

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.02.015

# 酿酒行业中支链淀粉快速检测方法的研究和应用

于加乾<sup>1</sup>, 袁士猛<sup>2</sup>, 曾安林<sup>2</sup>, 徐洪<sup>3</sup>, 凌昆<sup>3</sup>

(1. 四川宜宾市粮油质量监测站, 四川 宜宾 644000; 2. 重庆市瑞钛科技有限公司, 重庆 402460;  
3. 宜宾五粮液股份有限公司, 四川 宜宾 644000)

**摘要:** 为了缩短检测白酒酿造的主原料高粱中支链淀粉含量的时间, 减小操作过程中的人为误差。研究建立了快速检测淀粉和直连淀粉含量, 通过计算得到支链淀粉含量的方法, 对方法的检测效果进行了评价, 并与国标方法进行比对, 结果表明两者没有显著性差异。

**关键词:** 酿酒; 高粱; 总淀粉; 支链淀粉; 直链淀粉; 快速检测方法

**中图分类号:** TS237 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2020)02-0091-06

## Research and application of rapid detection of amylopectin in wine industry

YU Jia-qian<sup>1</sup>, YUAN Shi-meng<sup>2</sup>, ZENG An-ling<sup>2</sup>, XU Hong<sup>3</sup>, LING Kun<sup>3</sup>

(1. Yibin Quality Monitoring Station of Grain & Oil, Yibin, Sichuan 644000, China; 2. Chongqing Ruiti Technology Co. Ltd., Chongqing 402460, China; 3. Yibin Wuliangye Co. Ltd, Yibin, Sichuan 644000, China)

**Abstract:** Sorghum is the main raw material for Chinese liquor brewing, and the brewing Strong or Sauce-flavor liquor has more special requirements for the original cooking properties. In order to shorten the time and reduce the human error effectively during the operation of amylopectin detection, a rapid detection method was established for the detection of amylopectin content in this experiment, the performance evaluation of the method and instrument was carried out, and the rapid detection method was compared with the national standard method, the results showed that there was no significant difference between the two methods.

**Key words:** make wine; sorghum; total starch; amylopectin; amylase; rapid detection methods

白酒在我国历史悠远, 源远流长。酿酒的原料是以淀粉含量较高的粮食作物为主, 以酒曲为糖化发酵剂进行酿制的。用于酿酒的粮食种类很多, 包括高粱、小麦、玉米、糯米、大米等<sup>[1]</sup>。高粱又是我国白酒酿造的主原料, 而酿造酱(浓)香型白酒对高粱理化性质的要求更有其特殊性, 需要使用支链淀粉含量比较高的糯高粱。不同品种高粱, 由于其品质的差异性(如支链淀粉、直

链淀粉与单宁含量等)会造成产酒量与产酒的口感、味道、感官等品质的不同。支链淀粉含量在发酵过程中起到至关重要的作用<sup>[2]</sup>。国标和其他标准检测方法操作繁杂、检测时间长、效率低、重复性差、人为误差较大。因此, 需要寻找一种快速高效、检测成本低、操作易于掌握, 又适用于生产品控所需的测定高粱中支链淀粉含量的方法。

目前测定支链淀粉含量的方法有单波长比色法<sup>[3]</sup>、双波长比色法<sup>[4]</sup>、双标单波长法、双标双波长法<sup>[5]</sup>、荧光光谱法<sup>[6]</sup>、连续流动法<sup>[7]</sup>、近红外光谱法等。以上方法在不同程度上存在线性回归和相关性不理想, 操作繁复不易掌握和工作效率低,

收稿日期: 2019-10-24

作者简介: 于加乾, 1974年出生, 男, 高级工程师, 研究方向为粮食储藏与品质化学检验。

通讯作者: 袁士猛, 1976年出生, 男, 高级工程师, 研究方向为粮油食品光学检测。

以及测定结果精密度和重复性差的问题。

针对上述问题,本实验在样品前处理阶段,采用微波快速消解加快淀粉水解速度;超声波恒温法多样品快速除脂;采用专用的红外快速水分仪优化水分烘干平衡方法;在仪器内建立了内置标准工作曲线,只需定期检定校准即可。其优势在于:可进行批量化检测(10~20个样/次);检测速度和效率明显提高(85 min/批次);操作规范易学;人为和系统误差大大降低;线性回归及相关性系数 $\geq 0.9996$ ;检测结果的精密度、重复性和再现性良好。不足之处在于需要补充和增加样品种类的适应性。

