

# 利用 SBSE 和全二维气质联用(GC×GC-TOFMS) 新技术解析白酒香味物质的研究

徐占成 陈 勇 王 双

(四川剑南春集团有限责任公司,四川 绵竹 618200)

**摘要:** 将搅拌吸附萃取(SBSE)和全二维气相色谱/飞行时间质谱联用技术(GC×GC/TOFMS)联合应用,对中国传统名优白酒中的香味成分展开了全面细致的研究,结果表明,该法可从不同名优白酒中分离分析出上千种微量成分,远远多于其他分析技术。

**关键词:** GC×GC/TOFMS 分析技术; SBSE 技术; 白酒; 微量香味成分

中图分类号:O657.63;TS261.7;TS261.4;TS262.3 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2012)07-0050-02

## Analysis of Flavoring Compositions in Liquor by SBSE Absorption Technolgy Coupled with GC×GC/TOFMS Technology

XU Zhancheng, CHEN Yong and WANG Shuang

(Sichuan Jian'nanchun Group Co.Ltd.,Mianzhu,Sichuan 618200,China)

**Abstract:** The flavoring compositions in traditional Chinese famous liquor products were investigated thoroughly by SBSE absorption technology and GC×GC/TOFMS. The results suggested that thousands of trace flavoring compositions could be separated successfully from different liquor products by SBSE plus GC×GC/TOFMS, much more than that detected by other analytical means.

**Key words:** GC×GC/TOFMS technology, SBSE technology; liquor; trace flavoring compositions

中国传统固态白酒是中华民族历史悠久的独特产物,是世界六大著名蒸馏酒之一,深受国内外广大饮者的赞誉。中国传统固态白酒中的微量成分十分丰富,有醇类、酯类、酸类、醛酮类、羰基化合物、杂环化合物等多种化合物。过去人们利用气相色谱、气质联用、液相色谱等分析技术可以从白酒中检测出多达数百种的微量物质,但是,这对于探索白酒中含量众多的微量物质来说还远远不够。因此,深入研究白酒中的香味物质仍是传统固态白酒风味研究的重要课题之一。

由于复杂体系分离分析的需要,多维联用技术成为近年来国际上研究的热点。其中,全二维气相色谱(GC×GC)及其与飞行时间质谱(TOFMS)联用即是近年发展起来的一种高分辨、高灵敏度的分离鉴定技术<sup>[1]</sup>。与普通的一维气相色谱和四极杆质谱相比,全二维气相色谱联用技术具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点,因而该技术在复杂体系

的分析方面具有其他方法无法比拟的优势,白酒中一些长期分不开的、鉴定不了的微量成分将会随着此技术的应用得以解决。

而搅拌棒吸附萃取技术(SBSE)则是一项最新的浓缩萃取技术<sup>[2]</sup>。SBSE的原理与固相微萃取(SPME)类似,它是将萃取棒直接放入样品中搅拌,以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为固定相,固定相在棒的外层,直接与样品接触并萃取。之后将棒放入热解吸装置中脱附并传输给GC进样分析。SBSE技术具有如下优点:灵敏度很高,可以达到十亿分之一甚至更低;操作方法快速简便,对样品基质的影响较小,在色谱分析时能够得到很好的峰型和分离度,分析的精密度也得到了大大提高,进而节省了样品前处理的时间和成本。

本课题组将全二维气相色谱/飞行时间质谱联用技术(GC×GC/TOFMS)和先进的搅拌棒吸附萃取样品前处理技术(SBSE)相接合起来,对中国传统名优白酒中的香

收稿日期:2012-04-01

作者简介:徐占成(1948-),男,四川乐至人,总工程师,教授级咨询师,高级工程师,中国酿酒大师,享受国家特殊津贴的专家,共有15项科研成果,28次获部、省级科技成果奖,出版科技专著4部,发表论文数十篇。

优先数字出版时间:2012-06-18;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120618.1619.002.html>。

味成分展开了全面细致的研究, 以期和相关工作的开展提供可资借鉴的实验思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品及仪器

样品: 剑南春白酒, 某酱香型白酒, 某清香型白酒;

仪器: Agilent 6890 气相色谱仪; Pegasus IV 飞行质谱仪, 美国 Leco 公司; SBSE 搅拌棒和 TDU 热解析进样装置, 德国 GERSTEL 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 利用搅拌棒进行吸附萃取

①新的搅拌棒在使用前需进行条件标准化, 方法是 5 个搅拌棒放在一根空的热脱附玻璃管中, 进行热脱附处理;

