



中华人民共和国国家标准

GB 5009.227—2016

食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定

2016-08-31 发布

2017-03-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

前 言

本标准代替 GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》中“4.2 过氧化值”、GB/T 5538—2005《动植物油脂 过氧化值测定》、SN/T 0801.3—2011《出口动植物油脂 过氧化值检验方法》。

本标准与 GB/T 5009.37—2003 中“4.2 过氧化值”相比,主要变化如下:

- 标准名称修改为“食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定”;
- 修改了第一法中硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度;
- 删除了第二法“比色法”,增加了电位滴定法作为第二法;
- 增加了方法的适用范围;
- 增加了“试样制备”部分。

食品安全国家标准

食品中过氧化值的测定

1 范围

本标准规定了食品中过氧化值的两种测定方法：滴定法和电位滴定法。

本标准第一法适用于食用动植物油脂、食用油脂制品，以小麦粉、谷物、坚果等植物性食品为原料经油炸、膨化、烘烤、调制、炒制等加工工艺而制成的食品，以及以动物性食品为原料经速冻、干制、腌制等加工工艺而制成的食品；第二法适用于动植物油脂和人造奶油，测量范围是 0 g/100 g~0.38 g/100 g。

本标准不适用于植脂末等包埋类油脂制品的测定。

第一法 滴定法

2 原理

制备的油脂试样在三氯甲烷和冰乙酸中溶解，其中的过氧化物与碘化钾反应生成碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘。用过氧化物相当于碘的质量分数或 1 kg 样品中活性氧的毫摩尔数表示过氧化值的量。

3 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为 GB/T 6682 规定的三级水。

3.1 试剂

- 3.1.1 冰乙酸(CH₃COOH)。
- 3.1.2 三氯甲烷(CHCl₃)。
- 3.1.3 碘化钾(KI)。
- 3.1.4 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)。
- 3.1.5 石油醚：沸程为 30℃~60℃。
- 3.1.6 无水硫酸钠(Na₂SO₄)。
- 3.1.7 可溶性淀粉。
- 3.1.8 重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)：工作基准试剂。

3.2 试剂配制

- 3.2.1 三氯甲烷-冰乙酸混合液(体积比 40+60)：量取 40 mL 三氯甲烷，加 60 mL 冰乙酸，混匀。
- 3.2.2 碘化钾饱和溶液：称取 20 g 碘化钾，加入 10 mL 新煮沸冷却的水，摇匀后贮于棕色瓶中，存放于避光处备用。要确保溶液中有饱和碘化钾结晶存在。使用前检查：在 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液中添加 1.00 mL 碘化钾饱和溶液和 2 滴 1% 淀粉指示剂，若出现蓝色，并需用 1 滴以上的 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液才能消除，此碘化钾溶液不能使用，应重新配制。

3.2.3 1%淀粉指示剂：称取 0.5 g 可溶性淀粉，加少量水调成糊状。边搅拌边倒入 50 mL 沸水，再煮沸搅匀后，放冷备用。临用前配制。

3.2.4 石油醚的处理：取 100 mL 石油醚于蒸馏瓶中，在低于 40 °C 的水浴中，用旋转蒸发仪减压蒸干。用 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液分次洗涤蒸馏瓶，合并洗涤液于 250 mL 碘量瓶中。准确加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液，塞紧瓶盖，并轻轻振摇 0.5 min，在暗处放置 3 min，加 1.0 mL 淀粉指示剂后混匀，若无蓝色出现，此石油醚用于试样制备；如加 1.0 mL 淀粉指示剂混匀后有蓝色出现，则需更换试剂。

3.3 标准溶液配制

3.3.1 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液：称取 26 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，加 0.2 g 无水碳酸钠，溶于 1 000 mL 水中，缓缓煮沸 10 min，冷却。放置两周后过滤、标定。

3.3.2 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液：由 3.3.1 以新煮沸冷却的水稀释而成。临用前配制。

3.3.3 0.002 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液：由 3.3.1 以新煮沸冷却的水稀释而成。临用前配制。

