

新工艺·新设备·新技术

本栏目由 杏花村汾酒 独家协办

文章编号:1002-8110(2011)04-0053-04

不同前处理方式下 GC-MS 法分析白酒中微量成分

臧光楼 司波 姜雪 李建

(江苏省宿迁市产品质量监督检验所,江苏省白酒产品质量监督检验中心,江苏 宿迁 223800)

摘要 采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术进行分析,分别采用直接进样、过有机滤膜后进样和萃取后进样3种不同前处理方式,对酱香型茅台酒中微量成分进行分析,分别鉴定出41种、43种和85种微量成分。其中以环己烷萃取后进样,GC-MS共分析出44种酯类,远大于直接进样分析出的16种和过有机滤膜后进样分析出的15种。对样品进行简单的萃取前处理后再进行分析,可提高分析效率和检测的准确率,是一种检测白酒中微量成分的简便方法。

关键词 白酒;微量成分;GC-MS;前处理

中图分类号:TS262.3;TS207.3

文献标识码:B

GC-MS Analysis of the Liquor Under Different Pretreatment Methods

ZANG Guang-lou, SI Bo, JIANG Xue, LI Jian

(Product Quality Supervision and Testing Institute of Suqian, Liquor Quality Supervising and Inspecting Institute of Jiangsu Province 223800, China)

Abstract: The liquor was detected by gas chromatography (GC-MS). Three injecting ways were taken, which were injecting followed the extraction with hexamethylene, injecting after the organic milipore filter and injecting directly without any treatment. As a result, 41, 43 and 85 kinds of trace elements were detected quantitatively and qualitatively, separately. For the pretreatment with hexamethylene, 44 kinds of esters were analyzed out, which was prior to the results of 16 kinds for the direct injection and 15 kinds for the pretreatment with the milipore filter. It is proved to be an efficient method to detect the trace elements of the liquor with the extraction pretreatment, which can improve not only the analysis efficiency, but also the accuracy.

Key words: liquor; trace element; GC-MS; pretreatment

中国白酒是世界六大蒸馏酒之一,按照主体的香气组成,中国白酒可分为浓香型、清香型、酱香型、米香型和其他香型,且各有特点^[1]。这些香气成分的不同与原料配方、发酵工艺有直接关系。白酒中有98%是水和乙醇,1%~2%是呈香呈味的微量成分,各种微量成分在不同白酒中的量比不同,导致形成了不同香型和不同风格的白酒^[2];这1%~2%的香气成分极大地影响了白酒的典型性及风味特征,甚至起到决定性的作用^[3]。

收稿日期:2011-06-13

作者简介:臧光楼(1966-),男,江苏宿迁人,高级工程师,江苏省宿迁市产品质量监督检验所所长,硕士研究生,南京农业大学食品科学专业,主要从事白酒酿造及勾兑技术开发。

白酒香气成分的分析主要采用气相色谱法,使用DNP混合填充柱,通过对保留时间的分析定性分析样品成分,然后单标定量^[4]。此法基本可以满足国标对于酒中主体香味成分的含量测定。近年来出现的气相色谱-质谱联用技术大大提升了白酒中可检测到的微量成分。气质联用仪具备定性和定量的作用,质谱的高分辨率使得对于微量组分的定性更为准确,对于同系物的识别也更加精细^[5]。

本实验采用气质联用仪对酱香型白酒中的微量香气成分进行分析。白酒的微量成分种类极多,有酯类、醇类、醚类、酸类,以及部分杂环化合物。有报道用固相微萃取技术来萃取酒中的微量成分加以分析^[6],但是对于仪器以及前处理的步骤要求都比较高。本实验中采用三种简化的前处理方式对样品处

理后进行分析,尽可能多地保存酒中的原有成分,真实反映酒质,从而开发出一套适于对白酒中微量成分进行常规分析的简便方法。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

茅台酒标样 (53%vol,北京中酒旺科贸中心);环己烷(色谱纯,上海国药集团化学试剂公司);有机滤膜 (0.45μ m,北京嘉信众义科技有限公司)。

美国 Agilent 7890A-5975C 气质联用仪。色谱柱:Agilent INNOWAX 30m× 0.32mm× 0.25μ m。

仪器条件

离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;辅助加热:200℃;进样口温度:220℃;不分流进样;流速:1.5mL/min;扫描模式:SCAN;载气:He;流量:1.5mL/min。

色谱柱升温程序:初始温度 35℃,保持 5min,以 5℃/min 的速率升温至 180℃,保持 20min;总时间为 54min。不分流进样。进样量:1μ L。

