



栾君,兰静,王佳茵,等. 电位滴定仪法测定稻谷脂肪酸值研究[J]. 黑龙江农业科学, 2021(3):82-85.

电位滴定仪法测定稻谷脂肪酸值研究

栾 君,兰 静,王佳茵,杜英秋,金海涛,陈国友

(黑龙江省农业科学院 农产品质量安全研究所,黑龙江 哈尔滨 150086)

摘要:为了排除溶液浑浊对滴定终点的干扰,本试验采用电位滴定仪测定稻谷脂肪酸值,运用电位滴定法,结合碱性滴定液的分辨效应避免干扰,提高测定终点的灵敏度。结果表明:与国家标准方法相比,电位滴定仪法测定稻谷脂肪酸值,方法准确性和重复性无显著差异,能够满足国家标准的各项性能参数要求。

关键词:稻谷;脂肪酸值;电位滴定仪

稻谷脂肪酸值是反映稻谷劣变程度的主要指标^[1]。稻谷脂肪酸值化学测定方法主要包括指示剂法、电位滴定法、自动滴定分析法等。指示剂法是采用添加指示剂进行酸碱滴定,通过肉眼观察溶液颜色变化,来判定滴定终点,此法获得的数据客观性较差;自动滴定分析法则需要购买脂肪酸值测定的专业仪器^[2]。电位滴定仪是实验室常见的分析仪器,该方法在实际操作中存在滴定溶液浑浊,很难判定终点的问题。梁维权等^[3]指出粮食脂肪酸值是检验粮食中游离脂肪酸含量多少的量值,其检验结果以中和 100 g 粮食试样中游离脂肪酸所需氢氧化钾的量来表示。正常的稻谷中的酸性脂肪酸含量很少,在储藏过程中由于温度、湿度变化导致稻米的酸性物质增高,引起稻谷的品质下降。因此脂肪酸值的变化反映了稻谷品质劣变程度^[4-5]。朱兴晔等^[6]研究表明游离脂肪酸产生的途径是脂肪酸值变化的根本原因,天然植物中油脂占重要比例。天然油脂主要由 3 分子高级脂肪酸与 1 分子甘油组成,又称甘油三酯。因脂肪的种类存在差异,油脂性状存在差异。对于稻谷来说,不饱和脂肪酸比饱和脂肪酸更加的不稳定,因为不饱和脂肪酸的双键很容易被氧化。脂肪在糙米中约占 2%,大部分包含在米糠及胚芽中,精米仅含脂肪 0.8%左右。稻谷中的脂肪酸值已成为评判其陈化变质的一个重要指标^[7-8]。因此准确测定稻米中游离的脂肪酸值对稻谷的储存品质评判极为重要。

用于测定粮食中游离脂肪酸含量常见的方法有指示剂法。但指示剂法难于解决的问题是不同操作者、不同实验室对同一样品的检测结果往往差异很大,通过指示剂酚酞颜色变化判定滴定终点受环境、肉眼颜色识别等因素影响,并且脂肪酸属于有机弱酸,终点突变不明显。这也是国标方法实施的一大障碍。

本试验采用电位滴定仪分析方法,并对该方法进行了改进。采用体系达到滴定终点时电极电位的突跃来指示滴定终点,并由此控制滴定液的加入,达到自动控制滴定终点的目的。为客观评价稻谷的陈化变质提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试验样品 稻谷:2019 年生产的商品稻谷,品种名称及产地详见表 1。

表 1 试验用稻谷样品

编号	品种名称	产地
样品 1	稻花香 2 号	阿城
样品 2	稻花香 2 号	阿城
样品 3	稻花香 2 号	五常
样品 4	稻花香 2 号	五常

1.1.2 试验仪器 ET-18 电位滴定仪(带非水相酸碱用电极 EG13);梅特勒-托力多。往返式振荡器:HZS-HA 水浴振荡器。试验砬谷机:THU35C-C SATAKE 砬谷机。锤式旋风磨:LABORATORY MILL 3100 油酸标准品、无水乙醇;0.01 mol·L⁻¹氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液;酚酞均为分析纯试剂。

