

GCMSMS 法结合气味分析系统分析葡萄酒中气味组分

GCMSMS-172

摘要：使用岛津公司 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱三重四极杆质谱仪结合 AOC-6000 自动进样器，利用固相微萃取（SPME）富集白葡萄酒和红葡萄酒挥发出来的气味组分并进样，结合岛津 Off-Flavor 气味分析系统，建立了葡萄酒中气味成分分析的筛查方法。

关键词：三重四极杆气质联用仪 气味组分 葡萄酒

葡萄酒是用新鲜的葡萄或葡萄汁经发酵酿成的酒精饮料。通常分白葡萄酒和红葡萄酒两种。挥发性香气成分是构成葡萄酒质量的一个重要因素，在葡萄酒的风格和个性化方面起主要作用。葡萄酒的香气一般可分为三类：第一类香气；第二类香气；第三类香气。第一类香气指来自葡萄品种本身的香气，这类香气是由葡萄果实中原有的芳香物质和香气浓郁度决定的；第二类香气是指葡萄酒在酿造过程中产生的香气，取决于酿造工艺，主要来自醇类、酯类、醛类和有机酸等；第三类香气是指葡萄酒在陈酿过程中所发展出来的香气，当葡萄酒被长时间保存在橡木桶中时，陈酿过程中的氧化作用会给葡萄酒增加如咖啡、太妃糖、焦糖类气味，主要来自醇类、酯类、醛类和有机酸等。

岛津 Off-Flavor 气味分析数据库目前包含 150 种气味化合物，数据库中详细列出每种化合物的感官信息和方法参数，结合方法文件等构成的气味分析系统，可以快速建立气味物质筛查方法，并进行半定量分析。

本文使用 AOC-6000 自动进样器结合岛津 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱三重四极杆质谱仪，利用固相微萃取（SPME）方法进样，分析白葡萄酒和红葡萄酒两份样品，筛查其中气味组分。分析结果表明，挥发性组分中，含量较高的化合物均为醛类、醇类、脂类和有机酸类化合物，检出化合物在 Off-Flavor 数据库对应描述均为酸味、甜味和果木香味等类型，与感官气味一致，试验结果表明该方法可用于同类产品的气味成分分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050NX+AOC-6000w

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维头：50/30 μm DVB/PDMS/CAR；

老化温度：270 $^{\circ}\text{C}$

老化时间（萃取前）：0 min

平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：5 min

振荡速度：250rpm

萃取时间：30 min

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertSil Pure-WAX,

(30m \times 0.25mm \times 0.25 μm)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

载气控制模式：恒定压力 (83.5kPa)

进样方式：分流进样 (分流比 5:1)

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

检测器电压：调谐电压 +0.3kV

采集方式：MRM

■ 样品前处理

量取白葡萄酒和红葡萄酒各 1mL, 分别置于已烘干处理过的顶空瓶中, 密封, 采用 AOC-6000 自动进样器, 固相微萃取 (SPME) 方法进样, 以 GCMS-TQ8050 NX 检测。

■ 结果讨论

3.1 气味分析系统方法建立流程

岛津 Off-Flavor 气味分析系统包含气味数据库及多个完整的方法包。根据使用的色谱柱, 选择对应的方法包, 调用其中的方法文件, 进行适当的调整后分别采集正构烷烃、性能评价样品和校正曲线补正样品。

正确识别 C9~C30 正构烷烃并保存 (见图 1), 根据正构烷烃数据调整性能评价方法和校正曲线补正方法中对应目标组分的保留时间。使用对应的方法采集性能评价样品 (见图 2) 和校正曲线补正样品 (见图 3), 用于评价仪器性能和生成含半定量曲线的实际样品采集方法。

