

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：

甲液：称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 34.63 克，加水溶解后倒入 500ml 容量瓶定容。

乙液：称取化学纯酒石酸钾钠 173 克、加水溶解再加 50 克 NaOH 溶解稀释，倒入 500 ml 容量瓶定容。

0.5%葡萄糖溶液：取纯葡萄糖于 105°C 烘干称重至 0.5000 克，加水溶于 100ml 容量瓶定容。

麦芽糖系数标定：取甲、乙液各 5ml 于 250ml 三角瓶中，加 30ml 蒸馏水煮沸、在沸液中滴加 0.5%葡萄糖、至浅兰色，然后滴加 1~2 滴 1%次甲基兰指示剂于三角瓶中继续滴定至蓝色褪去溶液呈红色。记下葡萄糖耗用体积数，则麦芽糖滴定系数为：

$0.5\% \times 0.5$ 葡萄糖耗用体积数 $\times 1.612$
式中 1.612 为葡萄糖换算成麦芽糖的系数。

这样，麦芽糖滴定系数计算含糖量不同的麦汁中的还原糖成了一个不变的常数，但从廉爱法糖量表中分析可知：麦芽糖的系数随麦汁中含糖量的减少、滴定耗用体积增大，该系数减小，即计算式中的分子减少。而目前，相当一部分的啤酒厂的化验用上述公式。作为麦芽糖滴定系数不变进行计算还原糖，所测得还原糖数值偏高，不合实际。因此，必须用廉爱农糖量定量表，并根据啤酒工业手册中册 P₁₈₇ 页上的公式进行计算比较准确。

$$\text{还原糖(麦芽糖克/100ml麦汁)} = f \times \frac{\text{查表得 100ml 麦汁麦芽糖克数}}{1000} \times n$$

式中：100ml 麦汁中麦芽糖克数查廉爱农表随滴定耗用体积增大而减少。

n——麦汁稀释倍数

f——系用硫代硫酸钠标定的斐林甲液的系数，其标定如下：

取甲液 10ml，加 4ml 30%醋酸溶液，使呈酸性，再加入 5%KI 溶液 6ml 或结晶碘化钾 3 克（所游离的碘，以淀粉作指示剂）以 0.1N 硫代硫酸钠滴定。计算如下：

$$f = \frac{0.006355 \times V}{0.01788 \times 10.00}$$

式中：0.006355——每毫升 0.1000 硫代硫酸钠溶液相当的铜的克数

V——0.1000N 硫代硫酸钠标准液的耗用体积数。

0.01748——每毫升斐林甲液中含有的铜的克数。

10.00——斐林甲液的体积数。

根据上式计算较能反映出还原糖随滴定所用的体积数而发生变化的客观事实，但还存在着较大的误差。如麦汁滴定耗用的体积数 18.5 ml 时，由廉爱农法糖量定量表查得每 100ml 麦汁含糖毫克数：当糖液耗 18ml 时为 427 毫克、耗 19ml 时为 405 毫克、相差 22 毫克、按 19 毫升或 18 毫升的麦汁耗用体积计算还原糖还有较大的误差。

消耗糖液毫升数与麦芽糖系数的关系进行换算，则误差较小，由廉爱农法糖量定量表得知：耗用 18ml 麦汁液麦芽糖系数为 77.0，耗 19ml 为 76.9，所以计算还原糖按下列公式较准确：

$$\text{还原糖(麦芽糖克/100ml原麦汁)} = f \times$$

$$\frac{\text{麦芽糖系数} \times \text{稀释倍数} \times \frac{100\text{ml}}{1000}}{\text{滴定耗用麦汁液的体积}}$$

式中：f——用硫代硫酸钠标定的斐林甲液的系数，不是麦芽糖滴定系数。

麦芽糖系数——系廉爱农法糖量定量表中随滴定耗用体积而发生变化。

当接近煮沸终了或在发酵液下酒时加白糖，大多数在麦汁煮沸终了时添加。白糖的主要成份是蔗糖，其含量达 99.7% 以上，且蔗糖在煮沸麦汁极微弱的酸性条件下几乎不水解。因为麦芽中蔗糖酶在 55°C 失活，糖化开始蔗糖酶已经失活。葡萄糖和果糖结合成蔗糖时，正好醛基和酮基都丧失了，所以蔗糖不能形成糖脎。蔗糖分子不具有醛基也不具有多羟基相邻的酮基，因而无还原性，与斐林溶液不发生氧化—还原反应。这样在滴定测还原糖的过程中，这种能被酵母首先利用的二糖被排除在“糖”之外，而作为非糖。显然，这种测定结果是非糖偏高，并且没有指导生产的意义。如通过小型糖化试验或通过生产现场测得加蔗糖前后，原麦汁浓度从 10% 提高到 12%，其蔗糖含量近似 2%，若不在非糖中减去这个数，算出非糖就偏高。若加白糖前麦汁浓度 10%，100

