

Analyse ausgewählter Alkohole, Aldehyde und Ester in destillierten Spirituosen mit dem Agilent 8860 Gaschromatographen

Autor

Youjuan Zhang
Agilent Technologies Co. Ltd.
Shanghai 200131 P. R. China

Zusammenfassung

Das Agilent 8860 GC-System in der Konfiguration mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) bietet eine hohe Empfindlichkeit, gute Linearität und Stabilität für die Analyse von Alkoholen, Aldehyden, organischen Säuren und Estern in destillierten Spirituosen. Die hochgradig inerte Leistung der Säule gewährleistet ausgezeichnete Peakformen für die meisten Verbindungen.

Einführung

Destillierte Spirituosen stellen eine komplexe Mischung aus Hunderten von Aromastoffen in einer Ethanol-Wasser-Matrix dar, einschließlich Alkoholen, Aldehyden, organischen Säuren und Estern. Der Anteil dieser Spureninhaltsstoffe bestimmt das Aroma und die Qualität der Spirituose. Für Hersteller ist es sehr wichtig, die Aromastoffe zu überwachen und zu testen, die von den ursprünglichen Ausgangszutaten und den anschließenden Maisch-, Gärungs- und Destillationsprozessen stammen.

Chinesischer Schnaps ist eine Spirituose, die weltweit für ihr starkes Aroma und ihren langen Nachgeschmack bekannt ist. Chinesischer Schnaps kann nach Aromatypen u. a. in Maotai-, Luzhou-, Fen- und Reisaroma eingeteilt werden. Lange Zeit konzentrierte sich die Spirituosenforschung in erster Linie auf die Evolution von Mikroorganismen und die Bildung von Aromastoffen während der Gärung. Der Einfluss der typischerweise in Spirituosen enthaltenen Haupt-Aromastoffe, wie Ester, Säuren und Aldehyde, wurde ebenfalls analysiert. Die Konzentration und der Anteil von Ethylacetat, Ethyllactat und Ethylhexanoat spielen eine entscheidende Rolle für das Aroma von Spirituosen. Im Sinne der Gesundheit der Konsumenten sollte die Konzentration von Methanol sowie von Isobutyl- und Isoamylalkohol beim Herstellungsprozess der Spirituose streng kontrolliert werden. In dieser Application Note wurden ausgewählte reale Proben in das Agilent 8860 GC-System injiziert und bestimmte Aromatypen von Spirituosen analysiert. Außerdem wurden die 10 häufigsten Verbindungen in Spirituosen quantitativ analysiert.

Experimentelles

Die Analysen wurden auf einem 8860 GC-System mit einem FID-Detektor durchgeführt. Die Probenezuführung erfolgte mit einem Agilent 7693A automatischen Flüssigprobengeber (ALS) mit einer 5- μ l-Spritze. Tabelle 1 führt die verwendeten Geräte und Bedingungen auf.

Probenvorbereitung

Gemischte Standard-Stammlösungen wurden vorbereitet, indem definierte Mengen jeder einzelnen Standardverbindung mit einer Mikroliterspritze hinzugegeben wurden. Es wurde eine Stammlösung von 10 Verbindungen mit jeweils einer Konzentration von 1000 μ g/ml in einer 60:40-Ethanol:Wasser-Lösung (v/v) vorbereitet.

Um die erforderlichen Konzentrationen zu erhalten, wurden sechs Probenflaschen bei jeder Kalibrierungskonzentration zubereitet, indem verschiedene Volumina der Stammlösung in eine wässrige EthanolLösung gegeben wurden. Die Kalibrierungsstandards wurden bei Standardkonzentrationen von 10, 30, 50, 100, 500 und 1000 μ g/ml vorbereitet. Ein interner Standard (IS) wurde zu jeder Kalibrierungskonzentration entsprechend einer IS-Konzentration von 440 μ g/ml hinzugegeben.

Die Spirituosenproben wurden von Einzelhändlern vor Ort in China bezogen und in Reinform dem GC zugeführt.

Tabelle 1: Agilent J&W DB-FATWAX UI-Säule für Spirituosen-Methodenparameter.

