

# 自动电位滴定仪测定饼干中酸价和过氧化值的应用研究

周志杰\*, 曹峰

(济南市食品药品检验检测中心, 济南 250000)

**摘要:** **目的** 建立自动电位滴定仪法测定饼干食品中酸价和过氧化值的检测方法。**方法** 通过石油醚超声浸提提取饼干样品中的油脂, 分别用自动电位滴定仪法和人工滴定法测定样品中的酸价和过氧化值。**结果** 取15份饼干样品分别用自动电位滴定仪和人工滴定法测定酸价和过氧化值, 将结果进行配对 *t* 检验, 方法无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 人工滴定法测定时高、低酸价样品相对标准偏差分别为 0.34% 和 6.74%, 自动电位滴定仪法测定时对应的相对标准偏差分别为 0.27% 和 1.87%; 人工滴定法测定时高、低过氧化值样品相对标准偏差分别为 0.13% 和 0.96%, 自动电位滴定仪法测定时对应的相对标准偏差分别为 0.08% 和 0.21%。**结论** 自动电位滴定法测定饼干中酸价和过氧化值所得结果精密度均优于人工滴定法, 稳定性好, 安全且便于操作。

**关键词:** 饼干; 酸价; 过氧化值; 电位滴定

## Application of automatic potentiometric titrator in determination of acid value and peroxide value in biscuits

ZHOU Zhi-Jie\*, CAO Feng

(Food and Drug Inspection and Testing Center of Jinan, Jinan 250000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish an automatic potentiometric titration method for the determination of acid value and peroxide value in biscuits. **Methods** The oil in the biscuit sample was extracted by ultrasonic extraction with petroleum ether, and the acid value and peroxide value in the sample were determined by automatic potentiometric titration and manual titration respectively. **Results** The acid value and peroxide value of 15 biscuit samples were determined by automatic potentiometric titration and manual titration, and the results were tested by paired *t*-test. There was no significant differences between the two methods ( $P > 0.05$ ). The relative standard deviations of high and low acid value samples measured by manual titration were 0.34% and 6.74%, and 0.27% and 1.87% by automatic potentiometric titration respectively. The relative standard deviations of high and low peroxide value samples measured by manual titration were 0.13% and 0.96%, and 0.08% and 0.21% by automatic potentiometric titration respectively. **Conclusion** The precision of automatic potentiometric titration in the determination of acid value and peroxide value in biscuits is better than that of manual titration, with good stability, safety and easy operation.

**KEY WORDS:** biscuit; acid value; peroxide value; potentiometric titration

\*通信作者: 周志杰, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: 1711529895@qq.com

\*Corresponding author: ZHOU Zhi-Jie, Assistant Engineer, Food and Drug Inspection and Testing Center of Jinan, Jinan 250000, China. E-mail: 1711529895@qq.com

## 0 引言

在我国社会生活快速发展的过程中,人们对食品的健康品质要求不断提高,饼干作为日常生活中的常见食品,因其储存方便、货架期长、种类多样,老少皆宜而广受欢迎。油脂在饼干中的作用包括便于加工,增加营养、增添风味、保持形态、形成不同质地等<sup>[1-2]</sup>,富含油脂的食品,在加工储存过程中因高温、酸、碱或酶的作用,油脂中不饱和脂肪酸被氧化形成不稳定的氢过氧化物,并进一步分解为醛、酮、酸等并呈现刺激性气味,即俗称的“哈喇味”或“酸败味”,发生油脂酸败<sup>[3]</sup>。油脂酸败会引起食品品质下降,影响食品安全<sup>[4]</sup>,但食品酸败初期不易被发现。虽然轻微的氧化酸败不会影响人体健康,但长期食用,会对身体造成潜在危害,诱发肠胃不适、腹泻、损害肝脏<sup>[5-6]</sup>,且酸败过程产生的过氧化物和自由基等会导致人体衰老、肿瘤、心血管疾病等的发生<sup>[7-8]</sup>。一般通过测定饼干中油脂的酸价和过氧化值来判断饼干质量和变质程度<sup>[9]</sup>。

