

肉制品中淀粉含量的测定及其研究

栾金水 (杭州商学院食品生物与环境工程学院 310035)

摘要 为研究解决肉制品中淀粉含量测定问题,本文讲述了淀粉的概念、性质及其用途,着重讲述了测定肉制品中淀粉含量的几种重要的方法,如酶水解法和酸水解法、碘量法和旋光法等,并对这几种方法的优劣进行了分析比较。最后详细阐述了本次实验的原理方法、材料设备、操作步骤、实验结果及研究意义,表明此法是值得广泛推广应用的好方法。

关键词 淀粉 测定 酶水解法和酸水解法 碘量法 旋光法

淀粉是植物经光合作用而形成的碳水化合物。它是由单一类型的糖单元组成的多糖,依靠植物体天然合成。淀粉大量存在于植物的种子、块茎及根里。淀粉的品种包括玉米、稻谷、小麦、马铃薯、红薯、木薯淀粉等,除以上主要品种外,还有橡实、芭蕉芋、葛根、首乌淀粉等。

淀粉在体内经过唾液的酶水解和胃液的酸水解,所得的最终产物是葡萄糖。糊精是淀粉的部分降解产物,分子量较大,经过降解,就得麦芽糖,继续水解,就得葡萄糖。如与稀酸共同煮沸,则淀粉可以彻底水解而全部生成葡萄糖,因而淀粉是由葡萄糖单位构成的多糖。

实验表明,葡萄糖单位在淀粉分子中有两种不同的结合形式,因而形成两种不同的淀粉分子。一种为直链淀粉,各葡萄糖单位以 $\alpha-1,4$ 糖苷键连接成直链状;另一种为支链淀粉,它的主干也以 $\alpha-1,4$ 糖苷键连接成直链状,而支链经过第6碳原子,以 $\alpha-1,6$ 糖苷键与主干链相连。

一般的,淀粉中同时含有直链淀粉和支链淀粉这两种分子,而这两种淀粉分子的比例,则与淀粉来源有关,如荞麦淀粉中直链淀粉含量在21.3%—26.4%之间,与大多数谷类淀粉相似。^[2]有的淀粉,两种分子的含量之间,具有一个恒定的比值,有的淀粉,其直链淀粉的含量可因成熟度的增加而随之增长。

直链淀粉与支链淀粉的性质有一定的差异。直链淀粉能溶于热水,而不溶于冷水,在溶液中经缓慢冷却后,易发生凝沉现象,还可以与碘生成络合物,呈深蓝色。而支链淀粉只能在加热加压的条件下才能溶解于水,静置冷却后,一般不易出现凝沉的现象,也不能与碘形成稳

定的络合物,所以它遇碘溶液呈现较浅的蓝紫色。因此,淀粉中这两种分子结构的含量多寡将影响到淀粉的性质。

查阅文献可知,淀粉工业是最古老的工业之一,最初的工业化大生产大约在1830年,因为淀粉既是基础工业,又是食品工业,所以,一个多世纪以来发展很快。世界淀粉年产量,在七十年代中期为700多万吨,到八十年代中期已有1800多万吨,九十年代初期达到2000万吨,目前已超过4600万吨,其发展速度是令人瞩目的。

淀粉作为原料可应用于方便面、火腿肠、冰激凌等食品和可降解塑料制品中,作为发酵原料用于淀粉糖、氨基酸、酒精、抗菌素、味精等产品的生产。然而,淀粉的无限制使用和掺假使杂现象也给社会带来了许多负面的影响。

因而,测定肉制品中的淀粉含量意义较大。

所以本文主要阐述了检测肉制品中淀粉含量的几种重要的方法,并对这几种方法进行了分析比较,试图找出一种检测肉制品中淀粉含量的好方法。

1 材料

所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

1.1 试剂

1.1.1 碱性铜试剂的配制

- 将硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 25克溶于100毫升水中。
 - 将碳酸钠144克溶于300—400毫升50摄氏度水中。
 - 将柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 60克溶于50毫升水中。
- 将溶液c缓慢加入溶液b中,边加边搅拌,直到气泡

停止产生。将溶液 a 加到此混合液中 并连续搅拌 冷却至室温后 再转移到 1000 毫升容量瓶中 定容到刻度 放置 24 小使用 若出现沉淀则要过滤。取一份此溶液加入 49 份煮沸的蒸馏水 其 PH 值为 10.0±0.1。

