

Análise de alguns álcoois, aldeídos e ésteres em bebidas alcoólicas destiladas com o cromatógrafo gasoso Agilent 8860

Autor

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd. Shanghai
200131 R. P. China

Resumo

O GC Agilent 8860, configurado com um detector de ionização de chama (FID), fornece alta sensibilidade, boa linearidade e estabilidade para a análise de álcoois, aldeídos, ácidos orgânicos e ésteres em bebidas alcoólicas destiladas. O desempenho altamente inerte da coluna garante formatos de pico excelentes para a maioria dos compostos.

Introdução

As bebidas destiladas são compostas de uma complexa mistura com centenas de compostos flavorizantes em uma matriz de água e etanol, incluindo álcoois, aldeídos, ácidos orgânicos e ésteres. A proporção desses ingredientes residuais determina o sabor e a qualidade da bebida alcoólica. É muito importante que os fabricantes monitorem e testem os compostos flavorizantes provenientes da matéria-prima original e os processos subsequentes de maceração, fermentação e destilação.

O licor chinês é uma bebida alcoólica famosa em todo o mundo por seu sabor forte e pelo prolongado sabor residual que deixa. De acordo com os tipos de sabor, o licor chinês pode ser dividido em Maotai, Luzhou, Fen e sabores de arroz, além de outros. Por muito tempo, o foco da pesquisa relacionada a bebidas destiladas foi na evolução de microrganismos e na formação de substâncias flavorizantes durante a fermentação. A influência dos principais componentes aromáticos, como ésteres, ácidos, álcoois e aldeídos da versão típica do licor, também era analisada. A concentração e a proporção de acetato de etila, lactato de etila e hexanoato de etila desempenham um papel decisivo no sabor da bebida. Para garantir a saúde dos consumidores, a concentração de metanol, álcool isobutílico e álcool isoamil deve ser estritamente controlada no processo de produção da bebida. Nesta Nota de Aplicação, algumas amostras reais foram injetadas no sistema de cromatografia gasosa Agilent 8860 e certos tipos de sabores de licor foram analisados. Os 10 compostos mais comuns no licor também foram analisados quantitativamente.

Parte experimental

Foram realizadas análises usando um GC 8860 equipado com um FID. A introdução de amostras foi feita usando um amostrador automático líquido Agilent série 7693A com uma seringa de 5 µL. A Tabela 1 mostra os instrumentos e condições usados.

Preparo de amostras

Soluções estoque padrão misturadas foram preparadas através da adição de quantidades de cada composto padrão único com uma seringa de microlitros. Uma solução estoque de 10 compostos, cada um com uma concentração de 1.000 µg/mL, foi preparada em uma solução 60:40 de etanol:água (v/v).

Para atingir os níveis necessários, seis frascos foram preparados em cada nível de calibração através da adição de quantidades variáveis da solução estoque em solução aquosa de etanol. Os padrões de calibração foram preparados em concentrações padrão de 10, 30, 50, 100, 500 e 1.000 µg/mL. Um padrão interno (PI) foi adicionado a cada nível de calibração, o que correspondeu a uma concentração de PI de 440 µg/mL.

As amostras de bebidas destiladas foram obtidas localmente de varejantes na China e introduzidas no GC como amostras puras.

Tabela 1. Condições do método com coluna Agilent J&W DB-FATWAX UI para bebidas destiladas.

Parâmetro	Valor
Sistema GC	GC 8860/FID
Injetor	Split/splitless, 250°C, razão de split de 30:1 Liner: Ultra Inerte (p/n 5190-2295)
Coluna	Agilent J&W DB-FATWAX Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm (p/n G3903-63008)
Gás de arraste	Hélio, 1 mL/min, fluxo constante
Forno	40°C (4 minutos), depois 5°C/min até 100°C, depois 10°C/min até 200°C (10 minutos)
FID	250°C, Hidrogênio: 30 mL/min. Ar: 300 mL/min, Gás make-up (N ₂): 25 mL/min
Injeção	0,5 µL

Resultados e discussão

Para desenvolver um método confiável para monitoramento de substâncias flavorizantes em bebidas alcoólicas destiladas, um GC 8860 foi configurado com injeção automática e foi usado um FID. A Figura 1 mostra um cromatograma típico adquirido pelo sistema com os 10 compostos padrão e um padrão interno em uma concentração de 100 µg/mL.

