

劣质 PVC 管道对葡萄酒污染情况研究

张军翔¹,任玉华²

(1.宁夏大学农学院,宁夏 银川 750001;2.中粮君顶酒业有限公司,山东 烟台 265600)

摘要: 采用固相微萃取气质联用对被 PVC 管道污染的葡萄酒中的挥发性成分进行分析鉴定。结果表明,污染成分主要是 1,2,3,4-甲基苯、萘、1-甲基萘和 2-甲基萘,其中以萘的含量最高。葡萄酒主要的香气成分如琥珀酸二乙酯、苯乙醇、辛酸、癸酸,在污染酒样中比例显著减低,甚至未检出。

关键词: 葡萄酒; 挥发性成分; 固相微萃取; 气相色谱-质谱; PVC 管道

中图分类号:TS262.6;TS261.4

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2010)02-0112-02

Analysis of the Contamination of Grape Wine by Use of Poor-quality PVC Pipe

ZHANG Jun-xiang¹ and REN Yu-hua²

(1.Agricultural College of Ningxia University, Yinchuan, Ningxia 750001;2.Cofu Junding Wine Co.Ltd., Yantai, Shandong 265600, China)

Abstract: The volatile compositions in grape wine contaminated by use of poor-quality PVC pipe were analyzed by IM-SPME-GC-MS. The results showed that the main contaminants of wine were naphthalene, methylnaphthalene and 1,2,3,4-tetramethylbenzene, especially naphthalene content was the highest. The main flavoring compositions including diethyl succinate, phenylethanol, octanoic acid and decanoic acid in contaminated grape wine decreased evidently and even not detected.

Key words: grape wine; volatile compositions; solid phase micro-extraction (SPME); GC-MS; PVC pipe

PVC 管道广泛应用于葡萄酒的输送。由于 PVC 管道与葡萄酒的接触时间较短,生产中往往不重视对 PVC 管道的选用,有些公司为节约成本选用价格较低的非食品级 PVC 管道,给葡萄酒带来强烈的刺鼻性异味,导致葡萄酒香气尽失,失去了商品价值。有关管道污染食品或葡萄酒中的挥发性成分检测未见文献报道。本文采用固相微萃取(SPME)技术对样品进行预处理^[1-2],利用气质联用设备检测污染葡萄酒中的挥发性成分,并进行分析鉴定,为解决管道污染葡萄酒的问题提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

岛津 GC2010/MS2010 气相/质谱联用仪。DBWAX 30 m×0.25 μm×0.32 mm 色谱柱。

固相微萃取装置:聚二甲基硅氧烷(PDMS)纤维萃取头,膜厚 100 μm;手动进样手柄,美国 Supelco 公司产品。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理和分析方法

将出现问题塑料管切成小段,放置与葡萄酒酒精度相同的 13 %vol 的酒精溶液中浸泡 12 h,使用固相微萃取装置进行萃取其中的挥发性成分。没有产生异味的管道为对照。

对 9 个污染的酒样使用固相微萃取的方法对样品进行萃取分析,以没有污染的葡萄酒为对照。

1.2.2 萃取条件和 GC-MS 条件

在进行浸入式固相微萃取时,取 20 ℃左右 3 mL 酒样,于 4 mL 进样瓶中,将固相微萃取装置插入进样瓶,萃取头浸入酒样中 10 min,随后取出萃取头,立即供 GC-MS 进样,解析温度为 200 ℃。

在 GC 分析时,柱温采用程序升温,起始温度 50 ℃,以 10 ℃/min 升温至 250 ℃,保持 20 min。进样口温度 200 ℃,分流比 30:1,扫描范围 40~500 amu。

在 MS 分析时,电离方式为 EI,离子化电压 70 eV,离子源温度为 200 ℃。

2 结果与分析

2.1 PVC 管中污染成分分析

表 1 给出了质谱库中检索到的相对应的挥发性成分。由图 1 可以看到,在劣质管道酒样中,检测到 4 种成分,分别是萘、1-甲基萘、2-甲基萘和 1,2,3,4-四甲基苯,其中萘的含量最高;而对合格管道酒样的检验,也检出萘,但相对劣质管子的峰面积要小得多,说明含量较少。对劣质管道和合格管道的挥发性成分的对比较,从来源上证明了应用劣质管道输送酒造成污染的葡萄酒的挥发性成分在这 4 种成分。

收稿日期:2009-11-06

表 1 受污染葡萄酒样与正常葡萄酒主要挥发性成分比较

成分	对照	酒样 1	酒样 2	酒样 3	酒样 4	酒样 5	酒样 6	酒样 7	酒样 8	酒样 9
1,2,3,4-甲基苯	N.D	41.83	27.63	9.71	6.18	4.80	3.69	2.93	3.94	N.D
萘	2.47	120.26	83.50	51.32	36.56	33.86	24.71	22.95	18.17	5.71
2-甲基萘	N.D	101.03	59.15	44.52	28.92	27.71	18.82	19.19	11.50	N.D
1-甲基萘	N.D	30.31	13.44	7.58	5.08	4.33	3.25	3.15	2.15	N.D
己酸乙酯	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
琥珀酸二乙酯	6.57	N.D	N.D	N.D	N.D	2.43	1.17	N.D	N.D	N.D
苯乙醇	101.71	24.46	16.36	24.98	26.62	35.76	27.98	19.31	10.05	56.60
辛酸	22.73	N.D	N.D	N.D	N.D	2.20	2.07	N.D	2.16	N.D
癸酸	14.30	N.D	N.D	N.D	N.D	2.18	2.33	N.D	2.10	N.D

