



食品中糖类物质含量的测定

一、碳水化合物分类



（一）、定义和分类

碳水化合物统称为糖类，是由碳、氢、氧三种元素组成的一大类化合物。

糖 + 蛋白质 → 糖蛋白

糖 + 脂肪 → 糖脂

- ① 碳水化合物存在于各种食品的原料中。
- ② 作为食品工业的主要原料和辅助材料。



③ 在各种食品中存在形式和含量不一。

糖分为单糖、双糖、多糖。

有效碳水化合物——人体能消化利用的单糖、双糖、淀粉。

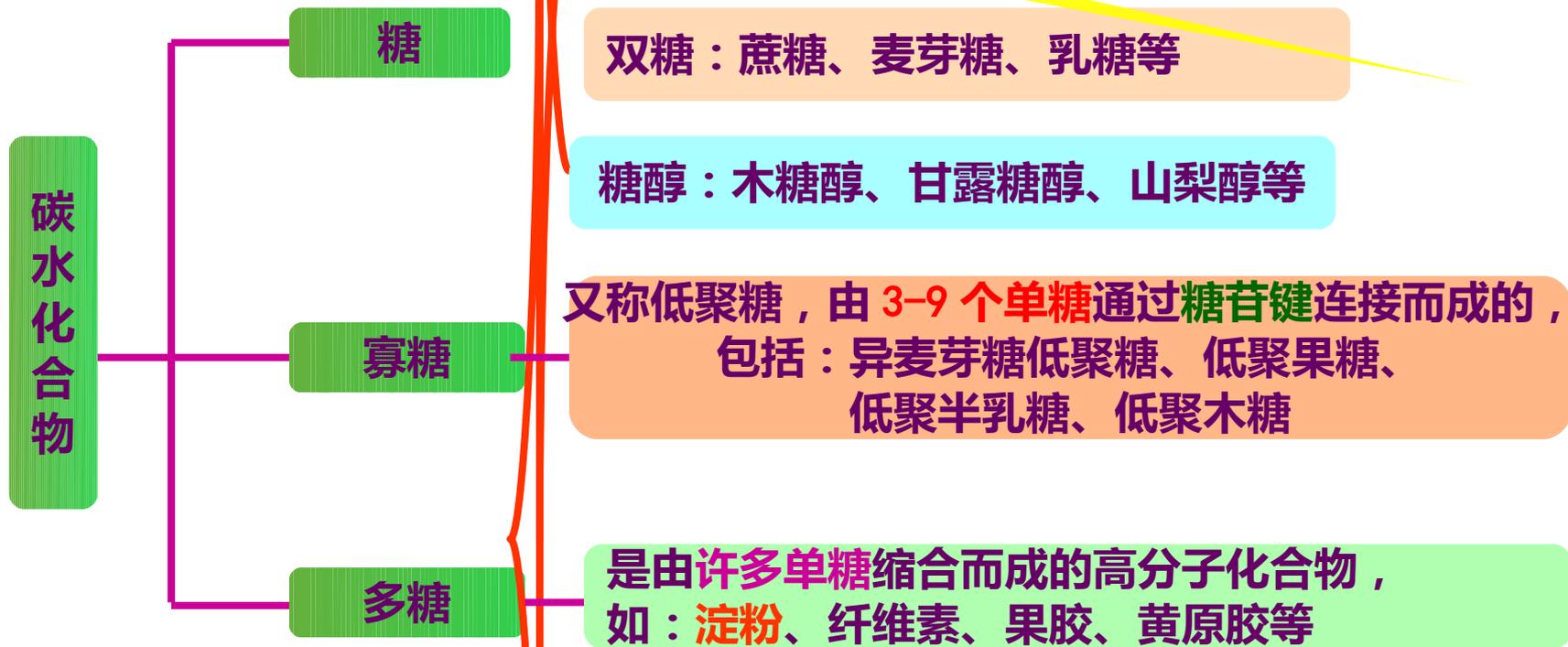
无效碳水化合物——纤维素、半纤维素、果胶等。

这些无效碳水化合物能促进肠道蠕动。



❖ 碳水化合物统称为糖类，是由碳、氢、氧三种元素组成的一大类化合物

。糖类最基本的组成单位



(二)、

测定方法



单糖和低聚糖

物理法

相对密度法

折光法

旋光法

化学法

还原糖法（斐林氏法、高锰酸钾法）

碘量法

缩合反应法

色谱法：纸色谱法、薄层色谱法、 GC、 HPLC

酶法： β -半乳糖脱氢酶测半乳糖、乳糖
葡萄糖氧化酶测葡萄糖

多

糖

淀粉：水解为单糖，再用单糖测定方法测定

果胶和纤维素：多采用重量法

(三) 可溶性糖类的提取和澄清



(1) 提取液的制备

(2) 提取液的澄清



作为澄清剂必需具备以下几点要求：

- ① 能较完全地除去干扰物质；
- ② 不吸附或沉淀被测糖分，也不改变被测糖分的理化性质；
- ③ 过剩的澄清剂应不干扰后面的分析操作，易于除掉。

常用三种澄清剂：

中性醋酸铅 $[\text{Pb} (\text{CHCOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$

乙酸锌和亚铁氰化钾溶液

硫酸铜和氢氧化钠溶液

常用的澄清剂有：



中性醋酸铅溶液：

铅离子能与很多离子结合，生成沉淀，同时吸附除去部分杂质。澄清后的样液中残留的铅离子必须除去，否则导致测定结果偏低；

乙酸锌和亚铁氰化钾溶液：

利用乙酸锌与亚铁氰化钾反应生成的亚铁氰酸锌沉淀吸附干扰物质，这种澄清剂除蛋白质能力强，适用于蛋白质含量高的样液的澄清；

硫酸铜和氢氧化钠溶液：

在碱性条件下，铜离子可使蛋白质沉淀，该澄清剂适合富含蛋白质的样品的澄清。但直接滴定法测定还原糖时，不能用硫酸铜和氢氧化钠溶液作为澄清剂处理样液，否则会在样液中引入铜离子，影响测定结果的准确性。

