

茅台迎宾酒 GC/MS 分析条件优化及成分鉴定

张永生, 张小昊, 李 波, 魏新军

(河南科技学院食品学院, 河南 新乡 453003)

摘要: 利用气相色谱-质谱联用技术(GC/MS)分析鉴定了茅台迎宾酒中的微量成分。以二氯甲烷为萃取剂对茅台迎宾酒中的微量成分进行了萃取,然后用真空旋转蒸发器将其浓缩。通过对 GC/MS 的条件优化,使各成分得到了较好的分离,结合 NIST 质谱图库检索技术对分离的化合物进行鉴定,应用色谱峰面积归一化法测定各成分的相对含量。共鉴定出 61 种微量成分,相对含量较高的成分主要有己酸乙酯、乳酸乙酯、正戊醇、己酸和糠醛等。

关键词: 气相色谱-质谱; 茅台迎宾酒; 微量成分; 分析

中图分类号: TS261.7; O657.63; TS262.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2011)11-0110-03

Optimization of GC/MS Analytic Conditions for Maotai Yingbin Liquor & Identification of Its Compositions

ZHANG Yongsheng, ZHANG Xiaohao, LI Bo and WEI Xinjun

(Department of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, He'nan 453003, China)

Abstract: The trace components in Maotai Yingbin liquor were analyzed by GC/MS. Dichloromethane was used as extracting agent for the extraction, and then vacuum rotatory evaporator was used for the concentration. Through the optimization of GC/MS analytic conditions, each trace component was separated successfully, and the separated components were identified by using the NIST mass spectrum map storage retrieval technology, and their relative content was determined by using chromatograph peak area normalization. There were 61 kinds of trace components in total identified in the analysis. Among them, ethyl capronate, ethyl lactate, 1-pentanol, hexanoic acid and furfural etc. had relatively higher content.

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

目前,国内外围绕白酒成分分析开展的研究有很多。特别是自气相色谱技术以其特有的三高一快(高灵敏度、高分离效能、高选择性、快速分析)的优点广泛应用于酿酒工业以来,对白酒各主要成分的研究更是层出不穷。茅台迎宾酒自上市以来受到了广大消费者的亲睐。但到目前为止,未检索到运用气质联用技术对茅台迎宾酒进行成分分析的研究报道。本试验在参考许荣年^[1]、王贞强^[2]、吴天祥^[3]、程传格^[4]、尤廷秀^[5]等人对各种酒成分研究的基础上,对茅台迎宾酒进行了 GC/MS 分析,并对其微量成分进行鉴定。本试验的研究结果可以为茅台迎宾酒中风味物质的分析确定、感官质量评价体系的构建以及生产过程中的质量控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

基金项目 河南省教育厅自然科学基金计划(2007550007),河南科技学院科技创新基金(201001)。

收稿日期:2011-08-26

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,研究方向:分析检测技术,E-mail:wxj@hist.edu.cn。

优先数字出版时间 2011-10-12;地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20111012.0924.001.html?uid=>。

茅台迎宾酒(53 %vol,贵州茅台酒股份有限公司)。

二氯甲烷(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;无水硫酸钠(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

SHZ-D(III)型循环水式真空泵(河南智诚科技发展有限公司);RE-5299 旋转蒸发器(河南智诚科技发展有限公司);MD100-2 上皿电子天平(上海市天平仪器厂);TRACE GC ULTRA -DSQII 气相色谱-质谱联用仪(美国菲尼根公司);Thermo TR-5MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),Xcalibur 色谱工作站;2005 版 NIST 图库。

1.3 试验方法

1.3.1 样品的处理

表1 茅台迎宾酒色谱条件优化方案

项目	色谱条件
第1次	柱温起始温度为50℃,保持1 min后,以10℃/min升温至250℃,保持1 min;载气流速为1 mL/min;进样口温度250℃;进样量1.0 μL。
第2次	柱温起始温度为50℃,保持1 min后,以5℃/min升温至150℃,保持1 min;再以10℃/min升温至190℃,保持1 min;再以15℃/min升温至250℃,保持5 min;其他仪器条件同第1次优化条件。
第3次	柱温起始温度为50℃,保持1 min后,以5℃/min升温至135℃,保持1 min;再以20℃/min升温至235℃,保持1 min;再以5℃/min升温至250℃,保持5 min;其他仪器条件同第1次优化条件。
第4次	柱温起始温度为50℃,保持1 min后,以3℃/min升温至95℃,保持1 min;再以5℃/min升温至135℃,保持1 min;再以20℃/min升温至235℃,保持1 min;再以5℃/min升温至250℃,保持2 min;其他仪器条件同第1次优化条件。

