

全二维气相色谱 / 飞行时间质谱用于 白酒微量成分的分析

季克良¹, 郭坤亮¹, 朱书奎², 路鑫², 许国旺²

(1.中国贵州茅台酒厂有限责任公司, 贵州 仁怀 564501; 2.中国科学院大连化学物理研究所, 国家色谱研究分析中心, 辽宁 大连 116011)

摘要: 用全二维气相色谱 / 飞行时间质谱 (GC ×GC/ TOFMS) 研究白酒中微量成分, 并对我国主要传统香型白酒中微量成分进行了比较。在相同条件下, 酱香型白酒分出 963 个峰, 浓香型白酒分出 674 个峰, 清香型白酒分出 484 个峰。鉴定出酱香型白酒匹配度大于 800 的组分 873 种, 浓香型白酒 342 种, 清香型白酒 178 种。研究结果显示, GC ×GC/TOFMS 在白酒微量成分分析及白酒风格形成机理研究领域有很大的优势。

关键词: 全二维气相色谱; 飞行时间质谱; 微量成分; 白酒

中图分类号: O657.7; O657.63; TS262.3 文献标识码: A 文章编号: 1001- 9286(2007) 03- 0100- 03

Analysis of Microconstituents in Liquor by Full Two-dimensional Gas Chromatography/ Time of Flight Mass Spectrum

Ji Ke-liang¹, GUO Kun-liang¹, ZHU Shu-kui², LU Xin² and XU Guo-wang²

(1. Guizhou Maotai Distillery Co.Ltd., Renhuai, Guizhou 564501; 2. Dalian Chemistry & Physics Research Institute of CAS, National Chromatography Analysis Center, Dalian, Liaoning 116011, China)

Abstract: Full two-dimensional gas chromatography/ time of flight mass spectrum (GC ×GC/ TOFMS) were applied in the analysis of microconstituents in liquor. Besides, the microconstituents in main liquors of traditional flavor were compared. Under the same conditions, there were 963 peaks, 674 peaks and 484 peaks in Maotai-flavor liquor, in Luzhou-flavor liquor, and in Fen-flavor liquor respectively. There were 873 kinds of microconstituents (matching degree above 800) in Maotai-flavor liquor, 342 kinds of microconstituents in Luzhou-flavor liquor, and 178 kinds of microconstituents in Fen-flavor liquor. The experiments proved that GC ×GC/ TOFMS was useful greatly in the analysis of microconstituents in liquor and in the research on liquor style formation mechanism.(Tran. by YUE Yang)

Key words: GC ×GC; TOFMS; microconstituents; liquor

气相色谱作为混合物的分离工具, 对挥发性、半挥发性化合物的分离分析发挥了重要的作用。以传统一维色谱作分离基础的分析技术的最大缺点是峰容量不足, 对于复杂体系的分离分析, 使用常规的色谱分析方法, 仅仅靠提高柱效或提高柱选择性都难以得到满意的分析结果。近年来, GC ×GC 因具有高分辨率、高灵敏度、高峰容量等优点^[1-3], 引起了人们的广泛关注。本文在优化的实验条件下, 采用 GC ×GC/ TOFMS 对中国传统主要

香型白酒的微量成分进行了定性分析, 证明了 GC ×GC/ TOFMS 在蒸馏白酒微量组成分析方面有明显的优势。

1 实验

1.1 仪器

全二维气相色谱系统由带氢火焰离子化检测器 (FID) 的 HP6890 气相色谱仪 (Agilent Technologies, Wilmington, DE, USA) 和 KT- 2001 型冷喷调制器 (Zoex Corp., Lincoln, NE, USA) 组成。Pegasus 型飞行时间质

基金项目: 贵州省重大专项(No. 20066011)资助项目。

收稿日期: 2007- 01- 28

作者简介: 季克良(1939-), 男, 江苏人, 大学本科, 教授级高级工程师, 中国白酒酿酒大师, 贵州茅台集团董事长, 总工程师, 中国食品工业协会白酒专业协会常务理事, 贵州省食品工业协会常务理事。在管理、科研、产品开发等方面成绩卓著, 获国务院政府津贴高级知识分子、全国“五·一”劳动奖章, 有突出贡献的中青年专家, 中国食品工业优秀企业家等多项荣誉称号, 全国人大代表。

谱仪 (Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA) 采用 70 eV 电子轰击电离源。

1.2 柱系统和实验条件

GC×GC 柱系统: 第一柱: 60 m×0.25 mm×0.25 μm DL-WAX (J&W Scientific, Folsom, CA); 第二柱: 1.2 m×0.1 mm×0.4 μm DB-1701 (J&W Scientific, Folsom, CA)。两根色谱柱通过毛细管柱连接器以串联方式连接。

进样口温度: 250 °C; 柱前压: 600 kPa, 恒压; 载气: He, 纯度 99.9995%; 分流比: 1:30; 进样量: 0.5 μL; 调制周期: 4 s; 程升条件: 初温 50 °C, 以 2 °C/min 升到 200 °C (保持 35 min); TOFMS 采集频率及采集范围: 50 Hz, 35~500 u; EI 离子源温度: 220 °C; 电离能量 70 eV; 检测器电压: 1.50 kV; 传输线温度: 230 °C。

