

古贝春酒中的呈香呈味物质 GC-MS 分析研究

左国营 吴兆征 赵殿臣 杜新勇 范志勇

(古贝春集团有限公司, 山东 德州 253300)

摘要: 利用闻香,结合气相色谱-质谱仪分析方法对古贝春白酒中的各种香味成分进行定性和定量分析。结果表明,定性、定量出 70 多种风味化合物,包括 25 种酯类、13 种酸类、10 种醇类、5 种醛类、1 种酮类、10 种芳香族及酚类、5 种呋喃类、2 种吡嗪类、2 种缩醛类物质和 1 种硫化物。(晓文)

关键词: 白酒; 定性; 定量; 气质联用仪; 发展

中图分类号:TS262.3;TS261.4;O657.63

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)10-0029-03

Analysis of Aroma-producing Components and Flavoring Components in Gubeichun Liquor by GC-MS

ZUO Guoying, WU Zhaozheng, ZHAO Diancheng, DU Xinyong and FAN Zhiyong

(Gubeichun Liquor Group Co.Ltd., Dezhou, Shandong 253300, China)

Abstract: Qualitative analysis and quantitative analysis of each flavoring component in Gubeichun liquor was carried out by GC-MS combined with osmethesia. There were more than 70 flavoring compounds identified finally including 25 kinds of esters, 13 kinds of acids, 10 kinds of alcohols, 5 kinds of aldehydes, 1 kind of ketone, 10 kinds of aromatics and phenols, 5 kinds of furans, 2 kinds of pyrazines, 2 kinds of acetals, and 1 kind of sulfide. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; qualitative; quantitative; GC-MS; development

中国白酒是以淀粉质为原料,加入糖化发酵剂,再经固态、半固态或液态发酵、蒸馏、贮存、勾兑而制成的蒸馏酒。经过长期的发展至今形成了浓香型、清香型、酱香型、芝麻香型等多个香型流派^[1]。白酒中的各类呈香物质共同作用使白酒呈现出不同香味风格。本研究以古贝春酒为对象进行白酒香味成分的初步探索研究。

1 材料与方法

1.1 材料

酒样:古贝春酒,古贝春集团有限公司生产。

1.2 定性分析

1.2.1 研究方法

用煮沸去离子水将 200 mL 酒样稀释到 10 %vol~14 %vol,加入 NaCl 使溶液饱和。用乙醚和戊烷的混合溶液多次萃取。然后不断调节 pH 值以获得酸性、碱性、中性和水溶性组分,所得的酸性、碱性、中性、水溶性组分即可上样闻香。

1.2.2 色谱条件^[2]

毛细管柱:DB-WAX:60 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度:200 °C;监测器温度:230 °C;载气:高纯氮

(99.999 %);流量:1 mL/min;进样量:1 μL;分流比:40:1;升温程序:40 °C 保持 2 min,然后以 6 °C/min 升温至 230 °C 保温 30 min。

1.2.3 质谱条件^[3]

离子源:EI 源;离子源温度:200 °C;四级杆温度:150 °C,电子能量:70 eV;接口温度:250 °C;质量范围:10~460 amu;倍增器电压:1018 V。

SPME 条件:采用 50/30 m DVB/CAR/PDMS 萃取头(Supelco, Inc, Bellefonte, PA)对风味物质进行萃取。将 17 mL 稀释后的酒样加入到 20 mL 顶空瓶中,加入 5 g NaCl。将萃取头插入样品中,于恒温槽中 50 °C 预热。

1.3 定量分析

1.3.1 酒样处理

将酒样稀释到 10 %vol,然后用 10 %分析纯乙醇溶液稀释 4 倍(减小进样后香味物质的峰宽,以便更好地分离)。取 17 mL 上述处理过的酒样,加入 5 g NaCl,使溶液饱和便于降低香味物质在溶液中溶解,便于萃取,加入 10 μL 标样(2-辛醇,乙酸香叶酯,4-(4-甲氧基苯基)-2-丁酮),每个酒样做 3 个平行以便校对。