取 100 mL 酒样,分别用 100 mL、50 mL、50 mL 二氯甲烷萃取 3 次。每次萃取适度摇动 15 min,而后静置 5 min,合并萃取液,经 30 g 无水硫酸钠脱水,经滤纸过滤后,用旋转真空蒸发器浓缩至 1~2 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤后供 GC/MS 分析用。

1.3.2 仪器条件

1.3.2.1 色谱条件

柱温:起始温度 50℃,保持 1 min 后,以 3℃/min 升温至 95℃,保持 1 min;再以 5℃/min 升温至 135℃,保持 1 min;再以 20℃/min 升温至 235℃,保持 1 min;再以 5℃/min 升温至 250℃,保持 2 min;

载气:高纯氦气(>99.999%);载气流速:1 mL/min;进样口温度:250℃;进样量:1.0 μL,不分流。

1.3.2.2 质谱条件

离子源温度:200℃;连接杆温度:250℃;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;检测器温度:250℃;质量扫描范围:50~650 amu;溶剂延迟:3 min。

2 结果与分析

2.1 仪器条件优化

本试验主要对升温程序进行了优化,以使各成分得到较好分离,优化条件结果见表 1。

经过上述 4 次条件优化,各组分得到了较好的分离,第 4 次优化后的色谱图见图 1。

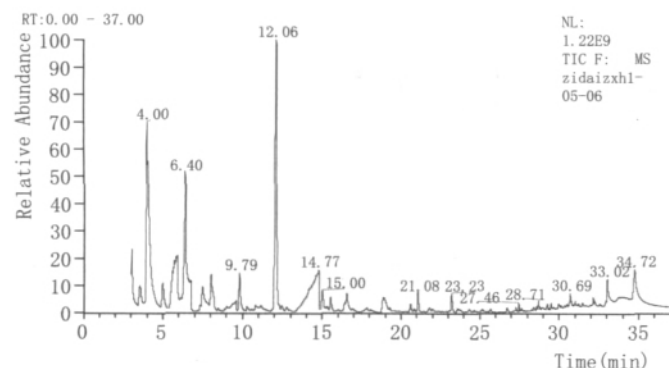


图1 茅台迎宾酒总离子流色谱图(Thermo TR-5MS 色谱柱)

2.2 样品成分分析

按 1.3 所示方法和条件进行分析,在样品色谱图中提取各成分的质谱图,经 2005 版 NIST 质谱图库检索,确定各成分的名称和相对含量。由于溶剂二氯甲烷中一些含量较高的成分在样品色谱图上也形成了较明显的峰,在对酒样成分进行确定时,排除溶剂中成分影响后,将茅台迎宾酒中所含微量成分进行分类,结果见表 2。

从表 2 可以看出,在茅台迎宾酒中共检测到 61 种微量成分,共得到 25 种酯类、7 种醇、8 种酸、8 种烷烃、4 种醛、4 种吡嗪、2 种酮、1 种苯的衍生物、1 种咪唑衍生物和 1 种二硫化物。其中,含量较高的化合物有酯类、醇类、酸类、醛类,其分别占总量的 37.82%、26.33%、16.45%、10.18%。相对含量较高的酯类有己酸乙酯(18.37%)、乳酸乙酯(9.73%)、丁酸乙酯(1.78%)等;相对含量较高的醇类有正戊醇(21.24%)、苯乙醇(1.98%)、正丁醇(1.40%)、正己醇(1.35%)等;相对含量较高的酸类有己酸(13.28%)、丙基丙二酸(1.18%)等;相对含量较高的醛类有糠醛(7.66%)、乙缩醛(1.59%)等;相对含量较高的烷烃有 1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷(2.44%)等。

3 结论

经过对茅台迎宾酒的萃取、浓缩处理以及对仪器条件的优化,将处理好的酒样进行 GC/MS 分析,结合 NIST 质谱图库检索技术对分离的化合物进行鉴定,应用色谱峰面积归一化法测定各成分的相对含量。结果表明,在该试验中所用茅台迎宾酒中共检测到 61 种微量成分。其中,含量较高的化合物有酯类、醇类、酸类、醛类,相对含量较高的成分主要有己酸乙酯、乳酸乙酯、正戊醇、己酸和糠醛等。

该研究结果为茅台迎宾酒中风味物质的分析确定和对感官质量评价体系的构建提供了科学依据。随着仪器分析水平的不断提高,对该酒的成分分析会更加深入,但以后的研究应注重对茅台迎宾酒主要风味成分的形成机理进行研究,以利于控制好影响该酒特殊风味形成的主要因素,生产出品质优良稳定的茅台迎宾酒。

