

气相色谱法测定白酒功能性成分四甲基吡嗪

任学坤,殷微微,徐文平,李小为,高凤文

(黑龙江农业职业技术学院农学系,黑龙江 佳木斯 154007)

摘要: 建立了用气相色谱法测定白酒中四甲基吡嗪含量的方法,并对 3 种不同酒样进行检测。该外标法在测定酒样时的标准偏差为 0.005~0.058,变异系数为 2.83%~9.99%,回收率为 86%~106%,具有操作简便快捷、精密度好、准确度高的特点。检测结果表明,不同酒样中的四甲基吡嗪的含量有较大差异,可以据此对白酒品质进行评价。

关键词: 气相色谱; 白酒; 四甲基吡嗪; 外标法

中图分类号: O657.7; TS262.3; TS261.7

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)10-0095-03

Determination of Tetramethylpyrazine in Liquor by GC

REN Xuekun, YIN Weiwei, XU Wenping, LI Xiaowei and GAO Fengwen

(Agronomy Department of Heilongjiang Agricultural Vocational and Technical College, Jiamusi, Heilongjiang 154007, China)

Abstract: We had developed the method of measuring tetramethylpyrazine content in liquor by GC. In this study, we had detected three different kinds of liquor samples. The standard deviation of external standard method was 0.005~0.058 in the measurement of liquor samples, the coefficient of variation was between 2.83%~9.99%, and the recovery was between 86%~106%. Such method had the advantages including simple and rapid operation, good precision, and high accuracy. The measurement results suggested that there was great different in tetramethylpyrazine content in different liquor samples, which could be used to evaluate liquor quality.

Key words: gas chromatography; liquor; tetramethylpyrazine; external standard method

四甲基吡嗪,全名 2,3,4,5-四甲基吡嗪(tetramethylpyrazine, TMP),又名川芎嗪(ligustrazine),是中国白酒特有的功能性成分。它不仅对白酒风味起着重要作用,同时由于它的存在,而使得适量饮用优质白酒对相关疾病具有一定治疗和保健作用,所以对白酒中四甲基吡嗪的研究成为白酒健康性研究的一个重要方向。

近年来,沈怡方^[1]等对白酒中四甲基吡嗪有过阐述;庄名扬^[2-3]等阐述了四甲基吡嗪不仅是酒体香和味的微量物质,同时也是其他香味物质的前体,并对酱香、兼香、浓香、清香型白酒中的杂环类化合物的种类进行了分析研究;Fan 和 Qian^[4]用液液萃取和顶空固相微萃取的方法分析检测中国白酒风味成分时,检测到了 26 种吡嗪类化合物;余晓^[5]等采用酸化萃取法在白酒中分析出了 36 种含氮化合物,其中 29 种吡嗪化合物,定量 21 种;王莉^[6]等人建立了一种气相色谱-质谱-离子扫描联用技术,用此法通过直接进样定量了白酒中 4 种重要吡嗪化合物;张艳红^[7]等人采用固相微萃取与气相色谱相结合的方法,定量了 8 种吡嗪类化合物。

本实验设计出一种利用气相色谱外标法测定白酒中

四甲基吡嗪的方法,并对不同酒样中该物质含量进行检测,该方法具有操作简便、快捷、精密度较好、准确度较高的特点。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

美国 PerkinElmer 气相色谱仪,配有 FID 检测器;电子天平(0.0001);微量移液器。

1.2 实验试剂

标样:准确称取一定量的四甲基吡嗪,然后用 60% 的色谱级乙醇稀释到刻度。

稀释液:将标样溶液分别按实验所需进行稀释。

1.3 色谱条件

毛细管柱:Varian, CP-WAX57, 50 m×0.25 mm;进样口温度:240℃,检测器温度 260℃;载气:氮气(1 mL/min);

色谱柱程序升温:

35℃(4 min) $\xrightarrow{4.0^\circ\text{C}/\text{min}}$ 60℃ $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 130℃ $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 205℃(15 min)

收稿日期:2011-06-23

作者简介:任学坤(1983-),男,黑龙江依兰人,硕士研究生,讲师,从事土壤肥料和绿色食品的教学与科研工作。

1.4 定性定量

用四甲基吡嗪标样测定保留时间,将测出的酒样中的四甲基吡嗪与标样对照,相同的保留时间作为定性依据,然后根据相对校正因子进行定量分析。

2 结果与分析

2.1 分流比的确定

分流比大小对物质检出限和定量限的确定有一定影响。本实验设置了不同分流比,对浓度为 1 mg/L、0.5 mg/L、0.2 mg/L、0.1 mg/L 的四甲基吡嗪标样在分流比分别为 40:1、30:1、20:1 和 10:1 的条件下进行四甲基吡嗪含量的测定,测定结果见表 1、表 2 和图 1。

表 1 分流比 40:1 四甲基吡嗪的测定 (n=3, 单位 mg/L)

