

豉香型白酒中乙缩醛的色谱分析及应用

余剑霞

(广东省南海九江酒厂有限公司, 广东 南海 528205)

摘 要: 利用岛津 GC17A 气相色谱及惠普 HP- 101(M ethylSiloxane)19091Y - 015 型毛细管柱, FID 检测器, 以乙酸正戊酯为内标, 对豉香型白酒中的乙缩醛和乙醛进行检测。实验结果表明, 乙缩醛的相对标准偏差少于 2% (n=6), 线性范围为 0 ~ 400 mg/L, $r=0.99975$ 。方法简单、准确、重现性好。用该方法对豉香型白酒产品进行乙缩醛含量检测, 对豉香型白酒生产工艺以及勾兑有重要的指导作用。

关键词: 白酒; 豉香型白酒; 乙缩醛; 色谱分析

中图分类号: TS262.3, TS262.39, O657.7 文献标识码: B 文章编号: 1001- 9286(2007)09- 0095- 03

Determination of Acetal Content in Soybean- flavor Liquor by Gas Chromatography & Its Application

Y U Jian-xia

(Jiujiang Distillery, Nanhai, Guangdong 528205, China)

Abstract: Acetal content and aldehyde content in Soybean- flavor liquor was determined by gas chromatography as follows: GC17A gas chromatograph and n- Amylacetate was used as internal standard. The determination results indicated that the relative standard deviation of acetal was less than 2% (n=6), the linear range was between 0 ~ 400 mg/L, and $r=0.99975$. Such determination method was simple to operate with accurate determination results and good reproducibility. The use of such method to determine acetal content in soybean- flavor liquor was helpful for guiding the production and liquor blending.

Key words: liquor; soybean- flavor liquor; acetal; chromatographic analysis

乙缩醛是豉香型白酒中的一种较为重要的香味物质, 它具有羊乳干酪味、柔和爽口、味甜带涩^[1-2], 它与乙醛一起对酒体的香气有较强的平衡和协调作用, 其在白酒中绝对含量的多少及其比例关系, 在一定程度上是衡量白酒质量好坏、老熟是否完全的重要标志之一^[3-5]。故此, 乙缩醛的准确检测对白酒酒体的研究和控制及新产品的开发有着不可估量的作用。在白酒色谱分析检测中, FFAP 键合柱由于其在分离白酒香味组分中所体现的优良性能和良好的分离度而应用广泛。但是, 由于在使用 FFAP 键合柱直接进样分析白酒香味组分时, 白酒中的乙酸乙酯和乙缩醛无法完全分离, 故此, 这给该柱的应用带了一定的局限性。同时也提出了需要使用其他固定相的毛细管柱对白酒中的乙酸乙酯和乙缩醛进行完全分离的要求。针对这一问题, 本文利用岛津 GC17A 气相色谱及 HP- 101 (M ethylSiloxane)19091Y - 015 型毛

细管柱对双蒸酒中的乙缩醛及乙醛进行检测, 获得良好的线性和重现性, 满足实验分析的要求。同时, 在此基础上, 对豉香型白酒成品及半成品中的乙醛及乙缩醛进行检测, 初步研究乙缩醛在白酒生产过程中与乙醛之间的相互关系, 并对乙醛和乙缩醛的相互关系在豉香型白酒勾兑调味中的作用进行了探讨。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

岛津 GC17A 气相色谱仪、HP- 101 (M ethylSiloxane)19091Y - 015 型毛细管柱, 配 GC 化学工作站, FID 检测器; 标准品乙醛、乙缩醛均由 Aldrich Chemical Company 提供的色谱醇, 无水乙醇为安徽特酒总厂生产的分析醇。

1.2 色谱条件

收稿日期: 2007- 06- 12

作者简介: 余剑霞(1973-), 女, 广东南海人, 大专, 工程师, 主要从事技术研发工作, 发表论文数篇。

色谱柱为 HP- 101 (M ethylSiloxane) 19091Y - 015 型 (50 m ×0.32 mm ×0.30 μm) 毛细管柱 ; 进样口的温度为 150 , 检测器温度为 200 , 柱箱升温程序为 35 保持 10 m in , 以 5 m in 升温到 50 保持 3 m in , 再以 20 m in 升温到 200 , 保持 6.5 m in ; 进样口压力为 90 kPa , 总流量为 14 mL / m in , 分流比为 15。

