

顶空固相微萃取 - 气相色谱质谱法测定干红葡萄酒中的香气成分

GCMS-136

摘要：利用顶空固相微萃取与气相色谱质谱法联用对干红葡萄酒中香气成分进行分析。研究了萃取温度、时间、盐浓度对萃取的影响，优化了萃取条件。检出 4 种醇类物质，8 种酯类物质，4 种有机酸类物质，并赋予其香气特征。

关键词：顶空固相微萃取气相色谱质谱干红葡萄酒香气成分

香气是评判葡萄酒品质的一个重要的感观指标。葡萄酒芳香物质的种类、含量、感觉阈值及其之间的相互作用决定着葡萄酒的感官质量，它们是构成葡萄酒质量的主要因素，决定着葡萄酒的风味和典型性。

葡萄酒中香气成分测定的方法有 GC 和 GCMS 方法等。由于葡萄酒中的一些重要香气成分一般含量很低，因此如果对葡萄酒中的香气成分进行定量，必须对样品进行很大程度的萃取和浓缩，样品的预处理是测定挥发性物质的关键环节。固相微萃取 (Solid Phase Microextraction, SPME) 是 1990 年加拿大 Pawliszyn 教授创造的样品分析前处理技术。通过石英纤维表面的高分子涂层，对样品中的有机物进行萃取和预富集，具有操作简单、不需有机溶剂、费用低、并能方便与气相色谱联用的特点。本文采用 SPME 顶空萃取干红葡萄酒的香气成分，结合气质联用技术，针对萃取温度、萃取时间、盐浓度等因素进行优化，以期为研究干红葡萄酒的感官风味评价科学依据，并为 SPME 萃取其它物质的香气研究提供参考。

线速度：35 cm/sec

接口温度：240℃

离子源温度：200℃

离子化方式：EI

采集方式：Scan

1.3 样品前处理

选取 PDMS/CAR/DVB 为萃取头进行分析。

样品分析流程见下图所示。

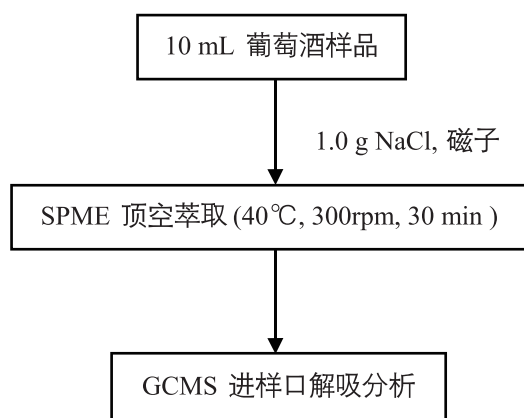


图 1 样品前处理流程图

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2010Ultra 气相色谱 - 质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 参数：

色谱柱：RTX-WAX, 30m × 0.25mm × 0.25μm

柱温程序：40℃ (3min) _10℃ /min_ 230℃ (10min)

进样口温度：230℃

进样方式：不分流 (1min)

载气：氦气

载气控制方式：恒线速度

结果讨论

2.1 香气物质定性分析及感官特征

本试验中葡萄酒样品种共有 16 种主要香气成分被分离鉴定，见图 2 所示。其中包括 4 种醇类物质，8 种酯类物质，4 种有机酸类物质，经资料查找，得知各香气物质的感官特征见下表 1 所示。

