

利用二茂铁检测植物油过氧化值方法的建立

Establishment of method for estimation of peroxide value in vegetable oil with ferrocene

姚云平¹ 于淼航¹ 陈丽媛¹ 刘丹¹ 李昌模^{1,2}

YAO Yun-ping¹ YU Miao-hang¹ CHEN Li-yuan¹ LIU Dan¹ LI Chang-mo^{1,2}

(1. 天津科技大学食品科学与工程学院, 天津 300457; 2. 桂发祥十八街麻花食品(天津)有限公司, 天津 300221)

(1. College of Food Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Gui Faxiang 18th Street Mahua Food [Tianjin] Co., Ltd., Tianjin 300221, China)

摘要:通过优化二茂铁与氢过氧化物反应的试验条件,建立了一种基于二茂铁检测植物油过氧化值的方法。结果表明,最佳检测条件为 1 mL 油样与 1 mL 二茂铁标准溶液混合,加入 0.1 mL 甲酸,异丙醇定容至 5 mL,在 60 °C 下加热 40 min,检测波长 310 nm。该方法的标准曲线为 $y=0.175 2x+0.220 2$ ($R^2=0.999 6$),检出限 0.08 mmol/L,定量限 0.26 mmol/L,添加回收率 98.16%~100.03%。二茂铁法和碘量滴定法对实际油样的检测结果具有良好的线性关系,说明二茂铁法可应用于植物油过氧化值的检测。

关键词:二茂铁;植物油;过氧化值;检测方法

Abstract: By studying the influence of various experimental conditions on the experimental results during the reaction of ferrocene and hydroperoxide, a method for detecting the peroxide value of vegetable oils has been established. The experimental results showed that the best experimental conditions were mixing 1 mL of oil sample with 1 mL of ferrocene standard solution, 0.1 mL formic acid was added, then add isopropanol to 5 mL, heating temperature was 60 °C, heating time was 40 min, and detection wavelength was 310 nm. The standard curve of this method was $y=0.175 2x+0.220 2$ ($R^2=0.999 6$), the LOD was 0.08 mmol/L, the LOQ was 0.26 mmol/L, the recovery rate was 98.16%~100.03%. The results showed that the ferrocene method and the iodometric titration method have a good correlation. The ferrocene method can be used to detect peroxide value.

Keywords: ferrocene; vegetable oils; peroxide value; determination method

油脂在工业生产以及人们日常生活中应用广泛,油脂的质量与人们的健康息息相关。但是在生产加工以及使用过程中油脂会发生氧化,产生各种氧化产物,这些物质会对油脂的品质以及人们的健康产生不良影响^[1]。

过氧化值(POV)是反映油脂新鲜程度和质量的重要指标^[2]。碘量滴定法是目前检测油脂过氧化值最常用的方法^[3]。但是,碘化钾对氧非常敏感,环境中的氧会影响其检测结果^[4]。有试验^[5]发现,油脂中的不饱和脂肪酸对碘有吸收作用,会导致检测结果偏低。此外,碘量滴定法还存在操作繁琐,取样量大,试剂使用量大,反应终点不易判断,检测结果容易受到操作者主观影响等问题^[6-7],这些因素都会影响检测结果的准确性。

目前也有一些其他方法用于检测油脂的过氧化值。如:化学发光(CL)法,该方法虽然可以检测到较低浓度的脂质氢过氧化物,但是化学发光的强度却容易受油脂的种类和浓度的影响^[8-10];傅里叶红外光谱法,利用三苯基磷与氢过氧化物的反应可以定量检测各种食用油的过氧化值,但是反应产物与三苯基磷的光谱存在交叉干扰的潜在风险^[11-14];2-硫代巴比妥酸(TBA)法,因其简单和可重复性高且成本低而被广泛应用于油脂、未加工的肉类和鱼类产品等食品基质中^[15],但样品需要经过高温和酸处理,可能存在人为的过氧化反应,影响最终的检测结果^[16-17];亚铁离子氧化法^[18-19],具有简单快速、试剂使用量小、特异性好等优点,但是其吸收系数会受到多种因素的影响,同时线性范围窄,再现性低等问题也限制该方法的应用^[20]。

