

智能电位滴定仪测定烘炒食品中过氧化值

杨雪娇, 梁巧儿, 王娟, 黄伟, 林涛

(东莞出入境检验检疫局, 广东 东莞 523072)

摘要: 采用智能电位滴定测定烘炒食品中的过氧化值。样品粉碎过筛, 溶剂浸泡、挥发后, 油脂采用智能电位滴定仪测定其中的过氧化值含量。分析了烘炒食品前处理的影响因素, 及仪器的最佳分析条件。结果表明, 根据样品类别, 称重 1~5 g, 采用石油醚 I 为溶剂, 智能电位滴定仪滴定, 铂电极, 样品采取动态电位滴定, 空白采用等体积滴定。实验快速、结果准确、是一种方便快速高效的仪器检验方法。

关键词: 烘炒食品; 过氧化值; 电位滴定仪

中图分类号: TS207.3; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2008)03-0272-04

Detection of the Peroxide Number of some Baking Foods with Intelligent Potentiometric Titrimeter

YANG Xue-jiao, LIANG Qiao-er, WANG Juan, HUANG Wei, LIN Tao

(Dongguan Entry-Exit inspection and Quarantine Bureau, Dongguan 523072, China)

Abstract: The peroxide number of some baking foods was studied. The 1~5 g of the shattered and sifted sample was dipped in mineral ether I. Then its peroxide number was detected via dynamic potentiometric titration by intelligent potentiometric titrimeter with a platinum pole. The best analysis conditions were investigated. Results showed that the method was fast, convenient and accurate, which was suitable for the detection of peroxide number of baking foods with large amounts.

Key words: baking food; peroxide number; potentiometric titrator

烘炒食品是以果蔬籽、果仁、坚果等为主要原料, 经炒制或烘烤而成的食品^[1]。主要包括瓜子类、花生类、坚果类。如葵瓜子、西瓜子、花生、开心果、腰果、杏仁等。随着人们生活水平的提高, 作为一种直接入口的休闲食品, 烘炒食品越来越受到人们的欢迎。但由于其自身的油脂含量较高, 且在制作过程都需经过烘制或炒制, 易发生热氧化、热聚合等反应形成醛、酮、蒜、聚合物等各种降解产物, 对人体产生危害^[2,3]。我们通常将其中的过氧化值作为判断烘炒食品的产品质量的重要指标^[4]。

过氧化值是过氧化物的活性氧表示的氧化能力。油脂氧化分解产生的过氧化物是引起食物中毒的原因。因此无论在评价油脂或含油食品酸败时, 此指标都有十分重要意义^[5]。过氧化值的增高表明油脂氧化酸败的过氧化物增多, 它是油与空气中的氧发生作用所产生的氢过氧化物, 是油脂自动氧化的初级产物, 它具有高度活性, 能迅速分解, 产生低分子醛、酮等

对人体有害物质, 增加了油脂的挥发物, 降低了植物油的营养价值^[6,7]。产品的过氧化值高, 会造成胃肠不适、腹泻和肝脏损害^[8]。

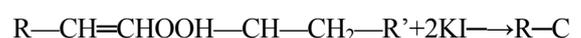
国家标准规定烘炒食品的过氧化值卫生限量为 0.38 g/100 g^[1]。而根据近年来的市场抽查, 烘炒食品的合格率是较低的, 仅达 50%左右^[9-11]。

过氧化值的测定通常采用滴定法和比色法^[12]。采用常规滴定法, 人为误差较大, 滴定终点较难辨认。采用比色法, 则过程复杂, 影响因素较多。本文采用智能电位滴定仪, 利用电位的突变来判断反应终点, 实验快速准确, 可以进行大批量的操作, 取得了很好的效果。

1 试验部分

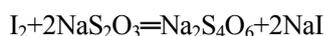
1.1 原理

油脂氧化过程中产生过氧化物, 与过量的碘化钾反应, 生成游离碘, 以硫代硫酸钠溶液滴定, 找到电位值的突变, 根据其消耗硫代硫酸钠的用量, 计算油脂的过氧化值。



收稿日期: 2007-11-23

作者简介: 杨雪娇 (1976-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事食品理化检验工作



1.2 试剂与仪器

瑞士 Metrohm 公司 Tiamo 809 智能电位滴定仪, 金属铂电极; 瑞士 Buchi 公司 R-200 型旋转薄膜蒸发器; 瑞典 Foss 公司 HT6 型索氏抽提仪; 饱和碘化钾溶液: 14 g 碘化钾, 加 10 mL 水溶解, 必要时微热使其溶解; 三氯甲烷-冰乙酸混合液 (V:V=2:3); 硫代硫酸钠标准溶液: 0.0020 mol/L; 淀粉指示剂: 10 g/L。临用时现配; 实验用水皆为蒸馏水。

