



中华人民共和国国家标准

GB 5009.227—xxxx

食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定

(征求意见稿)

xxxx-xx-xx 发布

xxxx-xx-xx 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替GB 5009.227-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》。

本标准与GB 5009.227-2016相比，主要变化如下：

- 修改了第一法 指示剂滴定法的范围；
- 增加了植脂奶油和粉末油脂制品的试样制备。

食品安全国家标准

食品中过氧化值的测定

1 范围

本标准规定了食品中过氧化值的测定方法。

第一法指示剂滴定法适用于食品中过氧化值的测定。

第二法电位滴定法适用于食用动植物油和人造奶油中过氧化值的测定。

第一法 指示剂滴定法

2 原理

经制备的油脂试样在三氯甲烷和冰乙酸中溶解，加入碘化钾饱和溶液，其中的过氧化物与碘化钾反应生成碘，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘。用过氧化物相当于碘的质量分数或1 kg样品中活性氧的毫摩尔数表示过氧化值的量。

3 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的三级水，配制和稀释标准溶液用水为新煮沸冷却的GB/T 6682规定的三级水。

3.1 试剂

3.1.1 冰乙酸（ CH_3COOH ）。

3.1.2 三氯甲烷（ CHCl_3 ）。

3.1.3 碘化钾（KI）。

3.1.4 石油醚：沸程为 $30\text{ }^\circ\text{C}\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。

石油醚的确认：取 100 mL 石油醚于旋蒸瓶中，在不高于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中，用旋转蒸发仪减压蒸干。用 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液分次洗涤旋蒸瓶，合并洗涤液于 250 mL 碘量瓶中。准确加入 1.00 mL 碘化钾饱和溶液，塞紧瓶盖，并轻轻振摇 0.5 min，在暗处放置 3 min，加 1.0 mL 淀粉指示剂后混匀，若无蓝色出现，此石油醚用于试样制备；如加 1.0 mL 淀粉指示剂混匀后有蓝色出现，则需更换试剂。

3.1.5 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

3.1.6 可溶性淀粉。

3.1.7 丙酮（ CH_3COCH_3 ）。

3.1.8 淀粉酶：酶活力 $\geq 2000\text{ U/g}$ ，CAS：9000-92-4。

3.1.9 木瓜蛋白酶：酶活力 $\geq 6000\text{ U/mg}$ ，CAS：9001-73-4。

3.1.10 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

3.2 试剂配制

3.2.1 三氯甲烷-冰乙酸混合液(40+60)：量取 40 mL 三氯甲烷，加 60 mL 冰乙酸，混匀。

3.2.2 淀粉指示剂（10 g/L）：称取 1 g 可溶性淀粉，加 5 mL 水使其呈糊状，在搅拌下将糊状物加

到 90 mL 沸水中，再煮沸 1 min~2 min，冷却，定容至 100 mL。临用现配。

3.2.3 碘化钾饱和溶液：称取 20 g 碘化钾，加入 10 mL 新煮沸冷却的水，摇匀后贮于棕色瓶中，盖塞，于避光处保存备用。要确保溶液中有饱和碘化钾结晶存在。使用前检查：在 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液中添加 1.00 mL 碘化钾饱和溶液和 2 滴淀粉指示剂，若出现蓝色，并需用 1 滴以上的 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液才能消除，此碘化钾饱和溶液不能使用，应重新配制。

3.3 标准滴定溶液配制

3.3.1 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液：按照 GB/T 5009.1 标准进行配制并标定，或购买经国家认证并授予标准物质证书的标准滴定溶液。

3.3.2 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液：由 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液以新煮沸冷却的水稀释而成。临用现配。

3.3.3 0.002 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液：由 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液以新煮沸冷却的水稀释而成。临用现配。

4 仪器和设备

4.1 天平：感量为 0.01 g、0.001 g、0.0001 g。

4.2 电热恒温干燥箱。

4.3 旋转蒸发仪：配棕色旋蒸瓶。

4.4 恒温水浴振荡器。

4.5 高速冷冻离心机：转速 ≥ 5000 r/min。

4.6 顶置搅拌器。

4.7 滴定管：10 mL，最小刻度 0.05 mL。

4.8 滴定管：25 mL 或 50 mL，最小刻度 0.1 mL。

注：本方法中使用的所有器皿不得含有还原性或氧化性物质。磨砂玻璃表面不得涂油。

5 分析步骤

5.1 试样制备

样品制备过程应避免强光，制备后油脂应尽快称样，按照 5.2 要求立即加入三氯甲烷-冰乙酸混合液溶解，进行溶剂保护，以减少空气中氧气对样品的氧化时间。

5.1.1 动植物油脂

对液态样品，振摇装有试样的密闭容器，充分均匀后直接取样；对固态样品，选取有代表性的试样置于密闭容器中 50 °C 融化混匀后取样。

5.1.2 油脂制品

5.1.2.1 食用氢化油、起酥油、代可可脂

对液态样品，振摇装有试样的密闭容器，充分混匀后直接取样；对固态样品，选取有代表性的试样置于密闭容器中混匀后取样。如有必要，将盛有固态试样的密闭容器置于恒温水浴中，缓慢加温到刚好融化，在该温度下使其全部融化，振摇混匀，趁试样为液态时立即取样测定。

