

张裕 XO 级白兰地挥发性成分的提取分离与鉴定*

赵玉平^{1,2}, 李记明², 徐 岩¹, 段 辉², 范文来¹, 赵光鳌¹

(1. 江南大学生物工程学院 教育部工业生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214036 ;
2. 张裕集团公司技术中心, 山东 烟台 264000)

摘要 :建立了一套对白兰地挥发性物质进行预处理的方法,并采用气相色谱-质谱法(GC-MS)较全面地鉴定了白兰地的挥发性成分。实验先采用液-液萃取方法提取张裕 XO 级白兰地的挥发性成分,然后将酸性成分与碱性和中性成分分离,再采用柱色谱分离手段将其分离为若干个级分并浓缩,采用气相色谱-质谱、标准品比对、保留指数(RI)值比较等方法对分离得到的各级分中的成分进行了鉴定,在白兰地中共鉴定出 302 种挥发性成分,包括醇 30 种、醛酮类 35 种、酸类 20 种、酯类 104 种、苯同系物及其衍生物 24 种、酚类 14 种、缩醛 14 种、呋喃类 16 种、萜烯类 22 种和其他物质 23 种。结果表明,采用这套预处理方法能将白兰地的挥发性成分较有效地分组和浓缩。

关键词 :气相色谱-质谱;鉴定;挥发性成分;白兰地

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2008)02-0212-11 栏目类别 :研究论文

Extraction, preparation and identification of volatile compounds in Changyu XO brandy

ZHAO Yuping^{1,2}, LI Jiming², XU Yan¹, DUAN Hui², FAN Wenlai¹, ZHAO Guang 'ao¹

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214036, China; 2. Center of Science and Technology, Changyu Group Company Ltd., Yantai 264000, China)

Abstract : A method for the preparation of volatile compounds in Changyu XO brandy was established. The volatile compounds were extracted using liquid-liquid extraction and then were separated into two fractions, namely, the acidic/water-soluble fraction and the neutral/basic fraction. The neutral/basic fraction was furthermore separated into 4 fractions using silica gel normal phase chromatography, and each fraction was then concentrated and analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In comparison with the pure standards and the retention indices (RI_s) reported in the literature, a total of 302 volatile compounds were identified in Changyu XO brandy, including 30 alcohols, 35 aldehydes and ketones, 20 carboxylic acids, 104 esters, 24 substituted benzenes and derivatives, 14 phenolic derivatives, 14 acetals, 16 furan derivatives, 22 terpenic and norisoprenoidic derivatives and 23 others. It was demonstrated that this method of preparation was effective for the separation and concentration of volatile compounds in Changyu XO brandy.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); identification; volatile compounds; brandy

白兰地是重要的蒸馏酒之一,许多国家都在酿造,但不同地区所酿造的白兰地的品质优劣悬殊,主要差异源于挥发性成分的组成不同。许多学者对白兰地的挥发性成分进行了研究,如 Ledauphin 等^[1]

使用柱色谱分离技术从新蒸馏的干邑白兰地中鉴定出挥发性成分 216 种,但并未对蒸馏后经过长期的贮藏过程产生的挥发性成分及从橡木桶中浸提得到的挥发性成分进行分析。

收稿日期 2007-10-10

第一作者:赵玉平,博士,副教授. E-mail: water15689@163.com.

通讯联系人:徐 岩,博士,教授,博士生导师. Tel: (0510)85864735, E-mail: yxu@jiangnan.edu.cn.

基金项目:山东省博士后科研项目择优资助项目(No. 200603110).

* 本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722059>).

我国自 1892 年起由张裕公司开始酿造白兰地,目前张裕公司的白兰地已经占到国产白兰地的 85%,但 100 多年来,国内学者对白兰地挥发性成分的研究很少,目前只报道鉴定出 45 种挥发性成分^[2],与国外差距很大。

白兰地中的挥发性成分组成极为复杂,其中大部分成分含量极微,气相色谱-质谱(GC-MS)分析经常出现重叠峰,致使无法准确检测,因此如何将其挥发性成分有效地分离和浓缩(即预处理),对实验结果的准确性非常重要。波兰学者 Plutowska 等^[3]最近对挥发性成分的预处理技术进行了全面的总结,指出了溶剂液-液萃取、固相微萃取、顶空固相微萃取、同时蒸馏萃取、超临界流体萃取、柱色谱分离等各种分离浓缩技术的优缺点。范文来等^[4,5]在剑南春和五粮液的挥发性成分预处理时成功使用了酸性、中性和碱性化合物分离的技术,在洋河大曲的挥发性成分预处理时成功地使用了柱色谱分离技术。

本研究将液-液萃取以及酸性、碱性和中性成分分离和柱色谱分离技术有效结合,用于张裕公司 XO 级白兰地挥发性成分的预处理,采用 GC-MS 对白兰地的挥发性成分进行了较全面的鉴定。

1 实验部分

1.1 仪器与材料

Agilent GC 6890N-5975 mass selective detector(MSD),安捷伦科技(中国)投资有限公司。张裕 XO 级白兰地 2005 年份罐装成品酒,由生产厂商张裕可雅白兰地公司提供,常温储藏。有机溶剂:乙醚、正戊烷,均为高效液相色谱(HPLC)级;NaCl 和无水硫酸钠(分析纯),上海国药集团;标准品和 GC 保留指数(RI)测定所使用的烷烃标准品(直链烷烃 $C_7 \sim C_{30}$)购自 Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司。

1.2 白兰地挥发性成分的预处理

1.2.1 挥发性成分的提取

取 200 mL 白兰地用脱气纯水稀释到乙醇含量低于 14%(体积分数),加入 NaCl 至饱和,转入 2 L 的分液漏斗中,用 3 份 200 mL 重蒸乙醚与戊烷(体积比为 1:1)溶剂萃取 3 次,合并有机相;有机相通过溶剂辅助蒸馏处理;吹氮浓缩,将有机相浓缩到 50 mL,得挥发性成分浓缩液(Extract 1);于 -18°C 保存,待用。

1.2.2 酸性成分与中性、碱性成分的分离

将 Extract 1 转入分液漏斗,加入 50 mL 戊烷和 50 mL 脱气纯水 NaCl 饱和液,用 NaHCO_3 调整体系的 pH 到 9,充分混合并分离。有机相再分别用

10 mL 饱和 NaCl 溶液洗 2 次;然后将有机相用无水硫酸钠脱水 12 h,用 KD 浓缩仪浓缩到 1 mL,得到 Extract 2,主要含有中性及碱性化合物;将水相合并,用 2 mol/L H_2SO_4 调整 pH 至 2,用 NaCl 饱和,用 20 mL 新蒸乙醚提取 3 次,合并有机相,用无水硫酸钠脱水 12 h,用 KD 浓缩仪浓缩到 200 μL ,得到级分 a,主要含有酸性化合物。

