

二氧化硫对测定啤酒中双乙酰的影响

徐大好

(江苏食品职业技术学院,江苏 淮安 223001)

摘要: 使用邻苯二胺 (EBC法)测定啤酒中双乙酰含量时,啤酒中存在的亚硫酸氢盐会影响测定结果的准确性。而采用改进方法 (CC法)可避免测定中的误差。通过对两种分析方法的对比实验,结果表明,使用EBC分析法测定时,二氧化硫会影响双乙酰的测定结果,而CC法具有高精度和速度快的优点,该方法的主要不同之处是,蒸馏物是在强酸溶液中进行收集的。(丹妮)

关键词: 分析检测; 啤酒; 双乙酰; 二氧化硫; CC法; EBC法

中图分类号: TS262.5; TS261.7 文献标识码: B 文章编号: 1001-9286 (2003) 06-0081-02

Effects of SO₂ on the Determination of Diacetyl in Beer

XU Da-hao

(Jiangsu Food Occupational Techniques College, Huai'an, Jiangsu 223001, China)

Abstract: The hydrosulfite in beer would cause deviation of the determination of diacetyl content in beer by EBC method. However, the innovated CC method could effectively avoid such deviation. Through the contrast experiment of the two analytic methods, the results indicated that SO₂ would influence the determination of diacetyl as EBC method applied, however, CC method had the superiorities of high accuracy and rapid operation. The main difference of CC method and EBC method laid in the distillate (distillate gathered in strong acid solution for CC method). (Tran. by YUE Yang)

Key words: analytical determination; beer; diacetyl; SO₂; CC method; EBC method

啤酒中双乙酰的EBC测定法是建立在双乙酰组 (VDK)与邻苯二胺 (OPD)溶液进行冷凝产生混合物在335 nm波长下进行比色分析^[1-2]。许多作者指出使用这种方法会产生低回收及不可再生结果。一种叫做CRUCAMPO的改进方法 (CC法)与EBC测定法相比具有高精度和速度快的优点,该方法的主要不同之处是蒸馏物是在强酸溶液中进行收集的。得出的实验数据显示在该酸体中并没有出现其他啤酒蒸馏伴随物阻碍VDK与OPD作用,记录的回收率高达97%。

1 CC法与EBC法比较

众所周知,VDK可以通过亚硫酸氢盐离子进行合成。而亚硫酸氢根是亚硫酸两级电离得到的,此电离平衡取决于pH值,其pK₁、pK₂分别为1.89、6.91。

亚硫酸氢盐是一种抗氧化剂,广泛应用于酿酒业,也是发酵过程中酵母的自然产物。我们对它在EBC啤酒双乙酰分析测定法中的影响进行了大量实验。取得的结果显示,当采用EBC方法而不采用改进方法时,啤酒中存在的亚硫酸氢盐导致VDK测定的误差。

2 实验

2.1 双乙酰的测定 通过EBC测定法或CRUCAMPO方法来测定双乙酰。

2.2 二氧化硫的测定 采用美国酿酒协会的二氧化硫分析法进行测定^[3]。

3 结果及论点

3.1 亚硫酸氢盐对双乙酰与OPD溶液的反应的影响

在一系列的实验中,含有双乙酰的水溶液添加和不添加亚硫酸氢盐 (在实验中使用亚硫酸氢钾,简称KMS)在不同的酸碱度情况下与OPD溶液进行反应。结果 (见表1)清楚地确认了亚硫酸氢盐在双乙酰与OPD溶液的反应 (样品3)中的否定作用。显而易见,如果在添加亚硫酸氢盐之前混合液中添加盐酸即可防止这种结果。其结果在测定双乙酰之前不会因延长时间而改变。

表1 亚硫酸氢盐对分光光度法在水溶液中测定双乙酰的影响

样品	样品成分*			双乙酰** (mg/L)
	双乙酰	KMS	HCl	
1	+	-	-	2.5
2	+	-	+	2.6
3	+	+	-	0.7
4	+	+	+	2.6
5	+	+	+	1.0

注: * 化合物的最后浓度;双乙酰 2.5 mg/L;KMS 12 mg/L (相当于SO₂),HCl 0.07 M,加蒸馏水至 10 ml (最后体积),第2和第4支管在加入KMS前加入盐酸,第5支管则在之后加入; ** 所得结果为两方法的平均值,它们之间并没有明显不同。数据是由EBC法得到。

为进一步检验这种假设,用EBC方法和CRUCAMPO方法对国内和外国啤酒进行了分析。结果 (见表2)表明,在两种方法中,不添加亚硫酸氢盐的啤酒显示一致的酸碱值,但不含亚硫酸氢盐的样品在大部分情况下通过这两种方法检验得到的结果不同。

3.2 亚硫酸氢盐对两种测定方法的影响

在实验中对4种不含亚硫酸氢盐的啤酒在添加亚硫酸氢钾 (二

收稿日期: 2003-04-25; 修回日期: 2003-06-16

作者简介: 徐大好 (1966-)男,江苏盐城人,大学本科,学士,讲师,研究方向发酵及化工分析,发表论文多篇。

表2 两种方法检验啤酒中双乙酰含量的结果 (mg/L)

