

毛细管气相色谱质谱测定葡萄酒中芳香成分

刘鸿雁¹, 罗志华²

(1.黑龙江大庆市环境监测中心站,黑龙江 大庆 163316 2.黑龙江大庆市大同区
环境监测站,黑龙江 大庆 163515)

摘要: 用二氯甲烷为萃取剂,萃取浓缩液用 3%碳酸钠溶液进行酸分离。采用毛细管色谱柱进行分析,应用色谱法和色谱质谱联合对未知样品进行定性、定量分析。选取正丙醇、乙酸乙酯、癸酸乙酯、异丁酸 4 种化合物进行加标回收率测定,结果回收率均在 84%~107%之间。该法实用、简便,可在葡萄酒研究和生产管理上推广使用。(孙悟)

关键词: 葡萄酒; 毛细管气相色谱; 质谱; 芳香成分

中图分类号: TS262.6 D657.8 D657.63 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-9286(2005)06-0094-02

Determination of Flavoring Components in Grape Wine by Capillary Gas Chromatography and Mass Spectrum

LIU Hong-yan¹ and LUO Zhi-hua²

(1.Daqing Environment Monitoring Center Station, Daqing, Heilongjiang 163316; 2.Daqing Datong District Environment Monitoring Station, Daqing, Heilongjiang 163515, China)

Abstract: Methylene chloride was used as extractant in the extraction of condensed liquid and 3% sodium carbonate solution was used in acid separation. Then Capillary Gas Chromatography (CGCT) was used in the analysis of unknown samples. Besides, quantitative analysis and qualitative analysis of unknown samples were done by CGCT coupled with Mass Spectrum (MS). Four kinds of compounds including n-propanol, ethyl acetate, ethyl decylate and isobutyric acid were selected for recovery rate determination (recovery rate between 84%~107%). The results indicated that the method was practical and simple, and could be popularized in production management and grape wine lab research. (Tran. by YUE Yang)

Key words: grape wine; capillary gas chromatography (CGCT); mass spectrum (MS); flavoring components

葡萄酒的芳香成分种类复杂,而且各组分彼此浓度差别大,极性和沸点相差也大,加之葡萄酒属非蒸馏酒,其中又含有大量的糖类、不挥发酸、氨基酸、维生素、矿物质、色素单宁等不挥发性物质,不能采用直接进样的气相色谱分析方法。这就使葡萄酒中芳香成分的分析工作更增加了复杂性和艰难性。由于葡萄酒的芳香成分与其产品质量有着密切的关系,它的剖析工作始终是葡萄酒研究中的一个急需研究的课题。

1 实验方法

1.1 葡萄酒样品的前处理

选用二氯甲烷为萃取剂,因它对大部分香味组分有着良好的溶解度。由于萃取浓缩液中含有较多的挥发性有机酸(如乙酸、异丁酸、异戊酸、己酸等)。这些酸是葡

萄酒中的微量香味组分。为了检出这些组分,将萃取浓缩液用 3%碳酸钠溶液进行酸分离。然后将脱酸的中性部分和酸性部分分别用毛细管色谱进行分离鉴定。

1.1.1 萃取浓缩液

取葡萄酒样品 300 mL 置于分液漏斗中,加入 100 mL 二氯甲烷萃取剂,摇均匀,静置分层后,将下层萃取液分出在另一分液漏斗中,向上层酒液再加 100 mL 二氯甲烷进行再次萃取,这样重复 3 次,将 3 次萃取液合并混匀,取 1/3 萃取液加无水硫酸钠干燥过夜。用 KD 浓缩器在低于 40℃下浓缩至 0.2 mL,供气相色谱分析用。

1.1.2 中性浓缩液

取上述另外的 2/3 萃取液,用 KD 浓缩器在低于 40℃下浓缩至 25 mL 左右,移入分液漏斗。加入 25 mL 3%

收稿日期 2005-02-21

作者简介 刘鸿雁(1973-),女,黑龙江人,大学本科,发表论文 10 余篇。

碳酸钠液萃取,重复萃取一次。碳酸钠液合并后,用少许二氯甲烷洗涤,洗涤液并入二氯甲烷萃取液。然后加无水硫酸钠脱水干燥,放置过夜。最后将萃取液用KD浓缩器在40℃以下浓缩至0.4 mL,供气相色谱分析用。此为脱酸后的中性部分。