1.3 试剂和样品

1.3.1 试剂

乙醚 (分析纯)、正戊烷 (分析纯)、无水硫酸钠 (分析纯)。

1.3.2 样品

样品均为典型代表成品酒, 经感官鉴定具有典型香型白酒的风格, 感官评分为 98~95 分, 均达到优质酱香型白酒、浓香型白酒、清香型白酒标准。

酱香型样品风格: 酱香突出, 幽雅细腻, 酒体醇厚、丰满, 回味悠长, 空杯留香持久。

浓香型样品风格: 口感呈现醇厚绵软、回味悠长, 香与味更谐调, 窖香浓郁, 绵柔甘冽, 落口爽净。

清香型样品风格: 酒气清香纯正, 醇厚绵软, 甘润爽口, 酒味纯净、回味绵长。

感官评分: 采用项分值法, 根据色泽、香气、口味、酒体与个性综合判断 (见表 1)。

表1 样品感官评分

项目	酱香型白酒	浓香型白酒	清香型白酒
色 (5分)	微黄	无色	无色
香 (20分)	19	19	18
格 (60分)	59	58	58
酒体 (5分)	5	4	4
个性 (5分)	5	5	5
总分 (100分)	98	96	95

1.4 样品预处理

液液萃取: 将 40 mL 蒸馏白酒置于 200 mL 的烧杯中, 加入 2.0 g NaCl 搅拌至溶解, 再倒入 250 mL 的分液漏斗中, 加入 10 mL 饱和食盐水, 然后用乙醚 / 正戊烷 (2:1) 40 mL、30 mL、20 mL、20 mL 萃取, 合并醚液萃取液, 用 50 mL 饱和食盐水洗涤两次, 再用 50 mL 水洗涤两次, 有机相用无水硫酸钠干燥 12 h, 最后用旋转蒸发仪浓缩到 0.5 mL。

2 结果与讨论

2.1 GC×GC 条件的优化

白酒中除乙醇和水以外, 其他的微量成分主要是酸类、酯类、醇类、酮类、醚类、醛类以及含氮化合物类。根据被分离对象的特点, 起主分离的第一维柱子应该是对极性组分有较好分离能力的极性柱子, 通过比较不同液膜厚度、不同极性的第二维色谱柱, 结果表明, 只有厚液膜、中等极性的柱子才能将一个周期内从第一维流出的结构相近的组分在第二维平面上实现比较好的分离。最终选择的柱系统为: 第一柱为 DL-WAX (60 m×0.25 mm×0.25 μm, 固定相为聚乙二醇), 第二柱为 DB-1701 (1.2 m×0.1 mm×0.4 μm, 固定相为 14% 氰丙基苯基+ 86% 甲基硅氧烷)。

由于酒中香味成分组成复杂, 选取了 60 m 的长柱作为第一维柱子以获取比较高的理论塔板数, 并且选取了比较慢的升温速率 (2 °C/min); 为了保持载气在第一维柱系统中能在最佳线速附近, 选取了比较高的柱前压 600 kPa, 但由于仪器最高压力承受能力的限制, 不能保持恒流, 只能保持恒压; 因前面流出的组分沸点低, 为了实现比较好的聚焦效果, 前 10 min 使用了相对较高的冷气流 30 mL/min, 10 min 以后较合适的冷气流为 18 mL/min, 合适的加热功率为 60 W, 通过研究表明, 合适的调制周期是 4 s。

2.2 主要传统香型白酒的 GC×GC/TOFMS 分析结果

在相同条件下, 酱香型白酒检测出 963 个峰, 浓香型 674 个峰, 清香型 484 个峰, 说明酱香白酒的微量成分组成最丰富, 清香型白酒相对较少。鉴定出酱香白酒匹配度大于 800 的组分 873 种, 其中酯类 380 种, 酸类 85 种, 醇类 155 种, 酮类 96 种, 醛类 73 种, 含 N 类 36 种, 其他 48 种; 浓香型白酒中鉴定出成分 342 种, 其中酯类 122 种, 酸类 31 种, 醇类 84 种, 酮类 37 种, 醛类 25 种, 含 N 类 12 种, 其他 31 种; 清香型白酒中鉴定出成分 178 种, 其中酯类 48 种, 酸类 22 种, 醇类 51 种, 酮类 14 种, 醛类 12 种, 含 N 类 5 种, 其他 26 种 (见表 2)。各主要香型白酒的 GC×GC 图见图 1~图 3。

表2 GC×GC/TOFMS对蒸馏白酒研究结果

项目	茅台酒	浓香型白酒	清香型白酒
峰的个数	963	674	484
定性出的组分数	873	342	178
酯类(种)	380	122	48
酸类(种)	85	31	22
醇类(种)	155	84	51
酮类(种)	96	37	14
醛类(种)	73	25	12
含N类(种)	36	12	5
其他(种)	48	31	26

