

万素琴,周 玮,颜春荣,等. GC-MS 法测定芝麻香型白酒中 3-甲硫基丙醇含量[J]. 江苏农业科学,2014,42(4):268-270.

GC-MS 法测定芝麻香型白酒中 3-甲硫基丙醇含量

万素琴,周 玮,颜春荣,徐春祥

(江苏省产品质量监督检验研究院食品检测中心,江苏南京 210007)

摘要:建立了气相色谱质谱联用仪(GC-MS)测定白酒中 3-甲硫基丙醇的方法,并将该方法与气相色谱法进行比较。结果表明,对于 10 mL 白酒样品,GC-MS 法对 3-甲硫基丙醇的检出限为 0.05 mg/L,3 个水平(0.5、1、10 mg)下的添加回收率为 85%~102%。GC-MS 法定性准确,检出限低,适于白酒中 3-甲硫基丙醇的检测要求。

关键词:芝麻香型白酒;3-甲硫基丙醇;气质联用仪;检出限

中图分类号: TS262.3⁺5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)04-0268-02

根据香气和工艺不同,白酒可以分为浓香型白酒、清香型白酒、米香型白酒、豉香型白酒、特香型白酒、芝麻香型白酒等多种类型。芝麻香型白酒是我国自主创新的新香型白酒,其香型介于清香、浓香、酱香之间,自成一格。不同香型白酒的特征性香气成分不同,主要香型成分为己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、庚二酸二乙酯、辛二酸二乙酯、壬二酸二乙酯、3-甲硫基丙醇、苯乙醇等,特征性香气成分含量是判定不同类型白酒酒质优劣的重要指标之一,并且直接影响到白酒风味^[1-2]。3-甲硫基丙醇是芝麻香型白酒的特征组分,其含量决定着芝麻香型白酒的风味特征和典型性,对芝麻香型白酒的风格和质量起重要作用。

3-甲硫基丙醇(3-Methylthiopropanol)别称菠萝醇,化学分子式为 C_4H_9OS ,分子量为 106.18,分子结构见图 1。3-甲硫基丙醇为国家允许使用的食品用香料,可作为水果、蔬菜、酱油、酒食用香精,天然品存在于番茄、葡萄酒、酱油的挥发成分中;也存在于各种酒中,如米香型白酒(3-甲硫基丙醇含量约为 0.4 mg/L)、豉香型白酒(3-甲硫基丙醇含量约为 0.7 mg/L)以及芝麻香型白酒(3-甲硫基丙醇含量约为 0.7 mg/L)^[3]。目前测定 3-甲硫基丙醇含量的方法主要是国家标准规定的气相色谱法。GB/T 20824—2007《芝麻香型白酒》中明确要求芝麻香型白酒中 3-甲硫基丙醇含量 ≥ 0.5 mg/L,而气相色谱法定量分析的灵敏度不够高,3-甲硫基丙醇检出限约为 0.4 mg/L,由于 3-甲硫基丙醇在氢火焰离子化检测器(FID)上的响应值比较低,其测定结果难以准确定量。而采用气质联用法测定 3-甲硫基丙醇可以解决上述问题,气质联用法具有灵敏度高、分析时间短等特点,适于微量分析。目前关于芝麻香型白酒中 3-甲硫基丙醇检测的研究尚未见报道。本研究拟建立气相色谱质谱联用(GC-MS)法测定芝麻香型白酒中 3-甲硫基丙醇含量的方法,旨在为提高其检出限提供参考。

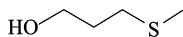


图1 3-甲硫基丙醇的结构

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 6890 型气相色谱仪,FID 检测器,Agilent 气质联用仪 7890A-5975C 检测器。试剂:无水硫酸钠(分析纯,200℃烘 3 h 后备用)、3-甲硫基丙醇(色谱纯)、乙醇(色谱纯)均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 溶液配制

60%乙醇溶液(体积分数)配制:在 500 mL 容量瓶中加入 300 mL 无水乙醇,混匀,用气相色谱仪检查表明无杂质。2% 3-甲硫基丙醇(体积分数)配制:吸取 3-甲硫基丙醇(色谱纯)2 mL,用 60%乙醇溶液定容至 100 mL,作标样用。

1.3 标准曲线绘制

取 100 mg/L 3-甲硫基丙醇,用 60%乙醇溶液分别稀释成 1、2、5、10 mg/L 使用液,以 3-甲硫基丙醇含量为横坐标,峰面积为纵坐标制作标准曲线。