1.1.3 酸性浓缩液

上述碳酸钠溶液用1:1盐酸调pH值至1.5,然后用40 mL二氯甲烷萃取,重复萃取一次。合并萃取液,加无水硫酸钠干燥后,用KD浓缩器在40℃以下浓缩至0.4 mL,供气相色谱分析用。此为酸性组分。

1.2 毛细管气相色谱分析

1.2.1 分析仪器

日本岛津公司GC-2010气相色谱仪,DB-5石英毛细管柱,60 m×0.32 mm,膜厚1 μm。

1.2.2 分析条件

程序升温50℃保持10 min,以10℃/min的升温速度升温至200℃,保持15 min。进样口温度200℃,分流比10,汽化室温度230℃,检测器温度230℃。

1.3 色谱-质谱联合分析

1.3.1 分析仪器

日本岛津公司GCMS-QP2010气相色谱仪,DB-5石英毛细管柱,60 m×0.32 mm,膜厚1 μm。

1.3.2 分析条件

程序升温50℃保持10 min,以10℃/min的升温速

表1 4种葡果酒中芳香成分的初步定量结果

					(mg/L)				
项 目	解百纳干红葡萄酒 (烟台)	雷司令干白葡萄酒 (烟台)	托县干红葡萄酒原液 (内蒙古)	黑加仑子酒 (黑龙江)	项 目	解百纳干红葡萄酒 (烟台)	雷司令干白葡萄酒 (烟台)	托县干红葡萄酒原液 (内蒙古)	黑加仑子酒 (黑龙江)
酒度(20℃)	10.2	10.3	16.4	10.2	己酸乙酯	0.38	0.60	0.64	20.17
总酸(酒石酸计 g/L)	7.66	7.11	7.25	5.61	乙酸己酯	0.07	0.68	0.20	0.30
挥发酸(乙酸计 g/L)	0.318	0.228	0.125	0.104	庚酸乙酯	0.28	0.22	0.19	0.18
甲醇	45.14	未测	62.03	45.49	乳酸乙酯	339.8	45.56	211.9	4.6
正丙醇	7.18	8.58	12.38	8.32	辛酸乙酯	0.65	1.02	1.53	0.24
仲丁醇	0.12	<0.05	<0.01	0.11	癸酸乙酯	0.14	0.18	0.14	<0.05
异丁醇	62.63	40.07	83.35	13.14	十二酸乙酯	<0.05	—	0.81	<0.05
正丁醇	1.22	0.54	<0.05	0.23	十四酸乙酯	<0.05	0.06	1.52	<0.05
异戊醇	165.1	208.5	187.3	27.90	十八酸乙酯	0.25	0.18	0.12	—
正戊醇	0.12	0.11	0.13	0.30	3-羟基丁酸乙酯	0.21	0.42	0.65	1.39
正己醇	0.60	1.62	6.98	0.50	丁二酸二甲酯	<0.05	—	0.68	0.26
正庚醇	0.19	<0.01	<0.01	0.55	丁二酸二乙酯	8.99	2.47	4.04	1.37
壬醇-5	0.32	0.10	0.32	0.61	β-乙酸苯乙酯	<0.05	0.61	<0.05	<0.05
正辛醇	<0.05	<0.05	<0.05	—	乙酸	113.9	87.49	77.86	53.34
正癸醇	1.24	1.23	0.15	2.39	丙酸	41.35	51.46	38.97	11.36
顺-3-己烯醇	0.08	0.20	<0.01	<0.05	异丁酸	7.41	6.24	5.15	2.53
反-3-己烯醇	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	正丁酸	0.98	2.69	1.09	1.67
3-乙氧基丙醇	0.09	0.25	0.20	0.51	异戊酸	2.83	5.14	1.04	1.55
3-甲基-2-己醇	0.39	<0.01	0.60	5.80	己酸	5.09	8.01	3.28	5.01
2,3-丁二醇	0.27	<0.05	0.48	1.79	辛酸	8.21	15.19	17.21	2.75
3-甲硫基丙醇	1.09	0.91	0.25	0.80	癸酸	9.78	5.29	5.11	2.76
苯甲醇	1.43	0.48	1.06	3.22	丁二酸乙酯	90.54	56.91	49.66	26.68
β-苯乙醇	24.13	35.85	22.23	9.35	乙醛	8.01	3.89	2.40	4.70
十二醇	<0.05	<0.05	—	<0.05	醋西翁	3.61	0.40	4.38	2.36
乙酸乙酯	133.4	53.24	79.91	82.0	糠醛	1.04	<0.05	2.60	0.97
丙酸乙酯	0.61	0.53	0.55	0.45	萘	<0.05	<0.05	<0.01	0.20
异丁酸乙酯	0.43	1.23	0.81	0.52	1-甲基萘	0.30	0.45	0.12	<0.05
丁酸乙酯	0.41	0.55	0.71	0.43	4-乙基愈创木酚	0.19	0.42	<0.01	<0.05
乙酸丁酯	0.25	0.10	0.62	0.12	4-乙基苯酚	1.54	<0.01	<0.01	—
异戊酸乙酯	0.06	0.05	—	0.05	r-丁内酯	24.16	4.13	8.28	2.26
乙酸异戊酯	0.33	1.00	1.25	0.32	乙酰基丁内酯	1.36	3.00	3.11	1.64
己酸甲酯	<0.05	0.08	<0.01	<0.01	乙氧甲酰基丁内酯(包括少量十六酸乙酯)	5.97	3.80	6.58	1.98