表2 茅台迎宾酒中各微量成分GC/MS分析结果

序号	保留时间 (min)	化学名称	相对含量 (%)	序号	保留时间 (min)	化学名称	相对含量 (%)
1	12.06	己酸乙酯	19.34	32	27.83	叔十六硫醇	0.02
2	5.84	乳酸乙酯	10.24	33	14.77	己酸	13.98
3	4.99	丁酸乙酯	1.87	34	9.63	丙基丙二酸	1.24
4	33.02	2,6-十六烷基-1-(+)-抗坏血酸酯	1.24	35	6.71	丁酸	1.19
5	15.00	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	1.20	36	21.81	辛酸	0.29
6	21.08	辛酸乙酯	1.03	37	17.84	庚酸	0.26
7	8.04	戊酸乙酯	0.98	38	8.14	2-甲基己酸	0.20
8	23.23	苯乙酸乙酯	0.92	39	28.59	α -(1-羟乙基)苯丙酸	0.08
9	16.57	庚酸乙酯	0.71	40	10.58	壬酸	0.06
10	20.60	琥珀酸二乙酯	0.43	41	9.79	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	2.57
11	26.73	苯丙酸乙酯	0.25	42	30.69	正二十一烷	0.25
12	10.81	2-羟基-3-甲基丁酸乙酯	0.23	43	15.32	1,1,3-三乙氧基丙烷	0.14
13	27.46	癸酸乙酯	0.23	44	22.00	1R,3-顺-二乙氧基-5-反-甲基环己烷	0.11
14	25.17	苯乙酸-2-十五烷基酯	0.21	45	31.01	2-甲基二十烷	0.08
15	20.85	己酸丁酯	0.17	46	16.01	1,1-二乙氧基己烷	0.08
16	32.14	邻苯二甲酸二异丁酯	0.17	47	28.39	正二十七烷	0.04
17	27.28	己酸己酯	0.13	48	24.07	3-甲基-5-丙基壬烷	0.03
18	16.43	己酸丙酯	0.12	49	6.40	糠醛	8.07
19	8.46	2-羟基丁酸乙酯	0.10	50	3.54	乙缩醛	1.68
20	24.65	壬酸乙酯	0.07	51	15.53	2-糠醛二乙缩醛	0.84
21	29.96	月桂酸乙酯	0.05	52	11.14	安息香醛	0.13
22	23.69	醋酸苯乙酯	0.05	53	12.44	2-乙基-6-甲基吡嗪	0.23
23	24.80	甲氧基乙酸-2-十五烷基酯	0.03	54	12.75	三甲基吡嗪	0.20
24	31.22	9,9-二乙氧基壬酸乙酯	0.03	55	9.00	2,6-二甲基吡嗪	0.12
25	15.86	2-糠酸环丁酯	0.03	56	16.94	四甲基吡嗪	0.11
26	4.00	正戊醇	22.42	57	24.34	1,1-二乙氧基-3-庚酮	0.20
27	18.87	苯乙醇	2.08	58	25.68	(2,2-二乙氧基乙基)-苯	0.12
28	3.03	正丁醇	1.47	59	8.86	2-乙酰呋喃	0.07
29	7.49	正己醇	1.42	60	28.29	二叔十二烷基二硫化物	0.05
30	10.29	三乙基硅醇	0.25	61	23.82	5-羟基-5-异丙基-6-甲基-庚-3,6-二烯-2-酮	0.03
31	7.35	3-呋喃甲醇	0.11				

参考文献:

- [1] 许荣年,鲍忠定,秦志荣,等.GC/MS 法测定五加皮保健酒的挥发性特征成分[J].酿酒科技,2004(2):95-96.
- [2] 王贞强,马波,迟建,等.荔枝酒香气成分的 GC/MS 分析[J].中国农学通报,2006,22(8):135-138.
- [3] 吴天祥,王利平,刘扬岷,等.气质联用(GC/MS)分析茅台王子酒的香气成分[J].酿酒,2002,29(4):25-26.
- [4] 程传格,王晓,江婷,等.气相色谱-质谱法分析牛蒡酒香气成分[J].化学分析计量,2002,11(3):32-33.
- [5] 尤廷秀,于大勇,由宏君,等.气相色谱法分析白酒中的微量成分[J].广州化工,2004,32(4):34-37.

山东济宁任城酒厂

高级浓香调味酒

专业生产 芝麻香调味酒 及优质基础酒
五粮调味酒

地 址 山东省济宁市任城区长沟镇工业园 1 号

电 话:(0537) 2588199 手 机:13793772185