

团 体 标 准

T/HBFIA XXXXX—XXXX

老白干香型发酵酒醅常规指标快速测定 近红外光谱分析法

Rapid analysis of conventional indicators in solid-state fermented grains of
Laobaigan -flavour Near infrared spectroscopy method

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

河北省食品工业协会 发布

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河北省食品工业协会提出并归口。

本文件起草单位：河北衡水老白干酒业股份有限公司、中国食品发酵工业研究院有限公司。

本文件主要起草人：张福艳、胡铁功、李泽霞、李宗朋、周慧、杨丽晔、杜惠丽、于帅华。

老白干香型发酵酒醅常规指标快速测定 近红外光谱分析法

1 范围

本标准规定了老白干香型发酵酒醅中水分、酸度、淀粉、还原糖、酒精度等常规指标的相关术语、定义及分析方法。

本标准适用于清蒸清烧三排净工艺和续茬混烧老五甑工艺发酵的老白干香型酒醅分析测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 24895 粮油检验 近红外分析定标模型验证和网络管理与维护通用规则

3 术语和定义

GB/T 24895—2010界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1 酸度

以每10g酒醅滴定消耗氢氧化钠标准溶液（0.1mol/L）的毫摩尔数来表示。

3.2 老白干香型发酵酒醅

以高粱为原料，纯小麦中温大曲为糖化发酵剂，采用清蒸清烧三排净工艺（附录A）、续茬混烧老五甑工艺（附录B），发酵所得酒醅。

4 原理

利用酒醅中的C-H、N-H、O-H、C-O和S-H等化学键的泛频振动或转动，以漫反射方式获得酒醅内待测成分基础组成的化学键在近红外区的吸收光谱，同时利用传统理化检测方法，获得该酒醅样品的常规理化指标数据，用化学计量学方法解析各指标成分含量与光谱之间的相关关系并建立线性定量模型，从而实现用近红外光谱分析方法快速检测酒醅待测成分含量。

5 仪器

5.1 近红外光谱仪

傅立叶变换型近红外光谱仪或其他类似产品，波长范围包含1000—2500nm（10000—4000cm⁻¹）；能进行漫反射光谱的采集；随机软件具有光谱采集、数据存储、模型定标的功能。

6 分析步骤

6.1 测量前的准备

- 6.1.1 近红外光谱仪测定前按使用说明书中的要求, 进行仪器的预热、性能的自检测试。
- 6.1.2 样品应搅拌均匀, 除去明显的杂质, 且不结块。
- 6.1.3 样品装入近红外光谱仪样品皿中应确保不漏光, 照射面平整无缝隙, 不析出液体。

6.2 定标

定标方法见附录C。

6.3 定标模型的更新

根据样品情况, 定标模型检测结果定期与理化检测指标比对, 如果检测误差超过准确性要求, 则以理化检测指标结果为准, 对模型进行校正并更新。

6.4 试样的测定

6.4.1 样品测定

按照6.2定标方法中的方法进行试样的制备, 对试样进行扫描, 取两次测定结果的平均值。

6.4.2 异常样品的确认及处理

6.4.2.1 异常样品的确认

样品某成分的含量超过了该仪器定标模型的范围即为异常样品。

应对造成检测结果异常的原因进行分析和排除, 排除操作、环境、仪器等的影响, 再进行第二次近红外光谱测定, 如仍出现报警, 则确定为异常样品。

6.4.2.2 异常样品的处理

发现异常样品后, 应采用理化检测方法对该样品进行分析, 并以理化检测结果为准, 将该样品作为模型升级的样品集。

7 准确度和精密度

7.1 准确性

采用验证样品(未参与建模的独立样品)近红外测定值和理化标准值之间的标准差(SEP)表示, 具体要求如表1所示。

表1 老白干香型发酵酒醅近红外光谱分析法准确性要求

指标	样品范围	检测范围	模型标准差 (SEP) \leq
水分(%)	三排净大茬入池	45-52	0.8
	其余样品	45-70	1
酸度	三排净大茬入池	0.1-0.4	0.05