四甲基吡嗪	测定值			平均值	标准偏差	变异系数 (%)
	1	2	3			
1	1.106	0.932	1.212	1.083	0.141	13.05
0.5	0.502	0.452	0.554	0.503	0.051	10.15
0.2	0.198	0.179	0.238	0.205	0.030	14.69
0.1	0.139	0.142	0.112	0.131	0.017	12.61

如表 1 所示,分流比为 40:1,进样分析浓度分别为 1 mg/L、0.5 mg/L、0.2 mg/L 和 0.1 mg/L 时,所得标准偏差分别为 0.141、0.051、0.030 和 0.017,变异系数分别为 13.05%、10.15%、14.69% 和 12.61%,此变异系数较大,测量的精度和准确度稍差。分流比为 30:1 时测定结果的标准误差和变异系数与分流比为 40:1 时测定的结果相差不大,在此没有列出。

表 2 分流比 20:1 四甲基吡嗪的测定 (n=3, 单位 mg/L)

四甲基吡嗪	测定值			平均值	标准偏差	变异系数 (%)
	1	2	3			
1	1.017	0.998	1.052	1.022	0.027	2.68
0.5	0.502	0.552	0.524	0.526	0.025	4.76
0.2	0.224	0.199	0.211	0.211	0.013	5.92
0.1	0.114	0.136	0.125	0.125	0.011	8.80

如表 2 所示,分流比为 20:1,进样分析浓度分别为 1 mg/L、0.5 mg/L、0.2 mg/L 和 0.1 mg/L 时,其标准偏差分别为 0.027、0.025、0.013 和 0.011;变异系数分别为 2.68%、4.76%、5.92% 和 8.80%,此标准偏差和变异系数均较小,测量的精度和准确度明显好于分流比为 40:1 时的测定结果。在色谱峰形方面,分流比为 10:1 时,乙醇色谱峰展宽较大,严重影响色谱柱柱效,保留时间偏移较大,对柱子的性能有一定负面作用;而分流比为 20:1 的峰形对称,保留时间没有偏移,测定的数据精度和准确度较好。

仪器基线噪音值的测定:基线噪音值 0.03 mg/L,3 倍其噪音值 0.09 mg/L,即在分流比为 20:1 时,

0.09 mg/L 为该方法的检出限。

综上所述,最终确定测定白酒中四甲基吡嗪的分流比为 20:1,检出限为 0.09 mg/L。标样浓度为 0.5 mg/L 的四甲基吡嗪的色谱图见图 1。从图 1 中可以看出,出峰时间为 20.02 min。

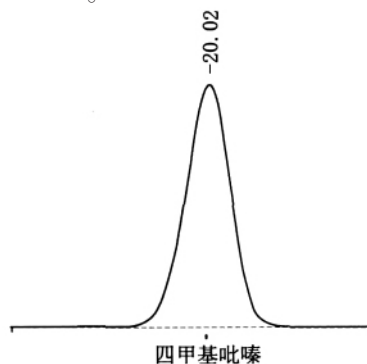


图 1 分流比 20:1 时,四甲基吡嗪标样色谱图

2.2 酒样中四甲基吡嗪分析谱图与结果

酒样中四甲基吡嗪分析谱图与结果见表 3、图 2。

表 3 酒样中四甲基吡嗪的测定

酒样	测定值			平均值	标准偏差	变异系数 (%)
	1	2	3			
样品 1	1.987	2.064	2.100	2.050	0.058	2.83
样品 2	0.166	0.148	0.178	0.164	0.015	9.15
样品 3	0.472	0.481	0.448	0.467	0.017	3.64

通过对 3 种酒样中四甲基吡嗪的分析测定。从表 3 中可以看出,不同酒样中四甲基吡嗪的含量是有差别的,待测酒样的标准差为 0.015~0.058,变异系数为 2.83%~9.15%,含量低的酒样变异系数较大,但可以满足分析的要求。

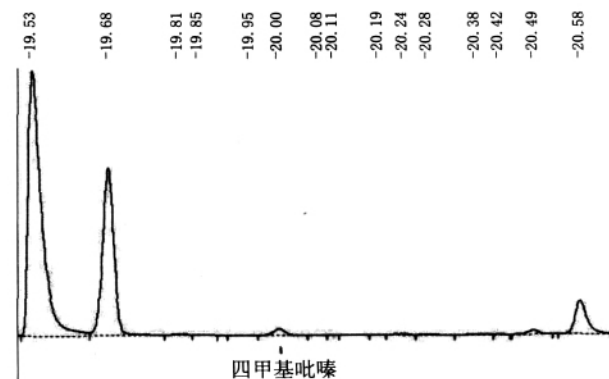


图 2 样品 1 四甲基吡嗪组份色谱图

2.3 四甲基吡嗪回收率的测定

回收率是评价分析方法准确性的必须检测的参数,其高低直接反映了方法的可靠性。以酒样 1 为例,四甲基吡嗪回收率的测定结果见表 4。

表4 酒样1中四甲基吡嗪测定回收率 (mg/L)

