



中华人民共和国国家标准

GB/T 20194—2006/ISO 6493:2000

饲料中淀粉含量的测定 旋光法

Animal feeding stuffs—Determination of starch content—
Polarimetric method

(ISO 6493:2000, IDT)

2006-02-24 发布

2006-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准等同采用 ISO 6493:2000《动物饲料中淀粉含量的测定——旋光法》(英文版)。

为便于使用,本标准进行了下列编辑性修改:

——“本国际标准”一词改为“本标准”;

——用小数点“.”代替作为小数点的“,”;

——用 GB/T 6682—1992《分析实验室用水规格和试验方法》(neq ISO 3696:1987)代替原国际标准中引用的 ISO 3696;

——用 GB/T 6003.1—1997《金属丝编织网试验筛》(eqv ISO 3310-1:1990)代替原国际标准中引用的 ISO 3310-1;

——用 GB/T 20195—2006《动物饲料 试样的制备》(ISO 6498:1998, IDT)代替原国际标准中引用的 ISO 6498;

——根据 GB/T 1.1 的规定,在第 2 章中增加引用了与 ISO 6497:2002 相对应的 GB/T 14699.1—2005《饲料 采样》;

——删除了国际标准的前言。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由国家标准化委员会提出。

本标准由全国饲料工业标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:国家饲料质量监督检验中心(武汉)。

本标准主要起草人:杨林、杨海鹏、刘小敏、何一帆、刘云香、高利红。

饲料中淀粉含量的测定 旋光法

1 范围

本标准规定了饲料中淀粉含量的旋光测定法。

本方法不适用于含有在分析过程中具有光学活性,且不溶于40%乙醇的淀粉以外的其他物质的产品,如马铃薯浆,甜菜的丝、叶、根、冠,酵母,大豆产品,羽扇豆、富含葡萄糖的产品,如菊苣根和菊芋等,此时可用酶法测定淀粉含量。

直链淀粉超过40%时,不宜用本法测定淀粉含量,如高直链玉米淀粉 HylonVII。

警告:处理产品时温、湿度过高,淀粉的测定结果可能过低。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6003.1—1997 金属丝编织网试验筛(eqv ISO 3310-1:1990)

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

GB/T 14699.1—2005 饲料 采样(ISO 6497:2002, IDT)

GB/T 20195—2006 动物饲料 试样的制备(ISO 6498:1998, IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

淀粉 starch

由 α -1,4键连接的葡萄糖单位的不分支长链(直链淀粉)和/或由 α -1,4键连接的葡萄糖单位的 α -1,6分支长链(支链淀粉)组成的天然植物多聚体。

3.2

淀粉含量 starch content

指根据本标准测定的不溶于40%乙醇的高分子物及高分子分解产物的质量分数。

注:淀粉含量以每千克中淀粉的克数表示。

4 原理

试样用稀盐酸分解,将溶解的淀粉糊化并部分水解。测定澄清溶液的总旋光度,校正因溶于40%乙醇的其他物质及稀盐酸处理后光学活性引起的旋光度。用已知的系数来校正旋光度计算出的淀粉含量。

5 试剂

除非另有规定仅使用分析纯试剂。

5.1 水:为 GB/T 6682—1992 中规定的三级用水。

5.2 乙醇(C_2H_5OH),40%(体积分数)。

5.3 甲基红,96%乙醇溶液(体积分数); ρ (甲基红)=1 g/L。

5.4 盐酸, $c(\text{HCl})=0.31 \text{ mol/L}$;以甲基红为指示剂,用 0.100 mol/L 氢氧化钠溶液滴定盐酸溶液, 10 mL 盐酸溶液应中和 $31.0 \text{ mL} \pm 0.1 \text{ mL}$ 氢氧化钠。

警告: 盐酸溶液浓度过高或过低,将导致不正确的淀粉测定值。

5.5 盐酸, $c(\text{HCl})=7.73 \text{ mol/L}$ 。

5.6 澄清溶液, Carrez 澄清溶液配制方法如下:

5.6.1 亚铁氰化钾(II)溶液, $c[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]=0.25 \text{ mol/L}$;在 1 L 容量瓶中,将 106 g 三水亚铁氰化钾 $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水,定容至刻度。

5.6.2 乙酸锌, 0.5 mol/L 乙酸溶液, $c[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]=1 \text{ mol/L}$;在 1 L 容量瓶中将 219.5 g 乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 和 30 g 冰乙酸溶于水,并用水定容到刻度。