克麦汁中有 8 克糖, 2 克非糖的话, 则糖与非糖的比 = 1:0.25; 加白糖 2 % 后, 则糖与非糖的比 = 1:0.5, 当然, 这种计算是相当粗糙, 但可说

明一个问题, 加白糖后按常规计算得出的糖与非糖比没有真实意义, 必须加以校正或在加白糖之前煮沸锅中取样分析, 糖与非糖之比例。

检验食品饮料的新技术

上海化工研究院 廖渭伟

随着科学技术的发展, 与人们生活密切相关的食品饮料不断的丰富, 在市场上食品饮料琳琅满目, 五彩纷呈, 色、香、味俱全。但是, 某些厂商为了获取非法利润, 中外市场上常常出现伪造的冒牌货, 采取廉价原料代替名贵的天然原料, 随意添加色素, 轻则影响食品饮料的色香味, 使其味不纯、质不真; 重则有毒对人体健康产生不良影响。有些是简单的, 人们用品尝和观察就可鉴别; 有些是较复杂的, 需用经典的化学分析才能鉴别; 有些是最复杂的近代出现的, 用经典化学分析亦不能解决, 必须用稳定性同位素比值分析法(简称 SIRA 法)才能鉴别。

近年来, SIRA 法在食品科学中得到了广泛的应用。国外从本世纪 70 年代开始研究, 现在已经实际应用。目前我国有关单位也准备开展这方面工作, 预期不久将掌握这一先进技术。本文介绍饮料(苹果汁、柑桔汁、柠檬汁)的检验方法。例如, 在苹果汁中掺入蔗糖浆, 玉米糖浆或其它糖浆和色素; 在柑桔汁中掺入甘蔗糖浆或谷物糖浆及色素; 在柠檬汁中掺入各种来源的原料(包括甜菜和甘蔗、谷物、链烷烃)用大规模微生物发酵生产的柠檬酸(这是相当廉价的)来代替天然的柠檬酸等。

SIRA 法的原理是根据同位素天然丰度(含量比率)的变异(通常以 δ 表示)。

$$\delta^{13}\text{C}(\%) = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{样品}} / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{标准}} - 1] \times 10^4$$

在自然界各种元素都存在一定的同位素丰度, 而在一系列生物、化学、物理学过程中会产生同位素分馏效应, 这就引起了同位素天然丰度有规律的变异。同位素的天然丰度不因地区不同而改变, 例如碳的稳定性同位素 ${}^{13}\text{C}$ 的

天然丰度 ~ 1.1 原子% (即 ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} \approx \frac{1}{90}$) 作标准; 氮的稳定性同位素 ${}^{15}\text{N}$ 的天然丰度 ~ 0.366 原子% 作标准, 正 $\delta^{13}\text{C}$ 表示样品的 ${}^{13}\text{C}$ 天然丰度高于标准的 ${}^{13}\text{C}$ 天然丰度; 负 $\delta^{13}\text{C}$ 表示样品的 ${}^{13}\text{C}$ 天然丰度低于标准 ${}^{13}\text{C}$ 天然丰度, 用 SIRA 法能精确地测定这些变化。就以检验柠檬汁来说, 自然中 ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 比值都是 $\sim 1.1\%$, 由天然的柠檬分离出来的柠檬酸所制造的柠檬汁是色香味俱佳的饮料; 由甜菜、甘蔗、谷物、及链烷烃作原料用大规模的微生物发酵生产的柠檬酸是相当廉价的, 用其伪造的柠檬汁可获取非法利润。

SIRA 法分析的程序如下: 首先沉淀柠檬汁的钙盐, 从其中分离出柠檬酸。通过搅拌逐渐地加固态氢氧化钙到柠檬汁 ($\text{pH} \sim 2.25$) 中去, 直到 pH 达 8.5。在 60°C 加热时, 柠檬酸钙沉淀并过滤分离之, 用水和乙醇洗涤, 然后在真空烘箱内干燥 (60°C 、2 小时)。最后用质谱仪测定 ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 比值, 再计算出 $\delta^{13}\text{C}$ ($\%$)。天然柠檬所得的柠檬酸 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值是 -24.1% ; 甘蔗、谷物发酵产生的柠檬酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均是 -9.7% ; 链烷烃发酵产生的柠檬酸 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均是 -27.2% 。根据以上这些特征值就可检验饮料的真伪。

由柠檬所得的柠檬酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值对国内外市场食品饮料的检验是很重要的, 尤其对进口样品的检验是特别有用的, 从阿根廷出口的被称为是纯柠檬汁的样品, 由其所得柠檬酸的 $\delta^{13}\text{C}$ 值是 -17.7% , 这就证明是由甘蔗糖和谷物糖发酵产生的柠檬酸来制造的冒牌柠檬汁。