

电位滴定法测定坚果食品中的酸价和过氧化值

王国桢*, 苏菊萍, 刘俐君, 李丹, 董琳, 王萍

(山西省农产品质量安全检验检测中心, 太原 030025)

摘要: **目的** 建立坚果食品中酸价和过氧化值的电位滴定检测方法。**方法** 本试验采用石油醚对坚果食品试样进行浸提, 过滤后用旋转蒸发器对试剂回收利用, 并将浸提出的油脂用电位滴定法测定酸价和过氧化值, 计算出坚果食品中酸价和过氧化值结果。**结果** 选择瓜子、花生、杏仁、核桃 4 类坚果, 不同实验室重复测定 16 次, 酸价的电位滴定结果: 0.29~4.09 mg/g, 相对标准偏差: 0.64%~3.63%; 过氧化值的电位滴定结果: 0.011~0.071 g/100 g, 相对标准偏差: 1.28%~8.77%。电位滴定结果与手动滴定结果相比较, 无显著性差异 ($P>0.05$)。**结论** 坚果食品中酸价和过氧化值的电位滴定检测方法操作简单, 结果准确度能满足国标要求, 且灵敏度高, 精密度好。

关键词: 坚果; 酸价; 过氧化值; 电位滴定

Determination for acid and peroxide value in nuts by potentiometric titration method

WANG Guo-Zhen*, SU Ju-Ping, LIU Li-Jun, LI Dan, DONG Lin, WANG Ping

(Inspecting and Monitoring Center of Quality and Safety of Agricultural Products of Shanxi Province, Taiyuan 030025, China)

ABSTRACT: Objective To establish a testing method for determination of acid and peroxide value in nuts by potentiometric titration. **Methods** The nuts samples were extracted by the petroleum ether, the reagent after filtration was recycled with the rotary evaporator, the acid and peroxide value of the extraction of oil were tested by potentiometric titration, and then the results of acid and peroxide value in nuts were calculated. **Results** The melon-seeds, peanuts, almonds and walnuts as samples were used to detect in different labs, the results of acid value were 0.29~4.09 mg/g, the RSD was 0.64~3.63%, the results of peroxide value were 0.011~0.071 g/100 g, and the RSD was 1.28~8.77%. There is no significant difference between potentiometric titration and manual titration ($P>0.05$). **Conclusion** The method is simple, accurate, sensitive, and of high precision. It can be used to detect acid and peroxide value in nuts.

KEY WORDS: nuts; acid value; peroxide value; potentiometric titration

1 引言

随着人民生活水平与生活质量的提高, 核桃、松籽、榛子、杏仁等坚果及其制品已成为常见副食进入千家万户, 更是旅行、休闲以及馈赠亲友的佳品。坚

果类食品营养价值高, 以核桃仁为例, 其主要营养成分脂肪和蛋白质, 含量分别为 65%和 15%左右。核桃仁含油在 65%~70%左右, 含亚油酸 64.6%、油酸 16.3%、亚麻酸 11.2%、棕榈酸 5.6%、硬脂酸 2.2%, 其中不饱和脂肪酸高达 92.1%, 必需脂肪酸的含量最达

*通讯作者: 王国桢, 农艺师, 主要研究方向为农产品质量安全检验。E-mail: zhen1718@163.com

*Corresponding author: WANG Guo-Zhen, Agronomist, Inspecting and Monitoring Center of Quality and Safety of Agricultural Products of Shanxi Province, No.5 Jingming North Road, Jinyuan District, Taiyuan 030025, China. E-mail: zhen1718@163.com

75.8%^[1]。核桃仁中的脂肪酸主要由棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸(α -亚麻酸)组成,其中棕榈酸和硬脂酸为饱和脂肪酸,其含量一般小于脂肪酸总量10%,油酸为单不饱和脂肪酸,亚油酸和亚麻酸为多不饱和脂肪酸,其中不饱和脂肪酸含量一般占总量的90%以上^[2]。但油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸易被氧化、水解,造成食品酸败变质,而食入变质的油脂会对人体产生多方面的危害,严重的如致癌等。酸价和过氧化值是油脂变质的重要指标,坚果类食品的酸价和过氧化值已成为该产品品质监督和质量安全监管的重要技术参数,准确地测定坚果类农产品的酸价和过氧化值也是检测部门的重要工作之一。GB/T 5009.37-2003《食用植物油卫生标准的分析方法》^[3]是测定食用植物油中的酸价和过氧化值的方法标准,不能用其直接测定坚果食品中的酸价和过氧化值^[4]。本文通过对不同浸提试剂浸提效果、浸提时间等前处理方法的比较,以及电位滴定法和手工滴定法的比较,建立了坚果类农产品中酸价和过氧化值的电位滴定法,完善了坚果食品中酸价和过氧化值的测定方法。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