1.3 试验方法

将样品去皮去核, 粉碎, 加石油醚, 放置过夜, 用快速滤纸过滤后, 减压回收溶剂或水浴挥去溶剂。得到的油脂用三氯甲烷-冰乙酸混合液溶解, 加 1 mL 饱和碘化钾, 紧密塞好瓶盖, 轻轻振摇 0.5 min, 然后于暗处放置 3 min。取出后加水 100 mL, 于智能电位滴定仪上用硫代硫酸钠标准溶液滴定至终点。同时不取样品, 做试剂空白试验。

2 结果与讨论

2.1 粉碎程度及取样量的影响

2.1.1 粉碎程度的影响

由于烘炒食品含油脂的程度比较高, 样品越细, 粉碎程度越高, 则溶出的油脂越多, 对于样品量较少的情况, 可以从单位样品中溶出更多的油脂, 但粉碎程度过高, 样品易阻塞滤纸, 不易过滤。根据实验, 我们选择了过直径 5 mm 的筛, 则样品可以充分地溶出油脂, 又易于过滤。

2.1.2 称样量的影响

称取的油脂量过少, 结果的相对误差较大, 实验的不确定度增大。油脂量过大, 消耗的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液过大, 可能滴定体积超过电位滴定仪的滴定管总体积, 需要在实验过程中加液, 易造成结果的不准确。所以需根据各样品中的过氧化值大概含量进行称取。由实验得出, 各类样品的大概油脂称取量列于表 1。

表 1 各类烘炒食品的油脂称取量

Table 1 Metage content of oil of different baking foods

样品种类	称取油脂量/g
葵瓜子	1.0~2.0
西瓜子	3.0~5.0
开心果	2.0~4.0
杏仁	2.0~4.0
青豆	3.0~5.0

有些部门采取先称取粉碎样品, 再加溶剂浸泡,

然后用溶剂洗脱, 所得油脂全部用来滴定的方法测定样品的过氧化值。本人认为此方法欠妥, 主要存在以下几个问题: 一是在无法预知样品含油脂量的情况下, 可能无法得到实验所需的油脂, 造成实验失败。二是在过滤的过程中, 油脂无法完全洗脱, 易使实验结果偏低。三是由于称取的是样品重量, 而非浸泡后的油脂重量, 则得出的结果是样品的过氧化值, 而非油脂的过氧化值。结果数据不能真实地反映样品中油脂的氧化情况。

2.2 提取油脂的溶剂选择

提取样品中的油脂常采用的溶剂有: 石油醚 I (沸程 30~60 °C); 石油醚 II (沸程 60~90 °C); 乙醚等有机溶剂。称取 100 g 样品, 采用以上三种溶剂进行提取, 结果见表 2。可知, 三种溶剂的抽提物的过氧化值结果差异性很小。石油醚 II 的抽提物质量最大, 但水浴蒸发的时间也最长, 且不易恒重。分析原因, 石油醚 II 的沸程高, 溶出的物质也较多, 但由于抽提物的沸点较高, 则挥发溶剂的时间也长。实验证明, 石油醚 I 挥发溶剂的时间短, 结果稳定, 是理想的浸泡溶剂。

表 2 抽提溶剂的影响

Table 2 Effects of extract agent

溶剂	抽提所得油脂量/g	水浴蒸发溶剂的时间/h	过氧化值/(10 ⁻² g/g)
石油醚 I	10.1	4.5	0.426
石油醚 II	10.5	6.5	0.440
乙醚	9.8	5.0	0.413

2.3 溶剂挥发方法的选择

样品浸泡后得到的溶液需挥去溶剂才能得到实验所需的油脂。我们通过采用三种方法进行溶剂的挥发。一, 60 °C 水浴挥发溶剂; 二, 旋转薄膜蒸发器减压蒸发; 三, 索式抽提仪抽提溶剂, 结果见表 3。索式抽提仪由于仪器容器容积小, 多次断续抽提可能造成挥发不完全, 结果偏低。水浴挥发和旋转薄膜蒸发仪的结果相近, 但减压蒸馏的时间较短, 溶剂挥发比较彻底。有条件的实验室优先考虑减压蒸发法。

表 3 油脂抽提方法的影响

Table 3 Effects of extraction of oil

抽提方法	所需时间/h	过氧化值/(10 ⁻² g/g)
60 °C 水浴	4.5	0.555
旋转薄膜蒸发	0.5	0.560
索式抽提	1.5	0.508

2.4 电位滴定仪实验条件的选择和优化

2.4.1 电极的选择

测定过氧化值的实验是一个氧化—还原反应。通过测定其电位的突变可知反应的终点。我们应选择氧化—还原电极。

2.4.2 滴定参数的设置

2.4.2.1 滴定方法的选择

空白试验，由于水中的过氧化值非常小，几乎不消耗碘化钾，则硫代硫酸钠的滴定体积很小。对此，应选择等体积加入法（MET-U 法）。每次加入的体积相同，可以准确地判断滴定的电位突跃值。