1.2 样品的预处理

1.2.1 对酒样不作处理,直接取出酒样于分析瓶中,备用。

1.2.2 取酒样过有机滤膜(0.45μ m),滤出液置于分析瓶中,备用。

1.2.3 用移液管准确量取 20mL 酒样置于具塞试管中,加入 5mL 环己烷,振荡萃取,分层后取上层液置于分析瓶中,备用。

2 结果与分析

2.1 不同种前处理方式下进样的 GC-MS 分析

用气相色谱-质谱联用技术对茅台酒样进行分析检测,并利用质谱数据库(NIST 谱库)进行检索。图 1 为环己烷萃取后的酒样采集色谱图;表 1 为三种不同前处理方式下的分析结果。

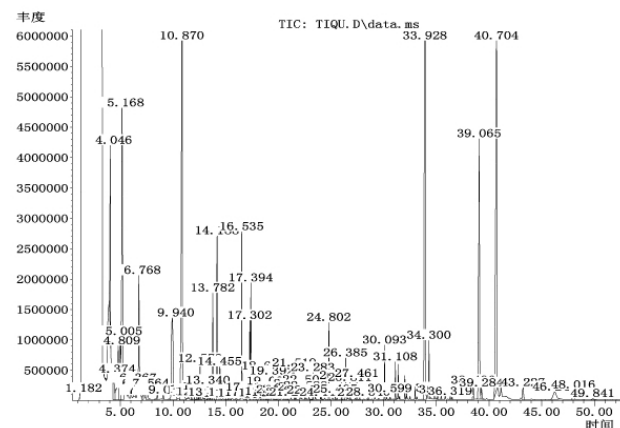


图 1 酒样采集色谱图(85 种)

2.1.1 环己烷萃取后进样 GC-MS 共分析出 85 种微量成分。

采用面积归一法对各种组分进行定性和相对定量分析。

从表 1 中分析可以得出,酒样中共检测出 44 种酯类、8 种醇类、9 种酸类、7 种醛酮类,还有 11 种杂环化合物,以及其它组分 6 种。在检出的微量成分中,酯类占 51.8%,醇类占 10.9% (不包括乙醇),酸类占 10.6%,醛酮类占 8.2%,杂环化合物占 12.9%,其他类占 7.1% (烷烃类)。其中杂环化合物占到微量成

表 1 三种不同前处理方式下的分析结果

序号	化合物名称	分子式	萃取进样相对含量 /%	过滤进样相对含量 /%	直接进样相对含量 /%
醇类					
1	丁醇	C ₄ H ₁₀ O	0.148	0.343	0.331
2	3- 甲基- 1- 丁醇	C ₅ H ₁₂ O	4.169	4.768	5.025
3	1- 戊醇	C ₅ H ₁₂ O	0.045	0.141	0.143
4	2- 庚醇	C ₇ H ₁₆ O	0.027	--	--
5	1- 庚醇	C ₇ H ₁₆ O	0.502	--	0.016
6	6- 甲基- 2- 庚醇	C ₈ H ₁₈ O	0.007	--	--
7	1- 辛醇	C ₈ H ₁₈ O	0.095	--	--
8	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	0.281	1.242	1.320
酯类					
9	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	3.295	--	--
10	2- 甲基丁酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.793	--	--
11	3- 甲基丁酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	2.007	--	--
12	乙酸- 3- 甲基丁酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.302	--	--
13	戊酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.070	--	--
14	丁二酸乙酯	C ₆ H ₁₀ O ₄	0.355	--	--
15	4- 甲基- 戊酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.102	--	--
16	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	16.517	0.523	0.548
17	丁酸- 3- 甲基- 丁酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.076	--	--
18	乙酸己酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.047	--	--
19	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.044	--	--
20	己酸丙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.209	0.008	0.009
21	己酸- 2- 甲基丙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.049	--	--
22	庚酸乙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	1.340	0.086	0.091
23	2- 羟基丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₃	2.711	18.472	20.713
24	己酸丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.034	--	--
25	丁酸己酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.012	--	--
26	庚酸异丙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.006	--	--