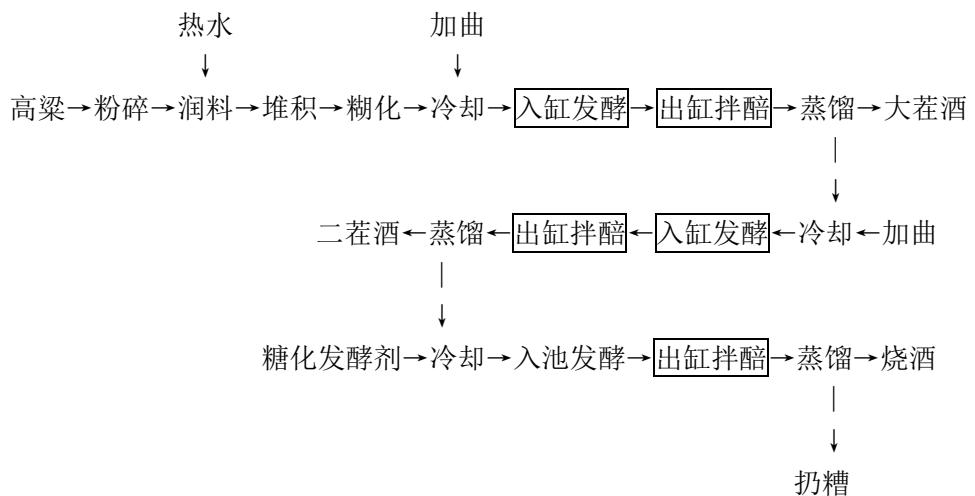
(mmol/10g)	其余样品	0.2-4.0	0.2
淀粉(%)	三排净大茬入池	30.0-36.0	1.8
	其余样品	7.0-36.0	1.5
还原糖(%)	三排净大茬入池、三排净二茬出池、老五 甑入池、老五甑出池、三排净大茬过程、 三排净二茬过程、老五甑过程	0.5-9.0	0.80
	三排净大茬出池、三排净二茬入池	1.0-8.0	0.80
酒精度 (%VOL)	三排净糠活出池、老五甑糠活出池	1.5-5.0	0.6
	三排净大茬入池、三排净大茬出池、三排 净二茬入池、三排净二茬出池、老五甑入 池、老五甑出池、三排净大茬过程、三排 净二茬过程、老五甑过程	0-9.0	0.6

备注：其余样品包括三排净大茬出池、三排净二茬入池、三排净二茬出池、老五甑入池、老五甑出池、三排净糠活出池、老五甑糠活出池、三排净大茬过程、三排净二茬过程、老五甑过程。

7.2 重复性

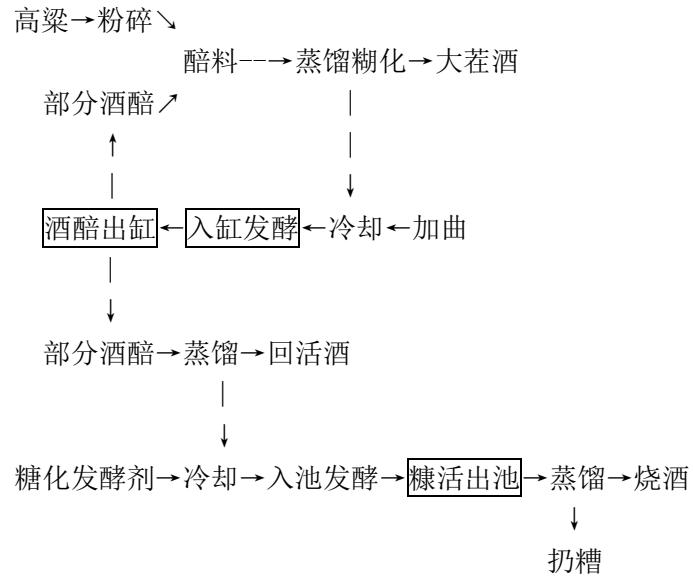
在同一实验室，由同一操作者操作同一设备，对同一样品进行测定，获得的六次测定结果的标准差应不大于相应准确性(SEP)要求的1/2。

附录 A
(资料性)
清蒸清烧三排净工艺流程



注：带边框节点为取样点。

附录 B
(资料性)
续茬混烧老五甑工艺流程



注：带边框节点为取样点。

附录 C

(资料性)

定标方法

C. 1 样品的制备

参与定标的样品应具有代表性，对于酒醅样品，工艺、环节、班组、季节等因素都会影响到样品的物理化学性质，通常要选取一个完整年度生产周期的样品，样品数量推荐要达到600个，更新模型时样品量一般不少于20个，考虑到酒醅的不均匀性，一般期望收集更多的光谱数据。