4 仪器和设备

4.1 碘量瓶：250 mL。

4.2 滴定管：10 mL，最小刻度为 0.05 mL。

4.3 滴定管：25 mL 或 50 mL，最小刻度为 0.1 mL。

4.4 天平：感量为 1 mg、0.01 mg。

4.5 电热恒温干燥箱。

4.6 旋转蒸发仪。

注：本方法中使用的所有器皿不得含有还原性或氧化性物质。磨砂玻璃表面不得涂油。

5 分析步骤

5.1 试样制备

样品制备过程应避免强光，并尽可能避免带入空气。

5.1.1 动植物油脂

对液态样品，振摇装有试样的密闭容器，充分均匀后直接取样；对固态样品，选取有代表性的试样置于密闭容器中混匀后取样。

5.1.2 油脂制品

5.1.2.1 食用氢化油、起酥油、代可可脂

对液态样品，振摇装有试样的密闭容器，充分混匀后直接取样；对固态样品，选取有代表性的试样置于密闭容器中混匀后取样。如有必要，将盛有固态试样的密闭容器置于恒温干燥箱中，缓慢加温到刚好可以融化，振摇混匀，趁试样为液态时立即取样测定。

5.1.2.2 人造奶油

将样品置于密闭容器中，于 60 °C~70 °C 的恒温干燥箱中加热至融化，振摇混匀后，继续加热至破乳分层并将油层通过快速定性滤纸过滤到烧杯中，烧杯中滤液为待测试样。制备的待测试样应澄清。

趁待测试样为液态时立即取样测定。

5.1.3 以小麦粉、谷物、坚果等植物性食品为原料,经油炸、膨化、烘烤、调制、炒制等加工工艺而制成的食品

从所取全部样品中取出有代表性样品的可食部分,在玻璃研钵中研碎,将粉碎的样品置于广口瓶中,加入2~3倍样品体积的石油醚(3.2.4),摇匀,充分混合后静置浸提12 h以上,经装有无水硫酸钠的漏斗过滤,取滤液,在低于40℃的水浴中,用旋转蒸发器减压蒸干石油醚,残留物即为待测试样。

5.1.4 以动物性食品为原料经速冻、干制、腌制等加工工艺而制成的食品

从所取全部样品中取出有代表性样品的可食部分,将其破碎并充分混匀后置于广口瓶中,加入2~3倍样品体积的石油醚(3.2.4),摇匀,充分混合后静置浸提12 h以上,经装有无水硫酸钠的漏斗过滤,取滤液,在低于40℃的水浴中,用旋转蒸发器减压蒸干石油醚,残留物即为待测试样。

5.2 试样的测定

应避免在阳光直射下进行试样测定。称取“5.1.1~5.1.4”中制备的试样2 g~3 g(精确至0.001 g),置于250 mL碘量瓶中,加入30 mL三氯甲烷-冰乙酸混合液,轻轻振摇使试样完全溶解。准确加入1.00 mL饱和碘化钾溶液,塞紧瓶盖,并轻轻振摇0.5 min,在暗处放置3 min。取出加100 mL水,摇匀后立即用硫代硫酸钠标准溶液(过氧化值估计值在0.15 g/100 g及以下时,用0.002 mol/L标准溶液;过氧化值估计值大于0.15 g/100 g时,用0.01 mol/L标准溶液)滴定析出的碘,滴定至淡黄色时,加1 mL淀粉指示剂,继续滴定并强烈振摇至溶液蓝色消失为终点。同时进行空白试验。空白试验所消耗0.01 mol/L硫代硫酸钠溶液体积 V_0 不得超过0.1 mL。

6 分析结果的表述

6.1 用过氧化物相当于碘的质量分数表示过氧化值时,按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.1269}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- X_1 ——过氧化值,单位为克每百克(g/100 g);
- V ——试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 0.1269 ——与1.00 mL硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$]相当的碘的质量;
- m ——试样质量,单位为克(g);
- 100 ——换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留两位有效数字。

6.2 用1 kg样品中活性氧的毫摩尔数表示过氧化值时,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{(V - V_0) \times c}{2 \times m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- X_2 ——过氧化值,单位为毫摩尔每千克(mmol/kg);
- V ——试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量,单位为克(g);

1 000 ——换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

第二法 电位滴定法

8 原理

制备的油脂试样溶解在异辛烷和冰乙酸中,试样中过氧化物与碘化钾反应生成碘,反应后用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,用电位滴定仪确定滴定终点。用过氧化物相当于碘的质量分数或1 kg样品中活性氧的毫摩尔数表示过氧化值的量。

