

文章编号: 1000-5862(2012)04-0417-04

# 白酒中微量芳香成分的气相色谱-质谱检测

秦胜迪<sup>1</sup>, 王宇晓<sup>2\*</sup>

(1. 江苏南通宏慈药业有限公司, 江苏 南通 226264; 2. 华东理工大学生物反应器国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 分别采用 DB-WAX、HP-5MS 石英毛细管柱, 选用直接进样方式, 利用气相色谱-质谱联用仪对重庆某白酒厂 4 种白酒中的微量成分进行定性分析, 通过图谱库检索, 鉴定出 4 种白酒中微量芳香物质的成分, 并研究了其不同白酒中的差异。本方法为白酒的勾兑和质量控制提供了一种高效、准确的分析方法。

**关键词:** 白酒; 气相色谱-质谱联用仪; HP-5MS 色谱柱; DB-WAX 色谱柱; 定性分析

**中图分类号:** Q 657.7<sup>+1</sup>

**文献标志码:** A

## 0 引言

白酒的主要成分是乙醇和水, 约占总质量的 98%, 其余 2% 的微量香味物质决定了白酒的独特香味特征。研究白酒的微量香味组成是白酒生产和销售的关键<sup>[1-2]</sup>。GC/MS 联用技术因其具有高灵敏度、高分离效能、高选择性以及快速分析等优点, 目前已广泛应用于食品、医药等产品的微量成分的研究<sup>[3-6]</sup>。本文对重庆某酒厂生产的 4 种白酒, 分别选用 DB-WAX、HP-5MS 石英毛细管柱, 采用直接进样方式, 利用气相色谱-质谱联用仪检测, 通过检索 2005NIST 谱库, 对分离的组分进行定性分析, 并通过鉴定比对分析这 4 种白酒的香味组成及微量成分差异, 为白酒生产提供科学、简便、有效的评价方法<sup>[7-9]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与材料

Agilent 6890-5975 气相色谱-质谱联用仪 (Agilent 公司, 美国); 石英毛细管柱 DB-WAX, 30 m×0.25 mm×0.25 μm (Agilent 公司, 美国), 石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm (Agilent 公司, 美国); 样品白酒 1<sup>#</sup>、白酒 2<sup>#</sup>、白酒 3<sup>#</sup>、白酒 4<sup>#</sup> 由重庆某酒厂提供, 其中 1<sup>#</sup> 是基酒, 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 为不同风味的白酒。

### 1.2 实验条件

**1.2.1 色谱柱的选择** 由于白酒中所含的微量物质成分复杂, 选用 DB-WAX 石英毛细管柱, 适用于醇、醛、酸类等极性强的组分进行分离、检测; 而选用 HP5-MS 色谱柱有利于弱极性的酯类等组分的检测, 所以本文分别采用以上 2 种色谱柱对样品进行分析。图 1 为 3<sup>#</sup> 白酒样品用 HP-5MS 石英毛细管柱检测的总离子流图, 图 2 为 3<sup>#</sup> 白酒样品用 DB-WAX 石英毛细管柱检测的总离子流图。

**1.2.2 进样方式** 样品直接进样分析。

**1.2.3 色谱条件** 进样口温度: 250 °C; 柱前压: 600 kPa. 流速: 1 mL/min; 载气: He, 质量分数为 99.995%; 分流比为 1 : 25; 进样量: 0.2 μL; 程序升温条件: 初时温度 50 °C, 保持时间 2 min, 以 2 °C/min 的升温速率升温到 200 °C, 保持时间 20 min。