二茂铁是一种过渡金属氧化物,由两个环戊二烯和一个铁原子组成^[21-22],具有可逆的氧化还原特性,常被用作还原剂或者催化剂。较其他检测方法中使用的试剂,二茂铁具有更好的热稳定性和化学稳定性^[23-24]。Chen 等^[25]报道了二茂铁衍生聚合物探针在电化学生物传感中的应用,该研究证明,基于二茂铁聚合物的纳米传

基金项目:国家重点研发计划(编号:2019YFC1606202);国家自然科学基金青年基金项目(编号:31901650)

作者简介:姚云平,女,天津科技大学博士,讲师。

通信作者:李昌模(1971—),男,天津科技大学教授,博士。

E-mail: licm@tust.edu.cn

收稿日期:2021-01-21

感器应检测过氧化氢是可行的。Murgandani 等^[26] 报告了一种灵敏、快速且具有选择性的安培法测量亚油酸和亚麻酸及其氢过氧化物,该方法主要通过氢过氧化物氧化二茂铁而形成阴极电流,通过对电流的测定评价样品的氧化程度,且试验结果不受还原剂和其他过氧化物的干扰。前人的研究证实了二茂铁与氢过氧化物可发生计量反应的可行性。但是直接应用二茂铁来检测油脂的过氧化值还未见报道。

试验拟以二茂铁作为反应试剂,利用二茂铁与油脂中的过氧化物发生的反应,采用化学计量学方法建立过氧化物与二茂铁反应的线性关系,以期开发一种快速、准确、方便的油脂过氧化值的检测方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

花生油:市售;

异丙醇、甲酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

过氧化氢异丙苯标准品(CHP):纯度 80%,上海麦克林生化科技有限公司;

二茂铁标准品:纯度 98%,上海麦克林生化科技有限公司;

紫外—可见分光光度计:Evolution 300 型,赛默飞世尔科技公司;

恒温水浴锅:HH-S 型,江苏国胜实验仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 标准液及油样制备

(1) 二茂铁标准溶液:准确称取 0.54 g 二茂铁标准品置于烧杯中,加入适量异丙醇溶解后倒入 100 mL 容量瓶中,用异丙醇定容,即得浓度为 29 mmol/L 的二茂铁标准溶液,氮封后放置在 4 °C 下备用。

(2) 过氧化氢异丙苯溶液:准确称取 0.6 g 过氧化氢异丙苯标准品(纯度 80%)置于 10 mL 棕色容量瓶中,异丙醇定容,配置成浓度为 315.4 mmol/L 的过氧化氢异丙苯母液,然后逐级稀释为 3.15~44.15 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液,氮封后放置在 4 °C 下备用。

(3) 油样的制备:准确称取 0.4 g 食用油置于 10 mL 容量瓶中,用异丙醇定容,氮封后放置在 4 °C 下备用。

1.2.2 最佳吸收波长的确定 分别取 15.77,7.89 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液各 1 mL 于 2 支干净的试管中,各加入 1 mL 二茂铁标准溶液和 0.1 mL 甲酸后用异丙醇定容至 5 mL(相当于过氧化氢异丙苯的浓度为 3.15,1.58 mmol/L)。在恒温水浴锅中 60 °C 下反应 40 min,反应结束后立即用流动的水冷却至室温,使用紫外分光光度计在 200~600 nm 范围内进行全波长扫描,异丙醇作为空白校准基线,通过对比样品吸光度之间的关系,按式(1)计算离散系数,确定最佳吸收波长。

$$V_s = \frac{\sigma}{\mu}, \quad (1)$$

式中:

V_s ——离散系数;

σ ——吸光度值的标准差;

μ ——吸光度值的平均值。

1.2.3 反应摩尔比的确定 取 0.1 mL 二茂铁标准溶液和 1 mL 不同浓度(3.15~44.15 mmol/L)的过氧化氢异丙苯溶液于不同的试管中,加入 0.1 mL 甲酸后用异丙醇定容至 5 mL。在 60 °C 的恒温水浴条件下加热 40 min,结束后立即用流动水冷却至室温,使用异丙醇校准基线在 310 nm 处检测吸光度值,通过二茂铁与过氧化氢异丙苯在不同摩尔比时的吸光度确定二者反应的饱和摩尔比。

