用油质控样相对偏差 $\leq 10\%$, 相对标准偏差 $\leq 1.0\%$, 且显著降低了健康与环境风险。该方法为食用油过氧化值的安全化、环保化检测提供了新方案。

关 键 词 : 过氧化值; 三氯甲烷; 替代; 异辛烷; 乙酸乙酯; 食用油检测

Feasibility Study on the Use of Environmentally Friendly Reagents to Replace Trichloromethane for the Determination of Peroxide Value of Edible Oil

Cheng Zhiping, Fu Birong, Wu You, Liu Ruiyang, Huang Mingyang, Liu Zhichen
Sichuan Provincial Aquaculture School, Chengdu, Sichuan 611730

Abstract : The peroxide value of edible oil is a key indicator to evaluate its degree of oxidation and freshness, directly related to food and public health. The routine detection of peroxide value in edible oil adopts the indicator titration method, but its core reagent trichloromethane is highly toxic, a serious threat to the health of the testing personnel, and the disposal of waste products also brings great environmental pressure. This study aims to explore the feasibility of using low-toxicity solvents to replace trichloromethane for the determination of peroxide value in edible oil. By screening the mixed solvent of isooctane and ethyl acetate and comparing it with the national standard method (GB 5009.227-2023) for comparative experiments, its detection performance was verified. The results show the mixed solvent of isooctane-ethyl acetate-ice acetic acid (2:2:3, v/v/v) exhibits excellent precision, accuracy and friendliness, and there is no significant difference with the national standard method ($p>0.05$), the relative deviation of the quality control sample of edible oil less than or equal to 10%, the relative standard deviation is less than or equal to 1.0%, and it significantly reduces health and environmental risks. This provides a new solution for the safe and environmental detection of peroxide value in edible oil.

Keywords : peroxide value; trichloromethane; alternative; isooctane; ethyl acetate; edible oil

引言

食用油作为日常饮食的重要组成部分, 其安全性直接关系到公众健康。过氧化值 (POV) 作为油脂氧化初期的特征指标, 直接反映油脂新鲜度与稳定性, 高水平的过氧化物不仅影响食品的感官品质和营养价值, 还对人体健康产生潜在危害^[1]。因此 POV 检测对食用油质量管控至关重要。目前, 食用油 POV 的测定方法主要参照《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》(GB 5009.227-2023), 其中指示剂滴定法成本低廉、操作简便、易于掌握, 适用性广, 为标准实验室、质检部门和生产企业日常检测的首选方法。但该方法存在关键局限: 检测过程中需以三氯甲烷 - 冰乙酸混合液作为油脂溶剂, 而三氯甲烷具有较强麻醉性和潜在致癌性, 长期使用不仅威胁操作人员健康, 还可能造成实验废液的环境二次污染, 因此开发低毒性、环保型的溶剂替代方案已成为行业迫切需求。基于此, 本研究以“绿色检测”为核心目标, 通过优化异辛烷 - 乙酸乙酯 - 冰乙酸的混合比例, 结合指示剂滴定法的检测原理, 从滴定终点清晰度、检测结果准确性 (与国标方法比对) 及重复性等维度, 全面验证该低毒混合溶剂在食用油 POV 测定中的可行性, 以推动食用油质量检测技术的绿色升级与安全迭代^[2-5]。

一、材料与方法

（一）仪器与试剂

1. 仪器：分析天平、碘量瓶、滴定管等常规实验室设备。
2. 试剂：0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液、碘化钾饱和溶液、淀粉指示剂、异辛烷、乙酸乙酯、冰乙酸、三氯甲烷 - 冰乙酸混合液（2:3, v/v）、食用油质控样、食用油样品。

（二）实验方法

参照《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》（GB 5009.227-2023）指示剂滴定法，采用异辛烷 - 乙酸乙酯混合溶剂替代三氯甲烷。具体步骤见表1：

表1 国标法与改进法实验方法比较

Table 1: Comparison of Experimental Methods between the National Standard Method and the Improved Method

