

白酒中微量成分的气相色谱-质谱分析与鉴定

张永生¹, 魏新军¹, 韩伟元², 童燕飞¹

(1. 河南科技学院食品学院, 河南 新乡 453003; 2. 新乡市质量技术监督检验检测中心, 河南 新乡 453002)

摘要: 以某中度浓香型白酒为研究对象, 使用 Thermo TR-5MS 和 Thermo TR-35MS 色谱柱, 应用气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)静态顶空进样分析检测了该白酒中的微量成分, 用色谱峰面积归一化法测定各组分的相对含量。通过对各分离的化合物进行初步鉴定, 共鉴定出 22 种微量成分, 相对含量较高的成分主要有己酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、戊酸乙酯和丙酸乙酯等酯类, 另有少量烷烃类、酸类、醇类以及其他物质。

关键词: 气相色谱-质谱; 白酒; 微量成分; 分析; 鉴定

中图分类号: TS261.7; O653.63; TS262.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2011)03-0101-03

Analysis and Identification of Trace Components in Liquor by GC-MS

ZHANG Yong-sheng¹, WEI Xin-jun¹, HAN Wei-yuan² and TONG Yan-fei¹

(1. Department of Food, He'nan Institute of Science and Technology, Xinxiang, He'nan 453003; 2. Xinxiang Quality and Technical Supervision & Testing Center, Xinxiang, He'nan 453002, China)

Abstract: The trace components in a medium-alcoholicity Luzhou-flavor liquor samples were analyzed by static headspace GC-MS (Thermo TR-5MS and Thermo TR-35MS chromatographic column used). Then chromatographic peak area normalization method was used to determine the relative content of each component. A total of 22 kinds of trace elements had been identified. Among them, ethyl caproate, ethyl butyrate, ethyl acetate, ethyl valerate and ethyl propionate etc. had relatively high content, and the content of hydrocarbons, acids, alcohols and other substances were relatively low.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); liquor; trace components; analysis; identification

白酒中 98%~99% 的成分都是乙醇和水, 它们构成了白酒的主体, 而剩余 1%~2% 的成分则是微量成分, 其中包括酯类、高级醇、有机酸、酚类及其他化合物。微量成分在白酒中含量虽少, 但它们却决定着白酒的香气和口味, 构成了白酒的典型性和独特性^[1]。

浓香型白酒具有清澈透明, 柔润芳香, 醇正甘美, 回味悠长的独特风味^[2], 在我国具有较大的市场。随着经济的快速发展, 消费者对白酒的品质要求越来越高, 然而, 造假者对名酒仿制现象也越来越多, 白酒行业面临着品质要求和防伪要求的双重考验。分析并鉴定浓香型白酒中的微量成分, 对了解该酒的主要风味构成, 改善其口感、鉴别品质等级、区分真假产品等将起指导作用。

GC/MS 联用技术是目前白酒成分研究工作中应用较多且发展较成熟的一门技术。该技术具有高灵敏度、高分离效能、高选择性、快速分析等优点, 在分离、检测和数据采集处理方面有着较高性能和出色表现, 能够准确定性、精确定量^[3]。因此, 采用 GC/MS 联用技术分析浓香型

白酒中的微量成分具有一定的可靠性和科学性。本实验在参考任红波、邵长军、谢方安、李燕、曾祖训、肖昭竞等人^[1,2,4-7]对各类白酒的各种成分分析及内在相关研究的基础上, 确定采用顶空进样方法, 并通过更换不同极性色谱柱, 对某浓香型白酒的微量成分进行了 GC/MS 分析鉴定。并对这些微量成分在该酒中的作用、特性等进行了分析, 从而为该酒的感官质量评价体系的建立及生产过程中的质量控制提供理论依据和参考, 同时也可以为企业突破传统口感、研发新产品提供帮助。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