采用实验建立的支链淀粉快速检测方法检测了20份酿酒专用高粱和10份稻谷的总淀粉含量及支链淀粉含量,与国家标准GB/T 15683—2008和GB 5009.9—2016检测的结果进行了对比,两种检测方法的测定结果之间无显著性差异,说明该法检测结果准确可靠。由于优化了前处理方法,单次检测时间仅为2 h,远低于GB 5009.9—2016和GB/T 15683—2008的4个工作日,大幅度地缩短了实验时间。同时,减少了人为误差,有效地提高了实验的准确性、重复性与再现性,保证实验室人员身体健康。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 试剂

淀粉速测仪专用试剂:长春长光思博光谱技术有限公司;甲醇、95%乙醇、氢氧化钠、十二烷基苯磺酸钠、亚硫酸钠、碘化钾、碘,均为分析纯:国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 仪器

淀粉速测仪:长春长光思博光谱技术有限公司;微型检测仪:长春长光思博光谱技术有限公司;KQ5200型数控超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司;微波消解仪;0.5 mm筛片的锤式旋风磨;分析天平;恒温干燥箱;恒温水浴锅;250 mL广口瓶;索氏提取器;铝盒;滤纸袋;滴定管等。

#### 1.1.3 实验材料

1.1.3.1 淀粉速测仪性能评价实验样品 支链淀粉样品选用蜡质糯米,纯度100%(手工挑选去除

非糯性稻谷),粉碎至80~100目;马铃薯直链淀粉标样购自sigma公司,CAS:9005-82-7。

1.1.3.2 快速测定法与国标法对比实验样品 随机采集当年酿酒专用新鲜高粱样品20份,四川省、黑龙江省、吉林省、辽宁省当年新鲜稻谷样品10份。

### 1.2 直链淀粉快速测定法

称取0.5 g粉末样品,置于定性滤纸袋中;将滤纸袋放入预先装有150 mL甲醇的250 mL广口瓶中,再将广口瓶放到超声波清洗器中,在50℃下,超声提取50 min,取出,放在通风处,让甲醇挥发至近干,放入恒温干燥箱内(105℃)烘干80 min,取出后立即放入干燥器中冷却30 min。

称取100 mg干燥后的样品于100 mL容量瓶中,小心加入95%乙醇1.0 mL与1.0 mol/L氢氧化钠溶液9.0 mL,轻轻摇匀;将容量瓶放在恒温水浴锅中,沸水浴加热10 min;取出容量瓶冷却至室温,用蒸馏水定容,剧烈振摇混匀30 s,制成试样分散液。

向比色管中加入100  $\mu$ L专用显色试剂,摇匀,加入约10 mL蒸馏水,摇匀,加入1.0 mL试样分散液,加蒸馏水定容至20 mL,缓慢摇匀,静置10 min,制成显色溶液。

将装有蒸馏水的比色皿放入直链淀粉速测仪中进行空白测试,调零。然后,测定显色溶液,在显示屏上直接读取吸光度值和直链淀粉含量( $a$ )。

### 1.3 总淀粉快速测定法

称取0.1 g粉末样品,置于干燥洁净的消解罐中;加入5.9 mL专用试剂,盖紧盖子进行消解,消解后冷却。取冷却后消解液0.6 mL加入离心管中,加入4.4 mL专用试剂,混匀后使用微型检测仪进行检测,将显示值与该样品水分值输入到仪器中,经仪器计算得到该样品的干基总淀粉含量( $b$ )。

### 1.4 支链淀粉含量计算

根据上述仪器检测的样品干基总淀粉含量和直链淀粉含量,按公式(1)计算样品支链淀粉含量( $c$ )。

$$c = b - a \quad (1)$$

### 1.5 淀粉速测效果评价

按国家标准要求准备测试样品。选取糯米支

链淀粉与马铃薯直链淀粉标准物质，进行脱脂和平衡水分。测试用样品共 7 组，由糯米支链淀粉与马铃薯直链淀粉标准物质两者混合制成，其中支链淀粉含量分别为 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%。

