

工作任务二

食品中灰分的检验



一、食品中灰分的测定意义

1. 灰分是指食品经灼烧后所残留的**无机**物质。

各种食品具有不同范围的灰分。

例：面粉生产，小麦麸皮的灰分含量比胚乳高 20 倍。

富强粉应为 0.3 ~ 0.5 % ，标准粉应为 0.6 ~ 0.9 % 。

2. 评定食品是否卫生、污染，判断食品是否掺假。

原料中有杂质或加工过程中混入了一些泥沙，测定灰分时可检出。

3. 评价营养的参考指标（可通过测各种元素）

二、灰分的概念

- ▶ 食品中除含有大量**有机物质**外，还含有丰富的**无机成分**，这些无机成分在维持人体的正常生理功能，构成人体组织有着十分重要的作用。其中含量较多的有Ca、Mg、Na、S、P、Cl等七种，约占总灰分的**80%**；此外，还含有少量的微量元素如Fe、Cu、Zn、Mn、I、和Se等。
- ▶ 食品经灼烧后所残留的无机物质称为灰分。一般食品中的灰分是指**总灰分**而言。

残留物与食品中原有的无机物不完全相同，**灰分不完全代表无机物的总量**。故把灼烧后的残留物称为**粗灰分**（**总灰分**）。

如某些金属氧化物会吸收有机物分解产生的 CO_2 而形成**碳酸盐**，有些成分挥发（如 Cl、I、Pb 为易挥发元素；P、S 等也能以含氧酸的形式挥发散失）。

总灰分 { 水溶性灰分
 { 水不溶性灰分 { 酸溶性灰分

酸不溶性

水溶性灰分——反映可溶性 K 、 Na 、 Ca 、 Mg 等的氧化物和盐类的含量。可反映果酱、果冻等制品中果汁的含量。

酸溶性灰分——反映 Fe 、 Al 等氧化物、碱土金属的碱式磷酸盐的含量。

酸不溶性灰分——反映污染的泥沙及机械物和食品中原来存在的微量 SiO_2 的含量。

三、总灰分的测定

食品中总灰分测定的方法主要有**直接灰化法**、**硫酸灰化法**及**醋酸镁灰化法**。

- **硫酸灰化法**适用于糖类制品。
- **醋酸镁法**适用于磷酸较多、灼烧过程中易形成熔融无机物而致使灰化不完全的样品，诸如谷类食品。
- **直接灰化法** (GB / T 5009.4 ~ 2003) 《食品中灰分的测定方法》

广泛用于各类食品灰分的测定，重点介绍。

三、总灰分的测定

(一) 原理：把一定的样品经炭化后放入高温炉内灼烧，称量残留物的质量至恒量，计算出样品总灰分的含量。

(二) 灰化条件的选择

1. 灰化容器的选择

- 灰化容器——坩埚。
坩埚盖子



坩埚材质有多种：

- ① 素瓷 ② 铂 ③ 石英 ④ 铁 ⑤ 镍等，
个别情况也可使用蒸发皿。



① 素瓷坩埚

➤ 优点：

耐高温可达 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，内壁光滑，耐酸，价格低廉。

➤ 缺点：

耐碱性差，灰化碱性食品（如水果、蔬菜等），坩埚内壁的釉质会部分溶解，多次使用后，往往难以达到恒量。

温度骤变时，易炸裂破碎。



② 铂坩埚

➤ 优点：

耐高温达 $1773\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，导热良好，耐碱，耐 HF，吸湿性小。

➤ 缺点：

价格昂贵，要有专人保管，免丢失。使用不当会腐蚀或发脆。



➤ 瓷坩埚的准备

根据取样量的大小、样品的性质（如易膨胀等）选取坩埚的大小。

（1）将坩埚用（1+4）的 HCl 煮沸 1~2h，洗净凉干。

（2）在坩埚外壁及盖子上编号。（用 FeCl_3 + 蓝墨水的混合物在坩埚外壁及盖子上编号。

（3）坩埚灼烧

➤ 高温炉（马福炉、马弗炉）的准备



- * 打开马福炉，先放在炉口预热，因炉内各部位的温度不一致。
- * 真正灼烧时不能放在靠近门口部分，每次开始放入炉内或取出时，都要放在门口缓冲一下温差，然后慢慢往里面放，把盖子搭在旁边。
- * 稍停一下关炉门，于规定温（ $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ ）灼烧 0.5h，再移至炉口冷却到 200°C 以下，再移入干燥器中，冷却至室温，准确称量，再入高温炉中灼烧 0.5h，取出冷却称量，直至恒量（两次称量之差 $\leq 0.5\text{ mg}$ ）。



2、取样量

根据试样种类和性状来定，一般控制灼烧后灰分为 **10 ~ 100 mg** 。

- 乳粉、麦乳精、大豆粉、调味料、水产品等取 **1 ~ 2 g** 。
- 谷物及制品、肉及制品、糕点、牛乳等取 **3 ~ 5 g** 。
- 蔬菜及制品、砂糖及制品、蜂蜜、奶油等取 **5 ~ 10g** 。
- 水果及制品取 **20g** 、油脂取 **50 g** 。



