

色谱技术的发展及其在酒类检测中的应用

王艳红,周 伟

(大连轻工业学院,生物与食品科学学院,辽宁 大连 116034)

摘 要: 色谱技术以准确、快速、简便的优势广泛应用于酒类产品的检测中。由于其具有极高的分离效能,应用于白酒香味成分的剖析研究,揭开了白酒香味成分神秘的面纱,为白酒质量的提高,特别是新型白酒的发展做出贡献,功不可没。对酒中含量低微的含硫化合物、酚类化合物、游离有机酸、含氮化合物等均能准确测定。(丹妮)

关键词: 分析检测; 色谱技术; 酒类检测; 应用; 发展

中图分类号:O657.7;TS261.7 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2005)03-0080-03

Development of Chromatographic Technique and Its Application in Liquor Detection

WANG Yan-hong and ZHOU Wei

(Bioscience & Food Science College of Dalian Light Industry College, Dalian, Liaoning 116034, China)

Abstract: Chromatographic techniques are popularly used in liquor detection because it has the advantages of accuracy, simple operation and rapid detection. Its high separation capability could reveal the mystery of liquor flavoring components when it is applied in the analysis of liquor flavoring components. Its contribution to the improvement of liquor quality especially to the development of new type liquor was of great importance. Besides, its application could accurately detect sulphocompound, phenolic compound, free organic acid, and nitrogen compound etc. in liquor. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analysis and detection; chromatographic technique; liquor detection; application; development

1 色谱技术的分类

1.1 气相色谱

气相色谱出现于 20 世纪 50 年代,包括气-液色谱,气-固色谱等。在某些情况下,通常用气相色谱进行分析和分离常常更快、更灵敏和更方便。目前单纯的气相色谱应用相对要少些,一般是与其他技术联用,主要用于环保、石油化工、食品,尤其在酒类和天然植物的分析方面得到较大的发展。我国在这方面的研究也较多。

1.2 液相色谱

随着色谱技术的发展,20 世纪 60 年代末出现了液相色谱(液-液色谱,液-固色谱)即高效液相色谱法(HPLC),它包括分配色谱、体积排阻色谱、离子交换色谱、离子色谱、离子对色谱、亲和色谱、胶束色谱等。它具有分离效率高、分析速度快、检测灵敏度高和应用范围广的特点,特别适合于高沸点、大分子、强极性和热稳定性差的化合物的分离分析。

目前高效液相色谱(HPLC)在各种色谱模式中是应用最广、发表文献最多的一个领域,例如美国 Analytical Chemistry 1996, V01.68(12)的 Fundamental Reviews 共有栏目 20 个,有关色谱的文献共 7 个,各种色谱模式发表的论文总数为 4289 篇, HPLC 就占了文献总数的 35%^[1]。在与其他技术联用方面,目前正在积极开发 HPLC 与傅立叶变换红外、质谱、核磁共振等联用技术的研究,并取得很大的进展。目前,国内 HPLC 的应用主要集中在药物和生物样品的分离分析。

1.3 毛细管电泳技术

1981 年 Jorgenson 和 Lukacs 首先创立了现代毛细管电泳。1984 年 Terabe 提出了以被分析组分在毛细管内的胶束和缓冲溶液之间的分配为基础的胶束电动毛细管色谱(MECC 或 MEKC),使得中性物质的测定成为可能。1988~1989 年出现了第一批毛细管电泳商品仪器。它是一种高效、快速的新型的分离技术。目前毛细管

收稿日期:2004-09-22

作者简介:王艳红(1980-),女,硕士研究生。

电泳正不断的向前发展,毛细管电泳可以分离从离子到中性分子、从小分子到生物大分子的一系列化合物,例如毛细管在农药分析中的应用。

1.4 毛细管电色谱

毛细管电色谱是在毛细管中填充或在毛细管壁涂布、键合色谱固定相,依靠电渗流(EOF)推动流动相,使中性和带电荷的样品分子根据它们在色谱固定相和流动相间的吸附、分配平衡常数的不同和电泳速率的不同而达到分离分析的一种电分离模式。毛细管电色谱适合于离子性和中性化合物的分离分析,已在环境、生物医药、食品、化工及手性分子分离分析中得到应用。