酸价和过氧化值作为衡量油脂氧化酸败程度的重要指标<sup>[10]</sup>,也反映出饼干等富含油脂类食品的新鲜程度和食品品质。饼干的酸价和过氧化值测定已成为相关部门监督检查该类食品质量的常规项目。目前,食品中酸价和过氧化值的测定主要根据 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》<sup>[11]</sup>和 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》<sup>[12]</sup>,在过氧化值测定的国标方法中,关于自动电位滴定法,仅规定了对纯油脂样品过氧化值的检测方法,而含油食品过氧化值的测定还保留了手工滴定法。鉴于此本研究改进含油食品的过氧化值测定方法,使用电位滴定仪测定含油食品的酸价和过氧化值,并基于国标,结合日常工作实际,对饼干样品前处理、实验试剂的选择进行了优化,分别使用全自动电位滴定仪和手工滴定测定饼干的酸价和过氧化值,记录结果进行比较分析,验证了电位滴定法测定含油食品过氧化值的可行性,为提高含油食品酸价和过氧化值的测定方法的准确性提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

#### 1.1.1 实验仪器

T960全自动电位滴定仪,包含pH复合电极和铂环电极(氧化还原电极)(济南海能仪器股份有限公司)。

#### 1.1.2 实验材料

石油醚(30~60℃沸程)、异丙醇、冰乙酸、异辛烷(分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);乙醚、三氯甲烷(分析纯,莱阳经济开发区精细化工);氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);硫代硫酸钠标准滴定溶液

(0.1002 mol/L,中国计量科学研究院)。

抽检任务中不同品牌饼干样品。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品处理

将饼干样品粉碎,根据饼干油脂含量不同,取适量样品放入1000 mL棕色广口瓶,加入样品2~3倍体积的石油醚,搅拌,超声15 min使充分混匀<sup>[13-14]</sup>,置于通风橱中常温过夜提取,将浸提液用装有适量无水硫酸钠的快速滤纸收集于烧瓶内,装入旋转蒸发器,在40℃,0.08~0.1 MPa负压条件下彻底蒸干石油醚,残留液体油脂即为待测试样。

#### 1.2.2 酸价的检测方法

自动电位滴定法:取适量提取的油脂样品于滴定杯中,加入50 mL乙醚-异丙醇(1:1, V:V),使用pH复合电极,选择动态滴定模式,用0.1 mol/L氢氧化钠标准溶液进行滴定,最小加液体积0.02 mL,设置预搅拌时间20 s。

人工滴定法:按照《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》第一法进行实验。

#### 1.2.3 过氧化值的检测方法

自动电位滴定法:取5 g油脂样品于滴定杯中,加入50 mL异辛烷-冰乙酸(2:3, V:V),0.5 mL饱和碘化钾,磁力搅拌器搅拌60 s,加入30 mL水,使用铂环电极,动态滴定模式,根据过氧化值估值用0.01 mol/L或0.002 mol/L硫代硫酸钠标准溶液进行滴定,最小加液体积0.02 mL。

人工滴定法:按照《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》第一法进行实验,测定时采用异辛烷-冰乙酸混合液对样品油脂进行溶解。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验条件优化

#### 2.1.1 样品前处理

加入石油醚提取油脂时,可根据饼干油脂含量提前预估所需饼干样品量,并通过超声使石油醚充分提取油脂,油脂含量较少的饼干样品,可适当增加浸泡时间<sup>[15]</sup>,含水量较高的样品,通过60~70℃真空干燥30 min可除去大部分水分<sup>[16]</sup>,减少油脂样品中水分回收工作。根据参考文献和实验情况,本研究使用样品两倍体积石油醚浸泡样品,玻璃棒搅拌均匀后超声15 min,并静置过夜的浸提方法,达到最大浸提效果,节约样品用量。

#### 2.1.2 试剂的选择

国标过氧化值人工滴定方法中所使用的三氯甲烷有一定毒性,可经呼吸道、消化道和皮肤进入人体造成慢性中毒<sup>[17-18]</sup>,本研究中分别使用三氯甲烷和异辛烷溶解油脂样品,测定过氧化值结果并进行*t*检验, $P=0.203 > 0.05$ ,无显著差异,最终选择使用异辛烷,避免有毒试剂的使用,

减少人员伤害和环境污染,增加实验安全性。

## 2.2 2种滴定方法的测定结果对照

选取15种不同品牌饼干样品,分别用电位滴定仪法和人工滴定法测定酸价和过氧化值,实验结果见表1,将结果输入SPSS统计软件,通过样本配对 $t$ 检验,可得酸价结果为 $t=-1.227$ , $P=0.240 > 0.05$ ,过氧化值结果为 $t=-0.814$ , $P=0.430 > 0.05$ 。

