醬油生产的化驗与微生物檢查法

輕工業部食品二局編

輕工業出版社

醬油生产的化驗与微生物檢查法

輕工業部食品二局編

輕工業出版社
1958年·北京

目　录

一、原料及醬渣的分析 …… 3

(一)取样方法……30
(二)豆餅、麩皮及醬渣的分析 …40
1.水分 2.蛋白質 3.粗淀粉
(三)食鹽中氯化鈉的測定……13
(四)鹽酸中氯化氫的測定……15
(五)碱中碳酸鈉的測定……16

二、种曲及成曲的檢查 ……17

(一)种曲……17
1.取样方法 2.外观檢查
3.水分的測定 4.胞子数的測定
5.胞子發芽率的測定
(二)成曲……27
1.取样方法 2.外观檢查
3.水分的測定 4.蛋白酶活性的測定 5.糖化酶活性的測定

三、在制品及成品的分析 ……34

(一)取样方法……54
1.醬醅 2.醬醪 3.成品
(二)全氮……35
(三)氨基酸……56
(四)还原糖……43
(五)全糖……44
(六)总酸……45
(七)食鹽……46
(八)無鹽固形物……47
(九)比重……48
(十)色度……50

四、試剂及指示剂 ……51

一、原料及醬渣的分析

(一)取样方法

1. 豆餅

(1)从粉碎好的豆餅堆中取出豆餅10斤,混合均匀后以四分法連續分至其重量为250克,然后裝入磨口瓶中。

(2)由麻袋中取样时,每100袋任选4～5袋,每袋取出一撮,混合后粗碎,用四分法連續分至250克,裝入磨口瓶中。

以上之样品,由化驗員再以四分法分至25克左右,放入乳缽中研細至全部通过100孔篩子备用。

2. 麩皮、食鹽及碱

(1)每100袋原料任选4～5袋,用鍬或巴尔斯采样器在袋之中間取出样品,混合后以四分法分至250克裝入磨口瓶中,麩皮及碱可直接用于化驗,而食鹽則須用乳缽研細后再用。

(2)巴尔斯采样器:(圖1)

直徑2厘米,長度50～60厘米。

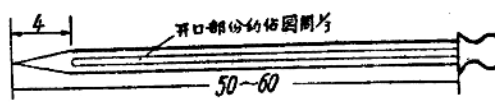


圖1 (單位:厘米)

使用方法:

①如系袋裝原料,可將采样器开口向下,平插入袋中,將

开口轉向上后抽出。采取样品須在袋子上、中、下三部均匀采取，并須采取若干包，务使样品确能代表該批原料的品質。

②如系散袋原料，可在頂面上每隔 10 公尺处，劃出縱横綫，划分成若干个 100 平方公尺的正方形，每一正方形平面为一單位面积，每一單位面积有五个檢样点，四角为四个点，中央为一个点，按各点采取样品。

③所采样品，用四分法分取。四分法系將样品均匀平鋪于平面上，等分为四，取其中对角的兩份，作为化驗样品。如数量較多，可連續四分，至重量为 200 克装瓶。

3. 鹽　　酸

每噸鹽酸抽取 200 毫升左右，放入磁盆中，每 100 噸共抽取 5～6 噸即可，混拌均匀后，再取 200 毫升装入磨口瓶中。

(二)豆餅、麩皮及醬渣的分析

1. 水　　份

(1)仪器：二重皿、粗天平(感量 0.1 克)。

(2)操作方法：取已烘至恒重，直徑为 10 厘米的二重皿，用感量为 0.1 克的粗天平称其重量为 W_1，然后加入 20 克的样品，再称其重量为 W_2，將称好之样品及二重皿放入温度为攝氏 100～105 度的烘干箱中，烘二小时取出后放入干燥器內，放冷 25 分鐘，取出称重为 W_3。

(3)計算：

$$水份\% = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100$$

式中：　W_2＝样品及二重皿共重；

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.