②在顶空进样瓶内加入白酒样品 10 mL, 放入搅拌棒, 进行搅拌吸附浓缩;

③浓缩完成后, 取出搅拌棒, 将其放入热脱附玻璃管中;

④将玻璃管插入 TDU 解吸室, 升温进行热脱附, 在脱附过程中载气将目标物带入冷却室中进行低温聚集, 然后再升温将目标物送入 GC×GC/TOFMS 进行分离分析。

#### 1.2.2 GC×GC/TOFMS 色谱分析

调取已确定好的方法, 利用 GC×GC/TOFMS 对搅拌棒中的吸附物进行分析, 以 100 张全谱图/s 的采集频率采集质量数范围为 33~500 的质谱数据。

#### 1.2.3 数据处理

全二维数据处理采用 Leco 公司的软件自动识别信噪比大于 50 的峰, 一次可识别峰的个数为 10000; 谱图库为 NIST/EPA/NIH Version 2.0。所有的定性结果自动生成“峰表”。使用 Microsoft Excel 对所得“峰表”数据作进一步处理, 去除检测结果中的重复信息和柱流失物质, 得出最终结果。

## 2 样品检测分析结果

本实验共检测到 1870 种组分, 准确定性出 1227 种微量成分, 此数量远远超过此前所报道的, 为白酒分析检测史上最多的。

实验结果见图 1~图 4。

剑南春白酒中所检测到的不同组分的数量分类结果见表 1。

另外, 课题组利用此检测方法在剑南春白酒中发现了多种有益于人体健康的功能性成分, 其中包括四甲基吡嗪在内的 18 种吡嗪类物质, 并且全部进行了定性分析; 此外, 还检测到 96 种萜烯类及其含氧化合物(见图

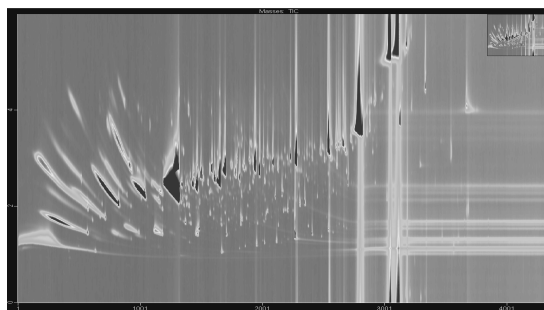


图 1 剑南春白酒微量香味总体成分的全二维分离谱图

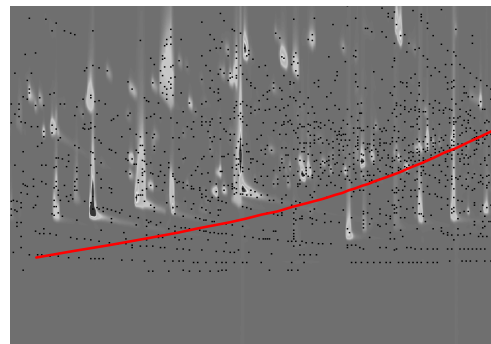


图 2 剑南春白酒中醇类化合物的全二维分离谱图

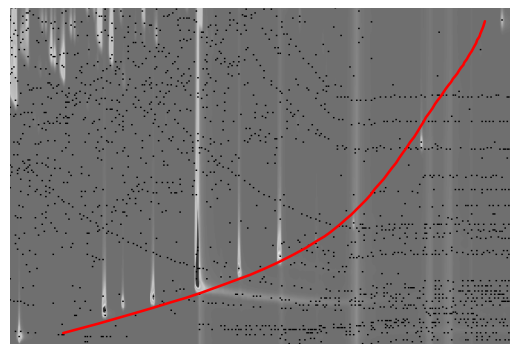


图 3 剑南春白酒中有机酸化合物的全二维分离谱图

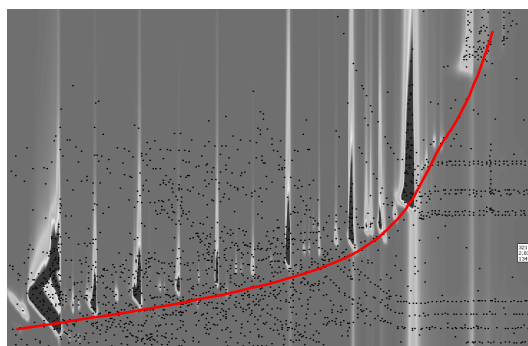


图 4 剑南春白酒中脂肪酸酯类化合物的全二维分离谱图 5), 以及包括 4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、4-丙基愈创木酚在内的 18 种酚类物质。