### 1.5.1 准确性

按照仪器操作的方法，用淀粉速测仪测定所制备的支链淀粉含量在 50%、55%、60%、65%、70%、75%、80% 的样品，两次测定均值作为测试结果。

### 1.5.2 重复性

用淀粉速测仪测定支链淀粉含量在 70% 左右的样品，重复 6 次。

### 1.5.3 稳定性

用淀粉速测仪测定支链淀粉含量在 70% 左右的样品，每小时测定一次，连续测定 12 h。

## 1.6 快速测定法测定值与国家标准法测定值的比较

随机选取 20 份酿酒专用高粱样品和 10 份稻谷样品，稻谷样品制成三级精米。用旋风磨将大米样品粉碎成粉末，混匀后分为两份。同时采用国家标准方法<sup>[8-9]</sup>和快速检测方法测定样品的支链淀粉含量。所得数据用于评价快速测定法和国标方法的差异。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线的绘制

按国家标准方法，由糯米支链淀粉与马铃薯直链淀粉标准物质混合制得不同支链淀粉含量的样品，用快速检测方法进行检测，建立标准曲线。如图 1 所示。支链淀粉浓度与含量呈良好的线性关系，回归方程为： $y=0.044 6x+3.065 2 (R^2=0.999 7)$ ，

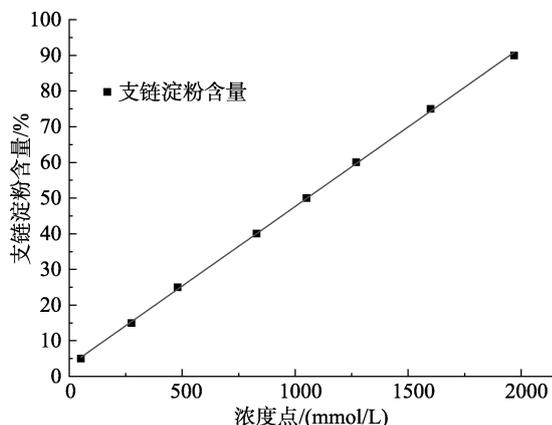


图 1 支链淀粉标准工作曲线

说明使用该方法能得到良好的线性关系。

### 2.2 支链淀粉速测定效果的评价

利用直链淀粉标准物质和糯米样品进行混合制成不同支链淀粉含量的样品，减少了工作量与操作误差，提高了检测效率。对淀粉速测仪的准确性、重复性、稳定性进行评价。

#### 2.2.1 准确性

采用测定值与定值进行配对  $T$  检验，考察仪器测定结果与国家标准<sup>[13]</sup>测定结果之间的差异。选用 7 个不同支链淀粉含量的配比样品， $t_d=0.051$ ，结果见表 1。查  $t$  分布表， $t_{0.05,6}=1.943$ ， $t_d < t_{0.05,8}$ ，表明测定结果与国家标准方法测定结果之间无显著性差异。

表 1 支链淀粉速测准确性实验结果

样号	定值 /%	仪器检测值 /%	平均值 /%	差值 $d_i$ /%	均值 $d$ /%	标准偏差 $s$	$t_d$	$t_{0.05,6}$
1	50	50.21	50.12	0.12				
		50.03						
2	55	55.32	55.23	0.23				
		55.13						
3	60	60.12	59.90	-0.10				
		59.68						
4	65	65.03	64.83	-0.17	0.141	0.210	0.051	1.943
		64.63						
5	70	70.22	70.35	0.35				
		70.48						
6	75	75.59	75.38	0.38				
		75.17						
7	80	80.04	80.18	0.18				
		80.32						

#### 2.2.2 重复性

按照 GB/T 4889—2008 中 7.1 单总体方差或标准检验实施  $\chi^2$  分布检验，判断该方法重复性测定标准差是否符号国家标准方法中规定的重复性要求，同时采用 6 次测定极差与现有国家标准规定的 6 次测定重复性临界极差进行对照，考察该方法的重复性。

