

快速气相色谱法分析白酒中的香味组分

张超¹, 胡可萍², 端裕树¹, 曹磊¹, 武杰³

(1 岛津国际贸易(上海)有限公司北京分析中心, 北京 100020; 2 北京化工大学, 北京 100029;
3 中国石油勘探开发研究院, 北京 100080)

摘要: 中国的传统白酒里含有多种香味组分, 包括醇类、醛类、酸类和酯类, 它们的比率决定着白酒的香型和品质。这些组分可以使用气相色谱仪进行很好的分析并定性和定量。为了缩短分析时间, 建立了一种快速检测白酒中香味组分的气相色谱法。采用该方法, 用 20 m × 0.1 mm × 0.1 μm 的熔融石英毛细管柱在 12 min 之内完成了对白酒中香味组分的分析, 分析时间只是传统色谱方法的三分之一。该方法的重现性良好。

关键词: 快速气相色谱; 香味组分; 白酒

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2007)04-0586-04 栏目类别: 研究论文

Analysis of Flavor Compositions of Chinese Distillate Spirits by Fast Gas Chromatography

ZHANG Chao¹, HU Keping², HASHI Yuki¹, CAO Lei¹, WU Jie³

(1. Analytical Applications Center, Shimadzu International Trading (Shanghai) Co. Ltd., Beijing 100020, China;
2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
3. PetroChina Exploration and Development Research Institute, Beijing 100080, China)

Abstract Many kinds of flavor compositions exist in Chinese traditional distillate spirits (liquor), including alcohols, aldehydes, organic acids and esters, the ratios of which decide the flavor and quality of the liquor. In general, these components can be analyzed qualitatively and quantitatively by gas chromatography. However, the traditional analytical method takes longer analysis time. To shorten the analysis time, a fast gas chromatographic method was developed for analyzing the flavor compositions in Chinese liquors. Good results were obtained using a 20 m × 0.1 mm × 0.1 μm fused-silica capillary column with analysis time within 12 minutes. Moreover, the reproducibility of this method was also very good, and the relative standard deviations (RSDs) of most components were less than 5% except the acids because of their higher boiling points.

Key words fast gas chromatography; flavor compositions; Chinese distillate spirits

作为世界五大蒸馏酒之一的中国白酒有着悠久的历史 and 独特的酿造工艺。经过检测确认白酒中含有超过 100 种的香味组分 (包括醇类、醛类、酸类和酯类等), 这些组分的比例决定了白酒的香型和品质, 因此在白酒的酿造和勾兑过程中对它们进行控制具有很重要的意义。白酒的质量控制即香味组分的分析可通过气相色谱来进行。当前, 大部分的白酒企业采用以气相色谱直接进样的方法来进行分析^[1, 2]。对白酒中的香味组分进行分析最重要的是要保证微量组分能很好地被检出^[2]。白酒中的香味来源于多种组分, 其中最主要的是醇类和酯类; 另外, 白酒中还含有大量的乙醇和水。出于对饮酒者

健康的考虑, 在白酒的生产过程中需要对甲醇、异丁醇、异戊醇的浓度进行严格的控制。而乙酸乙酯、乳酸乙酯和己酸乙酯这三种酯的含量占白酒中酯类总量的 90%, 它们的浓度和比例对白酒的香型起着决定性的作用。

从 1961 年 Desty 等^[3]最先提出快速气相色谱法后, 该方法已被成功地应用到精油、多氯联苯 (PCB) 混合物、药物和农药等分析领域, 但是快速气相色谱法分析白酒还少有报道。快速气相色谱法可以显著地缩短样品的分析时间, 减少样品的损耗, 具有很广阔的应用前景^[4-6]。目前, 常用的白酒香味组分分析方法的分析时间较长, 很难满足大量样

品的快速分析。本文采用快速气相色谱法检测, 利用多内标定量法进行定量, 所建立的方法具有回收率高、操作简单和重现性良好的特点。本文还对快速气相色谱法和传统的气相色谱法分析白酒中香味组分的实验过程和得到的检测结果进行了比较, 并对前者的实验条件进行了优化。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GC-2010 AF 气相色谱仪, 配 GC-Solution 工作站、AOC-20i 自动进样器、火焰离子化检测器 (FID) 和电子压力控制器 (APC) (日本岛津公司)。