1.2.4 酸催化剂的选择 试管中加入 1 mL 二茂铁标准溶液后,加入 1 mL 浓度为 15.77 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液,然后分别加入 0.1 mL 有机酸(甲酸,乙酸)和无机酸(硫酸),异丙醇定容至 5 mL。60 °C 的恒温水浴锅中反应 40 min,反应完成后在 200~600 nm 下进行全波长扫描。

1.2.5 温度和时间的影响 选择 30,40,50,60,70 °C 5 组不同的温度。每个样品中分别加入 1 mL 二茂铁标准溶液和 1 mL 浓度为 15.77 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液,加入 0.1 mL 甲酸后用异丙醇定容至 5 mL,在不同的反应温度下加热 40 min,反应后冷却至室温在 310 nm 处进行检测。设置 10,20,30,40,50 min 反应时间,同样的反应条件下在 310 nm 处检测吸光度变化。

1.2.6 过氧化氢异丙苯标准曲线的绘制 取 0.1,0.2,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,1.0 mL 浓度为 15.77 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液于试管中,加入 1 mL 二茂铁标准溶液和 0.1 mL 甲酸,异丙醇定容至 5 mL,在最佳检测条件下以过氧化氢异丙苯的浓度(x)为横坐标,吸光度值(y)为纵坐标绘制标准曲线。按式(2)计算油脂过氧化值。

$$P_v = \frac{(Y-B) \times V}{A \times M}, \quad (2)$$

式中:

P_v ——过氧化值,mmol/kg;

Y ——样品的吸光度;

B ——空白的吸光度;

A ——标准曲线的系数;

M ——取样量,g;

V ——定容体积,mL。

1.2.7 检出限和定量限 参照文献^[27]的方法确定二茂铁法的检出限。在玻璃管中分别加入 0.0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0 mL 的 1.58 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液,再加入 1 mL 二茂铁标准溶液和 0.1 mL 的甲酸,用异丙醇定容至 5 mL(相当于样品中过氧化氢异丙苯浓度为 0.00,0.03,0.06,0.10,0.13,0.16,0.19,0.22,0.25,0.28,0.32 mmol/L)。在恒温水浴锅中 60 °C 加热 40 min,加热结束后立即用流动水冷却至室温,在 310 nm 处检测其吸光度。得到检出限的估计值后按照加

标浓度为估计检出限的 1~5 倍范围确定过氧化氢异丙苯添加量,在干净的试管中加入合适的过氧化氢异丙苯溶液(15.77 mmol/L),再加入 1 mL 二茂铁标准溶液和 0.1 mL 的甲酸,用异丙醇定容至 5 mL,在 60 °C 下加热 40 min,加热结束后立即用流动水冷却至室温,在 310 nm 处检测吸光度值,共检测 7 组平行。根据式(3)求得方法检出限,以方法检出限的 3.3 倍为定量限。

$$L_D = st_{(n-1,1-\alpha)}, \quad (3)$$

式中:

L_D ——方法检出限,mmol/L;

s ——加标样品测试结果的标准偏差;

t ——自由度为 $n-1$ 时的 Student's 值,可查值表得到,当 $n=7$ 时,在 99% 置信区间($\alpha=0.01$)下, $t=3.14$;

n ——加标样品数量,一般取 7。

1.2.8 回收率 在试管中分别加入 1 mL 空白油样、低加标油样(3.15 mmol/L 过氧化氢异丙苯)、中加标油样(7.89 mmol/L 过氧化氢异丙苯)、高加标油样(12.62 mmol/L 过氧化氢异丙苯),再加入 1 mL 二茂铁标准溶液和 0.1 mL 的甲酸,用异丙醇定容至 5 mL,在 60 °C 条件下加热 40 min,然后在 310 nm 下检测样品的吸光度值。

1.2.9 滴定法测定过氧化值 按 GB 5009.227—2016 执行。

2 结果与分析

2.1 最佳吸收波长的确定

为了选择最佳检测波长,考察过氧化氢异丙苯浓度为 1.58,3.15 mmol/L 时与二茂铁反应的全波长(200~600 nm)扫描图,结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在 300~400 nm 的范围内随着过氧化氢异丙苯浓度的增加样品吸光度值变大,虽然最大吸收波长在 318 nm 处,但是通过对比吸光度值离散系数(表 1)可知,在 310 nm 处吸光度值的离散系数最大,即在 310 nm 处的空白样品的吸光度与标准样品吸光度的差值最大,检测最为灵敏。所以选择 310 nm 为最佳检测波长。