1.2.3 柱色谱分离

Extract 2 中的挥发性成分的分离在硅胶柱上实现。在直径为 10 mm 的滴定管的下部垫入无活性的玻璃纤维,然后取 10 g 硅胶(60F254)用湿法装柱。进样,先使用 20 mL 戊烷洗脱,获得级分 b;依次用 20 mL 体积比为 95:5 的戊烷和重蒸乙醚混合液洗脱,获得级分 c;用 20 mL 体积比为 90:10 的戊烷和重蒸乙醚混合液洗脱,获得级分 d;最后用 20 mL 重蒸乙醚洗脱,获得级分 e。用 KD 浓缩仪将各级分分别浓缩到 200 μL 后分别进行 GC-MS 分析。

1.3 气相色谱-质谱条件

GC 条件:HP-5 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);氦气为载气,流速为 1 mL/min;进样口温度 250°C ;程序升温:初温 40°C ,保持 2 min,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 80°C ,再以 $7^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 160°C ,以 $9^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升到 200°C ,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 上升到 280°C ,于 280°C 恒温 10 min。各级分样品和直链烷烃($C_7 \sim C_{30}$)标准品的进样量为 1 μL ;不分流进样。

MS 条件:电子轰击(EI)电离源,电子能量 70 eV,灯丝电流 0.2 mA,检测器电压 350 V,扫描范围 33~348 u,溶剂延迟 2 min。

1.4 挥发性成分的鉴定

1.4.1 质谱鉴定

将总离子流(TIC)色谱图上的每种化合物的质谱数据与 NIST05a 数据库中相应标准物的质谱数据进行比对,将匹配度大于 90% 的鉴定结果确定为初步鉴定结果。

1.4.2 RI 的比较

将标准直链烷烃根据气相色谱的响应值所需浓度混合,再与所制备的样品混合,一起进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析,根据文献^[6]的方法计算 TIC 色谱图上的每一个检测到的峰保留指数(RI_x),再用此 RI_x 值与使用相同色谱柱的文献中的保留指数(即 RI_s)进行比较,进一步确定。

1.4.3 与标准品质谱比对

对于难以确定并有标准品的成分,用标准品进行确定。

通过以上方法对每一个色谱峰进行综合分析鉴定,或暂定。

2 结果与讨论

2.1 柱色谱分离技术在挥发性成分分离和浓缩方面的优势

白兰地中的挥发性成分数量繁多,大部分微量或痕量,有的极痕量,在新蒸馏的白兰地中已鉴定出 216 种挥发性物质^[1],因此,要鉴定出多于此数量的成分,使用少量样品则极痕量成分无法达到准确鉴定的量,而使用大量样品若预处理不当,则通过 GC-MS 检测时含量较高物质的色谱峰有可能掩盖痕量成分的色谱峰或者使痕量成分的保留时间改变,从而显著影响采用 RI 对物质定性的准确性。柱色谱分离技术根据物质的极性进行挥发性成分分离并对痕量成分进一步浓缩,从而增加了单位样品中某种成分的含量,提高了 GC-MS 的匹配率,使得相同物质在相同气相色谱柱上的保留时间保持一致,因此在对挥发性成分的分离和浓缩方面有其他方法不可替代的明显优势。通过对酸性成分及中性、碱性成分的分离技术和柱色谱分离使得白兰地中的挥发性成分得到了有效的分离和浓缩。实验结果显示获得了较佳分离效果,最终在 a 级分中鉴定出 88 种成分, b 级分中鉴定出 26 种成分, c 级分中鉴定出 96

种成分, d 级分中鉴定出 83 种成分, e 级分中鉴定出 79 种成分。

2.2 挥发性成分的鉴定结果

采用 GC-MS 分析 C₇ ~ C₃₀ 直链烷烃标准品的总离子流色谱图见图 1, 图 2 为各级分中的挥发性成分的总离子流色谱图。

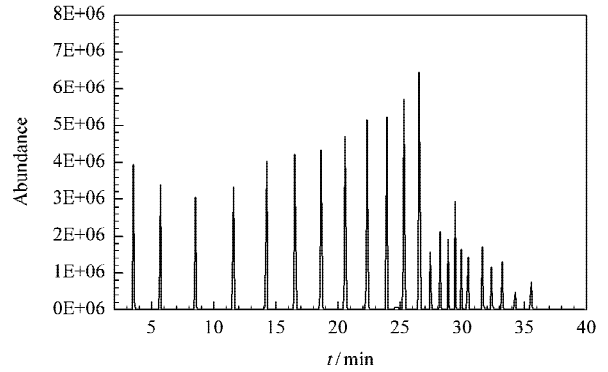


图 1 C₇ ~ C₃₀ 直链烷烃标准品的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current (TIC) chromatogram of C₇ - C₃₀ straight chain hydrocarbon standards