Parameter	Wert
GC-System	8860 GC/FID
Einlass	Split/Splitless, 250 °C, Splitverhältnis 30:1 Liner: Ultra Inert (Best.-Nr. 5190-2295)
Säule	J&W DB-FATWAX Ultra Inert, 30 m $\times$ 0,25 mm, 0,25 μ m (Best.-Nr. G3903-63008)
Trärgas	Helium, 1 ml/min, konstanter Fluss
Ofen	40 °C (4 Minuten), dann 5 °C/min bis 100 °C, dann 10 °C/min bis 200 °C (10 Minuten)
FID	250 °C, Wasserstoff: 30 ml/min, Luft: 300 ml/min, Makeup-Gas (N ₂): 25 ml/min
Injektion	0,5 μ l

Ergebnisse und Diskussion

Zur Entwicklung einer zuverlässigen Methode für die Überwachung von Aromastoffen in destillierten Spirituosen wurde ein 8860 GC-System in Konfiguration mit einer automatischen Injektion und einem FID-Detektor verwendet. Abbildung 1 zeigt ein typisches Chromatogramm, das mit diesem System für die 10 Standardverbindungen und einem internen Standard bei einer Konzentration von 100 µg/ml erhalten wurde.

Abbildungen 2, 3 und 4 sind Beispielchromatogramme für die Charakterisierung von einigen der Hauptkomponenten, die in verschiedenen Aromen von chinesischen Schnapsproben gefunden wurden. Das System zeigt eine sehr gute Auflösung und Peakform für alle Alkohole, Aldehyde, organischen Säuren und Ester. Wie in Abbildung 2 gezeigt, wurde für Ethylacetat, Acetaldehyd und Methanol Basislinientrennung erreicht. Obwohl Methanol stark polar ist und zu Tailing neigt, wurde bei dieser Methode eine scharfe und symmetrische Peakform erzielt.

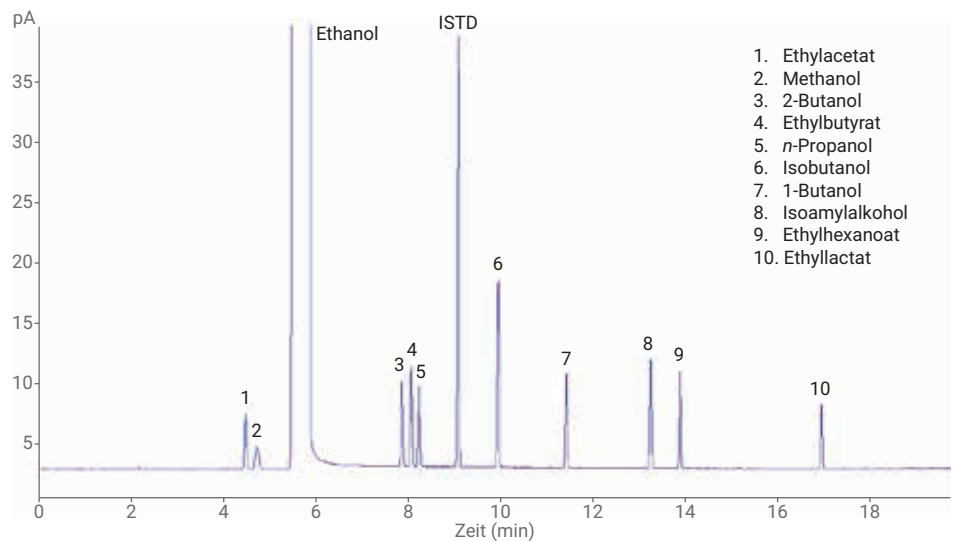


Abbildung 1: GC/FID-Chromatogramm von 10 Zielsubstanzen (100 µg/ml) unter Verwendung einer J&W DB-FATWAX Ultra Inert-Säule.

- | | | | |
|--------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|
| 1. Acetaldehyd | 10. Ethylbutyrat | 19. 3-Hydroxyl-2-butanon | 28. 1,2-Propandiol |
| 2. Aceton | 11. <i>n</i> -Propanol | 20. Ethylhexanoat | 29. Buttersäure |
| 3. Ethylacetat | 12. Isobutanol | 21. Ethyllactat | 30. Valeriansäure |
| 4. Acetal | 13. Ethylvalerat | 22. <i>n</i> -Hexanol | 31. Hexansäure |
| 5. Methanol | 14. 2-Pentanol | 23. Ethyloctanoat | 32. 2-Phenylethanol |
| 6. Isovaleraldehyd | 15. <i>n</i> -Butanol | 24. Essigsäure | 33. Heptansäure |
| 7. Ethanol | 16. Isoamylalkohol | 25. Furfural | 34. Caprylsäure |
| 8. 2-Pentanon | 17. Ethylhexanoat | 26. 2,3-Butanediol(levo) | 35. Ethylpalmitat |
| 9. 2-Butanol | 18. <i>n</i> -Pentanol | 27. 2,3-Butanediol(meso) | |

