

习酒香气成分 GC-MS 分析

王道平,杨小生

(贵州省中科院天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002)

摘要: 采用超临界萃取,以气相色谱-质谱法对习酒香气成分进行定性分析。从习酒的超临界萃取物中分离并鉴定了 23 种香气成分,其相对含量占总离子峰的 99.3 %。其中主要芳香性成分为己酸乙酯、乳酸乙酯、己酸、乙酸、乙酸乙酯、异戊醇、佳味醇等。

关键词: 分析; 习酒; 超临界萃取; 气相色谱-质谱法; 香气成分

中图分类号: TS262.3; TS261.4; TS261.7

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2009)11-0111-02

GC-MS Analysis of Flavoring Compositions in Xijiu Liquor

WANG Dao-ping and YANG Xiao-sheng

(Key Lab of Chemistry for Natural Products of CAS, Guiyang, Guizhou 550002, China)

Abstract: Qualitative analysis of flavoring compositions in Xijiu liquor was performed by use of supercritical fluid extraction (SFE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 23 kinds of flavoring compositions had been separated with their relative content as 99.3 % of total ion peaks. The main flavoring compositions covered ethyl caproate, ethyl lactate, hexanoic, acetic acid, ethyl acetate, isopentanol, and chavicol etc.

Key words: analysis; Xijiu Liquor; SFE; GC-MS; flavoring compositions

白酒的香气成分是由于生产工艺不同所形成的,不同的香味成分产生不同的典型风味。作为白酒风味质量的关键因素,香气成分的种类和作用各不相同。由于我国固态发酵白酒的生产基本是手工操作,影响因素众多,且每个生产班次所产酒的酒质也不一致。

习酒是茅台集团习酒有限公司采用优质高粱原料,以独特的工艺酿造出来的优质浓香型白酒,具有清亮透明、窖香幽雅、醇厚丰满、绵柔爽净、回甜味长的独特质量风格,风味卓越不凡,黔酒地域特色浓郁,已越来越受贵州及我国西南地区的消费者欢迎,并出口海外^[1]。为探讨习酒的香型特色,笔者利用 GC/MS 法对白酒中的香气成分进行了分析和研究。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

样品: 本地市售五星习酒(浓香型,52 %vol,批号:080116)。

试剂: CO₂(纯度 99 %,由贵阳氧气厂提供);其他试剂均为分析纯。

仪器: 超临界 CO₂ 萃取装置(型号 HA120-40-0.5,容量 5 L,最高压力 42 MPa,最高温度 70 °C);CO₂ 纯度

99.5 %,食品级,由贵阳都拉厂提供;HP 6890/5975C GC-MS 联用仪(美国安捷伦公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 习酒香气成分的提取

取 250 mL 习酒投入萃取釜,将萃取釜温度升至设定值后开启 CO₂ 泵,萃取压力升至设定值后进行流动萃取(设定工艺参数见表 1),从解析釜出料口得萃取物,用无水硫酸钠脱水后得无色溶液 5.5 mL,得率为 2.2 %。将所得黄色油状物进行 GC-MS 分析。

表1 超临界CO₂法工艺参数

项目	压力(MPa)	温度(°C)	流量(L/h)	时间(h)
萃取釜	28	45	20	2
解析釜	5	50	20	2

1.2.2 习酒香气成分分析

气相色谱的条件: 色谱柱为 AB-INowax (30.0 m×250 μm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱,柱温 45 °C(保留 2 min),以 4 °C/min 升温至 230 °C,保持 20 min;汽化室温度 250 °C;载气为高纯 He(99.999 %);柱前压 5.08 psi,载气流量 1.0 mL/min;进样量 1 μL;分流比 20:1。

质谱条件: 质谱的电离方式为 EI;离子源温度为

基金项目 2007 年贵州省科技基金项目《贵州名酒香气成分的指纹图谱研究》,黔科合 J 字[2007]2046。

收稿日期:2009-08-21

作者简介:王道平(1979-),男,贵州遵义人,大学本科,助理研究员,发表论文 20 余篇,参加省级重点项目多项。

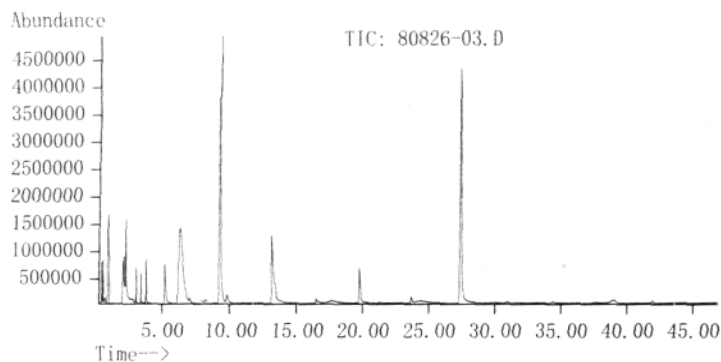


图1 习酒香气成分的总离子流图

230 ℃;四极杆温度 150 ℃;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA;倍增器电压 1015 V;接口温度 280 ℃;质量范围 30 ~ 550 amu,溶剂延迟 3 min。