1.2 方法

1.2.1 方法原理 本方法采用酸碱中和原理,在室温下以无水乙醇提取大米中的游离脂肪酸,用

收稿日期:2020-11-26

基金项目:国家重点研发计划项目“粮食丰产增效科技创新重点专项”(2018YFD0300107-5)。

第一作者:栾君(1983—),女,硕士,助理研究员,从事于食品分析与检测研究。E-mail:51236534@qq.com。

通信作者:兰静(1968—),女,硕士,研究员,从事于农产品质量安全与风险评估研究。E-mail:15004681709@163.com。

氢氧化钾乙醇溶液滴定提取液中的酸,依靠电极电位的突跃来指示终点,在滴定到达终点前后,提取液中的待测离子浓度往往连续变化 n 个数量级,引起电位的突跃,游离脂肪酸的含量通过消耗氢氧化钾乙醇溶液的量来计算。

在滴定过程中,自动电位滴定仪自动绘出滴定曲线并找出滴定终点,自动给出体积,在进行滴定时,被测脂肪酸溶液中插入一个参比电极,一个指示电极组成工作电池。随着氢氧化钾乙醇滴定剂的加入,二者发生化学反应,被测离子浓度不断变化,指示电极的电位也产生相应的变化。在等当点附近发生电位的突跃,测量工作电池电动势的变化,可确定滴定终点。

电位滴定曲线是随着滴定的进行,电极电位值 E 对标准溶液的加入体积 V 作图的图形。

1.2.2 测定方法 取混合均匀的稻谷,用试验砬谷机脱壳。取混合均匀的稻米约 80 g,用粉碎细度能一次性达到 95% 以上通过 40 目的锤式旋风磨粉碎,粉碎样品充分混合后,装入磨口瓶中备用。

称取制备试样约 10 g(精确至 0.01 g)于 250 mL 具塞磨口锥形瓶中,并用移液管准确加入 50 mL 无水乙醇,置往返式振荡器上振摇 10 min,振荡后静止 1~2 min,在玻璃漏斗中放入折叠式的滤纸过滤(过滤时应加盖一张滤纸),弃去最初几滴滤液,用测量杯收集滤液 25 mL 以上。给电位滴定仪加满标液,加入搅拌转子,将电极放入测量杯中,启动“滴定”按钮,当停止滴定即为滴定终点。记录所消耗的 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液体积,同时进行空白试验。脂肪酸值以中和 100 g 干物质试样中游离脂肪酸所需氢氧化钾毫克数表示。

试验分别采用 95% 乙醇提取法、无水乙醇提取法两种提取方法,按上述测定方法测定不同脂肪酸值水平的稻谷样品 5 份。采用配对 t 检验,分别考察 95% 乙醇提取法与无水乙醇提取法测定稻谷脂肪酸值是否存在显著性差异。

1.2.3 数据分析 试验数据采用 Origin 8.0 软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 95%乙醇提取法与无水乙醇提取法比较

由表 2 可知,在 95% 置信概率下,配对 t 检验 $t_d=1.844>t_{0.05,5}=2.571$,说明 95% 提取法与无水乙醇提取法之间无显著性差异;同时看出,95%

乙醇提取法的测定数据显著高于无水乙醇提取法,平均偏高为 $0.138\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ 。可见,引起 95% 乙醇提取法与无水乙醇提取法差异的主要原因是无水乙醇和水的混合滴定体系与 95% 乙醇滴定体系这两种不同滴定体系带来的;其次,由于 95% 乙醇提取法提取溶剂含有水,除游离脂肪酸外,还提取了一部分只溶于水却不溶或难溶于乙醇的其他酸性物质。因此,无水乙醇提取法测定稻米脂肪酸值的准确性符合 GB/T 5510—2011 规定。

表 2 两种方法测定不同稻谷样品脂肪酸值结果比较

编号	无水乙醇 提取法/ ($\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	95%乙醇 提取法/ ($\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)	差值	平均值	标准 偏差
1	9.62	9.72	-0.10		
2	9.68	9.79	-0.11		
3	9.60	9.78	-0.18	0.138	0.0335
4	9.66	9.82	-0.16		
5	9.67	9.81	-0.14		

2.2 精密度及回收率

选择 3 种相同粒度的稻谷样品,每个样品重复测定 5 次,平均值为 $6.74\sim 11.20\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$,相对标准偏差在 0.21%~0.45%(表 3),回收率按 1.2.2 测定方法进行测定。