5.1.2.2 人造奶油

将样品置于密闭容器中，于 60 °C~70 °C 的恒温干燥箱中加热至融化，振摇混匀后，继续加热至

破乳分层并将油层通过快速定性滤纸过滤到烧杯中，烧杯中滤液为待测试样，待测试样应澄清。趁待测试样为液态时立即取样测定。

5.1.2.3 植脂奶油

取有代表性样品于烧杯中，加入约 5 倍样品体积的石油醚，使用顶置搅拌器搅拌 2 min 使混合均匀。边搅拌边加入约样品 1.6 倍重量的无水硫酸钠，继续搅拌混合 5 min，取下静置 5 min 使石油醚分层（如发生乳化现象，将烧杯顶部覆盖一层保鲜膜，置于不高于 40℃ 水浴保温 10 min，使石油醚分层）。将上清液倒出，向烧杯中加入约 2 倍样品体积的石油醚，重复以上搅拌、静置操作，将石油醚合并，过滤，将滤液转入棕色旋蒸瓶中，在不高于 40℃ 的水浴中，用旋转蒸发仪减压蒸干石油醚，残留物即为油脂提取物，提取油脂量不少于 10 g。

5.1.2.4 粉末油脂制品

取代表性样品将其置于棕色碘量瓶中，加入木瓜蛋白酶和淀粉酶，1 g 样品对应 0.02 g 木瓜蛋白酶和 0.02 g 淀粉酶。加入 2 倍样品体积的水混匀，盖塞。将碘量瓶置于 50℃ 恒温水浴振荡器，60 次~100 次/min 振荡 30 min，取出冷却。加入与水等体积的丙酮，摇匀。加入 3 倍样品体积的石油醚振摇提取 1 min，将其转入分液漏斗静止 30 min 分层，弃去下层；提取过程若出现乳化现象，可高速冷冻离心 5000 r/min，15℃ 分离提取 3 min，再将有机相转入分液漏斗。加入与石油醚等体积的水洗涤，弃去下层，将上层有机相转入装有 无水硫酸钠漏斗进行过滤。将滤液转入棕色旋蒸瓶中，在不高于 40℃ 的水浴中，用旋转蒸发仪减压蒸干石油醚，残留物即为油脂提取物，提取油脂量不少于 10 g。

注：仅含蛋白质壁材样品可只加木瓜蛋白酶；仅含碳水化合物壁材样品可只加淀粉酶。以食用氢化油为原料的粉末油脂样品，水解破壁后，需在油脂凝固前提取。

5.1.3 植物性食品及其制品（经油炸、膨化、烘烤、调制、炒制、蒸煮等加工工艺制成）

从所取全部样品中取出有代表性样品的可食部分，破碎并充分混匀，置于广口瓶中，加入 2 倍~3 倍样品体积的石油醚，摇匀，充分混合，封口后静置浸提 12 h 以上，必要时超声以提高提油率。经装有 无水硫酸钠的漏斗过滤，取滤液，在不高于 40℃ 的水浴中，用旋转蒸发仪减压蒸干石油醚，残留物即为油脂提取物，提取油脂量不少于 10 g。

5.1.4 动物性食品制品（经速冻、干制、腌制、油炸等加工工艺制成）

从所取全部样品中取出有代表性样品的可食部分，含水分较多的速冻调理肉样品可用纱布将水沥干再进行制备。破碎并充分混匀，置于广口瓶中，加入 2 倍~3 倍样品体积的石油醚，摇匀，充分混合，封口后静置浸提 12 h 以上，必要时超声以提高提油率。经装有 无水硫酸钠的漏斗过滤，取滤液，在不高于 40℃ 的水浴中，用旋转蒸发仪减压蒸干石油醚，残留物即为油脂提取物，提取油脂量不少于 10 g。

5.2 试样的测定

应避免在阳光直射下进行试样测定。称取“5.1.1~5.1.4”中制备的试样/油脂提取物 2 g~3 g（精确至 0.001 g），置于 250 mL 碘量瓶中，加入 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合液，轻轻振摇试样至完全溶解。准确加入 1.00 mL 碘化钾饱和溶液，塞紧瓶盖，并轻轻振摇 0.5 min，在暗处放置 3 min。取出加 100 mL 水，摇匀后立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液（过氧化值估计值在 0.15 g/100 g 及以下时，用 0.002 mol/L 标准滴定溶液；过氧化值估计值大于 0.15 g/100 g 时，用 0.01 mol/L 标准滴定溶液）滴定析出的碘，滴定至淡黄色时，加 1 mL 淀粉指示剂，继续滴定并强烈振摇至溶液蓝色消失为终点。同时进行空白试验。空白试验所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V_0 不得超过 0.1 mL。