## 2.3 2种滴定方法的精密度比较

分别选取酸价值高、低不同,过氧化值高、低不同的2种饼干样品进行实验,每种浓度的样品分别用人工滴定法和自动电位滴定仪法连续测定6次,并计算出平均值和样品相对标准偏差,实验结果见表2和表3,可见酸价和过氧化值测定中,自动电位滴定法所得滴定结果精密度和稳定性均优于人工滴定法,在连续测定中优势明显。

表1 人工滴定法与自动电位滴定仪滴定法结果比较

Table 1 Comparison of titration results between manual titration and automatic potentiometric titration

饼干样品	人工滴定结果		自动电位滴定法结果	
	酸价/(mg/g)	过氧化值/(g/100 g)	酸价/(mg/g)	过氧化值/(g/100 g)
样品 1	1.2046	0.1159	1.2204	0.1204
样品 2	0.4895	0.0644	0.5013	0.0697
样品 3	1.8357	0.2301	1.8543	0.2358
样品 4	1.4692	0.2104	1.4058	0.2087
样品 5	0.2684	0.0264	0.3014	0.0253
样品 6	0.4508	0.0521	0.4621	0.0543
样品 7	1.1148	0.1288	1.1058	0.1234
样品 8	0.5864	0.0804	0.5547	0.0772
样品 9	0.4645	0.0541	0.4874	0.0583
样品 10	0.5273	0.0586	0.5432	0.0599
样品 11	0.2514	0.0147	0.3149	0.0135
样品 12	0.7164	0.0943	0.7139	0.0931
样品 13	1.8543	0.2084	1.8649	0.2050
样品 14	0.7905	0.0885	0.7814	0.0907
样品 15	0.8046	0.1073	0.8731	0.1087

表2 人工滴定法与自动电位滴定仪滴定法测定酸价精密度比较

Table 2 Comparison of precision between manual titration and automatic potentiometric titration in the determination of acid value

	人工滴定法/(mg/g)		自动电位滴定仪法/(mg/g)	
	高酸价样品	低酸价样品	高酸价样品	低酸价样品
样品 1	1.51	0.20	1.52	0.22
样品 2	1.52	0.24	1.52	0.22
样品 3	1.52	0.21	1.52	0.22
样品 4	1.51	0.21	1.52	0.22
样品 5	1.52	0.23	1.52	0.21
样品 6	1.52	0.22	1.51	0.22
$\bar{X}$	1.517	0.218	1.518	0.218
$s$	0.00516	0.01472	0.00408	0.00408
RSD%	0.34	6.74	0.27	1.87

## 2.4 2种实验方法比较

由于部分饼干样品因加工工艺或原料而具有较深颜色,所提取油脂样品颜色也较深,对人工滴定中使用指示剂进行颜色判断有一定影响,且过氧化值人工滴定过程中易出现浑浊,对淡黄色颜色判断造成一定影响,电位滴定仪通过电位变化判断滴定终点,滴定仪可自动判断,且滴

定曲线中电位突跃点明显,形象直观便于观察,如图1,避免了实验人员对颜色判断等造成的误差,排除外界干扰,提高检测可操作性和准确度。

自动电位滴定仪可自动记录实验时间、样品编号、滴定体积等原始数据,并根据设定公式自动计算,减轻实验工作中数据处理工作量,减少实验误差。

表3 人工滴定法与自动电位滴定仪滴定法测定过氧化值精密度比较

Table 3 Comparison of precision between manual titration and automatic potentiometric titration in the determination of peroxide value

	人工滴定法/(g/100 g)		自动电位滴定仪法/(g/100 g)	
	高过氧化值样品	低过氧化值样品	高过氧化值样品	低过氧化值样品
样品 1	0.2116	0.0526	0.2115	0.0527
样品 2	0.2120	0.0517	0.2114	0.0529
样品 3	0.2116	0.0529	0.2116	0.0527
样品 4	0.2118	0.0527	0.2116	0.0527
样品 5	0.2116	0.0525	0.2112	0.0529
样品 6	0.2112	0.0532	0.2116	0.0527
$\bar{x}$	0.2116	0.0526	0.2115	0.0528
$s$	0.00027	0.00051	0.00016	0.00011
RSD%	0.13	0.96	0.08	0.21