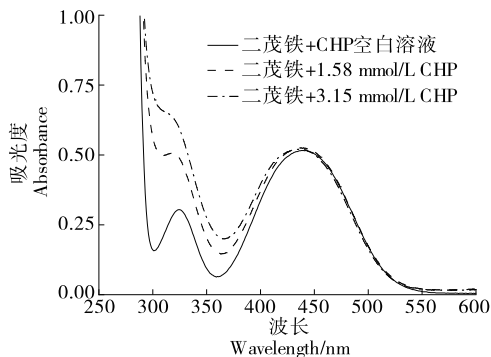


图 1 最佳检测波长的优化

Figure 1 Optimization of the best detection wavelength

表 1 不同波长下吸光度值离散系数

Table 1 Dispersion coefficient of absorbance value at different wavelengths

波长/nm	离散系数/%	波长/nm	离散系数/%
310	40.56	325	25.89
315	34.44	330	24.57
320	29.21		

2.2 反应摩尔比的确定

由图 2 可知,二茂铁与过氧化氢异丙苯反应的饱和摩尔比($n_{\text{二茂铁}} : n_{\text{过氧化氢异丙苯}}$)为 1 : 4,说明二茂铁结构中 2 个环戊二烯可以与 4 个过氧化物结合或者每个环戊二烯与一个过氧化物结合,其余两个过氧化物与铁形成络合物。为了保证在标准曲线范围内二茂铁过量且吸光度值处于检测器的最佳检测范围,选择二茂铁标准溶液的浓度为 29 mmol/L,过氧化氢异丙苯标准溶液的浓度为 15.77 mmol/L。

2.3 酸性催化剂的优化

二茂铁在酸性条件下与氢过氧化物反应,选择硫酸、甲酸、乙酸,分别加入二茂铁溶液以及二茂铁与过氧化氢异丙苯的混合溶液中,并进行全波长扫描。结果发现由甲酸提供的氢离子浓度可使催化反应进行的同时,保证二茂铁不分解,硫酸(强酸)使二茂铁分解而乙酸存在下没有显示反应性,故选择甲酸作为催化剂。

如图 3 所示,随着甲酸体积分数的增大,二茂铁与过氧化氢异丙苯反应产物在 310 nm 范围内的吸光度值不断升高,表明酸性催化剂体积分数的升高有助于反应的进行。但是,过低的酸性条件可能会破坏二茂铁与过氧化氢异丙苯反应产物的结构^[28]。因此,最终选择体积分数为 2% 的甲酸,验证实验也表明在该酸性催化剂条件下,过氧化氢异丙苯不会发生分解。