1.3.2 白酒风味成分混合标液的配制

收稿日期:2011-05-05; 修回日期 2011-08-24

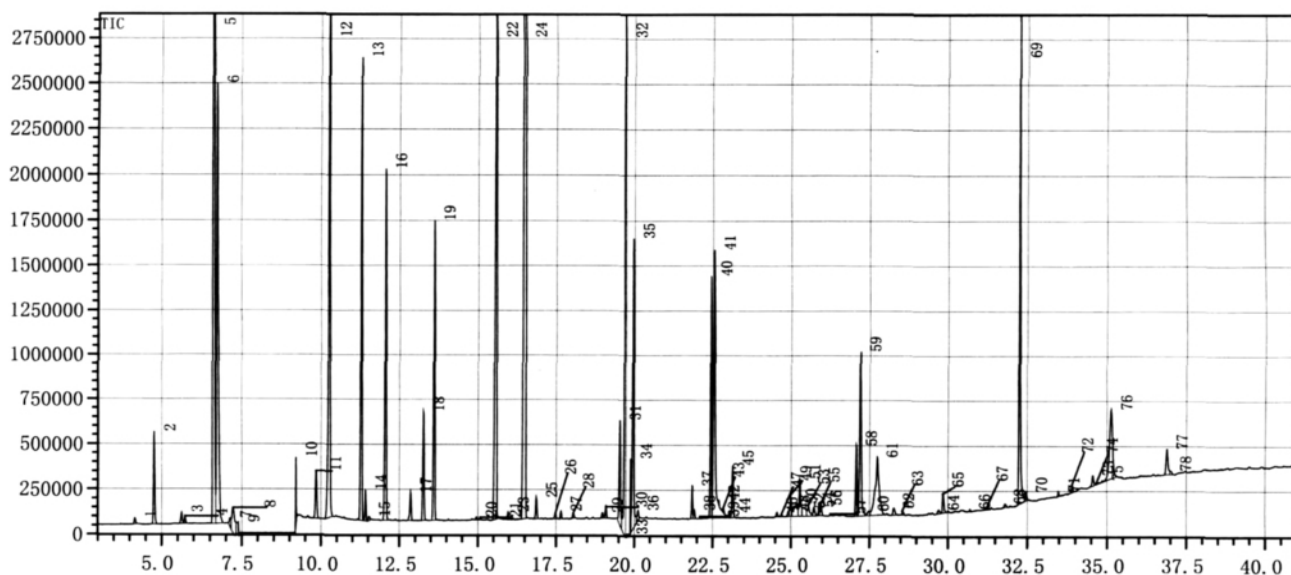


图1 酒样的GC-MS分析总离子图谱

取风味试剂按醇类、酯类、醛酮类按计划添加量分别配制。在 100 mL 容量瓶中,将每种风味试剂按计划添加量添加后,分别称量其质量,为实际添加质量,并用色谱级乙醇定容,为标样原液。将标样原液用 50 %乙醇溶液稀释 100 倍后,按 1 %加入内标液,为标样使用液,其浓度为实际添加浓度。