酒样: 某浓香型白酒(53%vol, 产自河南)。

TRACE GC ULTRA 气相色谱与 DSQII 质谱联用仪(美国菲尼根公司); TriPlus 自动顶空进样器; Thermo TR-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); Thermo TR-35MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划(2007550007)。

收稿日期: 2010-12-09。

作者简介: 张永生(1980-), 男, 河南洛阳人, 讲师, 研究方向: 食品安全检测及控制技术。

通讯作者: 魏新军(1964-), 男, 教授, wxj@hist.edu.cn。

Xcalibur 色谱工作站及 2005 版 NIST 谱图库;10 mL 顶空进样瓶。

1.2 试验方法

1.2.1 实验原理

在密封的顶空进样瓶内,通过孵化处理,易挥发的香气成分分子从液相逸入液面空间的气相中,进入气质联用仪,经过气相色谱分离后进行质谱扫描,扫描结果通过 2005 版 NIST 标准谱库检索定性。

1.2.2 样品处理及顶空条件

取干净的 10 mL 顶空进样瓶,倒入酒样,约占样品瓶体积的 1/3,压上瓶盖后置于样品瓶盘上。孵化温度:70 °C;平衡时间:30 min。

1.2.3 色谱条件

载气:高纯氮气(>99.999 %);载气净化装置:Thermo triple filter;载气流速:1 mL/min;进样口温度:200 °C;进样量:1.0 μ L,不分流。

色谱柱升温设置:初始温度 50 °C,保持时间 2 min;升温速率 10 °C/min;升至 200 °C,保持时间 30 min。

1.2.4 质谱条件

离子源温度:200 °C;连接杆温度:250 °C;电离方式:EI;电子能量:70 eV;电子倍增器电压:1086 V;质量分析器:单级四极杆;质量扫描范围:50~400 amu;扫描方式:Scan。

2 结果与分析

2.1 色谱柱的选择

色谱柱是色谱分离分析的“心脏”,色谱柱的适用与否直接影响实验的测定结果。1965 年,内蒙轻工研究所开始试用气相色谱法分析汾酒等酒中的高沸点酯类,并初步定量。多年研究表明,白酒香味组成及其复杂,组分种类多,含量范围广,因此在白酒分析中将不可避免要选用不同极性色谱柱来进行分离鉴定,从而获得良好分离效果^[8]。但选择色谱柱时须遵循“柱效高、惰性好、热稳定性好”的原则^[9]。

根据上述原则,本实验选用了 Thermo TR-5MS 和 Thermo TR-35MS 这两种不同极性的石英毛细管色谱柱。Thermo TR-5MS 毛细管柱是非极性色谱柱,对水和氧气的污染物具有一定耐受性,稳定性高,能有效减少不稳定化合物的分解,有利于物质分离。而 Thermo TR-35MS 色谱柱是中等极性色谱柱,广泛应用于半挥发的食品样品、香料等分析,对酯类、酸类、醇类等物质有较好的分离作用。

2.2 优化条件下色谱图

采用 1.2 中的方法和条件,采用静态顶空方法,选用 Thermo TR-5MS 和 Thermo TR-35MS 色谱柱对酒样进行 GC/MS 分析。所得的微量成分总离子流色谱图分别

见图 1 和图 2。从图 1 和图 2 可见,两者分别分离出了 14 个和 15 个色谱峰。

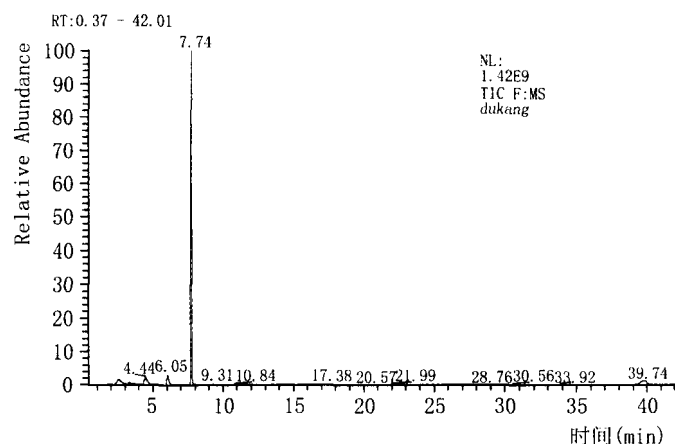


图 1 酒样微量成分的总离子流色谱图(TR-5MS 色谱柱)