3、灰化温度

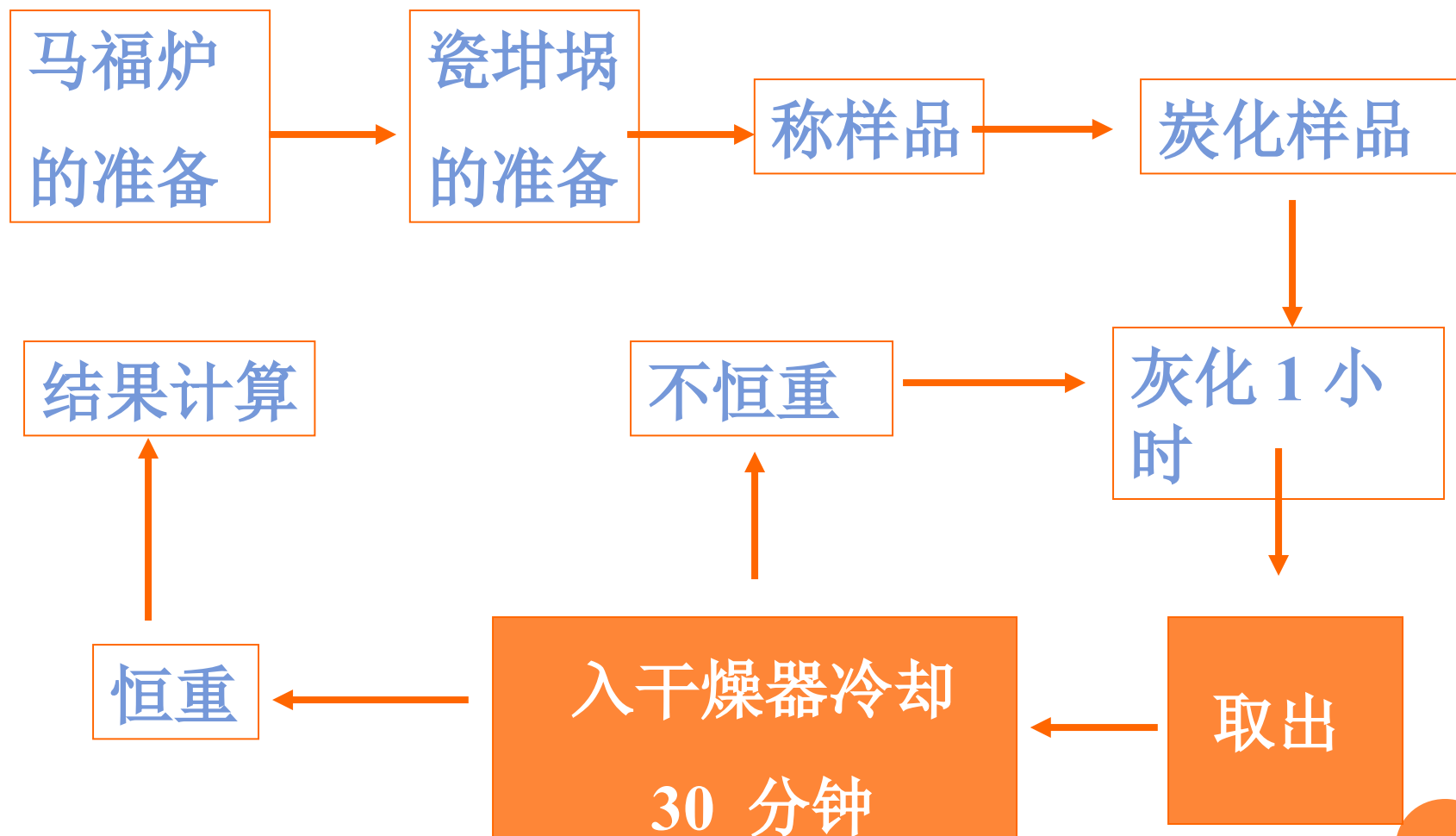
- 灰化温度的高低对灰分测定结果影响很大。一般为 $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，谷类的饲料达 600°C 以上。
- **温度太高**，将引起 K、Na、Cl 等元素的挥发损失，磷酸盐、硅酸盐也会熔融，将碳粒包藏起来，无法氧化。
- **温度太低**，则灰化速度慢，时间长，不宜灰化完全，也不利于除去过剩的碱性食物吸收的 CO_2 。

所以要在保证灰化完全的前提下，尽可能减少无机成分的挥发损失、缩短灰化时间。

4. 灰化时间

- 一般不规定灰化时间，而是观察残留物（灰分）为全白色或浅灰色，内部无残留的碳块，并达到恒量为止。对于已做过多次测定的样品，可根据经验限定时间。
- 对某些样品即使灰化完全，残灰也不一定呈白色或浅灰色，如铁含量高的食品，残灰呈褐色；锰、铜含量高的食品，残灰呈蓝绿色。

