

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.06.027

影响小麦粉灰分测定的因素综合性评价

李振华¹, 赵莹¹, 王瑞杰¹, 孙雪原¹, 王洪尧¹, 李燕羽²✉

(1. 山东省粮油检测中心, 山东 济南 250012;

2. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

摘要: 根据国标 GB5009.4—2016, 研究评估标准应用于小麦粉灰分检测各影响因素对灰分含量变化的相对贡献, 包括称样量、碳化时间、灰化时间、灰化温度。所有数据采用格鲁布斯检验法进行分析。分析结果显示, 小麦粉灰分含量测定称样量推荐 3 g 范围内; 控制碳化时间和过程非常重要, 灰化温度和灰化时间分别为 550 °C 和 4 h; 干基和湿基对于灰分含量平均值影响不显著。提出一种基于国标的小麦粉灰分含量分析方法。

关键词: 小麦粉; 灰分含量; 称样量; 碳化时间; 灰化时间; 灰化温度

中图分类号: TS211.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)06-0200-04

Comprehensive Evaluation of Factors Affecting Ash Determination of Wheat Flour

LI Zhen-hua¹, ZHAO Ying¹, WANG Rui-jie¹, SUN Xue-yuan¹, WANG Hong-yao¹, LI Yan-yu²✉

(1. Shan Dong Cereals and Oils Detecting Center, Jinan, Shandong 250012, China;

2. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

Abstract: Based on the national standard GB 5009.4—2016, the relative contribution of each influencing factor to ash content change of wheat flour was studied, including sample weight, carbonization time, ashing time and ashing temperature. All the data were analyzed by Grubbs' test method. Ash content results indicated that the recommended weight for wheat flour is 3 g. Carbonization time and period were very important. The recommend means of ash temperature and ash time for wheat flour samples were 550 °C and 4 h, respectively. Means of ash content between dry basis and wet basis varied slightly. Finally, a measurement was proposed for wheat flour ash content based on the new standard of GB5009.4—2016.

Key words: wheat flour; ash content; test weight; carbonization time; ash temperature; ash time

无机矿物是小麦的一个比较小的组成部分, 约占全麦重量的 1%~2%。由于矿物质营养在人类健康中的重要性, 许多研究报道了小麦籽粒中矿物质含量。Nordgren 和 Andrews^[1]研究发现灰

分受地域的影响比较大, 明尼苏达州四个地点种植的 6 个美国硬红春小麦, 灰分为 1.63%~2.28%; 堪萨斯和内布拉斯加州四个地点种植的 4 个冬小麦品种的灰分为 1.57%~1.77%; 在温尼伯种植的 7 个硬红春小麦品种灰分含量为 1.44%~1.81%。El Gindy 等^[2]研究了俄亥俄州伍斯特附近的两种土壤类型中 Pawnee 硬红冬小麦、Seneca 软红冬小麦和 Cornell595 软白冬小麦品种三个小麦品种的灰分, 方差分析表明全麦粉中灰分含量受品种

收稿日期: 2020-07-29

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (zx1935)

作者简介: 李振华, 女, 1979 年出生, 硕士, 研究方向为粮油质检, 仪器分析和化学分析。

通讯作者: 李燕羽, 女, 1980 年出生, 博士, 研究方向为粮食储藏。E-mail: Lyy@ags.ac.cn.

的影响最大。Peterson 等^[3]分析了 27 个世界小麦品种中的 10 种不同矿物质含量与环境基因的关系。Ayoub 等^[4]研究了加拿大魁北克的两个地点的 4 个硬红春小麦品种受氮肥的影响情况。研究表明,施氮会降低灰分含量。Hinton^[5]报告了来自世界各地 9 个国家的 19 个小麦样品的灰分含量,范围为 1.38%~1.91%。

灰分的测定对磨粉车间来说是非常有价值的,因为它是一个相对准确的指标,可以用来区分任何特定面粉中的胚乳、果皮和胚芽,评价面粉厂性能、面粉质量和营养的主要指标。Morris 等^[6]和 Hinton^[5]对小麦籽粒的灰分分布进行了详细的分析。灰分集中在麸皮中,果皮、种皮和糊粉中占总灰分的一半以上^[7]。正如 Swanson^[8-9]所述,“灰分”测定的主要价值是测量麸皮与胚乳分离的彻底性。它比任何参数都能更好表述这一要求,因此在轧机控制中是必不可少的。高灰分可能是由于碾磨不当或长时间提取造成的,但不能忽略一个影响因素,即有些小麦的胚乳灰分比其他小麦高。灰分在磨坊控制中的作用在于麸皮组织,尤其是糊粉,其灰分浓度远高于中心胚乳,后者约为 0.25%~0.35%。两种组织之间的浓度差异可能高达 45 倍^[5-6]。