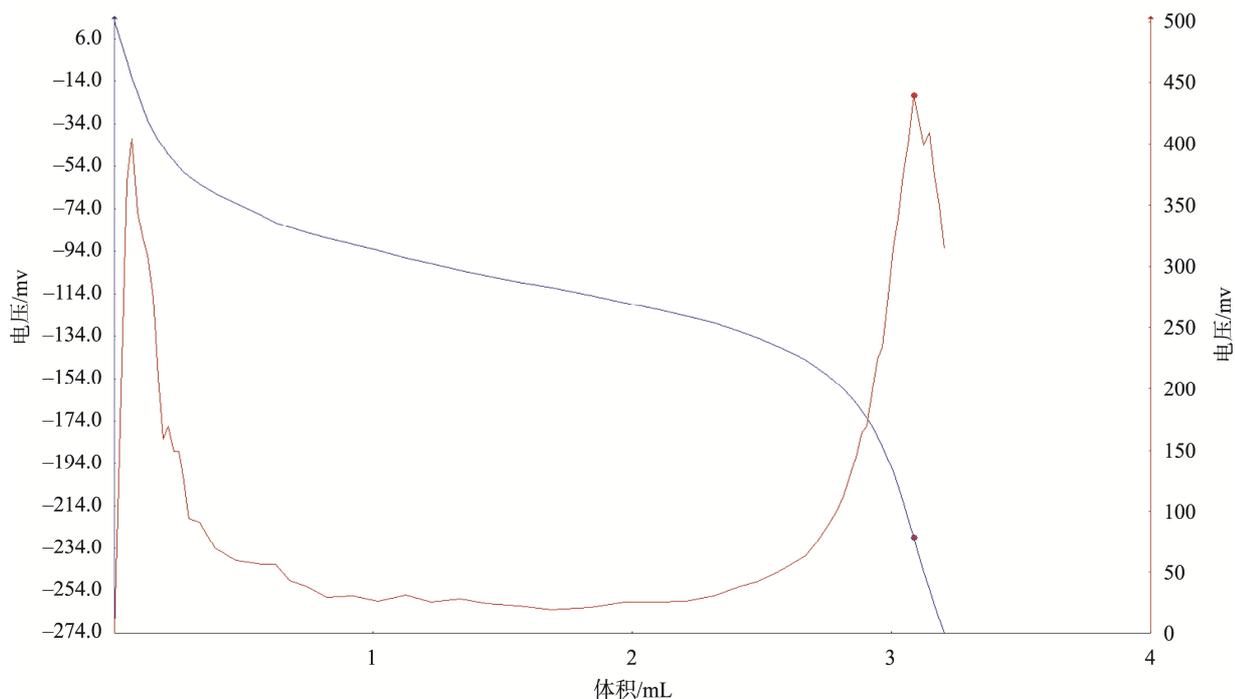


图1 电位滴定仪测定饼干样品酸价滴定曲线

Fig.1 Titration curve of automatic potentiometric titrator to determine the acid value of biscuit sample

### 3 结 论

本实验以国标方法为基础,采用石油醚超声浸提法提取饼干样品中的油脂,分别用人工滴定法和电位滴定仪法测定其酸价和过氧化值。通过比较发现,自动电位滴定仪法对饼干中酸价和过氧化值的测定与人工滴定法结果无显著差异,但精密度远高于人工滴定法,建立了电位滴定仪测定饼干食品酸价和过氧化值的测定方法,为需要提取油脂的含油食品测定酸价和过氧化值提供了参考。