C. 2 近红外光谱数据的采集

将待测样品铺满近红外光谱仪样品皿，确保不漏光，照射面平整无缝隙，不析出液体。
同一样品采集光谱3次，软件合成平均光谱。

C. 3 样品化学值的测定

采用常规分析方法（附录D）测定样品中水分、酸度、淀粉、还原糖、酒精度的含量。理化值的测定和光谱的采集同步进行。

C. 4 数据预处理、特征提取及建模方法选择

为了消除模型建立过程中无用信息的干扰，提取并凸显有用信息，在获得光谱数据及相应理化数据后，应采取相应的方法进行数据预处理。常用的数据处理方法包括：归一化处理、中心化变换、标准正态变量校正、数字平滑与滤波、导数处理（一阶、二阶）、多元散射校正等。

数据预处理后还应对数据进行特征的提取与压缩，常用方法包括：主成分分析、马氏距离等。
在实际建模过程中，利用仪器建模软件，优化各建模参数，进行光谱预处理。

C. 5 定标方法

对样品选择应用偏最小二乘法回归法(partial least squares regression, PLSR)建立定标模型。该方法提取回归变量时同时考虑光谱和化学分析值的信息，是目前近红外分析最较常使用的方法。

附录 D
(资料性)
酒醅样品常规分析方法

1 水分测定

恒温干燥法

1.1 原理

根据样品烘干前后质量差，计算出所失去质量的百分数，即为水分及挥发物的含量。

1.2 仪器：天平（精度 0.1g）、表面皿、干燥箱、干燥器。

1.3 测定步骤

取直径 100-120mm 干燥恒重的表面皿，称重（准确至 0.1g），记下空表面皿质量 m_0 ，在表面皿内加入一定量的酒醅样品（约 10g），记录表面皿和试样质量 m_1 。将试样于 100-105℃ 的干燥箱中恒温干燥 3h，放入干燥器中冷却 30min，称重；再在 100-105℃ 的干燥箱中恒温干燥 1h，称重，直至恒重。记录表面皿及试样质量 m_2 。

1.4 结果计算

$$\text{水分 \%} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

式中：

m_0 —空表面皿质量，单位为克（g）；

m_1 —干燥前试样与表面皿的质量，单位为克（g）；

m_2 —干燥后试样与表面皿的质量，单位为克（g）；

100—百分数。

注：所得结果保留至两位小数。

1.5 精密度

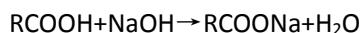
在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值，不得超过算术平均值的 2%。

2 酸度测定

中和滴定法

2.1 原理

酒醅中含有多种有机酸，皆为弱酸。故用中和法强碱滴定弱酸来测定。



2.2 仪器

烧杯 150mL、量筒 100mL、移液管 10mL、漏斗、锥形瓶 150mL、碱式滴定管 25mL、纱布、脱脂棉等。

2.3 试剂

2.3.1 NaOH 标准滴定溶液: 0.1mol/LNaOH 溶液

按照 GB/T 601 配置与标定，并准确稀释。

2.3.2 1%酚酞指示剂

按照 GB/T 603 配制。

2.4 测定步骤

2.4.1 待测液制备

称取酒醅试样 10g (准确至 0.01g)，置于 250mL 三角瓶中，准确加水 100mL，搅匀，在室温下浸泡 30min。浸泡时间内，每隔 15min 搅拌 1 次。

将浸提液用双层纱布或脱脂棉过滤，弃去初滤液 20mL，接取滤液于三角瓶，并用蒸馏水充分洗涤残渣，洗液并入三角瓶中，即为待测液。

2.4.2 酸度测定

准确吸取 10.0 mL 待测液 (2.4.1) 于 150 mL 三角瓶中，加水约 20 mL，摇匀，再加 2 滴酚酞指示剂 (2.3.2)，用氢氧化钠标准滴定溶液 (2.3.1) 滴定至溶液呈微红色，且 30s 不褪色。记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

2.4.3 结果计算

$$\text{酸度 (0.1mol/LNaOH 毫升数/g)} = \frac{c \times V}{10 \times \frac{m}{100}}$$

式中：

c — 氢氧化钠标准溶液的浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

V — 滴定消耗氢氧化钠标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

0.1 — 氢氧化钠标准滴定溶液的摩尔浓度，单位为摩尔每升 (mol/L)；

10 — 吸取待测液的体积，单位为毫升 (mL)；

m — 称取酒醅的质量，单位为克 (g)；

100 — 浸提液的总体积，单位为毫升 (mL)。

注：所得结果表示至两位小数。

2.5 精密度

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值，不得超过算术平均值的 10%。

3 粗淀粉的测定：(葡萄糖标准溶液反滴定法)

