

文章编号:1007-2985(2012)04-0112-03

碘量法测定油脂中过氧化值含量的比较^{*}

张学英

(湘西自治州产商品质量监督检验所,湖南 吉首 416000)

摘要:比较 GB/T5538 和 GB/T5009.37 这 2 种油中过氧化值的检验方法,检测数据的分析处理,讨论 2 种方法的利弊,提出检验过程注意事项和研究结果表示方式的几点看法。

关键词:碘量法;测定;油脂;过氧化值

中图分类号:TS201.1

文献标志码:A

DOI:10.3969/j.issn.1007-2985.2012.04.025

1 油脂中的过氧化值

食用油脂、蛋白质和碳水化合物是人类 3 大营养素,其中单位质量食用油脂产生的热量最多,同时食用油脂在食品加工过程中也被广泛使用。但是,食用油脂在其加工精炼或食品加工过程中由于自身含有不饱和和键而被氧化成强氧化性物质——过氧化物,过氧化物以过氧化值表示。过氧化值(Peroxide Value)试样在标准规定的操作条件下氧化碘化钾的物质的量,以每千克中活性氧的毫摩尔量(或毫克当量)表示^[1],过氧化值简写 POV(或 PV)。在中国,国家标准或其他行业标准中对食用油脂和含油食品中油脂过氧化值有明确的要求和限制,并是强制执行的检测指标。过氧化值的形成是一个十分复杂的过程,油脂中不饱和双键被氧化成氢过氧化物(ROOH),氢过氧化物进一步反应最终形成小分子挥发性物质,如醛、酮、酸、醇、环氧化物或聚合物。油脂氧化酸败与油脂的不饱和和脂肪酸含量、不饱和双键数量、外界环境密切相关^[2]。油脂过氧化值多少是反映油脂新鲜程度(酸败程度)和质量等级的重要标准。目前,国内常用检测油脂过氧化值总量的方法主要有 GB/T5538 和 GB/T5009.37。

2 2 种测定方法的比较

(1) GB/T5538 对试剂及玻璃仪器要求更严格细致,淀粉指示剂、碘化钾、冰乙酸和异辛烷等有特别的验证要求,并要求所用玻璃仪器不含氧化还原性物质,磨砂玻璃表面不涂油。^[1]

(2) GB/T5538 对加入试剂如碘化钾、淀粉指示剂的量较 GB/T5009.37 些,但作用一样,既要保证碘化钾过量,又要使淀粉指示剂加入时间适当,即当滴至浅黄色时加入,不能过早加入。同时,对标准硫代硫酸钠的浓度要求不一样,GB/T5538 为 0.002 0 mol/L,GB/T5009.37 为 0.01 mol/L,但作用都是滴定析出的单质碘。

(3) 两者最主要区别是加入溶剂和反应时间不同,GB/T5538 是加入冰乙酸-异辛烷(3+2),而 GB/T5009.37 是加入冰乙酸-三氯甲烷(3+2)。GB/T5538 反应时间短许多为 1 min,而 GB/T5009.37 是摇 30 s 后放置暗室反应 3 min,合计反应时间为 3.5 min。

(4) 两者计算公式中有相同的结果表示单位 meq/kg。^[1,3] GB/T5538 中 $P = 1\ 000(V - V_0) \times C/M$,

* 收稿日期:2012-05-16

作者简介:张学英(1975-),女,湘西自治州产商品质量监督检验所工程师,硕士研究生,主要从事食品工程研究。

GB/T5009.37 中 $X_1 = (V - V_0) \times C \times 0.1269 \times 100 \times 78.8 / M$, 2 种计算公式看似不一样, 但因为有 $0.1269 \times 78.8 \times 100 \approx 1000$, 所以计算结果是一样的。

3 3 种测定方案的测定现象描述及结果

测定方案的测定现象描述及结果见表 1。

表 1 3 种测定方案的测定现象描述及结果

检测方案	序号	检测结果/(meq/kg)	现象描述	重复性/%	方法偏差/%
A(GB/T5009.37)	A1	2.767 3	上层清亮, 终点明显	0.034 34	2.40
	A2	2.752 9	上层清亮, 终点明显	0.563 5	
	A3	2.785 3	上层清亮, 终点明显	0.606 8	
B(GB/T5538)	B1	2.858 1	终点不明显, 且滞后, 下层浑浊, 上、下层有互溶现象	0.655 0	1.02
	B2	2.816 5	同上	0.810 0	
	B3	2.843 9	同上	0.155 0	
C(GB/T5009.37, 放置时间同 GB/T5538)	C1	2.919 1	终点不明显, 且滞后, 上层不清亮	0.596 2	2.30
	C2	2.893 5	同上	0.286 0	
	C3	2.892 9	同上	0.306 7	

注 1 试验样品为菜籽油, 检测按 GB/T5538, GB/T5009.37 及两者结合法进行测定。

注 2 GB/T5538 精密度及重复性: 在过氧化值小于或等于 5 mmol/kg(10 meq/kg) 时, 2 个独立测定结果的绝对差值大于其平均值的 10% 的事例, 不得超过 5%^[3]。