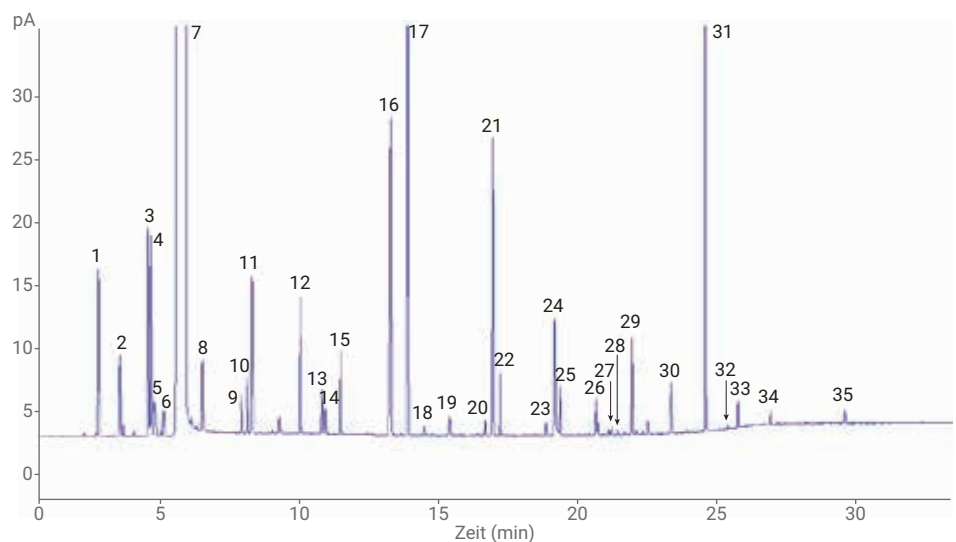


Abbildung 2: GC/FID-Chromatogramm einer Probe von chinesischem Schnaps mit Luzhou-Aroma.

- | | | | |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1. Acetaldehyd | 10. Ethylbutyrat | 19. <i>n</i> -Pentanol | 28. 2,3-Butanediol(meso) |
| 2. Aceton | 11. <i>n</i> -Propanol | 20. 3-Hydroxyl-2-butanon | 29. 1,2-Propandiol |
| 3. Ethylacetat | 12. <i>n</i> -Butylacetat (IS) | 21. Ethylhexanoat | 30. Buttersäure |
| 4. Acetal | 13. Isobutanol | 22. Ethyllactat | 31. Valeriansäure |
| 5. Methanol | 14. Ethylvalerat | 23. <i>n</i> -Hexanol | 32. Hexansäure |
| 6. Isovaleraldehyd | 15. 2-Pentanol | 24. Ethyloctanoat | 33. 2-Phenylethanol |
| 7. Ethanol | 16. <i>n</i> -Butanol | 25. Essigsäure | 34. Heptansäure |
| 8. 2-Pentanon | 17. Isoamylalkohol | 26. Furfural | 35. Caprylsäure |
| 9. 2-Butanol | 18. Ethylhexanoat | 27. 2,3-Butanediol(levo) | 35. Ethylpalmitat |