采用“1.4”节所述鉴定手段,确定出 302 种化合物,对其进行了醇、醛、酯等分类后列入表 1,未知和不确定成分没有列入。

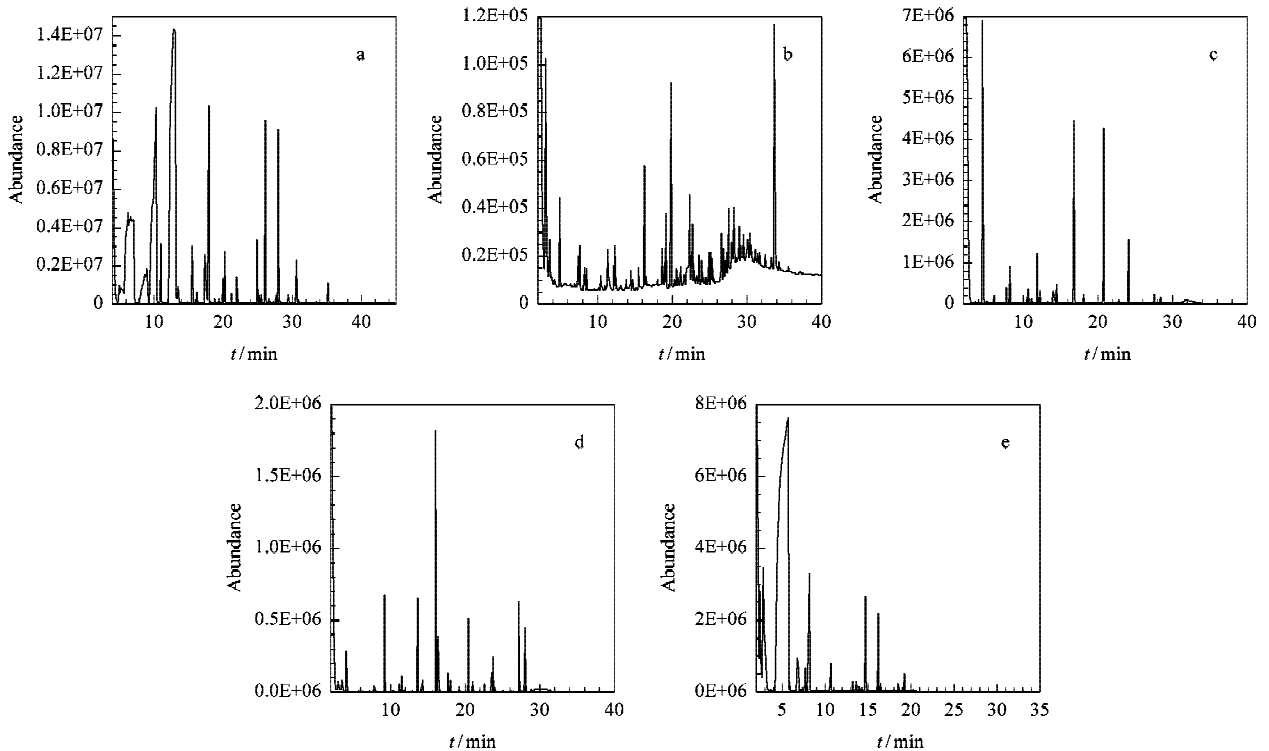


图 2 白兰地各挥发性级分的总离子流色谱图

Fig. 2 TIC chromatograms of volatile compounds in fractions a, b, c, d, e

- a. acidic/water-soluble fraction ;
- b. eluted with *n*-pentane from Extract 2 on column chromatography ;
- c. eluted with *n*-pentane/diethyl ether mixtures (95/5) from Extract 2 on column chromatography ;
- d. eluted with *n*-pentane/diethyl ether mixtures (90/10) from Extract 2 on column chromatography ;
- e. eluted with diethyl ether from Extract 2 on column chromatography.

表 1 张裕 XO 级白兰地各级分中的挥发性成分
Table 1 Volatile components of fractions identified in Changyu-XO brandy

No.	RI _x ¹⁾	RI _s ²⁾	Compound	Relative contents in fractions ³⁾ /%					Basis of identification ⁴⁾	Reference
				a	b	c	d	e		
alcohols										
1	≤700	618	2-methylpropanol	14.33				6.26	MS, RI	[7]
2	≤700	653	1-butanol	0.34					MS, RI	[8]
3	≤700	706	2-pentanol				0.10	0.02	MS, RI	[7]
4	705		2-butanol					0.07	MS	
5	744	745	3-methyl-1-butanol	54.78				58.91	MS, RI	[5]
6	765	759	1-pentanol	0.12				0.12	MS, RI	[5]
7	767	744	2-methylbutanol	4.56					MS, RIL	[9]
8	814		1-isopropoxy-2-propanol			0.34	0.09		MS, RI	
9	816	802	2-propoxy-ethanol					0.12	MS, RIL	[10]
10	824	818	2-methyl-1-pentanol			0.02		0.08	MS, RIL	[11]
11	851	866	4-methyl-1-pentanol	0.08				0.17	MS, RIL	[11]
12	858	829	3-methyl-1-pentanol	0.12				0.09	MS, RIL	[11]
13	864	860	(Z)-3-hexen-1-ol	0.09				0.17	MS, RIL	[12]
14	869	858	(E)-3-hexen-1-ol	0.03				0.06	MS, RIL	[12]
15	871		3-ethoxy-1-propanol	0.04					MS, RI	
16	882	879	(Z)-4-hexen-1-ol	0.01					MS, RIL	[13]
17	883		(E)-4-hexen-1-ol	0.01					MS	
18	886	888	1-hexanol	0.80				4.63	MS, RI	[7]
19	909	915	2-heptanol					0.07	MS, RI	[7]
20	915		3-methyl-3-heptanol	0.21					MS	
21	948	936	1-butoxy-2-propanol					0.10	MS, RIL	[10]
22	974	970	1-heptanol					0.05	MS, RI	[5]
23	983	984	1-octen-3-ol					0.12	MS, RIL	[14]
24	995	997	6-methyl-5-hepten-2-ol					0.02	MS, RIL	[15]
25	1036	1035	benzoyl alcohol	0.6				0.12	MS, RI	[16]
26	1072	1075	1-octanol					0.39	MS, RI	[5]
27	1090	1082	<i>trans</i> -5-ethenyltetrahydro- α , α 5-trimethyl-2-furanmethanol	0.03				0.08	MS, RIL	[17]
28	1118	1111	phenylethyl alcohol	1.27				2.35	MS, RI	[18]
29	1449		2 β -dimethoxybenzyl alcohol	0.01					MS	
30	1611		2 δ 8-trimethyl-1 α 3 β 4-tetrahydro-1-naphthol			0.19			MS	
aldehydes and ketones										
31	≤700	671	2-pentanone			0.48	0.09		MS, RI	[7]
32	798	804	4-methyl-3-penten-2-one				0.08		MS, RIL	[7]
33	889	890	2-heptanone			0.09	0.03		MS, RIL	[19]
34	959	958	benzaldehyde				1.27		MS, RI	[4]
35	987	986	6-methyl-5-heptene-2-one			0.12			MS, RIL	[20]
36	1016		2-pyrrolicarbaldehyde	0.02					MS	
37	1047		1, 5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazole-4-carbaldehyde					0.21	MS	
38	1047	1049	2-hydroxybenzaldehyde,	0.11					MS, RIL	[18]
39	1066	1062	acetophenone			0.28	0.11		MS, RIL	[21]
40	1103	1105	nonanal			0.56			MS, RI	[19]
41	1129		2 β -dimethyl-2 β -heptadienal				0.07		MS	
42	1205	1206	decanal			0.66	0.12		MS, RI	[22]
43	1238		3-methyl-2-methoxycarbonylcyclopentanone					0.09	MS	
44	1251		2-tert-butyl-5-methyl-1 β -dioxan-4-one					0.07	MS	
45	1251	1251	2-isopropyl-5-methyl-2-cyclohexen-1-one				0.04		MS, RIL	[18]
46	1305	1673	3-oxo- β -ionone			0.09			MS, RIL	[23]
47	1310		2 β β -trimethyl-1-cyclohexene-1-acetaldehyde				0.11		MS	
48	1336	1329	3-(2 β β -trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-propenal					0.07	MS, RIL	[16]
49	1346		2 δ 5 δ -trimethyl-3-(1-methylethylidene) cyclohexanone			0.04			MS	
50	1387	1381	β -damascenone			0.23	0.09		MS, RI	[16]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	RI _x ¹⁾	RI _s ²⁾	Compound	Relative contents in fractions ³⁾ /%					Basis of identification ⁴⁾	Reference
				a	b	c	d	e		
51	1401		3-hydroxy-4-methoxy-benzaldehyde	0.02					MS	
52	1432		1-[4-(1-hydroxy-1-methylethyl)phenyl]ethanone			0.02			MS	
53	1445		2,6,10-trimethyl-9-undecenal					0.01	MS	
54	1451	1463	6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one			0.05	0.03		MS, RIL	[24]
55	1486		3-butyl-1,2,4-cyclopentanetrione	0.02					MS	
56	1490	1491	3-methoxy-4-hydroxyacetophenone	0.01					MS, RIL	[16]
57	1508	1471	α-isomethyl ionone					0.12	MS, RIL	[18]
58	1515		1-(2,3,6-trimethylphenyl)-3-buten-2-one			0.06			MS	
59	1536	1513	vanillyl methyl ketone	0.01	0.12				MS, RIL	[18]
60	1558		3,4,6-trimethoxybenzaldehyde					0.04	MS	
61	1635	1644	benzophenone			0.77			MS, RIL	[18]
62	1664	1670	syringaldehyde				0.11		MS, RIL	[25]
63	1740		4-hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	0.02					MS	
64	1774		3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde			0.13	0.29		MS	
65	1913		2-ethoxy-1,2-diphenyl-ethanone	0.04					MS	
acids										
66	864		2,2-dimethylpropanoic acid	0.01					MS, RI	
67	869		3-methyl butanoic acid	0.09					MS, RI	
68	877		propanoic acid	0.11					MS, RI	
69	881		2-methyl-butanoic acid	0.08					MS, RI	
70	925		2-hydroxy-2-methylbutyric acid	0.05					MS, RI	
71	942		butanoic acid	0.10					MS, RI	
72	1029	1037	hexanoic acid	1.10					MS, RI	[19]
73	1128		2-ethyl-hexanoic acid	0.07					MS	
74	1159	1162	benzoic acid	0.14					MS, RI	[23]
75	1201	1188	octanoic acid	4.78					MS, RI	[4]
76	1282	1279	nonanoic acid	0.56					MS, RI	[4]
77	1355		geranic acid	0.04					MS	
78	1378	1376	n-decanoic acid	0.78					MS, RI	[4]
79	1556	1559	dodecanoic acid	0.06					MS, RI	[23]
80	1757	1759	tetradecanoic acid	0.47					MS, RI	[23]
81	1859	1865	pentadecanoic acid	0.03					MS, RIL	[26]
82	1942	1949	9-hexadecenoic acid	0.05					MS, RI	[14]
83	1958	1962	n-hexadecanoic acid	0.03					MS, RIL	[23]
84	2146	2141	oleic acid	0.10					MS, RI	[15]
85	2162	2164	octadecanoic acid	0.05					MS, RI	[15]
esters										
86	≤700	610	ethyl formate	0.07					MS, RI	[7]
87	≤700	584	ethyl acetate			0.34	0.47		MS, RI	[7]
88	711	709	ethyl propanoate			0.65	0.32		MS, RI	[7]
89	724	737	butyl formate	0.01					MS, RI	[11]
90	755	754	ethyl 2-methylpropanoate			0.49	0.12		MS, RIL	[7]
91	772	781	2-methylpropyl acetate			0.39	0.34		MS, RIL	[24]
92	785	765	ethyl carbonate			0.09	0.12		MS, RIL	[13]
93	789	792	isoamyl formate	0.02		0.23			MS, RI	[11]
94	797	795	pentyl formate				0.09		MS, RI	[14]
95	802	800	ethyl butanoate			1.10	0.17		MS, RI	[7]
96	832	815	ethyl 2-hydroxypropanoate			0.34	0.65		MS, RI	[7]
97	843	835	ethyl trans-crotonate			0.23			MS, RIL	[13]
98	848	849	ethyl 2-methylbutanoate				0.34		MS, RI	[7]
99	851	852	ethyl 3-methylbutanoate			2.62	0.10		MS, RI	[7]
100	876	875	3-methylbutyl acetate			0.34	0.41		MS, RIL	[7]
101	878	879	2-methylbutyl acetate			0.09			MS, RIL	[19]
102	901	900	ethyl pentanoate			0.46			MS, RI	[7]
103	902		furfuryl formate			0.19			MS	

