



面向 21 世纪 课 程 教 材

Textbook Series for 21st Century

SHIPINHUAXUEYUFENXIZONGHESHIYAN
SHIPINHUAXUEYUFENXIZONGHESHIYAN
SHIPINHUAXUEYUFENXIZONGHESHIYAN

食品化学与分析 综合实验

(第 2 版)

黄晓钰 刘邻渭 © 主编

2-33

4642



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

程教材
s for 21st Century

食品化学与分析 综合实验

(第2版)

黄晓钰 刘邻渭 主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

食品化学与分析综合实验/黄晓钰,刘邻渭主编. —2版. —北京:中国农业大学出版社, 2009.7

ISBN 978-7-81117-797-8

I. 食… II. ①黄… ②刘… III. ①食品化学-实验 ②食品分析-实验 IV. TS201.2-33
TS207.3-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 099430 号

书 名 食品化学与分析综合实验(第2版)

作 者 黄晓钰 刘邻渭 主编

策划编辑 宋俊果 刘 军

责任编辑 王艳欣

封面设计 郑 川

责任校对 王晓凤 陈 莹

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路2号

邮政编码 100193

电 话 发行部 010-62731190,2620

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618

出版部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

e-mail: cbsszs @ cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 涿州市星河印刷有限公司

版 次 2009年7月第2版 2009年7月第1次印刷

规 格 787×1092 16开本 20.25印张 480千字

印 数 1~4000

定 价 29.00元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

目 录

绪论	1
0.1 食品化学与分析综合实验的性质和作用	1
0.2 食品化学与分析综合实验的内容	1
0.3 食品化学与分析综合实验的方法	3
第 1 章 样品的采集与前处理	4
1.1 样品的采集与保存	5
1.2 样品的制备和前处理	10
思考题	16
参考文献	17
第 2 章 方法的选择与数据处理	18
2.1 实验方法的分类与选择	19
2.2 误差与消除	20
2.3 测定方法的预评价	22
2.4 实验记录	25
2.5 数据的统计处理	27
思考题	34
参考文献	34
第 3 章 食品物理性质测定	35
3.1 食品密度的测定	36
3.2 食品光学性质测定	39
3.3 食品流变性和质构测定	45
3.4 差示扫描量热分析法(DSC 法)测蕨根淀粉糊化温度	53
3.5 乳状液性质分析	54
3.6 食品颜色的测定	60
3.7 食品非破坏性分析	63
思考题	70
参考文献	70
第 4 章 食品成分功能特性测定	71
4.1 蛋白质功能特性测定	72
4.2 油脂功能特性测定	80
4.3 碳水化合物功能特性测定	86
4.4 矿物成分的功能实验	95

4.5 酶活性测定	100
思考题	108
参考文献	109
第5章 食品营养成分分析测定	111
5.1 水分含量及水分活度的测定	112
5.2 蛋白质和氨基酸测定	118
5.3 脂类测定	127
5.4 糖类测定	135
5.5 酸度的测定	153
5.6 维生素测定	155
5.7 食品中矿物质营养成分的测定	172
思考题	186
参考文献	187
第6章 食品功能成分分析测定	189
6.1 功能性糖类物质分析	190
6.2 功能性油脂分析	199
6.3 功能性蛋白和多肽分析	202
6.4 酚类物质测定	207
思考题	220
参考文献	221
第7章 食品添加剂测定	223
7.1 着色剂的分离测定	224
7.2 发色剂与漂白剂的测定	229
7.3 呈味剂的测定	237
7.4 防腐剂和抗氧化剂的测定	242
思考题	249
参考文献	249
第8章 食品中有毒有害物质测定	250
8.1 酒中甲醇含量的测定	251
8.2 啤酒中甲醛含量的测定	252
8.3 水产品中组胺和三甲胺的测定	254
8.4 肉中亚硝胺的测定	256
8.5 黄曲霉毒素的测定——薄层色谱法	258
8.6 原子吸收分光光度法测定铅、镉、砷	265
8.7 色谱法、酶抑制法检测农药残留	268
8.8 色谱法、免疫法测定动物性食品中兽药残留	273
思考题	277
参考文献	277