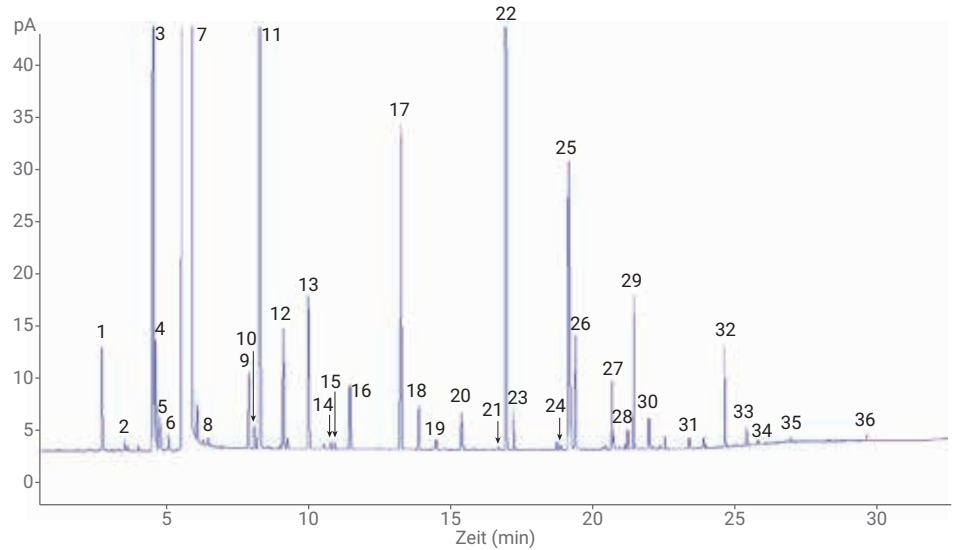


Abbildung 3: GC/FID-Chromatogramm einer Probe von chinesischem Schnaps mit Maotai-Aroma.

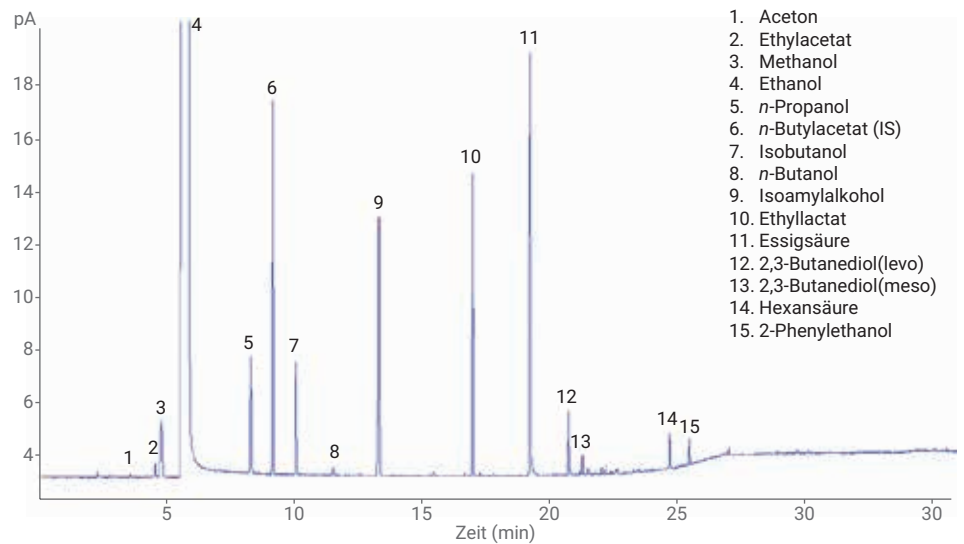


Abbildung 4: GC/FID-Chromatogramm einer Probe von chinesischem Schnaps mit Fen-Aroma.

Die Korrelationskoeffizienten (R^2) für alle 10 Verbindungen lagen bei $\geq 0,9992$ für den Bereich von 10 bis 1000 $\mu\text{g/ml}$. Tabelle 2 zeigt die detaillierten Kalibrierungsinformationen und Abbildungen 5, 6 und 7 die Kalibrierungskurven von Methanol, Isobutanol und Ethyllactat.

Tabelle 2: R^2 , RSDs und LODs für 10 Zielsubstanzen.

Name	RT	R^2	RSD (n = 6)		MDL ($\mu\text{g/ml}$)
			100 $\mu\text{g/ml}$	Chinesischer Schnaps	
Ethylacetat	4,51	0,9992	3	2,8	3
Methanol	4,75	0,9998	1,3	1,2	5
2-Butanol	7,88	0,9998	1,3	1,4	2
Ethylbutyrat	8,09	0,9995	2,5	2,2	2
n-Propanol	8,26	0,9998	1,1	1,1	2
Isobutanol	9,96	0,9998	1,1	1,2	2
1-Butanol	11,43	0,9998	1,4	1,2	2
Isoamylalkohol	13,25	0,9998	1,2	1,3	2
Ethylhexanoat	13,88	0,9998	1,6	1,1	2
Ethyllactat	16,93	0,9999	1,1	1,2	3

