

3种油脂酸价测定方法的比较

钟宏星*, 张 晶, 陆剑华, 张 琳

(广东省生物工程研究所(广州甘蔗糖业研究所), 广东省甘蔗改良与生物炼制重点实验室,
国家糖业质量监督检验中心, 广州 510316)

摘 要: **目的** 研究现行国标中3种油脂酸价测定方法对不同类别植物食用油的检测效果。**方法** 选取花生油、大豆油、玉米油、葵花籽油、菜籽油、橄榄油共6种油样采用这3方法进行酸价测定, 通过分析测试结果和存在问题, 提出不同测定方法的较佳适用对象和选择依据。**结果** 6种油脂都是冷溶剂自动电位滴定法的平行测定标准差最小, 热乙醇指示剂滴定法次之, 冷溶剂指示剂滴定法的方差都较大。**结论** 冷溶剂自动电位滴定法通用性最好; 冷溶剂自动电位滴定法稳定性最好, 热乙醇指示剂滴定法次之, 冷溶剂指示剂滴定法的稳定性相对较差。

关键词: 油脂酸价; 冷溶剂指示剂滴定法; 冷溶剂自动电位滴定法; 热乙醇指示剂滴定法。

Comparison of three methods for the determination of acid valence of oil

ZHONG Hong-Xing*, ZHANG Jing, LU Jian-Hua, ZHANG Lin

(Guangdong Provincial Bioengineering Institute (Guangzhou Sugarcane Industry Research Institute), Guangdong Key Lab of Sugarcane Improvement and Bio-Refinery, China Sugar Inspection Center, Guangzhou 510316, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the detected results of 3 methods in the current national standard for measuring the oil acid values of different plant edible oils. **Methods** In this experiment, acid values of 6 kinds of oil samples, such as peanut oil, soybean oil, corn oil, sunflower seed oil, rapeseed oil, and olive oil, were determined by those 3 methods. By analyzing the test results and the existed problems, the preferred application object and selection basis of different measurement methods were proposed. **Results** Standard deviation of parallel determination of 6 kinds of oils and fats by automatic potentiometric titration with cold solvents was the smallest, thermal ethanol indicator titration followed, while cold solvent indicator titration had a larger variance. **Conclusion** The method of cold solvent automatic potentiometric titration has the best versatility. The stability of cold solvent automatic potentiometric titration is the best, followed by hot ethanol indicator titration, and the stability of cold solvent indicator titration is relatively poor.

KEY WORDS: oil acid value; cold solvent indicator titration; cold solvent automatic potentiometric titration; hot ethanol indicator titration

基金项目: 广东省科技计划项目(2016A040403066)、广州市科技计划项目(201806010093)、广东省科学院项目(2016GDASPT-010)、广东省科学院发展专项资金项目(2019GDASYL-0103036)

Fund: Supported by Guangdong Provincial Science and Technology Plan Projects (2016A040403066), Guangzhou Provincial Science and Technology Plan Projects (201806010093), Guangdong Academy of Sciences Project (2016GDASPT-010), and GDAS' Project of Science and Technology Development (2019GDASYL-0103036)

***通讯作者:** 钟宏星, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 563739514@qq.com

***Corresponding author:** ZHONG Hong-Xing, Engineer, Guangdong Provincial Bioengineering Institute (Guangzhou Sugarcane Industry Research Institute), Guangzhou 510316, China. E-mail: 563739514@qq.com

1 引言

食用油脂包括可食用的动物和植物油脂,是我们生活必需品,不同种类的油脂可以满足不同人群的需要,其对于人体健康的影响一直是国内外的研究重点和热点。油脂在处理过程中或在长期保藏过程中易受到热、微生物、酶等因素影响发生氧化变质^[1]。食用油质量安全对于保障国家食品安全、消费者健康、食品行业稳定发展至关重要。食用油安全已被列为国家战略安全之一^[2]。我们需要在生产、加工、销售过程中不断对食用油脂相关卫生指标进行检测才能保证油脂质量安全^[3]。