W_1＝二重皿之重；

W_3＝烘干后二重皿及样品共重。

（4）注意事項·

①如果样品含水份过大时，可延長干燥时間，直烘至恒重为止。

②在烘干过程中，不应同时烘干过于潮湿的仪器，以避免誤差。

2. 蛋 白 質

（1）試剂及仪器：

化学純硫酸（比重 1.84）、

化学純硫酸銅（$CaSO_4$）：化学純硫酸鉀（K_2SO_4）＝1：3、0.1 当量硫酸溶液、0.1 当量氫氧化鈉溶液、30%氫氧化鈉（粗）、玻球、凱氏燒瓶、小漏斗（d＝60 毫米）、蒸餾瓶（500 毫升）、氮球、冷凝器（球形）、連接管、三角瓶（300 毫升）、滴定管二支。

（2）原理：

①濃硫酸之作用：有机含氮物質在以硫酸分解的过程中，所产生的化学反应是極复杂的，濃硫酸具有从有机化合物中取出水份的能力，因此有机物質就被炭化而变成黑色。

硫酸在有机物存在下，达沸点（温度为攝氏 338 度）时即如下式分解：

$$2H_2SO_4 = 2SO_2 + 2H_2O + O_2$$

此 O_2 具有極高的氧化力，在高温氧化有机物的碳，成为二氧化碳，氧与氫化合成水。

$$C + O_2 = CO_2$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

蛋白質在酸的作用下，分解成氨基酸，氨基酸又与硫酸起

反应：

$$NH_2-CH_2-COOH+3H_2SO_4=$$
$$NH_3+2CO_2+3SO_2+4H_2O$$

作用所得的 CO_2、SO_2、H_2O 均在分解时挥发，而氨与硫酸相化合。

$$2NH_3+H_2SO_4=(NH_4)_2SO_4$$

②加硫酸铜的作用：硫酸铜在此作用中为接触剂，因为用硫酸分解有机物太慢，加入硫酸铜后，可促进其作用。

$$2CuSO_4=Cu_2SO_4+SO_2+O_2$$
$$C+O_2=CO_2$$
$$2H_2+O_2=2H_2O$$
$$Cu_2SO_4+2H_2SO_4=2CuSO_4+SO_2+2H_2O$$

③硫酸钾的作用：提高溶液的沸点。硫酸钾与硫酸作用生成 $KHSO_4$，其温度可达摄氏 400 度左右。

$$K_2SO_4+H_2SO_4=2KHSO_4$$

④30%氢氧化钠的作用。

$$(NH_4)_2SO_4+2NaOH=2NH_4OH+Na_2SO_4$$

$$NH_4OH\xrightarrow{\Delta}NH_3\uparrow+H_2O$$

此反应只有在碱性时才能作用完全，所以中和时必使分解液达碱性（即当产生蓝色沉淀时为碱性标帜）。

$$CuSO_4+2NaOH=Cu(OH)_2+Na_2SO_4$$

氢氧化铜在碱性溶液中呈现蓝色沉淀，否则不产生沉淀。

⑤吸收瓶内放入 0.1 当量硫酸溶液并加甲基橙指示剂之作用：

标准硫酸为吸收氨用

$$2NH_3+H_2SO_4=(NH_4)_2SO_4$$

甲基橙在酸性溶液中为紅色（但超过酸碱值 4.4 时即变为黃色），如蒸餾时吸收瓶內的液体由紅色变为黃色时，即証明酸的不足，应棄之重作。因此先加入指示剂是为了避免氨由于硫酸用量不足而未被完全吸收，以致形成氨的損失。