第 9 章 综合实验	279
9.1 概述	280
9.2 综合实验实施步骤	280
9.3 选题指南	282
9.4 范例	286
思考题	291
参考文献	292
附录	294
附录 1 标准滴定溶液的配制及标定	294
附录 2 附表	300
附表 1 常用酸和氨水的密度、质量分数及物质的量浓度	300
附表 2 常用缓冲溶液的配制	300
附表 3 t 临界值表	301
附表 4a F 分布临界值表($\alpha=0.05$)	302
附表 4b F 分布临界值表($\alpha=0.01$)	303
附表 5 Dixon 检验的临界值($Q_{\text{表}}$)分布表及统计量 $r(Q_{\text{计算}})$ 的 计算公式	304
附表 6 Grubbs 检验的临界值($T_{\text{表}}$)	304
附表 7 相关系数(r)临界值表	305



绪 论

0.1 食品化学与分析综合实验的性质和作用

食品科学是一门包括化学、生物学和工程学的学科系统。食品化学、食品营养学、食品分析是食品科学与工程专业的专业课程,但它们的主要和共同任务是研究食品组成、性质以及食品在贮藏、加工、包装及运销过程中可能发生的化学和物理变化,科学认识食品中各种成分及其变化对人类膳食营养、食品安全性及食品其他质量属性的影响。另外,在食品生产与科研实践中,涉及的化学学科内容经常和这三门子学科同时相关,这三方面的化学研究进展经常相互促进和互相渗透,它们采用的研究和分析方法虽有不少不同,但也有不少相同,在应用实践中表现出广泛的相互交叉和相互配合。食品化学与分析综合实验整合了这三门课程部分的理论和主要的实践教学内容,形成了理论和实验教学内容紧密结合并突出实践活动的一门综合性课程。

在食品化学与分析综合实验教学活动中,通过对与以上三门课程理论教学内容紧密相关的实验及分析方法的原理介绍和实际使用,使学习者在加深理解与掌握这些理论的同时,掌握和提高分析与评价食品理化特性、物质变化、营养价值、安全性和其他品质的方法与技能。

0.2 食品化学与分析综合实验的内容

食品的种类繁多,组成和性质十分复杂,因此,分析测定食品理化特性、营养价值、安全性的技术及方法多种多样,本教材涉及的技术范围非常广泛,主要包括了以下内容:

0.2.1 食品物理性质测定

食品物理性质主要包括食品的力学性质、光学性质、热学性质和电学性质等,如流变性、折光性、旋光性、颜色、色泽、导电性、介电性、比热容、传热规律等等。食品物理性质对食品加工工艺的确定以及食品加工产品品质的优劣有重要影响。因此,食品物理性质测定是十分重要的。

0.2.2 食品成分功能特性测定

除了具有特定的物理性质,食品中许多成分在食品中都表现出一定的化学功能特性。例如,蛋白质的水合性质、聚沉性质、凝胶性质、乳化和起泡性,大分子糖的凝胶性质、增稠作用、糊化作用,脂类的同质多晶特性、氧化和水解,金属元素的氧化与螯合作用等,这些成分因食品内环境和贮藏加工条件不同而发挥着多种作用,从而使食品品质发生有利或不利的改变,有些改变还涉及食品的安全性。所以,食品成分化学功能特性测定是很有必要的。

0.2.3 食品中各类成分分析测定

0.2.3.1 食品营养成分分析测定

食品营养成分主要有水分、碳水化合物、蛋白质与氨基酸、脂肪、灰分、矿物元素、有机酸、维生素等八大类。不同的食品所含的营养成分种类和含量各不相同,没有一种天然食品能同时满足人体对各种营养素的需要,必须从多种食品中摄取,才能获得全面的营养。所以,对各种食品的营养成分进行分析评价,可为科学选择和搭配食品提供可靠的依据。此外,食品成分在贮藏加工过程中发生的许多化学反应如脂类氧化及水解、蛋白质变性、蛋白质水解、糖类水解、维生素氧化和褐变反应等,都会影响到食品品质甚至损害食品的安全性。所以营养成分的测定关系到膳食营养平衡、食品安全性、食品配方和工艺、生产过程的控制及产品质量的监控,其意义之重要不言而喻。

