

顶空——气相色谱法检测酒中 甲醇含量探究

李智强^{通讯作者} 何秀娟 芦珊珊 博州食品药品检验所 新疆博州博乐市 833400

作者简介: 通讯作者: 李智强(1973.09—), 男, 甘肃秦安, 高级工程师, 研究方向: 食品药品检验。

何秀娟(1986.09—), 女, 陕西宁强, 硕士研究生, 研究方向: 食品药品检验。

芦珊珊(1988.12—), 女, 河南郑州, 硕士研究生、实验师, 研究方向: 食品药品检验。

摘要: 在食品检验中, 对酒中甲醇含量的检验采用 GB 5009.226-2016^[1]。该方法对发酵酒及配制酒检验操作过程烦琐, 不仅要进行样品蒸馏, 还有可能污染色谱系统。本文以家庭自酿葡萄酒为例, 建立了一种顶空进样法测定酒中甲醇的外标检测法^[2]。方法采用氢火焰离子化检测器测定, 在载气流速为 1 mL/min, 分流比 50 : 1, 进样口温度 250℃, 检测器温度 250℃, 柱初始温度为 40℃, 程序升温至 200℃条件下, 甲醇得以较好分离且峰型良好。这种检测法采用多点校正, 甲醇在 0.1095 ~ 2.19 g/L 范围内, 有良好线性关系 ($r=0.9997$), 回收率在 92% ~ 111% 之间。该方法简单灵敏, 适用于酒中甲醇含量的测定, 可以广泛应用于各类果酒中甲醇初筛、定性和含量测定, 可为今后甲醇的检测提供有效的借鉴。

关键词: 甲醇; 试验; 顶空进样法; 回收率

甲醇是一种酿酒过程中产生的低沸点醇类, 对人体健康有着极大的损害, 其代谢后的产物毒性较大。比如, 一般日常饮用 5 ~ 10 mL 的甲醇, 会引起严重的中毒, 摄入 30 mL 就会致死^[3]。鉴于其较强的毒性, 普通方法对其含量又不能作出有效判断, 建立一种快速有效的检测方法, 显得紧迫而又重要。自制葡萄酒是以各种葡萄为基础原料, 添加白砂糖或冰糖、添加或不添加酵母发酵, 经过过滤、除渣等工序加工而成的液体饮料酒。^[4] 其酒体色泽浓烈、果香浓郁、口感醇厚, 相较于成品葡萄酒, 采取家庭自酿方式, 工艺简单, 因其成本非常低廉, 深受广大消费者的喜爱。然而由于酿造水平限制, 质量参差不齐, 尤其是产品中甲醇含量需要经过权威的检测, 检验结果合格、甲醇含量不超标方可放心饮用。

目前国标方法中对果酒、啤酒、葡萄酒等发酵酒及配制酒中甲醇的检测采用气相色谱法^[5], 需要蒸馏后再检测, 检测过程相对烦琐。本文采用顶空-气相色谱法对甲醇含量进行测定。甲醇挥发性强, 所以通过顶空法提取

气体, 注入色谱系统进行试验分析, 可以减少干扰组分对结果的影响。此方法操作简便, 再现性好, 能够有效检测出果酒中甲醇的浓度。样品无需特殊的前处理, 只需通过设定的温度条件, 将被测组分气化, 达到气液平衡, 上机检测。笔者通过改变试验条件, 对不同的试验结果进行了分析比较。

1 试验验证

试验使用气相色谱法, 顶空法进样。笔者通过改变气相色谱条件、更换不同色谱柱, 从中选取了最佳方法进行检验, 下面就不同结果进行详细阐述。

1.1 初始条件

仪器设备: Thermo TRACE 1300 气相色谱仪, 氢火焰离子化检测器(FID); Thermo TriPlus 300 顶空进样器(附加加热装置), TR-1701 30m × 0.32mm × 0.25 μm 毛细管色谱柱; MS204TS 电子天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。



