

吹扫捕集-GCMS 测定葡萄酒中微量成分

刘鸿雁, 齐 刚

(大庆市环境监测中心站, 黑龙江 大庆 163316)

摘 要: 葡萄酒香味来源主要是一些挥发性组分, 其含量很低, 一般的气相色谱法很难测出它的香味组成。本文采用吹扫捕集(又称动态法顶空进样)结合毛细管气相色谱-质谱新技术, 研究葡萄酒中的微量香味组成, 用 4 种葡萄酒样品进行试验, 证实此法简便快速, 灵敏度高。

关键词: 吹扫捕集; 微量成分; GCMS

中图分类号: TS262.6; TS261.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2005)04-0085-02

Sweep Collection Combined with GCMS to Determine Microconstituents in Grape Wine

LIU Hong-yan and QI Gang

(Daqing Environment Supervision Center Station, Daqing, Heilongjiang 163316, China)

Abstract: The flavoring components of grape wine are mainly composed of some volatile substances, the contents of which are extremely low. Accordingly, the application of ordinary gas chromatography is hard to determine the composition of flavoring components of grape wine. Four grape wine samples were used in this experiment and the composition of flavoring components in grape wine were analyzed through sweep collection combined with GCMS. And the method was proved simple, rapid, and of high sensitivity. (Tran. by YUE Yang)

Key words: sweep collection; microconstituents; GCMS

顶空进样法分为静态顶空(Head space analysis 或 HSA)和动态顶空(Purge and Trap)两种方法。静态顶空进样法是一种以分析置于密封容器中样品上方的蒸汽组成为基础的气相色谱法。它是 20 世纪 70 年代开始发展的新技术。其最大优点是它能真实地反映样品的气相组成, 从而揭示了人们所嗅到的香味本质。它适用于环境分析、溶剂残留分析、血中气体分析和食品或天然产物中的芳香成分等方面的微量分析, 尤其在食品的风味分析方面得到了广泛的应用。静态顶空进样分析技术在酒类的分析上, 目前的报道多偏重于啤酒的研究, 它已能测出啤酒中 20 多种挥发性香味成分, 直接测出 10^{-9} 数量级的组分, 而且还具有良好的再现性与定量的回收率。但将动态顶空这项新技术应用于葡萄酒的香味分析, 在国外还很少报道。因此我们做了一些探索性的工作, 认为它同样能适用于葡萄酒的香味研究。实验证明, 本法简便、快速、灵敏度高, 能真实地反映葡萄酒的香味组成, 它适用于产品质量分析和生产工艺控制, 是一种很有发展前途的分析方法。

1 实验仪器

美国 Tekmar 3100 型动态顶空进样浓缩器, 外装一个 5 mL 样品管, 内部有一个长 30 cm, 内径 22 mm, 内填充 60~80 目 Tenax-GC 有机吸附剂的捕集管, 捕集器出口用一内径 0.32 mm 的保温石英弹性毛细管(长约 1.2 m)连接, 另一端插入日本岛津 GCMS-QP2010 气相色谱质谱联用仪的样品注入口。

2 仪器操作条件

2.1 吹扫捕集条件: 高纯氦气流速为 30 mm/min。吹扫温度: 室温(27 ℃), 吹扫时间: 10 min, 捕集器热解析温度: 自室温瞬间升温至 200 ℃, 时间 20 s。

2.2 GC 条件: 石英毛细管柱 DB-5, 60 m×0.32 mm, 膜厚 1 μm; 升温程序: 50 ℃保持 10 min, 以 10 ℃/min 的升温速度升至 200 ℃, 保持 15 min。进样口温度: 200 ℃; 分流比: 10。

2.3 MS 条件: EI 源; 电离电压: 70 eV; 离子源温度: 200 ℃; 接口温度: 200 ℃; 检测器电压: 0.96 Kv; 扫描范围:

收稿日期: 2004-09-23; 修回日期: 2004-12-07

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

29~350 m/z ;扫描方式 Scan。

3 测定步骤及实验结果^[1-3]

3.1 校正因子的测定

选用戊酸乙酯为内标 ,用增量法测定各组分对内标的 f 值。其步骤如下 :

①取酒样 5 mL 加蒸馏水 5 mL 配成 1:1 稀释液。取 5 mL 稀释酒样注入样品管。按上述操作条件进行顶空进样和毛细管气相色谱分析。得到酒样中气相组分的保留时间和峰面积。

②配制含有一定量乙酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、己酸乙酯的标准水溶液。

③取 5 mL 酒样加入 5 mL 标准溶液配成稀释液。取 5 mL 注入样品管 ,按以上同样条件进行顶空进样及色谱分析。其计算方法为 :

$f \text{ 值}=(A \text{ 戊酸乙酯}/A \text{ 组分})\times(m \text{ 组分}/m \text{ 戊酸乙酯})$;

