

与“应用 GC- FID 和聚类分析比较四川地区白酒原酒与江淮流域白酒原酒”一文的商榷

金佩璋¹, 曾祖训²

(1.南京市一校园 5 号 413 室, 江苏 南京 210018; 2.四川省成都市青羊大道成都花园电梯楼 9-3-801, 四川 成都 610072)

摘 要: 对《酿酒科技》2007 年第 11 期上刊登的“应用 GC- FID 和聚类分析比较四川地区白酒原酒与江淮流域白酒原酒”一文中提出的一些论点有不同的见解, 提出了不同的意见, 与同行商榷, 旨在使中国色谱分析技术能有新的发展, 在讨论中不断提高认识。(陶然)

关键词: 争鸣; 白酒; 色谱分析

中图分类号: TS262.3; TS261.7; O657.7

文献标识码: B

文章编号: 1001- 9286(2008) 04- 0122- 03

Discuss on Comparison between Sichuan Brut Liquor and Jianghuai Brut Liquor by GC- FID and Cluster Analysis

JIN Pei-zhang¹ and ZENG Zu-xun²

(1.Yizhiyuan Unit 5-413, Nanjing, Jiangsu 210018; 2.Qingyang Avenue, Chengdu Garden 9-3-801, Chengdu, Sichuan 610072, China)

Abstract: In order to discuss chromatographic analysis techniques in China with others, the author's different viewpoints on the paper "Comparison between Sichuan Brut Liquor and Jianghuai Brut Liquor by GC-FID and Cluster Analysis" (published on Liquor-making Science & Technology, 2007.11) were put forward in this paper. (Tran. by YUE Yang)

Key words: contend; liquor; chromatographic analysis

读了范文来在《酿酒科技》上发表的研究报告^[1], 所测酒样选择了江淮酒 3 个, 川酒 19 个, 酱香、清香酒各 2 个。测定结果中提出了如下 4 点新见解, 兹摘录于后。我们认为与白酒的一些基本概念是不一致的, 需要商榷。

1 原文论述

1.1 清香型酒中糠醛含量最高(见表 1)

表 1 清香型酒中糠醛含量最高 (g/L)

项目	指标	项目	指标
清(大曲)	0.11	酱(X)	0.12
清(小曲)	0.14	浓(Y1)	0.02
酱(W)	0.04	浓(Y11)	0.02
川浓	从 0.01~0.19, 其中 4 个是 0.1、0.15、0.14、0.19, 平均 0.07		

1.2 酱香型酒中总酸含量最低

浓香型酒总酸含量最高, 达 5.36 g/L, 有些川酒高达 10.48 g/L。清香酒总酸为 4.01 g/L, 酱香最低, 为 2.21 g/L。上述总酸是色谱数据总和, 并未包括乳酸。

收稿日期: 2008-01-29

作者简介: 金佩璋(1933-), 女, 上海人, 大学, 教授级高级工程师, 发表论文 10 余篇, 参加《白酒生产技术全书》、《发酵工业辞典》的编著工作(撰写分析部分)。

1.3 己醇含量

大曲清香酒中己醇含量高达 4.02 g/L, 与异戊醇相当, 而小曲清香的己醇为 0.02 g/L。

1.4 β -苯乙醇含量

清香酒中 β -苯乙醇含量最高, 大曲清香 0.29 g/L, 小曲清香 0.38 g/L, 平均 0.33 g/L(330 mg/L)。在浓香酒中亦有 5 个样品含量高达 0.14~0.36 g/L。

2 商榷的问题

对“应用 GC- FID 和聚类分析比较四川地区白酒原酒与江淮流域白酒原酒”一文提出如下看法, 供探讨。

2.1 糠醛问题

白酒中的糠醛主要来自美拉德反应, 茅台酒作为酱香型代表, 其四高一长的工艺特点为美拉德反应提供了有利条件。因此, 在所有酒种中酱香酒糠醛含量最高^[2]。

20 世纪 70 年代中期, 内蒙轻工研究所用 2,4-二硝基苯胺衍生法测定各种酒的羰基化合物^[3], 发现茅台酒中醛、酮类化合物含量最高, 其中糠醛含量尤为突出, 达

290 mg/L (0.29 g/L)。

1997 年,庄名扬等在“美拉德反应与酱香型白酒”一文中报道了各种酒的羰基化合物含量(表 2),茅台酒中糠醛含量为泸州、五粮液的 8~15 倍,为全兴、汾酒中的 70 余倍。

项目	茅台	泸州	五粮液	全兴大曲	汾酒
糠醛	294	19	35	5	4
3-羟基丁酮	1750	128	52	354	716
2, 3-丁二酮	330	225	605	285	180
2, 3-丁二醇	565	157	183	230	167
己酮-2	16	1			

同年,胡国栋等在“酱香型白酒中呋喃酮和吡喃酮类化合物研究”^[4]一文中报道,检出茅台酒中 6 种呋喃化合物:糠醛、糠醇、5-甲基-2 糠醛等,其中尤以糠醛含量最高,达 150~200 mg/L,最高的一个样品达 332 mg/L。并提出糠醛已成为酱香型白酒中一个标志成分。