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	RI _x ¹⁾	RI _s ²⁾	Compound	Relative contents in fractions ³⁾ /%					Basis of identification ⁴⁾	Reference
				a	b	c	d	e		
104	906		1-methyl-2-sulfanylethyl acetate				4.8		MS	
105	909		methyl 4-ethoxybutanoate				1.29		MS	
106	925	924	methyl hexanoate			0.19			MS, RI	[7]
107	966	949	ethyl 3-hydroxybutyrate				0.32		MS, RIL	[7]
108	976	937	methyl 2-furoate				0.12		MS, RIL	[9]
109	991	970	ethyl β-ethoxypropionate					0.17	MS, RIL	[10]
110	992		diethoxymethyl acetate				0.22		MS	
111	998	1010	ethyl hexanoate				5.17		MS, RIL	[7]
112	1005	987	ethyl 3-hexenoate			0.22			MS, RIL	[4]
113	1013	1015	hexyl acetate			0.26	0.12		MS, RIL	[4]
114	1020		ethyl 4-oxopentanoate	0.06					MS	
115	1043	1030	ethyl 2-hexenoate			0.17			MS, RIL	[13]
116	1052		ethyl methyl butanedioate	0.02					MS	
117	1053	1045	ethyl furan-2-carboxylate			0.03	0.06		MS, RIL	[13]
118	1056	1056	isoamyl butanoate			0.87			MS, RIL	[7]
119	1060	1078	ethyl 2-hydroxy-4-methyl-pentanoate	0.08				0.09	MS, RIL	[27]
120	1064		propyl 4-oxopentanoate					0.02	MS, RIL	
121	1067	1062	ethyl 2-hydroxy-3-methylbutanoate	0.02				0.07	MS, RIL	[9]
122	1077	1062	ethyl 2-hydroxyhexanoate					0.09	MS, RIL	[7]
123	1092		ethyl diethoxyacetate			0.11	0.32		MS, RIL	
124	1096	1097	ethyl heptanoate			1.29	0.12		MS, RIL	[7]
125	1104	1103	3-methylbutyl 3-methylbutanoate			0.66			MS, RIL	[27]
126	1106		ethyl 2,2-diethoxypropanoate				0.09		MS	
127	1105	1134	isopentyl pentanoate			0.23			MS, RI	[4]
128	1122	1127	methyl octanoate			0.17			MS, RI	[14]
129	1163		ethyl 3,3-diethoxypropionate				0.05		MS	
130	1171	1175	ethyl benzoate			0.69	0.23		MS, RI	[7]
131	1183	1182	diethyl butanedioate			0.97	12.82		MS, RI	[28]
132	1186		ethyl 7-octenoate			0.62			MS, RI	
133	1195	1196	ethyl octanoate			13.57	4.31		MS, RI	[7]
134	1205		diethyl methyl butanedioate				1.05		MS	
135	1233		methyl (4E)-3,3-dimethyl-6-oxo-4-heptenoate				0.19		MS	
136	1233	1282	1-terpinen-4-ol acetate			0.13			MS, RIL	[29]
137	1245	1247	ethyl 2-phenylethanoate			0.96			MS, RI	[7]
138	1256	1199	3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol formate				1.44		MS, RIL	[30]
139	1258	1260	2-phenylethyl acetate			0.45	0.22		MS, RI	[7]
140	1279	1281	diethyl pentanedioate				0.67		MS, RI	[17]
141	1283	1300	geraniol formate			0.23			MS, RIL	[19]
142	1293	1294	ethyl nonanoate			0.56			MS, RIL	[7]
143	1293		cis-α-methyl-γ-octalactone	0.67				1.25	MS, RI	
144	1322	1326	methyl caprate			0.06			MS, RI	[11]
145	1332		ethyl 2,2-diethoxypropanoate					0.13	MS	
146	1353	1347	ethyl dihydrocinnamate			0.26			MS, RIL	[18]
147	1364	1363	γ-nonalactone					0.93	MS	[11]
148	1375	1373	2-ethyl-3-hydroxyhexyl 2-methylpropanoate					0.09	MS, RIL	[18]
149	1377	1389	methyl cinnamate			0.17			MS, RIL	[24]
150	1380		diethyl 2,4-hexadienedioate					1.25	MS	
151	1383	1396	diethyl adipate					0.43	MS, RIL	[24]
152	1384	1387	ethyl 9-decenoate			0.58			MS, RIL	[28]
153	1392	1394	ethyl decanoate			12.65	3.59		MS, RIL	[7]
154	1425	1464	diisopropyl adipate			0.19	0.06		MS, RIL	[31]
155	1444	1448	isoamyl octanoate			0.12			MS, RIL	[28]
156	1444	1449	(-)-2-methylbutyl octanoate	0.07					MS, RIL	[28]
157	1456	1440	dimethyl phthalate	0.12				0.33	MS, RIL	[32]
158	1466	1460	ethyl (2E)-3-phenyl-2-propenoate			0.08	0.12		MS, RIL	[18]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	RI _x ¹⁾	RI _s ²⁾	Compound	Relative contents in fractions ³⁾ /%					Basis of identification ⁴⁾	Reference
				a	b	c	d	e		
159	1475		dibutyl 2-methylmalonate				0.23		MS	
160	1480		diethyl pimelate					0.76	MS	
161	1487	1493	propyl decanoate			0.32			MS, RIL	[11]
162	1502		ethyl 9-oxo-nonanoate			0.12		0.03	MS	
163	1516	1505	dibutyl (Z)-2-butenedioate					0.19	MS, RIL	[18]
164	1520		methyl 3-methoxy-4-ethoxybenzoate	0.08					MS	
165	1521	1528	methyl dodecanoate			3.27			MS, RIL	[14]
166	1539	1532	dihydroactinidiolide					0.06	MS, RIL	[18]
167	1575		dibutyl pentanedioate				0.49		MS	
168	1583		diethyl suberate				0.94		MS	
169	1590	1591	ethyl laurate			0.34	0.22		MS, RI	[33]
170	1589	1574	ethyl vanillate	0.14					MS, RIL	[7]
171	1595	1603	diethyl phthalate					0.76	MS, RIL	[34]
172	1613		geranyl isovalerate			0.08			MS	
173	1641	1546	iso-amyl <i>n</i> -decanoate				0.07		MS, RIL	[12]
174	1680	1699	diisobutyl hexanedioate				0.13		MS, RIL	[18]
175	1681		2-allyl-4 δ -dimethoxyaniline					0.12	MS	
176	1683		mono-methyl sebacate				0.05		MS	
177	1713		ethyl pentyl phthalate				0.32		MS	
178	1751		ethyl 9 β -diethoxynonanoate				0.07		MS	
179	1763	1765	benzyl benzoate			0.22			MS, RIL	[33]
180	1776		ethyl allyl phthalate				0.13		MS	
181	1784	1795	ethyl tetradecanoate			0.21	0.17		MS, RIL	[14]
182	1875	1871	diisobutyl phthalate				0.74		MS, RIL	[32]
183	1924	1944	1-butyl 2-isobutyl phthalate				0.07		MS, RIL	[36]
184	1973	1959	dibutyl phthalate				3.18		MS, RIL	[32]
185	1992	1993	ethyl hexadecanoate	0.10		0.21	0.13		MS, RIL	[4]