叔戊醇、乙酸正戊酯和 2-乙基丁酸标准品 (Aldrich Co), 乙醇 (Fisher Co, 色谱纯)。

1.2 样品和内标物 (IS)

1.2.1 白酒样品

茅台酒 (贵州茅台酒股份有限公司生产)。

1.2.2 内标溶液的配制

分别以叔戊醇、乙酸正戊酯和 2-乙基丁酸标准品为内标物 1, 2, 3 各取 2 mL 分别置于 100 mL 容量瓶中, 然后用 60% (体积分数) 的乙醇水溶液分别准确定容。内标溶液应在 4 °C 以下保存。在 10 mL 样品中加入 3 种内标溶液各 0.1 mL。

1.3 样品处理

中国的白酒属于蒸馏酒, 所有的组分均具有很强的挥发性, 可以选用耐酸的极性毛细管柱直接进样分析而无需对样品进行处理^[7, 8]。由于水在 FID 检测器上没有响应, 因此白酒中的大量水分不会对分析结果产生影响。

1.4 色谱条件

1.4.1 常规色谱条件^[9-12]

DB-WAX (聚乙二醇键合交联固定相) 熔融石英毛细管色谱柱 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm (美国 J&W 公司)。进样口温度 230 °C, 进样体积 0.8 μL, 分流比 1:30 载气为高纯氮气, 采用恒压方式 (80 kPa) 控制; 柱温采用程序升温: 初温 50 °C, 保持 2 min 后以 5 °C/min 的升温速率升至 190 °C 再以 10 °C/min 的升温速率升至 220 °C 并保持 20 min (总时间: 53 min); 检测器温度 240 °C; 氢气流量为 30 mL/min, 空气流量为 300 mL/min, 尾吹气流量为 30 mL/min。

1.4.2 快速色谱条件

DB-WAX (聚乙二醇键合交联固定相) 熔融石英毛细管色谱柱 20 m × 0.1 mm × 0.1 μm (美国 J&W 公司)。进样口温度 230 °C, 进样体积 0.8 μL, 分流比 1:180 载气为高纯氮气, 采用恒压方式 (400

kPa) 控制; 柱温采用程序升温: 初温 36 °C, 保持 2.5 min 后以 20 °C/min 的速率升温至 70 °C, 再以 30 °C/min 的速率升温至 180 °C, 最后以 50 °C/min 的速率升到 220 °C 并保持 3 min (总时间: 12 min); 检测器温度 260 °C; 氢气流量为 30 mL/min, 空气流量为 300 mL/min, 尾吹气流量为 30 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 快速气相色谱法分析条件的优化

2.1.1 毛细管色谱柱的选择

白酒中 99% 的成分是水和乙醇, 其余绝大部分的组分也都是极性化合物, 所以应该选用键合交联的聚乙二醇作为色谱柱的固定相^[12]。色谱柱的内径为 100 μm, 柱容量是 5~10 ng, 先选用了 10 m 长的毛细管柱, 但发现许多主要的组分峰有很严重的重叠, 很难进行定性和定量, 需要增加柱长以提高分离度, 因此选用 20 m 长的毛细管柱来对样品进行分析。虽然分析时间增加了一些, 但是白酒中的主要组分得到了很好的分离。

2.1.2 载气和柱头压力的选择

以高纯氮气作为载气^[12]。由于色谱柱内径由常规色谱法的 0.32 mm 缩小至 0.1 mm, 因而需要提高柱头压力以达到合适的柱流量。但柱头压力过高, 组分的分离度会降低并出现组分峰重叠, 组分的定性和定量会变得困难; 柱头压力过小, 半峰宽会增加并会出现拖尾峰, 延长了分析时间。合适的柱头压力可以减小峰展宽, 提高分离度。实验证明本方法选择 400 kPa 的柱压是适宜的。

2.1.3 柱温程序的选择

延长初始柱温的保留时间, 沸点较低的几个组分可以得到很好的分离, 所以在本方法中将 36 °C 的初始柱温保持 2.5 min。为了获得更稳定的基线和避免样品峰重叠, 选择了温和的程序升温速率。通过实验, 得到“1.4.2”节中所述的升温程序。