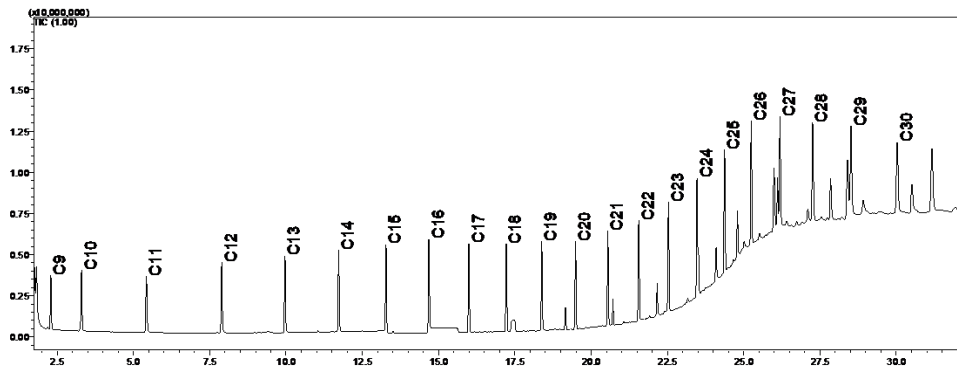


图 1 正构烷烃 (C9-C30) 色谱图

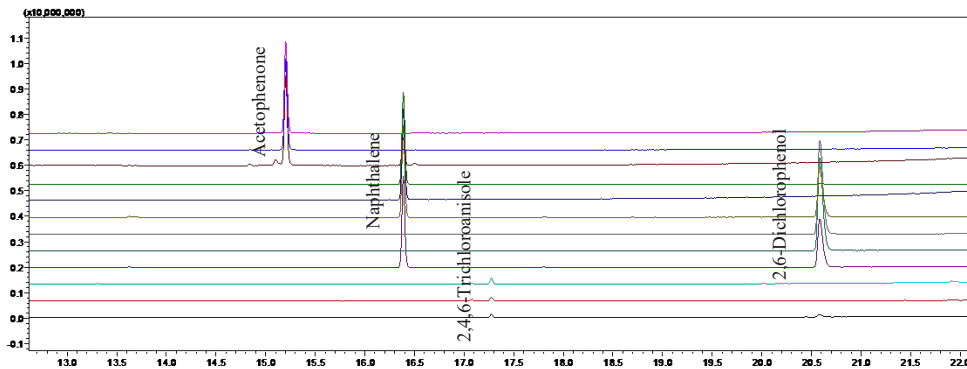


图 2 性能评价样品谱图

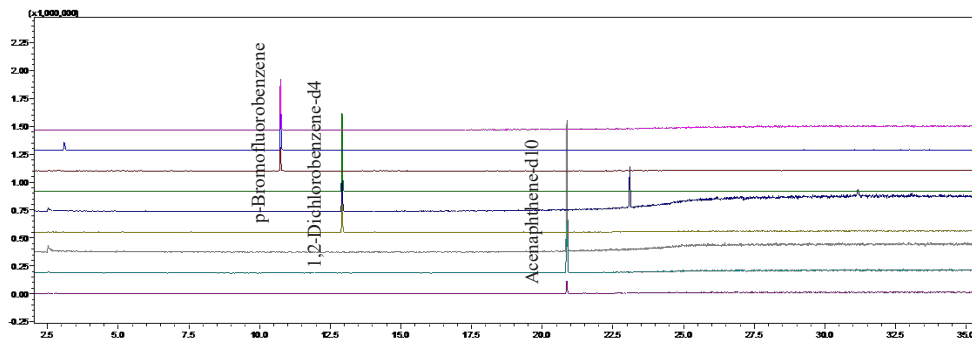


图 3 校正曲线补正用样品谱图

打开 Off-Flavor 数据库，结合正构烷烃数据和校正曲线校正数据，自动创建 150 种组分的定性及半定量方法。

3.2 白葡萄酒和红葡萄酒样品筛查结果

采用 3.1 中建立的采集方法，采集白葡萄酒和红葡萄酒样品，两种葡萄酒样品 TIC 图见图 4、图 5，部分组分 MC 图见图 6，样品筛查结果见表 1、表 2。