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过 1.24，6 次测定的重复性临界极差为 1.77，供试的 70% 支链淀粉含量样品的检测结果的重复性标准偏差  $s=0.18$ ，在显著水平  $\alpha=0.05$  情况下， $\chi^2 = 0.547 2 < \chi_{0.95}^2(5) = 11.070 5$ ，

极差 0.60<重复性临界极差 1.77,说明该方法测定的重复性标准差和极差均没有超过国家标准中规定的重复性要求,实验结果见表 2。

表 2 支链淀粉速测的重复性实验结果

序号	定值 /%	支链淀粉含量 /%	平均值 /%	标准偏差 <i>s</i>	$\chi^2$	$\chi^2_{0.95}(5)$	极差 /%
1		70.38					
		70.52					
2		70.12					
		70.36					
3		70.45					
	70	70.32	70.27	0.18	0.547 2	11.070 5	0.60
4		70.18					
		70.09					
5		70.22					
		70.48					
6		69.92					
		70.24					

2.2.3 稳定性

依据国家标准规定计算出两次独立测定结果的绝对差不得超过 1.27,13 次测定的稳定性临界差值 2.13,连续 12 h 检测数据的标准偏差 *s*=0.181,在显著性水平  $\alpha=0.05$  情况下, $\chi^2=1.909 <$

$\chi^2_{0.95}(12)=21.02$ ,极差 0.56<稳定性临界极差 2.13,说明该方法测定的稳定性标准差和极差均没有超过国家标准中规定的重复性要求,实验结果见表 3。

表 3 支链淀粉速测的稳定性实验结果

测试时间/h	定值 /%	支链淀粉含量 /%	平均值 /%	标准偏差 <i>s</i>	$\chi^2$	$\chi^2_{0.95}(12)$	极差 /%
1		70.12					
2		70.28					
3		69.79					
4		69.88					
5		69.98					
6		70.03					
7	70	70.32	70.03	0.181	1.909	21.02	0.56
8		69.92					
9		70.12					
10		69.76					
11		69.93					
12		70.26					
13		70.02					

2.3 快速测定法同国家标准的测定值比较

随机选取 20 份酿酒专用高粱样品和 10 份稻谷样品,同时采用国家标准<sup>[8-9]</sup>和快速检测方法测定样品的干基总淀粉含量和支链淀粉含量,结果见表 4。

表 4 国标法和仪器快速法检测对比实验结果

(% (干基))

编号	样品类型	总淀粉检测数据对比					支链淀粉检测数据对比				
		仪器法检测值	平均值	手工法检测值	平均值	偏差	仪器法检测值	平均值	手工法检测值	平均值	偏差
265004	高粱	73.44	73.29	73.84	73.55	-0.27	53.39	53.21	52.78	53	0.21
		73.13		73.26		53.02	53.21				
275003	高粱	72.27	72.35	72.34	72.19	0.16	68.51	68.38	68.12	67.89	0.49
		72.42		72.03		68.25	67.65				
035001	高粱	71.86	71.64	71.86	71.92	-0.28	65.49	65.54	65.21	65.12	0.41
		71.42		71.98		65.58	65.03				
025002	高粱	68.72	68.83	68.66	68.54	0.29	64.62	64.5	65.02	64.78	-0.28
		68.93		68.42		64.38	64.53				
275001	高粱	69.65	69.57	69.53	69.52	0.05	65.77	65.55	65.55	65.42	0.13
		69.49		69.5		65.32	65.28				
245005	高粱	69.45	69.52	69.54	69.58	-0.07	64.31	64.5	64.32	64.13	0.37
		69.58		69.62		64.68	63.94				
21002	高粱	74.49	74.61	74.82	74.68	-0.07	68.99	68.81	69.22	69.02	-0.2
		74.72		74.53		68.63	68.81				
245004	高粱	67.49	67.41	67.23	67.13	0.28	63.99	63.87	64.02	64.07	-0.2
		67.32		67.03		63.75	64.12				
21001	高粱	69.6	69.81	69.85	69.99	-0.18	65.45	65.39	65.21	64.97	0.42
		70.02		70.13		65.32	64.72				