2.1.4 分流比的选择

任何最优化的色谱分析方法都是分析速度、样品容量和分离度之间的平衡选择。较小的样品容量是快速气相色谱法的主要不足^[13], 会导致含量较低的组分即较小的组分峰难以被检测到。为了减小带宽, 需要增加分流比。通过实验, 在快速气相色谱法中选择分流比为 1:180, 而常规色谱法中分流比为 1:30。在各自的分流比条件下, 对样品采用两种方法进行分析, 各组分均得到了良好的分离。

2.2 快速色谱与常规色谱法的比较

常规色谱法采用的是中口径 (0.32 mm i.d.) 毛细管柱, 而快速色谱法采用的是细口径 (0.1 mm

i d)毛细管柱。尽管在常规色谱中采用中口径的毛细管柱也能取得满意的分析效果,但如果日常分析的样品量很大的话就需要很长的分析时间。使用快速色谱法,可在 12 m in 内完成分析,加上仪器降温 and 平衡时间,单个样品的分析周期也只需 18 m in,大大地节省了分析时间,同时也能很好地满足

质量控制的要求。图 1-a 中的 I 和 II 分别是用常规色谱法和快速色谱法分析茅台酒样品的结果,图 1-b 是快速色谱法分析白酒定性混合标样(中国食品工业发酵工业研究院提供)的色谱图。从色谱图中可看到,一些较难分离的化合物(如丁酸乙酯和丙醇、乳酸乙酯和己醇等)都能很好地分离。