2.4 温度对反应的影响

由图 4 可知,二茂铁与过氧化氢异丙苯的反应随温度的提高形成反应产物的含量不断增加,当 60 °C 后反应

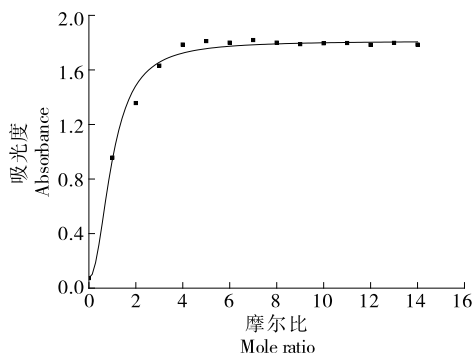


图 2 过氧化氢异丙苯与二茂铁反应摩尔比

Figure 2 The reaction mole ratio of CHP and ferrocene

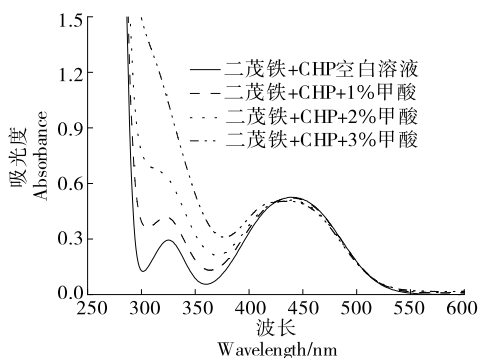


图3 甲酸浓度对吸光度的影响

Figure 3 Influence of formic acid concentration on absorbance

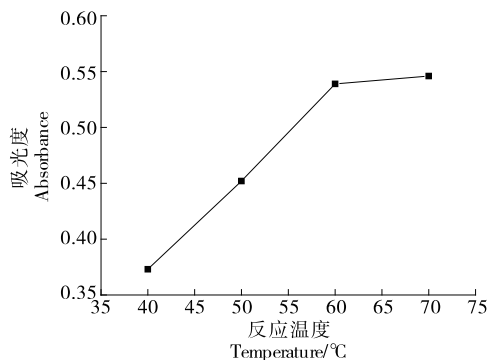


图4 反应温度对样品吸光度的影响

Figure 4 The influence of reaction temperature on sample absorbance

基本达到了平衡,温度再升高其生成物含量变化微弱。考虑到氢过氧化物容易受到高温的影响而发生变化,所以选择 60 °C 作为最佳反应温度。

2.5 反应时间的影响

由图 5 可知,随着加热时间的延长反应产物含量增加,当在 60 °C 加热 40 min 时,二茂铁与过氧化氢异丙苯的反应达到平衡状态,即使增加反应时间反应产物含量恒定。故选择 40 min 作为最佳反应时间。通过滴定验证过氧化氢异丙苯浓度的方法检验过氧化氢异丙苯在 60 °C 加热 40 min 后的稳定性,结果表明在该条件下过氧化氢异丙苯不会发生变化。

2.6 标准曲线的制定

在 310 nm 处,过氧化氢异丙苯浓度和吸光度值之间的线性回归方程为 $y = 0.175 2x + 0.220 2, R^2 = 0.999 6$ 。标准曲线线性方程呈现了良好的线性关系,可以作为过氧化物的定量方法用于检测。浓度为 0.00, 0.03, 0.06, 0.10, 0.13, 0.16, 0.19, 0.22, 0.25, 0.28, 0.32 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液与二茂铁反应后在 310 nm 处的吸光度曲线结果如图 6 所示。曲线在 0.126 mmol/L 处出现明显拐点,在 0.126~0.630 mmol/L 的范围内选择空白样

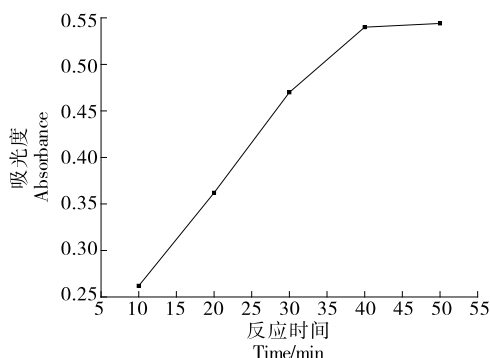


图5 反应时间对样品吸光度的影响

Figure 5 The effect of reaction time on sample absorbance

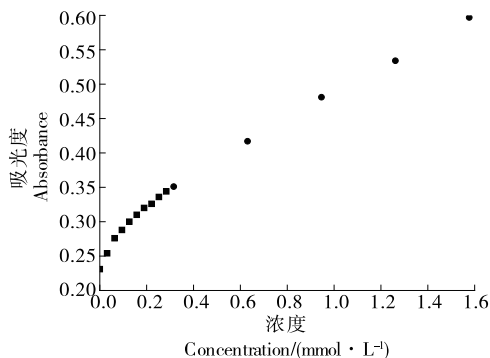


图6 过氧化氢异丙苯在低浓度处的折点

Figure 6 The breakpoint of cumene hydroperoxide at low concentration

品加标浓度为 0.473 mmol/L,平行检测 7 个样品。7 个平行样品吸光度值的检测结果为 0.376 ± 0.003 , 根据式(3)得到二茂铁法的检出限为 0.08 mmol/L,定量限为 0.26 mmol/L。