9 试剂和材料

除非另有说明,本方法所用试剂均为分析纯。水为GB/T 6682规定的三级水。

9.1 试剂

9.1.1 冰乙酸(CH_3COOH)。

9.1.2 异辛烷(C_8H_{18})。

9.1.3 碘化钾(KI)。

9.1.4 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

9.1.5 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):工作基准试剂。

9.2 试剂配制

9.2.1 异辛烷-冰乙酸混合液(40+60):量取40 mL异辛烷,加60 mL冰乙酸,混匀。

9.2.2 碘化钾饱和溶液:称取20 g碘化钾,加入10 mL新煮沸冷却的水,摇匀后贮于棕色瓶中,存放于避光处备用。要确保溶液中有饱和碘化钾结晶存在。使用前检查:在30 mL异辛烷-冰乙酸混合液(9.2.1)中添加0.5 mL碘化钾饱和溶液和2滴1%淀粉指示剂,若出现蓝色,并需用0.01 mol/L硫代硫酸钠溶液超过1滴以上才能消除的,此溶液应重新配制。

9.3 标准溶液配制

9.3.1 0.1 mol/L硫代硫酸钠标准溶液:称取26 g硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),加0.2 g无水碳酸钠,溶于1 000 mL水中,缓缓煮沸10 min,冷却。放置两周后过滤、标定。

9.3.2 0.01 mol/L硫代硫酸钠标准溶液:由9.3.1以新煮沸冷却的水稀释而成。临用前配制。

10 仪器和设备

10.1 分析天平:感量为1 mg、0.01 mg。

10.2 电热恒温干燥箱。

10.3 电位滴定仪:精度为±2 mV;能实时显示滴定过程的电位值-滴定体积变化曲线;配备复合铂环电极或其他具有类似指示功能的氧化还原电极以及 10 mL、20 mL 的带防扩散滴定头的滴定管。

10.4 磁力搅拌器。

注:使用的所有器皿不得含有还原性或氧化性物质。磨砂玻璃表面不得涂油。

11 分析步骤

11.1 试样制备

试样制备同“5.1.1~5.1.2”。

注:应避免在阳光直射下进行试样制备。

11.2 试样的测定

称取“5.1.1~5.1.2”中制备的油脂试样 5 g(精确至 0.001 g)于电位滴定仪的滴定杯中,加入 50 mL 异辛烷-冰乙酸混合液,轻轻振摇使试样完全溶解。如果试样溶解性较差(如硬脂或动物脂肪),可先向滴定杯中加入 20 mL 异辛烷,轻轻振摇使样品溶解,再加 30 mL 冰乙酸后混匀。

向滴定杯中准确加入 0.5 mL 饱和碘化钾溶液,开动磁力搅拌器,在合适的搅拌速度下反应 60 s±1 s。立即向滴定杯中加入 30 mL~100 mL 水,插入电极和滴定头,设置好滴定参数,运行滴定程序,采用动态滴定模式进行滴定并观察滴定曲线和电位变化,硫代硫酸钠标准溶液加液量一般控制在 0.05 mL/滴~0.2 mL/滴。到达滴定终点后,记录滴定终点消耗的标准溶液体积 V 。每完成一个样品的滴定后,须将搅拌器或搅拌磁子、滴定头和电极浸入异辛烷中清洗表面的油脂。

同时进行空白试验。采用等量滴定模式进行滴定并观察滴定曲线和电位变化,硫代硫酸钠标准溶液加液量一般控制在 0.005 mL/滴。到达滴定终点后,记录滴定终点消耗的标准溶液体积 V_0 。空白试验所消耗 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液体积 V_0 不得超过 0.1 mL。

注 1:要保证样品混合均匀又不会产生气泡影响电极响应。可根据仪器说明书的指导,选择一个合适的搅拌速度。

注 2:可根据仪器进行加水量的调整,加水量会影响起始电位,但不影响测定结果。被滴定相位于下层,大量的水有利于相转化,加水量越大,滴定起点和滴定终点间的电位差异越大,滴定曲线上的拐点更明显。

注 3:应避免在阳光直射下进行试样测定。

12 分析结果的表述

12.1 用过氧化物相当于碘的质量分数表示过氧化值时,按式(3)计算:

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.1269}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

X_1 ——过氧化值,单位为克每百克(g/100 g);

V ——试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.1269 ——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的碘的质量;

m ——试样质量,单位为克(g);

100 ——换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留两位有效数字。

12.2 用 1 kg 样品中活性氧的毫摩尔数表示过氧化值时,按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{(V - V_0) \times c}{2 \times m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

X_2 ——过氧化值,单位为毫摩尔每千克(mmol/kg)；

V ——试样消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL)；

V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积,单位为毫升(mL)；

c ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试样质量,单位为克(g)；

1 000 ——换算系数。

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留两位有效数字。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。