0.2.3.2 食品添加剂分析测定

食品添加剂是食品生产中为了改善食品的感官性状、提高质量稳定性、强化营养价值、延长食品的货架期,或因生产工艺需要而添加的一些辅助材料。有一些食品添加剂为化学合成物质,其中有些在超过一定剂量时对人体具有毒性,即使是其他来源的添加剂,也有一些在超量使用时对人体有害。因此,各国都设立食品添加剂卫生使用标准对此类添加剂的使用范围、用量及食品中的含量严格控制,故食品添加剂的测定是本课程的重要内容。

0.2.3.3 食品中有毒有害成分测定

合格的食品应是无毒无害,含有相应的营养素,并具有应有的色、香、味、质地等感官性状。但食品在生产、加工、包装、运输、贮藏、销售等各环节中,可能会产生、引入或污染一些对人体有毒有害的成分。按污染源可分成生物性污染和化学性污染,按有害物的性质可分成有害无机元素如铅、砷、镉、汞等,有害有机物如农药(有机磷、有机氯农药等)、兽药和动植物天然毒素,以及致病微生物及其毒素等。对食品中有害物质种类和含量的分析检测是保证食品安全性的技术基础,大多数有害成分的分析检验和食品其他成分的分析检验的方法彼此相通,所以,本教材编入了有毒有害化学成分的检测这一重要内容。

0.2.4 综合实验

在前述各个单元学习及实验训练的基础上,为使学习者更好地消化学过的知识和方法,并能将它们综合运用到食品科学研究或生产实践中,本教材选择了食品工艺学、食品化学、

食品营养学等学科发展过程中经常从事的研究性试验及测定内容,设计成一些更接近实际科研试验的综合性实验,如食品贮藏、加工工艺对食品品质的影响,贮藏及加工过程食品化学变化,食品品质的综合评价等。通过这些综合实验,学习者不但可以巩固前面所学知识和方法,还可提高设计实验方案、选择试验方法、动手操作方面的能力,并培养良好的实验习惯、加强团结协作精神,初步获得独立开展科学研究的能力。

0.3 食品化学与分析综合实验的方法

本课程开设的目的之一是使学生了解或掌握多种分析测定方法,这些方法是分析与评价食品理化特性、营养价值、安全性和可接受性的工具和手段,但本身又是一门科学技术。食品分析测定方法包括物理性质测定、化学分析法和仪器分析法。

食品物理性质测定是应用一定的仪器设备在不破坏食品成分分子结构的状态下对食品的多种物理性质进行测定,甚至不用破坏食品的整体或组织,就能完成物理性质乃至化学组成的测定。有些物理性质的测定结果与感官评定结果很匹配,但是这种结果是一个客观和量化结果,可以更好地反映食品的质量指标。

化学分析法是以物质的化学反应为基础的分析测定法,也是最基本和传统的物质定性和定量分析方法。直至今日,食品水分、灰分、果胶、纤维素、脂肪、蛋白质、维生素等的常规测定仍然主要采用化学法。

仪器分析法是随着近代和现代科学技术发展而越来越强大的分析技术,它利用仪器半自动化或全自动化地分离、鉴定和分析物质成分,这种技术现已广泛应用于食品检验领域,如分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法、氨基酸自动分析仪法、原子吸收光谱法、近红外光谱分析技术等。这类方法灵敏度和精密度高,需要的样品量少,分析测定速度快,测定结果常用电脑处理、分析和展示,因此具有强大的生命力。但是,仪器的结构、材料、工作原理和信息转换及处理系统常常相当复杂,使用仪器分析测定时也要求有一定难度的样品处理和仪器操作技术。

本教材介绍了当前普遍使用的仪器分析法及其在食品成分分析和物理性质测定中的应用。通过对它们的学习和应用,要求学生能够了解常用仪器分析的原理、仪器的结构和主要元件、仪器的工作原理和使用方法以及样品的前处理技术。

(黄晓钰)

