

啤酒中草酸含量的测定

展海军, 周长智, 张立, 弓彦忠

(河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州 450052)

摘要: 建立了三氯化钛光度法测定啤酒中草酸含量的方法, 测定条件为 pH1.5~1.7, 检测光波长为 400 nm; 测量范围 $0.3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ mol/L, 检出下限 0.3×10^{-3} mol/L。结果表明, 测定平均回收率为 99.6%; 而且具有一定的重现性。

关键词: 啤酒; 草酸; 测定; 三氯化钛

中图分类号: TS262.5; TS261.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2006)04-0102-03

Measurement of Oxalic Acid Content in Beer

ZHAN Hai-jun, ZHOU Chang-zhi, ZHANG Li and GONG Yan-zhong

(Chemical Engineering College of He'nan Industry University, Zhengzhou, He'nan 450052, China)

Abstract: Oxalic acid content in beer was measured by titanium trichloride photometric method and the relative indexes were as follows: pH value as 1.5~1.7, wavelength of detection light as 400 nm, detection range as $0.3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ mol/L, and detection low limit as 0.3×10^{-3} mol/L. The results suggested that the average detection recovery was 99.6% and the detection had certain reproductivity. (Tran. by YUE Yang)

Key words: beer; oxalic acid; measurement; titanium trichloride

草酸普遍存在于各种蔬菜、谷物、水果之中, 如小麦、麦芽中都含有少量草酸。由于啤酒的主要原料是小麦、麦芽、大米等谷物, 因此在酿造过程中会不可避免地引入一定量的草酸。虽然含量不多, 但对于生产以及人体健康都有重要影响。

在啤酒酿造过程中, 由于谷物的种皮和酿造用水中均含有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 它们很容易与啤酒中的草酸根结合生成不溶性的草酸盐。当不溶性草酸盐的浓度达到一定量后就会出现沉淀, 这不仅会损坏生产设备, 给生产过程带来麻烦, 而且也降低了啤酒的质量^[1]。啤酒中适量的可滴定总酸能赋予啤酒以柔和清爽的口感, 但总酸过高或嗅之有明显酸味的啤酒是不被消费者认可的^[2]。因而找到一种方便、快捷、准确的测定啤酒中草酸含量的方法对于啤酒厂的实际生产具有十分重要的指导意义。

草酸的测定方法很多, 有分光光度法、荧光法、离子色谱法、高压液相色谱法、高锰酸钾滴定法等^[3-10]。但测定啤酒中草酸含量的报道却很少。本文根据草酸根与三价钛离子可形成黄色配合物, 且溶液颜色随草酸浓度的增加而加深, 吸光度值随草酸浓度的增加而呈线性增加的原理, 建立了三氯化钛光度法测定啤酒中草酸含量的

方法。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

PU-1800PC 紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限公司; AEL-160 全自动电子天平, 日本岛津; 721 型分光光度计, 上海第三分析仪器厂; pHs-3C 型酸度计, 上海精密仪器有限公司; 8032 型恒温水浴锅, 巩义市英峪予华仪器厂; 啤酒, 盐酸, 活性炭, 三氯化钛, 草酸钠。

1.2 实验方法

取一定量的草酸钠标准溶液于 10 mL 比色管中, 加入 1% 的三氯化钛溶液 0.20 mL 和 1:1 盐酸 0.05 mL, 加蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 10 min。在 721 型分光光度计 400 nm 波长处, 以试剂空白作参比, 用 2 cm 比色皿测定溶液的吸光度。

2 结果与分析

2.1 吸收曲线

取 0.0166 mol/L 草酸钠标准溶液 5 mL 于 10 mL 比色管中, 按实验方法操作, 用 1 cm 比色皿, 以水做参比,

收稿日期: 2005-12-13

作者简介: 展海军(1965-), 男, 河南西华人, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事分析化学的教学与研究。研究方向: 粮油食品分析。

用 PU-1800PC 型紫外可见分光光度计在 350~450 nm 下扫描得吸收曲线, 见图 1。从图 1 可看出, 配合物的最大吸收峰在 400 nm 处, 用 721 分光光度计进行测定, 配合物最大吸收波长也在 400 nm 处。本文中选取 400 nm 为测定波长。