186	2104	2086	methyl <i>trans</i> -9-octadecenoate			0.07			MS, RIL	[32]
187	2166	2171	ethyl linoleate			0.47			MS, RIL	[14]
188	2478	2485	dioctyl phthalate			0.09	0.32		MS, RIL	[32]
189	2479		diisooctyl phthalate				0.01		MS	
substituted benzenes and their derivatives										
190	763	770	toluene			12.8			MS, RI	[9]
191	868	872	<i>p</i> -xylene			4.54			MS, RI	[37]
192	868	851	ethylbenzene			5.08			MS, RI	[14]
193	889	891	phenylethene			6.82			MS, RIL	[8]
194	891	896	1,2-dimethylbenzene			0.46			MS, RI	[38]
195	963	968	1-methyl-3-ethylbenzene			1.58			MS, RIL	[37]
196	968	985	1,2,4-trimethylbenzene			2.46			MS, RI	[39]
197	992	996	1,3,5-trimethylbenzene			1.06			MS, RIL	[15]
198	1024	1021	1-methyl-2-isopropylbenzene			0.69			MS, RIL	[40]
199	1056	1065	isobutylbenzene			1.52			MS, RIL	[18]
200	1058	1058	1,3-dimethyl-5-ethylbenzene			1.08			MS, RIL	[18]
201	1078	1085	1,2-dimethyl-4-ethyl benzene			0.98			MS, RIL	[39]
202	1139	1138	2,3-dihydro-2-methyl-1 <i>H</i> -indene					0.74	MS, RIL	[18]
203	1162	1163	1,2,3,4-tetrahydronaphthalene				0.67		MS, RIL	[18]
204	1184	1179	naphthalene			11.6			MS, RI	
205	1223		1,4-dihydroxy-2-methylbenzene					0.34	MS	
206	1226		(diethoxymethyl)benzene				0.13		MS	
207	1296	1291	2-methylnaphthalene			5.78			MS, RIL	[41]
208	1310		2,4-dihydroxy-1-ethylbenzene				0.23		MS	
209	1314	1314	1-methylnaphthalene			1.98			MS, RIL	[41]
210	1358	1354	1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene					0.79	MS, RIL	[28]
211	1530	1529	4-isopropyl-1,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene			12.3			MS, RIL	[27]
212	1551	1542	α -calacorene			1.12			MS, RIL	[42]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	RI _x ¹⁾	RI _s ²⁾	Compound	Relative contents in fractions ³⁾ /%					Basis of identification ⁴⁾	Reference
				a	b	c	d	e		
213	1685	1675	4-isopropyl-1,6-dimethylnaphthalene	0.68					MS, RIL	[24]
phenolic compounds										
214	986	989	phenol	0.06					MS, RI	[19]
215	1090	1088	guaiacol	0.09					MS, RI	[18]
216	1281	1280	<i>p</i> -ethylguaiacol	0.11					MS, RIL	[14]
217	1169	1178	4-ethyl-phenol	0.09					0.03 MS, RIL	[18]
218	1191		2-methoxy-5-methylphenol	0.12					MS	
219	1193	1192	<i>p</i> -methylguaiacol	0.08					MS, RIL	[14]
220	1200	1198	2-isopropylphenol						0.02 MS, RIL	[43]
221	1352	1355	syringol	0.04					MS, RIL	[18]
222	1356	1356	eugenol	0.07					MS, RI	[32]
223	1402	1480	propenylguaiacol						0.21 MS, RIL	[18]
224	1404	1412	vanillin	0.12					MS, RI	[18]
225	1509	1519	2,4-di- <i>tert</i> -butylphenol	0.23					0.43 MS, RIL	[14]
226	1514	1513	2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	0.09					0.18 MS, RIL	[30]
227	1604	1609	2,6-dimethoxy-4-allylphenol	0.10					MS, RIL	[14]
acetals										
228	≤700	649	1,1-diethoxymethane						0.36 0.09 MS, RI	[7]
229	727	726	1,1-diethoxyethane	0.78					36.53 6.18 MS, RI	[7]
230	814	813	1,1-diethoxypropane						0.98 MS, RI	[15]
231	858	859	1,1-diethoxy-2-methylpropane						0.12 0.09 MS, RI	[7]
232	929		1,1-diethoxy-butane	0.12					1.34 MS, RI	
233	954	955	1,1-diethoxy-3-methylbutane						0.09 MS, RI	[7]
234	1016		1,1-diethoxypentane						0.19 MS, RI	
235	1079	1075	1,1,3-triethoxy-propane	0.17					0.02 0.07 MS, RI	[15]
236	1092		1,1-diethoxyhexane						0.32 MS, RI	
237	1102		1,3,3-triethoxy-1-propene						5.99 MS	
238	1158	1162	1,1-diethoxypentan-4-one						0.67 MS, RIL	[34]
239	1270		1,1-diethoxy-octane,						0.06 MS, RI	
240	1304		1,1,3,3-tetraethoxypropane						0.94 MS, RI	
241	1381		1,1-diethoxynonane						0.07 MS, RI	
furans										
242	823	816	2-ethoxytetrahydrofuran						0.46 MS, RIL	[19]
243	839	830	furfural	2.81					1.28 MS, RI	[5]
244	918	918	acetylfuran	0.11					0.09 MS, RIL	[36]
245	951		5-methyl-5 <i>H</i> -furan-2-one	0.54					MS	
246	968	972	5-methylfurfural						0.76 MS, RIL	[13]
247	995	1005	benzofuran	7.04					MS, RIL	[36]
248	1007	1005	2-propionylfuran						0.09 MS, RIL	[4]
249	1016		2,5-diethoxytetrahydrofuran						0.13 0.04 MS	
250	1040	1088	5-acetyl-2-methylfuran						0.76 MS, RIL	[18]
251	1078		2-(diethoxymethyl)furan	0.10					0.19 MS	
252	1107	1109	2-methylbenzofuran	2.64					MS, RIL	[43]
253	1111		3-(2-furanyl)-2-propenal						0.91 MS	
254	1167	1159	2-methyl-5-propionylfuran						0.13 MS, RIL	[44]
255	1164	1163	3,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzofuran						0.72 MS, RIL	[35]
256	1285		5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	0.09					MS	
257	1326		5-butylidihydro-4-methyl-2(3 <i>H</i>)-furanone	0.12					0.21 MS	
terpenes										
258	933	1056	β -terpenene	1.82					MS, RIL	[4]
259	1028	1028	limonene	1.52					MS, RIL	[19]
260	1032	1025	eucalyptol						0.12 MS, RIL	[4]
261	1063	1080	isoacetophorone						0.13 MS, RIL	[32]
262	1072	1138	<i>trans</i> -limonene oxide						0.72 MS, RIL	[24]
263	1075	1082	<i>cis</i> -linalool oxide	0.07					0.18 MS, RIL	[17]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

