

中华人民共和国国家标准

GB/T 21121—202X/ISO6886:2016
代替 GB/T 21121-2007/ISO6886:2006

动植物油脂 氧化稳定性的测定 (加速氧化测试)

Animal and vegetable fats and oils-Determination of oxidative stability

(accelerated oxidation test)

(ISO6886:2016, IDT)

(征求意见稿)

(本稿完成日期: 2022年11月18日)

在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替GB/T 21121-2007《动植物油脂 氧化稳定性的测定(加速氧化测试)》，与GB/T 21121-2007相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——增加了“范围”中不适用的内容（见第1章）。

本文件等同采用ISO 6886: 2016《动植物油脂 氧化稳定性的测定（加速氧化测试）》英文版。

本文件的内容和结构与ISO 6886一致，仅做了如下编辑性修改：

——删除国际标准的前言；

——将“本国际标准”一词改为“本文件”；

——将国际标准中小数点“，”替代为句号“.”；

——将国际标准中的“.”替代为句号“。”；

——对有关公式进行了编号。

本文件由国家粮食和物资储备局提出。

本文件由全国粮油标准化技术委员会（SAC/TC 270）归口。

本文件起草单位：国家粮食和物资储备局科学研究院，南京财经大学等。

本文件主要起草人：薛雅琳等

本文件及其代替文件的历次版本发布情况为：

——GB/T 21121-2007。

——本次为第一次修订。

动植物油脂 氧化稳定性的测定（加速氧化测试）

1 范围

本文件规定了高温、高空气流量的极端条件诱导下快速氧化的动植物油脂氧化稳定性的测定方法。本文件不适用于常温下动植物油脂稳定性的测定，但可用于比较添加到动植物油脂中抗氧化剂的效果。

本文件适用于未精炼和精炼的动植物油脂，不适用于乳和乳制品（或者来自乳和乳制品的油脂）。

注：挥发性脂肪酸及挥发性酸性氧化产物的存在影响测量结果的准确性。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 15687 动植物油脂 试样的制备（GB/T 15687—2008, ISO 661:2003, IDT）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

诱导期 induction period

从开始测定至形成的氧化产物开始快速增加时的时间。

3.2

氧化稳定性 oxidative stability

根据本文件所规定步骤测定的诱导期，以小时（h）来表示。

3.3

电导率 conductivity

物质的导电能力。

4 原理

将经过净化的空气通入已加热至规定温度的样品中，氧化过程中释放的气体与空气混合后导入长颈瓶中，瓶内预先装有去离子水或蒸馏水及一支测量电导率的电极，电极与测量、记录仪器相连。在氧化过程中，由于挥发性脂肪酸的聚集引起电导率的快速增加，当电导率开始快速增加时，表示诱导期结束。

5 试剂和材料

本文件仅使用确认为分析纯的试剂，水为蒸馏水或去离子水。

5.1 分子筛：球形，粒径 1 mm 左右，孔径 0.3 nm。具水分指示剂。

分子筛应在 150℃烘箱内烘干，并于干燥器中冷却至室温。

5.2 丙酮。

5.3 碱性洗涤溶液：用于玻璃仪器清洗。

5.4 甘油。

5.5 耐热油。

6 设备

除了普通实验室仪器外，还包括以下设备：

6.1 氧化稳定仪测定装置（见图 1 和图 2）。

注：测定氧化稳定性的设备可以用瑞士Metrohm-Herisau公司的Rancimat型或美国Omnion公司的 OSI型设备。¹⁾

6.1.1 空气过滤器：由两端衬有滤纸并填充分子筛(5.1)的圆筒组成，与抽气泵吸入口相连。

6.1.2 隔膜式气泵：可调流速 10L/h，配有手动或自动调速装置，相对设定值最大偏差为±1.0L/h。

注：OSI仪器的压力5.5 psi时，流速大约为10L/h。

6.1.3 硼硅酸盐玻璃通气管(通常为 8 只)，配有密封塞。

密封塞上有进出气管。通气管的圆柱形部分较其顶部细几厘米以便于消除产生的泡沫。也可以采用人工消泡器(如玻璃圆环)来消除泡沫。

6.1.4 封闭测量池(通常 8 只)：容量约 150mL，有一根进气管直通容器内底部，容器顶部有一个通气孔。

6.1.5 电极(通常为 8 根)：用于测量电导率，测量范围为 0 μS/cm~300 μS/cm，与测定池(6.1.4)大小配套。

6.1.6 测量与记录仪器：包括放大器和记录每根电极(6.1.5)测量信号的记录仪。

注：Rancimat型 和Omnion公司的OSI型均采用计算机控制的中央处理设备。

6.1.7 经认证及校正的接触式温度计：精度为 0.1℃或铂-100 电阻(铂丝电阻温度计)，用于测加热块温度，附有控制继电器连接及可调节的加热元件，温度范围为 0℃~150℃。