**1.2.4 质谱条件** 接口温度 280 °C; EI 离子源, 质量扫描范围 35~500 u, 离子源温度 230 °C, 4 极杆温度 150 °C; 电离能量为 70 eV。

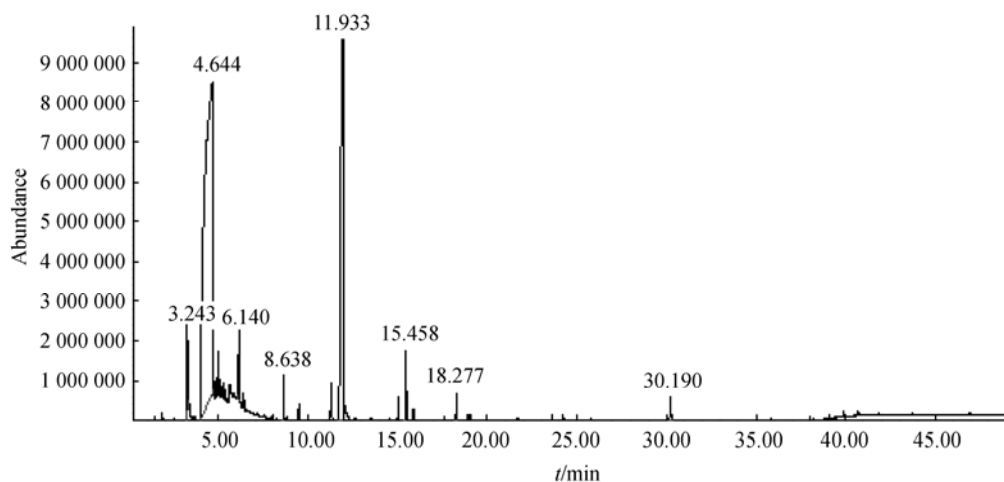
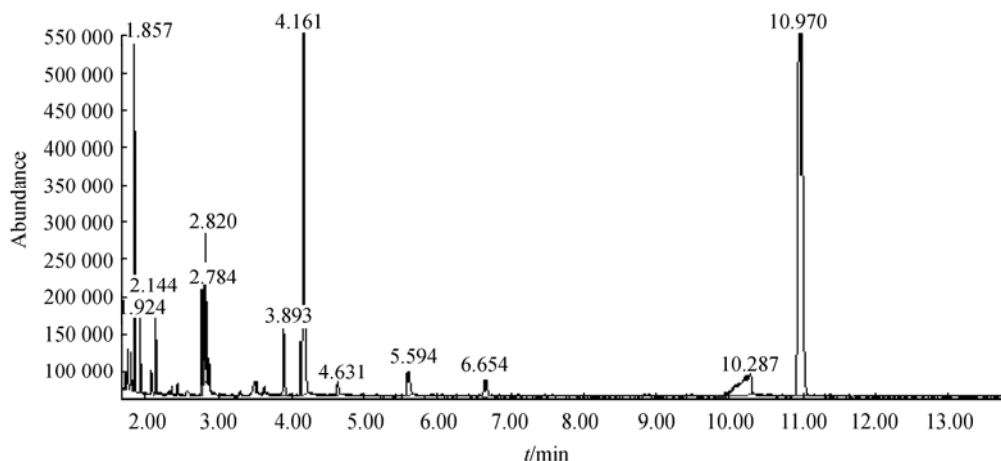
## 2 实验结果

分别采用 DB-WAX、HP5-MS 石英毛细管柱, 用气相色谱-质谱联用技术对 4 种酒进行检测, 所得质谱图采用 2005NIST 谱库检索, 确定了其中大部分醇、酯、酸类及其他的化学成分, 结果见表 1 和表 2。