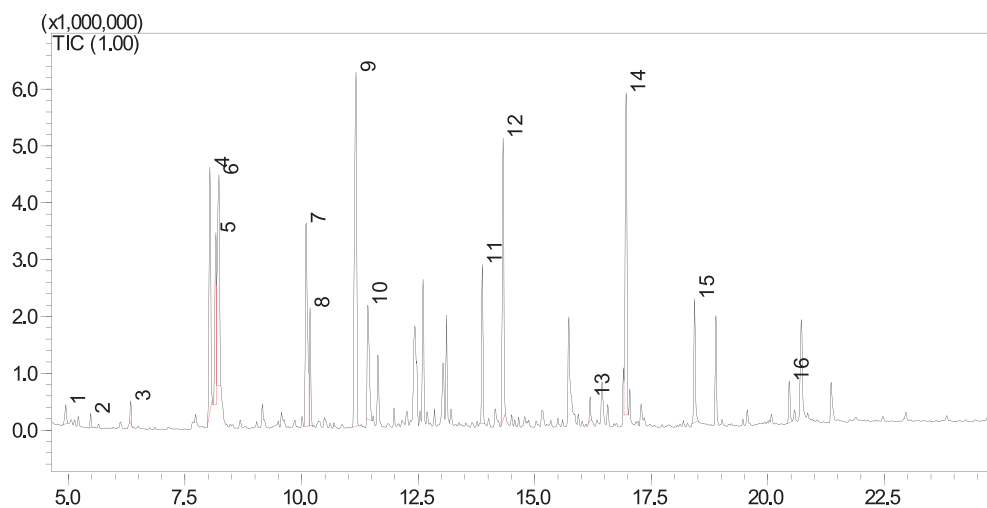


图2. 干红葡萄酒香气成分 TIC图(1. 丁酸乙酯、2. 异戊酸乙酯、3. 乙酸异戊酯、4. 己酸乙酯、5. 2-甲基丁醇、6. 异戊醇、7. 乳酸乙酯、8. 己醇、9. 辛酸乙酯、10. 乙酸、11. 癸酸乙酯、12. 丁二酸二乙酯、13. 异戊酸、14. 苯乙醇、15. 辛酸、16. 癸酸)

表 1 香气物质的感官特征

序号	化合物	感官特征	相似度
1	丁酸乙酯	清灵强烈的甜果香, 有菠萝、香蕉、苹果气息	94
2	异戊酸乙酯	香而飘逸带酒香的果香	95
3	乙酸异戊酯	香蕉香味	98
4	己酸乙酯	强烈的果香和酒香香气, 并有苹果、菠萝、香蕉样的香气	97
5	2-甲基丁醇		91
6	异戊醇	尖刺气味	96
7	乳酸乙酯	略有气味	98
8	己醇	水果香气及青草味	98
9	辛酸乙酯	有玫瑰、橙子的花果香, 浓度低时有清凉的的水果香味。	96
10	乙酸		98
11	癸酸乙酯	有葡萄酒香气	93
12	丁二酸二乙酯	特殊气味	97
13	异戊酸	难闻的气味	98
14	苯乙醇	具有新鲜面包香、清甜的玫瑰样花香	98
15	辛酸	酸辣的刺激感, 不愉快的气味	97
16	癸酸	难闻的气味	96

2.2 SPME 萃取条件考察

据文献报道, 选择以下具有代表性的干红葡萄酒香气成分作为代表: 异戊醇、乳酸乙酯、己醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯、异戊酸、苯乙醇、辛酸、癸酸, 研究 SPME 提取方法对红葡萄酒中主要香气成分的吸附萃取状况。

2.2.1 萃取温度考察

考察了温度对萃取结果的影响。温度对萃取具有双重效应。升高温度有利于香气物质的扩散, 缩短平衡时间, 但高温使香气成分在 PDMS/CAR/DVB 与葡萄酒中的分配系数降低, 萃取头对香气成分的吸附量降低, 所以需要考

察最佳温度。从图 3 可以看出，升高温度可以增强香气成分的萃取，可是当温度超过 40℃时，大多数的物质呈现了下降趋势，因此选择 40℃为最佳萃取温度。

2.2.2 盐浓度考察

在溶液中加入无机盐 (NaCl) 可增加盐析效应，使更多的挥发物挥发到溶剂的顶空，从而增强萃取效率。但盐浓度过高，会影响基质的粘度，降低分析物的扩散速度。考察了 NaCl 浓度对萃取的影响，结果见图 4 所示，大多数的物质随着 NaCl 浓度的增加萃取效率有所增加，但当加盐量大于 1.0 g 时，萃取量下降，最终选择加盐量为 1.0 g。

2.2.3 萃取时间考察

顶空固相微萃取时，分析物在顶空、溶液和萃取纤维三相中达到分配平衡。在实验中比较了 5、10、20、30、40、50、60 min 时物质的萃取效果。结果表明，在 30 min 之内，分析物的萃取效率随时间的延长呈上升的趋势，但 30 min 之后，萃取达到平台，说明此时萃取已达到平衡，最终选择 30 min 为萃取时间。