粮食如小麦作为食品的主要原材料,灰分是一个经常评价的指标,测定的参数指标应该相对固定,但现行灰分测定新国标^[10]涵盖的是整个大食品,称样量 2~10 g 等参数范围很大,对粮食的适用性不强,容易造成实验室间比对试验误差大。本文结合新老国标的实际情况,从粮食灰分测定过程中涉及到的称样量、碳化时间、灰化时间、灰化温度等方面,探讨其对小麦灰分测定的影响,以期有一定的指导意义。

1 材料与方 法

1.1 材 料

三氯化铁(分析纯):郑州金峰达化工产品有限公司;蓝黑墨水:天津市鸵鸟墨水有限公司;万分之一电子天平:梅特勒公司;高温炉:山东省龙口市兰高电炉厂;电炉:北京市永光明医疗仪器有限公司;瓷坩埚(带盖):宜兴市瑞铭陶瓷

科技有限公司;干燥器:北京中西远大科技有限公司;坩埚钳(长柄、短柄):自制;小麦粉:潍坊风筝面粉有限责任公司。

1.2 试 验 方 法

1.2.1 标记物三氯化铁溶液制备

称取 0.5 g 三氯化铁溶于 100 mL 蓝黑墨水中,搅拌均匀,粉末完全溶解后形成三氯化铁溶液(5 g/L)。

1.2.2 坩埚处理及恒重

将洁净坩埚用三氯化铁溶液在外面进行编号,放入(550±25)℃的高温炉内灼烧 30 min,冷却至 200℃左右取出,放入干燥器中冷却 30 min 称量,再重复灼烧、冷却、称量,直至恒重。

1.2.3 水分测定

参照 GB 5009.3—2016^[11]中的方法进行测定。

1.2.4 称 样

将小麦粉样品混合均匀,按照设定的重量梯度称取试样,放入处理好的坩埚中。

1.2.5 碳 化

将盛有试样的坩埚放在电炉上,错开坩埚盖,小火慢慢加热,至基本不冒烟后再大火加热,至完全不冒烟即可认为碳化完全^[10]。

1.2.6 灰 化

将盛有碳化完全试样的坩埚先放在高温炉口片刻,再小心转移至炉膛内,错开坩埚盖(错开位置和碳化时保持一致,并注意使坩埚和坩埚盖不要触及炉膛内壁),关闭炉门,待温度重新升至(550±25)℃,且温度显示稳定后开始计时,灼烧 4 h,至样品变成灰白色^[10]。

1.2.7 数 据 处 理

采用格鲁布斯检验法来判断可疑值。将 n 个测定值自小到大排列,若可疑值出现在首项,则统计量 $G=(X_{\text{均值}}-X_1)/S$;若可疑值出现在末项,则统计量 $G=(X_n-X_{\text{均值}})/S$ 。其中, S 为实验标准偏差。然后查格鲁布斯检验临界值 $G_{\alpha,n}$ 表,查相应显著水平 α 和测定次数 n 时的临界值 $G_{\alpha,n}$ 。当 $G \leq G_{0.05}$, 则可疑值保留;当 $G > G_{0.01}$, 则可疑值舍弃;当 $G_{0.05} < G < G_{0.01}$, 则该值确属技术原因产生的可以舍弃,否则保留。

2 结果与讨论

2.1 称样量的影响

从表 1 中可以看出, 当灰化温度为 550 °C, 灰化时间为 4 h 时, 称样量为 2.5、3.0 和 3.5 g 的灰分含量非常接近, 随称重量增加而增大。根据

表 1 灰化温度 550 °C 和灰化时间 4 h 时不同称样量的灰分测定结果

称样量/g	测定 1/%	测定 2/%	测定 3/%	测定 4/%	测定 5/%	均值/%	标准偏差
2.5	0.563	0.566	0.560	0.567	0.564	0.564	0.003
3.0	0.567	0.574	0.573	0.574	0.568	0.571	0.003
3.5	0.568	0.578	0.577	0.568	0.579	0.574	0.006