3.1 原理

待测样与斐林试液作用完全后，用标准葡萄糖溶液滴定剩余的二价铜，由标准葡萄糖溶液的用量与空白比较计算试液中的葡萄糖量。测出的量实际上是包括还原糖等的总糖量。

3.2 仪器

三角瓶 250mL、酸式滴定管 25mL、容量瓶 500mL、移液管 5mL、漏斗、量筒、电炉等。

3.3 试剂

3.3.1 20% HCl 溶液：量取 20mL 浓盐酸，缓慢倒入 80mL 水中，摇匀即可。

3.3.2 20%NaOH 溶液：称取 20gNaOH，先用少量水溶解，冷却后转移至 100mL 的容量瓶中，定容，摇匀备用。

3.3.3 斐林氏甲液：称取分析纯硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 15.00g，次甲基蓝 0.05g，加水溶解并定容至 1000mL，摇匀备用。

3.3.5 斐林氏乙液：称取分析纯酒石酸钾钠 ($\text{KNaCK}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 50.00g，氢氧化钠 (NaOH) 54.00g，亚铁氰化钾 4.00g，加水溶解并定容至 1000mL，摇匀备用。

3.3.6 葡萄糖标准溶液(1g/L)：准确称取预先经 100-105℃ 干燥至恒重的无水葡萄糖 g(精确至 0.0001g)，用蒸馏水溶解，加浓盐酸 5mL 后定容至 1000mL，摇匀备用。

3.4 测定步骤

3.4.1 待测液制备

称取样品 5g (准确至 0.01g)，置于 250mL 三角瓶中，加入 20% 盐酸溶液 (3.3.1)，瓶口安装约 1 米长的具塞玻璃管，当做冷凝管，置于沸水浴中回流水解 30min，取出，迅速用自来水冷却至室温，用 20% 氢氧化钠溶液 (3.3.2) 中和至微酸性，用定性滤纸或脱脂棉过滤于 500mL 容量瓶中，并用水充分洗涤残渣，洗液并入容量瓶中，定容，摇匀，得待测液。

3.4.2 空白滴定

准确吸取斐林试剂甲、乙液 (3.3.4、3.3.5) 各 5.00mL 于 150mL 三角瓶中，加入约 9mL 葡萄糖标准溶液 (3.3.6)，摇匀，置于电炉上加热约 2min 至沸腾后，以每 2-3s/滴的速度继续滴入葡萄糖标准溶液 (3.3.6) 至蓝色消失，溶液呈浅黄色为止。滴定操作在 1min 内完成，消耗的葡萄糖标准溶液应控制在 1mL 左右。记录消耗葡萄糖标准溶液的总量 (V_0)。

3.4.3 试样的测定

3.4.3.1 预滴定

准确吸取斐林试剂甲、乙液(3.3.4、3.3.5)各 5.00mL 于 150mL 三角瓶中, 加入 2.0mL 待测液(3.4.1), 再加入一定量的葡萄糖标准溶液(3.3.6), 摆匀, 置于电炉上加热约 2min 至沸腾后, 以每 2-3s/滴的速度继续滴入葡萄糖标准溶液(3.3.6)至蓝色消失, 溶液呈浅黄色为止。记录消耗葡萄糖标准溶液的体积。

3.4.3.2 正式滴定

准确吸取斐林试剂甲、乙液(3.3.4、3.3.5)各 5.00mL 于 150mL 三角瓶中, 加入 2.0mL 待测液(3.4.1), 再加入比预滴定少约 1mL 的葡萄糖标准溶液(3.3.6), 摆匀, 置于电炉上加热约 2min 至沸腾后, 以每 2-3s/滴的速度继续滴入葡萄糖标准溶液(3.3.6)至蓝色消失, 溶液呈浅黄色为止。滴定操作应在 1min 内完成, 记录消耗葡萄糖标准溶液的体积(V_1)。

3.5 结果计算

样品中粗淀粉的含量计算公式。

$$\text{粗淀粉} (\%) = \frac{(V_0 - V_1) \times c}{m \times \frac{2}{500}} \times 100 \times 0.9$$

式中:

V_0 — 空白滴定时消耗葡萄糖标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

V_1 — 试验测定时消耗葡萄糖标准溶液的体积, 单位为毫升(mL);

c — 葡萄糖标准溶液浓度, 单位为克每毫升(g/mL);

m — 称取酒醅的质量, 单位为克(g);

2 — 吸取待测液体积, 单位为毫升(mL);

500 — 滤液定容体积, 单位为毫升(mL);

100 — 换成 100g 酒醅的含糖克数;