1.1.2 淀粉指示剂配制

将可溶性淀粉 1 克 碘化汞(保护剂) 1 克和 30 毫升水混合加热溶解 再加入沸水至 100 毫升 连续煮沸 3 分钟 冷却并放入冰箱备用。

1.1.3 硫代硫酸钠 0.1N 标准溶液的配制

将硫代硫酸钠 25 克溶于 1000 毫升煮沸并冷却到室温的蒸馏水中 再加入碳酸钠 (NaCO3·10H2O) 0.2 克 该溶液应静置一天后标定。

1.1.4 盐酸溶液的配制

取盐酸 100 毫升稀释到 160 毫升处。

1.1.5 其他试剂：

氢氧化钾—乙醇溶液 将氢氧化钾 50 克溶于 95% 乙醇中 稀释至 1000 毫升。

乙醇 80% 溶液

溴百里酚蓝 指示剂 1% 乙醇溶液

氢氧化钠 30% 溶液

碘化钾 10% 溶液。

蛋白质沉淀剂 溶液 1 将铁氰化钾 106 克用水溶解 并定容到 1000 毫升。溶液 2 将乙酸锌 220 克用水溶解，加入冰乙酸 30 毫升 用水定容到 1000 毫升。

1.2 测试样品

午餐肉罐头：

生产厂家 中国粮油食品进出(集团)有限公司许可南通罐头食品厂生产(内销)

净含量 340 克。

成分 猪肉、淀粉、盐、香料、亚硝酸钠。

1.3 仪器和设备

主要是实验室常用设备 烧杯、量筒、移液管、碘量瓶、冷凝管、电子天平等。

绞肉机 孔径不超过 4 毫米。

2 方法

2.1 用于肉制品中淀粉含量的测定的方法主要有以下几种^[7]

2.1.1 酶水解法和酸水解法

即用淀粉酶将淀粉水解成二糖 再用酸将二糖水解 然后便可以测定由水解所得到的单糖。由水解反应 (C6H10O5)_n + nH2O → nC6H12O6 0.9 份淀粉可得 1 份葡萄糖 所以 根据糖含量 再乘以 0.9 就得到了淀粉的含量。

2.1.2 高氯酸法

这种方法也叫选择性提取 即用高氯酸、氯化钙等氢键断开剂来溶解淀粉分子 以萃取法达到分离淀粉与非淀粉的目的。先以含水乙醇除去可溶性糖分 再用高氯酸从其残留物中提取淀粉 最后 加水稀释 以蒽酮法定量。

2.1.3 碘显色法。^[8]

首先要确定显色条件 即确定最大吸收波长、I2—KI 用量对显色条件的影响及不同 C(ClNO3)2 浓度对显色深度的影响。接着绘制标准曲线 再用同样的方法于最大吸收波长处测定样品的吸收值 代入标准曲线 便可计算样品淀粉含量。

2.1.4 旋光法。^[9]

也属于选择性提取法 是用醋酸双氧铀溶液或氯化锡溶液等试剂作为蛋白澄清剂 氯化钙作为淀粉的提取剂 再用旋光法定量。加入氯化钙后 钙与淀粉分子上的羟基生成络合物 使它对水具有较高的亲和力 这样淀粉就可溶解于水中。

2.2 采用国标 GB/T9695.14—88 测定肉制品中淀粉含量 也等同于国际标准 ISO5554—19《肉制品淀粉含量的测定》。

实验的原理是 试样中加入氢氧化钾—乙醇溶液，在沸水浴上加热后 滤去上清液 用热乙醇洗涤沉淀 除去脂肪和可溶性糖 沉淀经盐酸水解后 用碘量法测定形成的葡萄糖 并计算淀粉的含量。

2.2.1 样品前处理

淀粉分离 称取有代表性的试样 200 克 用绞肉机绞 2 次 并混匀。称取 25 克 精确到 0.01 放入 500 毫升烧杯中 如果 25 克样品中估计其淀粉含量超过 1 克则应适当减少试样量。然后加入热氢氧化钾—乙醇溶液 300 毫升 用玻璃棒搅匀 此时呈淡黄色的乳浊液 盖上表面皿，在沸水浴中加热 1 小时 不时搅拌 取出静置 逐渐分层，上层为淡黄色清液，下层为白色沉淀物。此时 所剩约为 50 毫升 然后 完全转移到漏斗上过滤 用 80% 乙醇洗涤数次 使脂肪类物质完全洗去。