2.1.1 试剂

石油醚(沸点30~60℃,分析纯,天津市天大化工实验厂);乙醚(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);乙醇(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);乙醚-乙醇(2+1)中性混合液;酸价标准滴定溶液C(KOH)=0.050 mol/L;三氯甲烷(分析纯,天津市天新精细化工开发中心);冰乙酸(分析纯,天津市天新精细化工开发中心);三氯甲烷-冰乙酸(2+3)混合液;过氧化值标准滴定溶液C(Na₂S₂O₃)=0.0020 mol/L。

2.1.2 仪器

自动电位滴定仪(877 Titrino plus, Metrohm公司),非水相复合pH电极,铂环电极,多孔恒温水浴锅,旋转蒸发仪(RV10, IKA公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 酸价的测定

(1) 样品前处理

称取300 g左右待测样品的可食部分,在玻璃研钵中研碎,置于500 mL具塞三角瓶中,加入石油醚

或者乙醚至完全没过样品,盖紧瓶塞,置于通风橱中静置过夜。

将通过快速滤纸过滤后的样液置于旋转蒸发仪中,于40℃水浴中旋转蒸发至石油醚近干后取下,再置于60℃水浴中加热至石油醚完全挥发,取下冷却后作为试样备用。

(2) 测定

准确称取3.00~5.00 g试样置于250 mL锥形瓶或相应量程的仪器配套滴定杯中,加入50 mL中性乙醚-乙醇混合液,振摇使油脂溶解,必要时可置热水中,温热促其溶解。安装好非水相复合pH电极和氢氧化钾-乙醇标准滴定使用液,打开自动电位滴定仪,新建或选择已有酸碱滴定方法,设定好搅拌速率。待样液冷却至室温后立即用自动电位滴定仪滴定,记录下滴定终点消耗体积 V_1 。同时做试剂空白,并记录滴定终点消耗体积 V_2 。

(3) 计算

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 56.11}{m}$$

式中: X 为试样的酸价(以氢氧化钾计),mg/g; V_1 为试样消耗氢氧化钾标准滴定溶液体积,mL; V_2 为试剂空白消耗氢氧化钾标准滴定溶液体积,mL; c 为氢氧化钾标准滴定的实际浓度,单位为mol/L; m 为试样质量,g;56.11为与1.0 mL氢氧化钾标准滴定溶液相当的氢氧化钾毫克数。

或将此公式编辑到自动电位滴定仪参数中,输入称样量和标液浓度,直接读数。

2.2.2 过氧化值的测定

(1) 样品前处理

按上述“2.2.1(1)”步骤操作。

(2) 测定

准确称取3.00~5.00 g试样置于250 mL锥形瓶或相应量程的仪器配套滴定杯中,加入30 mL三氯甲烷-冰乙酸混合液,使试样完全溶解。加入1.00 mL饱和碘化钾溶液,立即密闭,并轻轻振摇0.5 min,然后在暗处放置3 min。安装好铂环电极和硫代硫酸钠标准滴定使用液,打开自动电位滴定仪,新建或选择已有氧化还原滴定方法,设定好搅拌速率。取出样液加100 mL蒸馏水,摇匀,立即用自动电位滴定仪滴定,记录下滴定终点消耗体积 V_1 。同时取相同量的三氯甲烷-冰乙酸混合溶液、碘化钾饱和液、蒸馏水,按同一方法做试剂空白试验,并记录滴定终点消耗体积 V_2 。

(3) 计算

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.1269}{m} \times 100$$

式中: X 为试样的过氧化值, g/100 g; V_1 为试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL; V_2 为试剂空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL; c 为硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L; m 为试样质量, g; 0.1269 为与 1.0 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当的碘的质量, g。