油脂易发生缓慢水解而产生游离脂肪酸,其含量用酸价来表示,是指中和 1 g 食用油所消耗氢氧化钾的毫克数^[4]。酸价可作为油脂质量、安全指标,是油脂碱炼脱酸时计算用碱量的依据^[5]。为了保障油脂的品质和食用安全性,目前我国建立了完善的油脂质量标准体系和检验体系^[6],油脂相关标准中对各类油脂的酸价作出了严格的规定。油脂生产所用原料不合格、生产工艺不达标及储藏条件不规范都会加速油脂氧化酸败^[7],这表明酸价不仅仅衡量油脂质量,同时也是衡量油脂卫生的指标。酸价越低,说明油脂氧化程度越低,安全性越高。一般情况下,油脂中酸值略微升高对人体健康并无危害,但若发生严重氧化时所带来的巨大危害是无法避免的,油脂酸败产生的醛酮类化合物对健康有危害性:会导致人体肠胃不适、并明显损害肝脏^[8]。酸价作为油脂变质程度的评价指标^[9],必须通过对油脂中酸价的检测才能保证油脂的安全。油脂酸价测定方法有很多种,包括滴定法、试纸法、比色法、色谱法等^[10]。叶秀娟等^[11-14]都对酸价测定方法进行了研究改进。在最新发布国家酸价测定标准 GB 5009.229-2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中含冷溶剂指示剂滴定法、冷溶剂自动电位滴定法及热乙醇指示剂滴定法 3 种方法^[15]。本文研究 3 种油脂酸价测定方法对不同类别植物食用油的检测效果,通过分析测试结果和存在问题,提出不同测定方法的较佳适用对象和选择依据。以期为实验室和企业等选择各种油脂的最适酸价测定方法提供参考依据,提高实验结果的准确性。

表 2 实验对比
Table 2 Experimental comparison

方法	冷溶剂指示剂滴定法	冷溶剂自动电位滴定法	热乙醇指示剂滴定法
溶剂	乙醚-异丙醇混合液 1:1	乙醚-异丙醇混合液 1:1	无水乙醇
仪器设备	碱式微量滴定管	自动电位滴定仪、非水相酸碱滴定专用复合 pH 电极	碱式微量滴定管、恒温水浴锅
是否加热	否	否	是
终点判定	1%酚酞乙醇溶液,试样溶液初现微红色,且 15 s 内无明显褪色时,为滴定终点	自动滴定仪自动记录 pH-体积滴定曲线、一阶微分曲线,自动判断 pH 值突跃,即滴定终点	1%酚酞乙醇溶液,试样溶液初现微红色,且 15 s 内无明显褪色时,为滴定终点

2 材料与方法

2.1 试剂

0.1000 mol/L 氢氧化钾标准滴定水溶液(深圳市博林达科技有限公司);异丙醇、乙醚、无水乙醇(分析纯,广州化学试剂厂);1%酚酞指示剂(CAS: 77 09 8,上海源叶生物科技有限公司)。

2.2 仪器

最小刻度为 0.05 mL 的 10 mL 碱式微量滴定管(天津天玻玻璃仪器有限公司);LE22002E 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);HWS-12 恒温水浴锅(常州澳华仪器有限公司);916Ti-Touch 自动电位滴定仪、非水相酸碱滴定专用复合 pH 电极(瑞士万通(中国)有限公司)。

2.3 油脂样品

由于花生油、大豆油、玉米油、葵花籽油、菜籽油、橄榄油 6 种油类是日常生活中使用最多的食用植物油,因此本研究以这 6 种油类为研究对象,具体样品种类及相关国标要求酸价指标^[16]如下表 1 所示。

表 1 试样信息
Table 1 The information of samples

序号	品种	执行标准
1	花生油(一级)	GB/T 1534-2017 ^[17]
2	大豆油(一级)	GB/T 1535-2017 ^[18]
3	玉米油(一级)	GB/T 19111-2017 ^[19]
4	葵花籽油(一级)	GB/T 10464-2017 ^[20]
5	菜籽油(一级)	GB/T 1536-2004 ^[21]
6	橄榄油(特级)	GB/T 23347-2009 ^[22]

2.4 实验操作步骤比较

3 种测定方法的实验使用试剂、仪器设备、是否加热、终点判定的比较如表 2。

3 结果与分析

3.1 测定结果比较

选取的每种油样在相同条件下采用 3 种方法进行 5 次平行测定结果如下表 3 所示:

表 3 测定结果(mg/g)
Table 3 Determination results (mg/g)

