

经验交流

高效液相色谱法分析色酒中有机酸的研究

王玉君 李烈英 孙永乐* 杨温夫

(中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071) (化工部劳动保护研究所, 青岛, 266071)

酒中有机酸的种类、含量和构成不同, 形成酒的各种风味和品质^[1]。适量的有机酸能促进食欲、助消化, 益于健康。因而酒中有机酸的分析对酒的品评很有意义。国外有把酿酒过程中有机酸的变化做为发酵管理过程中的主要指标^[2]。

酒中有机酸的分析多采用比色法和气相色谱法, 但须做成衍生物再分析, 手续繁杂。近年来采用高效液相色谱法 (HPLC) 直接分析, 简便、准确, 不断有文献报道^[3,4]。但色酒尤其是黄酒中有机酸品种较多, 仍给分析带来很多困难, 全分析数据一直未见报道。在这方面, 我们开展了研究工作。

实验部分

(一) 仪器设备 Waters 液相色谱仪, 主要包括: M45 泵, 441 紫外检测器, 730 数据处理机等。

(二) 试剂 有机酸标准均为分析纯或化学纯试剂, 而焦谷氨酸为谷氨酸在 pH2.4 条件下脱水 3 小时制得。色谱柱皆为径向加压柱, Waters 公司产。酒样: 市售花雕酒 (绍兴)、加饭酒 (绍兴)、即墨老酒、葡萄酒 (青岛)、白兰地酒 (烟台) 等。注射前先经 Sep-Pak C₁₈ 柱预处理。

(三) 实验步骤: 分别在反相 C₁₈ 柱和阴离子交换柱上用 KH₂PO₄ 缓冲液做流动相, 观察 pH 值变化、KH₂PO₄ 浓度、流动相流速对有机酸分离的影响; 选定最佳分离条件, 测定了各种有机酸的保留参数和在 214nm 和 254nm 时紫外吸收波长的校正因子。全过程均用外标法。

结果与讨论

经实验筛选, 得到酒中常见十四种有机酸在 C₁₈ 柱上的最佳分离条件为 0.2mol/L KH₂PO₄ (H₃PO₄) 缓冲液, pH2.37, 1ml/min; 在阴离子交换柱上最好分离条件为 0.02mol/L KH₂PO₄ (H₃PO₄), pH2.4, 1ml/min。表 1 列出十四种有机酸电离常数 pK_i 值与容量因子 k' 及校正因子 F_R 的关系。

由表 1 可见: 14 种有机酸在两种柱上均能良好分离。用 C₁₈ 柱分离, 在 214nm 波长检测均有吸收, 在 254nm 波长下多数有机酸无吸收。分析时在 214nm 波长检测为好, 在 254nm 波长下谱图能起辅助定性作用。

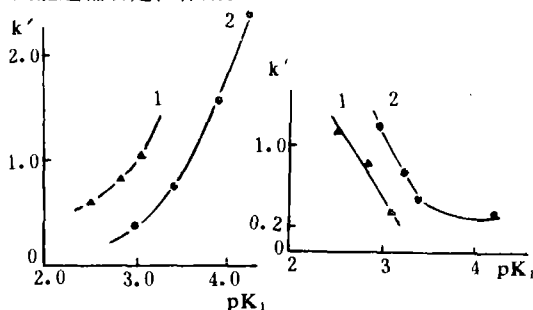


图 1(左图) C₁₈ 柱分离有机酸 pK_i-k' 关联图

1. 三碳酸, 2. 四碳酸(条件见文)

图 2(右图) RPC-SAX 柱分离有机酸 pK_i-k' 关联图

1. 三碳酸, 2. 四碳酸(条件见文)

各有机酸本身的特性决定了在一定条件下的色谱保留值 k'。我们研究了电离常数与 k' 的关系, 结果如图 1、2, 可见对于判断分离效果有一定指导作用。用该法分别对即墨老酒、花雕酒、葡萄酒等色酒进行了分离分析, 如图 3、4 为即墨老酒和花雕酒的分离谱图, 分离效果良好。总之分离以 C₁₈ 柱为主, 以阴离子柱为辅; 检测以 214nm 波长为主, 以 254nm 为辅助定性。此法分