1.1.1 色谱条件

以氮气作为载气,流速为 2mL/min。由 40℃ 初始温度程序升温至 200℃,检测器和进样口温度均为 250℃,分流比为 20:1,进样 10 μL。

1.1.2 顶空条件

顶空进样,样品瓶平衡温度为 70℃,平衡加热时间为 20min,传输线温度为 90℃。

1.1.3 样品测定

取样品 5mL,加入 20mL 顶空样品中,加盖,拧紧,作为待测样品溶液,然后将顶空样品瓶放入样品盘,上机测定,色谱图如图 1。

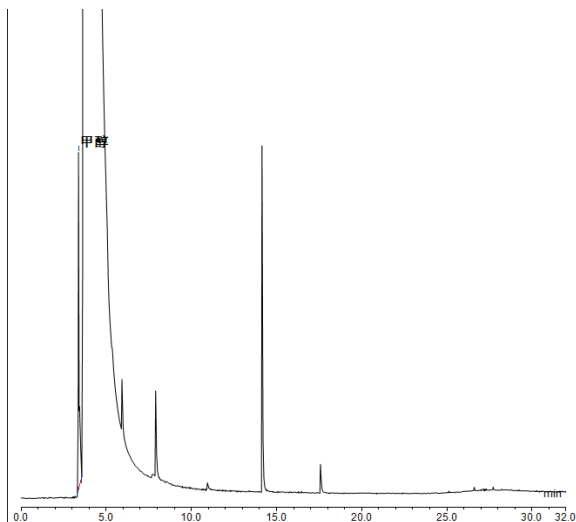


图 1 样品色谱图 (初始条件)

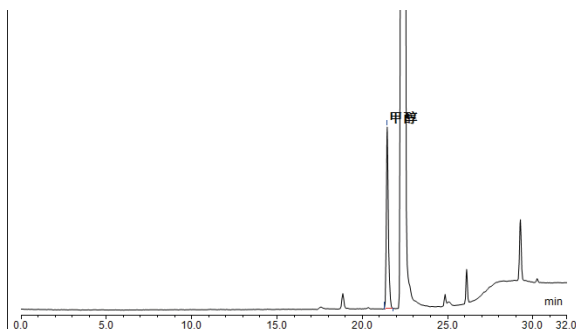


图 2 样品色谱图 (优化后)

1.2 优化条件

将色谱柱改变为 Thermo TG-WAXMS 60m × 0.25mm × 0.25 μm 毛细管色谱柱,分流比增大为 50:1,取样品量为 10mL,其余条件不变。样品色谱图如图 2。

1.3 标准曲线制备

取甲醇标准物质,用 15% 四无乙醇溶液稀释成标准储备液 (5.475g/L),吸取一定量标准储备液,同理用 15% 四无乙醇稀释成甲醇含量 0.1095g/L、0.219g/L、0.438g/L、0.876g/L、1.095g/L、2.19g/L 浓度的标准溶液,分别取甲醇系列标准溶液 10mL 置于顶空瓶中,依前述色谱条件,按浓度由低到高上机测定,以甲醇物质含量 (g/L) 为横坐标,响应值为纵坐标,绘制标准曲线如图 3。

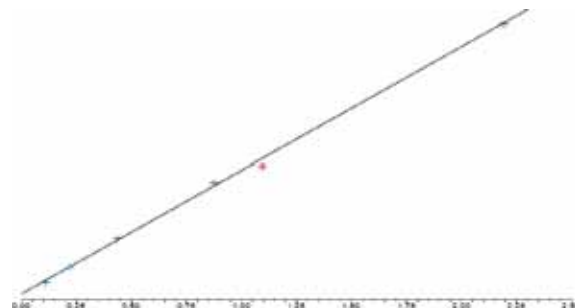


图 3 甲醇标准曲线

2 试验结果分析

样品检测分析,对比图 1 和图 2 不难发现,图 1 中样品峰与乙醇峰不能完全分离,峰型较差,理论塔板数仅为 5777。通过优化,从图 2 的色谱图来看,峰型较好 (不对称度在 0.98-1.03),理论塔板数 76042,有非常好的分离效果。从制作的标准曲线来看,线性良好, $r=0.9997$ 。实验甲醇回收率在 92% ~ 111% 范围内,回收实验结果如表 1,符合检验准确性要求。

表 1 加标回收率

组分	基础值 (g/L)	标物添加量 / (g/L)	测定结果 (g/L)	回收率 /%
甲醇	0.453	0.219	0.618	92
	0.453	0.438	0.989	111
	0.453	0.657	1.088	98