什么是费林试剂??



- 费林试剂法选用**乙酸锌和亚铁氰化钾**作为澄清剂，各 5mL

注意：

① **乙酸锌和亚铁氰化钾混合形成白色的亚铁氰酸锌沉淀，能使溶液中的蛋白质等共同沉淀下来。**

② **澄清后的样液中残留有铅离子，在测定过程中加热样液时，铅能与还原糖结合生成铅糖化合物，使结果偏低。因此必须除铅。**

常用的除铅剂有草酸钠、草酸钾、硫酸钠、磷酸钠、磷酸氢二钠等。

③ **本法是根据一定量的碱性酒石酸铜溶液（铜离子量一定）消耗的样液量来计算样液中还原糖含量，所以样品在处理时，不能用铜盐（硫酸铜 - 氢氧化钠）作为澄清剂。**

(3) 澄清剂的用量



- ❖ 用量必须适当：太少，达不到澄清的目的。
太多，会使分析结果产生误差。
- ❖ 中性醋酸铅—先加 1~3mL 饱和醋酸铅溶液（ 30% ），静置 15 分钟，向上清液中加入几滴中性醋酸铅溶液，如有沉淀就重复，无，则沉淀完全。
- ❖ 乙酸锌和亚铁氰化钾溶液— 50~75mL 样液加入乙酸锌溶液和亚铁氰化钾溶液各 5mL 。
- ❖ 硫酸铜和氢氧化钠溶液— 50~75mL 样液加入 10mL 硫酸铜溶液和 4mL 氢氧化钠溶液。

二、还原糖的测定



(一) 直接滴定法 (GB 法)

1、原理:

将一定量的碱性酒石酸铜甲、乙液等量混合，立即生成天蓝色的氢氧化铜沉淀；进而与酒石酸钾钠反应，生成深蓝色的可溶性酒石酸钾钠铜络合物。

在加热条件下，以次甲基蓝作为指示剂，用样液滴定，样液中的还原糖与酒石酸钾钠铜反应，生成红色的氧化亚铜沉淀；

这种沉淀与亚铁氰化钾络合成可溶的无色络合物；二价铜全部被还原后，稍过量的还原糖把次甲基蓝还原，溶液由蓝色变为无色，即为滴定终点；根据样液消耗量可计算出还原糖含量。



2、适用范围及特点



本法又称快速法，其特点是试剂用量少，操作和计算都比较简便、快速，滴定终点明显。

适用于各类食品中还原糖的测定。但测定酱油、深色果汁等样品时，因色素干扰，滴定终点常常模糊不清，影响准确性。

3 试剂：



费林试剂甲液：(15.00g 无水硫酸铜 +0.05g 次甲基蓝→ 1000ml)

费林试剂乙液：(50.00g 酒石酸钾钠 +75.00g 氢氧化钠溶解后 +4g 亚铁氰化钾→ 1000ml)

乙酸锌溶液

??