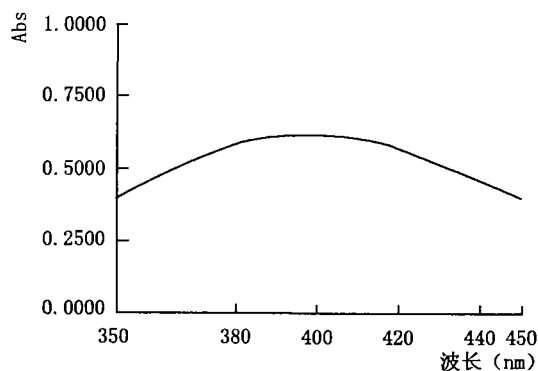


图1 吸收曲线

2.2 溶液酸度的影响

三氯化钛易水解, 当不加入盐酸时, 显色时溶液变浑浊, 因而要在酸性条件下进行测定。实验结果表明, 当溶液 pH 值在 1.5~1.7 之间时, 即加入 0.05 mL 1:1 的盐酸时吸光度高且稳定; 随盐酸加入量的增加, 吸光度值降低。故确定盐酸的最佳加入量为 0.05 mL。

2.3 三氯化钛加入量的影响

三氯化钛加入量的影响结果见图 2。

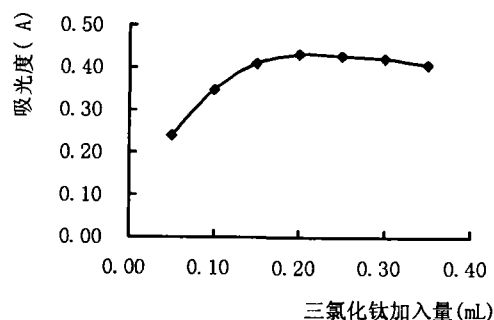


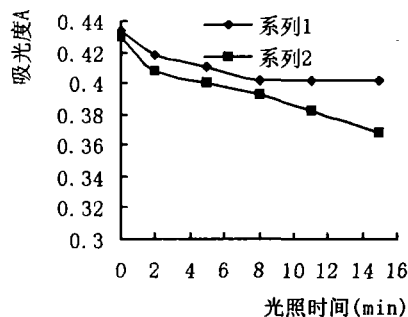
图2 三氯化钛加入量的影响

从图 2 可看出, 吸光度值随三氯化钛加入量的增加呈先增后减的趋势, 最大值在加入 0.20 mL 三氯化钛时出现。故确定三氯化钛的加入量为 0.20 mL。

2.4 光照及显色时间的影响

按照实验方法分别测出在光照和暗箱中吸光度值随时间的变化情况, 结果见图 3。

由图 3 可知, 吸光度值在光照条件下随显色时间的增加而减少。因此, 光照对试验结果有一定影响, 要尽量避光测量。在避光情况下, 吸光度值先随显色时间的增加而减少, 到 8 min 时吸光度值保持稳定, 故显色时间确定为 10 min。



注: ■ 表示光照下的测定值; ◆ 表示在避光情况下的测定值

图3 光照对吸光度的影响

3 啤酒的预处理与草酸的测定

3.1 啤酒的预处理

由于啤酒呈淡黄色且其中草酸浓度较低, 不利于草酸的测定, 因此要进行脱色与浓缩。

3.1.1 脱色

活性炭是常用的脱色剂, 加热时活性更强, 但因为草酸加热可分解, 故选择脱色温度不宜太高 (65~70 °C)。活性炭加入过少, 脱色不完全, 加入太多又会吸附草酸。经试验, 最佳脱色条件为: 取 300 mL 啤酒加入活性炭 30 g, 在恒温水浴锅中 (65~70 °C) 加热 30 min, 充分搅拌, 抽滤, 得清液备用。

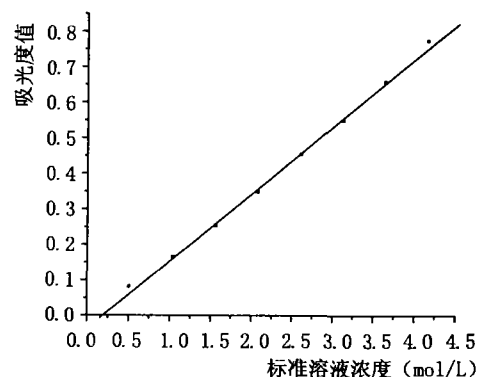
3.1.2 蒸发浓缩

由于啤酒中的草酸浓度较低, 所以必须浓缩后再进行测定。为防止草酸加热分解并使蒸发浓缩后的溶液颜色较浅, 在 70 °C 恒温水浴锅中减压蒸发, 用毛细管作为沸腾中心。在此条件下, 将 300 mL 经脱色后的清液啤酒再蒸发浓缩至 100 mL。

3.2 啤酒中草酸的测定

3.2.1 标准曲线的测定

准确配制一定浓度的草酸钠溶液, 并按 1.2 实验方法测定吸光度值, 作标准曲线, 见图 4。

图4 标准曲线(横坐标刻度 $\times 10^{-3}$)