3 试验关键因素

分流比要优化,选择最佳条件,本次试验采用 60m 柱,分流比 50:1。若选用 20mL 顶空进样瓶,其中内容液体积应不少于 5mL,否则因瓶内空腔过大,蒸气饱和度和会对实验结果有显著影响;其次温度和平衡时间一定要严格控制,温度过高会导致出峰时间提前,过低分离效果差;标准溶液稀释液的选择:要选择 15% 四 (下转 41 页)

础。影响粮食资源质量的因素有很多,比如土壤环境、气候条件、技术原因等。据相关部门统计,目前尚有一定数量的土地存在影响粮食质量安全问题。重金属、酸、盐、除草剂、杀虫药在土壤受到污染后,积累到农作物中,这样的粮食产品就会严重危害身体健康。受加工企业的条件限制,粮食在加工、储藏和运输过程中,监管人员的疏漏也会造成粮食出现霉变或者污染,出现品质下降甚至不能食用的现象,从而达不到食用要求,造成损失和浪费。这就要求粮食质量检验工作人员时时监管到位,做好提前预防,保证粮食质量安全,满足人们正常生产和生活需要,促进社会和谐有序健康发展。

3 提高粮食检验技术的方法

为了给人们提供更安全、卫生品质优良的粮食产品,需要严格控制好粮食质量,不断提高粮食检验技术和能力。近年来,随着社会生活水平逐步提高,我国越来越重视粮食的质量安全,采取部门分工的监管体制,监管较为完善。但也出现了一些问题,如何提高粮食检验技术成为人们关注的重点。提高粮食检验技术主要方法有提高粮食储备标准,加强粮食质量控制工作,严格遵

守粮食储备制度,和不断革新粮食检验技术等。在粮食质量安全检验方面,我们要根据粮食检验的国家标准、行业标准和地方标准,有效利用先进的仪器设备,采取先进粮食检验技术,保证检验工作的科学性和合理性,保证粮食质量安全,促进粮食流通体制改革的顺利开展。

结语

现阶段,我国的粮食检验工作依然严峻,受粮食检验技术水平和各地的气候土壤条件等因素的制约。我国的粮食检验工作还处于相对比较落后的状态,要求我们要加大粮食质量检验工作力度,积极提高粮食检验工作人员的技术水平和能力,打造一支专业素养和技术能力过硬的高水平粮食质检队伍。不断深化粮食流通体制改革,从而促进国民经济的平衡与稳定发展,满足人民群众日益增长的物质文化需要,保护人民身体健康,以适应我国社会经济和政治稳定高速发展的要求,进而为社会主义现代化建设做出应有的贡献。

(上接第33页)无乙醇水溶液,减少试剂对结果产生干扰。

4 讨论

研究采用顶空气相色谱法,通过样品的加标回收率测试和改变不同的试验条件反复验证,对葡萄酒中的甲醇进行测定。该方法无需复杂的前处理,干扰组分少,节约了时间。由于发酵酒组分复杂,不挥发物较多,采用顶空进样优势明显。一是可以有效避免色谱柱污染和损伤,二是有效减少色谱柱中被测组分分离时间。从验证结果来看,通过采用该方法测定葡萄酒中的甲醇含量,精密度、准确度、灵敏度均较高,该方法非常适合各种发酵酒和配制酒甲醇含量的快速测定,^[C]是对 GB 5009.266-2016 检测甲醇方法的完善和改进,提高了检验效率,有很强的经济性和实用性,希望能够加以广泛应用推广,并进行进一步优化。

参考文献

- [1] GB5009.266-2016. 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定[S].2016.
- [2] 阮云飞,顶空内标气相色谱法快速测定水果露酒中乙醇浓度[J],2020,(11):95.
- [3] 李丽萍,白酒中甲醇测定方法探讨[J],食品安全导刊,2019,(12):92.
- [4] 梅利,浅谈粮食酿酒中产生甲醇的原因[J],食品安全导刊,2020,(27):83.
- [5] 张香,发酵型果酒中甲醇和杂醇油的研究进展,中国酿造,2020,(08):17.
- [6] 刘国平,顶空气相色谱内标法快速测定葡萄酒中甲醇,实用预防医学[J],2015,(04):497.