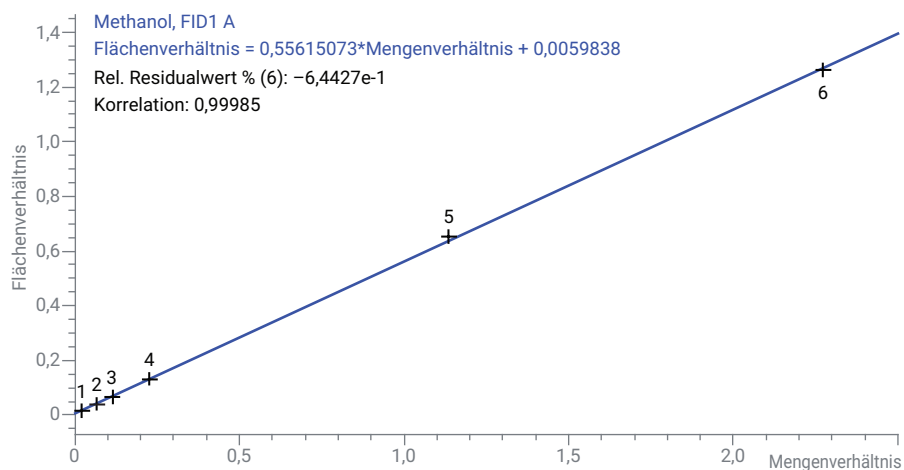


Abbildung 5: Kalibrierungskurve von Methanol ($R^2 = 0,99985$).

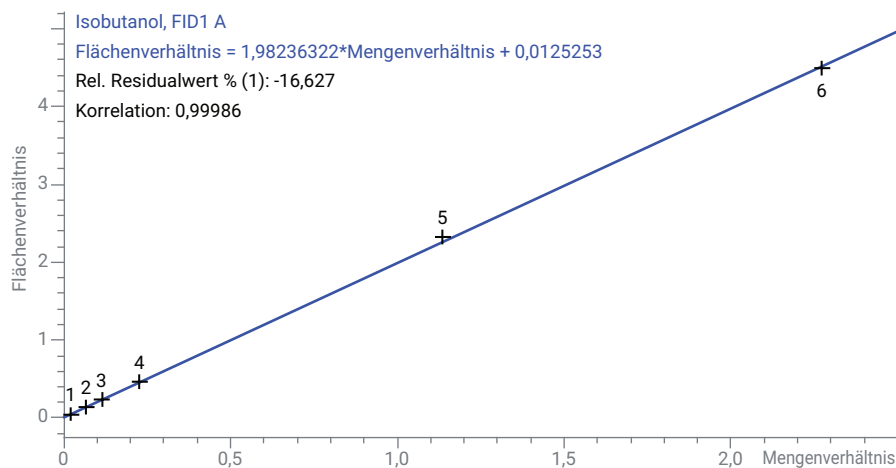


Abbildung 6: Kalibrierungskurve von Isobutanol ($R^2 = 0,99986$).

Zur Überprüfung der Integrität des Systems wurde die Reproduzierbarkeit bestimmt. Reproduzierbarkeitstests wurden sowohl mit den Standard- als auch den realen Proben durchgeführt. Tabelle 2 illustriert dies für die meisten Verbindungen; die relative Standardabweichung (%RSD) für die Fläche liegt deutlich unter 3 %. Abbildung 8 ist eine überlagerte Darstellung von sechs Replikaten der Injektionen von chinesischem Schnaps. Die Abbildung veranschaulicht, dass die Retentionszeit und Flächenstabilität ausgezeichnet waren.

Das Signal/Rauschen-Verhältnis (S/N) wurde für die Berechnung der Methodennachweisgrenze (MDL) verwendet. Es wurde eine Konzentration von 5 µg/ml der Standardlösung verwendet, um die MDL zu testen, und Tabelle 2 führt die Werte für alle Verbindungen auf. Für alle Verbindungen lagen die MDLs bei ≤ 5 µg/ml.

Abschließende Bemerkungen

Wie in dieser Application Note gezeigt, bietet das 8860 GC-System in der Konfiguration mit automatischer Injektion und einem FID-Detektor eine zuverlässige und ökonomische Lösung für die Analyse von Alkoholen, Aldehyden, organischen Säuren und Estern in Spirituosen. Die EPC-Steuerung und die J&W DB-FATWAX UI Säule liefern eine ausgezeichnete Peakform und Auflösung sowie eine sehr gute Reproduzierbarkeit.