注:加框的数据:比例高于对照葡萄酒的相应成分。下划线数据:比例低于对照葡萄酒的相应成分。N.D:表示该方法没有检测到成分。

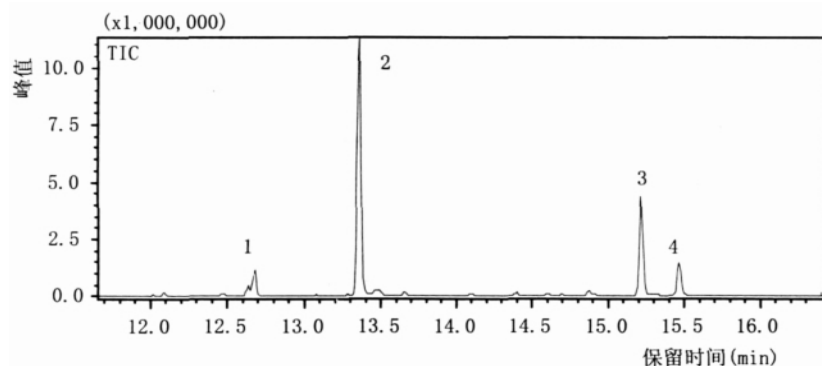


图 1 劣质管道酒样的 GC-MS 总离子图

2.2 葡萄酒中的污染物质

9 个受污染酒样的挥发性成分与正常对照酒样有一定的区别。表 1 给出了 10 个酒样的主要挥发性成分的比较结果,根据污染成分的比例在表中进行了排序。由表 1 可知,己酸乙酯是葡萄酒中的挥发性物质之一,本文以己酸乙酯为“参考峰”^[3]研究不同污染程度的葡萄酒与正常葡萄酒挥发性成分比例的差异。

由表 1 可以看到,所有污染酒样(酒样 1~9)中萘、2-甲基萘、1-甲基萘和 1,2,3,4-甲基苯的比例都高于对照葡萄酒,进一步证明了这些成分是主要的污染成分,其中以萘的比例最高,这与对管道检测的结果相吻合,其中样品 1 中萘含量对照己酸乙酯达到了 120.16%。对照葡萄酒中 2-甲基萘、1-甲基萘和 1,2,3,4-甲基苯未检出,而在污染葡萄酒中含量最高的萘,在正常葡萄酒中相对己酸乙酯的含量只有 2.47%,在葡萄酒挥发性成分中的比例很小。正常葡萄酒中的主要挥发性成分苯乙醇、辛酸、癸酸和琥珀酸二乙酯含量比例,在受污染的葡萄酒中发生了很大的变化,这些成分的比例都有了不同程度的降低,甚至在有些葡萄酒样品中未检出,基本的趋势是污染越重,正常的挥发性成分比例越小。

3 结论与讨论

本实验运用固相微萃取-气质联用技术对被劣质 PVC 管道和污染的葡萄酒成分进行了分析,通过质谱库检索,并结合气相色谱保留指数和有关文献,共鉴定 4 种污染成分,分别是 1,2,3,4-甲基苯、萘、2-甲基萘和 1-甲基萘、2-甲基丁醇。其中,己萘和 2-甲基萘的相对含量较高。劣质管道中的上述 4 种物质可能是来源于生产 PVC 树脂的原料。生产 PVC 主要有乙烯法 PVC 和电石法。乙烯法生

产成本较高,但管道中生成的副产物少,电石法相反,成本低但产生的副产物高。一般食品级的 PVC 管道都是应该使用乙烯法生产的。如果使用电石法生产,在炼制过程中可能产生萘、苯等物质,从而带进 PVC 树脂中,如果加工纯度及精度较低,其中的此类副产物会更多^[4]。本文研究的劣质管道应该是电石法生产的。

在葡萄酒受到管道污染的同时,与葡萄酒质量紧密相关的其他挥发性成分的比例和含量也减少,污染程度越高,这些物质比例下降越大。污染成分不但给葡萄酒带来了安全的问题,同时也显著降低了葡萄酒的感官品质。

参考文献:

- [1] 张军翔,冯长根,李华. 苹果酸-乳酸发酵(MLF)对葡萄酒中主要挥发性成分的影响[J]. 酿酒科技,2006,139(1):50-52.
- [2] 张军翔,冯长根,李华. 浸入式固相微萃取 GC-MS 联用测定赤霞珠葡萄酒中挥发性成分[J]. 酿酒科技,2006,143(5):96-97.
- [3] 陈闽军,程翼宇. 中药色谱指纹图谱相似性计算方法的研究[J]. 中成药,2002,24(12):905-909.
- [4] 袁伟平,郭志毅. 电石法生产 PVC 树脂的环保技术及发展方向[J]. 聚氯乙烯,2006,(2):39-42.

美国白酒进军中国市场

本刊讯 近日,首款在中国生产的美国白 LS 摩闪威士忌在湖南长沙举行了新品品鉴会。据了解,新建成的酒厂前期每月产能为 5000 瓶,对外销售 3000 瓶,窖藏 2000 瓶。两年之后,产能达到 150 万瓶,产值达 1.5 亿元。(小小)