As Figuras 2, 3 e 4 são exemplos de cromatogramas contendo o perfil de alguns dos principais componentes encontrados nos diferentes sabores das amostras de licor chinês. O sistema mostra ótima resolução e formato do pico para todos os álcoois, aldeídos, ácidos orgânicos e ésteres. Conforme mostrado na Figura 2, acetato de etila, acetaldeído e metanol foram separados na linha de base. O metanol é altamente polar e tende à formação de cauda, mas, neste método, um formato de pico pontiagudo e simétrico foi obtido.

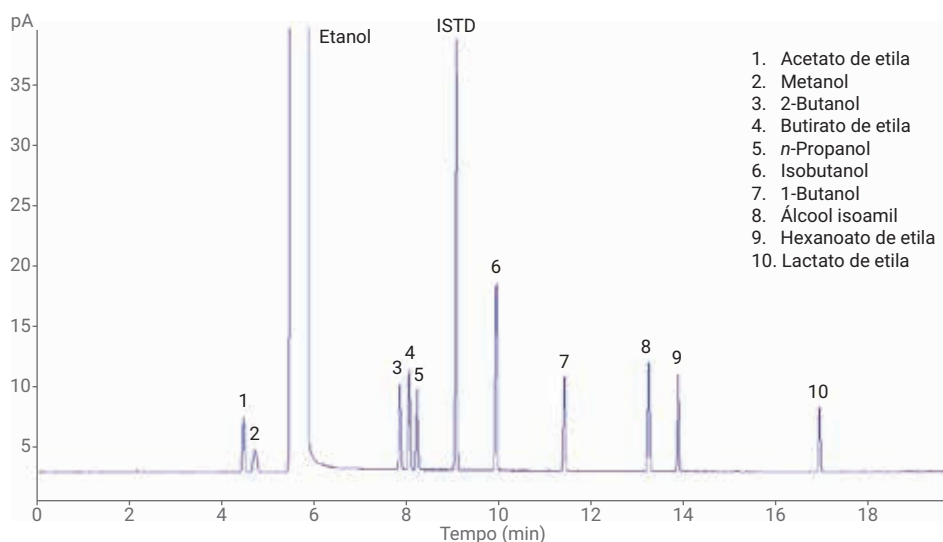


Figura 1. Cromatograma do GC/FID dos 10 compostos-alvo (100 µg/mL) usando uma coluna J&W DB-FATWAX Ultra Inert.