1.3.3 标样标准曲线绘制

标样上机后利用气相色谱质谱仪进行分析并做出标准曲线,然后再把所要检测的酒样进行上机分析,根据峰面积得出各物质的量。

1.3.4 回收率

根据需要做出相应物质的回收率,得到较为准确的香味物质的量。

表1 酒样分析的部分定性结果

序号	名称	保留时间 (min)	m/z	序号	名称	保留时间 (min)	m/z
1	乙醛	4.758	44.00	26	戊醇	16.867	42.00
2	乙酸丙酯	5.617	43.00	27	异戊酯	17.475	43.00
3	甲酸乙酯	5.733	31.00	28	乙酸己酯	17.658	43.00
4	乙酸乙酯	6.625	43.00	29	3-羟基-2-丁酮	18.050	45.00
5	乙酸醛	6.733	45.00	30	2-庚醇	18.983	45.00
6	2-丁酮	6.842	43.00	31	己酸丙酯	19.092	43.00
7	2-甲基丁醛	7.133	41.00	32	庚酸乙酯	19.525	88.00
8	3-甲基丁醛	7.225	44.00	33	乳酸乙酯	19.700	45.00
9	乙酸异丁酯	9.583	43.00	34	己醇	19.958	56.00
10	2-丁醇	9.833	45.00	35	己酸异丁酯	20.117	99.00
11	丁酸乙酯	10.258	71.00	36	戊酸异戊酯	20.383	70.00
12	3-甲基丁酸乙酯	11.167	88.00	37	己酸丁酯	21.850	56.00
13	3-甲基丁缩醛	11.417	103.00	38	丁酸己酯	21.917	43.00
14	己酮	11.533	44.00	39	乳酸异丁酯	22.100	45.00
15	2-甲基丙醇	12.050	43.00	40	辛酸乙酯	22.433	88.00
16	戊缩醛	12.375	73.00	41	乙酸	22.533	43.00
17	甲氧基乙酸戊酯	12.850	45.00	42	乙酸酐	22.683	43.00
18	戊酸乙酯	13.258	88.00	43	庚醇	22.833	43.00
19	丁醇	13.592	56.00	44	乳酸异丁酯	23.033	45.00
20	2-庚酮	14.808	43.00	45	己酸异戊酯	23.133	70.00
21	己酸甲酯	14.942	74.00	46	己酸戊酯	24.542	43.00
22	4-甲基戊酸乙酯	15.075	88.00	47	乳酸丁酯	24.692	45.00
23	3-甲基丁醇	15.558	55.00	48	丙酸	24.917	45.00
24	丁酸丁酯	15.967	71.00	49	双乙酰 [R-(R*, R*)]-	24.983	45.00
25	己酸乙酯	16.492	88.00	50	壬酸乙酯	25.158	88.00

表 2 酒样中部分化合物的含量

序号	名称	相对含量 (mg/100 mL)	序号	名称	相对含量 (mg/100 mL)	序号	名称	相对含量 (mg/100 mL)
1	乙酸乙酯	87.3	28	2-辛醇	4.3	55	辛酸己酯	6.6
2	丙酸乙酯	5.1	29	辛酸乙酯	14.1	56	乙酸-2-苯乙酯	5.0
3	乳酸乙酯	80.4	30	己酸异戊酯	6.1	57	月桂酸乙酯	4.8
4	丁酸乙酯	16.3	31	乙酸辛酯	10.9	58	己酸	6.7
5	3-甲基乙酸丁酯	8.2	32	糠醛	6.5	59	己酸糠酯	4.9
6	2-甲基丁酸丙酯	6.2	33	己酸戊酯	12.8	60	辛酸-2-辛酯	4.6
7	戊酸乙酯	4.3	34	辛酸丙酯	14.4	61	苯丙酸乙酯	4.4
8	己酸乙酯	160.3	35	辛酸-2-戊酯	5.5	62	1-十二烯	5.0
9	2-甲基丙酸-2-甲基乙酯	3.2	36	壬酸乙酯	22.5	63	丁酸苯乙酯	5.2
10	乙酸己酯	3.6	37	苯甲醛	7.4	64	十三酸乙酯	4.3
11	5-甲基己酸乙酯	4	38	1-辛醇	5.4	65	2-十二酮	4.7
12	2-辛酮	4.1	39	3-甲基庚酸丁酯	5.0	66	十四酸乙酯	5.5
13	戊酸丁酯	4.0	40	3-壬酸乙酯	4.8	67	辛酸	8.3
14	丁酸戊酯	3.0	41	己酸己酯	4.3	68	十五酸乙酯	7.8
15	己酸丙酯	4.3	42	3-壬酸乙酯	8.0	69	己酸-2-苯乙酯	5.2
16	庚酸乙酯	9.5	43	己酸丁酯	3.3	70	棕榈酸乙酯	11.1
17	丁酸己酯	4.7	44	癸酸乙酯	4.9	71	2, 5-二甲基吡嗪	4.5
18	2-甲基己酸丙酯	4.3	45	1-庚烯	5.4	72	十六醛	5.1
19	3-甲基戊酸丁酯	4.6	46	2-十二烯	5.1	73	十七酸乙酯	4.5
20	1-己醇	4.7	47	3-甲基辛酸丁酯	5.1	74	硬脂酸乙酯	6.5
21	乙酸壬酯	4.7	48	苯甲酸乙酯	5.1	75	油酸乙酯	12.4
22	愈创木酚	4.1	49	壬酸丁酯	4.6	76	亚油酸乙酯	14.1
23	4-甲基戊酸乙酯	4.4	50	十一酸乙酯	4.4	77	E-11-棕榈酸乙酯	5.4
24	二甲基三硫	4.3	51	乙酸香叶酯	4.6	78	n-十六酸	16
25	壬醛	6.0	52	3-甲基辛酸丁酯	4.4	79	棕榈酰胺	14.6
26	5-十四烯酸己酯	6.1	53	己酸酐	4.3			
27	己酸丁酯	14.9	54	苯乙酸乙酯	4.1			