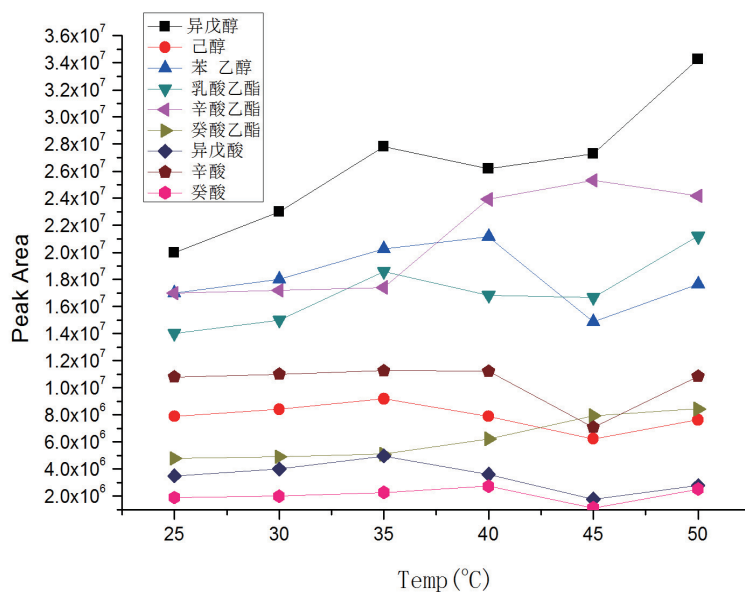


图 3 不同萃取温度下葡萄酒部分香味物质的萃取结果

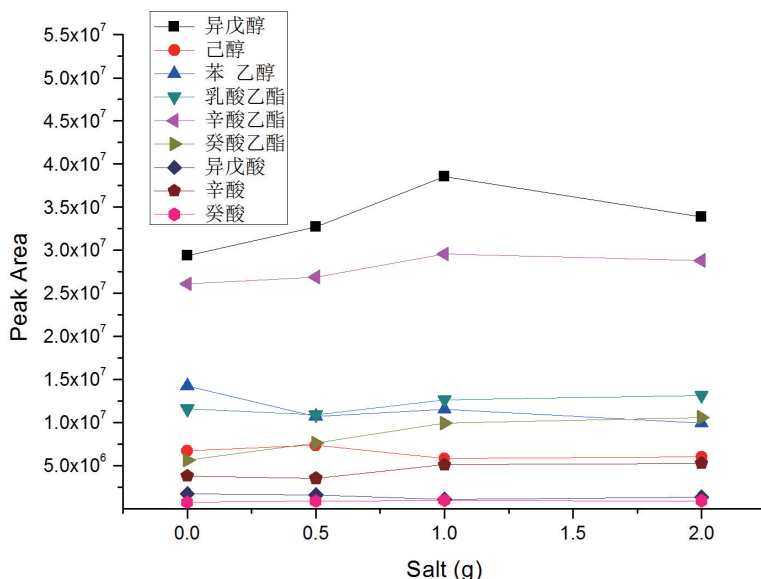


图 4 不同加盐含量下葡萄酒部分香味物质的萃取结果

2.3 重现性考察

同一样品按上述操作进样 3 次，计算相对峰面积标准偏差 (RSD)，考察萃取方法的重复性，结果见表 2 所示。

表 2 葡萄酒样品主要香气成分 GC-MS 分析重现性

化合物	保留时间 (min)	面积%	RSD%(n=3)
酯类		55.15	
丁酸乙酯	4.939	0.69	6.3
异戊酸乙酯	5.473	0.38	8.4
乙酸异戊酯	6.333	0.51	9.2
己酸乙酯	8.034	9.66	4.3
乳酸乙酯	10.096	10.19	5.8
辛酸乙酯	11.166	18.12	3.2
癸酸乙酯	13.878	5.12	8.0
丁二酸二乙酯	14.324	10.48	3.4
醇类		33.12	
2-甲基丁醇	8.159	7.20	6.3
异戊醇	8.225	9.59	5.9
己醇	10.182	3.57	7.1
苯乙醇	16.962	12.76	3.8
酸类		11.73	
乙酸	11.421	5.52	7.6
异戊酸	16.188	0.67	8.7
辛酸	18.430	4.20	6.2
癸酸	20.463	1.34	9.0

■ 结论

采用岛津公司 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪结合顶空固相微萃取方法对干红葡萄酒中香气成分进行分析。通过优化萃取温度、时间、盐浓度等参数，得到了较高的萃取效果。实验共检出 4 种醇类物质，8 种酯类物质，4 种有机酸类物质，并赋予其香气特征。