

中国名酒剑南春中健康功能性成分的研究

徐占成, 陈 勇, 周泽华, 唐清兰

(四川剑南春集团有限责任公司, 四川 绵竹 618200)

摘 要: 采用全二维-飞行气质联用检测仪(GC×GC-TOFMS)、HPLC全面剖析剑南春酒体中有益于人体健康的成分。研究结果显示,剑南春酒体中含有洛伐他汀、当归内酯、-3脂肪酸、四甲基吡嗪、川芎嗪、酚类化合物等100余种功能性成分,说明适量饮用高品质的剑南春酒有益于人体健康。

关键词: 白酒; GC×GC-TOFMS; HPLC; 剑南春; 健康因子

中图分类号: TS262.3; TS971; TS261.7

文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2008)05-0041-04

Study on Healthy & Functional Compositions in Jian'nanchun Liquor

XU Zhan-cheng, CHEN Yong, ZHOU Ze-hua and TANG Qing-lan

(Sichuan Jian'nanchun Group.Co.Ltd., Mianzhu, Sichuan 618200, China)

Abstract: GC×GC-TOFMS and HPLC were used to analyze the healthy compositions in Jian'nanchun Liquor. The results showed that Jian'nanchun Liquor contained more than 100 kinds of healthy compositions such as -3 fatty acid, ligustrazine and phenol compounds etc. Accordingly, adequate drinking of Jian'nanchun Liquor was helpful for peoples' health. (Tran. by YUE Yang)

Key words: liquor; GC×GC-TOFMS; HPLC; Jian'nanchun Liquor; healthy compositions

国内外的有关研究表明,适量饮酒,于人体健康是有裨益的。日本有关医学专家认为,适量饮酒,可使人体产生溶解血栓的物质“尿激酶”,还可能对预防心肌梗塞和脑血栓有利,因此日本人把酒比作生命水。欧美等发达国家也曾对酒类,特别是葡萄酒、白兰地、威士忌等酒与人体健康的关系作了大量的研究。报道认为,经常适度地饮用酒精饮料能减少各种疾病的总体死亡率,特别是降低冠心病的死亡率。因此,适量、科学的饮用中国白酒有益于人体健康。

近年来,酿酒业加大了白酒与人体健康关系研究的力度,相继阐述了白酒中有益健康的成分:微量元素、有机酸、高级脂肪酸及乙酯等。为了深入探讨剑南春酒体的健康因子,我们在酿酒业中首家购置了全二维-飞行气质联用检测仪(GC×GC-TOFMS),将其运用于酒体健康成分的研究。传统的GC-MS技术不能满足对复杂样品分析的要求。这些检测手段以一维色谱作分离基础的分析技术的缺点是峰容量不足,对于中国传统固态发酵蒸馏白酒复杂体系的分离分析,使用常规的色谱分析方法,仅仅靠提高柱效或提高柱选择性都难以得到满意的分析结果。而GC×GC全二维气相,结合力可的飞行时间质谱技术,彻底改变了复杂样品分析的传统观念。GC

×GC为色谱分离带来第二维,这是通过在同一次分析中使用2根不同性质的色谱柱固定相(如极性和非极性)来实现的,二维分析机理拓展出色谱平面,大大提高了色谱峰容量。该设备具有灵敏度高、峰容量大、分辨率高等特点,使其在蒸馏白酒中多种微量香味成分体系的分析方面具有其他设备无法比拟的优势。

运用全二维-飞行气质联用检测仪(GC×GC-TOFMS)及HPLC对剑南春酒酒体中有益于人体健康的生理活性物质进行了全面剖析。

1 材料与方法

1.1 材料

酒样:剑南春及其系列优质酒。

1.2 主要仪器

全二维-飞行气质联用检测仪(GC×GC-TOFMS),美国力可公司;

液相色谱(HPLC),美国瓦里安公司。

柱系统和实验条件如下:

GC×GC柱系统:第一柱:60 m×0.25 mm×0.25 μm, INNOWAX(J&W Scientific, Agilent Technologies);第二柱:1.6 m×0.1 mm×0.4 μm DB-1701(J&W Scientific, Ag-