序号	冷溶剂指示剂滴定法	冷溶剂自动电位滴定法	热乙醇指示剂滴定法
花生油 1	0.513	0.538	0.568
花生油 2	0.495	0.535	0.555
花生油 3	0.529	0.542	0.544
花生油 4	0.504	0.541	0.548
花生油 5	0.537	0.537	0.575
平均值	0.515	0.538	0.558
标准差	1.55×10^{-2}	2.64×10^{-3}	1.17×10^{-2}
玉米油 1	0.088	0.089	0.104
玉米油 2	0.072	0.090	0.102
玉米油 3	0.079	0.091	0.098
玉米油 4	0.091	0.089	0.107
玉米油 5	0.075	0.091	0.111
平均值	0.081	0.090	0.104
标准差	7.34×10^{-3}	8.94×10^{-4}	4.42×10^{-3}
大豆油 1	0.141	0.141	0.159
大豆油 2	0.144	0.142	0.154
大豆油 3	0.141	0.142	0.151
大豆油 4	0.138	0.141	0.159
大豆油 5	0.134	0.143	0.154
平均值	0.140	0.142	0.155
标准差	3.40×10^{-3}	7.74×10^{-4}	3.16×10^{-3}
葵花籽油 1	0.081	0.090	0.098
葵花籽油 2	0.073	0.091	0.094
葵花籽油 3	0.069	0.089	0.098
葵花籽油 4	0.086	0.089	0.101
葵花籽油 5	0.087	0.091	0.091
平均值	0.079	0.090	0.096
标准差	7.11×10^{-3}	8.94×10^{-4}	3.52×10^{-3}
菜籽油 1	0.104	0.118	0.140
菜籽油 2	0.108	0.121	0.118
菜籽油 3	0.098	0.121	0.125
菜籽油 4	0.127	0.117	0.110
菜籽油 5	0.123	0.123	0.130
平均值	0.112	0.120	0.125
标准差	1.12×10^{-2}	2.19×10^{-3}	1.02×10^{-2}
橄榄油 1	1.22	1.13	1.24
橄榄油 2	1.03	1.13	1.29
橄榄油 3	1.10	1.14	1.23
橄榄油 4	1.11	1.14	1.25
橄榄油 5	1.09	1.13	1.27
平均值	1.11	1.13	1.26
标准差	6.16×10^{-2}	6.32×10^{-3}	2.00×10^{-2}

3.2 讨论分析

结果显示:本次实验所选用的6种油脂酸价都符合各自标示标准要求;这3种方法的5次测定值标准差差异都较小,但6种油的测定平均值都是冷溶剂指示剂滴定法<冷溶剂自动电位滴定法<热乙醇指示剂滴定法。其原因可能有:(1)用冷溶剂指示剂滴定法测定时未进行搅拌导致有小部分油脂在常温下未溶解于有机溶剂中,使实际测定的油脂质量降低,所用标准滴定液消耗量减少,造成测定值偏低;(2)热乙醇指示剂滴定法测定时,有加热过程,在加热时油脂的酸价会升高^[23],对酸价数值较小的玉米油、大豆油、葵花籽油的影响较大。

对6种不同品种的食用植物油(花生油、大豆油、玉米油、葵花籽油、菜籽油、橄榄油)分别采用3种方法测定的5次酸价结果计算标准差,结果显示,6种油脂都是冷溶剂自动电位滴定法的平行测定标准差最小即结果稳定性最好,热乙醇指示剂滴定法次之,冷溶剂指示剂滴定法的方差都较大。这个结果的原因:冷溶剂指示剂滴定法和热乙醇指示剂滴定法都是以指示剂相应的颜色变化来判定滴定终点;自动电位滴定法是利用酸碱中和反应过程中样品溶液pH的变化并绘制相应的pH-滴定体积实时变化曲线及其一阶微分曲线,以游离脂肪酸发生中和反应所引起的“pH突跃”为依据判定滴定终点。冷溶剂指示剂滴定法和热乙醇指示剂滴定法,手动操作,反应进行的终点和指示剂的变化完全由肉眼判断,平行测定结果稳定性差,滴定的精度主要取决于分析员的经验和对不同颜色识别的能力,误差较大,特别是颜色较深的菜籽油、橄榄油对于这两法测定结果的影响更为显著;而冷溶剂自动电位滴定法则采用二次作图法,在绘制滴定的pH-V曲线后再绘制相应的一阶微分曲线,根据“pH突跃”点能够更好地判断是否油脂酸价滴定终点,较好的排除其他物质干扰^[24],不依赖于指示剂的颜色变化,排除了油脂试样颜色引起的终点判定误差^[25]。

4 结论

本文研究了冷溶剂指示剂滴定法、冷溶剂自动电位滴定法及热乙醇指示剂滴定法3种方法对不同植物油酸价的分析结果和存在问题,得到了以下结论:冷溶剂自动电位滴定法通用性最好;冷溶剂自动电位滴定法稳定性最好,热乙醇指示剂滴定法次之,冷溶剂指示剂滴定法的稳定性相对较差。