1.4 白酒原料

样品为市售芝麻香型白酒。

1.5 样品分析

取 3 mL 酒样,加入 2 g 无水硫酸钠静置 1 h,取上清过滤膜待测,GC-MS 法分析。

1.6 色谱条件

毛细管柱:DB-225MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm,载气为高纯氮气(纯度 99.99%),恒流模式,流量 1 mL/min,进样口温度为 230℃,不分流进样,进样量 1 μL。升温程序:柱温 60℃保持 1 min,以 10℃/min 升至 240℃,保持 10 min,升温至 250℃,保持 5 min。MS 条件:EI 电离源,电子能量 70 eV,离子源温度 230℃,连接温度 280℃。对分析结果运用 NIST 标准谱库进行检索,列出匹配度大于 90%的结果,并结合图谱进行定性分析^[4-5],并利用外标法计算已定性物质的含量。

2 结果与分析

2.1 气质联用仪检测中目标离子的选择

SCAN 模式下 3-甲硫基丙醇的总离子如图 2 所示,丰度较高的离子为 m/z 61、 m/z 73、 m/z 106,三者的丰度比为 m/z 106 : m/z 61 : m/z 73 = 100 : 75 : 27,和图 3 中 NIST 库中 3-甲硫基丙醇的保留时间、特征离子、丰度比相匹配。

收稿日期:2013-08-24

作者简介:万素琴(1987—),女,江苏南京人,助理工程师,研究方向为食品质量与安全。E-mail:13770639024@139.com。

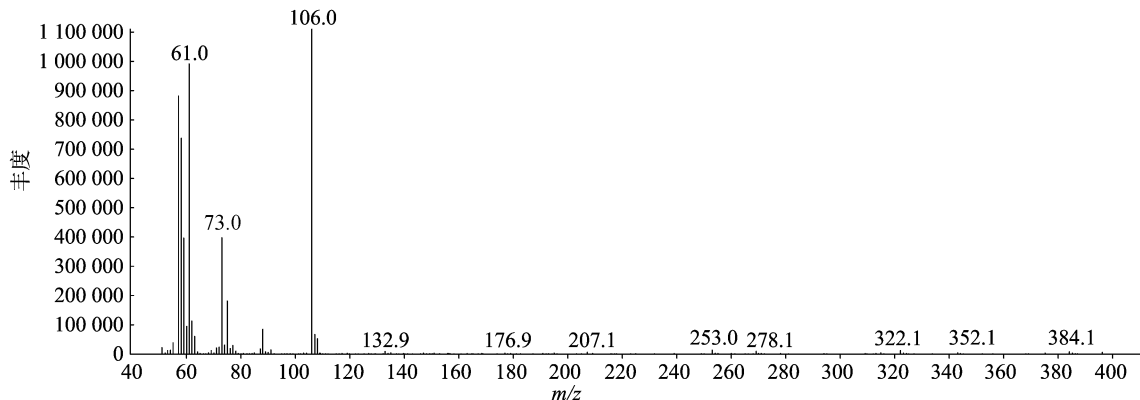


图2 3-甲硫基丙醇标样的总离子

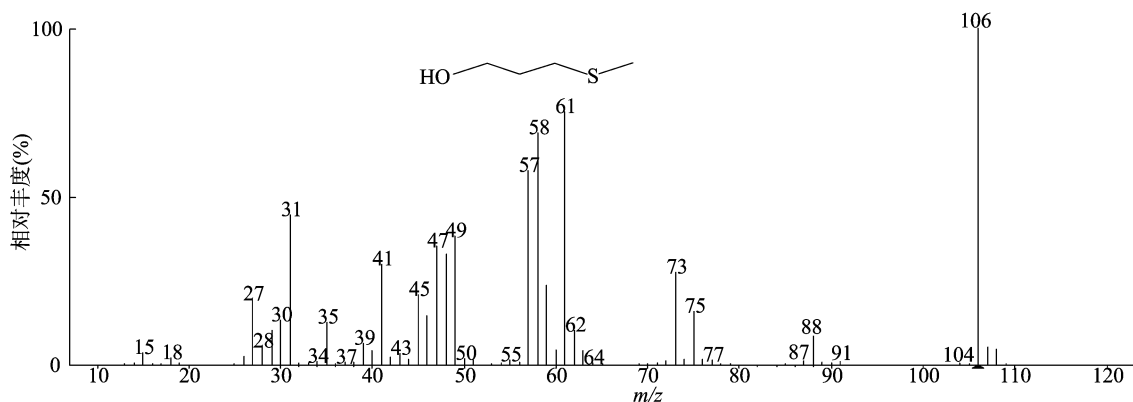


图3 NIST库中3-甲硫基丙醇特征离子图

2.2 线性范围与检出限

通过标准曲线,以标样峰面积和溶剂含量计算出回归方程和相关系数。线性回归方程为: $y = 217\,974x$,线性相关系

数为0.990 3。试验表明,在含量为1~10 mg/L时,该方法线性关系良好。并根据信噪比(S/N)=3,计算出检出限,当取样量为3.0 g时,检出限为0.05 mg/L(图4)。