* 通讯联系人

析饮料中有机酸直接检出每毫升饮料的最低含量分别为：富马酸 20ng，草酸、丙酮酸、抗坏血酸：500ng，焦谷氨酸 1 μ g，酒石酸 2 μ g，乙酸、

柠檬酸、丙二酸、苹果酸：4 μ g，葡萄糖酸、谷氨酸、琥珀酸、乳酸：10 μ g。低于上述浓度就需先浓缩富集后，再进样分析。

表 1 十四种有机酸 pK_i 值与 k' 、 F_R 的关系

序号	有机酸	pK_i	容量因子 k'		相对校正因子 F_R	
			RPC SAX 柱	RPB C_{18} 柱	214nm	254nm
1	草 酸	1.3	~10	0.22	8.93×10^{-2}	1.28
2	葡萄糖酸	3.6	—	0.27	1.49	0
3	谷氨酸	2.3	0.20	0.29	1.75	0
4	酒石酸	2.98	1.14	0.39	0.481	0
5	丙酮酸	2.52	1.11	0.60	9.43×10^{-2}	2.08
6	苹果酸	3.4	0.45	0.76	1.00	0
7	丙二酸	2.8	0.84	0.83	0.847	0
8	抗坏血酸	4.3	0.27	0.99	8.14×10^{-2}	2.16×10^{-2}
9	乳 酸	3.08	0.33	1.07	1.54	0
10	乙 酸	4.76	0.33	1.13	0.806	0
11	柠檬酸	3.14	0.96	2.04	0.793	0
12	焦谷氨酸	3.25	0.73	2.16	0.178	0
13	琥珀酸	4.21	0.32	2.46	1.49	0
14	富马酸	3.02	0.73	2.66	6.42×10^{-3}	0.138

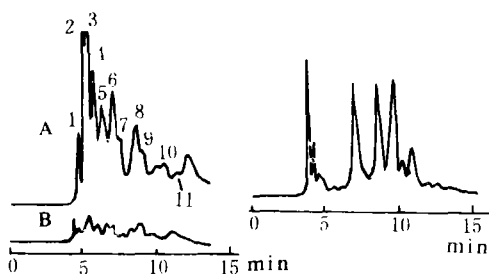


图 3(左图) 即墨老酒色谱图(条件见文), 出峰序号与表 1 序号一致

图 4(右图) 花雕酒色谱图(条件见文)

参 考 文 献

- (1) 赵光鳌等, 江苏食品与发酵, (2), 18 (1982)。
- (2) 卢杏芬等, 贵州酿酒, (2), 41 (1981)。
- (3) C. Drog et al., Schweiz Z. Obstweinbau, 118 (15), 434(1982)。
- (4) C. G. Barroso et al., Chromatographia, 17(15), 249(1983)。

Study on the Determination of Organic Acids in Rice Wine by High Performance Liquid Chromatography

Wang Yujun, Li Lieying, Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071; Sun Yongle and Yang Wenfu, Occupational Safety and Health Research Institute Ministry of Chemical Industry, Qingdao, 266071

A HPLC system that makes it possible to accurately and simultaneously quantitate 14 several common organic acids in rice wine. Among the columns that was used in the experiment, C_{18} column was the best. Only after a single Sep-Pak C_{18} pre-column treatment, the samples can then be analysed. By using the UV 214nm, all the organic acids have higher absorptions. the concentration range that using this method to determine directly the organic acids in beverages is 20 ng/ml—4 μ g/ml (different with the kinds of organic acids).

离子色谱法同时测定地质样品中的氟和氯

蒋仁依

张洪波

徐建平

(北京矿产地质研究所, 100012)

(寿王坟铜矿, 河北承德)

(南京大学, 210008)

离子色谱法 (IC) 测定地质样品中氟和氯, 已有过报道⁽¹⁻⁴⁾。我们用水蒸汽快速蒸馏分离氟