

分光光度法测定黄酒中的高级醇

杜 威¹ 林 玲² 张兴亚² 蒋予箭²

(1.杭州市质量技术监督检测院,浙江 杭州 310004;2.浙江工商大学食品与生物工程学院,浙江 杭州 310012)

摘要: 利用分光光度法测定黄酒中的高级醇,检测波长为 520 nm,以标准曲线法定量,测得相对标准偏差为 2.4573,操作简单,精密度好。

关键词: 检测分析; 黄酒; 高级醇; 分光光度法

中图分类号:TS262.4;TS261.7;O657.3

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2011)07-0105-03

Determination of Higher Alcohols Content in Yellow Rice Wine by Spectrophotometry

DU Wei¹, LIN Ling², ZHANG Xingya² and JIANG Yujian²

(1. Hangzhou Quality & Technology Supervision Institute, Hangzhou, Zhejiang 310004; 2. Food Science & Bioengineering College of Zhejiang Business University, Hangzhou, Zhejiang 310012, China)

Abstract: Spectrophotometry was applied to determine higher alcohols content in yellow rice wine. The determination wavelength was 520nm and quantification was done by standard curve method. The relative standard deviation was measured as 2.4573. Such technique had the advantages of simple operation and high accuracy.

Key words: measurement; yellow rice wine; higher alcohols; spectrophotometry

黄酒中的高级醇主要有异丙醇、烯丙醇、叔丁醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、活性戊醇、4-甲基-2-戊醇、正戊醇、苯甲醇、β-苯乙醇等^[1-2],它是黄酒的风味成分。高级醇的种类、含量与黄酒的类型、口感、品质有很大的关系,如异丁醇、异戊醇呈苦味、涩味。适宜的高级醇含量给人以醇厚、柔和、丰满圆润和协调的感觉,但其含量超过一定限值时,将产生异杂味和较强的致醉性,饮用后头痛,俗称“上头”^[3]。另外,高级醇含量过高还对人体有毒害作用,这一点已引起了黄酒生产者和消费者的高度重视。鉴于高级醇在黄酒中的重要性,测定黄酒中高级醇的组成和含量,对于提高黄酒的质量和风味有着很重要的意义。

目前,高级醇的测定方法主要有分光光度法和气相色谱法^[4],但气相色谱法测定成本较高,操作复杂,运行和维护费用较高。本方法采用分光光度法,根据高级醇(正丙醇除外)经浓硫酸脱水后,转化为不饱和烃,与对二甲氨基苯甲醛发生缩合反应,生成橙黄色化合物,该物质在波长 520 nm 处有最大吸收,且含量与吸收值符合朗伯-比尔定律,因此可进行定量测定。本方法虽不能区分

每一种醇类,但可测定黄酒中高级醇的总量,以指导生产。特别是对于小规模生产的厂家,在没有气相色谱的条件下,采用本方法进行分析、指导,简单易行。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及试剂

UV721 型分光光度计: 上海菁华科技仪器有限公司。

异戊醇、异丁醇、无水乙醇、浓硫酸、盐酸间苯二胺、对二甲氨基苯甲醛均为分析纯。

黄酒:市售花雕王黄酒。

1.2 样品制备

量取 100 mL 的黄酒于 500 mL 蒸馏瓶中,加数粒玻璃珠,装上冷凝器,开启冷却水,缓缓加热蒸馏,并收集馏出液 95 mL,摇匀备用。

1.3 标准溶液的制备

1.3.1 无杂醇油乙醇

取乙醇 0.1 mL,按检测步骤检查,不得显色。如显色则取无水乙醇(分析纯)200 mL,加入 0.25 g 盐酸间苯二

基金项目 浙江省科技计划项目(2009C21017)。

收稿日期:2011-03-15

作者简介 杜威(1968-),男,工程师,主要研究方向为食品分析。

优先数字出版时间 2011-05-05 地址 <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20110505.0946.001.html?uid=。>

胺,在沸水浴中加热回流 2 h,然后蒸馏,收集中间馏出液 100 mL,再取 0.1 mL 按检测步骤检查,不得显色。

1.3.2 无杂醇异戊醇、异丁醇制备

分别取分析纯的异戊醇、异丁醇各 50 mL,在沸水浴中蒸馏,收集中间馏分各 25 mL。

1.3.3 高级醇标准使用液的制备^[5]

根据预先用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定的黄酒花雕王中异丁醇和异戊醇的比例,确定标准液中异丁醇:异戊醇为 2:5。顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定结果见表 1。

表 1 黄酒中异丁醇和异戊醇含量 (mg/L)

酒样	异丁醇	异戊醇
1	73.382	192.983
2	77.419	194.021
3	76.406	186.011
4	75.424	198.702
5	74.432	193.087
平均值	75.413	192.961
标准偏差	1.5888	4.53876
变异系数 (%)	2.1068	2.3529