#### 参考文献

- [1] 王宗义, 庄苑, 陈玉莹, 等. 一步样品处理测定饼干中的油脂和脂肪酸——气相色谱法[J]. 北京农学院学报, 2013, 28(4): 67-69.  
WANG ZY, ZHUANG Y, CHEN Y, *et al.* Determination of fats and their fatty acid compositions cookies by gas chromatography with one-step sample pretreatment [J]. J Beijing Univ Agric, 2013, 28(4): 67-69.
- [2] 王显伦, 罗晓岚, 阎向阳. 油脂对饼干生产影响的探讨[J]. 粮食与油脂, 1997, (2): 26-27.  
WANG XL, LUO XL, GE XY. The influence of grease on biscuit production [J]. Cere Oils, 1997, (2): 26-27.
- [3] 曹文明, 薛斌, 袁超, 等. 油脂氧化酸败研究进展[J]. 粮食与油脂, 2013, 26(3): 1-5.  
CAO WM, XUE B, YUAN C, *et al.* Research progress on the oxidative rancidity of oils and fats [J]. Cere Oils, 2013, 26(3): 1-5.
- [4] NAOHIRO G, SHUN W. The importance of peroxide value in assessing food quality and food safety [J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(5): 473-474.
- [5] 刘晗. 食品中过氧化值测定时应注意问题研究[J]. 食品安全导刊, 2020, (3): 113.  
LIU H. Problems that should be paid attention to when determining peroxide value in food [J]. Chin Food Saf Magaz, 2020, (3): 113.
- [6] 南淑子. 2004—2007年安图县糕点食品中过氧化值、酸价的测定结果分析[J]. 华南预防医学, 2009, 35(1): 51, 54.  
NAN SZ. Analysis of determination results of peroxide value and acid value in Antu Pastry food from 2004 to 2007 [J]. South Chin J Prev Med, 2009, 35(1): 51, 54.
- [7] 陈杭君, 毛金林, 陈文焯, 等. 富含油脂食品的抗氧化研究现状[J]. 浙江农业科学, 2006, (3): 335-337.  
CHEN HJ, MAO JL, CHEN WX, *et al.* Research status of antioxidant of fatty foods [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2006, (3): 335-337.
- [8] 田堃, 卢江, 郭京晓. 油脂氧化酸败对人体的危害及预防措施[J]. 中国初级卫生保健, 2000, (2): 60.  
TIAN K, LU J, GUO JX. The harm of oil oxidation and rancidity to human body and its preventive measures [J]. Chin Prim Health Care, 2000, (2): 60.
- [9] 陈何娟, 熊含鸿, 何海茵, 等. 滴定法测定饼干中油脂过氧化值的不确定度评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4174-4177.  
CHEN HJ, XIONG HH, HE HY, *et al.* Uncertainty evaluation for the determination of peroxide value in biscuits by titration [J]. J Food Saf

Qual, 2019, 10(13): 4174-4177.

- [10] 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, (2): 188-195.  
MA C, LIU ZZ. Application and improvement of acid-base titration in vegetable oil quality and safety control [J]. Chin Food Addit, 2018, (2): 188-195.
- [11] 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 National food safety standard-Determination of acid values in foods [S].
- [12] GB 5009.227—2016 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定[S].  
GB 5009.227—2016 National food safety standard-Determination of peroxide values in foods [S].
- [13] 林杨斌. 月饼中酸价测定方法的改进[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5862-5866.  
LIN YB. Improvement of determination method of acid price in moon cakes [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(17): 5862-5866.
- [14] 王永洁, 于鸿. 食品检验中酸价、过氧化值测定方法的探讨[J]. 中国卫生工程学, 1999, (2): 3-5.  
WANG YJ, YU H. Discussion on the determination method of acid value and peroxide value in food inspection [J]. Chin J Pub Health Eng, 1999, (2): 3-5.
- [15] 刘芳, 王超, 杨菊, 等. 油脂酸价和过氧化值检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(14): 4478-4482.  
LIU F, WANG C, YANG J, *et al.* Progress of determination methods for acid and peroxide values of oils and fats [J]. J Food Saf Qual. 2019, 10(14): 4478-4482.
- [16] 刘风云. 电位滴定法测定食品过氧化值影响因素分析[J]. 粮食与食品工业, 2011, 18(2): 43-46.  
LIU FY. Analysis on influencing factors on determination of peroxide value in food with potentiometric titration method [J]. Cere Food Ind, 2011, 18(2): 43-46.
- [17] 王海兰. 三氯甲烷的职业危害与防护[J]. 现代职业安全, 2014, (5): 110-111.  
WANG HL. Occupational hazards and protection of chloroform [J]. Mod Occup Saf, 2014, (5): 110-111.
- [18] 蒋晓杰, 周旭. 食用油酸值、过氧化值安全测定方法探讨[J]. 粮食与饲料工业, 2017, (6): 54-56.  
JIANG XJ, ZHOU X. Discussion on safe determination method of edible oil acid value and peroxide value [J]. Cere Food Ind, 2017, (6): 54-56.

(责任编辑: 韩晓红)

#### 作者简介

周志杰, 助理工程师, 主要研究方向为食品安全检测。  
E-mail: 1711529895@qq.com