

毛细管气相色谱法测定白酒中的甲醇、乙酸乙酯和杂醇油

陈发河, 吴光斌

(集美大学生物工程学院 福建 厦门 361021)

摘要:建立了一种用毛细管气相色谱法测定白酒中甲醇、乙酸乙酯和杂醇油的方法,并对色谱条件进行了优化。样品加标回收率在91.7%~98.5%之间,相关系数在0.9954以上,相对标准偏差1.1%~3.1%。该方法简便、快速、准确、结果令人满意。

关键词:甲醇;乙酸乙酯;杂醇油;毛细管气相色谱;白酒

Determination of Methanol, Ethyl Acetate and Fusel Oils in Chinese Spirits by Capillary Gas Chromatography

CHEN Fa-he, WU Guang-bin

(School of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A new method for the determination of methanol, ethyl acetate and fusel oils in the Chinese spirits by capillary gas chromatography was studied. It showed that the methanol, ethyl acetate and fusel oils contents are in good linearity ($r > 0.9954$), with RSD value 1.1%~3.1%. The recovery rate is 91.7%~98.5%. The method for the determination of methanol, ethyl acetate and fusel oils in the Chinese spirits by capillary gas chromatography is simple, rapid and accurate.

Key words: methanol; ethyl acetate; fusel oil; capillary gas chromatography; Chinese spirits

中图分类号: O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0232-03

白酒在发酵过程中会产生微量甲醇和杂醇油。甲醇是一种对人体有害的物质,误饮过量的甲醇会引起失明和中毒死亡。杂醇油是挥发性的香味物,白酒中的少量杂醇油可构成白酒不同风格,但过量也会对人体造成危害^[1],因此其含量为国家食品卫生标准所严格控制^[2]。测定酒中甲醇和杂醇油常用的方法主要有比色法和气相色谱法^[3],国标 GB5009.48-85 规定,蒸馏酒及配制酒中甲醇测定方法为:碱性品红亚硫酸比色法和气相色谱法(GDX-102)。碱性品红亚硫酸比色法存在操作繁琐、费时等缺点^[4],难以实现及时、快速监督市场;GDX-102 柱 GC 法虽快速,但 GDX 在保存和使用中较易吸附水分而失去活性,用前和用过一段时间后需进行活化处理^[5-6];同时由于 GDX 的疏水性,水在大多数有机化合物之前流出色谱柱,水的干扰使基线上漂,常常影响甲醇测定的准确性^[6]。有关白酒中甲醇和杂醇油的测定已有报道^[7-9],但如何同时测定酒中的甲醇、乙酸乙酯和杂醇油未见报道。本文采用 CP-Wax-58CB 毛细管色谱柱将白酒中的甲醇、乙酸乙酯、杂醇油与之难分离组

分得以较好分离,并对方法的性能指标进行了考察,取得了满意的结果。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

Varian3800 气相色谱仪 美国瓦里安公司;FID 氢火焰检测器、旋涡混合器。毛细管色谱柱:CP-Wax-58CB(25m×0.53mm×1μm),甲醇(色谱纯)、乙酸乙酯、异丁醇、异戊醇、乙醇均为分析纯。

1.2 气相色谱测定条件

柱温:起始 30℃,恒温 5min 后,以 10℃/min 升温至 100℃,再以 20℃/min 升温至 200℃,继续恒温 5min,进样口温度:220℃;检测器温度:300℃;流速:氦气(载气 99.999%):2.0ml/min(恒流);氢气:30ml/min;空气 300ml/min;尾吹气 28.0ml/min,分流比 70:1,进样量 1μl。

1.3 混合标准溶液的配制

精确吸取乙酸乙酯、甲醇、异丁醇、异戊醇标准

收稿日期:2005-11-30

基金项目:厦门市科技计划项目(3502Z20031088)

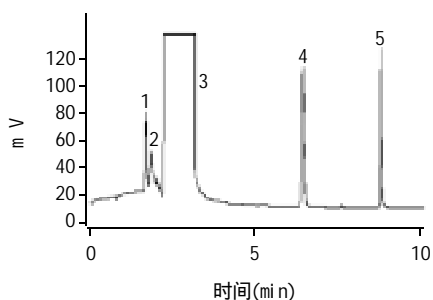
作者简介:陈发河(1960-),男,教授,研究方向为食品贮藏加工及食品分析。

溶液各一定量用 60% 无甲醇、无杂醇油乙醇溶液稀释至刻度。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

