

白酒总酸测定的问题探讨

汤道文,朱永侠,谢玉球

(江苏双沟酒业股份有限公司,江苏 泗洪 223911)

摘要: 酸是白酒发酵过程许多微生物共同作用的产物,是赋予酒体香气的重要成分,是生成对应酯类的前驱物质。白酒中的酸也存在离子平衡,因此不管是采用化学酸碱中和滴定法还是毛细管色谱法测定,必须遵循溶液的酸碱理论,尽量减少总酸的测定误差。(孙悟)

关键词: 白酒; 总酸; 测定

中图分类号:TS262.3;TS261.7 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2006)02-0097-02

Investigation on the Determination of Total Acids in Liquor

TANG Dao-wen, ZHU Yong-xia and XIE Yu-qiu

(Jiangsu Shuang'gou Liquor Industry Co. Ltd., Sihong, Jiangsu 223911, China)

Abstract: Acids as the important compositions for liquor flavor and the predecessors of relative esters were produced through mutual actions among microbes during liquor fermentation. There existed ionic equilibrium among acids in liquor. Accordingly, acid-alkali theory must be strictly followed to minimize the determination errors in despite of the use of acid-alkali neutralization analysis or capillary chromatography in the measurement of total acids in liquor. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; total acids; determination

酸是白酒发酵过程的产物,是许多微生物共同作用的结果,是赋予酒体愉快香气的重要成分,同时也是生成对应酯类的前驱物质。酸在白酒中的作用逐渐被人们所认识,白酒中酸的测定是一件重要工作,因此准确测定白酒中的酸对研究白酒风味的形成、开发产品、指导生产均有重要意义。经典的测酸方法是化学酸碱滴定法,测定的是带有羧基并参与中和反应的酸类物质的总和,亦即总酸。随着毛细管色谱技术的发展并应用到白酒分析中,剖解酒体中酸的组成及量比已成为常规测定。但化学酸碱滴定法因设备简单、操作简便、快速,在企业的日常生产及产品标准中仍延用。我们在工作中发现滴定至终点时的酒样,即使 pH 值在 9.1 左右,经毛细管色谱分析,仍有酸类组分存在(见图 1),且部分含量也不低,过量滴加碱液可使酸峰减小,甚至消失,针对这一情况,我们对总酸测定作了如下探讨。

1 反应机理

白酒中的有机酸属于弱酸,以电离和游离形式存在,根据电离常数判定,随着碳链延长,分子量增大,特别是高碳酸,酸性愈弱^[1]。测定的原理基于有机酸电离出的 H^+ 与碱液中的 OH^- 中和,随着 H^+ 不断被中和,电离

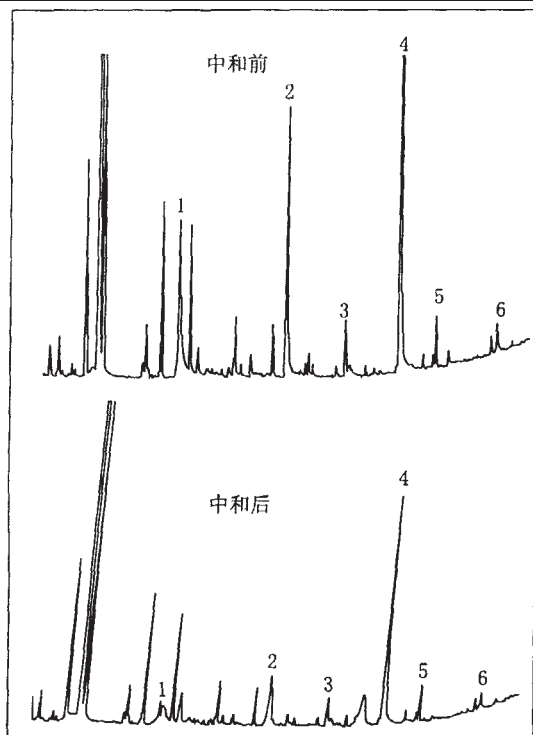
平衡被打破,反应向解离方向进行,利用指示剂变色确定终点,根据消耗的碱液体积计算总酸。我们知道上述中和反应是典型的强碱滴定弱混合酸的不完全反应,从乙酸、乳酸、己酸到庚酸、辛酸等。由于其酸性强弱及含量相差较大,加之白酒非理想溶液,介于真溶液和胶体溶液之间的一种特殊体系^[2],参与反应情况复杂,这里不予赘述。本文仅使用色谱法对中和后的酒样进行分析,算出部分酸的中和率,揭示常规酸碱中和法的误差。

2 试验方法

我们曾试图对达到滴定终点后的酒样进行准确的色谱分析,但由于终点时酒样的 pH 值在 9.1 左右,酸组分的内标物 2-乙基丁酸会被中和,严重影响酸组分的分析结果,针对这种情况,我们反复研究借鉴摸索,决定采用面积归一法测量。水在 FID 上无响应讯号,流出物的谱图可看作是以乙醇为溶剂的混合物。其中乙醇相对含量大,性质稳定,前后变化小,以它为参照标准,可忽略前后因体积变化(滴加碱液)带来的影响。同时可避免因进样量微小差异造成的较大偏差,选取部分酒样进行分析比较(见表 1)。浓香型白酒中己酸含量最高,对酒质影响较大,而其酸性较弱,中和程度低,很多酒样滴定