淀粉水解 将滤纸钻个孔 用 1.0mol/L 热盐酸溶液 100 毫升将沉淀完全洗到 250 毫升烧杯中 盖上表面皿，在沸水浴中水解 2.5 个小时 不时搅拌 在煮沸过程中，呈乳白色混浊液 完全水解后 约剩 75 毫升 为土黄色溶液。将溶液冷却至室温 用氢氧化钠溶液中和 PH 值不超过 6.5。将溶液移入 200 毫升容量瓶中 加入 3 毫升红褐色的蛋白质沉淀剂 1 后 溶液呈土黄色的混浊液 再加入无色的蛋白质沉淀剂 2 土黄色加深 定容到刻度 混匀 经不含淀粉性滤纸过滤 滤液中加入 30% 氢氧化钠 1—2 滴 使之对溴百里酚蓝呈碱性 即滴加溴百里酚蓝

呈浅蓝色。

2.2.2 淀粉含量的测定

取 10 毫升滤液稀释到 250 毫升,然后取 25 毫升(最好含葡萄糖 40—50 毫克)移入碘量瓶中,加入 75.0 毫升碱性铜试剂,装上冷凝管,在电炉上 2 分钟煮沸,随后改用温火继续煮沸 10 分钟,迅速冷却到室温,取下冷凝管,加入碘化钾溶液 30 毫升,小心加入 25% 盐酸 25 毫升,盖好盖待测定。用标准硫代硫酸钠溶液,即 0.1050mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定上述溶液中释放出来的碘,当溶液变成浅黄色时,加入淀粉指示剂 1 毫升。同一试样多次测定并做空白实验。

3 结果

3.1 葡萄糖量(mL)计算

按式(1)计算消耗硫代硫酸钠毫克当量数(x₁)

$$x_1 = 10 N \times (V_0 - V_1) \quad (1)$$

式中 x₁——消耗硫代硫酸钠毫克当量数;

N——硫代硫酸钠溶液的当量浓度;

V₀——空白实验消耗硫代硫酸钠的体积 mL;

V₁——试样液消耗硫代硫酸钠的体积 mL。

硫代硫酸钠的毫克当量数同葡萄糖量(mL)的换算关系见表 1:

表 1

x ₁ [10(V ₀ -V ₁)]	相应的葡萄糖量		x ₂ [10(V ₀ -V ₁)]	相应的葡萄糖量	
	m ng	Δm ng		m ng	Δm ng
1	24		13	33.0	
2	4.8	24	14	35.7	
3	7.2	24	15	38.5	27
4	9.7	2.5	16	41.3	28
5	12.2	2.5	17	44.2	28
6	14.7	2.5	18	47.1	29
7	17.2	2.6	19	50.0	29
8	19.8	2.6	20	53.0	30
9	22.4	2.6	21	56.0	30
10	25.0	2.6	22	59.1	3.1
11	27.6	2.7	23	62.2	3.1
12	30.3				

3.2 淀粉含量的计算

$$x_2 (\%) = (m_1 / 1000) \times 0.9 \times (V_3 / 25) \times (200 / V_2) \times (100 / m_0) \\ = 0.72 \times (V_3 / V_2) \times (m_1 / m_0) \quad (2)$$

式中 x₂——淀粉含量, %;

m₁——葡萄糖含量, 毫克(mg);

V₂——取原液的体积, 毫升(mL);

V₃——稀释后的体积, 毫升(mL);

m₀——试样的质量, 克(g);

0.9——葡萄糖折算成淀粉的换算系数。

本次实验所测量出的数据见表 2:

表 2

	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次
m ₀	12.0103	12.3273	13.1052	14.3275	12.7486	12.0331
V ₀	33.00	33.10	33.00	33.00	33.10	33.00
V ₁	31.50	31.55	31.35	31.20	31.50	31.50
X ₁	1.58	1.63	1.73	1.89	1.68	1.58
m ₁	3.80	3.90	4.15	4.54	4.03	3.80
x ₂	5.70	5.69	5.70	5.70	5.69	5.68

相继前后允许差不超过 0.2%, 因此可得该种肉制品的淀粉含量为:

$$x_2 (\%) = (5.70 + 5.69 + 5.70 + 5.70 + 5.70 + 5.69 + 5.68) / 6 \\ = 5.69$$

其正最大绝对误差为 (5.70 - 5.69) / 5.69 = 0.0017

其负最大绝对误差为 (5.69 - 5.68) / 5.69 = 0.0017

因此, 其误差符合要求。

综上所述, 本次实验的样品所含的淀粉含量为 5.69%。

4 分析和讨论

本实验不适用于除淀粉经水解外, 还有其他添加剂经水解液能产生还原糖的物质的测定。

4.1 在本实验过程种有许多值得注意的地方。

首先, 绞肉机绞好的试样要尽快分析, 若不立即分析则要密封冷藏贮存, 防止变质和成分发生变化, 贮存的试样使用时还必须重新混匀。

在第一次沉淀过滤时, 必须在其还热的时候迅速过滤, 否则会因为气温不高脂物质会凝结, 会对过滤造成一定的困难。若万一在实验中出现了这种情况时, 则应向沉淀中加入 80% 的乙醇溶液, 尽量使脂肪类物质溶解。而且在洗涤过程中务必把脂肪类物质洗干净, 最好使沉淀呈粉末状的白色颗粒, 而黄色的块状物则不应留在滤纸上, 否则, 在碱性条件下, 脂肪酸发生分解, 会产生误差。