注 3 GB/T5009.37 中精密度在重复性条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%^[1]。

注 4 3 种测定方案均用 0.010 mol/L 的硫代硫酸钠标液。

4 讨论

4.1 3 种测定方案检测原理及检测过程控制点的比较

3 种测定方案检测原理相同, 均以过氧化物氧化过量的碘化钾, 生成游离碘, 用硫代硫酸钠滴定游离碘进行计算的。检测过程控制点, 3 种检测方案中碘化钾、淀粉指示剂及硫代硫酸钠浓度对检测结果影响并不大。对于反应时间, 笔者认为其将直接影响滴定终点的判定, 一个反应总时间为 3.5 min, 另 2 个反应总时间为 1 min, 这使得短时间反应不彻底时就进行滴定导致终点滞后且终点颜色不易观察, 因为不断有单质碘析出。同时, 反应溶解剂也将很大程度上影响终点的判断, 检测方案 A 终点明显, 易于判断, 而检测方案 B 和 C 的终点不明显, 上、下 2 层有乳化现象。

4.2 3 种测定方案检测结果的比较

3 种检测方案的重现性均较高, 均能满足注 2 和注 3 的要求, 说明同一操作者操作差异不大, 但是检测方案 B 的终点滞后, 且颜色不易观察, 下层液与上层油液有乳化现象, 使得不同操作者测定结果之间的差别可能加大。

4.3 测定过程中的注意事项

(1) 碘化钾应新鲜配制饱和溶液, 因为碘化钾易被氧化为单质碘, $4KI + O_2 + 2H_2O = 2I_2 + 4KOH$, 所以使用前应用淀粉指示剂进行溶剂验证试验, 按 GB/T5538 中 5.5 进行。

(2) 为防止碘挥发, 在磨口带塞碘量瓶中进行反应, 并用水封住磨口; 反应温度不能过高, 一般室温下进行; 同时因为固体碘在纯水中溶解度很小(0.001 33 mol/L), 但在碘化钾溶液中碘(I_2)会与 I^- 形成易溶于水的 I_3^- 离子, 所以加入过量的碘化钾液, 一般比理论值大 2~3 倍, 且增加反应物浓度可使反应向正反应方向进行^[4]。

(3) 碘量法的终点用淀粉指示, 植物淀粉有直链淀粉和支链淀粉 2 种, 只有直链淀粉才与 I_2 结合成蓝

色化合物,用支链淀粉则形成红色吸附化合物,故应选择合适淀粉^[4].淀粉加入过早,则大量碘分子进入淀粉的葡萄糖 $\alpha-1,4$ 甘链,形成碘淀粉络合物,呈现蓝色,这部分碘不易析出,使得终点颜色不易观察及测定结果偏低^[5],注意淀粉指示剂应新鲜配制.

(4) 三氯甲烷不得含有光气、游离氯等氧化性物质,所以使用前应做试剂验证.注意三氯甲烷对人体有毒性,应在通风橱内进行或用异辛烷代替.

(5) 食品中脂肪用石油醚(30~60 °C)浸出后干燥,最好在真空条件下干燥,无真空条件,应放入烘箱内烘干,烘干温度不宜太高,因为高温易加速油脂氧化,导致测定结果偏高.同时注意食品中水分对抽提效果的影响,食品中水分会影响溶剂渗入组织内部的速率及夹带糖分等非脂成分的溶出,降低抽提的效果及纯度^[5].

4.4 测定结果表示方式的几点看法

(1) 各类标准中应明确规定油中过氧化值含量以什么计,食品标准中要求以脂肪计,那脂肪中过氧化值以什么计,以碘含量计还是以活性氧计(含活性氧毫摩尔量、活性氧毫克当量、活性氧微克数).

(2) meq 当量浓度早已不再通用,不应再写入各类标准中,这太让标准使用者费解.

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T5538—2005 ISO3960—2001 动植物油脂 过氧化值测定 [S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 李书国,李雪梅,陈 辉,等. 油脂复合抗氧化协同增效作用的研究 [J]. 粮油加工与食品机械,2004(4):42-44.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB/T5009.37—2003 食用植物油卫生标准的分析方法 [S]. 北京:中国标准出版社,2004.
- [4] 蔡定域. 实用白酒分析 [M]. 成都:成都科技大学出版社,1994.
- [5] 余伟梅. 糕点过氧化值测定方法的注意事项 [J]. 中国测试技术,2004,30(5):79-80.

A Comparative Iodometric Determination of Peroxide Value Content of Oils

ZHANG Xue-ying

(Office of Commodity Quality Supervision and Detection, Jishou 416000, Hunan China)

Abstract: Two methods of determining peroxide in oil, i. e. GB/T5538 and GB/T5009.37, are compared. The pros and cons of the two methods are discussed. The instruction to the determining process and the ways to present the results are proposed.

Key words: iodometric method; determination; grease; peroxide value

(责任编辑 易必武)