2.7 添加回收率

称取 0.20 g 花生油,添加 0.1 mL 浓度为 3.15, 7.89, 12.62 mmol/L 的过氧化氢异丙苯溶液配置成低、中、高加标油样,转换成过氧化物值分别为 15.44, 39.74, 63.10 mmol/kg,称取油样时,每次称取都有些差异导致过氧化物含量发生波动,计算结果如表 2 所示。

计算结果表明,二茂铁方法的加标回收率在 98.16%~100.03%,二茂铁检测方法与过氧化物含量检测结果具有很好的对应性,完全符合作为检测方法对过氧化物的检测,说明该方法能有效检测油脂中的氢过氧化物含量。

2.8 两种方法对实际样品的检测比较

取 4 组新鲜的花生油置于烧杯中,分别在 120 °C 下加热 0, 1, 3, 5 h,加热后的样品分别使用二茂铁法和滴定法进行检测。

以二茂铁法测得过氧化值 (mmol/kg) 为横坐标 (x),

表 2 二茂铁法的添加回收率

Table 2 Standard addition recovery rate of ferrocene method

样品	过氧化氢异丙苯加标量/(mmol · L ⁻¹)	过氧化值/(mmol · kg ⁻¹)	添加回收率/%
空白油样		15.90±0.16	
低加标油样	3.15	34.16±0.57	100.03±1.67
中加标油样	7.98	51.31±0.37	100.02±0.72
高加标油样	12.62	72.26±4.29	98.16±5.94

以滴定法测得过氧化值(mmol/kg)为纵坐标(y),建立线性回归方程。两者的线性回归方程为 $y = 0.883 4x - 3.590 3, R^2 = 0.996 7$,说明两种方法对实际油样的检测结果具有良好的线性关系,但是也观察到其斜率不为 1,由于油脂体系较为复杂,二茂铁可能会与油脂中的其他成分发生反应(含氧自由基、过氧自由基等),导致检测结果增大,这一现象需要通过进一步的试验去解释,同时也观察到回归方程与 y 轴不交于零点处,这可能是由于二茂铁法中油脂完全处于有机试剂中,其氧化产物更容易被完全反应,所以其过氧化值较大。

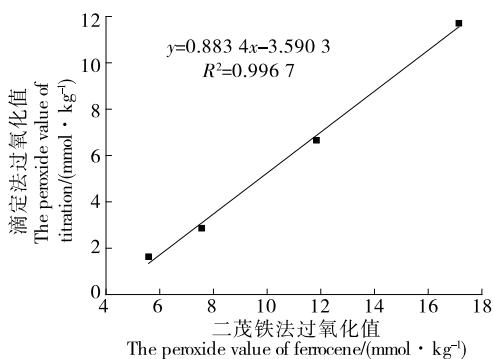


图 7 植物油样品两种方法检测结果的比较

Figure 7 Comparison of the detection results of two methods for vegetable oil

3 结论

通过试验,发现油脂中的过氧化物与二茂铁进行反应具有对应关系;将二茂铁方法与国标滴定法进行比较,发现两种方法具有良好的线性关系,且二茂铁法具有试剂性质稳定不受空气和光照影响,取样量少,试剂使用量少,操作过程简单的特点。

参考文献

[1] KATO S, SHIMIZU N, HANZAWA Y, et al. Determination of triacylglycerol oxidation mechanisms in canola oil using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. NPJ Science of Food, 2018, 2(1): 1-10.
 [2] SHIOZAWA S, TANAKA M, OHNO K, et al. Re-evaluation of per-