利用此方法从酱香型白酒酒样中检测到 1700 种左

(下转第 55 页)

### 3 结论

综上所述,延长发酵期可提高基础酒质量,但发酵期不可能无限延长,对浓香型白酒长发酵期工艺的研究主要集中在发酵期、乙醇浓度、用曲量和调控方式上,确定最佳调控方案需要经过长期的不断摸索和方案验证。本实验对浓香型白酒长发酵期进行了初步的探索和研究,初步确定了不同条件,认为采用发酵期  $M_3$ 、乙醇浓度  $X_3$ 、大曲用量  $Y_2$ 、调控方式采用方案 2 为最适条件。这些条件的合理优化还有待进一步的研究,同时,浓香型白酒

长发酵期的研究对白酒业的发展具有重要的意义。

#### 参考文献:

- [1] 肖冬光.白酒生产技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 李维青.论浓香型白酒的增己降乳[J].酿酒,2000(6):51-52.
- [3] 杨兴安.关于浓香型大曲酒生产工艺革新的建议[J].酿酒,2005,32(1):70-71.
- [4] 袁先铃,徐军,曾燕.白酒酒体的构成及酒体设计实例[J].酿酒,2009,36(2):70-71.
- [5] 张宿义,许德富.泸型酒技艺大全[M].北京:中国轻工业出版社,2011.

(上接第 51 页)

表 1 剑南春白酒中所检测到的物质

化合物种类	检测数量	化合物种类	检测数量
醛类	43	酸类	68
酮类	128	酯类	394
醇类	154	其他	1083

右的微量成分,在清香型白酒中检测到 1300 种左右的微量成分。

### 3 讨论

将 SBSE 搅拌吸附技术和全二维气质联用技术相结合,从而将白酒的色谱分析能力提升到了一个全新的高度,该技术使白酒微量成分数据库由现有的上百种丰富至上千种,极大地推动了白酒科技创新的步伐,从而为白酒的质量控制、酒体设计、新产品开发等提供强有力的技术支撑。

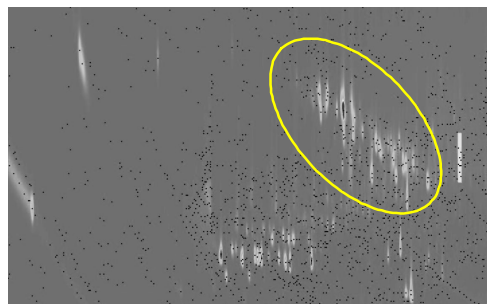


图 5 剑南春白酒中吡嗪类物质的全二维分离图谱

#### 参考文献:

- [1] 季克良,等.全二维气相色谱/飞行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J].酿酒科技,2007(3):100-102.
- [2] 王保兴.SBSE-TDs-GC-MS 测定白酒中酯类成分的方法研究[J].食品工业科技,2008(7):250-253.

## “贵航·观真战略联盟暨教育帮扶捐赠仪式” 在贵阳隆重举行

本刊讯:“贵航·观真战略联盟暨教育帮扶捐赠仪式”于 2012 年 6 月 29 日在贵阳贵航喜来登酒店隆重举行。贵州省经信委、贵州省教委、贵航集团、贵州省酿酒工业协会、观真酒业公司、贵州都匀市酒厂有限责任公司的有关领导出席了捐赠仪式。

观真酒业公司、贵州都匀市酒厂有限责任公司向省教委教育帮扶基金委员会捐赠了 6 台电脑和 2 台笔记本,贵航集团捐赠了 9 架航模。捐赠仪式上,有 200 多名参会代表签名购赠《新华字典》,观真酒业公司按每一本《新华字典》捐赠 100 元基金,共捐赠 2 万多元帮扶基金。贵航集团、观真酒业公司、贵州都匀市酒厂有限责任公司庄重承诺,今后每销售一瓶观真酒,将提取 6.29 元作为教育帮扶基金投入基金池,帮助贫困生完成学业,并提请社会监督。

贵州都匀市酒厂有限责任公司的产品具有悠久的文化底蕴和历史底蕴,在贵州酒行业具有很高影响力,联合贵航集团,是强强联合,捐赠教育事业,是一大善举,也是企业担当社会责任、回报社会的具体体现。目前,企业正在加大投入力度,改善生产设施,扩大产能规模。我们相信,在省委、省政府“工业强省”战略的推动下和相关政策扶持下,贵州都匀市酒厂有限责任公司必将重振雄风,与贵航一道为贵州经济社会的发展做出更大贡献,为推进贵州白酒产业的跨越式发展做出更大贡献。(小雨)