收稿日期:2008-03-11

作者简介:徐占成(1948-),男,四川乐至人,剑南春集团有限责任公司总工程师,教授级咨询师,高级工程师,中国酿酒大师、享受国家特殊津贴的专家。共有15项科研成果,28次获部、省级科技成果奖,发表论文数十篇,出版科技专著4部。

ilent Technologies)。2根色谱柱通过毛细管柱连接器以串联方式连接。进样口温度:250℃;载气:He,纯度99.9995%;恒流,流量:1.2 mL/min;分流比:1:20;进样量:1 μL;调制周期:6 s;程序升温条件:初温40℃,保持0.5 min,以3℃/min升到70℃,再以5℃/min升到255℃,保持25 min;TOFMS采集频率及采集范围:50 Hz,35~500 u;EI离子源温度:200℃;电离能量70 eV;检测器电压:1.40 kV;传输线温度:260℃。分析软件:ChromaTOF®工作站,美国力可公司提供。

1.3 方法

应用液液萃取法从酒液中将微量香味物质萃取出来,然后应用正相色谱分离技术,将香味化合物按极性分离浓缩,再运用全二维-飞行气质联用检测仪(GC×GC-TOFMS)和HPLC进行分析检测。

2 结果与分析

采用全二维-飞行气质联用检测仪(GC×GC-TOFMS)对剑南春酒中微量香味物质进行分析检测,利用ChromaTOF软件强大的自动峰识别(Peak Find)和保真去卷积解析(True Signal Deconvolution)的功能,定性检测出剑南春酒中1200种微量香味成分。结果见表1、图1。

表1 GC×GC-TOFMS

项目	剑南春	项目	剑南春
组分数	1200	醛类	64
酯类	445	酮类	120
酸类	75	杂环类	98
醇类	182	其他	216

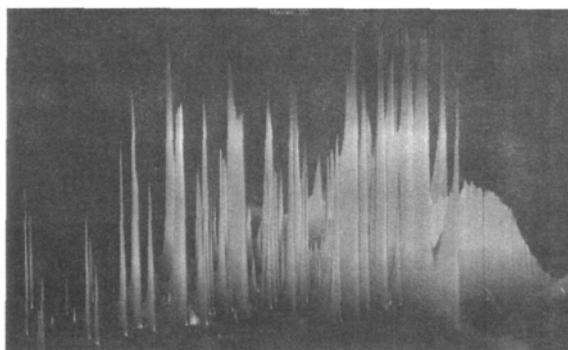


图1 剑南春3D全二维分析谱图

剑南春3D全二维分析谱图直观地显示出剑南春酒丰富的微量香味物质,充分展示了剑南春酒芳香浓郁、纯正典雅、醇厚丰满、绵柔甘冽、酒体圆润、风格典型的独特滋味特色。在剑南春酒的1000多种微量香味物质中,有百余种微量香味物质有益于人体健康。

2.1 剑南春酒中有益于人体健康的内酯类化合物

在剑南春酒中检测出当归内酯等有益于人体健康

的内酯类化合物,当归内酯可通过不同途径拮抗化学因素引发的免疫抑制作用,它是一种新的生物反应免疫调节剂。当归内酯(ASDL)经体外试验,对化学因素如免疫抑制剂(CsA, Hyd)及抗肿瘤药物(Mit C, 5-Fu, CYt)引发的MLR的免疫抑制状态均有明显的恢复作用,提示ASDL可能通过不同的途径和机理使受损的免疫效应细胞功能恢复,并促其增殖,以产生功能性拮抗作用。体内试验还显示,化学因素引发的小鼠NK细胞活性的降低、IL-2诱生水平的下降、淋巴细胞增殖作用的抑制等,ASDL均可分别使其部分恢复或完全恢复至正常水平。众所周知,肿瘤患者在肿瘤发生发展过程中呈现进行性免疫功能抑制状态。肿瘤患者经手术、放疗、化疗之后,往往使机体免疫功能进一步受损,特别是细胞免疫功能,使机体难以发挥免疫功能协同化疗药物共同杀伤癌细胞的作用。ASDL可拮抗化学因素引发的免疫功能抑制,使其恢复正常。因此,它们作为一种新的生物反应调节剂,在肿瘤生物治疗中有广阔的临床应用前景。