oxide value as an indicator of the quality of edible oils[J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2007, 48(3): 51-57.
 [3] ANTOLOVICH M, PRENZLER P D, PATSALIDES E, et al. Methods for testing antioxidant activity[J]. Analyst, 2002, 127(1): 183-198.
 [4] MEHTA B M, DARJI V B, APARNATHI K D. Comparison of five analytical methods for the determination of peroxide value in oxidized ghee[J]. Food Chemistry, 2015, 185: 449-453.
 [5] SUN Yue-e, WANG Wei-dong, CHEN Hong-wei, et al. Autoxidation of unsaturated lipids in food emulsion[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2011, 51(5): 453-466.
 [6] RUIZ A, CANADA M J A, LENDEL B. A rapid method for peroxide value determination in edible oils based on flow analysis with Fourier transform infrared spectroscopic detection[J]. Analyst, 2001, 126(2): 242-246.
 [7] EYMARD S, GENOT C. A modified xylenol orange method to evaluate formation of lipid hydroperoxides during storage and processing of small pelagic fish[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2003, 105(9): 497-501.
 [8] BUNTING J P, GRAY D A. Development of a flow injection chemiluminescent assay for the quantification of lipid hydroperoxides[J]. Journal of American Oil Chemists Society, 2003, 80(10): 951-955.
 [9] STEPANYAN V, ARNOUS A, PETRAKIS C, et al. Chemiluminescent evaluation of peroxide value in olive oil[J]. Talanta, 2005, 65(4): 1 056-1 058.
 [10] SZTEREK A, LEWICKI P P. A new chemiluminescence method for detecting lipid peroxides in vegetable oils[J]. Journal of American Oil Chemists Society, 2010, 87(4): 361-367.
 [11] VAN DE VOORT F R, SEDMAN J, SHERAZI S T H. Correcting for underlying absorption interferences in Fourier transform infrared trans analysis of edible oils using two-dimensional correlation techniques[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(5): 1 532-1 537.
 [12] DOBARGANES M C, VELASCO J. Analysis of lipid hydroperoxides[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002, 104(7): 420-428.
 [13] WANG Ning, MA Tian, YU Xiu-zhu, et al. Determination of peroxide values of edible oils by ultraviolet spectrometric method[J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(5): 1 412-1 417.
 [14] TALPUR M Y, SHERAZI S T H, MAHESAR S A, et al. A simplified UV spectrometric method for determination of peroxide value in thermally oxidized canola oil[J]. Talanta, 2010, 80(5): 1 823-1 826.
 [15] PAPASTERGIADIS A, MUBIRU E, VAN LANGENHOVE H, et al. Malondialdehyde measurement in oxidized foods: Evaluation of the spectrophotometric thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) test in various foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(38): 9 589-9 594.
 [16] GANHAO R, ESTEVEZ M, MORCUENDE D. Suitability of the TBA method for assessing lipid oxidation in a meat system with added phenolic-rich materials[J]. Food Chemistry, 2011, 126(2): 772-778.

(下转第 149 页)