收稿日期: 2012-05-04

基金项目: 国家自然科学基金(21076079)资助项目。

作者简介: 王宇晓(1968-), 女, 江西南昌人, 高级实验师, 主要从事仪器分析研究。

图 1 3<sup>#</sup>样品用 HP-5MS 色谱柱检测的总离子流图图 2 3<sup>#</sup>样品用 DB-WAX 色谱柱检测的总离子流图

综合表 1、表 2 的数据可以看出, 4 种白酒产品有相当一部分物质是共有的: 3-甲基丁酸乙酯、己醇、棕榈酸乙酯、2-羟基-4-甲基戊酸乙酯、丁酸、1,1-二乙氧基异戊烷、2-甲基丙酸乙酯、2-戊酮、2-己醇、丙醇、2-甲基丁醇、丁醇、2-丁醇、戊醇、3-甲基丁醇、糠醛、2-甲基丙醇、2-甲基丁醇、乙酸乙酯、丁酸乙酯、庚酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、乙酸、己酸、乙醛、丙酮、乙缩醛、1,1-二乙氧基异戊烷等。

4 种白酒中的微量组分差异如下: 2<sup>#</sup>白酒中含有丙酸-2-甲基-丙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸-2-甲基丙酯、1-乙氧基-1-丙氧基乙烷; 3<sup>#</sup>白酒中含有甲酸乙酯、3-甲基丁醛、丙酸丙酯、3-甲基丁醛、2-羟基己酸乙酯、己酸丁酯、苯乙酸乙酯、己酸己酯、11-十六烯

酸乙酯、1,1-二乙氧基丁烷; 4<sup>#</sup>白酒中含有 4-甲基戊醇。这些微量物质的差异与酿酒原料及发酵过程有关, 也是造成不同白酒品种之间不同风味的根源。

### 3 结论

检测结果与实际样品是吻合的, 1<sup>#</sup>白酒是基酒, 其他白酒组分是在基酒上调配而成。

白酒中所特有的微量成分决定了白酒的特殊香味及品质, 直接进样的气相色谱-质谱联用方法, 简单、快捷, 不需要样品的前期处理, 能真实反映白酒的香味组成。由此, 为白酒勾兑提供了一个强有力的理论依据, 也成为白酒厂家白酒质量控制的一种重要方法。

表 1 采用 DB-WAX 色谱柱的分析结果

分类	名称	分子式	相对分子质量	检索匹配度	酒的种类
醇类	2-丁醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	92	1、2、3、4
	丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60	91	1、2、3、4
	2-甲基丙醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	95	1、2、3、4
	丁醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	98	1、2、3、4
	3-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	95	1、2、3、4
	己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	96	1、2、3、4
	2-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	93	1、2、3、4
	2,6-二甲基-4-庚醇	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	96	3
酯类	4-甲基戊醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	92	4
	3-甲基丁酸乙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	94	1、2、3、4
	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	95	1、2、3、4
	乙酸乙酯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	98	1、2、3、4
	丁酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	96	1、2、3、4
	己酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	99	1、2、3、4
	庚酸乙酯	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	97	1、2、3、4
	乳酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	118	93	1、2、3、4
	辛酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	94	1、2、3、4
	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	160	96	1、2、3、4
	2-甲基丙酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	93	3
	丙酸-2-甲基-丙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	92	2
	丙酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	91	3
	甲酸乙酯	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74	93	3
酸类	乙酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60	96	1、2、3、4
	丁酸	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	92	1、2、3、4
	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	91	1、2、3、4
	戊酸	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	92	2
其他类	乙醛	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44	95	1、2、3、4
	丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58	96	1、2、3、4
	乙缩醛	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	118	95	1、2、3、4
	1,1-二乙氧基异戊烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	160	93	1、2、3、4
	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	92	1、2、3、4
	3-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	93	3

表 2 采用柱子 HP5-MS 时的分析结果

分类	名称	分子式	相对分子质量	检索匹配度	酒的种类
醇类	2-己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	93	1、2、3、4
	2-丁醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	94	1、2、3、4
	丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60	94	1、2、3、4
	2-甲基丙醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	92	1、2、3、4
	丁醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74	93	1、2、3、4
	3-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	95	1、2、3、4
	己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102	93	1、2、3、4
	2-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	92	1、2、3、4
	戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	93	1、2、3、4
	2-戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88	93	2、4
	2,6-二甲基-4-庚醇	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144	92	3、4
酯类	苯甲酸丙酯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	96	2
	丙酸丙烯酸酯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	114	95	3
	3-甲基丁酸乙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130	93	3
	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	91	3
	乙酸乙酯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	98	1、2、3、4
	丁酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	97	1、2、3、4