第1章

样品的采集与前处理

► 学习目的与要求

通过本章学习,了解食品化学与分析检测中样品采集、前处理及保存的重要性,掌握不同分析测定目的下样品采集、前处理及保存的方法。

1.1 样品的采集与保存

1.1.1 采样的重要性和分类

采样就是从原料或产品的总体(通常指一个货批)中抽取样品的过程。采样是分析中最基础的工作。试样是采样和制样的结果,它必须很好地代表整个货批的任何一方面待分析的质量。否则,再先进的分析设备、再精确的测试方法、再准确的试样分析结果,都将毫无意义。

除了要求具有代表性外,采样应满足分析的精度要求。由于食品材料的均匀性差,食品分析中采样和制样带来的误差往往大于后续测定带来的误差。因此,应严格地按照采样和制样的各项要求,认真地完成这项工作。

在食品分析工作中,为了特殊需要,采样有时可能是有选择的,但通常是在总货批中按一定方式和方法取样,取得代表整个货批全面质量的客观样品。根据食物的种类不同,可分为粮谷、粮谷制品、油料、食油、水果、水果制品、蔬菜、蔬菜制品、蛋、蛋制品、乳、乳制品、肉、肉制品、水产品、酿造品、蜂产品、饮料等不同食物和相应条件下的采样。根据分析对象所处的地点不同,可分为原料产地、贮藏库、加工厂、成品库、市场、口岸、码头等不同地点和相应条件下的采样。根据分析对象的运动状态,可分为仓库中、储罐中、流水作业线上、运输途中等不同运动状态和相应条件下的采样。根据食品的其他不同,又分为散装、包装品的采样和液体、固体、半固体食品的采样。多数国家是按第一种分类方法制定采样方法标准的,其他的分类方法按不同情况的需要,以不同形式列入采样标准方法中。

1.1.2 采样方法及步骤

1.1.2.1 采样量和采样位点的设定

简单地加大采样量和增加采样位点,可以提高采样的代表性和精度。但从经济的角度出发,采样量越小越好。从分析方法要求的试样量出发,采样量不得太低,但过多则是浪费。采样量和采样位点控制时,首先考虑采样对象的均匀性。液体物料的均匀性一般高于固体的,前者的采样量和采样位点显然可少于后者的。例如在液体储罐里取样,分样取样位点一般设在储液的上、中、下三层和管道口附近;在存放固体食物的大容器中取样,分样取样位点应设在食物整体的不同平面和位置。例如在粮食仓库中取样,分样取样位点要求设在粮堆的上、中、下、角、心、面、左、中、右、前、后等各点;在大袋子里取粒状食物样品,应在表面以梅花点均匀定位后,再在上、中、下层取分样。生鲜食物的最小单位是个体,采样时一般不应将个体切分,因此除了要在堆放的不同部位设点取分样外,还要按个体的大、中、小均匀取分样。包装了的食物也不均匀,一般可均匀地在其堆放的各分区设点后,在各点中随机抽取分样。流水作业线上的取样点一般都设在流水线的一定位置上(如罐头生产线的封盖前,码头散装货输送带的抓斗前),每隔一定时间抽取分样。

采样量的设定还不能从上述考虑得出,因为上述考虑无严格的定量含义。利用重复性(r)、样品标准差(S)和标准误(S_x)的概念,就可能较科学地探讨采样量。这些参数和其计算将在本书第2章介绍,这里直接借用它们来探讨采样量。

已知:

$$r = 1.414 t \cdot S_x \quad S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (1-1)$$

式中: t 为 t 检验的临界值; n 为样本在分析中被测定的次数。

假如将待分析的某包装产品的总体(100件)按采样量为5件均分为20份,每份都是按采样方法均匀抽出。根据统计学原理,如果其中一份被分析后,得出其 $S=0.02$, $\bar{x}=2.6$,那么即可通过式(1-1)计算出这20份样品各平均值的标准差 $S_x=0.02/\sqrt{5}=0.00894$,再查出自由度为4和显著水平为0.05时 $t=2.093$,将这两个数值代入式(1-1),得:

$$r = 1.414 \times 2.093 \times 0.00894 = 0.026$$

按重复性的概念,这一结果说明:在这100件产品中按上述采样法随机均匀抽取5件,然后放回总体中后再以同样方法随机均匀抽取5件,这两次抽取的样品的分析结果的平均值之差在95%的置信度下不会大于0.026。因为这一货批的真实分析结果的均值可根据上述数据($\bar{x}=2.6$)估计大约为2.6,所以在这100件产品中随机均匀抽取5件作为采样件数,则采样量造成的分析结果的相对误差大约不会超过1%。