引起小麦灰分变化主要因素是由环境造成的, 即地理位置和生产年份的独特组合^[12]。在美国华盛顿州和俄勒冈州, 约 95% 的所有谷物样品在标准偏差 (0.32%~0.36%) 两倍的间隔内^[12]。一般来说, 在美国大平原中部和南部^[13]和魁北克省^[4]生产的小麦样品, 灰分含量低于明尼苏达州、堪萨斯州、内布拉斯加州和马尼托巴州生产的^[1]。从育种和遗传学的角度来看, 灰分是小麦的一种籽粒性状, 受遗传变异影响有限, 品种差异并不大, 一般在 0.1%~0.3% 之间^[12]。灰分在谷物化学领域的最佳用途是“测量麸皮与胚乳分离的彻底性”。因此, 从燃烧反应的过程和称量的灵敏度, 小麦粉称样量推荐 3 g 范围内。

2.2 碳化过程的影响

碳化时, 温度应逐渐升高, 防止突然升温, 样品溅出现象。碳化初期的温度应较低, 相当于“预热”, 约 5 min 左右; 再旋至较高档, 以冒连续清亮的白烟 (而非黑烟或很浓的黄烟) 为宜, 大概需要 25 min 左右; 待白烟基本冒尽后再升高

温度, 冒烟约 20 min 左右; 最后拧至所需的最高温度 15 min 左右, 待烟全部冒尽, 一般炭块也由大块变成很小块, 即可认为碳化结束。

需要特别指出的是, 碳化最后的高温阶段温度也不宜太高 (1 000 W 的功率), 且持续时间不宜太久, 否则样品容易出现碳块“坍塌”、“焦糊化”、“粘锅”等现象, 对后期灰化造成非常不利的影 响, 严重影响待测灰分含量。

2.3 灰化温度的影响

灰化温度是灰分测定中极为重要的试验条件之一, 直接影响灰化效果和测定结果, 所以, 合理控制灰化温度至关重要。

通过表 2 可以看出, 灰分含量随着灰化温度升高而增加。原因可能是灰化温度过高, 导致灰分外层形成一种“保护膜”, 不利于除了灰分之外成分的挥发。根据格鲁布斯检验法判断出三组数据均无可疑值舍弃, 均应保留。不同灰化温度下的灰分结果均值差为 0.01%, 在国标允许的误差范围之内 (≤算术平均值的 5%, 为 0.028 5%)。

表 2 称样量 3.0 g 和灰化时间 4 h 时不同灰化温度的灰分测定结果

灰化温度/°C	测定 1/%	测定 2/%	测定 3/%	测定 4/%	测定 5/%	均值/%	标准偏差
520	0.562	0.566	0.565	0.568	0.568	0.566	0.002
550	0.567	0.574	0.573	0.574	0.568	0.571	0.003
580	0.572	0.568	0.580	0.582	0.576	0.576	0.006

灰化温度过低, 样品无法灼烧, 灰化不完全; 但灰化温度过高, 钾、钠、硫、磷等离子及化合物将有损失, 也可能产生磷酸盐的熔融现象而凝固成固形物, 使碳粒被包裹、覆盖, 影响灰化效

果。所以, 灰化温度要合理控制, 在一定灰化时间内, 在保证能将所有有机物完全灰化的前提下, 灰化温度应尽可能低^[11]。根据第 254/2003 号法规, 小麦粉中灰分的标准值在 0.49% 到 2% 之间,

黑麦粉的标准值在 0.79%到 2.5%之间。另外,全麦和全黑麦面粉的灰分含量较高(T 150–1.48%, T 130–1.27%, T 170–1.75%)。这些样品中的矿物质不会在 550 °C下焚烧^[14]。

2.4 灰化时间的影响

由表 3 可以看出,灰分含量随着时间上升不成正比的关系,而是一个上升然后下降的过程。

表 3 称样量 3.0 g 和灰化温度 550 °C 时不同灰化时间的灰分测定结果

灰化时间/h	测定 1/%	测定 2/%	测定 3/%	测定 4/%	测定 5/%	均值/%	标准偏差
3.5	0.566	0.562	0.566	0.561	0.570	0.565	0.004
4.0	0.567	0.574	0.573	0.574	0.568	0.571	0.003
4.5	0.572	0.568	0.566	0.565	0.563	0.567	0.003

