

保健酒挥发性风味物质的提取与鉴定

刘源才¹, 胡 辉¹, 陈敬炳², 陈洪莲², 黄秀华¹, 刘 鑫¹, 邹 伟¹, 冯声宝¹

(1. 劲牌有限公司, 湖北 大冶 435100; 2. 湖北省中医药研究院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 采用溶剂法和水蒸汽蒸馏法提取中国劲酒的挥发性风味物质, 用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对其化学组分进行分离及鉴定。结果表明, 共定性出 30 种化学成分, 其中挥发性风味物质中的主要识别成分及部分功能性微量成分为: 乙酸龙脑酯、丁香酚及其异构体、十八碳二烯酸以及二十二碳六烯酸(DHA); 丁香酚及其异构体占挥发性成分的 4.85% (以峰面积计), 有机溶剂提取与水蒸汽蒸馏相结合法可快速提取劲酒中的挥发性风味物质。

关键词: 中国劲酒; 挥发性风味物质; 气相色谱-质谱; 结构鉴定

中图分类号: TS262.3; TS261.4; O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)09-0071-03

Extraction and Identification of Volatile Flavoring Substances of Healthcare Wine

LIU Yuancai¹, HU Hui¹, CHEN Jingbing², CHEN Honglian², HUANG Xiuhua¹,

LIU Xin¹, ZOU Wei¹ and FENG Shengbao¹

(1. Jing Brand Co. Ltd, Daye, Hubei 435100; 2. Hubei Academy of Traditional

Chinese Medicine and Pharmacy, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract: The volatile flavoring substances of Jing wine were extracted by organic solvent method and steam distillation. GC-MS analysis was conducted to identify their chemical structures. The results indicated that there identified 30 kinds of chemical compounds, the main flavoring substances and functional trace components included borneol acetate, eugenol, 9,12-octadecadienoic acid, and 4,7,10,13,16,19- docosahexaenoic acid methyl ester (DHA), eugenol and eugenol isomer accounted for 4.85 % of the total content of volatile flavoring substances (counted by peak area), and the combination of organic solvent method and steam distillation could rapidly extract the volatile flavoring substances of Jing wine.

Key words: Jing wine; volatile flavoring substances; GC-MS; structural identification

保健酒是以白酒为基酒, 辅以多种中药材, 根据中医理论科学配伍, 并经药材提取、配制、陈酿而成的一种酒剂, 经药理实验证明, 其具有一定的保健功效。目前, 保健酒已越来越受到消费者的认同, 但相对于白酒、葡萄酒等酒种的庞大市场, 保健酒还是一个新兴的酒种。由于保健酒成分复杂, 导致其质量控制比较困难。目前的保健酒质量控制手段过于粗放, 使得保健酒产品较易仿冒, 因此, 建立特征挥发性成分的质量标准, 是较为有效的方法之一。中国劲酒是由黄芪、枸杞、淫羊藿、肉苁蓉、菟丝子、当归、仙茅、山药、肉桂、丁香等多种药材经过现代技术提取后与优质基酒调配而成的一种保健酒, 具有抗疲劳和增强机体免疫力的功能。其中, 各种药材含有的挥发性成分与中国劲酒基酒中的一些挥发性成分共同构成了中国劲酒的特殊香味^[1-3]。目前, 对于这些挥发性成分的组成及其结构鉴定还没有进行过系统全面的研究。弄清这些香气成分的组成并鉴定其结构, 对保健酒的风味评定, 呈味物质筛选, 特别是保健酒的质量控制和真伪鉴别具有

十分重要的意义。

由于中国劲酒的挥发性成分溶解于酒剂中, 仅用水蒸汽蒸馏法无法得到全部挥发性成分, 本文将采用溶剂法和水蒸汽蒸馏法相结合的方法提取中国劲酒的挥发性成分, 用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对其化学成分进行分离和鉴定。

1 材料与方法

1.1 材料

中国劲酒由劲牌有限公司(湖北, 大冶)提供, 无水乙醇(分析纯)由国药集团化学试剂有限公司提供(上海), 无水硫酸钠(分析纯)由武汉天运盐化产品开发有限公司提供。

1.2 仪器

Thermo Finnigan Trace GC-PolarisQ-MS (美国), 配 COMPAL 三合一自动进样器, 挥发油测定器(天波, 5 mL)(中国药典 2010 版)。DZTW 调温电热套(2000 mL)购自

收稿日期: 2011-04-27

作者简介: 刘源才(1973-), 男, 高级工程师, 研究方向: 生药学。

通讯作者: 冯声宝(1977-), 男, 博士, 研究方向: 食品科学与天然产物化学。

北京市永光明医疗仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 挥发性成分的提取

取中国劲酒 10 L,与 3 L 乙醚混合,振荡 15 min,静置分层,取分离层上层乙醚萃取液,加入无水硫酸钠脱水干燥后,用定性分析滤纸过滤,在旋转蒸发仪中减压干燥回收乙醚,干燥温度为 40 ℃。将乙醚提取物置于 2 L 的圆底烧瓶中,连接挥发油测定器,按《中国药典》(2010 版)规定的方法(附录 XD 挥发油测定法,甲法)加热提取,收集至挥发油测定器中,得中国劲酒挥发物质,经样品处理后进行 GC-MS 分析。