续表 2

分类	名称	分子式	分子量	检索匹配度	酒的种类
酯类	己酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144	99	1、2、3、4
	庚酸乙酯	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158	96	1、2、3、4
	乳酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	118	98	1、2、3、4
	辛酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	97	1、2、3、4
	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	160	96	1、2、3、4
	2-甲基丙酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	96	1、2、3、4
	丙酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	95	2
	苯甲酸-2-甲基丙酯	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	178	96	2
	2-羟基己酸乙酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	160	96	3
	己酸丁酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	172	94	3
	苯乙酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	96	3
	己酸己酯	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	97	3
酸类	11-十六烯酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	95	3
	乙酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60	92	1、2、3、4
	丁酸	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88	93	1、2、3、4
	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116	93	1、2、3、4
	戊酸	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102	94	3
其他类	3-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	93	3
	乙缩醛	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	118	93	1、2、3、4
	1,1-二乙氧基异戊烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	160	92	1、2、3、4
	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	93	1、2、3、4
	2-戊酮	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	93	1、2、3、4
	1-乙氧基-1-丙氧基乙烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	132	92	2
	1,1-二乙氧基丁烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	146	91	3

4 参考文献

[1] 王忠彦, 尹昌树. 白酒色谱骨架色谱成分的含量及比例关系对香型和质量的影响 [J]. 酿酒科技, 2000, 102(6): 93-96.

[2] 周围, 周小平, 赵国宏, 等. 名优白酒质量指纹专家鉴别系统 [J]. 分析化学研究报告, 2004, 32(6): 735-740.

[3] 范小娜, 黄玲, 黄志勤, 等. 3 种羟基羧酸气相色谱法的分离及定量分析 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版. 2004, 28(6): 537-539.

[4] 姚闽娜, 郑钧焰, 吴则人, 等. 气相色谱法测定复杂基质食品中的环己基氨基磺酸钠 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2008, 33(5): 146-149.

[5] 王宇光, 雷禄光, 李枚秋, 等. 气相色谱-质谱联用法对菠萝、芒果和香蕉混酿果酒的香气物质的分析 [J]. 热带作物学报, 2005, 26(6): 17-18.

[6] 骆传环, 黄荣清, 肖炳坤, 等. 白酒中乙酯类成分的气相色谱-质谱分析 [J]. 色谱学报, 2004, 25B(10): 51-52.

[7] 张宏波, 刘鸿雁. 大庆老窖白酒直接进样 GC/MS 定性定量分析 [J]. 酿酒, 200, 5(32): 86-87.

[8] 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.

[9] 孙其然, 向平, 沈保华, 等. 气相色谱-质谱指纹图谱在鉴别贵州茅台酒中的应用 [J]. 色谱, 2010, 28(9): 833-839.

The Analysis for Microconstituents in Chinese Spirit by Gas Chromatograph/Mass Spectrometry (GC/MS)

QIN Sheng-di<sup>1</sup>, WANG Yu-xiao<sup>2\*</sup>

(1. Hongci Pharmaceutical Company Limited, Nantong Jiangsu 226264, China; 2. State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Four chinese spirits were qualitatively analyzed by gas chromatograph/mass spectrometry (GC/MS) using HP-5MS and DB-WAX columns. The most kinds of trace elements had been identified via database retrieval and the difference of micro-constituents in these spirits was detected. The method provides an efficiency and accuracy technique for chinese spirits blending and quality control.

**Key words:** spirit; gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS); HP-5MS column; DB-WAX column; qualitative analysis

(责任编辑: 刘显亮)