6.1.8 加热块：由铝铸成。可调节温度至 150℃±0.1℃。加热块上开有圆孔(通常为 8 个)用于放置通气管(6.1.3)，并开有一个用于插入温度计(6.1.7)的孔。

也可选用加热槽，装入耐热油，通过油浴将温度调节至150℃±0.1℃。

1) 给出此信息是为了方便使用者应用本文件，而不是指定使用这两个品牌的仪器。

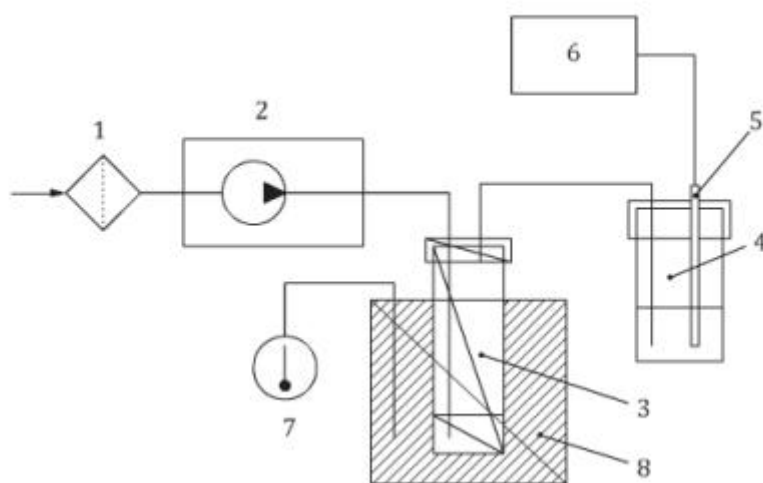
- 6.2 检定和校正过的温度计或 Pt-100 电阻：量程 150℃ ，精度 0.1℃。
- 6.3 移液管：50 mL，5 mL。
- 6.4 烘箱：可恒定温度 150℃±3℃。
- 6.5 连接软管：柔软的，由惰性材料（聚四氟乙烯 PTEE 或者硅橡胶）制成。

7 采样

实验室收到的样品应具有真实的代表性,且在运输和储藏过程中未受损坏或变质。

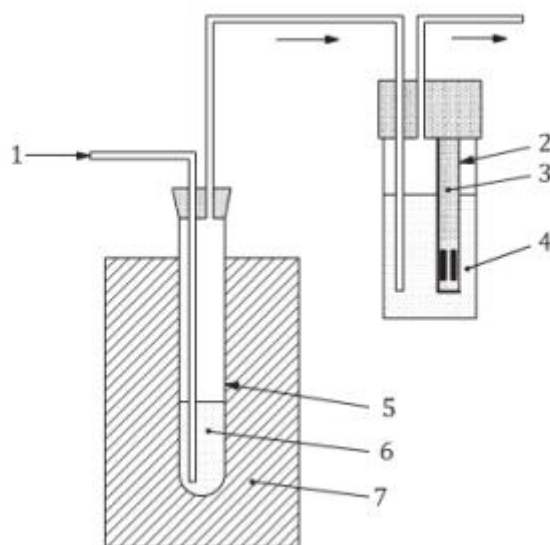
采样不是本标准所规定的内容,推荐采用GB/T 5524 。

样品在 4℃条件下避光保存。



1 空气过滤器 (6.1.1) 2 隔膜式气泵 (6.1.2) 3 通气管 (6.1.3) 4 测量池 (6.1.4) 5 电极 (6.1.5) 6 测量和记录仪器 (6.1.6) 7 可控硅和触点式温度计 (6.1.7) 8 加热块 (6.1.8)