表 3 精密度试验结果

测定次数	脂肪酸值/($\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$)		
	样品 1(稻米)	样品 2(糙米)	样品 3(香米)
1	6.77	9.62	11.23
2	6.71	9.68	11.17
3	6.76	9.60	11.20
4	6.74	9.66	11.18
5	6.70	9.67	11.21
平均值	6.74	9.65	11.20
相对标准偏差/%	0.45	0.36	0.21

由表 4 可知,稻谷的提取加标回收率在 94.00%~105.46%。GB/T 5510—2011 精密度要求,在同一实验室,由同一操作者使用相同的设备,按相同的测试方法,在短时间内对同一份被测样品进行两次测定,当测定结果大于 $10\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ 时,获得的两个独立测定结果的绝对差值应不大于 $2\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$;当测定结果小于或等于 $10\text{ mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ 时,获得的两个独立测定结果

的绝对差值应不大于这两个测定值的算术平均值的15%。由表3可知,样品1、样品2测定结果均小于10 mg•100 g⁻¹,绝对差值均小于2 mg•100 g⁻¹,样品3测定值大于10 mg•100 g⁻¹,相对标准偏差为0.21,精密度均符合GB/T 5510—2011的规定,说明电位仪滴定法测定脂肪酸值,重复性符合国标法规定的重复性要求。

表 4 稻谷加标回收率试验

本底值(脂 肪酸值)/ (mg•100 g ⁻¹)	油酸 添加 量/mg	脂肪酸值添加 量(脂肪酸值)/ (mg•100 g ⁻¹)	测定值/ (mg•100 g ⁻¹)	回收 率/%
6.74	0	0	0	
6.74	5.5	10.92	10.99	100.64
6.74	10.4	20.65	19.58	105.46
6.74	20.9	41.51	39.02	94.00
6.74	30.1	59.78	59.34	99.26
6.74	40.4	80.23	79.77	99.43
6.74	50.7	100.69	102.36	101.66
平均值				100.10
标准偏差				3.41

表 5 稻谷脂肪酸值测定结果

样品 编号	检测方法	称样质 量/g	滴定体 积/mL	空白/mL	定容/mL	取样/mL	标准溶液浓度/ (mol•L ⁻¹)	脂肪酸值/ (mg•100 g ⁻¹)
1	国标方法	10	1.590	0.65	50	25	0.01015	11.17
	本试验方法	10	1.500	0.65	50	25	0.01015	9.68
2	国标方法	10	1.595	0.65	50	25	0.01015	11.23
	本试验方法	10	1.435	0.65	50	25	0.01015	9.45
3	国标方法	10	1.575	0.65	50	25	0.01015	10.53
	本试验方法	10	1.500	0.65	50	25	0.01015	9.68
4	国标方法	10	1.725	0.65	50	25	0.01015	12.24
	本试验方法	10	1.465	0.65	50	25	0.01015	9.65
5	国标方法	10	1.650	0.65	50	25	0.01015	11.39
	本试验方法	10	1.550	0.65	50	25	0.01015	10.25
国标方法平均值								11.31±0.61
本试验方法平均值								9.74±0.30

表 6 国标法与本方法测定结果比较

样品	国标法/ (mg•100 g ⁻¹)	电位仪滴定法/ (mg•100 g ⁻¹)	差值	平均值	标准 偏差
1	11.17	9.68	-0.10		
2	11.23	9.45	-0.11		
3	10.53	9.68	-0.18	1.570	0.700
4	12.24	9.65	-0.16		
5	11.39	10.25	-0.14		

2.3 与国标方法比较

对样品2在同一试验条件下进行两种方法的滴定试验,本试验方法为电位滴定法与指示剂方法相结合判断滴定终点,滴定法为试验人员通过颜色比对判定滴定终点,在不知情的情况下试验人员进行5组平行试验操作,得出5组数据,对5组样品滴定结果进行比较,计算出两种方法结果的平均值(表5)。国标法与本方法测定结果比较详见表6。

按照1.2.2方法处理样品,提取样液,分别以人工和自动电位滴定仪作为滴定终端,测定出两组脂肪酸值,采用配对t检验,考察自动电位模拟手工滴定法的测定结果与手工滴定法的测定结果。由表5和表6可知,国标方法与电位仪滴定法之间无显著性差异。在95%置信概率下,配对t检验的计算值 $t_d=1.048<t_{0.05,5}=2.571$,表明自动电位滴定法与国标法的测定结果之间不存在显著性差异,自动电位仪滴定法能满足国家标准方法的准确性、重复性要求。