澄清剂

亚铁氰化钾溶液

1mg/ml 葡萄糖标准溶液

注：1、费林试剂甲液和乙液要分别贮存，用时才能混合原因：

酒石酸铜络合物长期在碱性条件下会慢慢分解析出氧化亚铜沉淀，使试剂有效浓度降低。

2、在费林试剂乙液中加入亚铁氰化钾，原因是：

可以使所生成的氧化亚铜的红色沉淀与之形成可溶性的无色络合物，使

4、测定方法



(1) 样品处理

取适量样品，对样品进行提取，提取液移入 250 ml 容量瓶中，慢慢加入 5 ml 乙酸锌溶液和 5 ml 亚铁氰化钾溶液，加水至刻度，摇匀后静置 30 分钟。用于干燥滤纸过滤，弃初滤液，收集滤液备用。

(2) 酸解法

吸取 2 份 50mL 上述试样处理液，分别置于 100mL 容量瓶中，其中一份加 5mL 盐酸（1+1），在 68~70℃ 水浴中加热 15min，冷却后加两滴甲基红指示剂，用氢氧化钠溶液（200g/L）中和至中性，加水至刻度，混匀。另一份直接加水稀释至 100mL。



(3) 碱性酒石酸铜溶液的标定

准确吸取碱性酒石酸铜甲液和乙液各 5ml，置于 250 ml 锥形瓶中，加水 10ml，加玻璃珠 3 粒。从滴定管滴加约 9ml 葡萄糖标准溶液，加热使其在 2 分钟内沸腾，准确沸腾 30 秒钟，趁热以每 2 秒 1 滴的速度继续滴加葡萄糖标准溶液，直至溶液蓝色刚好褪去为终点。

记录消耗葡萄糖标准溶液的总体积。平行操作 3 次，取其平均值。

标定后的计算：

每 10mL 费林试剂相当于葡萄糖的质量 (mg) ：

$$A = c \times V$$

A——10ml 碱性酒石酸铜溶液相当于葡萄糖的质量，mg；

c——葡萄糖标准溶液的浓度，mg / ml；

广东岭南职业技术学院 消耗葡萄糖标准溶液的总体积， ml。



(4) 样品溶液预测

吸取碱性酒石酸铜甲液及乙液各 5.00ml，置于 250ml 锥形瓶中，加水 10 ml，加玻璃珠 3 粒，加热使其在 2 分钟内至沸，准确沸腾 30 秒钟，趁热以先快后慢的速度从滴定管中滴加样品溶液，滴定时要始终保持溶液呈沸腾状态。待溶液蓝色变浅时，以每 2 秒 1 滴的速度滴定，直至溶液蓝色刚好褪去为终点。记录样品溶液消耗的体积。

(5) 样品溶液测定

吸取碱性酒石酸铜甲液及乙液各 5.00 ml，置于 250 ml 锥形瓶中，加水 10 ml，玻璃珠 3 粒，从滴定管中加入比预测时样品溶液消耗总体积少 1 ml 的样品溶液，加热使其在 2 分钟内沸腾，准确沸腾 30 秒钟，趁热以每 2 秒 1 滴的速度继续滴加样液，直至蓝色刚好褪去为终点。

记录消耗样品溶液的总总体积。同法平行操作 3 份，取平均值。

5、计算结果



试样中还原糖的含量（以葡萄糖计）按下式进行计算

:

$$X = \frac{A}{m \times \frac{V}{250} \times 1000} \times 100$$

式中， X- 试样中还原糖的含量（以葡萄糖计）， g/100g;

A- 碱性酒石酸铜溶液（甲、乙液各半）相当于葡萄糖的质量， mg;

m- 试样质量， g;