No.	RI _x ¹⁾	RI _s ²⁾	Compound	Relative contents in fractions ³⁾ /%					Basis of identification ⁴⁾	Reference
				a	b	c	d	e		
264	1100	1100	linolool				0.09	0.56	MS, RIL	[18]
265	1109	1111	rose oxide			0.19			MS, RIL	[20]
266	1114	1117	4-isopropenyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol			0.41			MS, RIL	[18]
267	1136	1139	1-terpinenol					0.56	MS, RIL	[45]
268	1147	1143	β -terpineol					0.21	MS, RIL	[15]
269	1153	1155	2 β -dimethyl-5,7-octadien-2-ol					0.29	MS, RIL	[18]
270	1165	1195	5-isopropenyl-2-methylcyclohexanol					0.13	MS, RIL	[18]
271	1175	1172	menthol					0.74	MS, RIL	[24]
272	1194	1189	α -terpinol					0.36	MS, RIL	[18]
273	1223	1218	2 β β -trimethyl-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde			0.08			MS, RIL	[33]
274	1231	1225	nerol					0.24	MS, RIL	[33]
275	1642	1688	juniper camphor					0.18	MS, RIL	[32]
276	1564	1565	<i>trans</i> -nerolidol				0.04	0.16	MS, RIL	[46]
277	1663	1652	α -bisabolol oxide B					0.05	MS, RIL	[35]
278	1687	1684	α -bisabolol					0.26	MS, RIL	[18]
279	1720	1722	<i>all-trans</i> -farnesol	0.08		0.13			MS, RIL	[33]
			others							
280	≤ 700		1-ethoxypropane				0.56	1.42	MS	
281	≤ 700	622	2-ethoxybutane				0.21		MS, RIL	[8]
282	821		1-ethoxy-1-propoxyethane			0.09			MS	
283	855		2-hydroperoxypentane				0.13		MS	
284	872		1-butoxy-1-ethoxyethane			0.41			MS	
285	913		2-ethyl-5-methyl-1,4-dioxane	0.01					MS	
286	914	920	2-ethoxytetrahydropyran			0.19			MS, RIL	[18]
287	977		1-(1-ethoxyethoxy)pentane	0.09				0.29	MS	
288	1029	1056	4-methyl-5-vinylthiazole					0.06	MS, RIL	[47]
289	1047	1048	4-methyl-benzenethiol, <i>m</i> -methylthioanisole					0.46	MS, RIL	[18]
290	1138				0.64				MS, RIL	
291	1148	1144	3 β -dihydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-2 <i>H</i> -pyran			0.12			MS, RIL	[48]
292	1227	1234	benzothiazole					0.76	MS, RIL	[18]
293	1436		2-isopentyl-5-thiophene	0.07					MS, RI	
294	1439		2-isopentyl-5-propylthiophene					0.08	MS	
295	1514		2-methyl-6-methoxyquinoline			0.13			MS	
296	1679		2-butyl-5-hexylthiophene	0.10					MS	
297	1932	1929	9-di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2 β -dione					0.54	MS, RIL	[16]
298	2186	2182	hexadecanamide	0.56					MS, RIL	[16]
299	2270	2135	α -naphthylphenylamine			0.21			MS, RIL	[32]
300	2375		(<i>Z</i>)-9-octadecenamide	0.34					MS	
301	2398	2349	octadecanamide	0.13					MS, RIL	[32]
302	2835	2757	squalene	0.19	0.16				MS, RIL	[32]