1.3 试剂及标准溶液的配制

1.3.1 内标溶液的配制

乙酸正戊酯在电子天平上以差减法直接称重 , 配成 18 g/L 的储备液。

1.3.2 标准物储备液的配制

将乙缩醛在电子天平上以差减法直接称重 , 配成 5 g/L 的储备液。

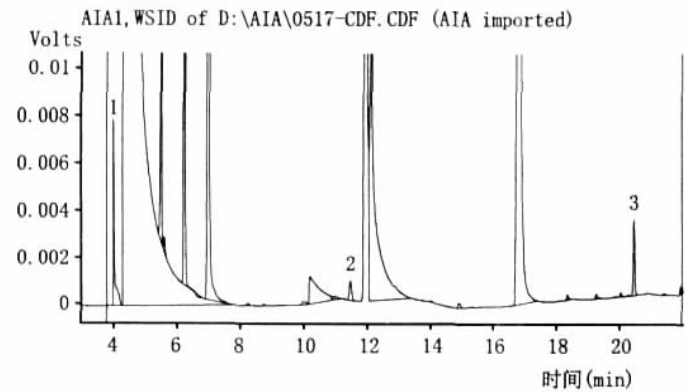
2 结果与分析

2.1 线性关系的测定

精确地吸取乙缩醛标准储备液 0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL 和 4.0 mL , 分别置于 5 个 50 mL 容量瓶中 , 加入蒸馏水定容到刻度 , 然后各精确加入 250 μL 的内标液 , 摇匀 , 配成 5 个不同浓度的标准工作液。按上述色谱条件进行样品检测 , 分别平行测定 2 次 , 取平均值。以待测组分与内标溶液的质量浓度比 X 为横坐标、峰面积比 Y 为纵坐标 , 绘制标准工作曲线。在 0 ~ 400 mg/L 的范围内 , 对乙缩醛的测定值进行线性回归 , 回归方程的斜率为 0.77678 , 在 Y 轴上截距为 - 0.0009395 , 相关系数 r 为 0.99975 , 结果表明 , 工作曲线具有良好的线性。

2.2 样品的测定

取 10.0 mL 样品 , 移入 50 μL 内标储备液 , 摇匀。进样 1 μL , 以上述色谱条件及标准工作曲线测定乙缩醛的含量 , 结果见图 1。图 1 表明 , 在 HP- 101 (M ethyl Siloxane) 19091Y - 015 型柱上 , 在恰当的色谱条件下 , 白酒中的乙醛及乙缩醛均可得到良好的分离。



1-乙醛;2-乙缩醛;3-乙酸正戊酯。

图 1 样品色谱图

2.3 精密度的测定

用内标工作曲线法测定样品 , 平行测定 6 次 , 精密度满足分析要求 , 实验结果见表 1、表 2。表 1 的各成分的浓度是以表 2 的校正因子为基础 , 进样 6 次测定 , 乙醛及乙缩醛的相对标准偏差均 < 2% , 满足分析研究的要求。

表 1 精密度试验结果 (n=6)

项目	乙醛	乙缩醛
测定值 (mg/L)	1 42.813	0.588
	2 44.100	0.612
	3 42.718	0.600
	4 42.686	0.599
	5 43.368	0.610
	6 43.075	0.606
平均值	43.127	0.603
SD	0.5418	0.0088
RSD (%)	1.26	1.46

表 2 成分的校正因子及保留时间

参数	乙醛	乙缩醛	乙酸正戊酯
保留时间 (min)	4.12	11.79	20.83
校正因子	1.826	1.395	1

2.4 检测方法的应用

醛类化合物与酒的香气有密切的关系 , 对构成酒的主要香味物质有主要的作用^[6]。而乙醛与乙缩醛在白酒中绝对含量的多少及其比例关系 , 在一定程度上是衡量白酒质量好坏、老熟是否完全的重要标志之一^[5]。关于乙醛与乙缩醛对白酒质量影响的研究 , 相关单位技术人员对此也有所探讨^[7-8]。由于以往的有关研究主要局限在曲酒 , 对豉香型白酒并未有相关的研究 , 故此 , 我们通过对比豉香型白酒中乙醛和乙缩醛含量的检测 , 从而对其含量和相互比例进行研究 , 以了解其对豉香型白酒酒质的影响。表 3、表 4 分别是不同酒样中乙醛和乙缩醛含量、比例关系的比较。

表 3 不同酒样中乙醛和乙缩醛含量范围的比较 (mg/L)

项目	乙醛	乙缩醛
一等品	含量范围 59.40~106.8	16.38~26.24
	平均 75.0	19.99
二等品	含量范围 40.21~82.42	8.77~17.88
	平均 57.7	14.22
三等品	含量范围 37.49~51.88	7.95~12.13
	平均 45.96	10.36
半成品	含量范围 24.17~85.2	/
	平均 42.8	/

表 4 不同酒样中乙醛和乙缩醛比例关系的比较

项目	一等品酒	二等品酒	三等品酒	半成品酒
乙醛 : 乙缩醛	3.93:1	4.10:1	4.52:1	/

表 3 的数据表明 , 一等品酒中的乙醛和乙缩醛的绝

对含量在各个规格成品中居首位。我们知道,乙醛和乙缩醛在白酒中对白酒的香气起平衡和协调的作用^[3],并且,从一等品酒浓郁而又独特的香气可知,提高乙醛和乙缩醛在酒体中的绝对含量对白酒的提香会有明显的作用。