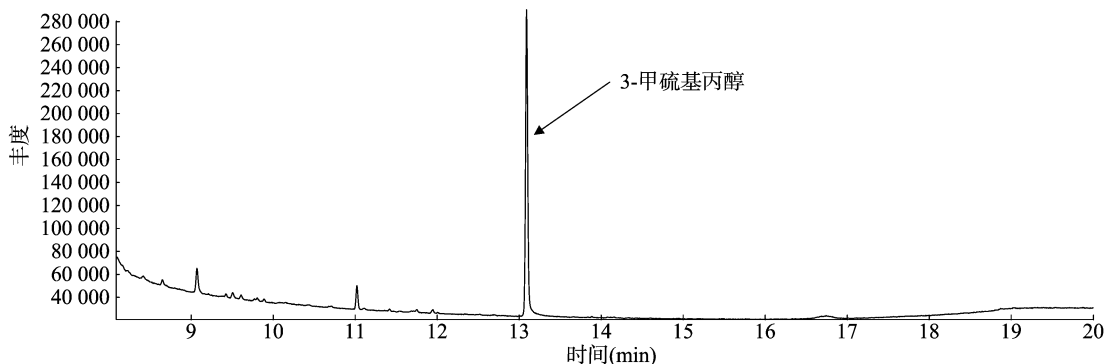


图4 GC-MS法1 mg/L 3-甲硫基丙醇色谱

2.3 精密度和回收率

取浓度为2.0 mg/L的标准工作溶液,进样1 μ L进行仪器分析,重复测定6次,结果表明峰面积的相对标准偏差(RSD)为2.19%。将0.5、1、10 mg酒样分别加入1 mg/L标准溶液,按上述方法进行样品前处理和测定,结果表明该方法回收率为85%~102%(表1)。

表1 被测酒样的回收率

实际加入量(mg)	测定值(mg)	回收率(%)
0.5	0.51	102
1	0.85	85
10	8.92	89

2.4 酒样品测定

图5是芝麻香型白酒样品中3-甲硫基丙醇总离子流色谱。测定了2种芝麻香型白酒的3-甲硫基丙醇含量,分别为21.78、30.22 mg/kg。

3 结论

建立了快速测定3-甲硫基丙醇含量的方法,并针对芝麻香型白酒中3-甲硫基丙醇建立了一套分析方法,使芝麻香型特征组分3-甲硫基丙醇的分离度和测定准确度有了很大提高。该方法易于操作、定量准确、快速、重复性好,可作为日常检验方法,适用于芝麻香型白酒特征组分3-甲硫基丙醇

梁彦, 吕艳荣. 马齿苋多糖的抗衰老作用[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(4): 270-272.

马齿苋多糖的抗衰老作用

梁彦¹, 吕艳荣²

(1. 吉林农业科技学院食品工程学院, 吉林吉林 132100; 2. 吉林省扶余县环境保护局, 吉林扶余 131200)

摘要:研究马齿苋多糖对 *D*-半乳糖诱导亚急性衰老小鼠模型的抗衰老作用, 并探讨其可能作用机制。小鼠按体重将其随机分 5 组, 每组 24 只, 分别是正常对照组、模型对照组、低剂量 (100 mg/kg) 马齿苋多糖治疗组、中剂量 (200 mg/kg) 马齿苋多糖治疗组、高剂量 (400 mg/kg) 马齿苋多糖治疗组, 治疗连续 8 周, 再对各组小鼠进行水迷宫试验及相关生化指标测定。结果表明, 马齿苋多糖能明显改善 *D*-半乳糖致亚急性衰老小鼠的学习记忆障碍, 提高胸腺、脾脏系数、超氧化物歧化酶和谷胱甘肽过氧化物酶活性, 降低 MDA 含量。说明马齿苋多糖具有抗衰老作用, 其机制可能与增强内源性抗氧化酶活性, 减弱机体衰老状态下的脂质过氧化有关。