⑥滴定时的作用：

吸收氨剩余之硫酸可与氫氧化鈉起中和反应：

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

（3）操作方法：

精确称取粉碎样品豆餅 0.3 克左右（醬渣及麩皮可为0.5克左右），置于 250 毫升凱氏燒瓶中，加入硫酸鉀、硫酸銅混合物 1.5 克，再加 10 毫升濃硫酸。上面加上小漏斗放在电爐上加热（应在毒气櫥內进行），約 2 小时，至溶液無黑色固体顆粒并呈淺綠色（冷后呈豆青色），放冷后移入盛有 100 毫升蒸餾水中之 500 毫升蒸餾瓶內，然后加入少量蒸餾水，將殘余的溶液一并洗入蒸餾瓶中（起碼要洗三次，应全部洗入），然后放入数粒玻璃球。在蒸餾瓶的下端放电爐，下端接上氮球，再連接上冷凝器，而冷凝器的另一端以連接管接通 300 毫升三角瓶，在瓶內放入 25 毫升 0.1N 硫酸和一滴甲基橙指示剂，連接好之后进行檢查，切勿漏气。此时可往蒸餾瓶中加 30% 的氫氧化鈉 40 毫升，加时須注意使其沿瓶壁流下，氫氧化鈉在下層，上層为分解液，中間有一層藍色的氫氧化銅沉淀，加完后立即將塞子塞好（装置如圖 3），接通冷凝水后，开啓电爐加热蒸餾。待 1 小时过后或观察全部溶液蒸出 1/3 以后，用納氏試剂試之，如不变黃色証明氨已全部蒸出，或用紅石蕊試紙試之，不变藍色时也証明氨已全部蒸出，即可停止蒸餾。先將連接管脫离冷凝器，再將电爐关閉，然后用水洗滌連接管之后將三角瓶移开。

最后用0.1当量氢氧化钠滴定三角瓶内溶液，滴至用1滴氢氧化钠溶液即变为黄色为止，記下毫升数。

有时通过装置在蒸餾瓶上的漏斗注加30%的氢氧化钠就更为保險。

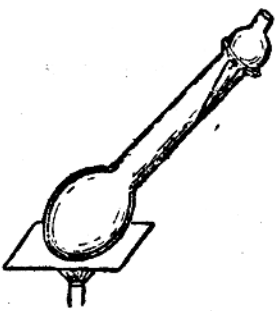


圖2 分解装置圖

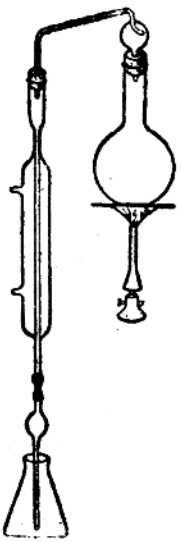


圖3 蒸餾装置圖

（4）計算：

$$\text{粗蛋白質\%} = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 0.014}{W} \times 100 \times 6.25$$

式中：N_1＝硫酸标准液規定度。

V_1＝硫酸标准液之毫升数。

N_2＝氢氧化鈉标准液之規定度。

V_2＝氢氧化鈉标准液之毫升数。

0.014＝1毫升1当量硫酸与相当于0.014克氮的氨相結合。

6.25＝1克氮相当于6.25克的蛋白質。

（5）注意事項：

①將样品放入凱氏燒瓶中时，切勿使原料附着于頸口上，故应使用烘干之燒瓶或用紙筒送入。

②分解快結束时，应經常搖动凱氏燒瓶，使瓶壁上的碳粒分解完全。

③为了防止分解时的崩濺，可于凱氏燒瓶內放一小塊純淨的石蜡。

④分解时室中不可含有硝酸或氨之煙霧，以防为硫酸所吸收，而致結果錯誤。

⑤分解后加濃氫氧化鈉中和时，分解液必須冷却，且加时需留意，并应迅速。加后不应搖动，以免氨气揮發，加碱量亦不宜过多，以防蒸餾过程中碱末被帶入承受三角瓶中，或蒸餾至后期因濃度变大而蒸餾瓶發生跳躍現象。