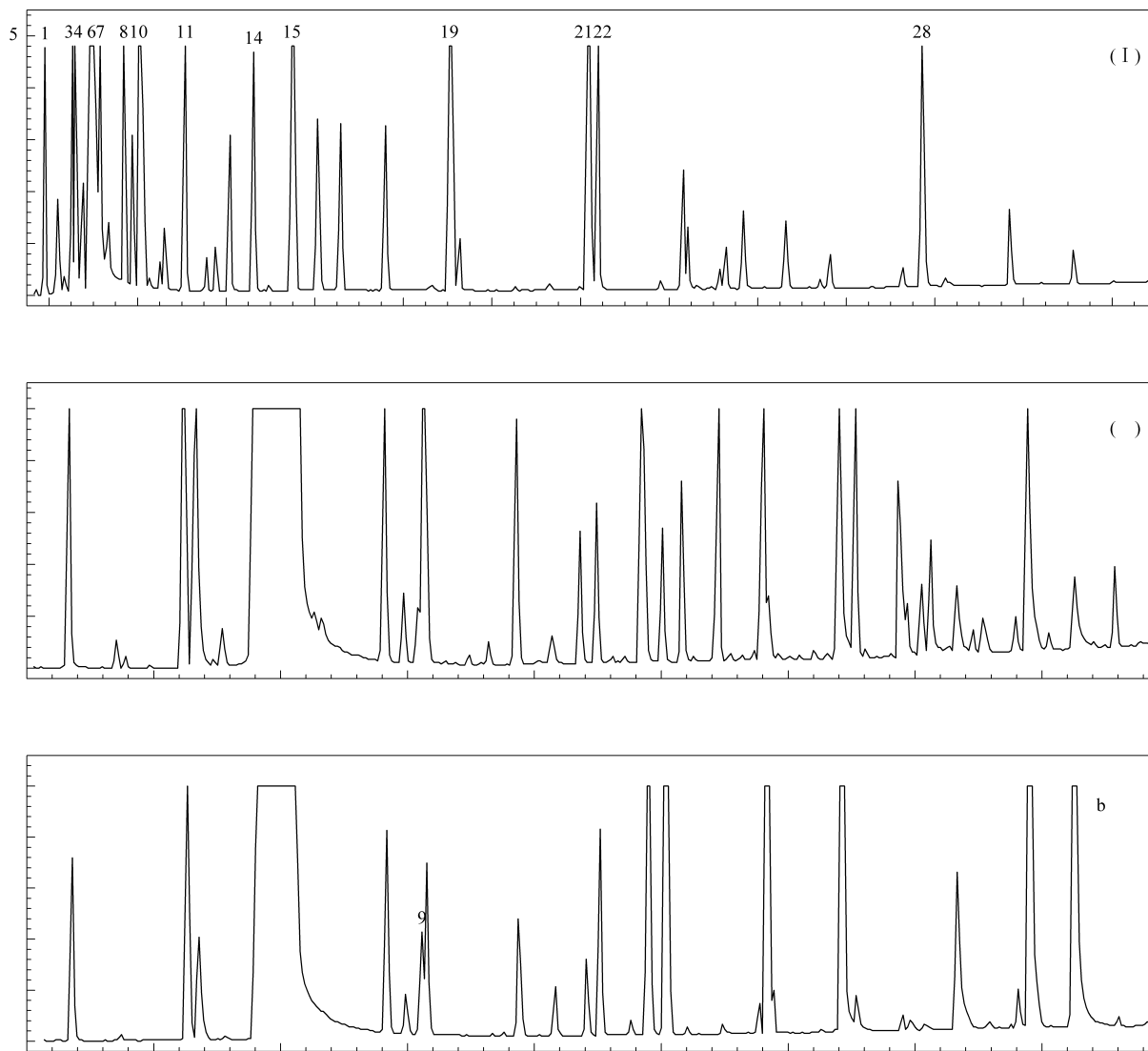


图 1 (a)茅台酒样品和(b)白酒定性混合标样的色谱图

Fig 1 Chromatograms of (a) a Mao Tai Liquor and (b) a mixed standards of distillate spirits

a (I): conventional GC; a (II): the fast GC; b the fast GC

Peaks 1 acetaldehyde 2 ethyl formate 3 ethyl acetate 4 acetal+ methanol 5 isovaleraldehyde 6 ethanol 7 amylene alcohol (IS1); 8 sec-butanol 9 ethylbutyrate 10 propanol 11 isobutanol 12 ethylvalerate 13 butanol 14 amylacetate (IS2); 15 isoamylalcohol 16 ethylcaproate 17 amylalcohol 18 3-hydroxy-2-butanone 19 ethyllactate 20 hexanol 21 acetic acid 22 furfuraldehyde 23 propanoic acid 24 1,2-trimethylene glycol 25 butyric acid 26 isopentanoic acid 27 valeric acid 28 2-ethylbutanoic acid (IS3); 29 hexanoic acid 30 β-phenylethylalcohol

2.3 定性和定量

由于白酒中的微量组分决定了白酒的品质,因此准确地对这些物质定性和定量在白酒生产的质量控制中尤为重要。快速气相色谱法由于出峰速度快,半峰宽窄,需要检测器快速响应和快速采集数

据^[6]。各组分的定性依赖于标准物质与样品峰的保留时间的比较以及参考文献 [14] 的定性结果。而定量则采用成熟的内标法来完成,利用 3 种内标物定量,不同沸点和不同挥发度的组分选择与之对应的内标物,可以减小热歧视效应带来的误差^[7]。

醇类组分, 醛和酯类组分, 乳酸乙酯和酸类组分可分别由叔戊醇 (IS1, 图 1-a 中峰 7)、乙酸正戊酯 (IS2, 图 1-a 中峰 14)、2-乙基丁酸 (IS3, 图 1-a 中峰 28) 3 种内标物定量。

2.4 重现性

采用白酒定性混合标样考察快速气相色谱法重现性, 取得了满意的结果。每个样品平行进样 3 次后计算其中主要组分定量结果的相对标准偏差 (RSD), 结果见表 1。白酒的质量控制中重要的指标己酸乙酯的含量有着极小的相对标准偏差; 酸类组分的 RSD 值范围在 6.34% ~ 11.06% 之间, 这是由于酸的沸点较高, 热歧视效应对于分析结果的影响比较明显; 其余组分的 RSD 值均小于 5%。说明重现性数据可以满足白酒日常分析的质量控制的要求^[15]。

表 1 白酒定性混合标样中主要组分定性、平均浓度和相对标准偏差 (RSD)

Table 1 Peak identifications, mass concentrations and relative standard deviations (RSD) of main compounds from a mixed standard of distillate spirits