续表 1 三种不同前处理方式下的分析结果

序号	化合物名称	分子式	萃取进样相对含量 /%	过滤进样相对含量 /%	直接进样相对含量 /%
27	3- 甲基 - 2- 羟基丁酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₃	0.011	0.023	0.024
28	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1.887	0.134	0.129
29	己酸异戊酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.074	--	--
30	壬酸乙酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.152	--	--
31	2- 羟基 - 己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₃	0.250	--	0.225
32	己酸己酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.058	--	--
33	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.369	0.010	--
34	苯甲酸乙酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.094	0.012	--
35	丁二酸二乙酯	C ₈ H ₁₄ O ₄	0.162	0.126	0.125
36	苯乙酸乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.960	0.143	0.159
37	乙酸苯乙酯	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.067	0.013	0.016
38	十二烷酸乙酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.224	--	--
39	苯丙酸乙酯	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.225	0.025	0.029
40	十四烷酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.660	0.061	0.059
41	十五烷酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.458	0.022	0.024
42	十六烷酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	20.396	2.472	2.612
43	9- 十六碳烯酸乙酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.765	--	--
44	十七烷酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.098	--	--
45	十五烷酸丙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.068	--	--
46	11- 十六碳烯酸乙酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.092	--	--
47	十八烷酸乙酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.344	--	--
48	9- 十八碳烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	7.022	0.793	0.863
49	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.299	--	--
50	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	11.686	1.471	--
51	9,12,15- 十八碳三烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	0.398	--	--
52	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.429	0.064	0.061
酸类					
53	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	0.047	0.963	0.826
54	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	0.176	1.293	1.265
55	3- 甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.133	0.543	0.563
56	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.047	0.204	0.204
57	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.549	1.118	1.067
58	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.040	0.029	0.035
59	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.103	0.039	0.040
60	正十六烷酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.742	0.653	0.565
61	十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.080	--	--
醛类和酮类					
62	乙醛	C ₂ H ₄ O	0.029	1.481	1.604
63	2- 庚酮	C ₇ H ₁₄ O	0.128	--	--
64	2- 辛酮	C ₈ H ₁₆ O	0.070	--	--
65	2- 壬酮	C ₉ H ₁₈ O	0.057	--	--
66	十一烷酮	C ₁₁ H ₂₂ O	0.019	--	--
67	2- 乙氧基 - 1,2- 二苯基乙酮	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	0.060	--	--
68	α - 乙烯基苯乙醛	C ₁₀ H ₁₀ O	0.029	--	--
杂环化合物					
69	二乙缩醛 - 2- 糠醛	C ₉ H ₁₄ O ₃	0.999	0.043	0.059
70	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	1.853	18.693	19.802
71	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.377	0.145	0.146
72	5- 甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	0.097	0.134	0.124
73	2- 正丁基呋喃	C ₈ H ₁₂ O	0.536	0.072	0.079
74	2- 甲基 - 6- 乙基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.021	0.018	--
75	三甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.032	0.054	0.042
76	2,6- 二乙基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.021	--	--
77	1- (2- 呋喃基)乙酮	C ₆ H ₆ O ₂	0.020	0.058	0.063
78	2- 乙酰基 - 5- 甲基呋喃	C ₇ H ₈ O ₂	0.034	--	--
79	2- 呋喃甲酸乙酯	C ₇ H ₈ O ₃	0.021	--	--
其它类					
80	1,1- 二乙氧基戊烷	C ₉ H ₂₀ O ₂	1.915	--	--
81	3- 甲基 - 1,1- 二乙氧基丁烷	C ₉ H ₂₀ O ₂	8.526	--	--
82	1,1,3- 三乙氧基丙烷	C ₉ H ₂₀ O ₃	0.115	0.012	0.009
83	二乙氧基壬烷	C ₁₃ H ₂₈ O ₂	0.041	--	--
84	1,1,3,3- 四乙氧基丙烷	C ₁₁ H ₂₄ O ₄	0.065	0.026	0.022
85	2,2- 二乙氧基乙基苯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.328	0.023	0.025

分的 12.9% ,是酱香型白酒中呈香的重要物质。由于不同化合物的显性不同,使用面积归一法并不能直接表示两种化合物量之间的关系,但是面积横向比较法可以作为控制生产和勾调的重要的参考依据。

2.1.2 过有机滤膜后进样的微量成分分析,共检出 43 种微量成分。其中含有 15 种酯类、4 种醇类、8 种酸类、1 种醛酮类、8 种杂环化合物和 3 种其它组分。

2.1.3 酒样直接进样,未经任何前处理,共分析出 41 种微量成分。其中含有 16 种酯类、5 种醇类、8 种酸类、1 种醛酮类、7 种杂环化合物和 3 种其它组分。

2.2 不同前处理方式下的 GC- MS 分析结果比较

2.2.1 醇类组分的比较

三种进样方式下醇类组分中,萃取进样能检出醇类 8 种,过有机滤膜进样能检出 4 种,直接进样能检出 5 种。三种酒共有的 4 种成分,含量差别较大。含量最高的都是 3- 甲基- 1- 丁醇,均在 4% 以上,苯乙醇的含量也较高。3- 甲基- 1- 丁醇具有水果香气,而苯乙醇具有玫瑰花香、月季花香等风味^[7]。