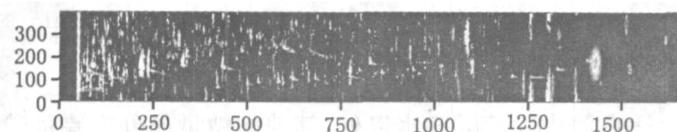


图1 酱香型白酒 GCxGC 图

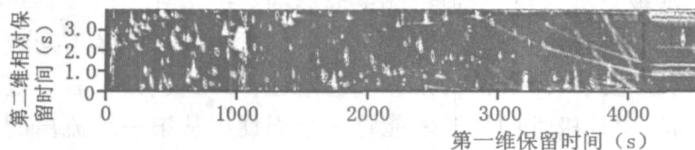


图2 浓香型白酒 GCxGC 图

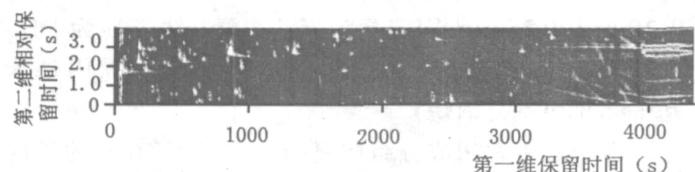


图3 清香型白酒 GCxGC 图

3 结论

由于白酒组成复杂,含量不均匀,基体复杂,种类繁多,而且大部分物质均为痕量组分,检测十分困难;到目前为止,还没有白酒化学组成结构的详细名单或相关数据库。常规的 GC 与 GC/MS 方法由于分离能力不足,导致峰重叠严重,低含量组分定性定量不准确。GCxGC/

TOFMS 具有高灵敏度、高分辨率和高容量等优点,在白酒微量成分分析及风格形成机理研究领域有很大的优势^[6,7]。

参考文献:

- [1] Phi Hips J B, Xu Z. Comprehensive multi-dimensional gas chromatography[J]. J. Chromatog. A. 1995, 703 (1-2): 327-334.
- [2] Phillips J B, Beens J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions[J]. J. Chromatog. A. 1999, 856(1-2): 331-347.
- [3] Bedesch W. Two-dimensional gas chromatography. Concepts, instrumentation, and applications - Part 2: Comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. J. High Resol. Chromatogr. 2000, 23(3): 167-181.
- [4] Mal Tiott P J, Shellie R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Trends Anal. Chem. 2002, 21(9-10): 573-583.
- [5] 许国旺, 叶芬, 孔宏伟, 等. 全二维气相色谱技术及其进展[J]. 色谱, 19(2): 132-136.
- [6] 蔡心尧, 尹建军, 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, 15(5): 367-370.
- [7] 张筱芳, 张永康, 周亚林, 等. 白酒的气相色谱分析研究及其应用[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 18(4): 56-59.

湘酒 2006 年销售收入近 25 亿元

本刊讯: 据有关数据显示, 2006 年湖南酒类产量达 78 万千升, 比上年增长 16%, 其中白酒 5.5 万千升, 啤酒 70 万千升, 黄酒及果露酒 2.5 万千升; 销售收入达 24.6 亿元, 比上年增长 12%。

湖南的白酒企业中, 金六福以大手笔的姿态在邵阳投资的新厂已经试运行, 即将全部投产, 刚兼并完成的回雁峰酒厂于去年 12 月正式投产; 浏阳河酒业亦不甘落后, 花巨资在浏阳市投产的酒厂已经破土动工, 不久就可现身江湖; “一品湘韵, 典藏白沙”, 具有辉煌历史的白沙液酒在经过多年的沉寂后, 吹响了进军的号角; 湘酒鬼随着中糖公司的入主, 必将掀起另一番热浪……而啤酒市场则更是热闹非凡, 经过多年的经营, 国内几大品牌已纷纷由直接将产品打入该省转向直接在该省投资建厂或控股该省啤酒企业, 截止到去年底, 先后有英博集团、燕京集团、青啤集团、重庆集团及福建、浙江的数家民营资本控股了该省全部啤酒企业, 或直接投资办厂, 使该省啤酒生产格局发生了质的变化, 生产能力已突破 100 万千升, 继英博白沙啤酒 2004 年突破 10 万千升大关后, 湖南重庆国人啤酒亦于去年 11 月 25 日成为该省第二个突破 10 万千升大关的啤酒企业; 燕京(衡阳)啤酒集团拥有我省第一条纯生生产线于去年 10 月正式投产, 结束了湖南没有纯生啤酒的历史。此外, 该省的古越楼台等黄酒新秀正在以自己独特的风味引起消费者关注……

湘酒这几年的迅猛发展引起了业内人士的关注, 有人评价说: “湖南正从酒类消费大省向生产大省转变”。酒类生产本身的高利润及对农业生产、印刷、包装、运输等相关行业的强大带动作用, 无一不是吸引各地越来越重视酒类生产的理由。长沙市就结合自身实际情况, 按照“突出啤酒、整合白酒、发展具有保健功能的酒类产品”的原则, 积极推进“白沙液”、“千壶客”、“浏阳河”等品牌建设, 通过招商引资和产业整合来做大做强长沙酒类生产, 希望长沙成为酒类生产大市。(小江)