收稿日期:2005-11-18

作者简介:汤道文,男,大专,工程师,从事白酒分析工作,发表文章数篇。



注:1-乙酸 2-丁酸 3-戊酸 4-己酸 5-庚酸 6-辛酸

图 1 滴定至终点时酒样中存在的酸类组分

后仍剩有几十甚至上百个 mg/L 的量存在,这对测总酸来说是不容忽视的。

表 1 部分酒样中酸类成分的中和率分析结果 (%)

样品	酸类成分					
	乙酸	丁酸	戊酸	己酸	庚酸	辛酸
A	94.6	83.2	73.4	72.2	83.1	70.7
B	95.0	80.4	62.2	85.0	82.6	72.1
C	95.7	83.1	65.4	87.5	76.3	78.0
D	96.0	87.3	75.3	84.2	81.2	82.6
平均值	95.3	83.5	69.1	82.2	80.1	75.8

3 结果与讨论

3.1 我们重点对浓香型酒样作了分析研究,浓香型酒中乙酸、乳酸、丁酸、己酸占据总酸的 95%。由于乳酸是 3 碳酸,分子中含有羟基,酸性强于乙酸,它的中和率应高于乙酸;丁酸含量低,酸性强于己酸,中和率的高低对总酸的测定结果影响不明显;己酸在浓香型酒中含量最高,占据总酸的比例大,其酸性弱,中和程度的高低直接

影响总酸测定的系统误差大小,这与酒中的己酸乙酯含量高直接有关。

3.2 研究时,我们一直期待每种酸的中和率都有一个符合实际的定值出现,根据酸碱平衡理论,溶液中的酸始终存在如下关系:

$$\text{RCOOH}_{\text{eq}} = \text{RCOO}^- + \text{H}^+,$$

$$K = [\text{H}^+][\text{RCOO}^-]/[\text{RCOOH}]_{\text{eq}},$$

$$[\text{RCOOH}] - [\text{RCOOH}]_{\text{eq}} = [\text{RCOO}^-];$$

根据以上推出: $[\text{RCOOH}]_{\text{eq}}/[\text{RCOOH}]$ (剩余率) = $[\text{H}^+]/([\text{H}^+] + K)^{1/2}$, 可见当溶液中的 $[\text{H}^+]$ 确定时,该种酸的剩余率也就确定了,当然中和率也就确定了。这里仅以单体酸的中和反应为理论基础建立理想化模型,实际情况是各种酯的大量存在影响对应酸的平衡,因此,在分析样品时发现各种酸的中和率波动性较大,见表 1。

3.3 白酒是一种特殊的溶胶分散体系,白酒中总酸的测定理论是建立在无机溶液的酸碱理论上的,建立时受到当时的分析手段和技术条件的限制,没有论证这种反应的进行程度。因白酒香型不同,发酵期长短不同,酸的组分、种类、含量也不同,清香型酒中以乙酸和乳酸为主体酸,其中和反应程度较彻底,而酱香、浓香型酒中高碳酸含量高,中和程度低。即使是同一酒样,在高度和降度时也因酸的稀释程度不同,其中和程度也有差别。

3.4 目前的毛细管色谱技术无法测出乳酸的含量,有文章报道,利用毛细管色谱结合化学滴定法测定乳酸,将白酒中有机酸经毛细管全分析后,各种酸折算成乙酸相加,与化学法测得的总酸之差即为乳酸的含量(按乙酸计)。就我们研究的情况来看,这种方法对清香型酒是可行的,对于其他香型酒就要深入探讨其可行性了。

3.5 由于总酸测定时的不完全反应,到滴定终点时,继续加碱液皂化测总酯时剩余的酸必然消耗一定的碱,这一部分碱液也计算到总酯的消耗上,这势必对测定总酯的结果有影响,我们建议滴定终点的颜色应改为深红色,保持时间更长些,能最大限度地保证达到中和彻底。

参考文献:

- [1] 武汉大学.分析化学[M].北京:高等教育出版社,
- [2] 庄名扬.中国白酒溶胶特性及其应用原理与方法[J].酿酒, 2002(1):22-26.

(上接第 96 页)

Simultaneous determination of imidacloprid, carbendazim, methiocarb and hexythiazox in peaches and nectarines by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta. 2002, (461):109-116.

- [15] J.L. Bernal, M.J. del Nozal, L. Toribio, J.J. Jiménez, J. Atienza. High-performance liquid chromatographic determination

of benomyl and carbendazim residues in apiarian samples [J]. Journal of Chromatography A. 1997, (787):129-136.

- [16] 王明月,袁宏球,王秀兰.高效液相色谱法测定多菌灵农药中的有效成分含量[J].热带农业科学, 2004, 24(1):23-26.
- [17] GB 10501-2000, 多菌灵原药[S].