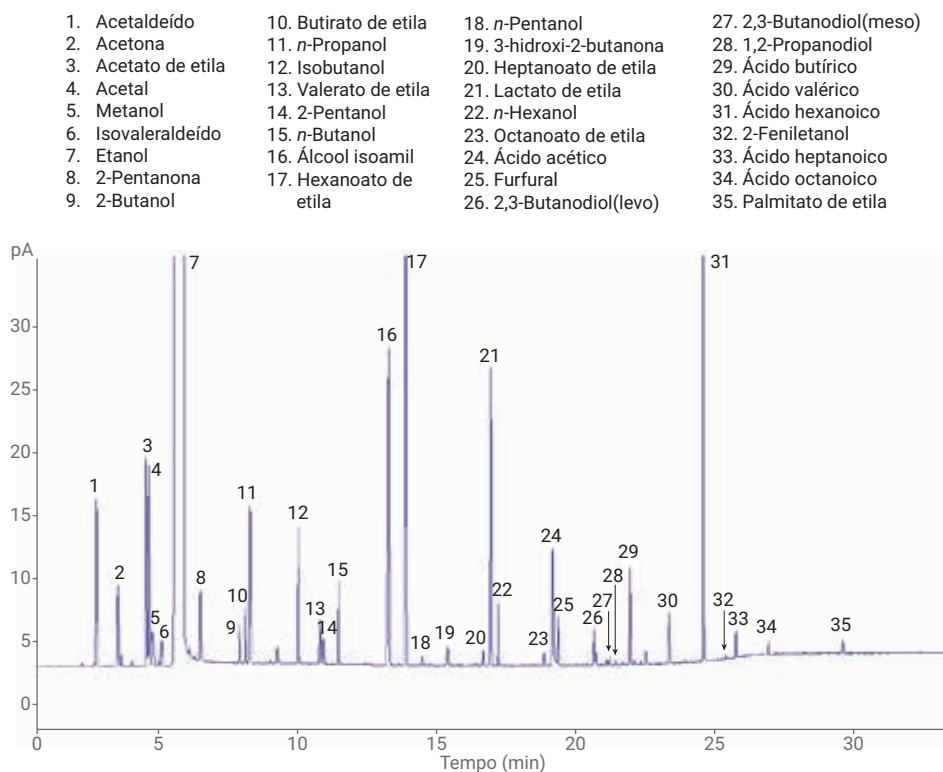


Figura 2. Cromatograma do GC/FID de uma amostra de licor chinês com sabor Luzhou.

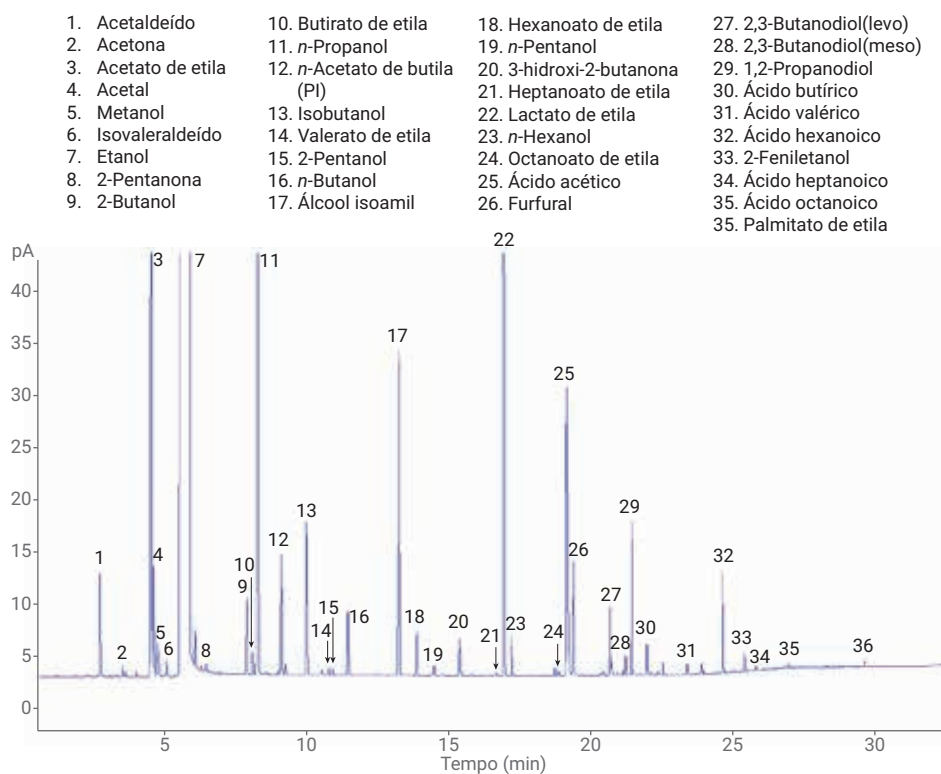


Figura 3. Cromatograma do GC/FID de uma amostra de licor chinês com sabor Maotai.