2.2 剑南春酒中有益于人体健康的 Monacolin 类化合物

经HPLC检测发现,剑南春酒中含有洛伐他汀(Monacolin K),其含量为35~50 μg/L,洛伐他汀是常用的心血管类药物。剑南春酒中的Monacolin K是酿酒微生物“红曲菌”的代谢产物,它是天然的HMG-CoA还原酶抑制剂,因此能显著抑制体内胆固醇的合成;另外,细胞表面的特异性低密度脂蛋白(LDL)受体合成率与细胞内胆固醇含量呈负相关关系。Monacolin K能降低细胞内胆固醇含量,因而代偿性地使细胞膜内LDL受体的数量增加、活性增强,从而降低LDL和TG(甘油三酯)的水平,表现出显著降低血清总胆固醇(TC)和降低血脂的作用。临床试验表明,当血液中Monacolin K的浓度达到0.001~0.005 μg/mL时,体内胆固醇的合成就会受阻。由此可见,剑南春酒中丰富的洛伐他汀足以达到抑制胆固醇合成的剂量。药理研究表明,Monacolin K还具有明显的抑制肾小球系膜细胞的增生和细胞外基质分泌的作用,体外抗人体肝癌细胞药理研究表明,Monacolin K能降低肝癌细胞的核分裂指数和Na⁺-K⁺-ATP酶的活性,并对体外培养的肝癌细胞的增殖具有明显的抑制作用。

2.3 剑南春酒中有益于人体健康的酚类物质

剑南春酒中含有阿魏酸、儿茶酚、愈创木酚、4-甲基-愈创木酚、4-乙基愈创木酚等8种有益于人体健康的酚类物质。阿魏酸是公认的天然抗氧化剂,也是近年来国际认知的防癌物质,引起世人注目。阿魏酸在人体内具有抗血栓、抗炎镇痛、抗氧化、抗自由基等作用。临床

主要用于冠心病、脑血管、脉管炎及白细胞和血小板减少等病症。这些酚类物质均为优良的自由基清除剂,具有抗氧化、清除活性氧自由基、抗肿瘤、阻断致癌物的形成和抑制机体内的代谢转化、提高机体的免疫力、抗菌、抗病毒等功能。医学界认定,干红葡萄酒能预防心血管疾病,其根据就是酒中含有大量的酚类物质。由于剑南春酒中这些酚类化合物的存在,不仅使酒体放香幽雅,而且赋予它消除自由基的功能,则可抗衰老及预防众多疾病的发生,从而更有利于增进人体健康。

2.4 剑南春酒中有益于人体健康的有机酸

剑南春酒中含有L-乳酸、乙酸、L-苹果酸、酒石酸、亚油酸、-亚麻酸等9种有益于人体健康的低分子有机酸和-3脂肪酸。其中,乙酸、乳酸等低分子有机酸具有杀菌抗病毒功能,乙酸还具有扩张血管、延缓血管硬化的功能;L-乳酸是人体必需的有机酸,能促进双歧杆菌的生长而使人体内微生态保持平衡;酒石酸具有消炎抗病毒的功能;L-苹果酸有止咳平喘的功效,可以用于治疗肝病、贫血、免疫力低下、尿毒症、高血压、肝衰竭等多种疾病,并能减轻抗癌药物对正常细胞的毒害作用。

剑南春酒中亚油酸、-亚麻酸等-3脂肪酸可减少心血管患病率,抑制血压上升、调节血脂、改善心率不齐、减少动脉壁损伤、降低血栓形成速度。这些-3脂肪酸是人体必需脂肪酸,它们不能在人体内合成,必须从外界摄入。缺乏-3脂肪酸容易引发心血管疾病、癌症、骨质疏松、风湿性关节炎、哮喘、慢性阻塞性肺病和溃疡性结肠炎等疾病。-3脂肪酸还具降低胆固醇水平,提高人体免疫系统的调节功能,防止皮肤老化、延缓衰老、抗过敏反应等功能。