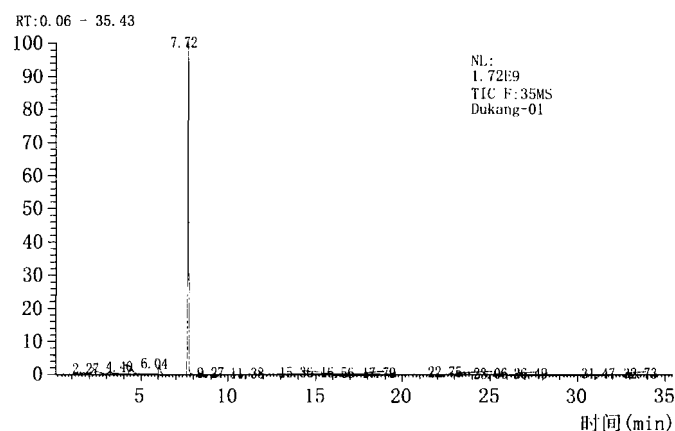


图 2 酒样微量成分的总离子流色谱图(TR-35MS 色谱柱)

2.3 样品微量成分鉴定

从总离子流色谱图(图 1、图 2)中提取各峰的质谱图,经 2005 版 NIST 谱图库检索,确定酒样中各微量成分的相对含量、名称、分子式和匹配度,结果见表 1。

由表 1 可见,在两种不同极性色谱柱所测出的这 14 种和 15 种微量成分中,共同测出的成分有 7 种。其中,6 种为酯类,1 种为烷烃类,分别是己酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、戊酸乙酯、丙酸乙酯、庚酸乙酯和正十二烷。

TR-5MS 色谱柱测出的 14 种微量成分包括 7 种酯类物质、5 种烷烃类物质、1 种醇类物质和 1 种酚类物质,其相对含量分别为酯类 99.72 %、烷烃类 0.10 %、酚类 0.16 %和醇类 0.02 %。

TR-35MS 色谱柱测出的 15 种微量成分包括 9 种酯类物质、3 种烷烃类物质、2 种酸类物质和 1 种呋喃类物质,其相对含量分别为酯类 99.2 %、烷烃类 0.09 %、酸类 0.56 %和呋喃类 0.14 %。

按照不同极性色谱柱适用不同物质分离的原则,将 TR-5MS 非极性色谱柱和 TR-35MS 中等级性色谱柱的分析结果进行互补,可初步判断,该浓香型酒样品含 22

表1 酒样中各微量成分 GC/MS 鉴定结果

序号	化学名称	分子式	相对含量 (%)		匹配度	
			TR-35MS 色谱柱	TR-5MS 色谱柱	TR-35MS 色谱柱	TR-5MS 色谱柱
1	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	79.83	76.29	867	875
2	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	6.03	6.09	904	895
3	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	5.91	5.17	884	876
4	戊酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	4.82	4.46	880	890
5	丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	2.42	0.62	886	886
6	庚酸乙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.08	0.15	887	827
7	邻苯二甲酸二异辛酯	C ₂₆ H ₄₈ O ₄	--	6.94	--	913
8	硬脂酸甘油二酯	C ₃₈ H ₇₆ O ₆	0.09	--	578	--
9	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.01	--	559	--
10	己酸丙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.01	--	637	--
11	正十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0.04	0.04	850	865
12	正十一烷	C ₁₁ H ₂₄	0.03	--	802	--
13	正十三烷	C ₁₃ H ₂₈	0.02	--	784	--
14	6-甲基十三烷	C ₁₄ H ₃₀	--	0.02	--	893
15	2,3,6,7-四甲基辛烷	C ₁₂ H ₂₆	--	0.02	--	726
16	正十五烷	C ₁₅ H ₃₂	--	0.01	--	735
17	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	--	0.01	--	810
18	n-棕榈酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0.53	--	860	--
19	油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.03	--	562	--
20	2,2-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	C ₂₈ H ₄₀ O ₂	--	0.16	--	789
21	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	0.14	--	864	--
22	2-乙基癸醇	C ₁₂ H ₂₆ O	--	0.02	--	758