另外, 在测定过程中, 碱性铜先将碘化钾中的 I⁻ 还原成 I₂, I₂ 将和还原糖发生反应与硫代硫酸钠作用, 我们可以根据空白所消耗硫代硫酸钠的量, 就可以得到还原糖的量了。因此, 碘的量的准确与否, 对实验的结果有很大的影响。所以滤液的稀释及碘化钾的移取都要做到精确。

4.2 本实验与酶水解法和酸水解法、高氯酸法、碘显色法、旋光法的分析比较

从总体上说,本实验所用的仪器设备都是普通简单的,在一般的实验室都可以进行。而且,本实验的操作方法比较简便,重现性良好,耗时较短,测量的精确性容易控制,误差较其他方法也要小些。

酶水解法和酸水解法不失是一种好方法,但用此法时还要考虑许多影响淀粉糊化的因素,而糊化的条件依样品的种类、淀粉粒的大小等因素不同而异。而且,为了有利于液化,即便是已经加热处理过的食品,测定以前,也要再次糊化。若单独用酸水解法,则不仅是淀粉水解,也能分解半纤维素,结果产生了具有还原力的木糖、阿拉伯糖等单糖,使淀粉测定所得的结果较实际含量偏高。

用高氯酸法,在操作上还需要除去可溶性糖分,再提取淀粉,然后还要定量,操作步骤复杂。

碘量法所采用的标准曲线法简单易行,但实际中误差往往很大,如果样品不是同一批分析时,碘试剂因放置,浓度下降,显色值下降;另外 $Ca(NO_3)_2$ 也容易潮解而不易配制准确。而且,某些未明的杂质也对显色强度有一定的影响。

旋光法可以测定不同来源的淀粉,对一些性质未知或性质不够清楚的淀粉,分析结果误差会较大。若淀粉已经受热或变性,分析结果也会不够可靠。

因而,本实验所采用的方法是一种值得广泛应用于肉制品中淀粉含量测定的好方法。

5 小结

如今,在肉制品中添加淀粉已被广大消费者和生产厂家所接受。就午餐肉罐头而言,罐头在加热杀菌过程中,淀粉会糊化,肉中的水分吸收进入淀粉颗粒而被固定,持水性增强,提高了肉糜的紧密性,而且当肉中的蛋白质发生凝固时,糊化的淀粉还起粘着剂的作用,使制品具有良好的组织形态。

研究发现,淀粉还具有良好的膨胀性,加入适量的淀粉于西式火腿尤其是肉块较大的产品中,能增加弹性,改善结构。因而,利用淀粉的吸水性和高膨胀性可以解决一些西式火腿在冷却后至贮藏环节中出现的析水现象甚至出现整块水泡的难题了。

实验证明,在西式香肠中添加一定比例的木薯淀粉能增加香肠的亮度,降低其黄色值,提高香肠的嫩度与弹性,改善其口感与组织状态,还可以增强香肠的增稠乳化性及其品质。

然而,淀粉的使用并不是可以毫无节制的。一般的,淀粉在西式火腿生产用量 $< 5\%$,在午餐肉罐头中,淀粉:肉 = 12:1。淀粉加入过多,产品的粉感增加,口味下降,难以下咽。我们知道,淀粉持水性随温度的降低而下降,制品在冷却贮藏一定时间后,相当部分的自由水挣脱淀粉颗粒的束缚,从而导致产品的出水,以致产品在切片出售时出现干裂及变色发灰,后果将不堪设想。因此,测定肉制品中的淀粉含量有很大的现实意义。

Meat products—determination of starch content and its research meaning

Luan Jinshui

ABSTRACT In order to fix up the tickler of meat products—determination of starch content, this paper tells about the conception, use and purpose of starch, and also discuss some important methods for determining starch content of meat products, for example, enzyme hydrolyzation method and acid hydrolyzation method, iodine colorimetry, polarimetric method. In the end, it recount that the principle, material, operation, result and denotation of this experimentation. This method is worth using apply.

KEY WORD Starch Determination Enzyme hydrolyzation method and acid hydrolyzation method Iodine colorimetry Polarimetric method