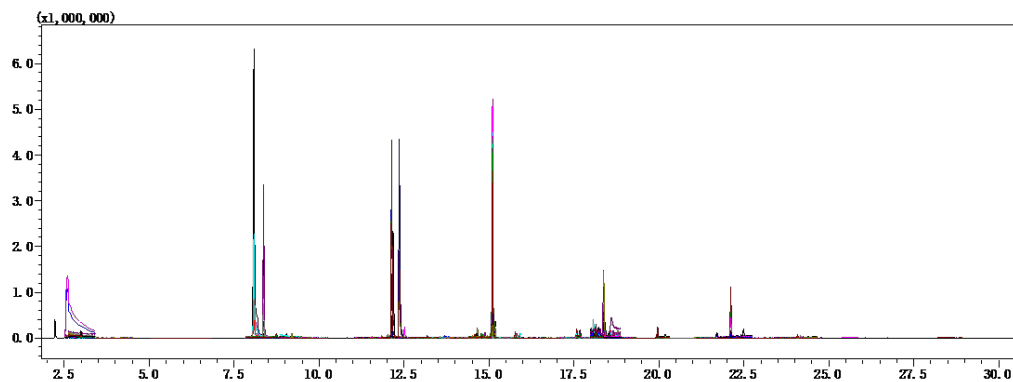


图 4 白葡萄酒样品 TIC 图

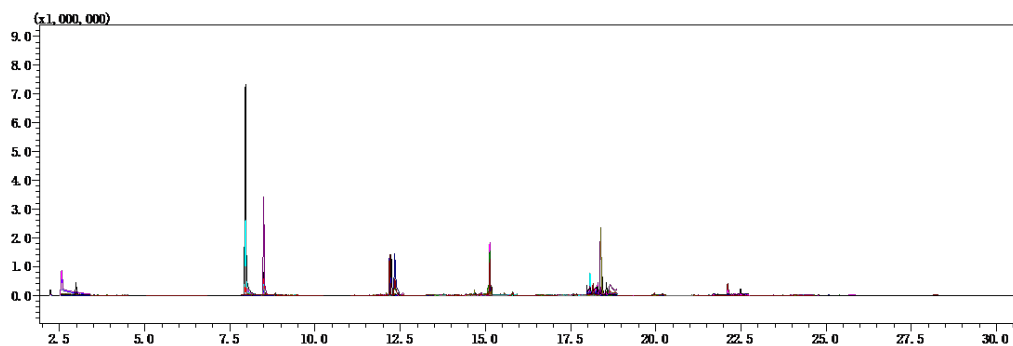
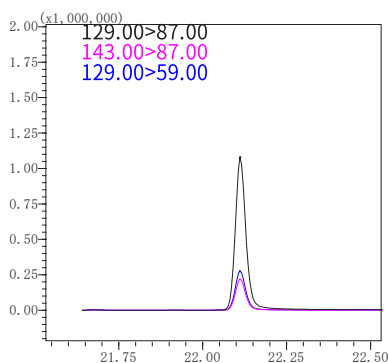
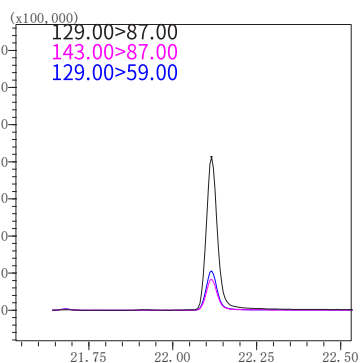


