顶空固相微萃取气相色谱质谱法测定曲药中的香味成分

赵 东,李扬华,向双全,伍运红,王 芳,兰世蓉
(四川宜宾五粮液集团公司,四川 宜宾 644007)

摘 要: 采用顶空固相微萃取气相色谱-质谱法测定大曲中的香味成分[1]。测定条件为:恒温水浴温度 75 ℃,稳定时间 4 h,解吸时间 2 min。结果表明,该法可定性大曲中的 68 种挥发和半挥发性成分;用全扫描采集法,有利于收集到更广泛的非杂环类化合物及其他类物质;成品曲药中的很多微量香味成分如乙醇、己酸、己酸乙酯、乙酸、乙酸乙酯等与基础酒中的微量香味成分相似;大曲中的微量成分的含量远远高于其在基础酒中的含量;初步定性分析了大曲中的部分微量成分,主要是以杂环化合物为主的复合香味成分。(孙悟)

关键词: 大曲; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱;香味成分
中图分类号: TQ925.7; O657.63; O652.63 **文献标识码**: B **文章编号**: 1001-9286(2006)05-0092-03

Study on Flavoring Components of Daqu by Headspace Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)

ZHAO Dong, LI Yang-hua and XIANG Shuang-quan et al.
(Wuliangye Group Co., Yibin, Sichuan 644007,China)

Abstract: The flavoring components were detected by headspace solid-phase microextraction gas charomatography-mass spectrometry (GC-MS) and the detection conditions were as follows: water bathing temperature at 75 ℃, 4 h stability time, and 2 min desorption. The results suggested that 68 kinds of volatile components and half-volatile components in Daqu could be determined, the application of full-scan collection method could gather more extensive non-heterocyclic compounds and other substances, lots of flavouring components such as ethanol, acetic acid, ethyl caproate, caproic acid, and ethyl acetate etc. in product Daqu were quite similar with the flavouring microconstituents in base liquor, the contents of microconstituents in Daqu were far higher than their contents in base liquor, and the microconstituents in Daqu mainly were heterocyclic compounds through preliminary qualitative analysis. (Tran. by YUE Yang)

Key words: Daqu; HS-SPME; GC-MS; flavoring components

通过对传统工艺生产白酒的原料(5 种粮食、曲药)、半成品(酒糟、黄水、基础酒)、成品(各类出厂酒)进行分析、总结,发现白酒中很多微量香味成分在大曲中都能检测到,如三甲基吡嗪、四甲基吡嗪等杂环类化合物[2]。目前,笔者对白酒中各种微量香味成分的形成机理的不断深入研究,以及用现代高精度检测仪器对大曲中的挥发和半挥发类香味成分进行了初步的定性分析。

大曲中的香味成分种繁类多,而且相当复杂,不同等级曲药的香味成分又存在着区别。鉴于它们的复杂性,采用了集采样、萃取、浓缩、进样于一体的顶空-固相微萃取方法对曲药进行了前处理,然后再进行气相色谱-质谱(GC/MS)定性分析[3~7]。

1 实验条件

1.1 仪器与试剂

Agilent6890N - Agilent5973N 气质联用仪,Agilent5973N 化学工作站、质谱库 NIST2.0L, Agilent-INNOWAX 60×0.25×0.25 色谱柱,99.999 %的氦气;SUPELCO 手动固相微萃取手柄,100 μm, 85 μm 的 PDMS

收稿日期: 2006-03-13

作者简介:赵东(1964-),男,大学,高级工程师,参加课题多项,获省科技进步二等奖 1 项,地区科技进步一等奖 1 项,2 项发明获国家专利,发表论文多篇。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

固相微萃取头各一支,自制 250 mL 顶空瓶;电子天平,可调恒温水浴锅,曲药粉碎机,一级大曲、二级大曲、三级大曲各 100 g,以及部分色谱标准物。

1.2 分析条件

进样口温度:250 ℃;柱流速:恒流 0.7 mL/min;分流模式:不分流;程序升温:40 ℃保持 5 min,以 5 ℃/min 升到 100 ℃,保持 15 min,以 10 ℃/min 升到 180 ℃,保持 50 min。接口温度:280 ℃;离子源温度:230 ℃;四极杆温度:150 ℃;数据采集模式:全扫描;质量扫描范围:20～350 au。