- 322-325.
- [4] 吴宇桐, 崔梦晗, 王宇琦, 等. 超声辅助冷冻技术的作用机制及其对食品品质影响的研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(17): 275-280.
- [5] 陈羚, 司玮, 谢海洋, 等. 冷冻食品解冻技术研究[J]. 粮食流通技术, 2017(2): 34-35.
- [6] 邢云霞, 冯云龙, 董文舒. 浅谈真空冷冻干燥技术在食品加工中的应用与前景[J]. 食品安全导刊, 2020(33): 183.
- [7] TANG Jun-yan, ZHANG Hai-nan, TIAN Chang-qing, et al. Effects of different magnetic fields on the freezing parameters of cherry[J]. Journal of Food Engineering, 2020, 278: 109949.
- [8] TANG Jun-yan, SHAO Shuang-quan, TIAN Chang-qing. Effects of the magnetic field on the freezing process of blueberry[J]. International Journal of Refrigeration, 2020, 113: 288-295.
- [9] TANG Jun-yan, SHAO Shuang-quan, TIAN Chang-qing. Effects of the magnetic field on the freezing parameters of the pork[J]. International Journal of Refrigeration, 2019, 107: 31-38.
- [10] MOK J H, HER J, KANG T, et al. Effects of pulsed electric field (PEF) and oscillating magnetic field (OMF) combination technology on the extension of supercooling for chicken breasts[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 196(10): 27-35.
- [11] ALIZADEH E, CHAPLEAU N, DE LAMBALLERIE M, et al. Effects of freezing and thawing processes on the quality of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets[J]. Journal of Food Science, 2007, 72(5): 279-284.
- [12] VEGA-WARNER V, MERKEL R A, SMITH D M. Composition, solubility and gel properties of salt soluble proteins from two bovine muscle types[J]. Meat Science, 1999, 51(3): 197-203.
- [13] LI Bing, SUN Da-wen. Novel methods for rapid freezing and thawing of foods: A review[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 54(3): 175-182.
- [14] BARBERA S. WHC trend, an up-to-date method to measure water holding capacity in meat[J]. Meat Science, 2019, 152(6): 134-140.
- [15] LAGERSTEDT A, ENFAELT L, JOHANSSON L, et al. Effect of freezing on sensory quality, shear force and water loss in beef *M. longissimus dorsi*[J]. Meat Science, 2008, 80(2): 457-461.
- [16] BERTRAM H C, ENGELSEN S B, BUSK H, et al. Water properties during cooking of pork studied by low-field NMR relaxation: Effects of curing and the RN-gene[J]. Meat Science, 2004, 66(2): 437-446.
- [17] MANCINI R A, HUNT M C. Current research in meat color[J]. Meat Science, 2005, 71(1): 100-121.
- [18] BUYS E M, KRÜGER J, NORTJÉ G. Centralised bulk pre-packaging of fresh pork retail cuts in various gas atmospheres[J]. Meat Science, 1994, 36(3): 293-308.
- [19] 郝生宏, 杨荣芳, 富新华, 等. 不同贮存条件对冷鲜猪肉品质的影响[J]. 辽宁农业职业技术学院学报, 2009, 11(1): 4-6.
- [20] 陈雨晴, 吕峰, 俞灿杰. 石莼多酚对冷藏猪肉丸的保鲜效果[J]. 现代食品科技, 2020, 36(10): 171-178.
- [21] MISAKIAN M, KAUNE W T. Optimal experimental design for in vitro studies with ELF magnetic fields[J]. Bioelectromagnetics, 1990, 11(3): 251-255.
- (上接第 80 页)
- [17] MENDES R, CARDOSO C, PESTANA C. Measurement of malondialdehyde in fish: A comparison study between HPLC methods and the traditional spectrophotometric test [J]. Food Chemistry, 2009, 112(4): 1 038-1 045.
- [18] DERMIS S, CAN S, DOGRU B. Determination of peroxide values of some fixed oils by using the mFOX method[J]. Spectroscopy Letters, 2012, 45(5): 359-363.
- [19] DELONG J M, PRANGE R K, HODGES D M, et al. Using a modified ferrous oxidation-xylene orange (FOX) assay for detection of lipid hydroperoxides in plant tissue[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(2): 248-254.
- [20] NAVAS J A, TRES A, CODONY R, et al. Modified ferrous oxidation-xylene orange method to determine lipid hydroperoxides in fried snacks[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2004, 106(10): 688-696.
- [21] ABRAHAM M H, ACREE W E. Descriptors for pentane-2,4-dione and its derivatives[J]. Journal of Solution Chemistry, 2017, 46(8): 1 625-1 638.
- [22] DE FINA K M, EZELL C, ACREE W E. Solubility of ferrocene in organic nonelectrolyte solvents. Comparison of observed versus predicted values based upon mobile order theory[J]. Physics and Chemistry of Liquids, 2001, 39(6): 699-710.
- [23] CATTENACCI G, ASCHI M, GRAZIANO G, et al. A theoretical study on the spectral and electrochemical properties of Ferrocene in different solvents[J]. Inorganica Chimica Acta, 2013, 407: 82-90.
- [24] VOROTYNTSEV M A, ZINOVYEVA V A, KONEV D V, et al. Electrochemical and spectral properties of ferrocene (Fc) in ionic liquid: 1-Butyl-3-methylimidazolium triflimide, [BMIM][NTf₂]. Concentration effects[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(4): 1 085-1 099.
- [25] CHEN Qi-dan, XIA Ting, WU Fei, et al. Fabrication and characterization of ferrocene-derived sensor for hydrogen peroxide detection[J]. Advance Materials Research, 2015, 1 073/1 074/1 075/1 076: 597-600.
- [26] MULCHANDANI A, RUDOLPH D C. Amperometric determination of lipid hydroperoxides[J]. Analytical Biochemistry, 1995, 225(2): 277-282.
- [27] 李玉武, 任立军, 王婧瑞, 等. 方法检出限三个评估方法标准解读与比较[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 24-33.
- [28] 张连中, 孙秀云, 魏庆玲, 等. 固体酸催化过氧化氢异丙苯分解制苯酚丙酮反应的研究[J]. 化学世界, 2011, 8(11): 487-490.