V- 测定平均消耗试样溶液的体积， mL。

5、计算结果



蔗糖含量的计算：

以葡萄糖为标准滴定溶液时，按下式计算试样中蔗糖含量：

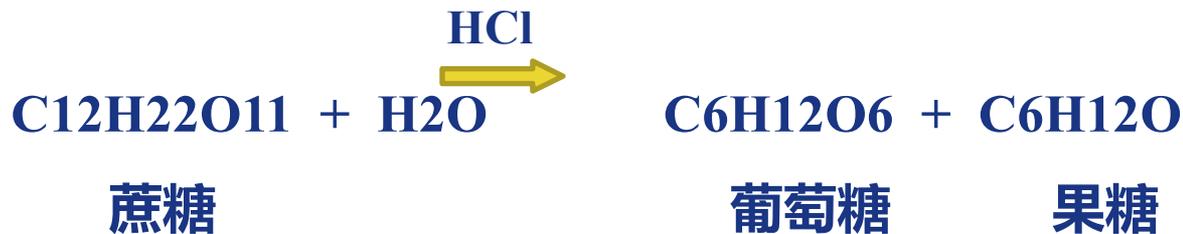
$$X = 0.95(R_2 - R_1)$$

式中， X- 试样中还原糖的含量， g/100g;

R1- 水解处理后还原糖的含量， g/100g;

R2- 不经水解处理还原糖的含量， g/100g;

0.95- 还原糖（以葡萄糖计）换算为蔗糖的系数。



实验过程中注意事项



- ❖ (1) 热源强度应控制在使反应液在 2min 内沸腾，滴定速度为每 1d/2s，总沸腾时间为 3min。
- ❖ (2) 滴定时不能随意摇动锥形瓶，更不能把锥形瓶从热源上拿下来滴定，以防止空气进入反应溶液中。
- ❖ (3) 为了提高测定的准确度，要求用哪种还原糖表示结果就用相应的还原糖标定碱性酒石酸铜溶液。



思考

- 1、滴定达到终点后，离开热源，放置一段时间，溶液的颜色有什么变化？为什么？是否要继续滴定？
- 2、为什么滴定必须在沸腾条件下进行？
- 3、为什么要求预备滴定和正式滴定的反应条件应一致？
- 4、为什么碱性酒石酸铜甲液和乙液要分别贮存，用时才能混合？
- 5、为什么在正式滴定时要预加比预备滴定少0.5-1mL的标准葡萄糖溶液或样品溶液？
- 6、为什么要用还原糖标液进行标定？
- 7、实验过程中用到哪些试剂？各有什么作用？测定过程中有哪些注意事项？





1、滴定必须在沸腾条件下进行原因

- ❖ 一是可以加快还原糖与铜离子的反应速度；
- ❖ 二是次甲基蓝变色反应是可逆的，还原型次甲基蓝遇空气中氧时又会被氧化为氧化型。
- ❖ 三是氧化亚铜极不稳定，易被空气中氧所氧化。保持反应液沸腾可防止空气进入。



一是本法对样品溶液中还原糖浓度有一定要求（1mg/mL左右），测定时样品溶液的消耗体积应与标定葡萄糖标准溶液时消耗的体积相近，通过预测可调节样品中还原糖浓度，使预测时消耗样液量在10mL左右。

二是通过预测可知道样液大概消耗量，以便在正式测定时，预先加入比实际用量少1mL左右的样液，只留下1mL左右样液在续滴定时加入，以保证在1分钟内完成续滴定工作，提高测定的准确度。

能力拓展

二、食品中淀粉的测定



淀粉的基本知识

- ❖ 淀粉包括直链淀粉和支链淀粉。
- ❖ 不同来源的淀粉所含这两种淀粉的比例是不同的。
- ❖ 如：粳米：直链淀粉的含量约为 16% ~ 24 %
- ❖ 糯米：支链淀粉的含量高达 98 % ~ 100 %
- ❖ 直链淀粉可与碘生成深蓝色络合物，
支链淀粉加入碘后呈现的紫红色。