5.7 蔗糖溶液 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), $\rho=100.0 \text{ g/L}$ 。

6 仪器设备

实验室常用仪器。

6.1 分析天平:感量为 1 mg 。

6.2 pH 计:准确至 0.1 pH 单位。

6.3 沸水浴:当锥形瓶浸入时,水浴能保持沸腾。

警告: 如果水浴不能保持沸腾,则淀粉含量测定值可能偏高。

6.4 旋光仪:准确至 0.01° , 适合使用 200 mm 长旋光管。

在波长 589.3 nm 处(钠 D 线)测定旋光度,如果用长度偏离规定的旋光管测定,则需用一个相应的准确度表示。

如果糖度计的测定准确度相当于旋光仪的准确度,也可用糖度计,此时,应将读数转化为度。

旋光仪可用蔗糖溶液(5.7)校准,当在 $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 用 200 mm 旋光仪测定时,该蔗糖溶液的旋光度为 13.30° 。

6.5 滴定管。

6.6 冷凝器。

6.7 容量瓶 100 mL :如果容量瓶需要与回流冷凝器(见 9.3.3)连接则建议使用广口科尔劳施锥形瓶。

注:科尔劳施锥形瓶是专用于测定糖的容量瓶。

7 采样

采样不是本标准的一部分,在 GB/T 14699.1—2005 中推荐了采样方法。

重要的是实验室收到一份具有代表性的并在运输及保存过程中未受破坏,未发生变化的样品。

8 试样制备

试样按 GB/T 20195—2006 制备。

如试样为固体,则将试样(常为 500 g)粉碎,使其全部通过 0.5 mm 孔筛(GB/T 6003.1—1997),混匀。

9 步骤

9.1 耗酸量的测定

9.1.1 称取约 2.5 g 制备好的试样(精确到 1 mg),定量转移到 50 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 水,振荡至形成均匀的悬浊液。

9.1.2 将 pH 计(6.2)的电极置于悬浊液中,用滴定管滴加盐酸(5.4)至 pH 为 3.0 ± 0.1 ,剧烈振荡悬浊液,并静置 2 min ,检查试料所消耗盐酸是否平衡,如果在此过程中, pH 升高超过 3.1 ,再用滴定管滴

加盐酸(5.4),必要时可多次滴加盐酸,直到不需要更多的盐酸为止。

9.1.3 根据所用盐酸(5.4)体积计算出试料的耗酸量。

9.2 总旋光度测定

9.2.1 称取约 2.5 g 制备好的试样(m_1),精确到 1 mg,定量转移到干燥的 100 mL 容量瓶中(6.7)中,加 25 mL 盐酸(5.4),振摇至形成均匀的悬浊液,再加入 25 mL 盐酸(5.4)。

9.2.2 加入适量浓度的盐酸,补偿试样的耗酸量(见 9.1),使容量瓶中内容物的体积变化不超过 1 mL。

示例:如为补偿富含白垩的样品用去 0.1 mol/L 盐酸 5.0 mL(9.1.2),试料的耗酸量是 0.5 mol(9.1.3),此时在 9.2.2 中需加 1.0 mol/L 盐酸 0.5 mL。

警告:如悬浊液中盐酸浓度偏离 0.31 mol/L,将会得到错误的淀粉含量,盐酸浓度过高或过低,将分别导致淀粉含量测定值过低或过高。

9.2.3 将锥形瓶浸入沸水浴中(6.3)中,在前 3 min,用力振摇锥形瓶,以避免结块并使悬浊液受热均匀,振摇时锥形瓶不能离开水浴。

如果同时测定多个试样,锥形瓶不要同时放入水浴,每个样品要间隔一定时间,以保持水浴沸腾。

15 min \pm 5 s 后,取出锥形瓶,立即加入温度不超过 10℃ 的水(5.1)30 mL,转动锥形瓶,在流水中冷却至 20℃ 左右。

警告:如果锥形瓶在沸水浴中加热时间过长或降温过慢,则淀粉含量测定值过低。

加入 5 mL 亚铁氰化钾溶液(II)(5.6.1),振摇 1 min,加入 5 mL 乙酸锌溶液(5.6.2),振摇 1 min,用水(5.1)稀释至刻度,混匀,过滤,弃去初始的数毫升溶液。

用旋光仪或糖量计(6.4)测定滤液的旋光度(α_1)。

9.3 乙醇溶解物的旋光度测定

9.3.1 称取 5 g 制备好的试样(m_2),精确至 1 mg 定量转移到 100 mL 干燥的容量瓶中(6.7)中,加 40 mL 乙醇(5.2),振摇至形成均匀的悬浊液,然后再加 40 mL 乙醇(5.2)。