⑥注加碱液时，瓶口并不得触有碱液，以防蒸餾时脫塞。苛性鈉溶液不得进入冷凝器流入硫酸溶液內。欲防此弊。应在蒸餾前于蒸餾瓶中加入玻璃球。

⑦在蒸餾过程中，如發現甲基橙变为黃色，即应棄之重作。

⑧蒸餾过程中最忌漏气，最好在連接处用石膏塗好。接受氨气之三角瓶中，应防止大量發生气泡，損失氨气。

3. 粗 淀 粉

（1）試剂及仪器：

2%鹽酸、1当量氫氧化鈉溶液、裴林氏甲、乙液、次甲基藍指示剂、碘液、300毫升三角瓶、水浴鍋、电爐、空气冷凝管、10毫升吸液管、250毫升定量瓶、滴定管、5毫升吸液管二支。

（2）原理：

①粗淀粉包括淀粉、戊糖、半纖維素。它們可通过鹽酸的

加水分解作用轉化为还原糖，其反应为：

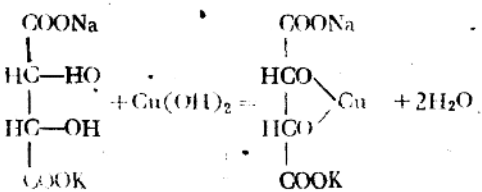
$$\underset{\text{淀粉}}{(C_6H_{10}O_5)_n}+\underset{\text{水}}{nH_2O}\xrightarrow{H_2SO_4\text{或}HCl}\underset{\text{葡萄糖}}{nC_6H_{12}O_6}$$

②將余酸中和，使呈微酸性（酸碱值 6～7），由于在碱性中糖被分解，使結果不正确。

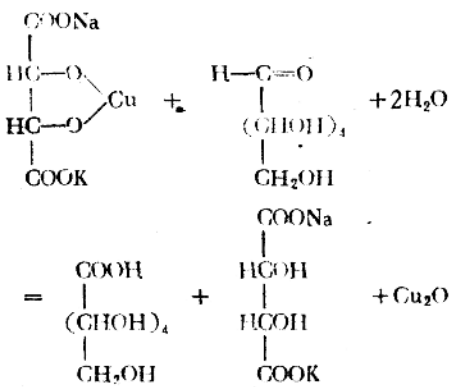
③中和至微酸性的糖液与裴林溶液作用，当裴林甲、乙液混合时生成氫氧化銅沉淀。

$$CuSO_4+2NaOH=Na_2SO_4+Cu(OH)_2\downarrow$$

氫氧化銅又与酒石酸鉀鈉起下列反应。

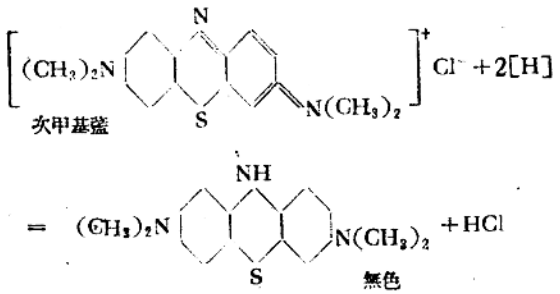


滴入糖液后銅鹽被还原而生成氧化亞銅（紅色沉淀）。



④裴林氏溶液全部被还原后，过量一滴糖液便將次甲基藍指示剂还原为無色的化合物而达終点。其反应为

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.



（3）操作方法：

①在分析天平上精确称取粉碎后之样品 1 克左右，放入 300 毫升三角瓶中，用量筒加入 100 毫升 2%的鹽酸，安装空气冷凝管（1公尺長之細玻璃管），放于水浴中，在电爐上加热，保持沸騰轉化三小时。然后取出放冷，去掉空气冷凝管，用玻棒沾一滴溶液放于白瓷板之上，用一滴碘液試之，無藍色証明已全部轉化完畢（否則应再行轉化）。用吸液管加入1当量溶液氫氧化鈉液中和，一面用 pH 試紙試之，中和至酸鹼值 6～7。將全部溶液过濾，用蒸餾水洗原三角瓶三次，一并过濾移入 250毫升定量瓶中，再用蒸餾水冲稀至刻度搖匀。