1.3 分析步骤

将大曲粉碎后称取 50 g 于 250 mL 顶空瓶中,插入固相微萃取针头,在 40～90 ℃的恒温水浴锅中稳定 15 min～26 h,再将固相微萃取针头插入气质联用仪进样口解吸 1 ～5 min。从以上相关数据分析,确定最佳恒温水浴温度为 75 ℃,稳定时间为 4 h,解吸时间为 2 min。

2 实验结果与分析

2.1 曲药顶空固相微萃取物质质谱总离子流图(图 1)

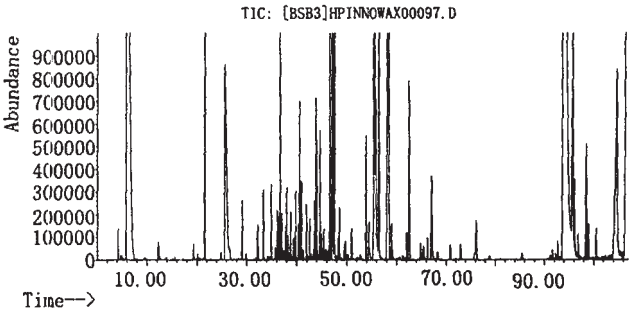

图 1 曲药顶空固相微萃取物质质谱总离子流图

2.2 曲药顶空固相微萃取物质部分质谱定性(见表 1)

部分大曲香味成分的质谱图见图 2,图 3。

从图 2 可知,2-丁基-3,5-二甲基吡嗪的匹配度为 91;图 3 表明,2,5-二甲基-3-戊基吡嗪的匹配度为 86。

表 1 大曲香味成分定性结果

序号	成分	序号	成分
1	吡嗪	35	5-甲基糠醛
2	三甲基吡嗪	36	糠醇
3	2-甲基吡嗪	37	2-庚基-3,5-二甲基吡嗪
4	2,5-二甲基吡嗪	38	2-戊基呋喃
5	2,3-二甲基吡嗪	39	呋喃甲酸
6	2-乙基-3-甲基吡嗪	40	2-己基-3,5-二甲基吡嗪
7	三甲基吡嗪	41	2,5-二氢-3-甲基-2-呋喃酮
8	2,6-二乙基吡嗪	42	3-羟基-2-甲基吡喃酮
9	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	43	2-哌啶酮
10	2,5-二甲基-3-戊基吡嗪*	44	2-甲硫基苯并噻唑
11	2-戊基-3,6-二甲基吡嗪	45	乙酸
12	2-戊基-2,5-二甲基吡嗪	46	丙酸
13	2-异戊基-5,6-二甲基吡嗪	47	异丁酸
14	2-己基-3,6-二甲基吡嗪	48	异戊酸
15	2-乙基-5,6-二甲基吡嗪	49	己酸
16	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	50	庚酸
17	2-乙烯基-6-甲基吡嗪	51	辛酸
18	2,6-二甲基吡嗪	52	壬酸
19	2,6-二乙基吡嗪	53	癸酸
20	2-异丙烯基吡嗪	54	苯乙酸
21	2-癸基-2,5-二甲基吡嗪	55	十六酸
22	四甲基吡嗪	56	2,3-丁二醇(左旋)
23	2-乙基-3,5,6-三甲基吡嗪	57	2,3-丁二醇(内消旋)
24	吡啶	58	B-苯乙醇
25	2-丙基吡啶	59	1,2-丙二醇
26	2-乙基-5-甲基吡嗪	60	4-乙烯基愈创木酚
27	3-羟基吡啶	61	醋酐翁
28	2-乙基-2,5-二甲基吡嗪	62	4-乙烯基愈创木酚
29	2-乙酰基吡咯	63	油酸
30	2-丁基-3,5-二甲基吡嗪*	64	亚油酸
31	2-吡咯甲醛	65	棕榈酸乙酯
32	2-乙酰基-6-甲基吡嗪	66	油酸乙酯
33	糠醛	67	亚油酸乙酯
34	2-异戊基-3,6-二甲基吡嗪	68	亚麻酸甲酯