应当指出,本例中对采样量的探讨只是涉及一个特例的采样件数,真正要建立一种合理和实用的采样量要做更扎实的工作,并且应当比计算出的量大一些以留有余地。写在本章中的采样量选自《食品分析大全》,更多的采样量标准可在国家商检局制定的标准采样方法中查出。

1.1.2.2 采样和缩分方法

(1)采样的一般步骤 采样前先要做调查,调查的项目包括:待检商品的货主、来源、种类、批次、生产日期、保质期、总量、包装堆积形式、运输情况、贮藏条件及时间、挥发损失、污染情况等。如果是外地调入的商品,还应审查其货运单、质量检查证及质检报告单、卫生检验合格证及卫检报告单、港口或海关签发的通关证明和相关检验报告等。

根据待检商品的特点和地点,确定采样方法,做好采样准备(包括保存和运输的准备),按选择的方法取好分样后贴好标签运回分析室。运达分析室后,立即按一定方法使分样均匀混合,得到的均匀样品,称为“原始样品”。原始样品按一定方法被缩分后得到的样品称“平均样品”。平均样品即作为全面分析用的样品,它的量一般不应少于全部分析项目需用量的4倍。平均样品被均分为三份:一份作为分析用,称“检验样品”;另一份作为复查用,称“复检样品”;第三份作为备查用,称“保留样品”。必须贴紧每一样品的标签。

采样时应有采样单和记录本,随时把调查的信息和采样的情况记录在上。另外,采样完毕时,应在专用的工作记录本上仔细做出更正规的记录,记录内容包括:样品来源、种类、包装情况、产品批号、采样条件、采样数量、检验或分析项目、样品编号、采样人、采样日期、调查和采样中记录下的其他重要情况。

(2)缩分 原始样品的缩分方法依样品种类和特点的不同而不同。颗粒状样品可采用四分法,即将样品混匀后堆成一圆堆,从正中画十字将其四等分,或者将样品铺成一正方形,连接对角线画十字将其四等分,然后将对角的两份取出后,重新混匀堆成圆堆或铺成正方形,再画十字将其四等分,将对角的两份取出混匀,继续这样缩分直到平均样品之需要量为止。

液体样品的缩分只要将原始样品搅匀或摇匀,直接按平均样品之需要量倒取平均样品即可。易挥发液体,应始终装在加盖容器内,缩分时可用虹吸法转移液体;易分层又易挥发的液体,缩分时可用虹吸法从上、中、下三层中平均转移一份液体。

水果、蔬菜、动物性食品的个体大小不一,有些太大且不宜过早切开个体,其“检验样品”、“复检样品”和“保留样品”可以分别直接从尚未混合的原始分样中,按各分样占总采样量的质量分数随机抽取。这实际就是将各原始分样按个体大小分为三份,然后再分别混合。其中的检验样品由于立即就可用于分析,混合后就可去掉皮、核、蒂、根、骨等不可食部分,然后切成小块、小片甚至打浆后混匀,这时再来缩分。缩分中要防止汁液流失和分的不均。

1.1.2.3 不同食品的采样量

采样量一般指原始样品的总量,通常称为最少抽样单位数和最少取样量。前者指要求抽取的包装单位的件数,后者指应采取的被检物的质量或体积。对精装样品一般规定前者,对散装样品一般规定后者。由于采样量与样品种类及分析项目有关,所以采样标准很多,不能一一介绍。这里仅举我国“出口食品农药残留检验的抽样方法”中的采样量规定作为例子。该“方法”将食物分为:水果、水果罐头、蔬菜及蔬菜制品、干果、粮谷、油籽、蛋及蛋制品、肉及肉制品、水产品、蜂蜜、酒。