②以 5 毫升吸液管精确吸取裴林氏甲、乙液各 2.5 毫升于 250 毫升三角瓶中，相混合，加入 30 毫升蒸餾水，搖匀。准备三个。

預备滴定：將裴林氏液加热至沸后，在电爐上保持微沸狀态用滴定管滴入轉化好之糖液，待溶液变为黃色时，加入次甲基藍兩滴，溶液又变成藍色，煮沸后繼續以糖液滴定，至藍色消失而呈紅色沉淀，作为終点記下耗用毫升数。如能用圖 4 的滴定裝置更好。

正式滴定：將裴林氏液加热煮沸后，加入比預备滴定少 1

毫升之糖液，精确煮沸 2 分鐘，再繼續滴下糖液，在 1 分鐘內滴至終点。記下耗用毫升数。再重复一次，取兩次之平均数（兩次之差不得大于 0.05 毫升）。

（4）計算：

$$粗淀粉\% = \frac{250 \times F \times 0.9}{V \times W} \times 100$$

式中：F = 5 毫升裴林氏溶液相当葡萄糖的克数；

V = 滴定时耗用糖液的毫升数；

W = 样品克数；

0.9 = 葡萄糖換算淀粉的系数（淀粉的最小分子量为 162.1，葡萄糖的分子量为 180.1，其比例为 0.8996:1，化整为 0.9）；

250 = W 克样品轉化后糖液的毫升数。

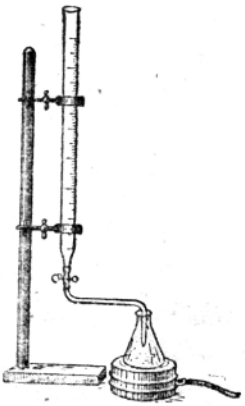


圖 4

（5）注意事項：

①此滴定用之时間应严格掌握，否則会造成很大的誤差。

②每次滴定时間均应保持沸騰，沸騰程度相差悬殊亦会造成誤差。

③測定豆餅淀粉时应加大样品用量。

④轉用时，如想縮短时間，可加大酸的濃度。

⑤次甲基藍指示剂的用量应一定，否則亦会造成誤差。

（三）食鹽中氯化鈉的測定

1.莫尔法

（1）試剂及仪器：

0.1当量硝酸銀溶液、　　5%鉻酸鉀指示剂。

分析天平、称量瓶、　　100毫升定量瓶、

10毫升吸液管、250毫升三角瓶、滴定管(棕色)。

（2）原理：

氯化鈉和硝酸銀作用生成乳白色的氯化銀沉淀。

$$AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$$

当硝酸銀过量后与鉻酸鉀作用生成磚紅色的鉻酸銀沉淀，即表示已达終点。

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$$

（3）操作方法：

于分析天平上用称量瓶精确称取食鹽1克左右，加入少量蒸餾水使其溶解，然后移入100毫升的定量瓶中，將称量瓶用蒸餾水尽量冲洗，把洗液并入量瓶，稀釋至刻度搖匀。用吸液管吸取溶液10毫升于250毫升之三角瓶中，加入80毫升蒸餾水，1毫升鉻酸鉀指示剂，用0.1当量硝酸銀溶液滴定，至出現橙紅色沉淀时达終点，記下耗用毫升数。