过程	国标法	改进法
样品称量	称取食用油样品 2g ~ 3g（至少精确至 0.001g），置于 250mL 碘量瓶中	同国标法
溶解样品	加入溶剂（三氯甲烷—冰乙酸混合液 2: 3）30mL 溶解	加入溶剂（异辛烷—乙酸乙酯与—冰乙酸混合液）30mL 溶解
反应预处理	加入 1.00mLKI 饱和溶液，盖紧瓶盖，轻轻振摇 0.5min，在暗处放置 3min	同国标法
滴定操作	加 100mL 水，摇匀 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色 加 1mL 淀粉指示剂，继续滴定，并强烈振摇至溶液蓝色消失为终点，记录体积	同国标法
空白试验	油样空白	同国标法

（三）替代试剂筛选

设计三种混合比例（v/v/v），对比其与国标法的检测结果，筛选最优配比，详见表2：

表2 改进法试剂配制比例

Table 2: Proportions for Reagent Preparation of the Improved Method

方法	三氯甲烷	异辛烷	乙酸乙酯	冰乙酸
改进法 1		2	2	3
改进法 2		3	3	4
改进法 3		3	4	3
国标法	2			3

（四）可行性验证

食用油样品：检测不同保存条件下的菜籽油、调和油等 12 个油样，分析两种方法的差异显著性。

质控样验证：采用国标法与改进法测定过氧化值为 0.35 ± 0.04 g/100g 的质控样，评估方法的准确性与精密度。

二、结果与分析

（一）替代试剂筛选结果

确保油相与水相能均匀混合的条件下，筛选出能替代三氯甲

烷的有机试剂异辛烷和乙酸乙酯，在同等条件下进行检测，其筛选结果见表3：

表3 改进法与国标法油样过氧化值筛选结果

Table 3: Screening Results of Peroxide Value in Oil Samples between the Improved Method and the National Standard Method

方法	过氧化值含量 g/100g	相对偏差 %
改进法 1	0.5349	-0.6
改进法 2	0.4074	-24.3
改进法 3	0.3440	-36.1
国标法	0.5383	0.0

结果显示，改进法 1 的相对偏差最小（-0.6%），表明异辛烷 - 乙酸乙酯 - 冰乙酸（2:2:3）混合溶剂的检测 results 与国标法高度一致。

（二）食用油样品检测对比

分别用国标法和试剂改进法 1 在同等条件下对不同油样过氧化值进行测定，并设置平行检验，把两种方法测得的数据用 SPSSAU 统计软件进行配对 t 检验分析，其检测结果见表 4、表 5：

表4 食用油过氧化值检测对照结果

Table 4: Detection and Comparison Results of Peroxide Value in Edible Oil

样本编号	方法 A（国标法）	方法 B（改进法 1）	相差值
1	0.4577	0.4551	-0.0026
2	0.4194	0.4273	0.0079
3	0.4277	0.4386	0.0109
4	0.2837	0.2848	0.0011
5	0.8781	0.8980	0.0199
6	0.1568	0.1547	-0.0021
7	0.1513	0.1502	-0.0011
8	0.03964	0.03812	-0.0015
9	0.05220	0.05400	0.00180
10	0.06704	0.08238	0.01534
11	0.05121	0.04087	-0.01034
12	0.05721	0.04662	-0.01059

注：1号：菜籽油（企业，开封10个月）；2号：调和油（开封10个月）；3号：花生油（开封10个月）；4号：葵花籽油（开封10个月）；5号：菜籽油（作坊，开封10个月）；6号：亚麻籽油（开封10个月）；7号：茶油（开封1年）；8号：菜籽油（未开封）；9号：调和油（未开封）；10号：花生油（未开封）；11号：葵花籽油（未开封）；12号：亚麻籽油（未开封）

表5 过氧化值检测配对 t 检验分析结果

Table 5: Analysis Results of Paired t-test for Peroxide Value Detection

配对编号	项	平均值	标准差	平均值差值	t	p
配对 1	方法 A（国标法）	0.25	0.25	-0.00	-0.876	0.400
	方法 B（改进法 1）	0.26	0.26			

上表可以看出：配对数据均未呈现出差异性（p>0.05）。

（三）质控样验证结果

用食用油质控样为标准物质，采用国标法和改进法 1 在相同条

件下进行过氧化值测定，其检测结果见表6：

表6 食用油质控样过氧化值测定结果
Table 6: Determination Results of Peroxide Value in Edible Oil Quality Control Samples