出口食品通常有符合规定的包装,一个包装单位在采样时被称为一件。像其他采样标准一样,“出口食品农药残留检验的抽样方法”首先规定,采样时必须先将货物分成检验批,因为采样方法中规定的“采样数量”是按检验批表述的。商品必须具有相同的特征(如包装、标记、产地、规格和等级),才能纳入同一检验批内。一检验批由多少件数构成视商品种类而定。“出口食品农药残留检验的抽样方法”的“采样数量”的含义包括两个层次,即从一个检验批中抽取的最低件数和从每一个抽出的包装件内抽取的商品量。“出口食品农药残留检验的抽样方法”对不同类食品的“采样数量”规定分别表述在一系列表格中,为了节省篇幅,编者将它们合编在表 1-1 中。

1.1.2.4 采样注意事项

一切采样工具、容器、塑料袋、包装纸等都应清洁、干燥、无异味、无污染。若要分析微量元素,样品的容器更应讲究,例如分析 Cr, Zn 含量时不应用镀 Cr, 镀 Zn 的工具采样。有些采样工具有计量刻度,应注意其校准。

采样后,对每件样品都要做好详细记录,贴上标签,标签上应注明:品名、批号、分样号、抽样日期、地点、堆位、生产日期、班次、采样人等。

如果发现货品有污染的迹象,应将污染的货品单独抽样,装入另外的容器内,贴上特别的标签,详细记录污染货品的堆位及大约数量,以便分别化验。

生鲜、易腐的样品在采集后 4 h 内迅速送到实验室进行分析或处理,应尽量避免样品在分析前发生变化。

表 1-1 出口食品农药残留量检验的抽样量

食品种类	检验批规定	批量/件	最低抽样数/件	件内抽取量和原始样品总量	
水果	以不超过1 500件为一检验批	1~25 26~100 101~250 251~1 500	1 5 10 15	每件中最低取 500 g 作为原始样品,原始样品的最低总量为 2 000 g	
水果罐头	以不超过1 500件为一检验批	1~25 26~100 101~250 251~1 000 1 001~1 500	1 5 10 17 20	每件中最低取 1 罐作为原始样品,原始样品的最低总量为 2 000 g	
蔬菜(菜心、菜花及西红柿)	以不超过1 000件为一检验批	1~25 26~100 101~250 251~1 000	1 5 10 15		
蘑菇和蘑菇罐头	以不超过4 000件为一检验批	25 以下 26~100 101~250 251~1 500 1 501 以上	1 5 10 15 20		
干果(核桃、核桃仁、瓜子)	每检验批核桃不超过 1 200 件,核桃仁不超过 900 件,瓜子不超过 5 000 件	不足 5 5~100 101~500 501~1 000 1 000 以上	全部 5 10 20 25	每件核桃中抽 10 个,每件核桃仁中抽 200~500 g,每件瓜子中抽 500 g,作为原始样品	
粮谷和油籽	大米、荞麦以不超过 1 500 件为一检验批	50 以下 51~100 101~500 501~1 000 1 000 以上	5 10 42 72 每增 50 增取 1		
	玉米、油籽在产地和在口岸时分别以 200 t 和 500 t 为一检验批	不足 5 5~50 51~100 101~500 501~1 000 1 001~5 000 5 000 以上	全部采取 5 每增 10(不足 10 按 10 计)增取 1 每增 100(不足 100 按 100 计)增取 8 每增 100(不足 100 按 100 计)增取 6 每增 100(不足 100 按 100 计)增取 3 每增 100(不足 100 按 100 计)增取 1		
蛋及蛋制品	鲜蛋	以不超过 500 件为一检验批	25 以下	3	每件中随机抽取 5~10 枚作为原始样品
			26~100	5	
皮蛋和盐蛋	101~250	10			
	250 以上	15			
		50 以下	3	每增 50(不足 50 按 50 计)增取 1	
		50 以上			