9.3.2 加入适当浓度的盐酸以补充试样的耗酸量(见 9.1),使瓶中内容物的体积变化不超过 1 mL,加入盐酸的量通常是 9.2.2 中加入量的两倍。

9.3.3 用力振摇,在室温下静置 1 h,在此期间至少每隔 10 min 振摇一次。

如果试样(如乳清粉及精制奶粉)中乳糖含量超 50 g/kg,将容量瓶中试样加热溶解,并与冷凝器相连,置于 50℃ \pm 2℃ 水浴中加热 30 min。

用乙醇(5.2)稀释至刻度,混匀,过滤,弃去最初数毫升溶液。

吸取 50 mL 滤液于 100 mL 容量瓶(6.7),加入 2.0 mL 盐酸(5.5)用力振摇,将容量瓶与冷凝器相连,并将其浸入沸水浴中(6.3)中。

15 min \pm 5 s 后,从水浴中取出容量瓶,立即加入温度不超过 10℃ 的水(5.1)30 mL,转动容量瓶并在冷水中冷至 20℃ 左右。

加 5 mL 亚铁氰化钾(II)溶液(5.6.1),振摇 1 min,加 5 mL 乙酸锌溶液(5.6.2),振摇 1 min,用水稀释至刻度,摇匀,过滤,弃去最初数毫升滤液。用旋光度或糖量计(6.4)测定滤液的旋光度(α_2)。

10 计算及结果表示

试样的淀粉含量由下式计算:

$$W = \frac{2\,000}{\alpha_D^{20}} \times \left[\frac{2.5\alpha_1}{m_1} - \frac{5\alpha_2}{m_2} \right]$$

式中:

W——试样中淀粉含量,单位为克每千克(g/kg);

- α_1 ——总旋光度的数值,在 9.2 中测得的度数;
 α_2 ——在 9.3 中测定的乙醇溶解物的旋光度值,以度表示;
 m_1 ——测定总旋光度(9.2)时试料的质量,单位为克(g);
 m_2 ——测定乙醇溶解物旋光度(9.3)时试料的质量,单位为克(g);
 α_D^{20} ——在波长为 589.3 nm(钠 D 线)处测定纯淀粉比旋度的数值。

其中:

- $\alpha_D^{20} = 185.9^\circ$ 稻米淀粉
 $\alpha_D^{20} = 185.7^\circ$ 马铃薯淀粉(参见附录 A)
 $\alpha_D^{20} = 184.6^\circ$ 玉米淀粉
 $\alpha_D^{20} = 184.0^\circ$ 黑麦淀粉
 $\alpha_D^{20} = 183.6^\circ$ 木薯淀粉(参见附录 A)
 $\alpha_D^{20} = 182.7^\circ$ 小麦淀粉
 $\alpha_D^{20} = 181.3^\circ$ 燕麦淀粉
 $\alpha_D^{20} = 184.0^\circ$ 其他淀粉及动物饲料中的混合淀粉
 结果四舍五入,准确至 1 g/kg。

11 精密度

11.1 实验室间试验

在附录 B 中详细列出了本方法精密度实验室间的试验结果,由本试验得出的结果可能不适用于附录 B 未列出的浓度范围及物质。

11.2 重现性

用相同的方法,对同一试样,在同一实验室内,由同一操作人员用相同的设备,在短时间内得到的两个独立的试验结果之差的绝对值超过表 1 中列出的或由表 1 导出的重复性限(r)的情况不超过 5%。

表 1

样品	淀粉含量/(g/kg)	重复性限 r /(g/kg)	再现性限 R /(g/kg)
玉米蛋白粉	190.4	12.5	20.2
仔猪饲料	347.1	12.7	27.8
蛋鸡饲料	367.1	9.7	13.3
豌豆	444.3	52.1	67.1
水解木薯	629.3	15.0	36.1

11.3 再现性

用相同的方法,对同一试样,在不同的实验室内,由不同的操作人员,用不同的设备得到的两个独立的试验结果之差的绝对值超过表 1 列出的或由表 1 导出的再现性限 R 的情况不大于 5%。

12 试验报告

试验报告应详细说明:

- 鉴别样品所必需的信息;
- 如果已知采样方法,应说明使用的采样方法;
- 采用的测定方法,附本标准的参考文献;
- 所有本标准未规定的、或认为是非强制性的、以及可能影响测定结果的全部细节;
- 获得的测定结果,如果检查了重复性则提供两个测定结果。