2 色谱技术在酒类检测中的应用

2.1 色谱技术在白酒检测中的应用

白酒是我国传统的饮料酒,工艺精良,风味独特,许多名酒在国内外享有盛誉。多年的研究工作表明,我国白酒的香味组成极其复杂,组分种类之多,含量跨度之大,堪称蒸馏酒之冠。采用气相色谱法分析白酒香味组分的工作始于1968年,中国食品发酵工业研究院与中科院大连化物所合作,对茅台酒香味组分进行了剖析研究,采用了包括填充柱、毛细管柱和制备色谱在内的系列分离方法以及红外、质谱等鉴定技术,从茅台酒中定性鉴定出50种组分,从而奠定了在我国采用现代色谱技术分析白酒的基础。1976年内蒙古化工所沈尧坤推出了DNP填充柱,使白酒中的甲醇、杂醇油以及乙酸乙酯、己酸乙酯的测定分析变得简便实用。20世纪80年代进入实际应用的高效石英毛细管色谱柱具有极高的分离效能,在解决了耐水与溶剂的关键问题后,很快进入了白酒直接进样的分析领域,并获得了快速的推广和广泛的应用^[2]。

通常,白酒的主要香味组分指醇、酯、酸与醛,它们的含量多寡直接决定着风味的骨架,因此,准确测定这些香味组分的含量是白酒质量控制分析的关键所在。张晓磊等^[3]进一步研究了用国产气相色谱仪及DNP填充柱测定白酒中的主要香味组分,该方法除可测定10余种主要醇、酯、醛组分外,还将分析对象扩大至丙酮、异戊醛、2-戊酮、2-戊醇、3-羟基-2-丁酮等组分,从而使采用这一技术可准确测定的组分增至18种,特别解决了甲醇的准确定量问题。在选定的色谱条件下,仪器具有良好的稳定性,各香味组分定量结果的重复性好。20世纪80年代后期,蔡心尧等^[4]开始采用毛细管柱直接进样分析白酒香味组分的技术。在此之后,蔡心尧、尹建军等^[5]又采用FFAP键合柱直接进样测定白酒香味组分的研究,对包括有机酸的高级脂肪酸乙酯在内的57个组

分进行了定量测定,结果重现性良好。1995年,他们采用了HP-INNOWax柱,通过直接进样并结合压力脉冲进样技术,使茅台酒的定性组分达到81种^[6]。在1999年以后,中国食品发酵研究所一直采用Chrompack公司的CP-Wax57 CB柱分析白酒的香味成分。该柱克服以上3种毛细管柱分析白酒的共有缺陷,使乙酸乙酯与乙缩醛得到完全分离。

2.1.1 含硫的有机化合物的检测

含硫的有机化合物在饮料酒中的含量极其低微,但由于它们的香味阈值很小,因而对酒的风味具有一定的影响。陆久瑞等^[7]研究了采用动态顶空进样技术将富集的组分直接转入高效毛细管柱分离并以FPD检测器检测含硫组分峰,依靠GC/MS结合标样核对鉴定了白酒中二甲基硫、二甲基二硫与二甲基三硫3种挥发性的硫醚,并采用外标法作了定量测定,方法具有良好的重现性与回收率。

2.1.2 酚类化合物的检测

酚类化合物几乎是饮料酒必不可缺的香味组分,其中,挥发性酚类化合物包括苯酚、烷基取代酚及愈疮木酚系列组分,由于它们具有弱酸性,因而可在溶剂提取后以族分离方式加以分离。

2.1.3 游离有机酸的测定

白酒中的游离有机酸,特别是脂肪酸是极为重要的香味组分,它们的含量虽不高,但由于其有明显的呈味作用,因而在白酒的香味组分研究中具有重要地位。传统的测定方法是将其中和成盐后蒸干,然后经衍生生成酯供GC测定,操作繁琐,衍生与溶剂萃取还直接影响定量的准确性。胡国栋等^[8]介绍了一种准确测定白酒中游离有机酸的毛细管气相色谱法,包括C₂-C₁₈的脂肪酸和3种芳香酸在内的23种有机酸在经简单的分离、浓缩后,未经衍生直接注入GC,采用GC/MS定性,三内标定量。结果重现性良好。

2.1.4 含氮化合物的测定

以烷基吡嗪为代表的含氮化合物是具有酱香或焦香风味的白酒中十分重要的香味组分,由于含量大多低于1 mg/L,因此在分析上颇具难度。尹建军等^[9]在Liebich方法的基础上,改变了实验步骤及条件,使标准加料的回收率大为改善,色谱图中干扰组分明显减少。同时采用高效石英毛细管柱分离,并与质谱联用,分析了36种氮化合物,其中有29种吡嗪化合物,定量21种。胡国栋等^[10]采用DDMP做了呋喃酮和吡喃酮类化合物的分析研究。