续表 4

编号	样品类型	总淀粉检测数据对比					支链淀粉检测数据对比				
		仪器法检测值	平均值	手工法检测值	平均值	偏差	仪器法检测值	平均值	手工法检测值	平均值	偏差
035004	高粱	68.64	68.68	68.42	68.55	0.13	65.41	65.27	66	65.69	-0.42
		68.72		68.68			65.13		65.38		
035003	高粱	67.53	67.48	67.43	67.26	0.22	63.73	63.86	63.23	63.53	0.33
		67.42		67.08			63.98		63.82		
035005	高粱	69.5	69.54	69.49	69.37	0.16	65.82	65.67	65.72	65.57	0.1
		69.57		69.25			65.51		65.42		
245003	高粱	70.83	70.98	71.04	71.18	-0.2	67.66	67.6	67.82	67.68	-0.08
		71.13		71.32			67.54		67.53		
285002	高粱	76.11	76.27	76.08	76.29	-0.02	68.54	68.66	68.22	68.12	0.55
		76.42		76.49			68.78		68.01		
245002	高粱	72.7	72.58	72.32	72.19	0.39	68.62	68.47	69.03	68.83	-0.36
		72.45		72.06			68.32		68.62		
025004	高粱	72.25	72.39	72.53	72.46	-0.06	63.61	63.53	63.23	63.13	0.41
		72.53		72.38			63.45		63.02		
245001	高粱	72.86	72.77	72.65	72.53	0.23	66.45	66.34	66.18	66.2	0.14
		72.67		72.41			66.23		66.22		
025003	高粱	73.43	73.28	73.68	73.42	-0.14	64.23	64.16	63.92	64.07	0.09
		73.12		73.15			64.08		64.22		
025001	高粱	76.55	76.44	76.46	76.28	0.16	65.75	65.84	66.42	66.2	-0.36
		76.32		76.09			65.93		65.98		
025005	高粱	68.95	68.87	69.01	68.92	-0.05	59.48	59.63	60.03	59.87	-0.24
		68.78		68.82			59.77		59.71		
031011	稻谷	84.68	84.7	84.88	84.69	0.02	69.76	69.61	69.82	69.66	-0.05
		84.72		84.49			69.45		69.49		
006542	稻谷	83.52	83.71	83.51	83.47	0.23	61.51	61.38	61.78	61.55	-0.17
		83.89		83.43			61.25		61.32		
241006	稻谷	86.99	86.83	86.22	86.48	0.34	73.55	73.64	73.24	73.35	0.29
		86.66		86.74			73.72		73.46		
241011	稻谷	86.12	86.25	86.41	86.35	-0.1	71.97	72.17	72.01	71.85	0.32
		86.38		86.29			72.36		71.68		
211020	稻谷	84.09	84.31	84.32	84.44	-0.13	68.95	68.88	68.91	68.7	0.19
		84.52		84.55			68.81		68.48		
031004	稻谷	86.64	86.46	86.29	86.17	0.29	74.28	74.16	73.95	73.8	0.36
		86.28		86.05			74.03		73.64		
211002	稻谷	89.89	89.91	89.99	89.77	0.14	75.68	75.8	74.96	75.19	0.61
		89.93		89.54			75.92		75.42		
021016	稻谷	94.95	94.82	94.84	94.58	0.23	72.91	72.88	72.58	72.64	0.24
		94.68		94.32			72.85		72.69		
021003	稻谷	86.56	86.64	86.84	86.82	-0.17	72	71.89	71.68	71.52	0.38
		86.72		86.79			71.78		71.35		
281001	稻谷	84.98	85.05	85.25	85.36	-0.3	71.77	71.7	72.06	71.89	-0.19
		85.12		85.46			71.63		71.72		
	$t_d$			0.492					0.462		
	$t_{0.05,29}$			1.699					1.699		