0.9 — 葡萄糖换算为淀粉的系数。

注: 所得结果表示至两位小数。

3.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值, 不得超过算术平均值的 5%。

4 还原糖的测定

葡萄糖标准溶液反滴定法

4.1 原理

待测样与斐林溶液作用完全后, 用葡萄糖标准溶液滴定剩余的二价铜, 比较样品滴定与空白滴定分

别消耗葡萄糖标准溶液的量，计算试液中的葡萄糖量，即为样品的还原糖含量。

4.2 仪器

同 3.2。

4.3 试剂

同 3.3。

4.4 测定步骤

4.4.1 待测液制备

同 3.4.1

4.4.2 空白滴定

同 3.4.2

4.4.3 试样滴定

4.4.3.1 预滴定

准确吸取斐林试剂甲、乙液(3.3.4、3.3.5)各 5.00mL 于 150mL 三角瓶中，加入 2.0mL 待测液(3.4.1)，再加入一定量的葡萄糖标准溶液 (3.3.6)，摇匀，置于电炉上加热约 2min 至沸腾后，以每 2-3s/滴的速度继续滴入葡萄糖标准溶液 (3.3.6)至蓝色消失，溶液呈浅黄色为止。记录消耗葡萄糖标准溶液的体积。

4.4.3.2 正式滴定

准确吸取斐林试剂甲、乙液(3.3.4、3.3.5)各 5.00mL 于 150mL 三角瓶中，加入 2.0mL 待测液(3.4.1)，再加入比预滴定少约 1mL 的葡萄糖标准溶液 (3.3.6)，摇匀，置于电炉上加热约 2min 至沸腾后，以每 2-3s/滴的速度继续滴入葡萄糖标准溶液 (3.3.6) 至蓝色消失，溶液呈浅黄色为止。滴定操作应在 1min 内完成，记录消耗葡萄糖标准溶液的体积 (V_1)。

4.5 结果计算

还原糖以 100g 酒醅含还原糖克数计，样品中还原糖的含量计算公式。

$$\text{还原糖 (以葡萄糖计, \%)} = \frac{(V_0 - V_1) \times c}{m \times \frac{2}{100}} \times 100$$

式中：

V_0 — 空白滴定时消耗葡萄糖标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

V_1 — 试验测定时消耗葡萄糖标准溶液的体积，单位为毫升 (mL)；

c — 葡萄糖标准溶液浓度，单位为克每毫升 (g/mL)；

m — 称取酒醅的质量，单位为克 (g)；

100 — 酒醅待测液体积（指公式中分母中的 100），单位为毫升（mL）；

2 — 吸取待测液体积，单位为毫升（mL）；

100 — 换成 100g 酒醅的含还原糖克数（指公式中分子中的 100）；

注：所得结果表示至两位小数。

4.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值，不得超过算术平均值的 5%。

5 酒精度的测定

蒸馏法、酒精计法

5.1 原理

采用蒸馏法去除样品中的不挥发性物质，用酒精计法测得酒精体积分数示值，加以温度校正，换算成 20℃时乙醇的体积分数，即为酒精度。

5.2 仪器

圆底烧瓶 1000mL、冷凝器、量筒 100mL、酒精灯、酒精计、温度计等。

5.3 测定步骤

5.3.1 蒸馏

称取酒醅 100g（准确至 0.01g）于 1000 mL 圆底烧瓶中，沿瓶壁少量多次加入 200 mL 水，确保将残留于瓶口与瓶壁的酒醅冲下。连接冷凝回流装置，以 100 mL 容量瓶作接收器。开启冷却水（冷却水温不宜高于 15℃），缓慢加热蒸馏。当馏出液收集至接近刻度线时，取下容量瓶，封口。冷却至温度与原样品温度基本相同，加水定容，摇匀，得到待测样，静置待用。

5.3.2 测量

将待测样转移至 100 mL 量筒中，静置至气泡消失，向量筒中缓慢放入洁净干燥的酒精计和温度计，平衡 5min，水平观测，读取与弯月面相切处的酒度示值，同时记录温度。根据测定的酒度示值和温度，查“酒精度与温度校正表”，换算成 20℃时试样的酒精度。

注：所得结果保留至两位小数。

5.4 精密度

在重复条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值，不得超过算术平均值的 10%。

参考文献：

[1] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M].北京：中国轻工业出版社，1998：651-653.

[2] 刘国英、汤有宏、李安军、周庆伍等. DB34/T 2264—2014 固态发酵酒醅分析方法[S].安徽：安徽

省质量技术监督局, 2014.

[3] 宋书玉、王耀、宋全厚、王晓慧等. T/CBJ 004—2018 固态发酵酒醅通用分析方法[S].北京: 中国酒业协会, 2018.