淀粉性质

❖ 水溶性：

直链淀粉不溶于冷水，可溶于热水；支链淀粉常压下不溶于水，只有在加热并加压时才能溶解于水。

❖ 醇溶性：

不溶于浓度在 30% 以上的乙醇溶液。

❖ 水解性：

在酸或酶的作用下可以水解，最终水解产物为葡萄糖。

❖ 旋光性：淀粉水溶液具有旋光性。

注：淀粉不溶于冷水，也不溶于乙醇、乙醚或石油醚等有机溶剂，故可用这些溶剂淋洗、浸泡除去淀粉水溶性糖或脂肪等杂质。

淀粉测定的意义

- ❖ **食品中的淀粉，有的来自原料，有的是生产过程中为了改变食品的物理性状作为添加剂而加入的。**

**如：1、在雪糕、棒冰等冷饮食品中作为稳定剂；
2、火腿肠中常使用淀粉做增稠剂，
增加肉制品的持水性和组织形态。**

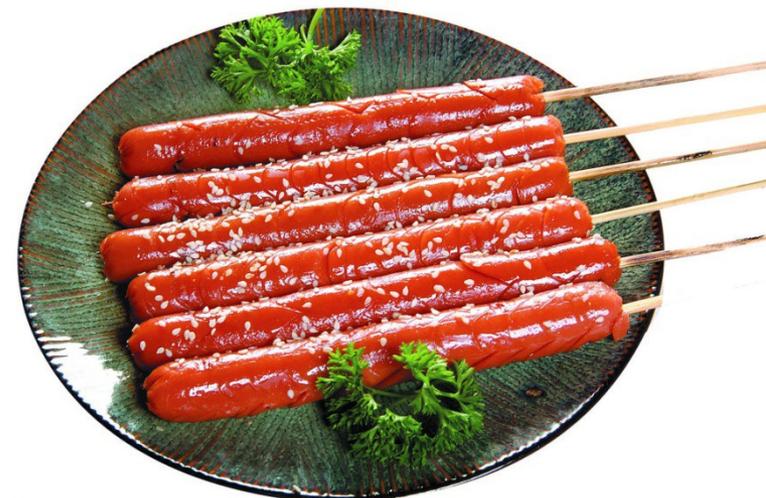
淀粉含量是某些食品中主要的质量指标，是食品生产管理中常做的分析项目。

火腿肠中淀粉的测定

引言

❖ GB 20712-2006 《火腿肠》规定：

火腿肠（高温蒸煮肠）以鲜或冻畜、禽、鱼肉为主要原料，经腌制、搅拌、斩拌（或乳化）、罐入塑料肠衣，经高温杀菌，制成的肉类灌肠制品。



GB 20712-2006 火腿肠理化要求

项目	指标			
	特级	优级	普通级	无淀粉产品
水分 / (% ≤)	70	67	64	70
食盐 (以 NaCl 计) / (% ≤)	3.5			
蛋白质 / (% ≥)	12	11	10	14
脂肪 / (%)	6 ~ 16			
淀粉 / (%) ≤	6	8	10	1
亚硝酸钠 (以 NaNO ₂ 计) / (mg/kg) ≤	30			

淀粉的总量

ICS 67.041
C 53



中华人民共和国国家标准

GB/T 5009.9—2008

代替 GB/T 5009.9—2003, GB/T 14893—1994

食品中淀粉的测定

Determination of starch in foods

2008-12-03 发布

2009-03-01 实施



中华人民共和国卫生部 发布
中国国家标准化管理委员会

测定原理

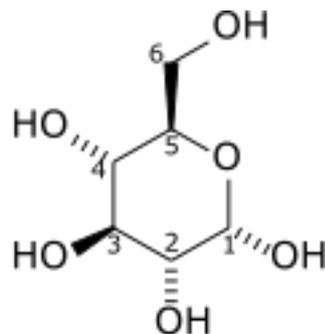
- ❖ 样品经①**乙醚**除去脂肪，②**85%的乙醇**除去可溶性糖类之后，
- ③**用酸水解淀粉**成还原性的单糖（葡萄糖），然后④**按还原糖**测定的方法测定葡萄糖含量，⑤**再把葡萄糖折算为淀粉含量。**

淀粉水解反应：



根据反应式，淀粉与葡萄糖重量之比为： 162:180=0.9:1

即 0.9g 淀粉水解后生成 1g 葡萄糖， 0.9 即淀粉的水解系数。



葡萄糖结构式

适用范围

- ❖ **酸水解法适用于淀粉含量较高，而半纤维素等其他多糖含量较少的样品。**
- ❖ **对富含半纤维素及果胶质的样品，因为淀粉水解的时候，他们也水解为木糖、阿拉伯糖等还原糖，使测定结果偏高**
- ❖ **特点：操作简单、应用广泛，但是选择性及准确性不及酶法。**