（四）总灰分的 测定方法（以瓷坩埚为例）



四、分析结果计算

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_3 - m_2} \times 100$$

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2 - m_0}{m_3 - m_2} \times 100$$

式中： X_1 （测定时未加氧化镁溶液）—试样中灰分的含量， g/100g;

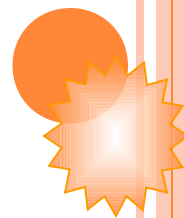
X_2 （测定时加入氧化镁溶液）—试样中灰分的含量， g/100g;

m_0 —氧化镁（乙酸镁灼烧后的生成物）的质量， g;

m_1 —坩埚加灰分的质量， g

m_2 —坩埚质量， g

m_3 —坩埚加试样的质量， g



五、加速灰化的方法

有些样品难于灰化，如含磷较多的谷物及其制品。磷酸过剩于阳离子，灰化过程中易形成 KH_2PO_4 、 NaH_2PO_4 等，会熔融而包住 C 粒，难达到恒重。对这类样品，可采用下述方法加速灰化：

- (1) 样品初步灼烧后，取出，冷却，从灰化容器边缘慢慢加入少量无离子水，使残灰充分湿润（不可直接洒在残灰上，以防残灰飞扬损失），用玻璃棒研碎，使水溶性盐类溶解，被包住的 C 粒暴露出来，把玻璃棒上粘的东西用水冲进容器里，在水浴上蒸发至干涸，至 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 烘箱内干燥，再灼烧至恒重。



- (2) 经初步灼烧后，放冷，加入几滴 HNO_3 、 H_2O_2 等，蒸干后再灼烧至恒重，利用它们的氧化作用来加速 C 粒灰化。 这些物质的添加不会增加残灰的质量，灼烧后完全消失。
- (3) 糖类样品残灰中加入硫酸，可以进一步加速。
- (4) 加入 MgAc_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等助灰化剂，这类镁盐随灰化而分解，但产生了 MgO 会增重，也应做空白试验。
- (5) 添加 MgO 、 CaCO_3 等惰性不熔物质，它们的作用纯属机械性，它们和灰分混杂在一起，使 C 粒不受覆盖，应做空白试验。



能力拓展

一、水溶性灰分和水不溶性灰分的测定

将测定所得的**总灰分**称量、计算后，约加 25ml 无离子水**加热至沸腾**。用无灰滤纸**过滤**，再加 25ml 热无离子水，分多次洗涤坩埚、滤纸及残渣。将残渣及滤纸一起移回原坩埚中，在水浴上蒸发至干涸，入干燥箱中干燥，再进行炭化、灼烧、冷却、称量，至恒重。按下式算出水不溶性灰分的含量：

$$\text{水不溶性灰分含量} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

式中， m_1 — 原坩埚质量 g

m_2 — 样品 + 原坩埚质量 g

m_3 — 水不溶性灰分 + 原坩埚质量 g

水溶性灰分含量 = 总灰分含量 - 水不溶性灰分含量

二、 酸不溶性灰分的测定

取**水不溶性灰分或总灰分**的残留物，加入 25ml 0.1mol/L 的 HCl，放在小火上轻微煮沸，用无灰滤纸**过滤**后，再用热水洗涤至不显酸性为止，将残留物连同滤纸置坩埚中进行干燥、炭化、灰化，直到恒重。按下式算出酸不溶性灰分的含量：

$$\text{酸不溶性灰分含量} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

式中， m_1 — 原坩埚质量 g

m_2 — 样品 + 原坩埚质量 g

m_3 — 酸 不溶性灰分 + 原坩埚质量 g

酸溶性灰分含量 = 总灰分含量 - 酸不溶性灰分含量

注意事项

1. 样品**灰化**前要先进行**炭化处理**，以防温度过高，试样中的水分急剧蒸发使试样飞扬，防止易发泡膨胀的物质在高温下发泡而溢出，减少炭粒被包裹的可能性。

炭化操作一般在**电炉上**进行，半盖坩埚盖，小心加热使样品在通气情况下逐渐炭化，直至无烟。对易膨胀、发泡的如含糖多的，含蛋白多的样品，可在样品上加数滴**辛醇**或**橄榄油**，再进行炭化。

注意事项

- 2. 灼烧温度不得超过 600°C 。从干燥器中取出冷却的坩埚时，因内部成真空，开盖恢复常压时应让空气缓缓进入，以防残灰飞散。
- 3. 灰化后的残渣可留作 Ca 、 P 、 Fe 等成分的分析。
- 4. 用过的坩埚，应把残灰及时倒掉，初步洗刷后，用粗 HCl(废) 浸泡 10~20min ，再用水冲刷洗净。