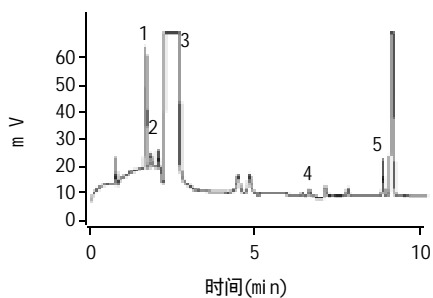
实验研究了不同柱温、不同载气流速对被测组分分离度的影响。当柱温为 50 时, 乙酸乙酯和甲醇的色谱峰重叠; 当柱温为 35 , 载气流速分别为 4.0、3.0、2.0 ml/min 时, 乙酸乙酯和甲醇两峰的分度分别是 1.2、1.3、1.4, 乙酸乙酯和甲醇的色谱峰未完全分离开; 当柱温为 30 , 载气流速分别为 2.6、2.0、1.5 ml/min 时, 乙酸乙酯和甲醇两峰的分度分别是 1.5、1.8、2.4, 乙酸乙酯和甲醇的色谱峰实现基线分离。综合考虑分离度和分析时间两相因素, 最终确定检测条件为柱温 30 、载气流速为 2.0 ml/min。混合标准溶液的色谱图见图 1, 白酒样品色谱图见图 2。



1. 乙酸乙酯; 2. 甲醇; 3. 乙醇; 4. 异丁醇; 5. 异戊醇。

图1 混合标准溶液的色谱图

Fig.1 Chromatogram of mixed standard solution



1. 乙酸乙酯; 2. 甲醇; 3. 乙醇; 4. 异丁醇; 5. 异戊醇。

图2 白酒样品色谱图

Fig.2 Chromatogram of orange juice

2.2 回归方程、线性范围和检测限

以混合标样的不同浓度(X)为横坐标, 相应峰面积(Y)为纵坐标, 进行线性回归计算, 回归方程、线性范围和检测限结果见表 1。由表 1 中数据可以看出回归方程相关系数均在 0.995 以上, 相关性较好。

2.3 方法的精密度

白酒样品在同一条件下重复测定 5 次, 计算相对

表1 标准曲线及最小检出量

Table 1 Standard curves and minimal detection limits

组份	线性范围(g/L)	回归方程	相关系数	最小检出量(mg/L)
乙酸乙酯	0~4.0	$Y=24938X-1099.4$	0.9954	0.023
甲醇	0~4.0	$Y=13755X+1319.8$	0.9979	0.038
异丁醇	0~4.0	$Y=31052X+4710.6$	0.9993	0.014
异戊醇	0~4.0	$Y=41620X+4124.1$	0.9969	0.012

注: Y: 峰面积; X: 质量浓度 mg/L。以峰高 2 倍于噪音所对应浓度为检出限。

标准偏差(RSD)(见表 2), 结果表明本法具有良好的精密度。

表2 精密度检验(n=5)

Table 2 Precision tests(n=5)

组份	测得值(g/L)					平均值(g/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5		
乙酸乙酯	0.413	0.420	0.415	0.410	0.392	0.410	2.6
甲醇	0.144	0.137	0.149	0.142	0.146	0.144	3.1
异丁醇	0.0138	0.0140	0.0139	0.0141	0.0137	0.0139	1.1
异戊醇	0.0362	0.0367	0.0358	0.0368	0.0371	0.0365	1.4

2.4 方法的回收率

白酒样品中加入一定量的标准品, 然后进行加标回收率实验, 结果表明本法回收率令人满意。

表3 样品加标回收率结果

Table 3 Recovery tests

组份	本底值(g/L)	加标量(g/L)	测得值(g/L)	回收率(%)
乙酸乙酯	0.410	0.450	0.824	95.8
	0.410	0.901	1.21	92.3
甲醇	0.144	0.396	0.505	93.5
	0.144	0.791	0.857	91.7
异丁醇	0.0139	0.022	0.034	94.7
	0.0139	0.041	0.053	96.5
异戊醇	0.0365	0.038	0.072	96.6
	0.0365	0.102	0.132	95.3

3 结论

实验结果证明, 本方法具有较高的灵敏度, 精密度和准确度, 且操作简便, 适用于白酒中甲醇、乙酸乙酯和杂醇油含量的测定。

参考文献:

- [1] 贡献, 陈周平. 气相色谱法与白酒分析[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1989.
- [2] GB2757-81[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992: 158.
- [3] 鲁长豪. 食品理化检验学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1993: 152.
- [4] 董岭. 气相色谱法在四川白酒分析中的应用[J]. 酿酒科技, 1991(1): 26.