注: ①表中“—”符号为未检出。②雷司令干白葡萄酒(烟台张裕葡萄酒公司生产,原料品种为雷司令和贵人香);解百纳干红葡萄酒(张裕公司生产,原料品种为品丽珠、蛇龙珠和赤霞珠);托县红葡萄酒(内蒙古托县葡萄酒厂生产,经旋转发酵法酿制贮存2年的原酒);黑加仑子酒(黑龙江省横道河子果酒厂生产、市售)。

(下转第97页)

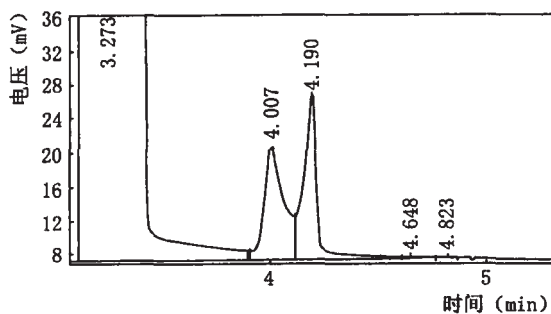


图1 A0016 图谱

峰高高于第二个峰的峰高。

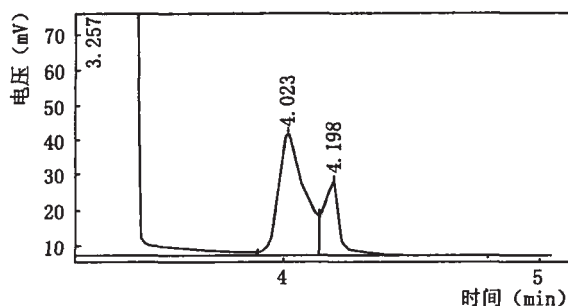


图2 A0017 图谱

2.3 进一步试验：我们在2号溶液的基础上只增加正

(上接第95页)

度升温至 200 ℃,保持 15 min。进样口温度 200 ℃;分流比 10;离子源温度 230 ℃;接口温度 230 ℃;电离电压 70 eV;检测器电压 0.96 kV;扫描范围 29~350 m/z;扫描方式 Scan。