Peak	Composition	Content	
		found / (mg/L)	RSD (n = 3) /%
1	acetaldehyde (乙醛)	206.3	2.17
3	ethyl acetate (乙酸乙酯)	657.5	0.25
4	acetal + methanol (乙缩醛 + 甲醇)	171.3	3.16
8	sec-butanol (仲丁醇)	36.0	0.79
9	ethyl butyrate (丁酸乙酯)	141.8	2.22
10	propanol (丙醇)	172.6	1.90
11	isobutanol (异丁醇)	93.0	1.15
12	ethyl valerate (戊酸乙酯)	53.1	2.84
13	butanol (丁醇)	46.8	0.52
15	isoamyl alcohol (异戊醇)	364.4	0.70
16	ethyl caproate (己酸乙酯)	1549.3	0.22
19	ethyl lactate (乳酸乙酯)	739.8	3.75
21	acetic acid (乙酸)	466.5	11.06
25	butyric acid (丁酸)	156.8	8.17
27	valeric acid (戊酸)	18.7	7.21
29	hexanoic acid (己酸)	400.8	6.34

2.5 回收率

在二锅头白酒样品 (北京红星二锅头酒厂生产) 中添加不同质量的己酸乙酯计算回收率, 结果见表 2。同时, 在 50% 的乙醇溶液中添加 3 种能快速分离的组分丙醇、异丁醇和异戊醇计算回收率, 结果见表 2。该结果表明, 采用快速气相色谱法分析白酒中的香味组分, 进样口热歧视效应带来的影响很小, 分析精度高, 可满足对白酒组分定量的要求。

表 2 白酒样品加标回收率的结果和相对标准偏差 (n = 3)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations of distillate spirit samples by fast GC (n = 3)

Adding analyte	Added/ (mg/L)	Recovery/ %	RSD/ %
Ethyl caproate	1000.0	107	0.49
Ethyl caproate	500.0	109	0.55
Propanol	1000.0	94	1.30
Isobutanol	1000.0	84	1.01
Isoamyl alcohol	1000.0	91	0.94

3 结论

采用快速气相色谱法可在 12 min 内完成白酒样品中香味组分的大多数组分的分析, 单次样品分析周期也仅为 18 min, 仅为常规气相色谱法的三分之一, 而且快速色谱条件不会影响对组分准确地定性与定量。此方法可应用于日常的白酒样品分析, 也可应用到类似的复杂样品的分析中。

参考文献:

- [1] Liu H W. Method and Application of Gas Chromatography. Beijing: Chemical Industry Press (刘虎威. 气相色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社), 2000
- [2] Zhang X L, Hu G D. Chinese Journal of Chromatography (张晓磊, 胡国栋. 色谱), 2002, 20(5): 471
- [3] Desty D H, Gokkup A, Swanton W T. Gas Chromatography. New York: Academic Press, 1962: 105
- [4] Wu J, Cao L, Li Y M, Hashi Y. Chinese Journal of Chromatography (武杰, 曹磊, 李英明, 端裕树. 色谱), 2004, 22(5): 479
- [5] Meng Z, Wen D W, Liao Y P, Liu H W. Chinese Journal of Chromatography (孟哲, 文大为, 廖一平, 刘虎威. 色谱), 2007, 25(2): 254
- [6] Wu J, Cao L. Proc of 24th Annual Conference of Chinese Chemical Society. Changsha (武杰, 曹磊. 中国化学会第二十四届学术年会论文集. 长沙), 2004
- [7] Cai X Y. Liquor Making (蔡心尧. 酿酒), 2004, 31(3): 7
- [8] Hu G D. Food and Fermentation Industries (胡国栋. 食品与发酵工业), 2003, 29(10): 65
- [9] Chen T K, Phillips J G, Durr W. J Chromatogr A, 1998, 811: 145
- [10] Bondia-Pons J, Castellote A J, Lopez-Sabater M C. J Chromatogr B, 2004, 809: 339
- [11] Buyer J S. J Microbiol Methods, 2003, 54: 117
- [12] Cai X Y, Yin J J, Hu G D. Chinese Journal of Chromatography (蔡心尧, 尹建军, 胡国栋. 色谱), 1997, 15(5): 367
- [13] Mondeillo L, Casilli A, Tranchida P Q, Costa R, Chiuffalo B, Dugo P, Dugo G. J Chromatogr A, 2004, 1035: 237
- [14] Cheng J S. Liquor Making Science and Technology (程劲松. 酿酒科技), 2006(8): 107
- [15] Liu J G. Liquor Making Science and Technology (刘炯光. 酿酒科技), 2001(2): 71