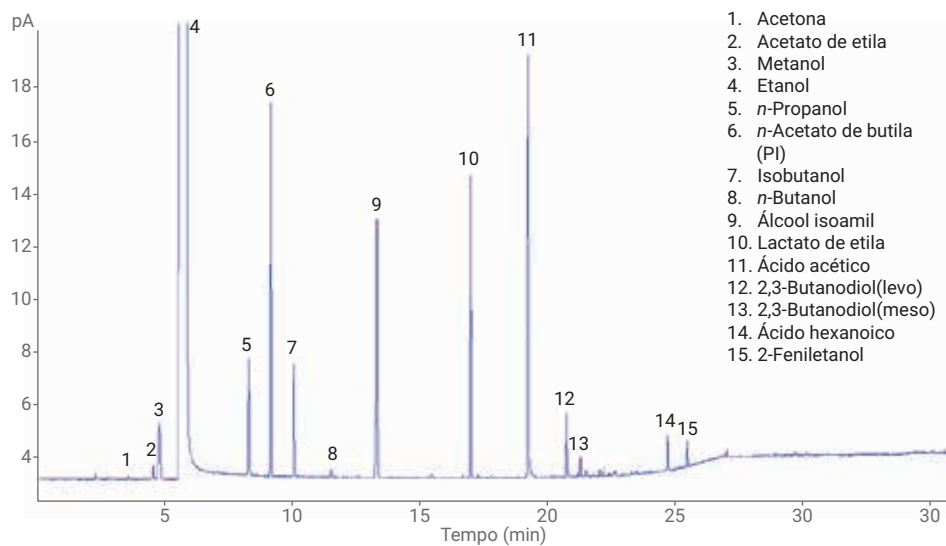


Figura 4. Cromatograma do GC/FID de uma amostra de licor chinês com sabor Fen.

Os coeficientes de correlação (R^2) para todos os 10 compostos foram $\geq 0,9992$ para o intervalo de 10 a 1.000 $\mu\text{g/mL}$. A Tabela 2 mostra informações detalhadas de calibração e as Figuras 5, 6 e 7 mostram as curvas de calibração de metanol, isobutanol e lactato de etila.

Tabela 2. R^2 , DPRs e LODs para os 10 compostos-alvo.

Nome	RT	R^2	DPR (n = 6)		
			100 $\mu\text{g/mL}$	Licor chinês	MDL ($\mu\text{g/mL}$)
Acetato de etila	4,51	0,9992	3	2,8	3
Metanol	4,75	0,9998	1,3	1,2	5
2-Butanol	7,88	0,9998	1,3	1,4	2
Butirato de etila	8,09	0,9995	2,5	2,2	2
n-Propanol	8,26	0,9998	1,1	1,1	2
Isobutanol	9,96	0,9998	1,1	1,2	2
1-Butanol	11,43	0,9998	1,4	1,2	2
Álcool isoamil	13,25	0,9998	1,2	1,3	2
Hexanoato de etila	13,88	0,9998	1,6	1,1	2
Lactato de etila	16,93	0,9999	1,1	1,2	3