样品 含量	测定值			平均值	添加量	回收率 (%)
	1	2	3			
2.05	11.34	12.68	13.90	12.64	10.0	105.93
2.05	6.78	6.92	6.54	6.75	5.00	94.0
2.05	4.52	4.53	4.45	4.50	2.50	98.0
2.05	3.20	3.17	3.01	3.13	1.25	86.4
2.05	2.54	2.46	2.44	2.48	0.50	86.0

从表4可以看出,对酒样1分别加不同浓度(0.5 mg/L、1.25 mg/L、2.5 mg/L、5.0 mg/L和10.0 mg/L)的四甲基吡嗪标样做回收率测定,回收率为86.0%~105.93%,达到了分析样品的要求,因此该方法可靠性较高,可用其分析测定白酒中四甲基吡嗪的含量。

3 结论

本实验建立了使用气相色谱测定白酒中四甲基吡嗪含量的方法,通过对方法的优化,最终确定了分析条件,并对3种不同香型的酒样进行了分析检测。结果表明,该方法测定酒样的标准偏差为0.005~0.058,变异系数为2.83%~9.99%,回收率为86%~106%,检出

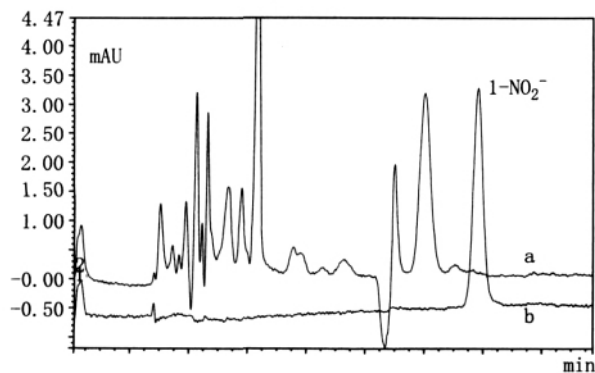
限为0.09 mg/L。在不同香型白酒中,四甲基吡嗪的含量有所差异,据此可对工艺过程和微生物性能进行改进,提高该组分在白酒中的含量。

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,2007.
- [2] 庄名扬.美拉德反应与酱香型白酒[J].酿酒,1999(4):35-38.
- [3] 庄名扬.再论美拉德反应产物与中国白酒的香和味[J].酿酒科技,2005(5):55-59.
- [4] Fan W, Qian MC. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese "Yanghe Daqu" liquors[J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53(20): 7931-7938.
- [5] 余晓,尹建军,胡国栋.白酒中含氮化合物的分析研究[J].酿酒,1992(1):71-76.
- [6] 王莉,吴建霞,雷良波.气相色谱-质谱-离子扫描联用法快速检测白酒中4种吡嗪类化合物[J].中国酿造,2009(3):148-150.
- [7] 张艳红,范文来,徐岩.顶空固相微萃取与气相色谱火焰热离子检测器联用测定白酒中吡嗪类化合物[J].分析实验室,2008,27(6):93-95.

(上接第94页)

检测方法比离子色谱-电导检测的灵敏度稍低,白酒、葡萄酒和啤酒样品中均未检出亚硝酸根,啤酒样品两种检测方法的对比谱图见图4。



a: 啤酒分析谱图; b: 1mg/L 亚硝酸根标准溶液色谱图

图4 离子色谱-紫外检测器检测啤酒样品对比谱图

3 结论

本文所建立的离子色谱电导检测酒中亚硝酸根方法实用性强,能避免假阳性的产生。其前处理方法快捷且线性范围和加标回收结果令人满意。通过对几种典型酒种的分析,得到了较好的检测谱图,测定结果也得到了紫外检测的验证。对市售产品的检测数据显示,北京市场上常见酒产品的亚硝酸根含量处于安全范围内。

参考文献:

- [1] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [2] GB 8537—1995 饮用天然矿泉水[S].
- [3] 史亚利,刘京生,蔡亚岐,牟世芬,温美娟.离子交换色谱法同时测定啤酒中有机酸和无机阴离子[J].分析化学,2005,33(5): 605-608.
- [4] 刘玉芬,夏海涛,尹福军,孙冯超.离子色谱法同时分析啤酒中的有机酸和无机阴离子[J].分析实验室,2006,25(11):70-73.

上半年苏格兰威士忌出口同比增两成

本刊讯 据《华夏酒报》报道,在中国为首的新兴市场及美国等成熟市场的推动下,今年1~6月,苏格兰威士忌出口额增长22%,达18亿英镑(合28.5亿美元) 出口量增长19%,达5.693亿瓶。其中,新加坡和巴西市场增幅最大,增幅分别为64%和56%。美国仍为苏格兰威士忌出口额最大的市场,增长14%,达2.676亿英镑。法国排名第二,增长13%,至2.195亿英镑。(徐菲远文,小小穆)

来源 华夏酒报 2011-9-19