图 1 仪器设备示意图



1 空气 2 测量池 3 电极 4 测量溶液 5 通气管 6 样品 7 加热块

图2 加热块、反应容器及测量池示意图

8 试样和仪器设备的准备

8.1 试样的制备

按GB/T 15687的规定准备。

用移液管从仔细均质后的样品中心移取所需量的样品。

将半固体或固体样品加热至其熔点以上，在此过程中小心搅拌。避免过热。移液管也需加热到与样品温度一致。

8.2 仪器设备的准备

8.2.1 清洗程序

为尽可能去除有机残留物，用丙酮（5.2）清洗通气管、测量池及其进出气管至少三次，然后用自来水冲洗。

通气管的清洗对取得正确的诱导期非常重要，所有前次测定后残留于管路中的氧化油脂必须清除干净。

将通气管完全充满碱性洗涤液并安装进气管，于70℃下浸泡至少2h。

用自来水彻底冲洗导气管及其出口和进出气管，然后用去离子水或蒸馏水清洗，于110℃烘箱（6.4）中干燥至少1h。

注：如果使用一次性的通气管，则无需进行上述清洗程序。

8.2.2 温度校正的测定

样品的实际温度与加热块温度间的差异称为温度的校正（ ΔT ）。测定 ΔT 时需要一支外部校准传感器。

对于 Rancimat型油脂氧化稳定仪，可从Metrohm公司购买温度校准设备。但是，在任何情况下，温度校准均应使用精确的温度计。

导气管温度的准确性对保证实验结果的可重复性和再现性非常重要。由于冷空气进入，需将加热块温度设置稍高一点。通常将加热块温度设置得比期望的油温（如100℃、110℃或120℃）高1~2℃。

在测定 ΔT 之前，应先打开加热块开关，并达到设定温度。

在一支反应管中加入5g耐热油，通过密封塞插入温度传感器，用可调夹夹住传感器以避免空气入口。

警告：传感器必须完全插入油样中，但不能触碰到反应管底部。

将反应管插入加热块中，并连接气源。

当测定温度不变时，计算温度校准值 ΔT （式1）：

$$\Delta T = T_{\text{block}} - T_{\text{sensor}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ΔT ——温度校准值，单位为℃；

T_{block} ——加热块的温度，单位为℃；

T_{sensor} ——反应管实际测定温度，单位为℃；

加热块的校准温度 T'_{block} ，计算如下：

$$T'_{\text{block}} = T_{\text{target}} + \Delta T \dots\dots\dots (2)$$

式中：

T_{target} ——为目标温度，单位为℃；

温度校准完成后，反应管温度应与目标温度一致。

9 分析步骤

9.1 按图1所示安装装置，如果有现成的商品仪器设备，按照产品说明书进行操作。

9.2 连接隔膜式气泵(6.1.2)，将气流精确调至10L/h，然后关闭气泵。

商品化设备可自动调节空气流量。

注：对于OSI仪器，压力为5.5psi时，流速约10 L/h。

9.3 采用可控硅触点式温度计(6.1.7)或电子控制器将加热块(6.1.8)加热至设定温度(通常为100℃，可参见8.2.2)，测试过程中温度应维持在设定值 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 范围内。

如有需要，可向加热块(6.1.8)孔中加入甘油(5.4)，以保证热传递。

如使用加热槽(6.1.8)，将其加热至设定温度，并按8.2.2所述进行校准。

9.4 用移液管(6.3)吸取50mL蒸馏水或去离子水加入测量池(6.1.4)中。

注：当温度超过20℃时，挥发性羧酸从测量池的水中挥发出来，导致水溶液电导率下降。因此，诱导曲线快速上升部分形成一个异常形状，使的在曲线的这部分上不可能做出切线（见参考文献2）。

9.5 使用校准的电位计检查电极(6.1.5)并调节信号使其停留在记录纸的零轴线上。

将纸速调为10mm/h、测定频率为每20s一个测量点。满量程的测量值设定为200uS/cm。

如果不能将纸速调为10mm/h时，可以设定为20mm/h，并在记录纸上注明。

注：商品设备可通过计算机获得测量数据。

9.6 使用移液管（6.3）吸取，称取 3.0g（精确至 0.01g）处理好的样品（见 8.1）至通气管（6.1.3）中。

9.7 打开隔膜式气泵（6.1.2），再次将流速精确设置为 10L/h（或 5.5psi）。用连接软管（6.5）将进气管、出口管与通气管和测量池连接。

注：对于 OSI 仪器，压力为 5.5psi 时，流速约 10 L/h。

9.8 盖好通气管（6.1.3）的密封塞，然后置于均已达到设定温度的加热块或加热槽（6.1.8）中。

步骤 9.7 和 9.8 应尽可能快速操作，然后迅速打开自动数据记录仪或记录纸上记录测量开始的时间。

9.9 当信号达到记录仪满刻度（通常为 200uS/cm）时结束测量。

9.10 测量过程中，注意以下事项：

- a) 检查流量计的设置，并根据需要进行调整，以保证流量恒定；
- b) 检查空气过滤器的分子筛（5.1）颜色。

如果测量过程中分子筛的颜色发生改变应重新测定。建议每次测定之前更换分子筛。

10 结果计算

10.1 人工计算

沿起始和缓慢增加曲线部分画一条最适宜的切线，在曲线迅速上升部分的上方面画一条最适宜的切线（详细方法参见附录 A 中的图 A.1）。如果不能画出最适宜切线请再次进行测量。