2 结果与分析

2.1 定性分析结果

从酒样中分离得到的峰型约有 200 个(图 1),可确认的有 70 多种风味化合物(表 1),包括 25 种酯类、13 种酸类、10 种醇类、5 种醛类、1 种酮类、10 种芳香族及酚类、5 种呋喃类、2 种吡嗪类、2 种缩醛类和 1 种硫化物。

2.2 酒样中香味物质的定量分析(表 2、表 3)

从酒样中共分析出约 200 种香味物质成分,其中还有许多酚类、高级脂肪酸、酮类、酯类等。

3 结论

结合相关资料^[4]及表 2、表 3 数据可以看出,在古贝春浓香型白酒中酯类物质占绝对优势。像浓香型白酒香味的主体香成分己酸乙酯具有浓郁的水果香味,乳酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、戊酸乙酯等酯类都具有各种各样的水果香气,对浓香型白酒的香气组成具有突出的贡献;古贝春浓香型白酒中的有机酸也是主要的香气和口味的组成成分,其中乙酸具有特殊的醋香,乳酸具有微弱的酸乳气味,丁酸具有酸败奶油的香气,己酸具有椰子油脂香气,另外还有高分子的有机脂肪酸像油酸、亚油酸等具有保健作用;酚类物质也具有浓郁的香气,像

表 3 酒样中各类化合物的含量

组分	相对含量(%)	组分	相对含量(%)
醇类组分	25.321	酮类组分	1.958
酯类组分	44.215	醛类组分	2.214
酸类组分	20.009	烷烃类组分	1.542
酚类组分	2.154	其他	2.587

愈创木酚、苯酚等物质具有花类的香气;还有许多醛类和酮类物质在浓香型白酒的香气组成中具有重要的作用;在浓香型古贝春酒中还有许多吡嗪类化合物,相比同类产品的白酒,古贝春酒中的戊酸乙酯和辛酸乙酯含量较多,结合品评研究确定是陈香味的作用物质,使古贝春酒具有自己的典型性,“窖香优雅、绵柔圆润、甘甜醇厚、爽净悠长”^[5]是古贝春酒的典型特征。

参考文献:

- [1] 沈怡方.试论浓香型白酒的流派[J].酿酒,1992(5):10-13.
- [2] 徐岩,范文来.应用浸入式固相微萃取(DI-SPME)方法检测中国白酒的香味成分[J].酿酒,2007(1):18-21.
- [3] 罗涛,范文来,徐岩.顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用分析黄酒中挥发性和半挥发性微量成分[J].酿酒科技,2007(6):121-124.
- [4] 文瑞明.香料香精手册[M].长沙:湖南科学技术出版社,2001.
- [5] 吴兆征.古贝春酒风格成因初探[J].酿酒,2008(5):92-93.