2 葡萄酒中芳香成分的定量分析

将以上 3 种浓缩液均分别注入毛细管色谱柱进行分析,综合 3 种浓缩液的色谱图,应用色谱法和色谱质谱联合两种方法进行未知样品的定性。一般性成分用标准试剂在同样的色谱条件下测定其保留时间的方法来判定。但有些组分由于缺少标准物质核对,用色谱质谱联用仪器来鉴定。重点对 4 种葡萄酒用上述两种方法进行了剖析,共鉴定出主要的香味化合物共 63 种。其中醇类 22 种、酯类 22 种、酸类 9 种、内酯 3 种、酚类 2 种、羟基化合物 3 种。并进行初步的定量,结果见表 1。

3 结论

以解百纳干红葡萄酒为样品,选取有代表性的正丙

醇,制得 3 号溶液,取该溶液进样 0.4 μL,得 A0018 图谱(见图 3)。根据图样可得出,第二个峰高度增加。

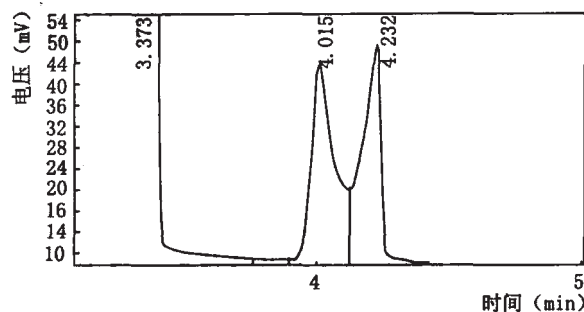


图3 A0018 图谱

3 结论

由此可见,在采用大口径毛细管柱分析白酒时,乙酸乙酯与正丙醇的出峰顺序是与填充柱相吻合的,即乙酸乙酯首先检出,正丙醇随后检出,而并不像一直以来人们所接受的观点那样。同时,笔者还对异丁醇与乙缩醛、丁酸乙酯与异戊醇、戊酸乙酯与乳酸乙酯的出峰先后进行了定性,结果与大家所公认的大口径的出峰顺序是一致的。●

醇、乙酸乙酯、癸酸乙酯、异丁酸这 4 种化合物,进行加标回收率测定,结果得到较好的回收率,均在 84 %~107 %之间。

实验证明,这些方法实用有效,操作简单,但因葡萄酒中芳香成分含量极少,要求浓缩较高的倍数,所以样品用量大,溶剂用量也大。对 3 种萃取液综合分析,能够得到较完全的微量成分,该方法可以在葡萄酒的研究和质量控制上推广应用。

参考文献：

- [1] 邹建凯.气相色谱/质谱研究中国干红葡萄酒香味成分[J].分析化学,2001,(4):493.
- [2] 孙兰萍.白酒中芳香成分的组成及其分离鉴定[J].化工装备技术,2002,(23):12-14.
- [3] 吴惠勤,等.酱香型酒香气成分研究[J].分析测试学报,1996,(15):5-8.
- [4] 李志斌.浅谈枝江大曲酒的风格及形成[J].酿酒科技,2004,(5):108-110.

吉林开展酿酒行业职业技能培训

本刊讯:吉林省酿酒协会将于 6 月 13-19 日举办酿酒行业职业技能培训。

此次职业技能考核鉴定是与职业技能培训相结合,培训与考核的内容是以《白酒酿造工国家职业标准》、《啤酒酿造工国家职业标准》、《食品检验工国家职业标准》等相应职业资格等级条件要求为基础,适当增加新技术、新技能等相关知识,分理论知识与技能操作两部分进行。邀请大连轻工学院等专家授课与考核鉴定。

凡是吉林省境内酒类生产企业的在职职工均可申请参加培训与考核鉴定,分为酿酒工和食品检验工两个职业,报名人数不限。根据酿造工、检验工的高、中级技师国家职业标准,经考核鉴定合格者,由省劳动和社会保障厅核发国家酿造工、检验工高级技师、技师职业资格证书。(小砂)