

《动植物油脂 茴香胺值的测定》 国家标准编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

本标准修订任务由国家标准化管理委员会下达，见《国家标准化管理委员会关于下达第二批推荐性国家标准计划的通知》国标委发[2019]22号，主管部门为国家粮食和物资储备局，由全国粮油标准化技术委员会归口上报及执行，计划编号为 20191880-T-449。

（二）主要起草单位

中储粮成都储藏研究院有限公司

（三）目的意义与背景现状

油脂是油和脂肪的统称，化学成分都是高级脂肪酸与甘油形成的酯。自然界中的油脂是多种物质的混合物，是食物组成中的重要部分，主要生理功能是储存和供应热能。通过加热、水分或酶的作用，脂类中酯键水解，生成游离脂肪酸和甘油，游离脂肪酸和甘油更易氧化。含有大量多不饱和脂肪酸的油脂氧化是最受关注的研究领域之一，因为它是食品变质的主要原因，直接同营养、风味、安全、储存以及经济有关。

油脂氧化的初期产物是氢过氧化物，按反应类型分为两类，一类是基于自由基链反应的自动氧化，另一类是以油脂

中天然色素作为光敏剂产生单重态氧而反应的光敏氧化。国内外通常用过氧化值来表示氢过氧化物的含量，反应油脂初级氧化的程度。但是氢过氧化物是极不稳定的化合物，它一旦形成就立即分解。在氧化前段，氢过氧化物的形成速度超过其分解速度，在后阶段正好相反。氢过氧化物分解的第一步是氢过氧化物的氧-氧键断裂，产生烷氧基自由基与羟基自由基，第二步是烷氧基两侧碳-碳键断裂生成了醛。醛易氧化成相应的酸，并能参加二聚化和缩合反应，产生令人难以接受的不愉快气味。且有研究指出，醛类化合物能破坏人体对脂溶性维生素的吸收利用，并具有致癌、促使血压升高等毒副作用，对人体健康不利。

茴香胺值是表示食用油脂中醛类化合物含量的一个指标，其数值越大，表明油脂中醛类化合物含量越高。测定茴香胺值的现行国家标准为 GB/T 24304-2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》，为等同采用第三版国际标准 ISO 6885:2006《Animal and vegetable fats and oils-Determination of anisidine value》。目前，第三版国际标准 ISO 6885:2006 已由第四版国际标准 ISO 6885:2016 替代，为了推进中国标准与国际标准之间的转化运用，做好国家标准采用国际标准的工作，瞄准国际标准提高能力，满足我国相关组织机构与企事业单位采用新标准的需求，拟等同采用第四版国际标准 ISO 6885:2016，特此对 GB/T 24304-2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》进行相应修订。

二、 国家标准编制原则和确定国家标准主要内容（如

技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等)的论据(包括试验、统计数据),修订国家标准时,应增列新旧国家标准水平的对比

(一) 标准编制原则

本标准的修订严格按照 GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写》的要求进行,另外遵循以下3项原则。

1. 采用国际标准的原则

为深入贯彻落实好习近平总书记“以高标准助力高技术创新,促进高水平开放,引领高质量发展”的重要指示精神,瞄准国际标准提高水平,加快推进中国标准与国际标准之间的转化运用,是本标准等同采用国际标准的重要原则。

ISO 标准以其先进性和科学性得到全世界的认可。ISO 6885:2016《Animal and vegetable fats and oils-Determination of anisidine value》是国际标准化组织(ISO)发布的动植物油脂茴香胺值检测的国际标准,并经过世界9个国家的18个实验室的充分验证。为了保持国内油脂氧化测定系统与国际先进一致,本标准以采用国际先进标准为原则,等同采用 ISO 6885:2016。

2. 与其他相关标准相协调的原则

除本标准外,还没有测定动植物油脂茴香胺测定的其他国家标准、行业标准、地方标准、团体标准,与其他标准没有冲突关系。

本标技术正文部分,引用了3项国家标准,均在规范性

引用文件中列出：GB/T 5524《动植物油脂 扦样》（ISO 5555:2001，IDT）、GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》（ISO 3696:1987，MOD）、GB/T 15687《动植物油脂 试样制备》（ISO 661:2003, IDT）。这些引用的标准都没有带年号，其最新版本适用于本标准。