定性分析:取超临界萃取物 1.0 μL,用气相色谱-质谱-计算机联用仪进行分析鉴定。最后通过 HPMSD 化学工作站检索 Nist 98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库,并结合有关文献进行人工谱图解析,以确认习酒香气成分的各化学成分。

2 结果与分析

2.1 数据分析

用气相色谱数据处理系统,以峰面积归一法测得其中各组分的相对百分含量,对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得到质谱图,经过 NIST05 和 weily275 质谱计算机数据系统检索,并参考相关文献^[2-5]进行人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对,对基峰、质荷比和相对丰度等方面进行直观比较,结果从习酒超临界萃取物中分离出 23 个色谱峰(见图 1),并鉴定出其化学结构,所鉴定的化学成分占总离子峰相对含量的 99.304 %,结果见表 2。

由表 2 可以看到,习酒中的己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯等酯类成分约占香气成分总量的 49.396 %,是习酒中的重要香味成分。其中,以己酸乙酯和乳酸乙酯的相对含量最高,达 20.101 %和 22.223 %。己酸乙酯具有强烈的苹果、菠萝、香蕉的香气,而乳酸乙酯具有柔和果香,是习酒香味的主要成分。此外,己酸、乙酸、丙酸、丁酸、异戊酸等有机酸与醇类物质的协调作用,促进了醇甜柔和口感的形成。

3 结论

表2 超临界萃取习酒香气成分分析结果

No	RT	Compound	Molecular Formula	Molecular Weight	RC (%)
1.	0.59	乙醛	C ₂ H ₄ O	44	0.841
2.	0.95	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	88	5.513
3.	1.06	乙缩醛	C ₄ H ₁₀ O ₂	118	1.500
4.	2.14	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	1.559
5.	2.30	正丙醇	C ₃ H ₈ O	60	2.950
6.	3.09	异丁醇	C ₄ H ₁₀ O	74	0.985
7.	3.45	顺戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88	0.742
8.	3.83	丁醇	C ₄ H ₁₀ O	74	1.485
9.	5.24	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88	2.998
10.	6.38	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	20.101
11.	7.10	羟基丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	88	0.214
12.	9.32	乳酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	22.223
13.	9.84	己醇	C ₆ H ₁₄ O	102	0.884
14.	13.14	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	60	7.293
15.	13.34	糠醛	C ₅ H ₆ O ₂	96	2.087
16.	16.52	丙酸	C ₃ H ₆ O ₂	74	0.418
17.	19.77	丁酸	C ₄ H ₈ O ₂	88	3.056
18.	21.31	异戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.117
19.	23.71	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.503
20.	27.37	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	23.152
21.	30.98	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	0.175
22.	34.39	癸酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.252
23.	41.97	佳味醇	C ₉ H ₁₈ O	134	0.256

对 52 %vol 习酒进行超临界 CO₂ 萃取后,采用 GC-MS 分析法对其微量成分分析,从 52 %vol 习酒中分离出 23 个色谱峰,其占总离子峰的相对含量达 99.304 %。己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯等酯类成分约占香气成分总量的 49.396 %,己酸乙酯和乳酸乙酯的相对含量最高,达 20.101 %和 22.223 %;己酸等有机酸与醇类物质比例较协调。

参考文献:

- [1] 孙悟. 茅台集团习酒鉴评暨荣获驰名商标发布会在贵阳隆重举行[J]. 酿酒科技, 2008, (1): 128.
- [2] 徐超一,王威. 气相色谱法分析酒中的醇、醛、酯类化合物[J]. 现代仪器, 2001, (2): 8-9.
- [3] 杨景贤,唐毅峰. 用气相色谱-质谱联用技术鉴别法国白兰地酒的真伪优劣[J]. 化学世界, 2001, (1): 10-13.
- [4] 程誌青,吴惠勤,何守明,等. 酱香型酒香气成分研究、珍酒、茅台酒前香成分的分离及气相色谱/质谱分析[J]. 分析测试学报, 1996, (5): 8-10.
- [5] 陈国珍,梁秀芬,周淑梅. 气相色谱在白酒老熟试验中的应用[J]. 酿酒, 1997, (2): 21-22.

长江上游成为中国优质白酒集聚区

本刊讯 在西部大开发战略实施 10 年之际,第十届西博会在成都召开,“长江上游白酒经济带”打造的品牌白酒成为西博会一大亮点,其中红楼梦酒等品牌借势西博会成为四川宜宾市力推的白酒品牌。在“长江上游白酒经济带”上,宜宾和仁怀、泸州三市相邻,不仅是中国优质白酒产业的集聚区,也是中国白酒“金三角”旅游资源。(江砂)