通过以上结果分析得出,每个样品重复测定5次得出精密度符合试验要求,相对标准偏差在0.21%~0.45%,稻谷的提取加标回收率在94.00%~105.46%,说明本试验方法在精密度方面符合一般试验要求。

对其中一组样品分别用国标方法和电位滴定法与指示剂方法结合确定滴定终点,进行5次重复试验,国标方法5次试验结果平均值为

11.31 mg·100 g⁻¹,高于本试验方法结果平均值 9.74 mg·100 g⁻¹,两种方法的标准偏差可以看出,国标方法标准偏差为 0.61,试验方法标准偏差 0.30,本试验方法在精密度与判定滴定终点均略优于国标方法,其验结果利用在判定滴定终点时电位滴定法的电位突越原理进行判定,对测定稻米脂肪酸值的终点判断更有效。自动电位仪滴定法测定稻米脂肪酸值,该法来源于手工滴定法,不破坏稻米质量和储存品质原有的评价体系,从仪器滴定条件设置,采用酚酞指示剂进行检测滴定过程,仪器仅作为滴定终端,确保了测定结果与国标方法一致,样品滴定终点总能和空白滴定终点保持一致,因而该方法检测结果准确性更高。

3 结论

为了消除脂肪酸值测定差异,使测定结果更加客观可靠,本试验建立了电位滴定仪测定方法,该方法兼顾了国标方法的延续性,既消除了人为差异,又使结果更加稳定,精密度、准确性更好。

通过以上两种对稻谷中脂肪酸值测定的方法对比可以看出,用电位滴定仪法测定稻谷脂肪酸值方法精密度更高,验结果更为准确。这可能是由于国标方法在滴定过程中人为观察滴定终点会

产生判断误差所导致。并且电位滴定法以点位信号值确定终点,灵敏度高,终点确定更为精确。

采用电位滴定仪法测定稻谷脂肪酸值,与国家标准方法相比,方法准确性和重复性无显著性差异,能够满足国家标准的各项性能参数要求。该方法既降低检测人员的劳动强度,又减少了视觉误差,操作简单,精度高等优点。在允许误差范围内,能满足方法要求,具有应用价值。

参考文献:

- [1] 王海涛.影响稻谷脂肪酸值测定的因素分析[J].现代食品,2017(13):62-63.
- [2] 李海玉.稻谷脂肪酸值测定[J].农业科技与信息,2016(11):34-35.
- [3] 梁维权,沈宗海.稻谷脂肪酸值测定工作的探讨[J].粮油仓储科技通讯,2007(3):50-52.
- [4] 刘双.影响稻谷脂肪酸值测定的因素[J].粮食储藏,2017(5):35-37.
- [5] 钟一平.稻谷脂肪酸值测定的影响因素分析[J].粮食科技与经济,2017,42(4):52-53.
- [6] 朱星晔,韩玉梅,陆晖,等.气调储藏对大米脂肪酸值变化的影响[J].粮油食品科技,2010,18(4):49-51.
- [7] 晏祥文.温度对稻谷脂肪酸值测定的影响研究[J].粮食科技与经济,2019,44(2):50-51.
- [8] 王小平,朱玉林.稻谷脂肪酸值测定方法的改进与探讨[J].粮食加工,2019,44(3):49-51.

Determination of Fatty Acid Value in Rice by Potentiometric Titrator

LUAN Jun, LAN Jing, WANG Jia-yin, DU Ying-qiu, JIN Hai-tao, CHEN Guo-you

(Agricultural Products Quality and Safety Research Institute, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China)

Abstract: In order to eliminate the interference of the solution turbidity at the end point of the titration, this experiment explored the use of a potentiometric titrator to determine the fatty acid in rice, using potentiometric titration, combined with the resolution effect of the alkaline titrant to avoid interference and improve sensitivity of end point. The results showed that compared with the national standard method, the accuracy and repeatability of the potentiometric titration method for the determination of fatty acid value in rice were not significantly different, and it could meet the requirements of the national standard performance parameters.

Keywords: rice; fatty acid value; potentiometer