3. 适用性和可操作性原则

本标准在修订过程中，充分考虑我国油脂加工企业、食品及粮油质检机构的软硬件条件，确保在标准实施后，企业、质检机构能力达到本标准对环境条件、仪器设备、化学试剂等技术内容的要求。

为保证标准的可操作性，起草组在标准验证时，组织了5家质检机构和1家油脂加工企业质检中心共同参与本标准验证，分别为：中粮营养健康研究院有限公司、国家粮食局西安油脂食品及饲料质量监督检验中心、国家粮食和物资储备局科学研究院质检中心、四川省粮油中心监测站、国家粮食局成都粮油食品饲料质量监督检验测试中心、中储粮油脂公司质监中心（镇江油脂基地）。

（二）标准的主要内容结构

1. 封面

2. 前言

3. 标准主体内容

范围、规范性引用文件、定义、原理、试剂、仪器、分析步骤、结果表示、精密度、试验报告等。

4. 附录 A

（三）新旧国家标准技术内容的比较

1. 修改了标准的使用范围（第 1 章）

等同采用 ISO 6885:2016，在第 1 章范围中增加：本标准不适用于牛奶及奶制品（或者来源于牛奶或牛奶制品的脂类）。

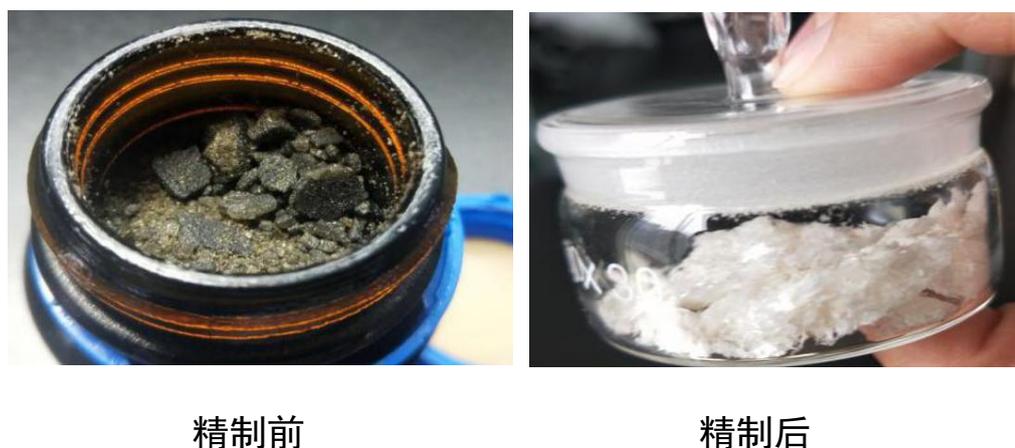
2. 修改了 *p*-茴香胺颜色的描述（第 5.3 条）

新旧国际标准 ISO 6885:2016、ISO 6885:2006 对 *p*-茴香胺颜色的英文描述都是 cream-coloured crystals。原国家标准对其颜色描述为无色结晶。本标准将其颜色描述修改为乳白色结晶。第一，目前市面上能购买到的 *p*-茴香胺，无论是国产还是进口的，精制后的颜色都是乳白色而不是无色，第二英文 cream-coloured 翻译成中文是乳白色，所以无论从 *p*-茴香胺实物还是英文翻译的角度，*p*-茴香胺的颜色都是乳白色结晶，第三 *p*-茴香胺颜色如果定义有偏差，脱离实际，企业和质检机构在使用标准时，无法正常开展工作，造成标准使用困难。（*p*-茴香胺颜色见图 1）

3. 修改了对 *p*-茴香胺试剂的精制要求（第 5.3 条）

p-茴香胺化学性质较活跃，易被氧化，即使是新购买的，开封后都是灰色、灰黑色的状态，不能直接用于本标准开展检测实验，所以在测定油脂茴香胺值前，必须精制 *p*-茴香胺，精制后的 *p*-茴香胺为乳白色。在 0℃~4℃，避光保存的情况下，精制的 *p*-茴香胺也会慢慢氧化，乳白色的状态可维持约 2 周时间，随后其颜色由乳白色逐渐变为黄白色，再变成灰色、灰黑色（见图 1 *p*-茴香胺的颜色）。

