

表1 大米淘洗大米和米饭中氨基酸分析结果

氨基酸	大米	淘洗大米	米饭
天门冬氨酸	0.63	0.62	0.55
苏氨酸	0.24	0.24	0.20
丝氨酸	0.35	0.34	0.32
谷氨酸	1.29	1.31	1.23
脯氨酸	0.38	0.40	0.35
甘氨酸	0.31	0.31	0.28
丙氨酸	0.41	0.42	0.38
蛋氨酸	0.15	0.16	0.15
缬氨酸	0.42	0.42	0.39
异亮氨酸	0.29	0.30	0.28
亮氨酸	0.59	0.60	0.57
酪氨酸	0.32	0.28	0.28
苯丙氨酸	0.37	0.37	0.37
组氨酸	0.27	0.27	0.35
赖氨酸	0.28	0.29	0.26
精氨酸	0.60	0.60	0.54

* 按干样中的百分数折算。色氨酸水解被破坏, 胱氨酸采用此法分析误差很大。

量除离子水洗涤蒸干物, 再在40℃情况下真空干燥, 反复此操作两次。准确加入适量的0.02N盐酸溶解残留物后, 用美国Backman—6300型氨基酸自动分析仪进行测定。

二、实验结果:

大米、淘洗大米和米饭测定的结果(按干品折算)见表1。

结 语

大米煮熟成米饭的过程中氨基酸的含量有无变化, 从表1测出的16种常见的含量结果, 可以得出以下两点结论:

1、大米与淘洗大米16种氨基酸分析的结果是很接近的, 所以测定的结果表明了用水淘洗大米氨基酸没有受到损失。

2、表1的分析结果表明了大米煮熟成米饭大部分氨基酸的含量略有减少。其中天门冬氨酸, 谷氨酸和精氨酸的含量减少的稍多, 而组氨酸的含量反而增高了, 这说明了以上4种氨基酸在大米煮熟成米饭的过程中因受热而发生的变化较显著, 故其含量的变化亦稍大。

参考文献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所编著, 食物成分表, 第三版, 人民卫生出版社, 1983年。
- [2] 姚惠源译, 中国粮油食品, (3)、29(1986)和(4)、26(1986)。

酱油中氨基氮测定方法探讨

广西横县卫生防疫站检验科 吴训熙

目前, 对酱油中氨基氮的测定, 均是采用甲醛滴定法进行定量。部颁法^[1]采用酸度计确定滴定终点, 我们认为此法手续麻烦(浸洗电极时间长), 且容易受仪器本身的质量、电极的优劣、温度、搅拌、电压等因素的影响, 使得测定结果重现性较差。老部颁法^[2]采用溴百里酚蓝—酚酞作指示剂, 滴定手续虽较简单, 但滴定终点由蓝色变为紫蓝色, 终点颜色的突变肉眼不易辨别, 因而也容易引起较大的滴定误差。另外, 还有一些资料^[3]介绍采用百里酚酞做指示剂的, 终点颜色的变化也不易观察(无色变为浅蓝色)。我们曾试图改用酚酞做指示剂, 虽然肉眼较易观察(无色变为红色), 但回收试验时, 发现回收率较低(86.9%)。在工作实践中, 我们采用1份百里酚蓝——3份酚酞

混合指示剂于pH=9.0时, 颜色由黄色变为紫色, 变色极为敏锐, 易于肉眼观察, 符合强碱滴定弱酸的pH突跃范围, 而且测定手续简单、快速, 回收率也较高(95.3%)。

一、主要试剂

1. 40%分析纯甲醛。
2. 0.1%百里酚蓝指示剂: 用50%乙醇溶解。
3. 0.1%酚酞指示剂: 用50%乙醇溶解。
4. 活性碳粉末。
5. 0.05N NaOH标准溶液。