对于烘炒食品，由于其中的过氧化值较大，消耗的碘化钾多，则硫代硫酸钠的滴定体积较大。对此，应选择动态电位滴定法（DET-U 法）。根据电位的变化趋势而改变加液体积，当距等当点较远时，加液体积大，滴定速度快，当测量到电位接近等当点时，减少加液体积，降低滴定速度。此法可以快速准确地找到等当点，节省时间，提高工作效率。

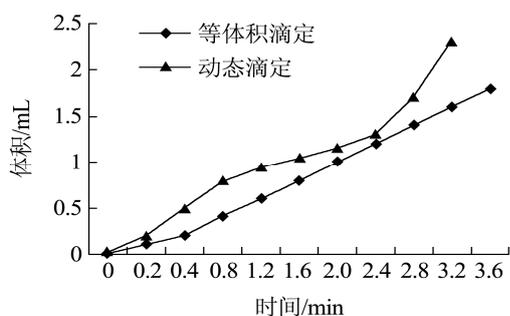


图1 不同滴定方法的时间-体积图

Fig.1 Figure of time to volume with different titration method

2.4.2.2 滴定参数的设置

(1) 样品试验滴定参数设定:

动态滴定法，滴定单元：50 m，最大等待时间：26 s，测量点密度：4，加液最小增加量：10.0 μ L，停止条件：到达等当点后加体积 2 mL，等当点识别标准：5，等当点识别：最大。滴定曲线见图 2。

最小增加量：10.0 μ L。最小增加量表示滴定马达加液的最小增加值。如此值设置太大，则易造成等当点附近电位突跃过大，无法得到准确的导数最大值，等当点结果误差较大。如最小增加量设置太小，则滴定速度过慢，耗时太长，效率低下。

测量点密度：4。测量点密度表示仪器采取数据的频率。频率过大，则耗时太长，频率过小，则无法得到准确的等当点。

停止条件：为确保到达等当点，得出正确的结果，且防止滴定过量，节省标准溶液。将停止条件设为到达等当点后再加 2 mL。等当点识别类型和标准的影响与空白试验一致。

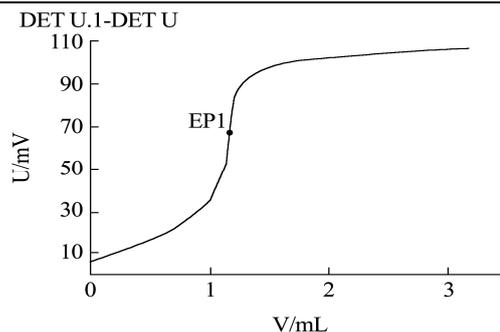


图2 动态电位滴定法的滴定时间—电位曲线图

Fig.2 Figure of time to potential of DET-U

(2) 空白试验滴定参数设定

等体积滴定法，体积增加量：0.005 mL，信号漂移：50 mV/min，加液速度：最大，停止条件：2 mL，等当点识别标准：3 mV，等当点识别：最大。

由于空白试验的等当点体积小，则每次体积增加量不能过大，选取 0.005 mL 可以得到满意的结果。增加量过大无法测得准确的电位等当点，过小则耗时太长，效率低，且电位突跃不明显。

当等当点识别标准设为 1 mV，等当点识别：全部时，实验的等当点出现 6~7 个等当点，即电位突跃较大的点都显示出来，影响判断真正的结果。当等当点识别标准设为 3 mV，等当点识别：最大时，只出现 1 个等当点，即电位突跃最大的点。

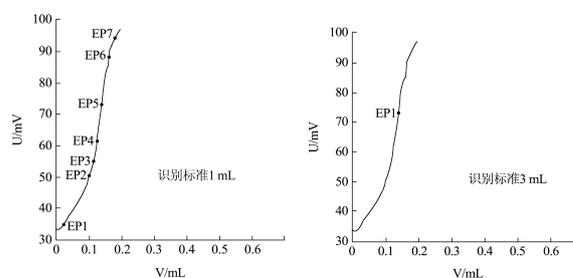


图3 空白试验等当点识别标准的影响

Fig.3 Effects of discriminating standard of equivalent point of control sample

3 与国标方法的对比结果

取葵花子、西瓜子、开心果、花生各 2 份，分别按照智能电位滴定仪法和国家标准 GB/T5009.37 中第一法和第二法进行测定，结果见表 4。

由表 4 可见，葵花子、花生的过氧化值偏高，普遍超过国家标准限量 0.38 g/100 g。西瓜子、开心果等烘炒食品的过氧化值较低，原因可能是：葵花子的收割、贮藏、运输等过程中油脂易被氧化，且随温度的升高过氧化值结果迅速增高。