图 1 *p*-茴香胺的颜色



由于茴香胺值测定的原理是油脂中的醛类化合物与 *p*-茴香胺发生缩合反应，醛类是油脂氧化的产物，具有氧化性，所以 *p*-茴香胺的氧化还原状态对测定结果的准确性至关重要，而 *p*-茴香胺的氧化还原状态直观的反应在颜色上。

新旧国际标准 ISO 6885:2016、ISO 6885:2006 对 *p*-茴香胺精制的要求都是 No colouration (grey or pink) shall be observed. If this is present, purify the *p*-anisidine.....。翻译成中文是：应观察到没有灰色或粉色，如果出现这种情况，应精制 *p*-茴香胺.....。

现行国家标准中对 *p*-茴香胺精制要求的表述为：“*p*-茴香胺应无色（灰色或粉色）。如出现变色现象，按如下方法精制.....。”从标准文本看，如果茴香胺是无色（灰色或粉色）时，可不必精制，但是在实际工作中，如果茴香胺是灰色或粉色时，茴香胺已被氧化，如果不精制，测得的油脂茴香胺值将偏低，超过标准允许的重复性限 *r*，检测结果不能真实反映油脂氧化的程度。（检测数据见表 1 *p*-茴香胺精制前

后验证试验)

在本次标准修订时，将 *p*-茴香胺精制要求表述为：“*p*-茴香胺应为乳白色，若变为灰色或粉色，按如下方法精制……。”修改后的精制要求与国际标准 ISO 6885:2016 要求完全一致，标准条例更清理，便于理解和执行，无论理论推导还是实际检测，没有被氧化的 *p*-茴香胺才能满足工作需要，才能得到准确的检测结果。

4. 修改了原标准的总氧化值计算公式

以国际标准先进性对标对表，本标准中将总氧化值计算公式修改为 $TV=2\times PV+AV$ ，与国际标准一致，其中，*PV* 为油脂样品的过氧化值，单位为毫克当量氧每千克($\text{meq O}_2/\text{kg}$)。旧版标准计算公式为 $TV=4\times PV+AV$ ，*PV* 为油脂样品的过氧化值，单位为毫摩尔每千克(mmol/kg)，由于 *PV* 都是过氧化值，仅是两者单位表示不同，过氧化值 $\text{meq O}_2/\text{kg}$ 单位是 mmol/kg 单位的 2 倍，可互相折算，所以无论新旧标准，计算得到的总氧化值 *TV* 一样。

5. 删除了原标准附录 A 中“无水奶油”的测试数据

本标准等同采用 ISO 6885: 2016，国际标准化组织通过国际间实验室验证本方法不适用于牛奶及奶制品（或者来源于牛奶或牛奶制品的脂类），并且在其前言中明确表示，本标准同步参考国际标准，在修订时，删除原标准附录 A 中“表 A.1 实验室间测试结果”的“无水奶油”数据。

三、验证分析试验

(一) *p*-茴香胺的精制前后检测结果比较

油脂中的醛类化合物能与 *p*-茴香胺发生缩合反应，生成黄色化合物，该化合物在 350nm 处有最大吸收峰，本标准正是基于此原理进行检测。*p*-茴香胺在储存过程中易氧化，颜色变成灰色、黑灰色，氧化后的 *p*-茴香胺不能与油脂中的醛类完全发生缩合反应，从而影响检测结果的准确性。

起草组选择菜籽油对 *p*-茴香胺精制的必要性进行了验证，测试 6 次。未精制的 *p*-茴香胺的 6 组检测数据均低于精制过的 *p*-茴香胺的检测数据，试验数据见表 1。分析其原因：精制后的 *p*-茴香胺与油脂氧化生成的醛类化合物发生缩合反应而显色，同时空白溶液的颜色为无色，空白吸光度值低；如果使用未精制的 *p*-茴香胺，缩合反应受到干扰，反应和显色不完全，而且未精制的 *p*-茴香胺有颜色，所以空白溶液的吸光度值也较高，所以，如果 *p*-茴香胺不精制，将导致测试结果出现降低。

由表 1 得出，*p*-茴香胺精制前后的由于自身颜色差异造成的试剂空白的吸光度误差为 0.033，两者相差 4 倍，通过计算，精制前后该菜籽油茴香胺值平均值分别为：1.44 和 1.98，两者误差为 0.54，超过了标准给出的重复性限 (*r*) 0.37 的要求，所以，*p*-茴香胺如果出现颜色变化，被氧化，一定要先精制才能进行后续试验，否则将会带来较严重的误差。