二、测定原理及方法

1. 原理: 与部颁法同。(略)
2. 测定方法: 吸取酱油5.00ml于100ml

容量瓶中，加水至刻度摇匀。将稀释好的样本用 5 克活性炭脱色，过滤。吸取滤液 10.00ml 于白瓷皿中，加蒸馏水至 50ml，加 0.1% 酚酞指示剂 0.6ml，用 0.05N NaOH 标准液滴定至淡红色，加入 40% 甲醛 10.00ml，0.1% 百里酚蓝指示剂 0.2ml（此时溶液变为黄色），再用 0.05N NaOH 标准液滴定至淡紫色。记录加甲醛后消耗的 NaOH 标准液 ml 数 V_1 ，另取一白瓷皿，用 10ml 蒸馏水代替试液，按上述步骤做空白试验，记录加入甲醛后消耗的 NaOH 标准液 ml 数 V_2 ，计算：

$$\text{氨基酸氮 g/100ml} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 0.014}{W} \times 100$$

式中： V_1 ——加入甲醛后试液耗 NaOH 标准 ml 数

V_2 ——加入甲醛后空白耗 NaOH 标准液 ml 数。

N ——NaOH 标准液的当量浓度。

W ——样品溶液相当的样品的量 (ml)。

0.014——氮的毫克当量。

三、条件试验和讨论：

1. 酸碱指示剂的选择

甲醛滴定法测定氨基酸（或称取代羧酸），是用强碱 NaOH 滴定 $-COOH$ 基。滴定前，溶液中的 $[H^+] = \sqrt{K_a[R-C-COOH]}$ 。大多数羧酸的 $K_a \approx 1.0 \times 10^{-5}$ ；而 50ml 滴定试液中 $-COOH$ 基的当量浓度约为 0.005N，滴定前溶液的 pH 计算结果为 $pH \approx 4$ 。

滴定开始至等当点前，溶液中未反应的 $-COOH$ 和反应产物 $-COO^-$ 同时存在，组成一个缓冲体系。此时溶液的 pH 值可根据公式

$$pH = PK_a - \lg \frac{[-COOH]}{[-COO^-]}$$

以及实验中 $-COOH$ 和 $-COO^-$ 的浓度推算。接近等当点时的 $pH \approx 7.7$ 。

滴定至等当点时，全部 $-COOH$ 基已被反应生成 $-COONa$ 。但由于 $-COONa$ 的水解，溶液呈碱性，此时的 pH 根据弱酸强碱盐的公式 $pH = 7 + \frac{1}{2}PK_a + \frac{1}{2}\lg[-COONa]$ 来计算， $pH \approx 8.7$ 。

滴定至等当点后，由于过量的 NaOH 的存在，抑制了 $-COO^-$ 的水解，溶液的 pH 取决于过量的 NaOH 的浓度。当过量一滴 NaOH

时，溶液的 $pH \approx 9.7$ 。

从以上滴定过程中 pH 值的变化看到，用 NaOH 滴定较低浓度的羧酸，等当点附近 pH 的变化从 7.7~9.7。这个突跃范围比较小，并且处在碱性范围内。因此，应选用在此 pH 范围内，颜色变化敏锐，易于肉眼观察的酸碱指示剂。1:3 比例配成的百里酚蓝——酚酞混合指示剂具有变化范围窄，颜色变化敏锐的优点，且变色点恰好在此 pH 范围内 ($pH = 9.0$)，颜色由黄变为紫色，易于肉眼观察。

2. 方法回收试验

用生化试剂丙氨酸做标准液试验：称取丙氨酸 2.0000 克，用蒸馏水溶解并稀释至 1000 ml 容量瓶中定容。吸取此标准液 10.00ml（即 0.02 克丙氨酸）于白瓷皿中，加水至 50ml，以下按操作方法进行滴定，并计算此丙氨酸试剂含氮量。6 次测定结果见表 1。

表 1

测定次序	1	2	3	4	5	6	X 均
测得丙氨酸含 N%	14.9	15.2	14.9	14.7	15.2	14.9	15.0

与丙氨酸理论含氮量 15.7% 比较，求得方法回收率为 95.3%。

3. 活性炭干扰试验

用已知氨基氮含量的同一酱油样品加丙氨酸标准液进行试验：吸取酱油样品 5.00ml 到 100ml 容量瓶中，共制备 10 份，其中 5 份加入丙氨酸 0.1000 克；5 份加入丙氨酸 0.0200 克，均用蒸馏水稀释至刻度摇匀，分别用不同