续表 1-1

食品种类		检验批规定	批量/件	最低抽样数/件	件内抽取量和原始样品总量
肉及肉制品	肉及肉罐头	以不超过2 500件为一检验批	1~25	1	
			26~100	5	
			101~250	10	
			251~500	15	
			501~1 000	17	
			1 001~2 500	20	
	牛肉	以不超过5 000件为一检验批	500 以下	5	
			501~1 000	7	
			1 001~3 000	11	
			3 001~4 000	13	
			4 001~5 000	15	
水产品	冷冻品	未规定检验批的数量上限	150 以下		每件中随机抽取不少于 500 g 作为原始样品
			151~3 200		
			3 201~10 000		
	活品、盐藏品		90 以下		
			90~500		
			501~1 200		
			1 201~10 000		
	蜂蜜	以不超过1 000 件为一检验批	1~50	5	每件中随机抽取不少于 100 g 作为原始样品, 原始样品总量不少于 2 000 g
			51~100	10	
			101~500	每增加 100, 增取 5	
			501 以上	每增加 100, 增取 2	
	酒	以不超过10 000 箱为一检验批	1~100	10	每件中随机抽取 1 瓶作为原始样品
			101~500	每增加 10, 增取 4	
			501~1 000	每增加 100, 增取 6	
			1 001~5 000	每增加 1 000, 增取 2	
			5 001~10 000	每增加 2 000, 增取 1	

* 引自高等教育出版社出版的《食品分析大全》6~8 页。

1.1.3 样品运输与保存

(1) 样品运输 不论是将样品送回实验室, 还是要将样品送到别处去分析, 都要考虑和防止样品变质。生鲜样品要冰冻运送, 易挥发样品要密封运送, 水分较多的样品要装在几层塑料食品袋内封好, 干燥的样品可用牛皮纸袋盛装, 样品的外包装要结实而不易变形和损坏。此外, 运送过程中要注意车辆的清洁, 注意车站、码头有无污染源, 避免样品污染。

(2) 样品保存 采回的样品应尽快进行分析, 但有时不能这样做时(特别是复检样品和保留样品), 就要保质保存。根据不同的样品, 保存的方法也不同。干燥的农产品只要放在干燥的室内就可保存 1~2 周; 易腐的样品应在冷藏或冷冻的条件下存放, 冷藏或冷冻时要将样品密封在加厚塑料袋中以防水分渗进或逸出; 对含水多的样品, 也可先分析其水分后将剩余样品干燥保存; 如果向样品中加入某些有助于样品保藏的防腐剂、稳定剂等纯度较高的

试剂并不会干扰要进行的分析,可以采用这种方法,以利延长样品保存期。保存样品时同样要严格注意卫生、防止污染。

1.2 样品的制备和前处理

1.2.1 样品制备

样品制备的目的是保证分析试样十分均匀,并去掉检验样品中的杂质和不值得分析的部分。有时候,整个平均样品是在被制备后才被分为检验、复检和保留样品的,这样三者的差异更小。例如干燥固体样品常应该这样。正确选择制样工作的开始阶段可使制出的分析样品具有更高的代表性和精度。

液体样品的制备只需搅匀或摇匀。固体样品的制备稍复杂,并且各不相同。

①粮谷、茶叶等干燥固体样品反复被粉碎,每粉碎一遍过一次筛,直到样品全部通过20目筛。

②肉食样品按肥瘦比例、器官和组织部位先取分量,将各分量切碎后混合,然后用绞肉机反复绞3遍。

③水产、禽类制样时,将样品个体先各取半只,切除非食用部分,将可食用部分用绞肉机反复绞碎。

④罐头食品制样时,将罐头打开,固体和汤汁分别称重,小心去除固体中的不可食部分(如骨头)后再称重,按可食固体和液体的质量比各取一定量,混合后于捣碎机内捣碎。

⑤水果、蔬菜先经清洗,洗净后除去表面附着的水分,除去非食用部分(如卷心菜的外叶、洋葱的根部和顶部、水果的柄和核),可食部分沿纵轴剖开,四分法缩分到体积较小后,混合不同个体的缩分样,于捣碎机内捣碎。

⑥核果经去壳、仁,再经粉碎后,四分法缩分到适当量。

样品经制备后,应当立即进行分析。有时候,仅经上述制备后的样品还不能直接用于分析。这是因为食物成分很复杂,经常有被测成分的分析可能受到样品中其他物质严重干扰的情况。如果遇到这种情况,就要对样品做进一步的前处理。

1.2.2 有机物破坏法

在进行食品矿质成分含量分析时,尤其是进行微量元素分析时,由于这些成分可能与食品中的蛋白质或有机酸结合牢固,严重干扰分析结果的精密度和准确性。破除这种干扰的常用方法就是在不损失矿物质的前提下全盘破坏有机质。有机物破坏法被分为以下两类。