表4 两种测定方法的比较

Table 4 Comparison of two mensurations

样品	电位滴定法	国标第一法	国标第二法
葵瓜子 1	0.415	0.409	0.396
葵瓜子 2	0.600	0.590	0.612
西瓜子 1	0.128	0.115	0.126
西瓜子 2	0.089	0.092	0.090
开心果 1	0.101	0.100	0.103
开心果 2	0.054	0.060	0.058
花生 1	0.560	0.572	0.554
花生 2	0.384	0.383	0.375

三种方法在测定烘炒食品时, 结果无显著差别。通过近 2 年的检验实践发现, 采用电位滴定法可以获得与国标一致的结果。

4 结论

样品粉碎过筛, 采用石油醚 I 浸泡后, 挥发溶剂。根据不同种类, 称取 1~5 g 油脂, 用智能电位滴定仪测定其中的过氧化值含量。优化仪器滴定条件, 实验快速、结果准确、减少了溶剂对人体的危害, 是一种方便快速高效的仪器检验方法。

参考文献

- [1] GB 19300-2003 烘炒食品卫生标准[S]中华人民共和国

家标准

- [2] Clark W L, Serbia G W. Safety aspects of frying fats and oils[J]. Food Technology, 1991, 45(2): 84-89
- [3] White P J Methods for measuring changes in deep-fat frying oils[J]. Food Technology, 1991, 45(2): 75-80
- [4] 邓鹏, 程永强, 薛文通. 油脂氧化及其氧化稳定性测定方法[J]. 食品科学, 2005, 26(增刊): 96-199
- [5] 薛会茹, 刘建军, 张会昌. 油炸方便面酸败指标检验分析[J]. 食品卫生, 2006, 08(03): 124-126
- [6] 张亚东, 刘爱萍. 食用油质量指标的解读[J] 食品研究与开发, 2002, 23(1): 61
- [7] 龙秀, 李国基, 耿子欢. 茶多酚对干果类食品抗氧化作用的研究[J]. 现代食品科技, 2005, 21(3): 118-119
- [8] 覃秀丽, 黄海燕. 食用植物油影响人体健康的危害因素及对策[J]. 广西预防医学, 2003, (9): 23-26
- [9] 叶坚. 市售瓜子卫生学调查研究[J]. 广东卫生防疫, 1999, 25(4): 61-64
- [10] 何丽华, 申晓辉. 炒货食品卫生质量分析与探讨[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(11): 1403。
- [11] 段海平, 王海涛, 曲青. 青岛市 2000-2001 年瓜子卫生质量检测结果分析[J]. 职业与健康, 2002, 18(10): 68-69
- [12] GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S] 中华人民共和国国家标准

(上接第 243 页)

参考文献

- [1] Shima, S. and Sakai, H. Poly-L-lysine produced by Streptomyces. Part III. Chemical studies. Agric. Biol[J]. Chem, 1981, 45: 2503-2508
- [2] Vaara M, Vaara T. Polycations sensitize enteric bacteria to antibiotics[J]. Antimicrob Agents Chemother, 1983, 24: 114-122
- [3] Vaara M. Agents that increase the permeability of the outer membrane[J]. Microbiol Rev, 1992, 56: 395-411
- [4] 藤井正弘, 平木纯. 食品と开发, 1993 (28) 11: 26-27
- [5] Hiraki J. ϵ -polylysine, its development and utilization[J]. Fine Chem, 2000, 29: 18-25
- [6] Hiraki J, Ichikawa T, Ninomiya S, et al. Use of ADME studies to confirm the safety of ϵ -poly-L-lysine as a preservative in food[J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2003, 37(2): 328-340
- [7] Hirohara H, Takehara M, Saimura M, et al. Biosynthesis of poly(ϵ -L-lysine)s in two newly isolated strains of Streptomyces sp[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2006, 73: 321-331
- [8] 杨林. 微滤、超滤和反渗透在食品上的应用[J]. 现代食品科技, 1988, 3: 28-29
- [9] 吴建中, 郭开平, 傅亮, 等. 采用超滤技术浓缩提纯南瓜多糖[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(2): 41-43
- [10] 邓成萍, 薛文通, 孙晓林, 等. 超滤在大豆多肽分离纯化中应用[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 192-195
- [11] 曹伟锋, 谭之磊, 袁国栋, 等. ϵ -聚赖氨酸测定方法的改进[J]. 天津科技大学学报, 2007, 22(2): 9-12
- [12] 李建武等. 生物化学实验原理和方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1994, 174-176