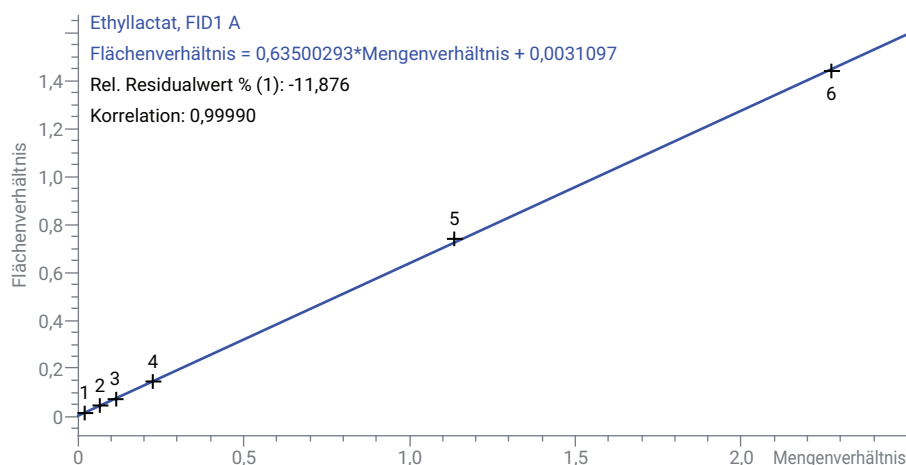


Abbildung 7: Kalibrierungskurve von Ethyllactat ($R^2 = 0,99985$).

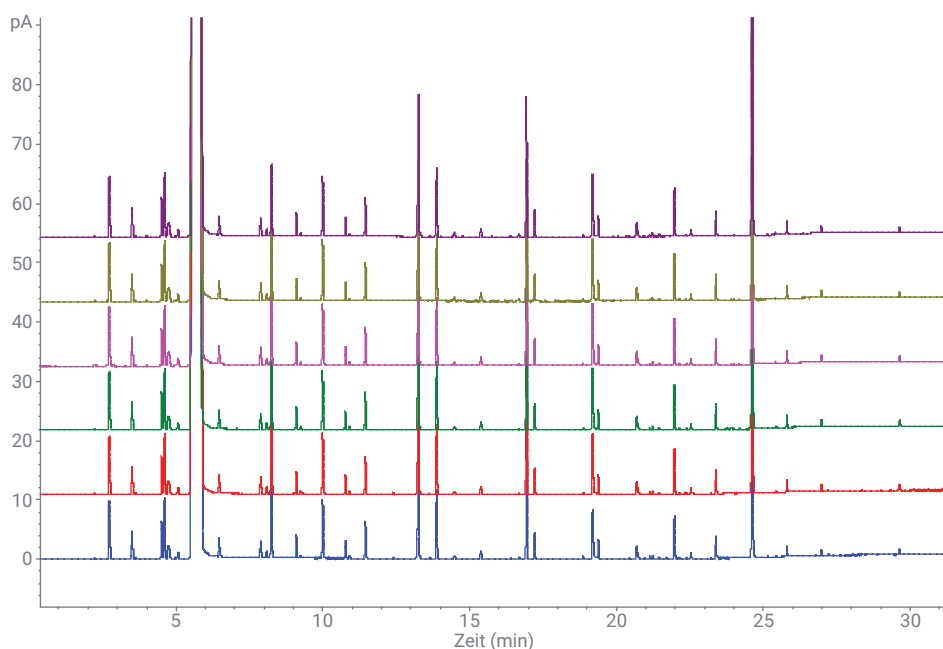


Abbildung 8: Überlagerte Darstellung von GC/FID-Chromatogrammen von sechs wiederholten Injektionen desselben chinesischen Schnapses.

Literatur

1. Kenneth L.; Zhou, Y. Analysis of Distilled Spirits Using an Agilent J&W DB-WAX Ultra Inert Capillary GC Column, *Agilent Technologies Application Note*, Veröffentlichungsnummer 5991-6638EN, **2016**.
2. Cai, X. Y.; Yin, J. J.; Hu, G. D. Determination of Minor Flavor Components in Chinese Spirits by Direct Injection Technique with Capillary Columns. *Chin. J. Chromatogr.* **1997**, 15(5).

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.