

饲料原料动植物油脂中 茴香胺值检测方法

李俊玲 赵学峰 宫玲玲 李 斌

山东省饲料质量检验所, 济南 250022

茴香胺值是反映饲料原料动植物油脂深度氧化程度的重要指标之一。饲料原料动植物油脂在贮存期间的氧化变质会产生过氧化物、醛类化合物等, 醛类化合物有致癌、促使血压升高等毒副作用。茴香胺值过高, 对动物是有害的。饲料原料动植物油脂中醛类化合物的含量, 一般用茴香胺值来表示, 其数值越大, 说明油脂的劣变程度越严重。

茴香胺值的测定标准(GB/T 24304-2009/ISO 6885:2006 动植物油脂 茴香胺值的测定)中对茴香胺值的定义为“在规定试验条件下, t-茴香胺与试样反应, 用 10 mm 比色皿于 350 nm 波长下测得的吸光度的增加值, 扩大 100 倍后的数值”(茴香胺值没有单位, 而是以 1 g 试样溶于 100 mL 溶剂和反应试剂的混合液中所得的值为 1 个计量单位)。虽然 GB/T 24304-2009 对检测原理、试剂和溶液及测定步骤都有说明和介绍, 但是为了初学者更好地掌握和运用该标准, 介绍我们的经验如下。

1 试剂的要求和准备

1.1 异辛烷

对每次采购到的异辛烷都要测定其吸光度, 因为标准中要求在 300~380 nm 波长范围内, 以水为参照测的吸光度不得高于 0.01, 所以最好用分光光度计的扫描模式, 设定扫描区间为 200~400 nm 即可。这样可以观察 300~380 nm 所有波长的吸光度, 简单方便又准确。

1.2 t-茴香胺

1)t-茴香胺有毒, 操作时注意不要与皮肤接触。一旦接触, 需用水冲洗 15 min 以上。为了防止接

触皮肤, 操作时戴口罩、防护镜、防护帽和双层手套。

2)t-茴香胺必须精制。因为市售的 t-茴香胺试剂一般是灰色或是粉色的, 而不是无色结晶, 需要精制。精制的方法按照标准操作即可, 可以一次多精制一些, 分装于 10 mL 的棕色试剂瓶中, 再用黑色纸包裹好, 尽量避光; 还可以在小瓶外面套上大的棕色瓶子, 大瓶内充上氮气, 用瓶盖密封, 尽量避免氧化; 大瓶于低温冷藏。

3)精制时, 过滤得到的澄清滤液于 0 °C 结晶至少 18 h, 为了确保 0 °C, 可以把盛放澄清滤液的烧杯放在碎冰中, 存放于 0~4 °C 冰箱内, 中间观察碎冰的情况, 如果融化, 及时更换。18 h 后, 在真空干燥器内, 用双层滤纸过滤滤液, 并用同样放在 0~4 °C 冰箱内的碎冰中的水少量进行洗涤, 洗涤完毕, 在真空干燥器内只留下结晶, 连续抽真空干燥, 至少 3 d。

4)茴香胺试剂是现用现配。每一批精制的 t-茴香胺, 在正式检测前都必须检测其吸光度, 以异辛烷为空白于 350 nm 测定吸光度, 吸光度低于 0.2 才可以使用。茴香胺试剂的配制量, 一般根据检测样品量的多少, 配制使用的最少量即可。上午和下午检测分别配制。

5)t-茴香胺精制过程以及 t-茴香胺试剂的配置和使用过程, 全部避免强光直射。

1.3 冰乙酸

标准中要求冰乙酸水分含量的质量分数不得大于 0.1%。哪个级别的冰乙酸才能符合要求呢? GB/T 676-1990(化学试剂 乙酸(冰醋酸))中对于各级别冰乙酸中水分含量均未做要求。优级纯冰乙酸含量的质量分数大于等于 99.8%, 其他杂质含量