2.5 剑南春酒中有益于人体健康的吡嗪类化合物

在剑南春酒中检测出吡嗪类化合物32种。国外的研究表明,吡嗪类化合物有预防心血管疾病的作用。其中,四甲基吡嗪又叫川芎嗪(Ligustrazine),川芎嗪的药理作用主要有扩张血管;轻度降压;改善组织微循环,提高组织血液灌注;抑制血小板粘附聚集和血栓形成;抑制平滑肌细胞;调节脂质代谢、抗脂质过氧化;有一定的调解免疫的作用;抗组织纤维化,对肺纤维化和肝纤维化有一定的治疗作用。总之,川芎嗪有多方面的药理作用。吡嗪类化合物是中国传统固态发酵白酒特有的风味成分,它们不仅赋予剑南春芳香浓郁的独特风味特征,还可预防众多疾病的发生。

2.6 剑南春酒中有益于人体健康的酯类化合物

剑南春酒中含有乙酸乙酯、乳酸乙酯、己酯乙酯、亚油酸乙酯、亚麻酸乙酯等12种有益于人体健康的酯类化合物,乙酸乙酯对乙醛有制约作用,它通过肾调动体

液来排除酒中对人体不适反应的物质,加速人体的新陈代谢。乳酸乙酯有促进乙醇刺激大脑皮层使人体产生兴奋的作用;己酯乙酯具有降肺火、稳定心肺的功能。同时乙酸乙酯、乳酸乙酯进入人体后,又水解或酶解成乙酸、乳酸再加上苹果酸、酒石酸其他微量有机酸等协同作用,完全能达到消炎扩张血管的作用。同时,酒中的亚油酸乙酯、亚麻酸乙酯等酯类物质进入人体后又水解为多不饱和脂肪酸且含量又较高,足以达到抑制胆固醇合成的剂量。

2.7 剑南春酒中有益于人体健康的多元醇

剑南春酒中含有环己六醇、甘油、山梨醇等有益于人体健康的多元醇,其中环己六醇在医药上主要用于治疗肝硬化、肝炎、脂肪肝、血中胆固醇过高等疾病;对于治疗糖尿病、青光眼、脑水肿和乙型大脑炎,环己六醇也起一定的作用。甘油在医药上具有润滑肠壁的作用,而且对人体皮肤有柔和的刺激作用,使毛细血管扩张,加快皮肤血液循环,有益于消除沉积物,使皮肤光润。山梨醇有助于胆汁和胰腺的分泌,可防止血压上升、动脉硬化等。剑南春酒中这些多元醇不仅赋予酒体健康因子,同时也赋予剑南春酒耐人回味的绵柔和甘冽。

2.8 剑南春酒中有益于人体健康的其他化合物

在剑南春酒中还检测出27种咪唑类、7种噻唑类、6种吡喃类、10种吡喃酮类等化合物,国外的研究表明,咪唑类化合物具有抗氧化和抗癌活性,噻唑类化合物具有一定的药理活性,吡喃、吡喃酮等化合物近几十年内不仅引起食品界的高度重视,同时由于它们是一类具有药理活性的小分子化合物,许多研究人员以杂环类化合物及其衍生物为母体筛选药物。

3 结论

通过对剑南春及其系列优质酒酒体健康因子的分析研究,发现中国名酒剑南春中含有洛伐他汀、当归内酯、-3脂肪酸、四甲基吡嗪(川芎嗪)、酚类化合物等百余种有益于人体健康的功能性成分。该研究是对剑南春酒健康因子的首次全面剖析,研究结果表明,剑南春所富含的千余种微量香味物质不仅赋予剑南春酒独具魅力的滋味特色,同时也为剑南春酒载入了诸多有益于人体健康的生理活性物质,这充分证明,适量饮用中国名酒剑南春有益于人体健康。不断地挖掘自身的特色和优势,为广大消费者奉献出高品质而健康的剑南春及其年份酒等高端产品,愿富含健康因子、芳香浓郁、滋味幽雅的剑南春酒给人们带来健康和幸福。

参考文献:

