

燕麦饮品中燕麦酶解后 *DE* 值测定方法的研究

胡彩霞*, 刘美霞, 任丽, 王佳, 马文丽, 宋晓东

(内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司, 呼和浩特 011517)

摘要: **目的** 研究燕麦饮品中燕麦酶解后 *DE* 值测定方法。**方法** 样品酶解后利用碘量法测定空白、标准品、样品过量二价铜, 利用计算得出燕麦酶解后 *DE* 值的含量。**结果** 该方法实现在线生产快速检测, 解决了目前检测 *DE* 值含量方法 GB/T5009.9-2003 中存在的以下弊端: 检测耗时长, 操作步骤复杂, 不适于生产的在线检测等。本方法在检测时间上与 GB/T5009.9-2003 法比较, 缩短检测时间 90 min。**结论** 本方法适合于生产线上在线快速测定。

关键词: 燕麦; 酶解; *DE* 值; 淀粉; 在线检测

Study on determination method of oat enzymolysis *DE* in oat drinks

HU Cai-Xia*, LIU Mei-Xia, REN Li, WANG Jia, MA Wen-Li, SONG Xiao-Dong

(Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co. Ltd, Hohhot 011517, China)

ABSTRACT: Objective To explore the determination method of oat enzymolysis *DE* in oat drinks. **Methods** The sample after enzymatic hydrolysis were determined using iodometric methods on blank, standard, and two samples with excess copper, and the content of *DE* value was calculated in the oat enzyme solution. **Results** This method could realize the rapid detection for online production, and avoid the following shortcomings by GB/T5009.9-2003 in the same detection: time-consuming, complicated operation steps, not suitable for online detection of production, etc. Compared with the GB/T5009.9-2003 method, this method could shorten the detection time by 90 min. **Conclusion** This method is suitable for the rapid determination of online production.

KEY WORDS: oat; enzymatic hydrolysis; *DE* value; starch; online detection

随着生活节奏的加快以及人们健康意识的加强, 对于饮食营养价值的理性认识正以突飞猛进的速度向前推进。燕麦自古就有食疗兼备的功效, 特别是其中所含有的膳食纤维以其独特的调节血糖、血脂、软化血管、预防高血压和增强肌体免疫力等生理功能而引起世人极大关注^[1]。随着我国国民经济水平的提高, 饮料的消费水平将会大幅度提高, 而燕麦牛奶饮品作为新型保健饮料, 是将牛奶与燕麦有效的融为一体, 使其营养价值大大提升^[2]。

本研究在原有国标方法的基础上, 开发出一种适合生产在线检测的快速高效方法, 解决了原来检测用时长, 步骤复杂、终点判定误差较大等弊端, 为生产提供有效数据, 能更好地提升产品质量和生产效率。

1 实验

1.1 样品试剂及配制

燕麦经酶解后液体。

*通讯作者: 胡彩霞, 高级工程师, 主要研究方向为乳品检测分析。Email: mnwlp88@163.com

*Corresponding author: HU Cai-Xia, Senior Engineer, Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co. Ltd, Hohhot 011517, China. E-mail: mnwlp88@163.com

试剂: 碘、碘化钾、氢氧化钠、硫酸铜、酒石酸甲钠、浓盐酸超纯水等。

斐林试剂: 甲液: 69.3 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解在大约 600 mL 超纯水中, 将其转移到 1000 mL 容量瓶中, 用水定溶至刻度线。

乙液: 346 g $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 100 g NaOH 溶解在约 800 mL 超纯水中, 将其转移到 1000 mL 容量瓶中, 用水定溶至刻度线。

30% (w/v) KI 溶液: 300 g KI 溶解到 800 mL 超纯水中, 加 3 mL 1 mmol/L NaOH, 将其转移到 1000 mL 容量瓶中, 用水定溶至刻度线, 放在棕色试剂瓶中保存。