1) RI_x: retention index of compound. 2) RI_s: retention index of compound in the reference using the same column. 3) Relative content: the ratio of the peak area of a compound to total peak area. 4) MS: compounds identified by MS spectra; RI: compounds identified by comparison with standards; RIL: compound identified by comparison with the retention indices from literature.

2.2.1 醇类成分

从张裕 XO 白兰地中共鉴定出 30 种醇,其多存在于酸/水性级分(即 a 级分)和极性强的级分 e 中。

2.2.2 醛酮类成分

从张裕 XO 白兰地中共鉴定出 35 种醛酮类物质,其结构差异较大,来源也较为复杂,在原料和整

个白兰地的酿造过程中都能产生。一些成分对白兰地的风味有着重要的作用。

2.2.3 有机酸类成分

从张裕 XO 白兰地中共鉴定出 20 种有机酸都存在于酸/水性级分(即 a 级分),然而由于色谱柱使用的是 HP-5,使得有些已经报道的常见的有机酸未鉴定出,如乙酸等。

2.2.4 酯类成分

从张裕 XO 白兰地中共鉴定出酯类物质 105 种, 表明酯类是白兰地中主要的挥发性成分, 也是白兰地香气组成的主要成分, 其多集中于级分 c 和 e 中, 其中 9 种邻苯二甲酸的酯类均在极性较强的 e 级分中检测出, 分析还鉴定出白兰地特有的来源于橡木的顺式- α -甲基- γ -辛内酯(*cis*- α -methyl- γ -octalactone)。

2.2.5 苯同系物及苯衍生物

从张裕 XO 白兰地中共鉴定出 24 种苯同系物及其衍生物, 这些挥发性成分多来源于橡木, 一部分是通过原白兰地在橡木桶中陈酿期间从橡木中浸提, 另一部分是橡木中的木质素类大分子物质降解或氧化产生, 因为在新蒸馏的白兰地中未检测到这些成分^[1]。

2.2.6 酚类成分

从张裕 XO 白兰地中共鉴定出 14 种酚类成分, 由于其极性较大, 因此多存在于酸/水性级分。酚类成分也多来源于橡木, 是在橡木桶中长期贮藏过程中木质素等成分降解的产物, 它们是白兰地特殊风味的主要来源, 因此在新蒸馏的葡萄白兰地中极少^[1]。

2.2.7 缩醛成分

缩醛在蒸馏酒的香气中起着重要的作用, 在张裕 XO 白兰地中也分离到 14 种缩醛, 存在于分离的各个级分, 表明缩醛的极性差异较大。

2.2.8 呋喃类成分

通过分离、浓缩和鉴定从张裕 XO 白兰地中鉴定出 16 种呋喃类挥发性成分, 一般认为呋喃类挥发性成分是在白兰地原葡萄酒蒸馏过程中和橡木烤制的过程中形成^[1], 对白兰地的风味有重要影响。

2.2.9 萜类成分

在张裕 XO 白兰地中鉴定出 22 种萜类挥发性成分, 由于其极性差异较大, 多被富集在级分 c 和 e 中。一般认为萜类挥发性成分来源于葡萄, 通过发酵游离出来, 经过蒸馏进入白兰地^[1]。

2.2.10 其他类成分

多为含氮和硫、氧和氮的杂环类物质, 这些成分一般极性较强, 因此集中于级分 a 和极性强的级分 e 中。

3 结论

本文采用适当的预处理方法为 GC-MS 分析提供了适宜的挥发性成分的数量和质量, 使得 GC-MS 鉴定更加准确可靠, 在白兰地样品挥发性物质的鉴定中起到了较佳效果。本工作从张裕 XO 级白兰地