1.2.2.1 干法(又称灰化法)

将洗净的坩埚用掺有 FeSO_4 的墨水编号后,于高温电炉中烘至恒量,冷却后将称量后的样品置于坩埚中,于普通电炉上小心炭化(除去水分和黑烟),转入高温炉于 $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 灰化,如不能灰化彻底,取出放冷后,加入少许硝酸或双氧水润湿残渣,小心蒸干后再转入高

温炉灰化,直至灰化完全。取出冷却后用稀盐酸溶解,过滤后滤液供测定用。

干法的优点在于破坏彻底、操作简便、使用试剂少,适用于除砷、汞、铋、铅等以外的金属元素的测定。

1.2.2.2 湿法(又称消化法)

在酸性溶液中,利用强氧化剂使有机质分解的方法叫湿法。湿法的优点是使用的分解温度低于干法,因此减少了金属元素挥散损失的机会,应用范围较为广泛。

按使用氧化剂的不同,湿法又被分为以下几类。

(1)硫酸-硝酸法 在盛有样品的凯氏烧瓶中加入数毫升浓硫酸,小心混匀后,先用小火使样品熔化,再加浓硝酸适量,渐渐加强火力,保持微沸状态。如在继续加热微沸的过程中发现瓶内溶液的颜色变深或无棕色气体时,说明硝酸已不足和样品已炭化,此时必须立即停止加热,待瓶温稍降后再补加数毫升硝酸,继续加热保持微沸,如此反复操作直至瓶内溶液变为无色或微黄色时,继续加热至冒出三氧化硫的白烟。自然冷却至常温后,加水 20 mL,煮沸除去残留在溶液中的硝酸和氮氧化物,直至再次冒出三氧化硫的白烟。冷却后将消解液小心加水稀释,转入容量瓶中,凯氏烧瓶须用水洗涤几遍,洗涤液并入容量瓶,加水定容后供测定用。

(2)高氯酸-硝酸-硫酸法 基本同硫酸-硝酸法操作,不同点在于:中途反复加入的是硝酸和高氯酸(3:1)的混合液。

(3)高氯酸(或双氧水)-硫酸法 在盛有样品的凯氏烧瓶中加入浓硫酸适量,加热消化至淡棕色时放冷,加入数毫升高氯酸(或双氧水),再加热消化。如此反复操作直至消解完全时,冷却到室温,用水无损失地转移到容量瓶中,用水定容后供测试用。

(4)硝酸-高氯酸法 在盛有样品的凯氏烧瓶中加入数毫升浓硝酸,小心加热至剧烈反应停止后,继续加热至干,适当冷却后加入 20 mL 硝酸和高氯酸(1:1)的混合液缓缓加热,继续反复补加硝酸和高氯酸混合液,直至瓶中有有机物完全消解时,小心继续加热至干。加入适量稀盐酸溶解,用水无损失地转移到容量瓶中,定容后供测试用。

为了消除试剂中含有的微量矿质元素带来的误差,湿法要求做空白消解样。

1.2.3 溶剂提取法

使用无机或有机溶媒如水、稀酸、乙醇、石油醚等,从样品中提取被测物或干扰物,是常用的样品处理方法。如果样品为固体,该法被称为浸提;如果样品为液体,该法被称为萃取。

提取法的原理是溶质在互不相溶的介质中的扩散分配。将溶媒加入样品中,经过充分混合和一定时间的等待,溶质就会从样品中不断扩散进入溶媒,直到扩散分配平衡。平衡时,溶质在原介质和溶媒中的浓度比称为分配系数(K),它是一次提取所能达到的分离效果的主要影响因素之一。经过一次提取达到平衡并将溶媒分出后,又可另加新溶媒进行第2次提取。如此反复提取,直到溶质都转移到溶媒中。为了提高提取效率和节约溶媒,应采用每次少量加入溶媒和多次提取的方法。经 n 次等溶媒量提取后,溶质在原介质中的保留量(w_r)理论上可用下式表示:

$$w_r = w_0 \left(\frac{V_w}{KV_0 + V_w} \right)^n \quad (1-2)$$