参考文献

- [1] 刘婷婷,程家丽,张雪松,等.人工滴定法和自动电位滴定法测定番茄红素保健品的酸价[J].食品研究与开发,2017,38(4):151-153.
Liu TT, Cheng JL, Zhang XS, et al. Determination of acid value of lycopene by manual titration and potentiometric titration [J]. Food Res Dev, 2017, 38(4): 151-153.
- [2] 白美清.我国油脂工业的现状和新时期发展战略的思考[J].中国油脂,2003,28(11):5-8.
Bai MQ. Present situation and thought of development strategy in the new period for Chinese oils and fats industry [J]. China Oils Fats, 2003, 28(11): 5-8.
- [3] Cox MG, Siebert MPL. The use of a Monte Carlo method for evaluating uncertainty and expanded uncertainty [J]. Metrologi, 2006, 43(4): S178-S188.
- [4] 张晶,钟宏星,曾史俊,等.食品中油脂的酸价的不确定度的分析[J].食品安全质量检测学报,2018,9(21):5570-5575.
Zhang J, Zhong HX, Zeng SJ, et al. Analysis and evaluation of the uncertainty of acid value of oil in food [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(21): 5570-5575.
- [5] 王海京,杜泽学,高国强.影响生物柴油酸值的因素及降酸值方法研究[J].中国油脂,2017,42(6):121-124.
Wang HJ, Du ZX, Gao GQ. Influence factors of acid value of biodiesel and method of reducing acid value [J]. China Oils Fats, 2017, 42(6): 121-124.
- [6] 薛雅琳,马榕.油脂质量标准体系与质量检验体系的建立[J].中国油脂,2006,31(1):53-56.
Xue YL, Ma R. Establishment of oil quality standard system and quality inspection system [J]. China Oils Fats, 2006, 31(1): 53-56.
- [7] 陈洁.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2004.
Chen J. Oil chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [8] 汤璐,熊邵,王维嘉,等.食用植物油酸价测定用滴定溶液的改进[J].中国酿造,2014,33(8):156-158.
Tang L, Xiong H, Wang WJ, et al. Improvement of titration solution for acid value determination in edible vegetable oil [J]. China Brew, 2014, 33(8): 156-158.
- [9] 马葱,刘钟栋.酸碱滴定法在植物油质量检测中应用的改进[J].中国食品添加剂,2018,15(2):188-195.
Ma C, Liu ZD. Application and improvement of acid-base titration in vegetable oil quality and safety control [J]. China Food Addit, 2018, 15(2): 188-195.
- [10] 李书国,陈辉,李雪梅,等.食用油酸价分析检测技术研究进展[J].粮油食品科技,2008,16(3):31-33.
Li SG, Chen H, Li XM, et al. Progress of the research on analysis methods of acid value of edible oils [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2008, 16(3): 31-33.
- [11] 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 determination methods for acid and peroxide values in foods [J]. Mod Food Sci Technol, 2011, 27(10): 1285-1287.
- [12] Cheman YB. Determination of free fatty acids in palm oil by near-infrared reflectance spectroscopy [J]. J AOCS, 1998, 75(5): 557-562.
- [13] Kardash E, Tur'yan YI. Acid value determination in vegetable oils by indirect titration in aqueous-alcohol media [J]. Croat Chem Acta, 2005, 78(1): 99-103.
- [14] Lam HS, Proctor A. Rapid method for milled rice surface total lipid and free fatty acid determination [J]. Cere Chem, 2001, 78(4): 498-499.
- [15] GB 5009.229-2016 食品安全国家标准 食品中酸价的测定[S].
GB 5009.229-2016 Food safety national standard-Determination of acid value in food [S].

- [16] GB 2716-2005 食用植物油卫生标准[S].
GB 2716-2005 Hygienic standard for edible vegetable oil[S].
- [17] GB/T 1534-2017 花生油[S].
GB/T 1534-2017 Peanut oil [S].
- [18] GB/T 1535-2017 大豆油[S].
GB/T 1535-2017 Soybean oil [S].
- [19] GB/T 19111-2017 玉米油[S].
GB/T 19111-2017 Corn oil [S].
- [20] GB/T 10464-2017 葵花籽油[S].
GB/T 10464-2017 Sunflower seed oil [S].
- [21] GB/T 1536-2004 菜籽油[S].
GB/T 1536-2004 Rapeseed oil [S].
- [22] GB/T 23347-2009 橄榄油、油橄榄果渣油[S].
GB/T 23347-2009 Olive oil and olive-pomace oil [S].
- [23] 钟宏星, 张晶, 梁伟键, 等. 煎炸时间对不同食用油脂品质的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(12): 4694-4697.
Zhong HX, Zhang J, Liang WJ, *et al.* Influence of frying time on the quality of different edible oils [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(12): 4694-4697.
- [24] 薛斌, 曹文明, 包杰, 等. 自动电位滴定法测定米糠油酸值的研究[J]. 中国油脂, 2014, 29(11): 83-87.
Xue B, Cao WM, Bao J, *et al.* Detection of acid value of rice bran oil by automatic potentiometric titration [J]. China Oils Fats, 2014, 29(11): 83-87.
- [25] 曾子琦, 蒋立文, 刘霞, 等. 近红外光谱无损检测在食用油脂分析中的应用研究进展[J]. 中国油脂, 2018, 43(8): 137-142.
Zeng ZQ, Jiang LW, Liu X, *et al.* Advance in application of near infrared spectroscopy in nondestructive analysis of edible oil [J]. China Oils Fats, 2018, 43(8): 137-142.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



钟宏星, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 563739514@qq.com