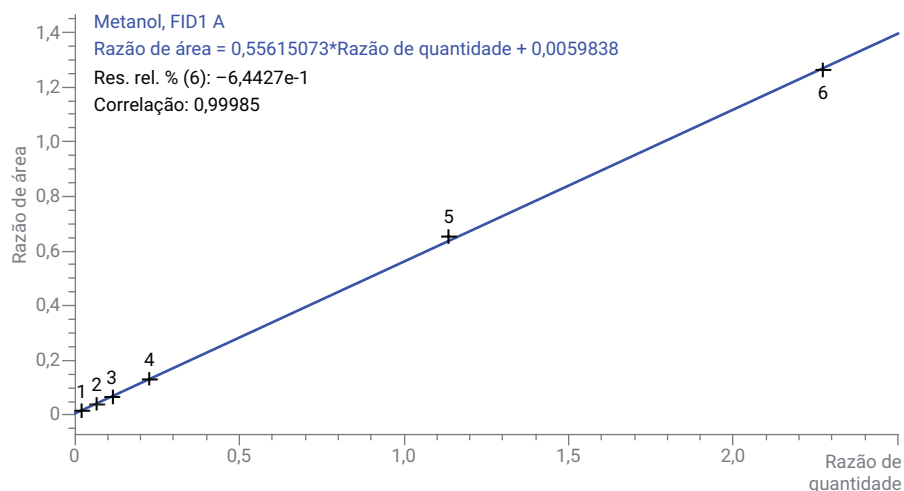


Figura 5. Curva de calibração de metanol ($R^2 = 0,99985$).

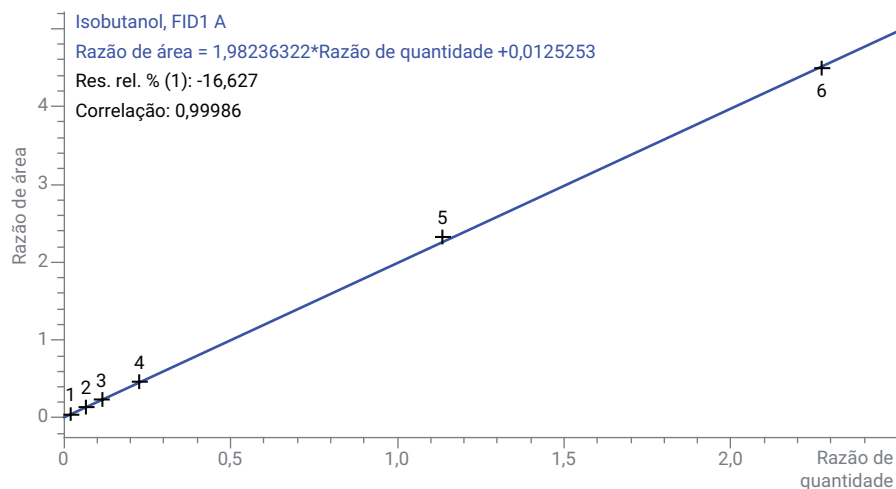


Figura 6. Curva de calibração de isobutanol ($R^2 = 0,99986$).

Para verificar a integridade do sistema, determinou-se a reprodutibilidade. Testes de reprodutibilidade foram realizados no padrão e nas amostras reais.

A Tabela 2 ilustra que, para a maioria dos compostos, a %DPR da área fica bem abaixo de 3%. A Figura 8 mostra uma sobreposição de seis réplicas das injeções do licor chinês. Conforme ilustrado na figura, o tempo de retenção e a estabilidade da área foram excelentes.

A razão sinal-ruído (S/N) foi usada para calcular o limite de detecção do método (MDL). Uma solução padrão com concentração de 5 µg/mL foi usada para testar o MDL e a Tabela 2 lista os valores para todos os compostos. Para todos os compostos, os MDLs foram ≤5 µg/mL.

Conclusão

Nesta Nota de Aplicação, o GC 8860, configurado com injeção automática e um FID, oferece uma solução confiável e econômica para a análise de álcoois, aldeídos, ácidos orgânicos e ésteres em bebidas destiladas. A coluna J&W DB-FATWAX UI e de controle EPC fornece excelente formato do pico, resolução e ótima reprodutibilidade.

Referências

1. Kenneth L.; Zhou, Y. Analysis of Distilled Spirits Using an Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-6638EN, **2016**.
2. Cai, X. Y.; Yin, J. J.; Hu, G. D. Determination of Minor Flavor Components in Chinese Spirits by Direct Injection Technique with Capillary Columns. *Chin. J. Chromatogr.* **1997**, 15(5).