3 结果与讨论

3.1 操作条件的选择

此次实验的主要目的是检测大曲中的杂环类化合物。经过比较水浴温度、吸附时间、萃取头类型、气质联用仪等的各种条件,确定了氮杂环类化合物质在色谱柱上具有较好的分离效果和较高的灵敏度的综合条件。用全扫描(Scan)收集离子碎片的质谱数据采集方法,有利于收集到更广泛的非杂环类化合物的离子信息,检测到更多的其他类物质。

3.2 检测结果分析

研究发现成品曲药中的很多微量香味成分与基础酒中的微量香味成分相似,如乙醇、己酸、己酸乙酯、乙酸、乙酸乙酯等,这也应证了大曲曲香等感官特征的重要性,研究中还发现大曲中微量成分的含量甚至远远高于它在基础酒中的含量,如吡嗪类化合物。这些就提示我们曲药微生物生长代谢过程是大曲浓香型白酒酿造过程中的一个极其重要的、不可替代的环节。

初步定性分析了大曲中的部分微量成分,它们主要是以杂环化合物为主的复合香味成分,大曲中含有的吡嗪类、吡啶类、吡咯类、呋喃类、吡喃类、噻唑类、哌啶类、酚类、醛类、酮类、醇类、酸类、酯类等微量成分,在酒中都有所体现。这说明了大曲中的这些挥发和半挥发性香味成分直接或

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

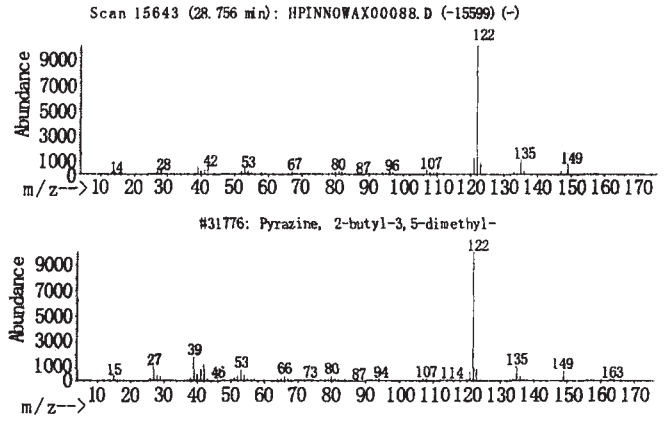

图 2 2-丁基-3,5-二甲基吡嗪质谱定性图

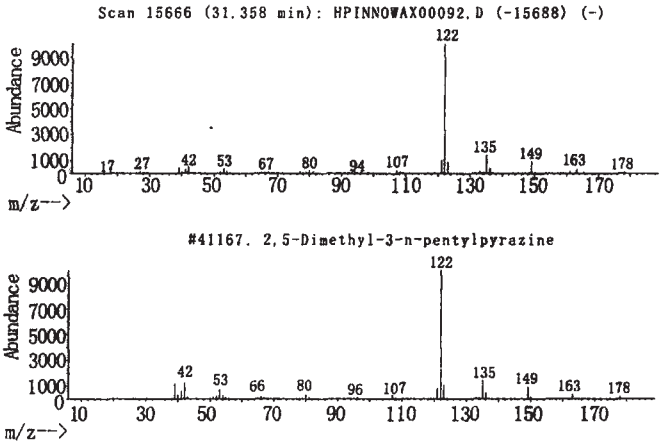

图 3 2,5-二甲基-3-戊基吡嗪质谱定性图

间接地在酿酒过程中发挥了相当重要的作用。在大曲当中还有很多的有益未知成分,还需要进一步的定性和定量。

参考文献:

[1] 刘红河,等.顶空固相微萃取-气相色普法测定酒中的甲醇和杂醇油[J].色谱,2002,20(1):90-93.

[2] 蔡心尧,尹建军,胡国栋.毛细管直接进样法测定白酒香味组分的研究[J].色谱,1997,15(5):367-371.

[3] 陈军.顶空固相微萃取气相色谱-质谱法测定纺织品中防蛀虫剂的残留[J].色谱,2002,20(1):87-89.

[4] 胡国栋,程劲松.酱香型白酒呋喃酮和吡喃酮类化合物的分析研究[J].酿酒科技,1997,82(4):31-34.