图 5 红葡萄酒样品 TIC 图



白葡萄酒



红葡萄酒

正癸酸

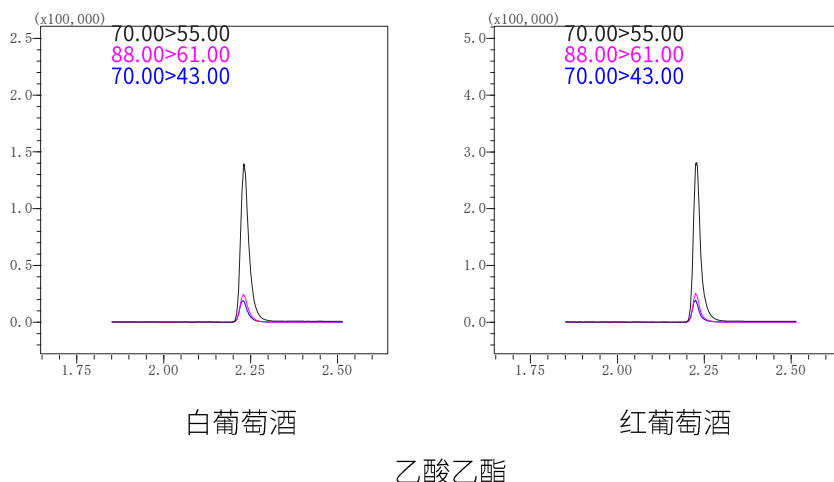


图 6 白葡萄酒和红葡萄酒中部分组分 MC 谱图

表 1 白葡萄酒气味组分筛查结果

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	正癸酸	Capric acid	334-48-5	29.55	10	油脂味, 陈腐味
2	十二醇	1-Dodecanol	112-53-8	2.36	1	蜡脂香气
3	癸醛	n-Decanal	112-31-2	1.15	1	皂味、脂蜡香、橙皮香
4	间甲基苯酚	m-Cresol	108-39-4	0.18	0.1	塑料, 粪便气味
5	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	22.44	1000	菠萝香味
6	2- 甲基丁酸乙酯	Ethyl-2-methylbutyrate	7452-79-1	0.19	1	苹果香气
7	乙酸己酯	n-Hexyl acetate	142-92-7	4.75	100	水果味, 香草味
8	1,4- 二氯苯	p-Dichlorobenzene	106-46-7	0.31	1000	甜味
9	乙酸	Acetic acid	64-19-7	73.90	1000	酸味
10	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	0.20	1000	杏仁味, 焦糖味
11	芳樟醇	Linalool	78-70-6	0.12	10	花香, 薰衣草香
12	正辛醇	1-Octanol	111-87-5	0.59	100	金属味, 烧焦味, 化学味
13	异丁酸	Isobutyric acid	79-31-2	1.79	1000	腐臭味, 奶酪味, 黄油味
14	5- 甲基呋喃醛	5-Methyl furfural	620-02-0	0.29	1000	杏仁味, 焦糖味
15	苯乙醛	Phenylacetaldehyde	122-78-1	0.89	10	甜味, 蜂蜜味,
16	(E,E)-2,4- 壬二烯醛	trans,trans-2,4-Nonadienal	5910-87-2	0.63	10	青香, 蜡脂香
17	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	0.08	1	薄荷味
18	2- 甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	0.09	1	甜味, 腐臭味
19	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	0.32	100	甜味, 芳香味
20	抗氧剂 264	Dibutylhydroxytoluene	128-37-0	0.05	10	苯酚气味
21	辛酸	Caprylic acid	124-07-2	39.55	1000	奶酪味, 汗味
22	月桂酸	Lauric acid	143-07-7	14.70	100	金属气味
23	香兰素	Vanillin	121-33-5	0.20	1	香草味

表 2 红葡萄酒中气味组分筛查结果

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	正癸酸	Capric acid	334-48-5	17.30	10	油脂味, 陈腐味
2	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	12.36	1000	菠萝香味
3	2- 甲基丁酸乙酯	Ethyl-2-methylbutyrate	7452-79-1	0.32	1	苹果香气
4	2- 庚酮	2-Heptanone	110-43-0	0.01	10	皂香
5	乙酸己酯	n-Hexyl acetate	142-92-7	1.16	100	水果味, 香草味
6	1,4- 二氯苯	p-Dichlorobenzene	106-46-7	0.35	1000	甜味
7	乙酸	Acetic acid	64-19-7	36.18	1000	酸味
8	癸醛	n-Decanal	112-31-2	0.21	1	皂味、脂蜡香、橙皮香
9	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	0.29	1000	杏仁味, 焦糖味
10	芳樟醇	Linalool	78-70-6	0.24	10	花香, 薰衣草香
11	异丁酸	Isobutyric acid	79-31-2	1.30	1000	腐臭味, 奶酪味, 黄油味
12	萘	Naphthalene	128.17052	0.03	10	焦油味
13	水杨酸甲酯	Methyl salicylate	119-36-8	0.17	1	薄荷味
14	己酸	Caproic acid	142-62-1	3.34	100	汗臭味
15	香叶醇	Geraniol	106-24-1	0.12	1	天竺葵香气, 玫瑰香气
16	2- 甲基萘	2-Methylnaphthalene	91-57-6	0.11	1	甜味, 腐臭味
17	十一醇	1-Undecanol	112-42-5	1.57	10	柑橘的果香
18	苯甲醇	Benzyl alcohol	100-51-6	0.40	100	甜味, 芳香味
19	1- 甲基萘	1-Methylnaphthalene	90-12-0	0.07	100	甜味, 腐臭味
20	抗氧化剂 264	Dibutylhydroxytoluene	128-37-0	0.09	10	苯酚气味
21	十二醇	1-Dodecanol	112-53-8	0.91	1	蜡脂香气
22	4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚	p-Ethylguaiacol	2785-89-9	0.06	0.1	呈香辛料和丁香油香气
23	辛酸	Caprylic acid	124-07-2	16.27	1000	奶酪味, 汗味
24	4- 乙基苯酚	p-Ethylphenol	123-07-9	0.11	100	苯酚味, 香料味
25	1- 十四醇	1-Tetradecanol	112-72-1	0.93	1000	椰子香气
26	月桂酸	Lauric acid	143-07-7	8.67	100	金属气味

结论

本文采用岛津气相色谱三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX, 结合 AOC-6000 多功能自动进样器, 测定了白葡萄酒和红葡萄酒中可能存在的气味物质。结果表明, 白葡萄酒中, 检出超过阈值或含量较高的 23 种物质; 红葡萄酒中, 检出超过阈值或含量较高的 26 种物质。检出物质中大部分是有机酸类、醇类、醛类和脂类物质, 并具有令人愉悦的气味, 与葡萄酒感官气味和文献中介绍葡萄酒中香气物质成分一致。实验表明, 岛津 Off-Flavor 气味分析系统可以准确判断葡萄酒中气味组分, 方法建立简单, 速度快, 可以起到快速筛查作用, 在没有标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度。