[1] 李良铸.现代生化药物生产关键技术[M].北京:化学工业出版社

- 社, ????? .
- [2] (瑞典)卡帕(Kapper, CO).微波在有机和医药化学中的应用[M].北京:化学工业出版社, ????? .
- [3] 郑建仙.功能性糖醇[M].北京:化学工业出版社, ????? .
- [4] 刘志皋.食品营养学[M].北京:中国轻工业出版社, ????? .
- [5] 轻工院校《有机化学》编写组.有机化学[M].北京:北京师范大学出版社, ????? .
- [6] 吴志刚.川芎嗪的药理学进展[J].汉化工学院学报, 2003, (1): 28- 32.
- [7] 李公宝.四甲基吡嗪抗血小板活性及抗栓治疗[J].中国微循环, 1997, (2): 110- 112.
- [8] 冯景奇, 柳钟勋.当归内酯拮抗环孢菌素 A、氢化可的松及抗肿瘤药物的免疫抑制作用[J].中国免疫学, 2000, (1): 22- 24.
- [9] 鲁佳慧.功能性红曲研究进展[A].2003年全球华人保健(功能)食品科技大会论文集[C].????? .
- [10] 董群义.红曲霉产生的生理活性物质研究进展[J].食品科学, 2003, 24(10): 163- 167.
- [11] 李航, 李学旺, 段琳, 李晨红.洛伐他汀对肾小球系膜细胞增殖及细胞周期时相的影响[J].中国医学科学院学报, 2002, 24(1): 63- 66.
- [12] 纵伟, 赵光远, 张文叶.阿魏酸研究进展[J].北京:中国食品添加剂, 2006, (3): 71- 73.
- [13] 徐占成, 张新兰, 张毅.中国名酒剑南春香味物质的生成途径与作用的探讨[J].酿酒, 2005, (2): 1- 6.

(上接第40页)

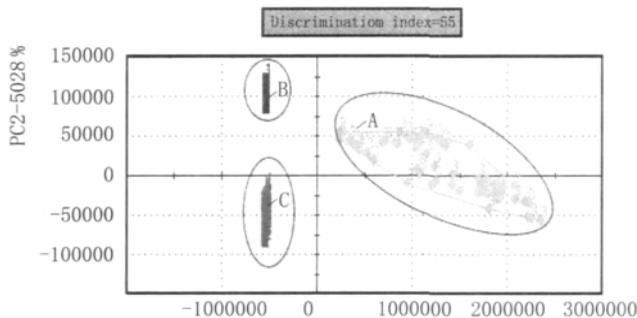


图5 3种香型的PCA二维图谱的sensors优化组合

香型白酒样品, C区域是酱香型白酒样品, 可以看出这3种不同香型的白酒样品分别聚集在PCA谱图的不同区域, 而且相同香型的各个样品点较为集中地聚集在一起。在图上方的指示框为绿色, PCA识别指数为55, 表明符合识别要求。这一点很好地证明了GC-Flash型电

子鼻完全可以用于白酒不同香型的香气区分研究。

在图5中, 横坐标代表的是PC1的累积贡献率, 纵坐标为PC2的累积贡献率。PC1的累积贡献率为99.436%, PC1和PC2的累积贡献率之和为99.9388%, 说明3种白酒香型之间的差别主要由第一主成分决定。

图4中的12个sensors就是区别3个香型酒的12个峰, 结合PCA图谱的识别指数、PC1的累积贡献率及识别效果可以证明所选择的12个sensors组合的是合理的。

参考文献:

- [1] Gardner JW, Bartlett PN. A brief history of electronic nose[J]. Sensors and Actuators B, 1994, 18- 19: 211- 220.
- [2] K Persaud, G Dodd. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian factory system using a model nose[J]. Nature, 1982, 299(5881): 352- 355.

山东省泰安市夏张泰山酿酒设备厂 产品简介

我厂是生产酿酒设备的专业厂家, 产品畅销全国各地, 以注册商标(望海)生产的JFB封闭冷却器、套管冷却器, 是肖家世代传人在祖传工艺的基础上自1984年研制的新型节能产品, 1987年通过省级酿酒专家鉴定, 产品质量达国内先进水平, 属国内首创, 是一种理想的酿酒冷却设备。主要产品还有



移动打茬机、灌装机、灌装线、移动式酒尾提酒器、双层节能保温甑锅、压轴流通风机、酿酒原料对辊锤式粉碎机、压纹封盖机、酒篓、酒罐等。我厂以优质的服务、可靠的质量、最低廉的价格, 愿为各酿酒厂家提供理想的酿酒设备。

联系人: 肖立水, 肖立国

电话: (0538) 8311090 8311292

手机: (0) 13605383629