向 100 mL 容量瓶中加入无杂醇油乙醇 50 mL,异戊醇 0.878 mL,异丁醇 0.356 mL,加水定容至 100 mL,置于低温保存。临用时,取 1 mL 以上溶液于 100 mL 容量瓶中,加水定容至 100 mL,即得 1 mL 相当于 0.1 g 的高级醇标准使用液。

1.4 杂醇油标准曲线

在 10 mL 比色管中,按表 2 参数加入各溶液,进行测定分析。

表 2 高级醇标准液

项目	编号					
	0	1	2	3	4	5
高级醇标准使用液 (mL)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
杂醇油的浓度 (mg/L)	0	10	20	30	40	50
水 (mL)	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0

将比色管置于冰水浴中,以缓慢的速度,沿管壁准确加入 0.5 % 对二甲氨基苯甲醛浓硫酸溶液 4 mL,使其至管底,并将各管同时摇匀,盖塞,放入沸水浴中加热 15 min,取出迅速放入冰水浴中冷却,用水定容至 10 mL,摇匀,立即进行比色测定,用 1 cm 比色杯以零管调零点,在波长 520 nm 下测其吸光度。以吸光度为纵坐标,混合标准溶液的浓度为横坐标,绘制标准曲线。

1.5 检测

取 2 只 10 mL 比色管,其中一只加入按 1.2 处理的馏出液 0.5 mL,另一只做空白,各管准确加水至 1 mL,摇匀,置于冰水浴中,以缓慢的速度,沿管壁准确加入 4 mL、0.5 % 对二甲氨基苯甲醛溶液,将各管同时摇匀,盖塞,放

入沸水浴中加热 15 min 后取出,立即放入冰水浴中冷却,用水定容至 10 mL,摇匀,立即进行比色测定,进而由回归方程求出高级醇的含量。

1.6 气相色谱法的测定

Agilent 6890 N 气相色谱仪,自带氢火焰离子化检测器(FID);毛细管柱为 HP-INNOWAX(30 m×0.32 mm×0.5 μm);分流比为 10:1,分流速为 19.8 mL/min,总流速 24 mL/min;进样器温度为 260 °C;平均线速度为 33 cm/s;柱流量为 2.0 mL/min;H₂ 流量为 40.0 mL/min;空气流量为 400 mL/min。

柱温程序升温:初始温度为 45 °C,恒温 1 min 后以 15 °C/min 升温至 120 °C,恒温 5 min 后以 15 °C/min 升温至 220 °C,恒温 5 min。用此色谱条件测定 1.2 的样品。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的绘制

采用 1.4 的方法绘制高级醇的标准曲线,结果见图 1,其回归方程为:y = 0.008x - 0.0024, R = 0.9969。

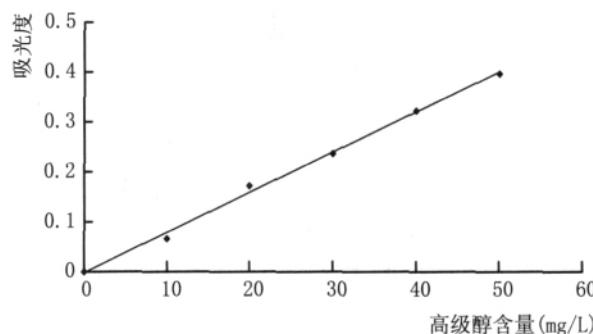


图 1 高级醇的标准曲线

2.2 测定方法的精密度

测定方法的精密度主要由变异系数来表示,变异系数在 10 % 以下,说明方法的精密度高,即重现性好。因此,将同一样品进行平行试验测定 5 次,结果见表 3。

表 3 测定方法的精密度

项目	高级醇含量
测定值 (mg/L)	196.75
	185.55
	189.525
	194.25
	187.425
平均值	190.7
标准偏差	4.686
变异系数 (%)	2.4573

由表 3 可以看出,变异系数为 2.4573,说明该方法的精密度较高。

2.3 分光光度法与气相色谱法的检测结果对比^[6]

为了验证分光光度法的检测结果,用气相色谱法进

行对照检测,结果见表4。气相色谱法测定1.2样品结果见图2。

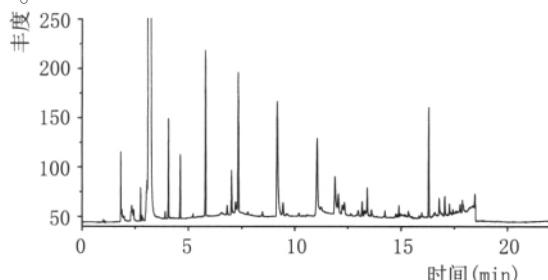


图2 黄酒样品的气相色谱图

表4 分光光度法和气相色谱法对照 (mg/L)