26% 硫酸溶液: 放置约 750 mL 超纯水于一个 1 L 的烧杯中。戴上手套和防护眼镜。在连续搅拌的状态下, 非常缓慢的加入 145 mL 96% 的硫酸, 搅拌至溶液变凉, 将其转移到 1000 mL 容量瓶, 用水定溶至刻度线。

0.1 mmol/L 硫代硫酸钠溶液: 溶解 25 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 g Na_2CO_3 在 500 mL 预先煮沸并冷却的水中, 将其转移到 100 mL 容量瓶中, 用水定溶至刻度线, 储存在棕色试剂瓶中。

1% 葡萄糖标准溶液: 称取 1 g 无水葡萄糖于 80 mL 超纯水中搅拌溶解, 将其转移到 100 mL 容量瓶中, 用水定溶至刻度线。

2% 淀粉指示剂: 称取 2 g 可溶淀粉溶于 80 mL 煮沸的超纯水中, 充分搅拌溶解后, 转移至 100 mL 容量瓶中, 定容至刻度线。

1.2 仪器及设备

数字滴定仪 (Burette Digital III) 或普通酸式滴定管; 250 mL 三角瓶; 分析天平; 水分测定仪或折光仪; 冰浴; 可调电炉。

2 检测方法

调节电炉加热功率, 使 45 mL 25 °C 的水在 2.75 ~ 3.25 min 打到沸腾。

2.1 滴定

水空白值的滴定: 加入 25 mL 的超纯水, 10 mL 斐林试剂甲液, 10 mL 斐林试剂乙液于 250 mL 三角瓶中。混匀后, 放在电炉上加热, 沸腾 2 min 后, 放在冰浴中将其迅速冷却至 30 °C 以下。加入 10 mL 30% KI 和 10 mL 26% H_2SO_4 , 混匀后用 0.1 mmol/L

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。滴定过程中不断的摇匀, 随着硫代硫酸钠的缓缓加入, 颜色由棕黄色逐渐变为黄色, 当呈现淡黄色时, 加入 2% 的淀粉指示剂, 缓慢滴入硫代硫酸钠直至溶液蓝色消失, 为浅粉色, 即为滴定终点。记录消耗硫代硫酸钠的体积, 即为空白滴定值。

标准葡萄糖溶液的滴定: 加入 20 mL 的超纯水, 5 mL 1% 葡萄糖溶液, 10 mL 斐林试剂甲液, 10 mL 斐林试剂乙液于 250 mL 三角瓶中。混匀后, 放在电炉上加热, 沸腾 2 min 后, 放在冰浴中将其迅速冷却至 30 °C 以下。加入 10 mL 30% KI 和 10 mL 26% H_2SO_4 , 混匀后用 0.1 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。

滴定过程中不断地摇匀, 随着硫代硫酸钠的缓缓加入, 颜色由棕黄色逐渐变为黄色, 当呈现淡黄色时, 加入 2% 的淀粉指示剂, 缓慢滴加硫代硫酸钠直至溶液蓝色消失, 为浅粉色, 即为滴定终点。记录消耗硫代硫酸钠的体积, 即为标准葡萄糖滴定值。

液化液, 糖化液 DE 的测定: 称液化液 1.0 g (糖化液 0.2 g) 到 250 mL 三角瓶中, 用移液枪加 24 mL (或 24.8 mL) 超纯水, 记录液化液 (或糖化液) 实际的重量。加入 10 mL 斐林试剂甲液, 10 mL 斐林试剂乙液到这个 250 mL 三角瓶中。混匀后, 放在电炉上加热, 沸腾 2 min 后, 放在冰浴中将其迅速冷却至 30 °C 以下。加入 10 mL 30% KI 和 10 mL 26% H_2SO_4 , 混匀后用 0.1 mmol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。滴定过程中不断的摇匀, 随着硫代硫酸钠的缓缓加入, 颜色由棕黄色逐渐变为黄色, 当呈现淡黄色时, 加入 2% 的淀粉指示剂, 缓慢滴加硫代硫酸钠直至溶液蓝色消失, 为浅粉色, 即为滴定终点。记录消耗硫代硫酸钠的体积, 即为样品的滴定值。