啤酒	CC法	EBC法	啤酒	CC法	EBC法
1	0.14	0.09	16*	0.14	0.14
2	0.13	0.07	17*	0.17	0.14
3	0.1	0.06	18*	0.2	0.17
4	0.23	0.12	19*	0.17	0.17
5*	0.16	0.14	20	0.11	0.09
6	0.15	0.08	21	0.16	0.12
7	0.08	0.05	22	0.31	0.22
8	0.15	0.08	23	0.25	0.09
9	0.25	0.17	24	0.2	0.07
10	0.23	0.18	25	0.1	0.07
11*	0.14	0.14	26	0.1	0.06
12*	0.13	0.09	27*	0.08	0.08
13	0.16	0.12	28	0.16	0.08
14	0.26	0.11	29	0.14	0.07
15*	0.1	0.1	30	0.2	0.09

*根据商标这些啤酒中不含亚硫酸氢盐。

氧化硫最后浓度相当于12 mg/L)后再次进行检测,结果(见表3)表明,在存在亚硫酸氢盐的情况下,用EBC方法测定分析时,双乙酰水平下降,但使用CRUCAMPO方法测定时保持不变。

表3 添加亚硫酸氢盐对不含亚硫酸氢盐啤酒双乙酰测定的影响 (mg/L)

样品	原样品		加入亚硫酸氢盐	
	EBC法	CC法	EBC法	CC法
1	0.07	0.09	0.04	0.09
2	0.15	0.16	0.07	0.15
3	0.15	0.15	0.07	0.15
4	0.16	0.11	0.05	0.12

注:(1)加入KMS的浓度为12mg/L(相当于 SO_2),原样品中以蒸馏水代替;(2)结果是3次平行实验的平均值。

3.3 啤酒中亚硫酸氢盐浓度与双乙酰回收率的关系

在进一步的实验中,使用了一种不添加亚硫酸氢盐的啤酒(表2中1号样品)。在该啤酒中加入双乙酰至大约0.9 mg/L,使溶液中双乙酰含量达到1 mg/L,然后分别加入不同浓度的亚硫酸氢盐,并用这两种方法对样品进行检测(见表4)。

表4 啤酒中亚硫酸氢盐浓度与加入双乙酰回收率的关系

亚硫酸氢盐 (mg SO_2 /L)	回收率(%)	
	EBC	CC
0	80	105
1	62	106
2	65	102
4	24	98
8	12	99

注:结果是3种不同样品的平均值。

结果显示,在使用CRUCAMPO方法检测时,双乙酰的回收不会受到亚硫酸氢盐的影响。当使用EBC分析法时,双乙酰的回收率与添加的亚硫酸氢盐的数量相反。

在不添加亚硫酸氢盐的样品中,双乙酰的低回收率及用EBC分析法进行检验是由于啤酒中存在发酵过程中酵母产生的天然二氧化硫。

在一次进一步的实验中,一系列双乙酰和亚硫酸氢钾添加剂,使多种啤酒达到双乙酰(0.8 mg/L)KMS(12 mg/L)标准水平。用这两种方法进行分析时可以看出,EBC分析法的作用被存在的亚硫酸氢盐削弱,但用CRUCAMPO方法避免了这种现象(见表5)。

表5 在啤酒中添加双乙酰的回收与有无亚硫酸氢盐的关系 (mg/L)

双乙酰 加入值	双乙酰测定值			
	加入亚硫酸氢盐		不加入亚硫酸氢盐	
	EBC法	CC法	EBC法	CC法
0	0.06	0.1	0.1	0.1
0.1	0.07	0.2	0.19	0.2
0.2	0.1	0.31	0.29	0.3
0.4	0.12	0.5	0.5	0.48
0.8	0.22	0.82	0.8	0.82

注:结果是两平行实验的平均值。

这些结果表明,如果使用EBC分析法,发酵中双乙酰的测定及扩大应该受到酵母自然产生的二氧化硫的影响。

4 结论

在一系列的实验中,从发酵槽或放大槽中提取的样品在使用这两种分析法分析之前都进行自动氧化。结果(图1)显示,样品中二氧化硫的冷凝度越高,通过这两种方法获得的双乙酰值差别越大。可以从这个数据中得出一个良好的相互关系值。当使用游离二氧化硫代替全二氧化硫时就会得到一个较低的相互关系值。

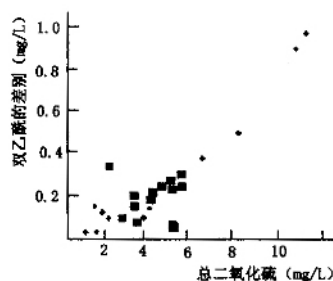


图1 二氧化硫对测定双乙酰的影响

通过两种分析法的对比实验,结果表明,使用EBC分析法时,二氧化硫会影响双乙酰的测定。

在蒸馏过程中,双乙酰亚硫酸氢盐的早期反应导致产生两者混合物。这些混合物无法与OPD溶液进行反应。然而,在酸性条件下进行蒸馏和收集蒸馏物时,这些混合物无法生成或虽然生成但不稳定。可能在强酸条件下,在啤酒中冷凝呈现为不活跃的硫酸溶液,很易挥发为气体。

参考文献:

- [1] European brewery Convention. Analytica EBC 4th Edn[M]. Brauerei-Und Getränke-Rundschau Zurich, 1987.
- [2] 天津轻工业学院,等.工业发酵分析[M].北京:轻工业出版社,1989.
- [3] European brewery Convention. Analysis Committee Journal of the Institute of Brewing, 1976 82 53.

团结酿酒八方人士

传播科技四海知识