序号	分光光度法	分光光度法*	气相色谱法	气相色谱法*
1	196.78	211.35	236.9	264.9
2	185.55	218.46	225.3	255.3
3	194.52	212.64	239.5	293.5
4	189.56	214.48	224.4	242.4
5	187.42	214.96	216.7	260.7
平均值	190.766	214.378	228.56	263.36

注:带*号所测定的酒样未经过任何处理。

由表4可以看出,处理过的酒样中高级醇的含量比未处理过的酒样的测定结果偏低,是由于在处理酒样的过程中,采用蒸馏的方法无法将酒样中沸点高的高级醇完全蒸馏出来;用分光光度法检测高级醇含量比气相色谱法偏低,这有可能是由于高级醇种类复杂,各醇类显色

强度不同,导致用分光光度法测定比用气相色谱法测定的结果偏低。

3 结论

采用分光光度法测定黄酒中的高级醇,检测波长为520 nm,以标准曲线法定量,测得相对标准偏差为2.4573,操作简单,且能给企业减少开支,在条件有限的情况下,同样可以测定产品中的高级醇。采用此方法对黄酒中的高级醇总含量进行检测,以分光光度法检测结果同气相色谱法对照,找出一个修正系数,对黄酒的高级醇总量进行有效的控制是可行的,但如果要测定产品中高级醇各组分的含量,应当采用气相色谱法。

参考文献:

- [1] Rapp A,Mandery H.New progress in wine and wine research[J]. Experientia,1987,42:873-884.
- [2] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].2版.北京:中国轻工业出版社,1996.
- [3] 刘辉.啤酒风味物质研究-高级醇类的生成与抑制[J].杭州食品科技,1998(4):9.
- [4] 刘延琳,魏冬梅.利用气相色谱法进行葡萄酒、果酒、醇类及乙酸乙酯的同时测定[J].中外葡萄与葡萄酒,1999(1):40-42.
- [5] 甄会英,王颉,李长文.分光光度法测定苹果酒中的高级醇[J].酿酒科技,2005(5):104-106.
- [6] 王德昌,明丽,周维广.分光光度法测定高级醇[J].啤酒科技,2005(3):37-38.

(上接第104页)

通常,发酵罐、清酒罐的背压气体是纯度较高的二氧化碳气体,并且数量很大,可以回收利用,以提高二氧化碳的使用效率。啤酒工厂不同工序对二氧化碳纯度的要求如下:

- ①发酵罐背压、装酒机排氧、送酒管路排氧、管道酒液压送; $\geq 99.95\%$;
- ②过滤机系统排氧、清酒罐的背压排氧; $\geq 99.98\%$;
- ③稀释系统排氧、稀释水制备、清酒二氧化碳填充; $\geq 99.99\%$ 。

3.2 二氧化碳处理系统

包括回收、贮存、供气系统,如果长时间不进行刷洗和杀菌,不仅可能滋生微生物,还会导致回收的二氧化碳气体出现异味,因此,需要定期对二氧化碳回收、贮存、供气系统进行CIP,原则频次为每季度1次,如检测有微生物,可以临时组织对系统和输送配管实施CIP。

4 二氧化碳使用要注意人身安全

- ①工作环境空气中的二氧化碳浓度超过3%时,则

会出现呼吸困难、头疼、眩晕、呕吐等症状;若二氧化碳浓度超过10%时,则可引起视力障碍、痉挛、呼吸加快、血压升高、意识丧失等;若二氧化碳浓度超过25%时,则会出现中枢神经的抑制、昏睡、痉挛、甚至窒息死亡。因此,在清理带二氧化碳的酿造容器、二氧化碳贮罐等容易造成局部缺氧的作业时,尤其要注意工作环境二氧化碳浓度检测,并经常检查通风防护措施的有效性。

②若不小心接触到液态或固态二氧化碳,将会导致人体生理组织器官的冻僵或冻伤,并且出现低温“灼伤”。

由于二氧化碳的存在对人体可能造成伤害的风险,就需要严格安全管理制度,培训到位,落实到实处。

啤酒工厂二氧化碳的回收、净化与提纯处理是一个复杂的系统工程,需要注意的事项很多,应在日常工作中不断去摸索和掌握其规律。充分利用二氧化碳回收、净化与提纯技术,生产出高纯度、洁净、无杂质的二氧化碳应用于啤酒生产,不仅可以减少酒液与氧的接触机会,提高啤酒的新鲜度,而且还可以降低生产成本、减少温室气体排放保护环境,实现循环经济和可持续发展。●