表 1 *p*-茴香胺精制前后验证试验

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁		试剂空白 A ₂		样品空白 A ₀	测定结果	
		精制前	精制后	精制前	精制后		精制前	精制后
1	3.008	0.715	0.745	0.043	0.010	0.529	1.43	2.05

2	3.004	0.737	0.750			0.546	1.48	1.94
3	3.035	0.745	0.754			0.552	1.48	1.90
4	3.029	0.722	0.750			0.539	1.39	1.99
5	3.018	0.726	0.754			0.541	1.41	2.02
6	3.055	0.741	0.767			0.551	1.44	2.02

(二) 实验室内验证试验 (重复性试验)

选择菜籽油、大豆油、核桃油、玉米油、芝麻油、棕榈油、橄榄油、牛油、鸡油、猪油 10 种代表性的动植物油脂, 进行实验室内重复性分析验证试验, 每个油脂重复测定 6 次。按标准第 11 章精密度给定的重复性计算方法和重复性限计算公式 ($r=0.034AV+0.31$), 10 种动植物油脂的结果均满足标准给定的重复性限 r 的要求, 统计数据见表 2, 原始检测数据见表 3~表 12。在本标准的执行过程中, 只要检验人员操作熟练, p -茴香胺严格精制, 控制反应时间 $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$, 试验得到的检测数据的准确度和精密度就较好, 本标准的实施没有特别的技术难点。

表 2 动植物油脂茴香胺值的重复性验证试验统计

品种	平均值 AV	重复性 标准偏差, S_r	变异系数 $CV/\%$	绝对 极差	标准重复性 限 r 的要求
菜籽油	2.0	0.06	3.0	0.16	0.38
大豆油	7.5	0.12	1.6	0.31	0.57
核桃油	4.2	0.11	2.6	0.26	0.45
玉米油	3.8	0.11	2.9	0.30	0.44
芝麻油	6.4	0.17	2.7	0.47	0.53
棕榈油	2.3	0.06	2.8	0.16	0.39

橄榄油	3.3	0.09	2.7	0.22	0.42
牛油	4.3	0.09	2.1	0.24	0.45
鸡油	3.9	0.08	2.0	0.18	0.44
猪油	7.4	0.17	2.3	0.47	0.56

表 3 至表 11 为实验室内验证试验的 10 种油脂的检测的原始数据及检测结果。

表 3 菜籽油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	3.008	0.746	0.01	0.530	2.05
2	3.004	0.750		0.546	1.94
3	3.035	0.754		0.552	1.90
4	3.029	0.750		0.539	1.99
5	3.018	0.754		0.541	2.02
6	3.055	0.767		0.551	2.02

表 4 大豆油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	1.781	0.778	0.010	0.314	7.64
2	1.665	0.733		0.300	7.62
3	1.632	0.733		0.306	7.67
4	1.635	0.705		0.287	7.49
5	1.630	0.703		0.285	7.51
6	1.640	0.704		0.292	7.35

表 5 核桃油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	3.055	0.579	0.010	0.158	4.04
2	3.112	0.584		0.151	4.08
3	3.234	0.619		0.154	4.22
4	3.123	0.586		0.153	4.06
5	3.456	0.656		0.151	4.30
6	3.245	0.621		0.153	4.23

表 6 玉米油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	3.025	0.692	0.010	0.309	3.70
2	3.017	0.666		0.277	3.77
3	3.245	0.764		0.345	3.78
4	3.297	0.753		0.303	4.00
5	3.178	0.733		0.323	3.77
6	3.146	0.765		0.344	3.92

表 7 芝麻油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	1.170	0.568	0.010	0.322	6.05
2	1.011	0.541		0.312	6.50
3	1.056	0.539		0.304	6.40
4	1.024	0.566		0.334	6.51
5	1.025	0.543		0.332	6.40

6	1.145	0.683		0.333	6.28
---	-------	-------	--	-------	------

表 8 棕榈油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	3.020	0.581	0.010	0.339	2.30
2	3.051	0.559		0.331	2.14
3	3.253	0.576		0.324	2.23
4	3.069	0.550		0.305	2.30
5	3.860	0.634		0.328	2.30
6	3.245	0.612		0.353	2.30