3 结果与讨论

3.1 实验条件优化

3.1.1 浸提溶剂的选择

本文对坚果食品试样分别采用乙醚和石油醚浸提, 发现两种溶剂的浸提效率相差不大, 因乙醚易挥发, 对人体危害更大, 并且容易引起危险事故, 最终选用了石油醚浸提坚果中的油脂。

3.1.2 脱溶方式的选择

通过参考文献^[5]和实验过程的验证, 用旋转蒸发仪进行减压脱溶, 不仅避免了样品在脱溶过程中被氧化, 而且可以回收利用溶剂, 降低成本, 减少对环境的污染。但在实际实验过程中, 减压脱溶法不能

完全蒸发掉溶剂, 还需在水浴中脱溶 0.5 h 左右, 直至完全没有石油醚的味道或恒重为止。

3.1.3 自动电位滴定仪参数的优化

电位变化阈值的优化: 建议先取一份待测样品进行预实验, 根据滴定一阶导数曲线选择最合适的阈值。可先称取一份样品进行滴定, 根据滴定结果选择合适的取样量, 并可设定合适的预馈液体积, 以加快滴定速度, 防止样品氧化, 使过氧化值的测定结果偏高。

搅拌速度的优化: 根据搅拌器的实际状况, 选择合适的搅拌速度, 使得样品既能均匀分散于溶剂中, 又不会产生气泡影响电极的响应。在放置和测定过程中应注意将烧杯口密封, 防止操作过程中样品的氧化, 使得过氧化值的测定结果偏高^[6]。

3.2 酸价测定结果

分别用本法测定四类样品中酸价的含量, 并与手动滴定的结果进行了比较, 联合实验室试验数据结果见表 1。

3.3 过氧化值测定结果

分别用本法测定四类样品中过氧化值的含量, 并与手动滴定的结果进行了比较, 联合实验室试验数据结果见表 2。

表 1 样品酸价检测结果($n=4$)Table 1 Analyzed results of the acid value in samples($n=4$)

样品	瓜子	花生	杏仁	核桃
参加实验室的数目	4	4	4	4
可接受结果的数目	16	16	16	16
平均值, mg/g	4.09	2.38	0.29	1.07
相对标准偏差, %	0.83	0.64	3.63	0.83
手动滴定结果平均值, mg/g	4.09	2.38	0.31	1.10
手动滴定结果相差, %	1.11	3.02	7.11	1.67
重复性标准差(S_r)	0.0237	0.0145	0.0115	0.0097
再现性标准差(S_R)	0.0596	0.0602	0.0242	0.1202

表 2 样品过氧化值检测结果($n=4$)Table 2 Analyzed results of the peroxide value in samples($n=4$)

样品	瓜子	花生	杏仁	核桃
参加实验室的数目	4	4	4	4
可接受结果的数目	16	16	16	16
平均值, g/100 g	0.032	0.011	0.012	0.071
相对标准偏差, %	2.75	8.77	7.47	1.28
手动滴定结果平均值, g/100 g	0.034	0.011	0.012	0.072
手动滴定结果相差, %	6.34	12.1	11.3	3.14
重复性标准差(S_r)	0.0010	0.0009	0.0010	0.0009
再现性标准差(S_R)	0.0047	0.0028	0.0032	0.0098

由表1、表2可知,由于电位滴定法通过电位的变化来确定滴定终点,相比手工滴定具有更好的精密度,而用两种方法测定16份样品,检测结果差异无统计学意义($P>0.05$),且重复性和再现性标准差均能满足国标要求。

4 结论与讨论

本实验以相关标准方法为基础,采用石油醚浸提出坚果食品中的油脂,再将石油醚溶剂脱去,用油脂和氢氧化钾标准溶液发生酸碱中和反应来确定坚果食品中的酸价,用油脂和硫代硫酸钠标准溶液发生氧化还原反应来确定坚果食品中的过氧化值,从而建立了坚果食品中酸价和过氧化值的电位滴定测定方法。利用pH电极和氧化还原电极对等当点电位变化的判断,能避免颜色的干扰,结果更准确,精密度更好。结果表明,本实验分析方法稳定,操作步骤方便简捷,实验结果的精确性和准确性能满足检验方法的要求,且对环境危害较小,易于推广应用。