[5] 彭智辅.五粮液工艺特点与"五粮液派"浅析[J].酿酒科技,1993,57(3):47-49.

[6] 金佩璋.优质白酒梅兰春香味成分初析[J].酿酒科技,1993,55(1):62-65.

[7] 沈才洪,应鸿,等.大曲质量标准的研究[J].酿酒科技,2005,129(3):17-20.

第四期国际葡萄与葡萄酒高级研讨班暨第二届亚洲葡萄酒质量大赛在杨凌举行

开班典礼

本刊讯 由国际葡萄与葡萄酒组织(OIV)、中国酿酒工业协会和西北农林科技大学葡萄酒学院主办的"第四期国际葡萄与葡萄酒高级研讨班暨第二届亚洲葡萄酒质量大赛"于2006年4月20~22日在陕西杨凌示范区顺利举行。来自法国、澳大利亚、日本、俄罗斯、泰国、韩国等国家和国内葡萄酒生产企业等的代表近200余人参加了会议。质量大赛参评样品27个。国际葡萄与葡萄酒组织秘书长Michel Bourqui先生、中国酿酒工业协会秘书长王琦先生和西北农林科技大学副校长侯曦先生、杨凌示范区党工委副书记安宁先生出席了会议开幕式并致辞。开幕式由西北农林科技大学副校长、葡萄酒学院院长李华主持。

在开幕式上,Michel先生在讲话中充分肯定了西北农林科技大学葡萄酒学院对亚洲中心和国际葡萄与葡萄酒组织做出的贡献,指出,亚洲中心的活动大力推进了世界葡萄酒业的发展,葡萄酒学院是中国第一所葡萄酒大学,也是亚洲第一所葡萄酒大学,希望学校围绕行业需要不断进取,加大教学与科研投入,为中国葡萄酒的发展培养更多的人才。定期举行的国际研讨会及研讨班为中国及国际组织的企业搭建了平台,为国际合作和沟通提供了条件。

王琦秘书长在讲话中肯定了我国葡萄酒业近年取得的成绩,指出,近年葡萄酒行业加大了技术投入,产销稳步提高。2005年全国葡萄酒产量达到43.43万千升,同比增长25.4%;实现利润12.56亿元,同比增长58.78%;实现税收12.07亿元,同比增长30.21%。葡萄酒是发展较快的酒种,产品质量已接近国际水平。希望团结行业专家,加强与政府的沟通,促进葡萄酒业的发展,提高中国葡萄酒的国际地位;促进人才培养,开拓更广阔的市场,再创辉煌。

侯曦副校长和安宁教授分别介绍了西北农林科技大学和杨凌示范区的基本情况及各自优势,并阐释了发展前景和远大目标。

在研讨班上,李华博士做了题为"中国酿酒葡萄气候区划指标体系研究"的主题报告,对同纬度世界范围葡萄产区的气候指标做了对比研究,根据中国国情,提出了新的考核指标"无霜期"、"干燥度DI"等新的观点,并对我国的气候条件做了详尽的阐述。法国香槟葡萄酒学院的Francois Moutard先生做了"香槟酒工艺研究"报告,法国DENODIA的Yannidk LE GRATIET先生做了"葡萄酒酒石稳定的电渗析法"报告,俄罗斯代表、意大利代表等在研讨班上做了学术交流,共有10人做了学术报告,与会代表认为受益匪浅。

与会同期举行了"第二届亚洲葡萄酒质量大赛",由李华、陈泽义、Claude Pigaglio(法国)、姜泰雄(韩国)、Denis Gastin(澳大利亚)、Joelle Brouard(法国)、马佩兰、孙腾飞、孙志军、王树胜、王俊玉、Gerard Colin(法国)、泽登芳(日本)、Jevome Bavret(法国)、Francoies Moutard(法国)、Tourdot Raphaelle(法国)、王恭堂、尹吉泰、孙雪梅和严斌共20人组成评委会,对27个参赛酒样进行了公平的评判,最终评选出7个金奖、8个银奖。同时,经评委会评议决定,授予日本葡萄爱好会为本届大赛优秀组织奖。(晓雨)

质量大赛

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net