具体工作任务分解

任务 1 : 仪器设备及试剂的准备

任务 2 : 样品预处理

任务 3 : 样品淀粉含量测定

任务 4 : 结果结果数据处理

任务 5 : 填写检验报告单

任务 1、仪器设备及试剂的准备

❖ 仪器设备：

- ❖ 水浴锅
- ❖ 电炉
- ❖ 酸式滴定管
- ❖ 锥形瓶（3个）
- ❖ 碘量瓶（磨口锥形瓶）
- ❖ 冷凝管
- ❖ 50mL 量筒
- ❖ 250mL 量筒
- ❖ 漏斗
- ❖ 500mL 容量瓶

❖ 试剂：

- ❖ 乙醚、
- ❖ 乙醇（85%）、
- ❖ 6mol/L 盐酸、
- ❖ 10%及 40%氢氧化钠溶液、
- ❖ 乙酸铅溶液、
- ❖ 硫酸钠溶液、
- ❖ 甲基红指示剂、
- ❖ 费林试剂甲液、乙液
- ❖ 葡萄糖标准溶液

任务 2、样品预处理

捣碎或粉碎处理

称取

除去样品中脂肪

除去可溶性糖类物质

除去脂肪

火腿肠研磨成匀浆

准确称取 5g 左右于
滤纸中

加 50mL 石油醚
分 5 次提取脂肪

过滤除石油醚

除去可溶性
糖类物质

以 100mL 水把漏斗中残渣
全部移至 250mL 磨口锥形瓶中

滤干乙醇溶液

用 150mL 85% 乙醇
分数次洗涤残渣

任务 3、淀粉含量测定

- (1) 淀粉的酸水解
- (2) 费林试剂的标定
- (3) 样品溶液的预测定
- (4) 样品溶液测定



(1) 淀粉的酸水解

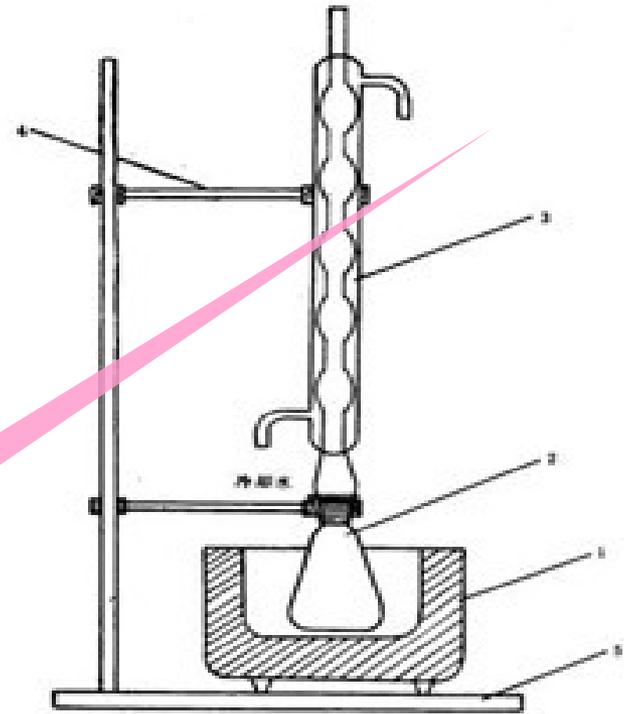
上述 250mL 锥形瓶

加入 30mL 盐酸 (1+1)

接好装冷凝管

置沸水浴中回流 2 小时

可以保证盐酸中的浓度不发生变化



冷凝回流装置

空白试验:

250mL 锥形瓶中加入 100mL 水,
30mL 盐酸 (1+1), 沸水浴回流 2h

调中性

冷却后
加 2 滴甲基红

先用 40% 氢氧化钠
调到黄色

再用盐酸 (1+1)
调到刚好变为红色

加 20mL
20% 醋酸铅

摇匀后
放置 10 分钟

收集滤液
供测定用

过滤，
弃去初滤液 20mL

摇匀后用水转移至
500mL 容量瓶中，定容

加入 20mL
10% 硫酸钠溶液

除去过多的
铅

沉淀蛋白质、果胶
等杂质

(2) 标定

(3) 样液的预测定

(4) 样液的测定

(5) 试剂空白试验

任务 4：检验结果的数据处理

项目名称		食品中淀粉含量测定	样品名称	
接样日期			检测日期	
检验依据		GB/T 5009.9-2008- 第二法		
锥形瓶标记 (标定)		第一份	第二份	第三份
标定	V0 初			
	V0 终			
	V0			
10mL 酒石酸铜溶液相当于葡萄糖的量 $A1=p0 \times V0$				
酒石酸铜溶液当量平均值 A1				
样品质量 m				
锥形瓶标记 (正式滴定)		第一份	第二份	第三份
正式滴定	V 初	$\frac{(A_1 - A_2) \times 0.9}{m \times \frac{V}{500}} \times 1000$		
	V 终			
	V			
计算公式		X=		
样品中淀粉含量 (g/100g)				