注:笔者单位通过此项实验申请通过了两项山西省地方标准DB14/T 691-2012《坚果类农产品酸价的测定自动电位滴定法》和DB14/T 692-2012《坚果类农产品过氧化值的测定自动电位滴定法》,填补了坚果食品中酸价和过氧化值检测方面的空白。

参考文献

- [1] Asade K. Ascorbate peroxidase and hydrogen peroxide scavenging enzyme in plant [J]. *Plant Physiol*, 1992, 85: 235-241.
- [2] 吴娜. 贮藏条件对核桃仁品质影响机理的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2008.
Wu N. Study on the influence mechanism of storage condition on the quality of walnuts [D]. Huhehaote: Neimenggu University, 2008.
- [3] GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009.37-2003 Method for analysis of hygienic standard of edible vegetable oil [S].
- [4] 宋金华. 坚果食品中酸价和过氧化值测定方法的改进[J]. 现代预防医学, 2006, 33(4): 578-579.
Song JH. Improved method for the determination of acid value and peroxide value in nuts food [J]. *Mod Prev Med*, 2006, 33(4): 578-579.
- [5] 叶秀娟. 食品中酸价和过氧化值测定方法的改进[J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1285-1287.
Ye XJ. Improved method for the determination of acid value and peroxide value in nuts food [J]. *Mod Sci Technol Food*, 2011, 27(10): 1285-1287.
- [6] 邱文倩, 华永有, 陆秋艳. 电位滴定法测定 β -胡萝卜素软胶囊酸价和过氧化值[J]. 海峡预防医学杂志, 2008, 14(6): 54-55.
Qiu WQ, Hua YY, Lu QY. Determination of acid value and peroxide value in β -carotene soft capsule by potentiometric titration [J]. *J Prev Med Channel*, 2008, 14(6): 54-55.
- [7] Radicati L, Vergano G, Zannini P. Vegetative and productive evaluation of walnut cultivars in Piemonte (Italy) [J]. *ACTA Horticult*, 1990, 284: 145-155.
- [8] 赵悦平. 核桃硬壳结构与坚果品质相关性的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2004.
Zhao YP. Studies of the correlations on shell structures and nut qualities of walnut [D]. Baoding: Agric Univ Hebei, 2004.
- [9] 肉斯坦木. 对油脂过氧化值测定中碘化钾饱和溶液变质和保存的分析[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(8): 676-677.
Rou STM. Analysis of the saturated solution of potassium iodide metamorphic and preservation of oil peroxide value determination [J]. *Phy Chem Test: Chem Part*, 2007, 43(8): 676-677.
- [10] 杨剑亭, 郝利平. 关于引起核桃中油质哈败因素的研究初探[J]. 山西农业大学学报, 2001, 21(3): 271-273.
Yang JT, Hao LP. Study about rancidity factors of oil in walnuts [J]. *J Agric Univ Shanxi*, 2001, 21(3): 271-273.
- [11] F Lavedrine, et al. Effect of geographic origin, variety and storage on tocopherol concentrations in walnut by HPLC [J]. *Food Chem*, 1997, 58(1-2): 135-140.
- [12] Martin L. Path analysis on the relative characters with forming yield in Grape [J]. *Ame Soc Hort Sci*, 1989, 114(1): 20-24.
- [13] 李和翠, 程心. 植物油中酸价测定法的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 1999, 9(4): 308.
Li HC, Cheng X. Improved method for the determination of acid value in plants oil [J]. *J Health Lab China*, 1999, 9(4): 308.
- [14] 曾可明. 混合指示剂滴定法测定植物油中酸价[J]. 中国公共卫生, 1994, 10(1): 43.
Zeng KM. Determination of acid value of vegetable oil by mixed indicator titration [J]. *Pub Health China*, 1994, 10(1): 43.
- [15] 尚瑛达, 曹素芳. 浅谈滴定法测定油脂酸价的几个问题[J]. 四川粮油科技, 1999, (4): 49-50.
Shang YD, Cao SF. Several problems on the determination of acid value of oils by titration method [J]. *Grain Oil Sci Technol Sichuan*, 1999, (4): 49-50.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



王国桢, 农艺师, 在读硕士, 主要研究方向为农产品质量安全检验。
E-mail: zhen1718@163.com