表 2

活性炭用量 (g)	加 0.1000 克丙氨酸试验		加 0.0200 克丙氨酸试验	
	扣除本底值后丙氨酸含 N%	回收率 P%	扣除本底值后丙氨酸含 N%	回收率 P%
4	14.5	96.7	14.3	95.3
6	14.8	98.7	14.7	98.0
8	14.7	98.0	14.7	98.0
10	14.6	97.3	14.8	98.7
12	14.8	98.7	14.7	98.0

量活性碳脱色，过滤后吸取滤液 10.00ml 按操作步骤滴定，结果见表 2。可见采用活性碳脱色，对高低浓度的氨基氮测定无干扰，本法用量为 5 克。

$$P^* = \frac{\text{扣除本底值后丙氨酸含N\%}}{\text{方法回收试验丙氨酸含N\% (15.0)}} \times 100$$

4. 甲醛用量对滴定结果的影响

用生化试剂丙氨酸 0.0200 克做试验，分别用不同量 40% 甲醛固定，按操作步骤测定。结果见表 3。由此可见，当被测试液中氨基酸的量在 0.02 克以下时（即酱油中氨基氮为 0.6% 以下），加入甲醛 7ml 以上即可将 $-\text{NH}_2$ 基完全固定，鉴于有的酱油中氨基氮的含量较高，本方法采用加入甲醛 10ml。

表 3

甲醛用量 (ml)	2.00	4.00	5.00	7.00	8.00	10.00
测定结果						
丙氨酸含 N%	10.0	13.6	13.7	14.9	15.1	14.8
回收率 P*	66.6	90.7	91.3	99.3	100.7	98.7

$$P^* = \frac{\text{测得丙氨酸含N\%}}{\text{方法回收试验中丙氨酸含N\% (15.0)}} \times 1100$$

5. 重现性试验

从方法回收试验中得 6 次测定均值为 15.0，标准差为 0.20，变异系数为 1.3%。

6. 本法与部颁法的比较

用本法与部颁法分别做了 10 份酱油样本的对比测定，结果见表 4。统计学看到： $n^2=9$ ， $T_{0.05}=1.833$ ，而本实验 $T=0.5607$ ，所以 $P \geq 0.05$ ，两种方法无显著差别。

7. 指示剂用量

指示剂的用量对变色范围影响不太大，一般来说，用量少一些，变色敏锐一些，但太少时，由于人的辨色能力的限制，也不易观察到颜色的变化。本法认为用 0.6ml 酚酞 + 0.2ml 百里酚蓝为宜。

四、小结

本文对甲醛滴定法测定酱油中氨基氮作了初步的探讨及改进，结果表明，用本法测定回收率较高，重现性比较好，且与部颁法结果无显著区别。

参考文献

- (1) 卫生部 1985—05—16 发布的《食品卫生检验方法理化部分》153 页
- (2) 卫生部 1978 年 8 月发布的《食品卫生检验方法理化部分》117 页
- (3) 上海商品检验局《食品化学分析》23 页

表 4

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$\bar{X}_{\text{均}}$
部颁法 N%	0.67	0.23	0.55	0.40	0.07	0.10	0.43	0.59	0.13	0.40	
本 法 N%	0.69	0.20	0.51	0.42	0.07	0.04	0.41	0.57	0.18	0.46	
差 数	0.02	-0.03	-0.04	0.02	0.00	-0.06	-0.02	-0.02	0.05	0.06	-0.006
$S=0.0337$ $S\bar{X}=0.0107$											

啤酒半成品还原糖检测的问题和改进

浙江雁荡山啤酒厂 仇心苏

根据：还原糖(麦芽糖克/100ml 麦汁) =

$$\frac{\text{麦芽糖滴定数} \times \text{稀释倍数} \times \frac{100\text{ml}}{\text{样品体积}}}{1000\text{ml}} \text{ 进行计算}$$

麦芽糖滴定系数系通过下列溶液配制经标定所得。斐林溶液甲、乙液及标定用的葡萄糖液配制如下：