1.3.2 GC-MS 分析方法

GC-MS 的分析测试条件为:DB-5MS 毛细柱(30 m×0.25 mm×0.22 μm);进样口温度:250 ℃;离子源温度:200 ℃;传输线温度:280 ℃;离子源:EI 源;测定方式:全扫描(Full Scan);载气:氦气(纯度 99.999 %);流速 1.0 mL/min;进样方式:不分流进样;进样量:1 μL。色谱柱温度:初温 50 ℃(保持 2 min),以 5 ℃/min 升至 250 ℃,保持 15 min。

2 结果与讨论

2.1 提取方法的稳定性考察。

按照 1.3.1 所示的挥发性成分提取方法,通过 5 组平行试验,考察提取方法的稳定性,挥发油的平均含量为 0.0124 %(mL/mL),RSD%=4.42 %(表 1),另外通过 5 组加样回收试验,计算挥发油的平均含量为 0.0168 %(mL/mL),RSD%=8.83 %(表 2),证明该方法准确可行。

表 1 提取方法试验稳定性考察

样品号	样品量 (mL)	中国劲酒的挥发油含量 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1	10000	0.012	0.0124	4.42
2	10000	0.013		
3	10000	0.012		
4	10000	0.013		
5	10000	0.012		

表 2 加样回收试验考察

样品号	样品量 (mL)	加标样 (mL)	中国劲酒的挥发油 (%)	平均值 (%)	RSD (%)
1	10000	5000	0.017	0.0168	8.83
2	10000	5000	0.019		
3	10000	5000	0.016		
4	10000	5000	0.017		
5	10000	5000	0.015		

2.2 GC-MS 结果分析及挥发性成分结构解析

用有机溶剂萃取和水蒸汽蒸馏法提取得到的中国劲

酒挥发性成分经 GS-MS 分析,共得到 30 组样品峰(图 1),然后用面积归一化法测定各组分的百分含量(表 3)。同时得到每组峰的一级质谱图,通过与 GC-MS 质谱数据库对照,得到每组峰的分子量及结构式(表 3)。

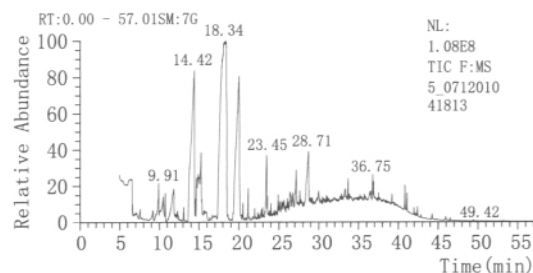


图 1 中国劲酒挥发性成分气相色谱图

由于挥发油易溶于酒精中,直接用水蒸汽蒸馏法难以得到全部的脂溶性成分,用有机溶剂先提取脂溶性部分,回收溶剂后再用水蒸汽蒸馏法提取挥发油,取得了较好的分离效果。

从表 3 中可以看出,从中国劲酒中一共鉴定出了 30 种挥发性成分。经计算,挥发性成分中各类化合物的含量(以峰面积计)占比分别为:烯烃类 48.18 %、醇 3.14 %、酸 7.42 %、酯 9.22 %。其中,风味物质的主要识别性成分即含有丁香酚的异构体和衍生物,如 2-甲氧基-6-2-丙烯)-苯酚、2-甲氧基-4-2-丙烯基)-苯乙酸酯,占整个挥发性成分的 4.85 %(以峰面积计)。丁香酚是丁香挥发油中的主要成分之一,具有浓郁的石竹香气味。乙酸龙脑酯具有强烈清凉的松叶香气,有凉辣味,能增加酒剂清香飘逸的特色。试验中还同时鉴定了一些脂溶性不饱和脂肪酸,如十八碳二烯酸、十八碳三烯酸、二十二碳六烯酸(DHA)等。DHA 有降低血液中的胆固醇浊度,预防由动脉硬化引起的心血管疾病以及抗氧化等作用。与此同时,经过有机溶剂提取和水蒸汽蒸馏得到的挥发性成分中,还鉴定出了多种萜类化合物如萜澄茄烯、愈创木烯、异喇叭烯等。

3 结论

通过对中国劲酒的挥发性成分的研究,得到了劲酒中香气成分的组成并鉴定了主要呈香成分的结构。这一方法将对保健酒的风味评定,呈味物质筛选,特别是保健酒的真伪鉴别具有十分重要的意义,可以作为保健酒质量控制的关键控制指标。

参考文献:

- [1] 魏永生,文亚娟.青海白丁香挥发油的化学成分的 GC-MS 分析[J]. 咸阳师范学院学报, 2007, 22(2):30-32.
- [2] 胡长鹰.当归挥发油的提取与成分分析[J]. 科研与开发, 2006,