灰化时间应以样品在高温下灼烧至灰白色后无黑色碳粒,并达到恒重为准。但应注意的是,有些样品因组分差异,并不都像我们试验中的小麦粉这样,最终的灰分都是灰白色。比如说,铁含量较高的样品,灰分呈褐色;铜、锰含量较高的样品,灰分呈蓝绿色等^[15]。

2.5 样品为干基和湿基的影响

灰化时间为 3.5 h 时,干基(烘完水分的样品)、湿基(原样品)灰分含量差别不明显;灰化时间为 4.5 h 时,干基、湿基灰分含量差别较大。

不管是干基还是湿基样品,灰化时间为 4.5 h 的灰分含量整体都比 3.5 h 的偏低,其中样品为湿基时,这种趋势尤为明显。

3 结论

灰分是样品经灼烧后残留的物质,代表着样品中无机物的总量。灰分的测定是鉴定成品粮加工精度和品质优劣的有效手段。随着灰分测定国标的全面实施,为提高小麦粉灰分含量检测水平,基于国标 GB5009.4—2016,本研究探讨小麦粉灰分含量测定各因素对检测结果的影响,包括称样量、碳化时间、灰化时间和灰化温度。通过综合评价各因素影响水平,推荐小麦粉灰分含量测定的条件为称样量 3 g 范围内、碳化时间 1 h、灰化时间 4 h 和灰化温度 550 °C。

参考文献:

[1] NORDGREN R, ANDREWS J S. The thiamin content of cereal grains[J]. *Cereal chemistry*, 1941, 18: 802-811.

灰化 4.5 h 的要比灰化 3.5 h 的稍差,说明灰化时间太长不利于灰分的测定。根据格鲁布斯检验法判断出三组数据均无可疑值舍弃,均应保留。不同灰化时间下的灰分结果均值差为 0.01%,在国标允许的误差范围之内(≤算术平均值的 5%,为 0.028 4%)。在不影响灰化效果的前提下,尽量使用低灰化时间。

[2] EI GINDY M M, LAMB C A, BURRELL R C. Influence of variety, fertilizer treatment, and soil on the protein content and mineral composition of wheat, flour, and flour fractions[J]. *Cereal chemistry*, 1957, 34: 185-195.

[3] PETERSON C J, JOHNSON V A, MATTER P J. Influence of cultivar and environment on mineral and protein concentrations of wheat flour, bran, and grain[J]. *Cereal chemistry*, 1986, 63: 183-186.

[4] AYOUB M, GUERTIN S, FREGEAU-REID J, et al. Nitrogen fertilizer effect on breadmaking quality of hard red spring wheat in eastern Canada[J]. *Crop Science*, 1994, 34: 1346-1352.

[5] HINTON J J. The distribution of ash in the wheat kernel[J]. *Cereal chemistry*, 1959, 36: 19-31.

[6] MORRIS V H, ALEXANDER T L, PASCOE E D. Studies on the composition of the wheat kernel. I. Distribution of ash and protein in center sections[J]. *Cereal chemistry*, 1945, 22: 351-361.

[7] KENT N L. Technology of cereals with special reference to wheat[M]. Pergamon press, Oxford, 1975.

[8] SWANSON C O. Is there any relief from ash? AOM Bull, 1932, April: 417-420.

[9] SWANSON C O. Is there any relief from ash?[M]. Kansas City, MO, Sosland Press, 1948: 168-173.

[10] 食品安全国家标准 食品中灰分的测定: GB 5009.4—2016[S].

[11] 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016[S].

[12] MORRIS C F, LI S, KING G E, et al. A comprehensive genotype and environment assessment of wheat grain ash content in oregon and washington: analysis of variation[J]. *Cereal Chemistry*, 2009, 86(3): 307-312.

[13] DIKEMAN E, POMERANZ Y, LAI F S. Minerals and protein contents in hard red winter wheat[J]. *Cereal chemistry*, 1982, 59: 139-142.

[14] CARDOSO R V C, FERNANDES Â, HELENOA S A, et al. Physicochemical characterization and microbiology of wheat and rye flours[J]. *Food Chemistry*, 2019, 280: 123-129.

[15] 朱长国等. 全国粮油检验人员培训教材(一)基础理论及测定[M]. 北京: 国家粮食储备局, 1997. 7