6 分析结果的表述

6.1 用过氧化物相当于碘的质量分数表示过氧化值时，按式（1）计算：

$$X_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.1269}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X_1 ——过氧化值，单位为克每百克（g/100g）；
 V ——试样/油脂提取物消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；
 V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；
 c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
0.1269 ——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液[c(Na₂S₂O₃)=1.000 mol/L]相当的碘的质量，单位为克每毫摩尔（g/mmol）；
100 ——折算为 100g 试样/油脂提取物的换算系数；
 m ——试样质量，单位为克（g）；

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

6.2 用 1 kg 样品中活性氧的毫摩尔数表示过氧化值时，按式(2)计算：

$$X_2 = \frac{(V - V_0) \times c \times 1000}{2 \times m} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- X_2 ——过氧化值，单位为毫摩尔每千克（mmol/kg）；
 V ——试样/油脂提取物消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；
 V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；
 c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；
1000 ——物质的量由摩尔折算为毫摩尔的换算系数；
2 ——硫代硫酸钠和活性氧之间的转换系数；
 m ——试样质量，单位为克（g）；

计算结果以重复性条件下获得的两次独立测定结果的算术平均值表示，结果保留两位有效数字。

7 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

第二法 电位滴定法

8 原理

制备的油脂试样在异辛烷和冰乙酸中溶解，试样中过氧化物与碘化钾反应生成碘，反应后用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘，用电位滴定仪确定滴定终点。用过氧化物相当于碘的质量分数或 1 kg 样品中活性氧的毫摩尔数表示过氧化值的量。

9 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的三级水，配制和稀释标准溶液用水为新煮沸冷却的GB/T 6682规定的三级水。

9.1 试剂

9.1.1 冰乙酸（CH₃COOH）。

9.1.2 异辛烷 (C₈H₁₈)。

9.1.3 碘化钾 (KI)。

9.1.4 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃·5H₂O)。

9.2 试剂配制

9.2.1 异辛烷-冰乙酸混合液 (40+60)：量取 40 mL 异辛烷，加 60 mL 冰乙酸，混匀

警示——异辛烷是易燃物，有毒，在空气中的爆炸极限为 1.1%~6.0% (体积分数)，配制操作应在通风橱中进行。

9.2.2 碘化钾饱和溶液：称取 20 g 碘化钾，加入 10 mL 新煮沸冷却的水，摇匀后贮于棕色瓶中，盖塞，于避光处保存备用。要确保溶液中有饱和碘化钾结晶存在。使用前检查：在 30 mL 异辛烷-冰乙酸混合液中添加 1.00 mL 碘化钾饱和溶液和 2 滴 10 g/L 淀粉指示剂，若出现蓝色，并需用 1 滴以上的 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液才能消除，此碘化钾饱和溶液不能使用，应重新配制。

9.3 标准滴定溶液配制

同 3.3。

10 仪器和设备

10.1 天平：感量为 0.01 g、0.001 g、0.0001 g。

10.2 电热恒温干燥箱。

10.3 电位滴定仪：精度为 ±2 mV。

10.4 磁力搅拌器。

注：本方法中使用的所有器皿不得含有还原性或氧化性物质。磨砂玻璃表面不得涂油。

11 分析步骤

11.1 试样制备

同 5.1.1 与 5.1.2.2。

注：应避免在阳光直射下进行试样制备。

11.2 试样的测定

称取“5.1.1 与 5.1.2.2”中制备的油脂试样 5 g (精确至 0.001 g) 于电位滴定仪的滴定杯中，加入 50 mL 异辛烷-冰乙酸混合液，轻轻振摇使试样完全溶解。如果试样溶解性较差 (如硬脂或动物脂肪)，可先向滴定杯中加入 20 mL 异辛烷，轻轻振摇使样品溶解，再加 30 mL 冰乙酸后混匀。

向滴定杯中准确加入 1.00 mL 碘化钾饱和溶液，开动磁力搅拌器，在合适的搅拌速度下反应 60 s ± 1 s。立即向滴定杯中加入 30 mL~100 mL 水，插入电极和滴定头，设置好滴定参数，运行滴定程序，进行滴定并观察滴定曲线和电位变化，硫代硫酸钠标准滴定溶液加液量一般控制在 0.05 mL/滴~0.2 mL/滴。到达滴定终点后，记录滴定终点消耗的标准溶液体积 V。每完成一个样品的滴定后，须将搅拌器或搅拌磁子、滴定头和电极浸入异辛烷中清洗表面的油脂。

同时进行空白试验。进行滴定并观察滴定曲线和电位变化，硫代硫酸钠标准滴定溶液加液量一般控制在 0.005 mL/滴。到达滴定终点后，记录滴定终点消耗的标准溶液体积 V₀。空白试验所消耗 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V₀ 不得超过 0.1 mL。

注 1：要保证样品混合均匀又不会产生气泡影响电极响应。可根据仪器说明书的指导，选择一个合适的搅拌速度。

注 2: 可根据仪器进行加水量的调整, 加水量会影响起始电位, 但不影响测定结果。被滴定相位于下层, 更大量的水有利于相转化, 加水量越大, 滴定起点和滴定终点间的电位差异越大, 滴定曲线上的拐点更明显。

注 3: 应避免在阳光直射下进行试样测定。

12 分析结果的表述

同6。

13 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。