表 3 中国劲酒挥发油中的化学成分及相对含量

序号	保留时间(min)	分子式	分子量	化合物名称	相对含量(%)
1	7.28	C ₆ H ₁₀	82	3-甲基-1,4-戊二烯	0.03
2	13.09	C ₁₀ H ₁₆	136	檀紫三烯	0.32
3	14.53	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	乙酸龙脑酯	0.23
4	14.74	C ₁₀ H ₁₆ O	154	龙脑(冰片)	1.01
5	15.63	C ₁₃ H ₂₂ O	194	茄酮	0.07
6	17.13	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	丁香酚	0.53
7	18.11	C ₁₆ H ₂₂ O ₂ S	278	2,6,6-三甲基-1-苯甲磺酰基-环己烯	45.14
8	18.98	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	异戊酸香叶酯	0.01
9	19.27	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178	苯丙酸乙酯	0.05
10	20.06	C ₁₂ H ₁₄ O ₅	206	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-乙酸苯酚	4.28
11	20.27	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	2-甲氧基-6-(2-丙烯基)-苯酚	0.04
12	20.50	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	十二烷酸	0.36
13	20.50	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	十二烷酸	0.36
14	20.77	C ₁₅ H ₂₄	204	Δ-愈创木烯	0.06
15	21.98	C ₁₅ H ₂₄	204	愈创木二烯	0.22
16	22.38	C ₁₅ H ₂₄	204	异喇叭烯	0.14
17	23.55	C ₁₅ H ₂₂	202	1,3,5-杜松三烯	0.25
18	23.83	C ₁₅ H ₂₀	200	Δ-甜旗烯	0.33
19	24.35	C ₁₅ H ₂₄ O	220	顺-Z-Δ-环氧没药烯	0.07
20	25.49	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	264	橙花油乙酸酯	0.29
21	26.05	C ₁₅ H ₂₄	204	Δ-葎澄茄烯(依兰烯)	0.29
22	26.17	C ₁₅ H ₂₄ O	220	(-)-匙叶桉油烯醇	0.17
23	26.42	C ₁₅ H ₂₆ O	222	T-杜松醇	0.78
24	27.60	C ₁₅ H ₂₄ O	220	顺, Δ-檀香醇	0.35
25	28.72	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190	5,7,8-三甲基-二氢香豆素	1.95
26	30.58	C ₁₇ H ₂₄ O ₅	308	二氢叶黄素	0.21
27	36.75	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	354	9,12-十八烷二烯酸(Z,Z)-, 2,3-二羟基丙基酯(甘油三亚油酸酯)	0.63
28	38.73	C ₂₁ H ₃₆ O	304	4,4-二甲基-(5Δ,17Δ)雄甾烷-17-醇	0.07
29	21.36	C ₂₃ H ₃₄ O ₂	342	二十二碳六烯酸,甲酯,(a11-Z)(DHA)	0.02
30	44.86	C ₂₂ H ₃₂ O ₃	344	5Δ-甲基雄甾-2-烯-17-醇-4-乙酸酯	0.01

22(2);22-24. 析[J].中药材,2002,25(2):257-258.
[3] 沈群,陈飞龙,罗佳波.桂枝、肉桂挥发油化学成分 GC-MS 分

2011 四川省白酒业年会在绵阳召开

本刊讯 2011 四川省白酒业年会于 2011 年 8 月 22 日在四川绵阳召开。年会由四川省食品工业协会、四川省酿酒协会主办,四川丰谷酒业有限公司承办。会议由四川省酿酒协会副会长陈吉福主持,四川省政府副秘书长、四川省酿酒协会名誉会长蔡竞,中国酿酒工业协会白酒分会副秘书长宋书玉,四川省食品工业协会党组书记、四川省酿酒协会会长崔兆全,绵阳市委常委、科技城工委书记易杰等领导,著名白酒专家曾祖训、胡永松、李大和等出席会议并做重要讲话,全省白酒企业的领导、媒体记者等 300 余人参加会议。四川丰谷酒业有限公司总经理马斌致辞。绵阳市委常委、科技城工委书记易杰介绍了绵阳市的白酒产业取得的成绩和发展规划,中国酿酒工业协会白酒分会副秘书长宋书玉介绍了全国白酒发展动态,2011 年 1~6 月各项经济指标和行业的两个重点计划“169 计划”和“158 计划”,并强调了食品安全问题。

四川省食品工业协会会长崔兆全在会上对四川省白酒产业进行了总结和回顾:2010 年,四川省规模以上白酒制造企业 257 户,同比增长 10.78%,实现主营业务收入 1056.81 亿元,同比增长 33.09%,历史性地突破千亿大关,提前两年实现千亿产业目标;实现产量 229.80 万千升,同比增长 47.12%;实现利税 261.32 亿元,同比增长 54.31%;实现利润 151.86 亿元,同比增长 60.22%。5 项指标占全国的比重:企业数占 15.9%,产量占 25.82%,主营业务收入占 38.95%,利税占 38.54%,利润占 43.26%。

大会期间,举办了 2011 中国健康白酒高峰论坛,开展白酒行业质量检评和白酒省评委年检等活动,并为第三届四川省酿酒协会白酒专家委员会 43 名专家成员颁发了证书。(小雨)



会议现场