的质量分数总和小于等于 0.015 25%，以上冰乙酸含量加上杂质总和的值为 99.815 25%，也就是说理论上其他 0.184 75%有可能是水分含量；分析纯冰乙酸含量的质量分数大于等于 99.5%，其他杂质含量的质量分数总和小于等于 0.030 51%，以上冰乙酸含量加上杂质总和的值为 99.530 51%，也即理论上其他 0.469 49%有可能是水分含量。所以这两个级别的冰乙酸达不到 GB/T 24304-2009 中对冰乙酸的要求。经查实色谱纯冰乙酸含量的质量分数大于等于 99.9%，也就是说杂质加上水分含量的总和小于等于 0.1%，能够满足茴香胺值检测标准对冰乙酸的要求。

2 试样的准备

2.1 及时检测

采样完毕，尽量及时检测，以免长时间存放，样品发生氧化。

2.2 试样脱水

如果试样水分含量的质量分数大于 0.1%，就需要对样品进行干燥。从表 1 可以看出，按照目前国家标准对动植物油脂中水分含量的要求，很多油脂的水分都高于 0.1%，均需要进行干燥。

可以称取约 10 g 的样品于 15 mL 离心管中，加上 1~2 g 的无水硫酸钠后，在涡旋混合器上涡旋 1 min 左右，然后于离心机上 4 000 r/min 离心 5 min，取上清液即可。这样可以批量处理，节约时间。

表 1 部分油脂中水分含量

产品名称	标准编号	水分含量要求 /%
食用猪油	GB/T 8937-2006	一级 ≤0.20
		二级 ≤0.25
大豆油	GB/T 1535-2003	≤0.20
花生油	GB/T 1534-2003	≤0.20
菜籽原油	GB/T 1536-2004	≤0.20
饲料用鱼油	SC/T 3504-2006	一级 ≤0.2
		二级 ≤0.3

3 检测过程

3.1 称样量

标准中推荐称样量为 0.4~4.0 g，茴香胺值越高称样量越小。具体检测时，可根据实际情况调整，

比如鱼油，含量一般较高，可以称量 0.4 g，家禽油脂和大豆油，含量一般为 3%~5%，可以称样 1 g 左右。

3.2 冰乙酸使用

根据检测进度，可以把 500 mL 试剂瓶中的色谱纯冰乙酸，先倒出少部分于 50 mL 试剂瓶中，够当天使用量即可，以免大瓶中的试剂被交叉污染。添加完一批样品，立即盖上瓶盖，以免吸水。

3.3 试剂添加

检测时，为确保反应对时间的苛刻要求，每批不超过 10 个单样，各种试剂的添加要快，而且是未反应溶液测完吸光度后，再往反应溶液中加入茴香胺，然后再测定吸光度，以免手忙脚乱，超出反应时间。

3.4 比色要求

比色皿一定要干燥，可以提前用水洗干净后，再用无水乙醇冲洗晾干即可。

空白溶液的吸光度一定要低于 0.2，否则，需重新精制 t- 茴香胺试剂；反应溶液的吸光度一定要在 0.2~0.8 之间，否则，需重新称样检测。吸光度低于 0.2 时，要适当增加称样量，反之，吸光度高于 0.8 时，要适当降低称样量。

3.5 环境温度要求

因为检测过程中要用到冰乙酸，而冰乙酸在 16℃ 结冰，而且，该试验的反应温度是 (23 ± 2) ℃，所以，一定要保证较适宜的环境温度，尤其是在秋冬季节检测茴香胺值。

3.6 注意防护

本试验一是用到有毒化学试剂 t- 茴香胺，二是冰乙酸本身有刺激性酸味，三是异辛烷也有一定毒性，气味难闻，所以一定要在通风橱内操作，最好固定 1 个或 2 个通风橱，与其他试验项目相对隔离。试验过程中戴手套、口罩、防护镜等。

3.7 废液的处理

每天试验废液和用剩的 t- 茴香胺试剂，一定要分别回收，单独存放，交于专业部门进行处理。

茴香胺值是 ISO 推荐的一种评价油脂的手段，在欧洲各国广泛应用。我国由于动植物油种类繁多，生产工艺差异较大，所以，目前所有食用油或是饲料原料动植物油脂的标准中还没有对茴香胺值进行规定和限制，相信不久的将来，随着国家对食品安全的日趋重视，对茴香胺值会有控制和限制的。