结果计算

试样中还原糖的含量（以葡萄糖计）按下式进行计算：

$$X = \frac{A}{m \times \frac{V}{250} \times 1000} \times 100$$

式中，X- 试样中还原糖的含量（以葡萄糖计），g/100g;

A- 碱性酒石酸铜溶液（甲、乙液各半）相当于葡萄糖的质量，mg;

m- 试样质量，g;

V— 测定平均消耗试样溶液的体积，mL。

试样中淀粉的含量按下式进行计算：

$$X = \frac{(A_1 - A_2) \times 0.9}{m \times \frac{V}{500} \times 1000} \times 100$$

式中：

X——试样中淀粉的含量， g/100g ；

A1——测定用试样中水解液还原糖质量， mg ；

A2——试剂空白中还原糖质量， mg ；

0.9——还原糖（以葡萄糖计）折算成淀粉的换算系数；

m——试样质量， g ；

V——测定用试样水解液体积， mL ；

500——试样液总体积， mL 。

任务五：填写检验报告单

样品名称					
产品批号		样品数量		代表数量	
生产日期		检验日期		报告日期	
检测依据					
检验项目	单位	检测结果	标准要求		
检验结论					
检验员		复核人			
备注					

- ❖ 注意：酸解时酸的浓度、加入量、水解温度和时间要准确！以保证淀粉水解完全。



思考

- ❖ 1、加入乙醚、乙醇、水的作用是什么？
- ❖ 2、为什么要加入硫酸钠除铅？



答：

1、除去脂肪和可溶性脂肪。

2、中性醋酸铅溶液：

铅离子能与很多离子结合，生成沉淀，同时吸附除去部分杂质。澄清后的样液中残留的铅离子必须加草酸钠等除去，否则加热会使铅与还原糖发生发硬，导致测定结果偏低；

酶水解法

1、原理

样品经除去脂肪和可溶性糖后，在淀粉酶的作用下，使淀粉水解为麦芽糖和低分子糊精，在用盐酸进一步水解为葡萄糖，然后按还原糖的测定方法测定葡萄糖含量，再换算成淀粉含量。

样品 $\xrightarrow{\text{除脂肪, 可溶性糖类}}$ $\xrightarrow[\text{糊化}]{\text{沸水浴15min}}$ $\xrightarrow[\text{淀粉酶粉酶1小时}]{\text{降至60}^\circ\text{C}}$ 麦芽糖 + 糊精

$\xrightarrow{\text{酸水解 中和}}$ 葡萄糖 \rightarrow 同“直接滴定法”测定

适用性

- ❖ 适于含非淀粉多糖较多的样品，利用淀粉酶有严格的专一性，只水解淀粉而不水解其他多糖，过滤后可除去其他多糖。
- ❖ 结果准确，操作繁琐、费时，而且酶催化活力的稳定性受 PH 值和温度的影响很大，使用受到一定限制。

说明：

- ❖ ① 脂肪的存在会妨碍酶对淀粉的作用及可溶性糖类的除去，故应用乙醚脱脂；若样品中脂肪含量较少，可省略
- ❖ ② 用淀粉酶前，应确定其活力及水解时加入量。用碘液检验

二、旋光法测淀粉

- 适用：淀粉含量较高，可溶性淀粉含量较低的谷类食品
- 特点：重现性好，操作简单。
- 原理：淀粉具有旋光性，在一定条件下旋光度的大小与淀粉的浓度成正比。用氯化锡溶液作为蛋白质的澄清剂，以氯化钙溶液作为淀粉的提取剂，然后测定其旋光度，计算淀粉含量。
- 注意：淀粉加热后，需迅速冷却，否则会老化，形成高度晶化的不溶性淀粉微束，影响测定结果。