2.2.2 酯类组分的比较

萃取进样能检出酯类组分 44 种,过有机滤膜进样能检出 15 种,直接进样能检出 16 种。萃取进样的条件下,含量比较高的酯类有丁酸乙酯、3- 甲基丁酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、2- 羟基丙酸乙酯、辛酸乙酯、十六烷酸乙酯、9- 十八碳烯酸乙酯、亚油酸乙酯等等。过滤膜后进样和直接进样中酯类的种类和含量普遍相对较少。这可能是因为有机滤膜的孔径只有 0.45 μ m,许多大分子量的酯类物质无法通过滤膜,部分小分子量的酯类物质由于含量较低,在过滤膜时有所损失低于检出限而无法检出,导致酯类组分检出较少。直接进样检测不到分子量较大的酸和高级脂肪酸酯如油酸乙酯、亚油酸乙酯等。

2.2.3 酸类组分的比较

萃取进样能检出酸类组分 9 种,过有机滤膜进样能检出 8 种,直接进样能检出 8 种。三种方式下酸类组分的种类和百分含量均相近。酸类组分在酒样的整体组分中所占比例较小,酸味不突出,保证酒体的协调性。

2.2.4 醛类和酮类组分的比较

萃取进样能检出醛类和酮类组分共 7 种,过有机滤膜进样能检出 1 种,直接进样能检出 1 种。三种进样方式的检测结果表明醛酮类组分中只有乙醛是共有成分。醛酮类组分在整体的微量成分中所占比例较小,过有机滤膜进样和直接进样的情况下无法检测完整。

2.2.5 杂环化合物组分的比较

萃取进样能检出杂环化合物组分共 11 种,过滤进样能检出 8 种,直接进样能检出 7 种。杂环化合物主要分为三类,分

别是吡嗪、呋喃和糠醛。有关研究表明,凡具有较明显焦香、糊香气味的香型白酒中,吡嗪类化合物的种类及含量相应较高。吡嗪类化合物是通过美拉德反应途径产生的。但据有关资料表明,除了美拉德反应途径外,还有微生物代谢产物途径、蛋白质加热分解途径和氨基酸类的加热分解途径也可以产生吡嗪类化合物。糠醛本身具有焦糊臭,但是 5- 甲基糠醛具有杏仁香,2- 乙酰基- 5- 甲基呋喃具有饼干香和烤杏仁香等等。

2.2.6 其它组分的比较

萃取进样能检出其它组分共 6 种,过滤进样能检出 3 种,直接进样能检出 3 种。检出的其它组分均为乙氧基烷,属缩醛类化合物,可能是由醛类与乙醇失水缩合生成,局部反映了酒体中各种化合物之间的迁移,其对酒体的香和味的影响目前还在研究当中。

3 结论

利用气质联用仪技术,采用三种前处理进样方式,即:直接进样、过有机滤膜后进样和萃取后进样。三种方式下分别能检出组分数量为 41 种、43 种和 85 种。其中直接进样方式由于酒中水分含量极大,一方面影响检测结果,部分比例较小的组分峰淹没,检测不出来,另一方面也不利于仪器的保养,对质谱检测器灯丝寿命有较大影响;过有机滤膜后进样的检测结果无论是组分种类还是百分含量都和直接进样得出的检测结果非常相似,其原理也较为简单,即除去酒样中的水分,但是由于有机滤膜自身的性质和孔径的限制,检测结果仍有待优化。萃取是一种较为简单的前处理方式,在采用环己烷作为萃取剂的情况下,可检测出 85 种微量成分,且均为主要呈香物质,因此可以作为气质联用方法检测白酒中微量成分比较好的前处理方法。当然,检测技术还在不断更新,将来会用更简洁的方法去检测出更多的成分,从而可以不断满足生产和新产品开发的控制,更好地为社会服务。

【参考文献】

- [1]沈怡芳.白酒生产技术全书[M]. 中国轻工业出版社; 北京, 1998.
- [2]辛磊.白酒微量成分与酒体风格特征关系的探讨[J]. 食品与机械, 2004, 20(2): 49- 50.
- [3]曾祖训. 试论白酒香味成分与质量风格的关系[J]. 酿酒, 2002, 29(1): 8- 10.
- [4]张晓磊, 胡国栋. 专用型国产气相色谱仪及 DNP 填充柱测定白酒中的主要香味组分[J]. 色谱, 2002, 20(5): 471- 473.
- [5]盖禹含, 辛秀兰, 杨国伟, 李亚东. 不同酵母发酵的蓝莓香气成分 GC- MS 分析[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 171- 174.
- [6]范文来, 徐岩. 应用浸入式固相微萃取检测(DI- SPME)中国白酒的香味成分[J]. 酿酒科技, 2007, 34: 18- 21.
- [7]刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 68- 91.