通过读取两条直线相交点的时间（即诱导时间）确定氧化稳定性。

10.2 自动计算

商品仪器可利用曲线的二阶导数的最大值自动计算出诱导期（参见附录 A）。

以小时（h）来表示氧化稳定性，读数精确到 0.1 h。

注：电导率曲线见图 A.1。迅速上升的曲线可能是由于测量池中溶液的温度过高，导致挥发性羧酸从溶液中挥发出来（见参考文献[2]）。

11 精密度

11.1 实验室间协同验证结果

附录 B 为该标准实验室间协同验证数据的汇总。所得的数值可能不适用于其他浓度范围和测试物质。

11.2 重复性

在同一实验室，由同一操作人员使用相同设备，按相同的测试方法，在短时间内对相同的实验样品，做两份独立实验，在氧化稳定性介于 2 h~45 h 时，两次单试验结果之间的绝对差值超过两次试验平均值的 6% 的情况不应超过 5%。

11.3 再现性

在不同实验室，由不同操作者使用不同设备，按相同的测试方法，并在短时间内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（氧化稳定性介于2h~45h）大于两次独立测试结果平均值29%的情况不应超过5%。

12 测试报告

测试报告应包括：

- a) 完整的识别样品所需的所有信息；
- b) 参照本标准使用的取样方法（如已知）；
- c) 参照本标准使用的测试方法；
- d) 所有在本标准中未规定或视为可选的操作细节，以及所有可能影响测试结果的事件细节；
- e) 测试结果，如果进行了重复性试验，应说明最终结果。

附 录 A

(资料性附录)

电导率曲线及诱导时间测定的方法和样图概述

近年来，建立了很多种测定油脂氧化稳定性的方法。这些方法是以油脂(液态状态下)暴露在空气中的吸氧速率为基础。

吸氧量可以由沃伯格(Warburg)仪器直接测出，也可以通过测定过氧化物或氧化过程中的分离产物而间接测定。

在间接测定方法中，活性氧法(AOM)是最古老的方法。它是根据样品在98.7℃下通气处理测定过氧化值及过氧化值达到100mmol(每2kg样品活性氧量)所需时间，加速稳定性试验就是基于这一方法。这些测定操作都很耗时，也不能实现自动化。

本文件所描述的方法中，氧化过程分为两个阶段：

- a) 第一阶段(诱导期)的特点是缓慢吸收氧气，在此期间形成过氧化物；
- b) 第二阶段(受污染的气味和风味阶段)的特点是氧气迅速吸收的过程中，过氧化物形成的同时由于高温的影响迅速分解。在此阶段，醛，酮及低级脂肪酸等产物产生，进而引起不正常气味的出现。

本文件所描述的方法是测定氧化过程中产生的挥发性酸的分解产物(主要是甲酸、乙酸)的电导率。该方法发表于1974年(参见参考文献[4])。自动电位测定法发表于1972年(参见参考文献[5])。

从电导率曲线上测出的诱导时间与同一温度下采用活性氧法(AOM)获得的诱导时间相一致。电导率曲线可能呈极不相同的形状。图A.1中列出了几条曲线样图(来自参考文献[6])。

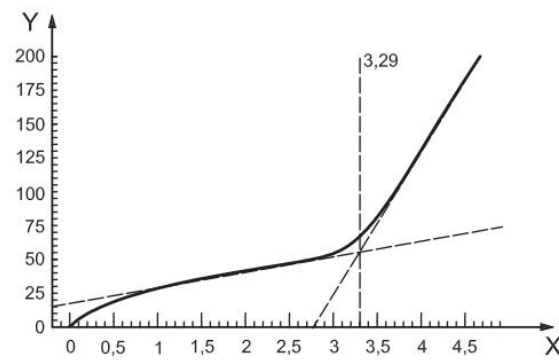
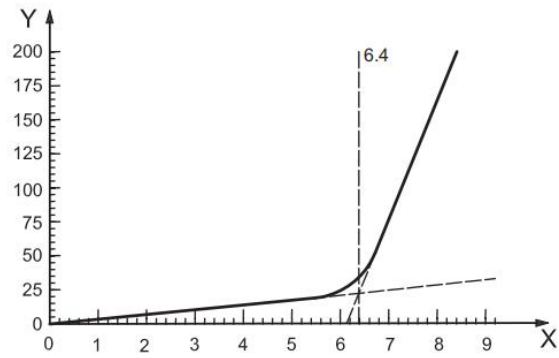