另外,乙醛与乙缩醛是白酒中重要的醛类化合物,其与羧酸一起成为白酒的协调成分,其对白酒的香气起着平衡和协调的作用。表4的数据表明,一等品酒中乙缩醛的绝对含量相对最高,它与乙醛之间的比例为3.93:1,相反,三等品酒中乙缩醛的绝对含量最低,而它与乙醛的相应比例为4.52:1。从一等品酒与三等品酒中乙醛与乙缩醛之间比例的差别看来,其结果是一等品酒闻香、喷香相对较浓,而三等品酒闻香相对较淡有一定的关系。

3 结论

3.1 使用惠普 HP-101 (Methylsiloxane)19091Y-015 型毛细管柱, FID 检测器,以乙酸正戊酯为内标,对鼓香型白酒中的乙缩醛和乙醛进行检测,实验结果表明方法

简单、准确、重现性好。

3.2 提高乙醛和乙缩醛在酒体中的绝对含量对白酒的提香会有明显的作用,它们对白酒的香气起着平衡和协调的作用。

参考文献:

- [1] 李大和,李学如,等.白酒工人培训教程[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [2] 李大和.白酒勾兑技术问答[M].北京:中国轻工业出版社,1995.
- [3] 陈益钊.中国白酒的嗅觉味觉科学及实践[M].成都:四川大学出版社,1996.
- [4] 李大和.提高新型白酒质量的技术关键[J].酿酒科技,2005,132(6):21-27.
- [5] 蔡定域.实用白酒分析[M].北京:中国轻工业出版社,1994.
- [6] 曾祖训.全国第四届白酒勾调技术培训班教材[M].中国食品工业协会白酒专业协会,1999.
- [7] 林万福、李福玉、李振林.谈乙醛、乙缩醛在白酒中的含量及其量比关系[J].酿酒,2002,(3):42-43.
- [8] 赖登辉、罗德志、赵文玲.乙醛、乙缩醛与白酒质量关系的研究[J].酿酒,2001,(4):53-55.

(上接第94页)

水解3h是最理想的酸处理方法。

3 结论

3.1 分别对 TFA 和 H_2SO_4 水解条件进行优化后,确定了适用于酵母不溶性葡聚糖酸水解时的水解条件:2.7 mol/L 的 H_2SO_4 ,100℃ 水解 3.0 h。TFA 酸水解后测得酵母不溶性葡聚糖的含量为 68.08%, H_2SO_4 酸水解后测得酵母不溶性葡聚糖的含量为 77.78%。

3.2 用 TFA 进行样品酸水解,步骤多,可控性较差,尤其是 TFA 的残留对蒽酮-硫酸比色法有很大的干扰。用 H_2SO_4 水解酵母不溶性葡聚糖操作简单,重现性好,弥补了上述缺点。

参考文献:

- [1] T H Nguyen, G H Fleet, P L Rogers. Composition of the cell

walls of several yeast species [J]. Appl Microbiol Biotechnol 1998, 50: 206-212.

- [2] P.Thanardkit et al. Glucan from spent brewer's yeast: preparation, analysis and use as a potential immunostimulant in shrimp feed [J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2002, 18: 527-539.
- [3] Stefan Frein und, Sandro Janett, Eva Arigoni et al. Optimised quantification method for yeast-derived 1,3-β-D-glucan and α-D-mannan [J]. Eur Food Res Technol 2005, 220: 101-105.
- [4] 张惟杰.糖复合物生化研究技术[M].上海:上海科学技术出版社,1999.
- [5] Nathalie D allie, Jean Francois, Veronique Paquet. A New method for quantitative determination of polysaccharides in the Yeast cell wall. Application to the cell wall defective mutants of Saccharomyces cerevisiae [J]. Yeast 1998, 14: 1297-1306.

张弓酒鉴评会在郑州举行

本刊讯 张弓酒鉴评会于2007年8月19日在郑州举行,由部分白酒专家组成的专家组对38%vol和52%vol张弓酒4个样进行了感官鉴评,一致意见认为:38%vol的1-1号样无色透明,窖香浓郁,醇和甜净,低而不淡,香味谐调,尾味爽口,浓香风格突出;38%vol的1-2号样无色透明,窖香幽雅,醇和绵柔,低而不淡,香味谐调,尾味爽口,浓香风格突出;52%vol的2-1号样无色透明,窖香浓郁,绵甜甘爽,香味谐调,余香悠长,浓香风格突出;52%vol的2-2号样无色透明,窖香幽雅,醇厚绵柔,圆润丰满,香味谐调,回味悠长,浓香风格突出”。(小雨)



鉴评会会场