（4）計算：

$$氯化鈉\% = \frac{A \times B}{0.1} \times 100$$

式中：A＝1毫升0.1当量硝酸銀溶液相当純氯化鈉的克数

B＝耗用0.1当量硝酸銀溶液液的毫升数

0.1＝10毫升試样中含有食鹽的克数

（5）注意事項：

①此法不能在較强的酸性中滴定，因鉻酸銀在酸性中溶解。

②观察終点不熟習时，可以用同量蒸餾水加鉻酸鉀指示剂一滴再加一滴0.1当量硝酸銀溶液作一对照比較。

③如須求知無水食鹽所含氯化鈉之百分数时，可測定水份后，再按下式校正。

$$\text{無水NaCl\%} = \text{含水NaCl\%} \times \frac{100}{100 - F}$$

式中：F＝水份%

2.富尔格得法

（1）試剂及仪器：

0.1当量硝酸銀溶液、硫氰化氨(NH_4CNS)标准液、

鉄銨矾指示剂、1.3硝酸、硝基苯、

仪器(与莫尔法相同)。

（2）原理：

$$NaCl + AgNO_3(\text{过量}) = AgCl\downarrow + AgNO_3(\text{剩余量}) + NaNO_3$$

$$AgNo_3(\text{剩余量}) + NH_4CNS = AgCNS\downarrow + NH_4No_3$$

第二个反应式的等当点用鉄銨矾作指示剂来观测，在銀离子完全沉淀之后，溶液由于硫氰酸鉄$Fe(CNS)3$的生成而变成紅色，即达終点。

（3）操作方法：

样品的称取及定容同莫尔法，然后吸取10毫升，加入1:3硝酸10毫升直接加入20毫升硝酸銀(或多或少，总之以硝酸銀过量为原則)再加入5毫升硝基苯，鉄銨矾指示剂1～2毫升，然后用硫氰化鉄标准液进行滴定，边滴边搖，加入硫氰化

氨溶液一直滴到有輕微紅色，而且稍微搖动一下，也不消失（用力搖动时就会消失）为終点。

在滴定的最初一定要把溶液用力振盪，等到整个溶液都有了顏色以后，就要小心的振盪，不要用力。

（4）計算：

$$NaCl\% = \frac{(20 - CB) \times A}{0.1} \times 100$$

式中：20＝滴定前加入硝酸銀溶液的毫升数

C＝滴定时耗用硫氰化銨溶液的毫升数

A＝每毫升硝酸銀相当氯化鈉溶液的克数

0.1＝10毫升样品中含有食鹽的克数

B＝每毫升硫氰化銨相当硝酸銀溶液的毫升数。

（5）注意事項：

①此法終点較莫尔法易掌握，但操作手續較多。

②硝基苯可以不用（硝基苯主要为了包起沉淀，終点易观查）。

（四）鹽酸中氯化氫的測定

1.試剂及仪器：

甲基橙指示剂、0.1当量氫氧化鈉溶液

称量瓶、吸液管（50毫升）、250毫升定量瓶250毫升三角瓶、分析天平。

2.原理：

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

鹽酸和氫氧化鈉起中和反应，用甲基橙指示剂，甲基橙在酸性溶液中呈現紅色，而当过量一滴氫氧化鈉时則顏色变为橙色，即达終点。

3.操作方法：

用称量瓶于分析天平上称取样品 10 克，小心移入 250 毫升之定量瓶中，用蒸餾水將称量瓶洗净，洗液併入定量瓶中，稀釋至刻度，搖匀。

用吸液管吸取 50 毫升稀釋后之样品放入 250 毫升三角瓶中，加入二滴甲基橙指示剂，用 0.1 当量氫氧化鈉溶液滴定至橙色，記下耗用氫氧化鈉的毫升数。

4.計算：

$$HCl\% = \frac{NV0.03647 \times 250}{W \times 50} \times 100$$

式中：N＝0.1当量氫氧化鈉溶液的規定度

V＝耗用 0.1 当量氫氧化鈉溶液的毫升数

W＝称取鹽酸的克数。

0.03647＝鹽酸的毫克当量。(分子量/1000)。

5.注意事項：

①在分析天平中称取鹽酸时一定要用帶盖的器皿最好用称量瓶，注意勿使鹽酸气体侵蝕天平。

②將鹽酸洗入定量瓶时要細致，迅速，以避免鹽酸气的損失。

(五)碱中碳酸鈉的測定

1.試剂及仪器：

0.1 当量硫酸溶液、甲基橙指示剂、分析天平、100 毫升定量瓶、250 毫升三角瓶、10毫升吸液管、150 毫升燒杯。

2.原理：

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2CO_3$$
$$\downarrow$$
$$H_2O + CO_2 \uparrow$$

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.