注意事项: 样品在电炉加热前在三角瓶内添加适量的玻璃珠防止爆沸。

2.2 计算方法

具体的计算方法见以下公式,

$$\frac{(T_{wb} - T_s) \times 500}{(T_{wb} - T_{dex}) \times W \times \%DS} = DE$$

T_{wb} : 水空白消耗硫代硫酸钠的体积, 单位 mL; T_s : 样品消耗硫代硫酸钠的体积, 单位 mL; T_{dex} : 1% 葡萄糖消耗硫代硫酸钠的体积, 单位 mL; W : 样品的重量, 单位 g; $\%DS$: 样品的干物质含量, 单位%。

3 结果与讨论

3.1 斐林滴定法测定燕麦液 DE 值与国标不同之处

斐林滴定法测定燕麦液 DE 值与国家标准不同之处的对比说明见表 1。

通过表 1 对比可知, 费林滴定法在操作可行性、适用性、检测用时等方面明显优于国标法, 尤其对于上产一线的在线检测, 在检测的及时性方面优于 GB/T5009.9-2003 法。

3.2 检测结果对比

取燕麦液添加酶制剂后酶解不同时间段的样品,

同时用斐林法以及 GB/T5009.9-2003 食品中淀粉的测定 DE 值检测结果见表 2。

对于燕麦液加酶后经特定温度酶解, 通过取不同时段的燕麦酶解液, 用本研究方法和国标法同时测定燕麦液 DE 值, 检测结果两方法的最大极差为 0.22%, 精密度均在 GB/T5009.9-2003 方法要求的范围内。

3.3 重复性实验比对

同一样品实验人员利用费林滴定法平行测定 4 次, 测定结果见表 3。

同一样品重复性检测, 最大极差为 1.4, 斐林法检测燕麦液 DE 值精密度是 3.0%, 说明本方法在检测稳定性方面均优于 GB/T5009.9-2003 法。

表 1 燕麦液 DE 值测定菲林滴定法与国标法比较
Table 1 Comparison of oats liquid DE value between Film titration and national standard method

项目	国标方法	斐林滴定法	选用斐林滴定法的原因
原理	试样经除去脂肪及可溶性糖类后, 其中淀粉用淀粉酶水解或酸水解为单糖, 最后按还原糖滴定, 并折算为淀粉	淀粉经淀粉酶水解糊精及少量的葡萄糖, 斐林试剂混合后的酒石酸甲钠铜络合物中的二价铜使还原糖氧化, 剩余的二价铜在酸性条件下与碘化钾反应, 生成碘, 用硫代硫酸钠滴定, 通过这个反应, 能够测量存在于淀粉水解物中的还原糖含量	国标法前处理复杂, 斐林滴定法试样处理简捷明了
实验用时	90~120 min	10~15 min	国标法实验用时长, 不利于淀粉酶解的在线监控、检测
前处理	试样利用乙醚除脂肪及乙醇除可溶性糖, 在酶解或加酸水解, 加沉淀剂过滤得测定液	试样直接称量测定	可以节省时间, 并且样品纯化处理并不受影响
斐林试剂	斐林试剂需精确标定, 带入最终计算公式	所用试剂均不需标定	可以节省时间
使用范围	食品中淀粉含量	单纯燕麦液中还原糖含量	方法符合实际所需

表 2 同一样品测定燕麦液 DE 值菲林滴定法与国标法检测结果比较
Table 2 Comparison of test results oats liquid DE value determine by the film titration method and national standard method in the same sample