为了验证淀粉快速检测方法能够准确测定样品总淀粉、支链淀粉含量，同时采用快速检测方法和国家标准方法测定样品的总淀粉、支链淀粉含量，将测定结果进行配对  $T$  检验。总淀粉含量  $t_d=0.492$ ，查  $t$  分布表， $t_{0.05,29}=1.699$ ， $t_d < t_{0.05,29}$ ；支链淀粉含量  $t_d=0.462$ ，查  $t$  分布表， $t_{0.05,29}=1.699$ ， $t_d < t_{0.05,29}$ 。且由图 2、图 3 所示，仪器检测的总淀粉、支链淀粉含量与国标法偏差均符合正态分布，说明两种检测方法的测定结果之间无显著性差异，快速法测定值与国家标准方法测定值相符。

粉、支链淀粉含量与国标法偏差均符合正态分布，说明两种检测方法的测定结果之间无显著性差异，快速法测定值与国家标准方法测定值相符。

### 3 结论

支链淀粉快速检测方法可以准确检测高粱、稻谷等样品的支链淀粉含量，单次检测时间仅为 2 h，远低于 GB/T 15683—2008 和 GB 5009.9—2016 的 4 个工作日，大幅缩短了检测时间。同时，减少了人为误差，有效提高了测定结果的准确性、重复性及再现性，保证了测定过程快速、测定结果准确可靠，为酿酒企业的发展提供支撑。

#### 参考文献：

- [1] 曹新莉. 原料与酿酒[J]. 酿酒科技, 2002(4): 53-54.
- [2] 陈翔, 滕抗, 胡海洋, 等. 白酒酿造原料对酒体风味影响的实验及讨论[J]. 酿酒, 2008(1): 19-22.
- [3] 梁世美. 单波长分光光度计测定高粱中支链淀粉含量的方法[J]. 酿酒科技, 2013(11): 57-58.
- [4] 王莉, 李竹贇. 双波长测定高粱中支链淀粉比例[J]. 酿酒科技, 2002(3): 59-60.
- [5] 焦梦悦, 高涵, 王伟娜, 等. 四种测定直链淀粉和支链淀粉方法的比较[J]. 食品工业科技, 2019(12): 259-264.
- [6] 尹爱萍. 荧光光谱法测定淀粉中的支链淀粉[J]. 中国胶粘剂, 27(11): 32-36.
- [7] 吴玉萍, 高云才, 徐昭梅, 等. 连续流动法测定新鲜烟叶中的直链淀粉和支链淀粉[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2018, 40(2): 121-126.
- [8] 大米 直链淀粉含量的测定: GB/T15683—2008 [S].
- [9] 食品安全国家标准 食品中淀粉的测定: GB5009.9—2016 [S].

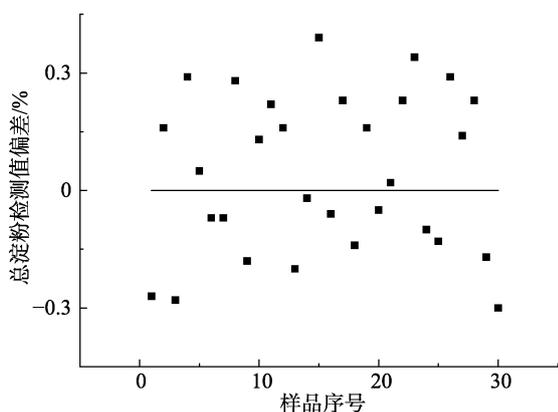


图 2 总淀粉检测值偏差离散图

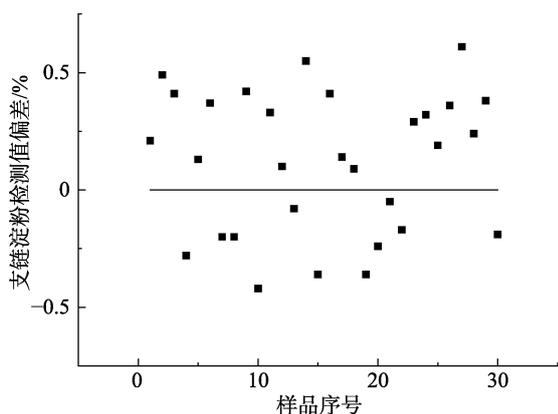


图 3 支链淀粉检测值偏差离散图