表 9 橄榄油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	3.021	0.530	0.010	0.188	3.30
2	3.026	0.577		0.234	3.30
3	3.743	0.715		0.293	3.30
4	3.247	0.583		0.203	3.42
5	3.740	0.739		0.293	3.50
6	3.250	0.596		0.231	3.28

表 10 牛油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	3.220	0.712	0.010	0.244	4.27
2	3.131	0.707		0.266	4.13
3	3.255	0.726		0.242	4.37

4	3.240	0.722		0.242	4.35
5	3.520	0.756		0.253	4.20
6	3.450	0.733		0.234	4.25

表 11 鸡油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	3.044	0.591	0.010	0.177	3.98
2	3.015	0.578		0.166	4.00
3	3.546	0.714		0.232	3.99
4	3.255	0.626		0.193	3.90
5	3.637	0.706		0.230	3.84
6	3.636	0.704		0.231	3.82

表 12 猪油茴香胺值测定的原始数据

序号	称样质量 (g)	反应溶液 A ₁	试剂空白 A ₂	样品空白 A ₀	测定结果
1	2.013	0.679	0.010	0.181	7.27
2	2.058	0.722		0.187	7.65
3	2.025	0.688		0.181	7.36
4	2.012	0.698		0.184	7.52
5	2.006	0.689		0.184	7.40
6	2.028	0.689		0.190	7.17

(三) 实验室间验证试验 (再现性试验)

为了验证本标准是否适用于我国油脂生产企业和流通过程的实际情况,对市场监管和质量检测是否具有可操作性,起草组邀请了6家具有代表性的实验室完成了本标准在实验室间验证工作。

对实验室间数据的分析,采用标准第11.3条再现性的规定:在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值大于再现性限值(R)的情况不超过5%, $R=0.19AV+1.41$ 。实验室间再现性验证试验结果汇总表见表13,实验室间再现性验证试验结果统计分析见表14。

表 13 实验室间再现性验证试验结果汇总表

油脂种类	中粮营养院	西安油脂院	北京粮科院	四川省站	镇江油脂公司	成都储藏院	平均值
菜籽油	6.6	6.1	6.0	6.6	7.4	6.4	6.52
大豆油	9.0	9.2	8.0	8.7	9.6	8.9	8.90
葵花籽油	6.4	6.6	6.4	6.3	5.4	6.3	6.23
红花籽油	10.2	9.9	9.8	10.4	11.1	10.3	10.28
牛油	4.5	4.0	3.7	4.1	3.7	4.3	4.05
鸡油	4.1	3.5	4.0	4.0	4.0	3.9	3.92

表 14 实验室间再现性验证试验结果统计分析表

油脂种类	菜籽油	大豆油	葵花籽油	红花籽油	牛油	鸡油
平均值 AV	6.52	8.90	6.23	10.28	4.05	3.92

再现性标准偏差, S_R	0.50	0.54	0.42	0.46	0.32	0.21
再现性变异系数/%	7.7	6.0	6.8	4.5	7.9	5.5
实验室间数据极差	1.40	1.60	1.20	1.30	0.80	0.60
标准对再现性限 R 要求	2.65	3.10	2.59	3.36	2.18	2.15

由表 13、表 14 可见，本标准在不同的实验室使用时，测试不同种类的动植物油脂，实验室间的检测结果误差完全满足国际标准 ISO 6885:2016 《Animal and vegetable fats and oils-Determination of anisidine value》的精密度对再现性限 R 要求。

本标准完全适用我国现有实验室的环境、试剂、仪器设备、人员等技术条件，标准使用没有技术障碍，易于生产企业和质检机构执行，易于标准推广使用，为我国中国特色社会主义市场经济服务。

四、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

除本标准外，没有其他测定动植物油脂茴香胺测定的国家标准、行业标准、地方标准、团体标准，与现行法律、法规和其他标准没有冲突关系。

五、重大分歧意见的处理经过和依据

无

六、国家标准作为强制性标准或推荐性国家标准的建议

继续作为推荐性国家标准使用。

七、废止现行有关标准的建议

废止现行推荐性国家标准 GB/T 24304-2009。