中鉴定出 302 种挥发性成分, 其中醇 30 种、醛酮类 35 种、酸类 20 种、酯类 104 种、苯同系物及其衍生物 24 种、酚类物质 14 种、缩醛 14 种、呋喃类 16 种、萜烯类 22 种和其他物质 23 种。该分析方法的建立和这些挥发性物质的鉴定为定量研究白兰地中香气物质、特征香气成分及其不同产品中特征香气的差异, 以及对整个白兰地的酿造技术的改进具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Ledauphin J, Saint-Clair J F, Lablanquie O, et al. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(16): 5124
- [2] Peng J, Sheng H, Jiang Z J, et al. *Sino-overseas Grapevine & Wine* (彭军, 盛慧, 姜忠军, 等. 中外葡萄与葡萄酒), 2005(1): 46
- [3] Plutowska B, Wardencki W. *Food Chem*, 2007, 101(2): 845
- [4] Fan W L, Qian M C. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(7): 2695
- [5] Fan W L, Qian M C. *Flavour Frag J*, 2006, 21(2): 333
- [6] Majdak A, Herjavec S, Orlic S, et al. *Food Technol Biotech*, 2002, 40(2): 103
- [7] Fan W L, Qian M C. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(20): 7931
- [8] Timon M L, Ventanas J, Martin L, et al. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(12): 5143
- [9] Pino J A, Marbot R, Fuentes V. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(13): 3836
- [10] Counet C, Callemien D, Ouwerx C, et al. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2385
- [11] Estrada E, Gutierrez Y. *J Chromatogr A*, 1999, 858(2): 187
- [12] Ferreira V, Aznar M, Lopez R, et al. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(10): 4818
- [13] Ruther J. *J Chromatogr A*, 2000, 890(2): 313
- [14] Ansorena D, Gimeno O, Astiasaran I, et al. *Food Res Int*, 2001, 34(1): 67
- [15] Ledauphin J, Guichard H, Saint-Clair J F, et al. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(2): 433
- [16] Boulanger R, Crouzet J. *Food Chem*, 2001, 74(2): 209
- [17] Siegmund B, Murkovic M. *Food Chem*, 2004, 84(3): 367
- [18] Shellie R A, Marriott P J. *Analyst*, 2003, 128(7): 879
- [19] Alonzo G, del Bosco S F, Palazzolo E, et al. *Flavour Frag J*, 2000, 15(4): 258
- [20] Marti M P, Mestres M, Sala C, et al. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(27): 7861
- [21] Lalel H J D, Singh Z, Tan S C. *Postharvest Biol Tec*, 2003, 29(2): 205
- [22] Mimica-Dukic N, Bozin B, Sokovic M, et al. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(9): 2485
- [23] Shalit M, Katzir N, Tadmor Y, et al. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(2): 794
- [24] Stojanovic G, Palic R, Alagic S, et al. *Flavour Frag J*, 2000, 15(5): 335
- [25] Bicalho B, Pereira A S, Aquino Neto F R, et al. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(4): 1167
- [26] Demyttenaere J C R, Dagher C, Sandra P, et al. *J Chrom-*

- atogr A, 2003, 985(1/2):233
- [27] Aghel N, Yamini Y, Hadjiakhoondi A, et al. *Talanta*, 2004, 62(2):407
- [28] Zrira S, Elamrani A, Benjlilali B. *Flavour Frag J*, 2003, 18(6):475
- [29] Guisto R, Smith S R, Stuart J D, et al. *J Chromatogr Sci*, 1993, 31(6):225
- [30] Velickovic D T, Randjelovic N V, Ristic M S, et al. *J Serb Chem Soc*, 2003, 68(1):17
- [31] Skaltsa H D, Demetzos C, Lazari D, et al. *Phytochemistry*, 2003, 64(3):743
- [32] Ramarathnam N, Rubin L J, Diosady L L. *J Agric Food Chem*, 1993, 41(6):933
- [33] Couladis M, Tsortanidou V, Francisco-Ortega J, et al. *Flavour Frag J*, 2001, 16(2):103
- [34] Mateo J, Zumalacarregui J M. *Meat Sci*, 1996, 44(4):255
- [35] Flamini G, Cioni P L, Morelli I. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(5):1382
- [36] Tirillini B, Verdelli G, Paolocci F, et al. *Phytochem*, 2000, 55(8):983
- [37] Engel E, Baty C, Corre D, et al. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(22):6459
- [38] Pino J A, Almora K, Marbot R. *Flavour Frag J*, 2003, 18(6):492
- [39] Kim T H, Thuy N T, Shin J H, et al. *J Agric Food Chem*, 2000, 48(7):2877
- [40] Asgary S, Naderi G A, Sattary A, et al. *Atherosclerosis Supplements*, 2003, 4(2):294
- [41] Sandercock P M L, Pasquier E D. *Forensic Sci Int*, 2003, 134(1):1
- [42] Bougatsos C, Meyer J J M, Magiatis P, et al. *Flavour Frag J*, 2003, 18(1):48
- [43] Re-Poppi N, Santiago-Silva M R. *Chromatographia*, 2002, 55(7/8):475
- [44] Ames J M, Guy R C E, Kipping G J. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(9):4315
- [45] Fokialakis N, Melliou E, Magiatis P, et al. *Flavour Frag J*, 2003, 18(1):39
- [46] Salido S, Altarejos J, Noguera M, et al. *J Ethnopharmacol*, 2002, 81(1):129
- [47] Gijs L, Piraprez G, Perpete P, et al. *Food Chem*, 2000, 69(3):319
- [48] Perez-Alonso M J, Velasco-Negueruela A, Pala-Paul J, et al. *Biochem Syst Ecol*, 2003, 31(1):77

书 讯

质谱技术丛书

王光辉 苏焕华 赵墨田 主编

化学工业出版社出版的《质谱技术丛书》,由我国质谱界著名专家王光辉、苏焕华、赵墨田主编,国内20余位在科研与教学第一线的质谱专家共同编著。这些专家将他们具有的深厚基础知识和丰富实践经验总结著录于书中,使本丛书第一次较系统、全面、深入浅出地介绍了现代质谱技术基础、应用技术和发展前沿。其技术内容先进、科学性强,应用实例具体、实用,能满足不同层次与水平的质谱工作者的需求。本丛书共分九分册。

已经出版的6个分册:

- | | | | | |
|----------------------|---------|--------------------|------------|------------|
| 《有机质谱解析》 | 王光辉 等编著 | ISBN 7-5025-7566-9 | 2005-10 出版 | 定价 28.00 元 |
| 《无机质谱概论》 | 赵墨田 等编著 | ISBN 7-5025-8161-8 | 2006-03 出版 | 定价 39.00 元 |
| 《同位素质谱技术与应用》 | 黄达峰 等编著 | ISBN 7-5025-8224-X | 2006-04 出版 | 定价 39.00 元 |
| 《电感耦合等离子体质谱技术与应用》 | 刘虎生 等编著 | ISBN 7-5025-7205-8 | 2005-08 出版 | 定价 39.00 元 |
| 《色谱质谱联用技术》 | 盛龙生 等编著 | ISBN 7-5025-7929-X | 2006-02 出版 | 定价 32.00 元 |
| 《有机质谱在环境农业和法庭科学中的应用》 | 王维国 等编著 | ISBN 7-5025-8172-3 | 2006-05 出版 | 定价 39.00 元 |

即将出版的3个分册:

- | | |
|-----------------|---------|
| 《无机质谱概论》 | 赵墨田 等编著 |
| 《有机质谱在生物医药中的应用》 | 杨松成 等编著 |
| 《有机质谱在石油化学中的应用》 | 苏焕华 等编著 |

化学工业出版社

购书热线 (010) 64518888 64519686(传真)

地址 北京市东城区青年湖南街13号

电子邮件: goushu999@126.com

邮编: 100011