从图 4 可得, 标准曲线的回归方程为 $Y=0.1888 \cdot X - 0.03618$, 相关系数 $R=0.999$, 线性相关性较好, 最低检测限为 $0.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 测量范围为 $0.3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ 。

mol/L。

3.2.2 直接测定

取浓缩后的啤酒,按照测定标准曲线的条件测定浓缩啤酒,以试剂空白为参比,用2 cm比色皿多次测量,得啤酒原样中草酸的平均浓度 $0.86 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,标准偏差 $S=0.014$,变异系数 $CV=1.6\%$ 。

3.2.3 准确度、精密度试验

对已知浓度为 $2.09 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的草酸钠溶液进行测定,结果见表1。5次测定的平均值为 $2.08 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $s=0.011$, $CV=0.53\%$ 。误差很小,t检验时, $t=2.03 < t_{\alpha} (t_{0.05,4}=2.78)$,可见该方法的准确度较高。

表1 准确度、精密度试验结果

次数	1	2	3	4	5
吸光度	0.361	0.359	0.357	0.354	0.357
浓度(10^{-3} mol/L)	2.10	2.09	2.08	2.07	2.08

3.2.4 回收试验

在同一啤酒中加入不同浓度的草酸钠溶液,进行多次处理测定,试验数据见表2。

表2的回收试验结果可看出,用该方法测定草酸的回收率在99.0%~100.3%之间,平均回收率为99.6%;而且结果具有一定的重现性。

参考文献:

- [1] 李崎,李永仙,顾国贤.啤酒生产中的添加剂与啤酒稳定性的关系[J].酿酒,2004,(4):33-34.

表2 回收率试验结果

(10⁻³mol/L)

项 目	加标量(10^{-3} mol/L)							
	2.09	2.09	2.09	2.09	2.62	2.62	2.62	2.62
样品草酸含量	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
加标后样品吸光度	0.523	0.519	0.515	0.523	0.613	0.622	0.617	0.615
加标后测定值	2.96	2.94	2.92	2.96	3.44	3.49	3.46	3.45
回收率(%)	100.3	99.7	99.0	100.3	98.9	100.3	99.4	99.1
平均回收率(%)	99.6				99.6			
标准偏差	0.019				0.022			
变异系数(%)	0.64				0.63			

- [2] 金娟娟.啤酒的总酸及其测定[J].酿酒科技,2000,(3):56-57.
 [3] 沈友.碘-四氯化碳萃取光度法间接测量痕量草酸根[J].光谱学与光谱分析,1998,18(6):756-758.
 [4] Rao.MSP,Rao.ARM,Rman KV[J].Talanta,1991,38(8):937.
 [5] 段生崇,李继脆,涂于如.单柱离子色谱法测定茶叶草酸含量[J].云南化工,1994,(4):32-34.
 [6] 龙立平.四氧杂四稀衍生物荧光熄灭法测定微量草酸[J].分析实验室,2002,21(1):80-82.
 [7] 冯素玲,陈小兰,樊静,张桂恩.抑制动力学荧光法测定草酸[J].分析化学研究简报,2000,28(5):621-623.
 [8] 陆海勤,黄悦刚.催化光度法测量蔗汁中草酸的研究[J].广西轻工业,2001,(1):52-56.
 [9] Xiao-QinXu,Zhi-QiZhang. Kinetic Spectrophotometric Determination of oxalic acid Based on the Catalytic oxidation of Bromophenol Blue by Dichromate[J].Mikrochimica Acta. 2000,135(3-4):0169-0172.
 [10] P.Canizares,M.D.Lacue de Castro. Enzymatic interference-free assay for oxalate in urine[J].Analytical and Bioanalytical Chemistry,1997,351(6):777-781.

(上接第101页)

表8 12种曲用于白酒生产情况

曲样号	快速测定法(糖化力)	36度白酒产量(g)
1	8.8	103
2	6.2	96
3	8.0	100
4	8.6	101
5	6.0	96
6	9.0	107
7	8.7	103
8	5.0	92
9	5.8	92
10	14.2	113
11	11.0	108
12	10.5	105

4 h。最后利用手持折光仪测定糖化液的糖度来判断曲

的糖化液化力。

3.2 应用此新测定法测定的小曲糖化力如果达到8.0以上,则此曲用于酿酒时:50 kg大米可产36度酒50 kg以上,就达到市场对小曲质量的基本要求。

3.3 此法操作简单、测定速度快、结果可靠、测定技术要求不高,可供政府质量检测监督部门、酒厂及酒曲厂参考使用,尤其对于技术人员缺乏、设备缺乏的乡镇或个体酒厂、酒曲厂更为实用。

参考文献:

- [1] 陈卫平,张凤英.制曲工艺[M].江西:江西科技出版社,1993.
 [2] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
 [3] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,2000.