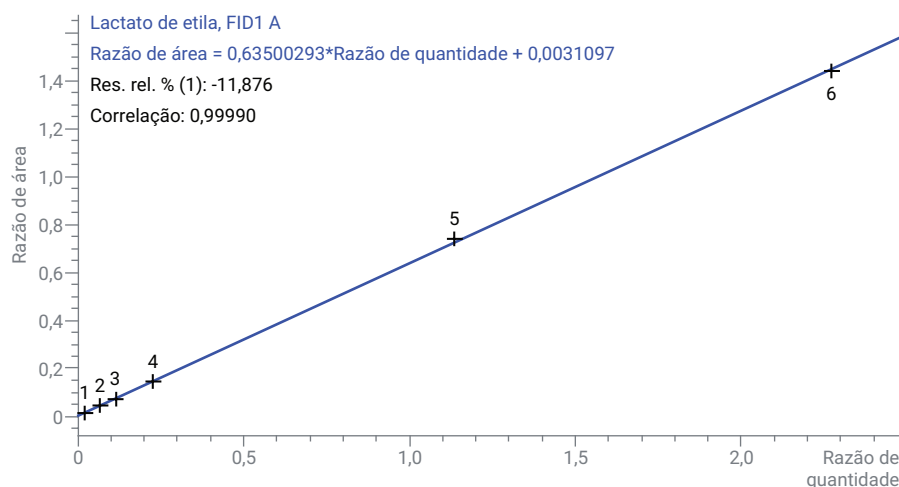


Figura 7. Curva de calibração de lactato de etila ($R^2 = 0,99985$).

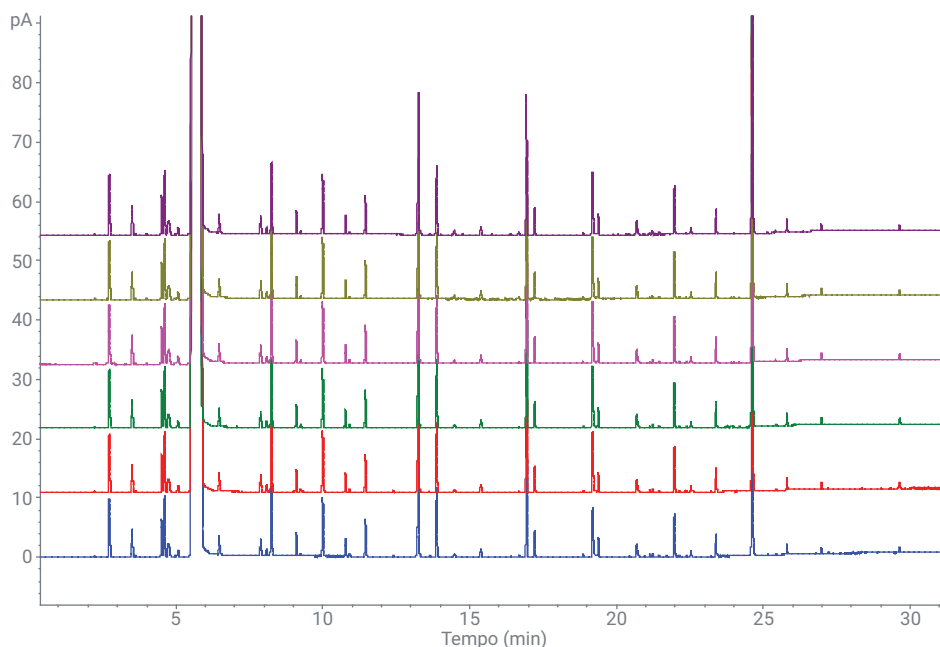


Figura 8. Cromatogramas sobrepostos do GC/FID de seis injeções repetidas do mesmo licor chinês.