附录 A
(资料性附录)

关于马铃薯淀粉和木薯淀粉比旋度的说明

A.1 马铃薯淀粉

在实际测定中,马铃薯淀粉使用了三个不同的比旋度数值。

由 Ewers(见文献目录中参考文献[2])发表的原始出版物中,提出了马铃薯淀粉的两个比旋度。

$\alpha_D^{20} = 185.7^\circ$ 在沸水浴中用 0.31 mol/L 盐酸处理淀粉样品。

$\alpha_D^{20} = 195.4^\circ$ 在沸水浴中用 0.10 mol/L 盐酸处理淀粉样品。

根据参考文献[2],用 0.10 mol/L 盐酸处理得到淀粉旋光度,不是标准值,通常是用 0.31 mol/L 盐酸处理,得到淀粉含量,其相应的比旋光度值为 185.7° 。

遗憾的是过去由原始出版物导出的关于马铃薯淀粉的两个比旋光度数值被欧洲委员会(EC)(见参考文献)混淆了,因而引起了混乱。

1967年欧洲委员会发表的官方刊物(参考文献[3])中提出了正确数值为 185.7° 。在 1972年修订了 EC 议定书之后,又在官方刊物(参考文献[4])中提出 195.4° 的错误数值。

1980年,在官方刊物(参考文献[5])中对马铃薯淀粉的比旋度进行了错误的修订,即由 195.4° 修订为 185.4° ,但后者应为 185.7° 。

1987年,由 EC 提出的错误值 195.4° 被欧洲淀粉协会(ESA)的淀粉专家组(STEX)的分析工作组在参考文献[6]中采用。

以后,该错误值为 EC 修订为 185.4° 为 ISO/CD 10520,随后 ISO/DIS 10520(1994)中提出了 185.7° 这一正确数值,虽然在再版的 ISO/DIS 10520.2(1995)再次提出 185.4° 这一错误值,但是 ISO 10520:1997(参考文献[7])的文本中包含了正确数值 185.7° 。

A.2 木薯淀粉

根据参考文献[8]木薯淀粉的比旋度为 183.6° 。

附录 B
(资料性附录)
实验室间试验结果

1997年由15个实验室根据ISO 5725-2(参考文献[10])进行的一次实验室间试验确定了本方法的精密度,检测的样品有脱水木薯、蛋鸡饲料、玉米蛋白粉、豌豆和仔猪饲料。

表 B.1 列出了试验的统计结果。

表 B.1 统计结果

参 数	样 品 ^a				
	1	2	3	4	5
删除界外值后保留的实验室数	15	15	14	15	15
承认的结果数	30	30	28	30	30
淀粉平均含量/(g/kg)	190.4	347.1	367.1	444.3	629.3
重复性标准差(S_r)/(g/kg)	4.5	4.6	3.5	18.6	5.4
重复性变异系数/(%)	2.4	1.3	0.9	4.2	0.9
重复性限(r)[$r=2.83 \times S_r$]/(g/kg)	12.6	12.7	9.7	52.1	15.0
再现性标准差(S_R)/(g/kg)	7.2	9.8	4.2	24.0	12.9
再现性变异系数/(%)	3.8	2.8	1.3	5.4	2.0
再现性限(R)[$R=2.83 \times S_R$]/(g/kg)	20.2	27.5	13.3	67.1	36.1
^a 1:玉米蛋白粉; 2:仔猪饲料; 3:蛋鸡饲料; 4:豌豆; 5:脱水木薯。					

参 考 文 献

- [1] ISO 6497, Animal feeding stuffs —Sampling.
 - [2] Ewers, Zeitschrift für öffentliche Chemie, 14, 1908, pp. 150-157.
 - [3] Official Journal of the European Communities 2927/67 of 1967-06-30.
 - [4] Official Journal of the European Communities L 123/6-9 of 1972-05-29.
 - [5] Official Journal of the European Communities L 320/43 of 1980-11-27.
 - [6] Stärke, 12(7), 1984, pp. 14-416
 - [7] ISO 10520; 1997, Native Starch—Determination of Starch Content—Ewers polarimetric method.
 - [8] DIN 10 300; 1971, Bestimmung des Rohstärkegehaltes—Salzäure—Verfahren (Determination of Crude Starch Content—Hydrochloric acid method).
 - [9] ISO 5725-1; 1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1: General principles and definitions.
 - [10] ISO 5725-2; 1994, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic methods for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
-