关键词:马齿苋多糖; *D*-半乳糖; 抗衰老

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-1302(2014)04-0270-03

马齿苋 (*Portulaca oleracea* L.) 为马齿苋科一年生肉质草本植物, 别称长寿草、蚂蚁菜等, 在我国分布广泛, 资源丰富, 是常见的中草药和野生蔬菜, 属于卫生部划定的 78 种药食同源的野生植物之一。马齿苋全草及种子入药, 《滇南本草》谓其“益气, 清暑热, 宽中下气。滑肠, 消积带, 杀虫, 疗疮红肿疼痛。”马齿苋性寒, 味甘酸; 入心、肝、脾、大肠经, 具有清热解暑、凉血止血之功效; 可用于热毒血痢、痛肿疔疮、湿疹、丹毒、蛇虫咬伤、便血痔血、崩漏下血等病症^[1]。马齿苋富含去甲肾上腺素、 α -不饱和脂肪酸、 β -胡萝卜素、黄酮类、香

豆素、单萜糖苷类、生物碱、多糖等化学成分。其中多糖是马齿苋的主要有效活性成份, 近年来引起国内外科研工作者的极大关注。药理学研究表明, 马齿苋多糖 (POP) 具有抗肿瘤、抗菌、抗病毒、清除自由基、降糖、降血脂、增强免疫功能等作用^[2], 但目前对其抗衰老生物学活性的研究较少, 国内外鲜有系统的研究报道。本研究采用亚急性衰老小鼠模型, 观察马齿苋多糖对相关指标的影响, 旨在评价马齿苋多糖的抗衰老生物活性, 并初步探讨其可能的作用机理, 为开发以马齿苋多糖为原料的抗衰老保健品提供理论依据。

收稿日期: 2013-07-21

基金项目: 吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目 (编号: 20130333); 吉林省教育厅酿造技术高等学校工程研究中心项目 (编号: 吉农院合字 2012 第 606 号); 吉林农业科技学院重点学科培育项目 (编号: 吉农院合字 2013 第 X039 号)。

作者简介: 梁彦 (1970—), 女, 吉林吉林人, 硕士, 副教授, 主要从事食品营养研究和保健食品开发工作。E-mail: 641219596@qq.com。

1 材料与方法

1.1 试验动物

昆明系清洁级小鼠, 6~8 周龄, 体重 18~22 g, 雌雄各半, 由吉林市生物制品厂提供。小鼠饲养于标准化饲养房, 饲喂自配的小鼠饲料 (蛋白质 21%、碳水化合物 55%、脂肪 6%), 室内通风良好, 正常昼夜变化, 相对湿度 25%~70%, 室温 18~22℃。

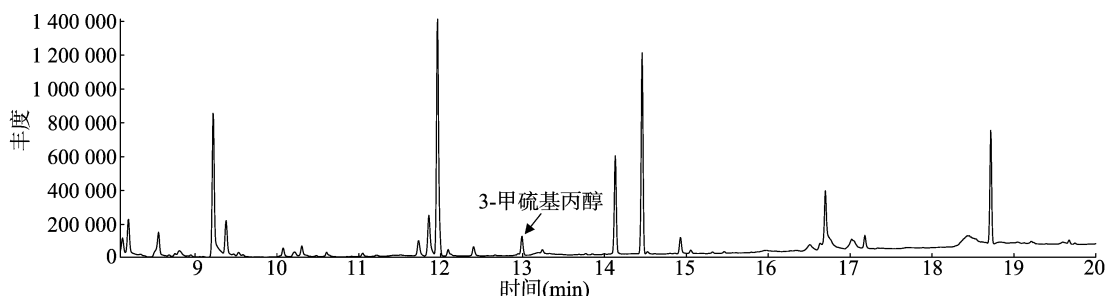


图5 芝麻香型白酒样品中3-甲硫基丙醇总离子流色谱

醇含量的测定。

参考文献:

[1] 王凤丽. 谈芝麻香型白酒[J]. 酿酒, 2006, 33(4): 32-32.

[2] 李燕, 张燕, 张书文. 气相色谱法同时测定白酒中的特征性香气成分[J]. 化学分析计量, 2008, 17(6): 59-61.

[3] 金佩璋. 致香型白酒中的 3-甲硫基丙醇[J]. 酿酒, 2004, 31(5): 110-111.

[4] 李艳, 康俊杰, 成晓玲, 等. 3 种酿酒酵母酿造赤霞珠干红葡萄酒的香气成分分析[J]. 食品科学, 2010(22): 378-382.

[5] 郭惟雅, 张丽玲, 黄鹭强. 固相微萃取-气质联用分析杨桃酒的主要香气成分[J]. 农产品加工·学刊, 2011(5): 92-94.