HPLC 法测定龙眼肉中的几种核苷类物质

肖维强¹, 黄炳雄¹, 王晓容^{1,*}, 张 慧^{1,2}, 戴宏芬¹

(1. 广东省农业科学院果树研究所, 广东 广州 510640; 2. 华中农业大学植物科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 目的: 建立 HPLC 法测定龙眼肉中腺苷、尿苷和腺嘌呤的含量。方法: 采用 Nucleosil C₁₈ 反相柱(250mm × 4mm), 以 0.01mol/L 的 KH₂PO₄: 乙腈=92:8 为流动相, 流速为 1ml/min, 检测波长为 254nm, 柱温 40℃, 用外标法, 测定了龙眼肉中腺苷、尿苷和腺嘌呤的含量。结果与结论: 分析中选取腺苷的线性范围 0.1~20.0μg/ml, 相关系数 r=0.9999, 回收率 94.59%, RSD 3.10%; 尿苷的线性范围 0.05~10.0μg/ml, 相关系数 r=1, 回收率 97.49%, RSD 4.50%; 腺嘌呤线性范围 0.05~10.0μg/ml, 相关系数 r=1, 回收率 103.11%, RSD 1.90%。该方法简便快速, 线性关系良好。

关键词: HPLC; 龙眼; 腺苷; 尿苷; 腺嘌呤

Quantitative Determination of Several Kinds of Nucleotides in *Dimocarpus longan* Lour by HPLC

XIAO Wei-qiang¹, HUANG Bing-xiong¹, WANG Xiao-rong^{1,*}, ZHANG Hui^{1,2}, DAI Hong-fen¹

(1. Institute of Pomology, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. College of Plant Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Objective: To determine the content of adenosine, uridine and adenine in *Dimocarpus longan* Lour. Methods: The HPLC method was used to determine respectively the content of adenosine, uridine and adenine in *Dimocarpus longan* Lour. The analysis was carried out on Nucleosil C₁₈ column(250mm × 4mm). The mobile phase was 0.01mol/L KH₂PO₄-CH₃CN (92:8, V/V), flow-rate 1.0ml/min, wavelength 254nm and temperature 40℃. Results and conclusion: The method is simple and has a good linear relationship. The linear range of adenosine is 0.1~20.0μg/ml and gives a correlation of 0.9999. The recovery of adenosine is 94.59% and RSD 3.10%. The linear range of uridine is 0.05~10.0μg/ml and gives a correlation of 1. The recovery of uridine is 97.49% and RSD 4.50%. The linear range of adenine is 0.05~10.0μg/ml and gives a correlation of 1. The recovery of adenine is 103.11% and RSD 1.90%. The method is easy to determine the content of several kinds of nucleotide in *Dimocarpus longan* Lour by HPLC.

Key words: HPLC; *Dimocarpus longan* Lour; adenosine; uridine; adenine

中图分类号:S667.1

文献标识码:A

文章编号:1002-6630(2007)01-0234-04

龙眼(*Dimocarpus longan* Lour)是无患子科龙眼属常绿乔木果树,为我国南方的特色大宗水果,种植面积约80万公顷^[1],主要分布于福建、广东、广西、四川和台湾省,在我国已有千余年的栽培历史。龙眼俗名桂圆,别名龙目、比目、益智、圆眼等,是“果

中圣品”,具有“南方人参”的美称,人们常把它作为保健食品和滋补药品。成熟的龙眼肉营养丰富,主要的营养成分有总糖、还原糖、蛋白质、VC等^[2]。据有关报道,龙眼肉还含有酒石酸、栲素、单宁,近年又从中分离到五环三萜类物质^[3]。

收稿日期:2005-11-15

*通讯作者

基金项目:广东省科技厅农业攻关项目(2006B20201045)

作者简介:肖维强(1968-),男,高级实验师,主要从事果品加工及水果中保健成分的分析。

[5] 许国旺,卢佩章. 气相色谱柱子和固定相的选择[J]. 色谱, 1991, 9(4): 217.

[6] 吉林化工研究院. 气相色谱实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.

[7] 沈尧坤,曾祖训. 白酒气相色谱分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986:

67-71.

[8] 赵文元,曾克慰,俞惟乐. 一种新的色谱在线预柱浓缩分析白酒的方法[J]. 色谱, 1985, 2(6): 307.

[9] 蔡心尧,严建军,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.