2.2 色谱技术在啤酒检测中的应用

啤酒是一种发酵酒,含有蛋白质、糖类、多酚、色素

等不挥发物,因此不能直接作毛细管气相色谱分析。传统的啤酒香味组分分析方法一般需采用气体进样(顶空进样或吹扫-捕集),或溶剂萃取、浓缩。前者只能分析易挥发的香味组分,后者使用大量溶剂并加以浓缩,不仅由于萃取率不同而造成定量不准确,而且引入了溶剂浓缩带来的杂峰,易使定性出现偏差。

蔡心尧、尹建军等^[11]采用固相提取(SPE)小柱提取和富集啤酒中的主要香味组分,然后直接作毛细管气相色谱分析,以GC/MS对14种醇、酯、酸组分作了定性鉴别。陆久瑞等^[12]还采用气相色谱内标法进行了啤酒中酒精含量的测定。蔡心尧等^[13]还采用了气相色谱法测定啤酒中的联二酮。刘玉梅等^[14]还采用高效液相色谱法测定啤酒花及其制品中的 β -酸和六氢 β -酸中的各组分,以外标法定量。本法样品处理较简便、定量准确、重复性好。

3 结束语

从色谱法创立以来,色谱技术有了巨大的发展,无论是在色谱技术本身技术水平的发展,还是它的实际应用方面都得到了迅速的发展。随着社会不断进步,人们对环境的要求越来越高,环保标准日益严格,这就要求色谱与其他分析方法一样向更高灵敏度、更高选择性、更方便快捷的方向发展,不断推出新的方法来解决遇到的新的分析问题。网络经济的飞速发展也为色谱技术的发展提供了更加广阔的发展空间。可以预见,色谱技术将向与其他技术联用、高精度、高灵敏度、微型化的方向发展。色谱技术的飞速发展将使食品检测变得更加简洁准确。

参考文献:

- [1] 傅若农.高效液相色谱近年进展(上)[J].国外分析仪器技术与应用,1997,(1):10-20.
- [2] 胡国栋.气相色谱法在白酒分析中的应用现状与回顾[J].食品与发酵工业,2003,29(10):65-69.
- [3] 张晓磊,胡国栋.专用型国产气相色谱仪及DNP填充柱测定白酒中的主要香味组分[J].色谱,2002,20(5):471-473.
- [4] 蔡心尧.采用毛细管柱直接进样技术分析白酒香味组分的方法研讨[J].酿酒,2004,(3):7-10.
- [5] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.采用FFAP键合柱直接进样测定白酒香味组分的研究[J].酿酒科技,1994,(1):18-22.
- [6] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.毛细管柱直接进样法测定白酒香味组分的研究[J].色谱,1997,15(5):367-371.
- [7] 陆久瑞,胡国栋.气相色谱法分析白酒的挥发性含硫化合物[J].酿酒科技,1994,(1):23-25.
- [8] 胡国栋,程劲松,朱叶.气相色谱法直接测定白酒中的游离有机酸[J].酿酒科技,1994,(2):11-15.
- [9] 尹建军.白酒中吡嗪类化合物的分析研究[C].北京食品学会青年科技论文集,1991-1992:69-72.
- [10] 胡国栋,程劲松.酱香型白酒吡喃酮和吡喃酮类化合物的分析研究[J].酿酒科技,1997,(4):31-34.
- [11] 蔡心尧,尹建军.固相提取小柱在啤酒香味组分分析中的应用[J].啤酒科技,2003,(3):1-3.
- [12] 陆久瑞,胡国栋.气相色谱法测定啤酒中酒精的含量[J].食品与发酵工业,1990,(3):55-57.
- [13] 蔡心尧,刘峰,陆久瑞,等.气相色谱法测定啤酒中的联二酮[J].食品与发酵工业,1991,(4):46-51.
- [14] 刘玉梅,张凌怡,刘奎钊.高效液相色谱法同时测定 β -酸和六氢 β -酸[J].分析化学,2002,30(6):30.

山东省泰安市夏张泰山酿酒设备厂

产 品 简 介



我厂是生产酿酒设备的专业厂家,产品畅销全国各地,以注册商标(望海)生产的JFB封闭冷却器、套管冷却器,是肖家世代传人在祖传工艺的基础上自1984年研制的新型节能产品,1987年通过省级酿酒专家鉴定,产品质量达国内先进水平,属国内首创,是一种理想的酿酒冷却设备。主要产品还有移动打茬机、灌装机、灌装线、移动式酒尾提酒器、双层节能保温甑锅、压轴流通风机、酿酒原料对辊锤式粉碎机、压纹封盖机、酒篓、酒罐等。我厂以优质的服务、可靠的质量、最低廉的价格,愿为各酿酒厂家提供理想的酿酒设备。

联系人:肖立水,肖立国
电 话:(0538)8311090 8311292
手 机:(0)13605383629