种微量成分,其中酯类 10 种,烷烃类 7 种,酸类 2 种,醇类 1 种,呋喃类 1 种,酚类物质 1 种。

2.4 样品中各主要微量成分的特性

2.4.1 酯类物质成分特性

酯类物质是具有芳香性气味的挥发性化合物,普遍存在于各种香型的白酒中,是白酒中的主要呈香物质,也是影响白酒风味的最主要因素,对形成各种酒的典型性起决定性、关键性作用^[9]。己酸乙酯具有窖香气,是浓香型白酒的主体香气成分,本文所研究的某浓香型白酒就是其中的典型代表,己酸乙酯含量达到了 75 % 以上。最能体现浓香型白酒的风味特点。

2.4.2 酸类物质成分特性

酸类是白酒重要的呈香、呈味物质,在形成白酒风味特点中起到助香、协调、辅助的功能,能调节白酒的口感和后味^[9]。酒样中的酸类物质达到了 0.56 %。

2.4.3 醇类物质成分特性

酒样中检测出了少量醇类物质,其主要在风味特点中起到甜味和助香的作用,使得酒体醇厚、丰满。

2.4.4 其他成分

还检测出酚类、烷烃、高级脂肪酸酯等风味物质,其含量相对较少,虽然不是浓香型白酒风格特点的主要成分,但在形成白酒整体风味上也起到相对积极的作用。

3 结论

采用静态顶空进样方法,通过更换不同极性色谱柱

进行 GC/MS 分析,使分析酒样中各成分呈现较好分离,共测出了 22 种微量成分。提取各成分后,通过检索 2005 版 NIST 谱图库,对各分离的化合物进行逐一鉴定,采用色谱峰面积归一化法测定出各成分的相对含量。相对含量较高的成分主要有己酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、戊酸乙酯和丙酸乙酯等酯类,另有少量烷烃类、酸类、醇类以及其他物质。这些微量成分,共同构成了该浓香型白酒芳香浓郁、绵柔甘冽、香味协调的酒体风格。

参考文献:

- [1] 任红波.白酒中香味物质的顶空-气相色谱/质谱联用分析[J].酿酒,2008,35(5):50-51.
- [2] 邵长军,李刚,李亮,等.白酒香型与香味成分探究[J].酿酒科技,2005,(8):92-93.
- [3] 盛龙生,苏焕华,郭丹滨.色谱质谱联用技术[M].北京:化学工业出版社,2006.1-8.
- [4] 谢方安.谈白酒香气成分与作用[J].酿酒,2006,33(5):52-55.
- [5] 李燕,张燕,张书文.气相色谱法同时测定白酒中的特征性香气成分[J].化学分析计量,2008,17(6):59-61.
- [6] 曾祖训.白酒香味成分的色谱分析[J].酿酒,2006,33(2):3-5.
- [7] 肖昭竞,朱永红,胡华,等.顶空固相微萃取气质联用分析白酒中高级醇和酯类[J].食品与发酵科技,2009,45(3):63-66.
- [8] 孙旭峰,林健雄.色谱柱在白酒微量成分测定中的应用[J].广东化工,2007,34(7):83-85.
- [9] 章克昌.酒精与蒸馏酒工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1998.483-489.