A 组分 :③中组分的峰面积-①中组分的峰面积 ;

A 戊酸乙酯 :③中戊酸乙酯峰面积-①中戊酸乙酯峰面积 ;

m 组分 :标准溶液中组分的重量 ;

m 戊酸乙酯 :标准溶液中戊酸乙酯的重量。

经实测 ,各组分对内标戊酸乙酯的 f 值见表 1。

表 1 各组分对内标戊酸乙酯的 f 值

组 分	f 值	组 分	f 值
乙酸乙酯	2.05	乙酸丁酯	1.49
丙酸乙酯	2.44	乙酸异戊酯	0.91
丁酸乙酯	1.49	己酸乙酯	0.66

3.2 葡萄酒样品的分析

将葡萄酒样品制成 1:1 稀释液 ,内加一定量戊酸乙酯标准溶液 ,使其在酒样中浓度在 1.0 mg/L。然后取 5 mL 注入样品管 ,在同上条件下进行吹扫捕集和气相色谱质谱分析。根据各组分的峰面积与内标戊酸乙酯的峰面积 ,计算各组分的含量。

$\text{组分含量}(\text{mg/L})=(A \text{ 组分}/A \text{ 内标})\times f \text{ 组分}\times 1.0$

4 结果与讨论

按上述实验条件对 4 种葡萄酒进行测定 ,对其在 EI

模式下的总离子流色谱图(图略)中的各峰 ,采用计算机检索和人工解析其相应的质谱图 ,鉴定出 13 种葡萄酒的微量香气成分 ,定性结果及其含量见表 2。

表 2 4 种葡萄酒测得的微量香气组分含量 (mg/L)

香气成分	雷司令干白	解百纳干红	托县干红	黑加仑子酒
乙酸乙酯	55.06	136.20	78.56	90.18
丙酸乙酯	0.50	0.60	0.54	0.44
异丁酸乙酯	1.22	0.41	0.74	0.65
丁酸乙酯	0.52	0.33	0.70	0.28
乙酸丁酯	0.10	0.31	0.68	0.19
异戊酸乙酯	0.05	0.06	1.08	0.04
乙酸异戊酯	1.00	0.32	1.45	0.10
己酸乙酯	0.65	0.31	0.61	0.09
辛酸乙酯	1.20	0.62	1.69	0.23
癸酸乙酯	0.20	0.15	0.13	0.05
正丙醇	8.38	7.78	14.38	11.64
异丁醇	42.07	60.63	87.35	83.31
异戊醇	210.51	173.1	190.33	86.10

说明: ①表中为内蒙古托县红葡萄酒与黑龙江黑加仑子酒系 1:4 稀释液的顶空进样分析的色谱结果。异丁酸乙酯结果是采用丁酸乙酯的校正因子, 异丁酸乙酯采用乙酸异戊酯的 f 值。辛酸乙酯和癸酸乙酯采用计算乙酯的 f 值计算。

② 雷司令干白葡萄酒系烟台张裕葡萄酒公司生产, 原料品种为雷司令和贵人香。解百纳干红葡萄酒系张裕公司生产, 原料品种为品丽珠、蛇龙珠和赤霞珠。托县红葡萄酒系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。黑加仑子酒系黑龙江省横道河子果酒厂生产、市售。

由表 2 可以看出 ,不同的葡萄酒中的微量成分的含量是不同的 ,从而构成了它们不同的特性。葡萄酒中的风味成分可用于区别葡萄种属、判定酒的产地、酿酒工艺、陈酿条件、检验葡萄酒是否掺假等。

从以上的实验结果可以得出 ,吹扫捕集不需要有机溶剂 ,是测定葡萄酒香味成分的简单、快速、准确的分析方法 ,适合测定其他饮料酒中的挥发性有机物。随着联用技术的发展 ,它可能与更多的分析仪器联用 ,促使吹扫捕集这项技术更广泛地应用到葡萄酒的成分分析中。

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(1):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(4):5-8.

中国酿酒工业协会第三届理事长、副理事长人员名单

本刊讯 2005 年 3 月 18 日 ,中国酿酒工业协会三届一次理事会(扩大)会议在北京召开 ,来自全国各酿酒协会、企业和相关单位的 300 余名代表参加了会议。会议对协会组成人员和单位进行了改选 ,确定了新一届理事会的理事长、副理事长和秘书长人选 ,名单如下。

理事长 :王延才

副理事长 :汪 琦 肖润德 陈学忠 李克良 王国春 郭双威 岳国君 张晓阳 金志国

李福成 王 群 孙利强 高孝德 曲 喆 傅建伟 汪建华 张金刚 吴 坚

秘书长 :王 琦(兼)

新一届常务理事单位 117 家 ,其中企业 76 家。理事单位共计 270 家。(小小)