检测方法	平均值 g/100g	相对标准偏差 %	相对标准偏差 %	质控样含量 g/100g	相对偏差 %
国标法	0.3776	1.0	0.38	0.35 ± 0.04	8.6
改进法1	0.3753	0.8	0.38	0.35 ± 0.04	8.6

从以上数据可以看出，在本实验条件下，采用国标法与改进法1测定质控样的结果均为0.38 g/100g，与质控样标准值0.35 g/100g的相对偏差为8.6%（≤允许偏差10%）；且多次平行测定的相对标准偏差（RSD）国标法为1.0%（≤5%），改进法为0.8%（≤5%），表明改进法1准确度高、精密度良好，不逊于国标法。

三、讨论

本研究通过系统性实验验证了异辛烷 - 乙酸乙酯混合溶剂替代三氯甲烷的可行性。改进法1（异辛烷 - 乙酸乙酯 - 冰乙酸

（2:2:3））在油脂溶解能力、反应一致性和检测精度上表现最优，其与国标法相对偏差仅为0.6%，显著优于其他配比。对不同油样与食用油质控样进行过氧化值测定，改进法1与国标法无显著差异，证明该改进法进行食用油过氧化值测定具有可行性。此外，异辛烷密度较低（0.69 g/mL），滴定过程中油层位于上层，可减少空气氧化干扰，但为了避免碘的挥发，滴定过程中应使用碘量瓶，以提升检测准确性^[6-10]。

从环保角度看，异辛烷和乙酸乙酯均为低毒溶剂，无致癌性，且乙酸乙酯可生物降解，符合绿色化学理念。相较于三氯甲烷，改进法显著降低了实验室环境风险和操作人员健康隐患，降低了环保压力。

异辛烷 - 乙酸乙酯替代法在技术层面上要等效于GB5009.227-2023第一法，应用到更多的场景，还需进一步进行验证。

综上，本研究提出的异辛烷 - 乙酸乙酯混合溶剂体系为食用油过氧化值的安全检测提供了可靠方案，具有良好的推广应用前景。

参考文献

[1] 黄双庆, 黄玲, 李建新, 等. 保健食品中原料油过氧化值测定过程中影响结果的因素分析 [J]. 农产品加工, 2022, (11): 81-84. DOI: 10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2022.06.021.

[2] 郭娜, 王鹤达, 江秀明, 等. 建立衰减全反射 - 傅里叶变换红外光谱法测定食用油的过氧化值 [J]. 河南工业大学学报 (自然科学版), 2022, 43(05): 9-13. DOI: 10.16433/j.1673-2383.2022.05.002.

[3] 吴兹森. 基于 MOF 材料的光化学法检测食用油过氧化值及抗氧化剂 [D]. 集美大学, 2022. DOI: 10.27720/d.cnki.gjmdx.2022.000011.

[4] 罗珮妍. 食用油中不同因素对过氧化值影响的探究 [J]. 食品安全导刊, 2021, (18): 76-78. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2021.18.047.

[5] 罗磊. Fe3O4@COOH 纳米酶比色检测食用植物油过氧化值的研究 [D]. 湖南农业大学, 2022. DOI: 10.27136/d.cnki.ghunu.2022.001156.

[6] 赵嘉丽, 王贵正, 周全功, 等. 植物油中过氧化值测定方法研究 [J]. 食品安全导刊, 2024, (28): 71-73. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2024.28.010.

[7] 刘翠玲, 杨雨菲, 田芳, 等. 基于太赫兹时域光谱的食用油过氧化值定量分析研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(05): 1387-1392.

[8] 杨忠芳, 陈贻钢, 陈玲, 等. 食用油中酸价、过氧化值的测定能力验证结果分析 [J]. 食品安全导刊, 2024, (18): 82-86. DOI: 10.16043/j.cnki.cfs.2024.18.052.

[9] 吴玉炜. 植物油过氧化值检测方法的研究 [J]. 中国食品工业, 2023, (09): 68-71.

[10] 程慧, 刘顺, 关洪宣. 两种滴定法测定食用油中过氧化值和酸价的不确定度评价 [J]. 食品与机械, 2022, 38(01): 73-77+99. DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2022.01.011.