图 a 手工计算

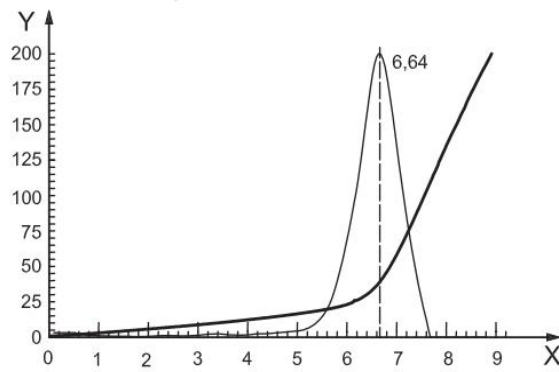


图 b 自动计算

图中：
 X——时间，单位h。
 Y——电导率，单位 $\mu\text{S}/\text{cm}$

图 A.1 电导率曲线示例图

附 录 B
(资料性附录)
实验室间比对测试结果

6个国家的21个实验室对4份样品在三个不同温度下进行了国际协作比对试验。3个实验室使用 OSI 型氧化稳定测定仪, 18个实验室使用 Rancimat型氧化稳定测定仪 (其中3个实验室使用 Rancimat 617 型, 9个实验室使用 Rancimat 679型, 6个实验室使用Rancimat743型)。比对试验于2004年由德国标准协会 (DIN) 组织, 比对结果按ISO 5725-2[3]进行统计分析, 所得的精密度数据见表 B. 1~ B. 3。

表 B. 1 120℃下测定时的统计结果总结

样品在120 ℃	大豆油	菜籽油	特级初榨橄榄油
参与比对的实验室数	21	21	21
排除非正常值后的实验室数	18	20	18
所用的实验室单试验结果数	36	40	36
平均值/h	4.17	4.10	20.11
重复性标准偏差 (S_r)	0.09	0.14	0.25
重复性变异系数/%	2.2	3.3	1.2
重复性极限值 (r)	0.25	0.38	0.70
再现性标准偏差 (S_R)	0.41	0.48	2.21
再现性变异系数, %	9.9	11.8	11.0
再现性极限值 (R)	1.16	1.35	6.20

表 B. 2 110℃下测定时的统计结果总结

样品在110 ℃	大豆油	菜籽油	特级初榨橄榄油	亚麻籽油
参与比对的实验室数	21	21	21	21
排除非正常值后的实验室数	18	19	18	18
所用的实验室单试验结果数	36	38	32	36
平均值/h	4.17	8.13	45.22	2.82
重复性标准偏差 (S_r)	0.09	0.16	0.28	0.08
重复性变异系数/%	2.2	1.9	0.6	2.8
重复性极限值 (r)	0.36	0.44	0.78	0.22
再现性标准偏差 (S_R)	0.75	0.76	3.74	0.29
再现性变异系数, %	9.3	9.3	8.3	10.3
再现性极限值 (R)	2.09	2.12	10.47	0.81

表 B.3 100℃下测定时的统计结果总结

样品在100 ℃	亚麻籽油
参与比对的实验室数	19
排除非正常值后的实验室数	18
所用的实验室单试验结果数	36
平均值/h	5.55
重复性标准偏差 (S_r)	0.09
重复性变异系数/%	1.6
重复性极限值 (r)	0.25
再现性标准偏差 (S_R)	0.44
再现性变异系数, %	8.0
再现性极限值 (R)	1.24

参 考 文 献

- [1] ISO 5555:2001,Animal and vegetable fats and oils — Sampling
 - [2] De man J.M., Fan tie & De man L. JAm. Oil Chem. Soc. 1987, 64 p. 993
 - [3] ISO 5725-2:1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2:
Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement
method
 - [4] Hadorn H., Zürichner K. Dtsch. Lebensmitt. Rundsch. 1974, 70 p. 57
 - [5] Pardun H., Kroll E. Fette, Seifen. Anstrichmittel. 1972, 74 p. 366
 - [6] Van oosten C.W., Poot C. & Hensen, A.C. Fette, Seifen. Anstrichmittel. 1981, 83 p. 133
-