样品名称	样品质量 /g	空白消耗体积 /mL	样品消耗体积 /mL	标品消耗体积 /mL	DS%	DE %	国标法测定 DE 值结果%
2. 1# 酶终止 300 12:30	1.029	25.3	10.75	16.6	7.34	39.58	39.61
3. 玻璃瓶酶解冷却 1	1.005	25.3	10.75	17.7	7.45	34.88	34.68
4. 玻璃瓶 3.2	1.023	25.3	10.75	20.1	9.74	17.93	18.11
5. 2# 酶加 480 15' 取样, 15:55	1.02	25.3	10.75	21	8.77	16.52	16.70
6. 2# 酶终止 300 15:35 取样	1.008	25.3	10.75	14.8	8.71	41.1	41.32
7. 2# 香精酶解液, 冷却, 266 L 取样	1.013	25.3	10.75	15.7	7.84	41.54	41.39

表3 同一样品费林滴定法重复性检测结果比较
Table 3 Comparison of repeatability test results film titration method in the same samples

序号	水空白消耗硫代硫酸钠的体积 Twb/mL	样品消耗硫代硫酸钠的体积 Ts/mL	1%葡萄糖消耗硫代硫酸钠的体积 Tdex/mL	样品的干物质含量%DS	样品的重量 W/g	DE 值%
1-1	26.90	12.85	12.00	9.92	1.0220	46.5
1-2	26.90	12.80	12.00	9.92	1.0321	46.2
1-3	26.90	12.80	12.00	9.92	1.0011	47.6
1-4	26.90	12.90	12.00	9.92	1.0021	47.3
极差	0.00	0.1	/	/	0.0310	1.4
2-1	26.60	17.00	13.00	10.29	1.0100	34.0
2-2	26.60	17.05	13.00	10.29	1.0101	33.8
2-3	26.60	17.10	13.00	10.29	1.0300	33.0
2-4	26.60	17.00	13.00	10.29	1.0000	34.3
极差	0.00	0.10	/	/	0.0300	1.3
3-1	26.00	15.00	13.00	10.29	1.0001	41.1
3-2	26.60	15.05	13.00	10.29	1.0020	41.2
3-3	26.55	15.05	13.00	10.29	1.0031	41.1
3-4	26.55	15.00	13.00	10.29	1.0009	41.4
极差	0.05	0.05	/	/	0.0030	0.03

4 结论

适用范围: 斐林滴定法适用于燕麦液酶解的在线专项跟踪检测, 对于添加有牛奶的产品不在本次验证范围内。

重复性: 斐林滴定法检测结果稳定, 精密度高。

检测用时: 斐林滴定法检测用时短, 跟适合于生产一线的在线检测^[7]。

综合以上分析, 本研究结果表明, 斐林滴定法可以作为燕麦液 DE 值的测定方法, 符合生产在线检测特征: 及时、迅速、准确的测定需求, 其成本低廉、操作方便快捷, 且实验结果明显、灵敏度高, 能够满足生产在线的要求。可以为生产提供有效数据, 更好地提升产品质量和生产效率^[3]。

参考文献

- [1] 刘河. 裸燕麦保健功能及其开发[J]. 食品与粮油, 1999, 2: 39-41.
- [2] 郭本恒. 乳品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 2-4.
- [3] GB5409-85 中华人民共和国国家标准——牛乳检验方法[S]. GB5409-85 of the people's Republic of China- milk test method [S].
- [4] 郭双颜. 对乳制品行业市场结构的判断[J]. 中国乳品工业, 2006, 34: 47-50.
- [5] 中华人民共和国卫生部食品安全国家标准.GB5009.9-2010 食品安全国家标准生乳[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [6] 谭天恩. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 256-289.
- [7] Liu R. Naked oat health care function and the development of [J]. Food Oil, 1999, 2: 39-41.

Tan TN. The principle of chemical engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 256-289.

[7] GBT 603-2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备 [S].

GBT 603-2002 Preparation and product test method chemical reagent [S].

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



胡彩霞, 高级工程师, 主要研究方向为乳品检测分析。

E-mail: mnwlp88@163.com