2002 年,许汉英在“白酒中糠醛含量与香型之间关系”^[5]研究中,用分光光度法系统分析了清、浓、酱香型白酒中糠醛含量(表 3)。

项目	指标
浓香酒	五粮液(39 %vol~52 %vol)
	24.5~30.2
	泸州老窖(38 %vol~52 %vol)
	23.8~25.4
	全兴大曲(38 %vol~52 %vol)
	15.4~18.8
	剑南春(38 %vol~52 %vol)
	13.7~41.7
	沱牌曲酒(35 %vol~45 %vol)
	13.7~41.7
酱香酒	洋河大曲(38 %vol~55 %vol)
	20.8~40.9
	双沟大曲(39 %vol~53 %vol)
	16.5~30.7
	宋河粮液(38 %vol~54 %vol)
清香酒	10.3~28.1
	古井贡(38 %vol~55 %vol)
	20.9~33.6
	口子酒(54 %vol)
	40.9

综上所述,可见在不同年代、不同地区,用不同的分析方法做了不同的科研课题,涉及有关糠醛的见解是一致的。大曲清香酒的代表是汾酒,糠醛含量最低,决定于其生产工艺特点:清蒸、清烧地缸发酵,它不可能成为糠醛含量最高的酒种。

2.2 总酸问题

众所周知,酱香型酒中总酸是最高的,从 2007 年执行的国标定值,和标样制备送检样的企业自测结果足以说明问题。仅以高度优级酒为例,国标总酸定值:茅台酒

1.5~3 g/L(原产地国标),浓香、清香酒均为 ≥ 0.4 g/L。

2007 年,国家质量监督检验检疫总局制定标样品工作时,各企业自测结果反映酱香酒中总酸最高,见表 4。

项目	总酸	己酸乙酯	乙酸乙酯
泸州	1.41	2.52	—
五粮液	0.73	2.58	—
洋河	1.07	1.96	—
双沟	1.00	2.30	—
宋河	1.07	2.05	—
郎酒	2.25	—	—
黄鹤楼	0.80	—	1.10

1975 年,内蒙古轻工所用苯酯化法测定各种酒中含酸量,结果见表 5。

项目	茅台	五粮液	汾酒
甲酸	0.069	0.038	0.018
乙酸	1.110	0.444	0.945
丙酸	0.051	0.013	0.006
丁酸	0.203	0.125	0.009
异丁酸	+	—	+
戊酸	0.040	0.016	0.001
异戊酸	+	—	+
己酸	0.218	0.204	0.002
庚酸	0.006	—	—
辛酸	0.002	—	—
乳酸	1.057	0.446	0.284
总酸	2.756	1.286	1.000

表 5 中总酸是滴定法数据(以乙酸计)。色谱分析数据,茅台酒中乳酸与乙酸基本相当,若将乳酸换算成乙酸为 0.71 g/L,占总酸 25%以上。同理,在汾酒中,用相同的单位比较,乳酸/乙酸为 20/80。乳酸是中国蒸馏酒——白酒的特征成分,是白酒中重要成分之一。范文来同志的文章中总酸中不包括乳酸^[4],并以此来讨论三大香型酒中的总酸含量高低是一大失误。

2.3 己醇问题

文中报道,大曲清香酒中己醇含量高达 4.02 g/L,甚至高于大多数浓香型酒,也是不可能的。因为在不同香型酒中己醇、己酸和己酸乙酯含量是与己酸菌发酵有一定的相关性。我们认为,己醇在清香型酒中含量最低,是酿酒发酵工艺的必然结果。20 世纪 70 代中期,内蒙古轻工研究所分析数据见表 6。

2.4 β -苯乙醇问题

内蒙轻工所于 1975 年对主要香型白酒中 β -苯乙醇含量进行了测定,测定结果见表 7。

三花酒以大米为原料,大米中苯丙氨酸含量高,所以 β -苯乙醇含量最高是米香型酒的特征。1984 年,在

表 6 不同香型酒己醇、己酸、己酸乙酯含量 (g/L)

项目	己醇	己酸	己酸乙酯
泸特	0.009	0.218	1.516
五粮液	0.040	0.204	2.241
洋河	0.042	0.261	2.290
双沟	0.195	0.807	3.954
古井	0.037	0.204	1.805
茅台	0.027	0.218	0.424
汾酒		0.020	0.022

表 7 主要香型白酒中 β -苯乙醇含量 (mg/L)

项目	指标	项目	指标
茅台	17.0	汾酒	5.9
泸特	4.0	三花酒	33.2

“玉冰烧酒香味特征成分研究”中^[9],三花酒检出的 β -苯乙醇含量更高,达 70~80 mg/L。因为,三花酒不仅用大米作原料,且直接蒸馏到 30 %vol 左右,使集中在尾酒中的 β -苯乙醇进入成品酒中,但在“聚类分析比较”文中^[9],大曲、小曲、清香型酒中的 β -苯乙醇含量为 0.29~0.28 g/L(即 290 mg/L 和 280 mg/L),在一些川酒中也高达 0.12~0.36 g/L,这么多的 β -苯乙醇从何而来,使人难以理解。

国标仅对米香型和豉香型酒中 β -苯乙醇定值有要求,见表 8。

表 8 米香型和豉香型酒中 β -苯乙醇定值 (mg/L)

项目	米香型酒				豉香型酒	
	高度		低度		仅有低度酒	
	优级	一级	优级	一级	优级	一级
β -苯乙醇	≥30	≥20	≥15	≥10	≥40	≥30

3 不同意见

此外,对原文内容提出如下意见,共同商榷之。

3.1 1975 年,内蒙轻工所提出的 DNP 混合柱直接进样分析法和 20 世纪 90 年代初轻工业部发酵所提出的 PEG20M 系列毛细管色谱柱直接进样、多内标定量是测定白酒香味成分的两个经典分析方法。其实用性、正确性为行业所公认(后者所测定数据远超过 38 个成分),并

广为应用,它们对白酒工业发展所作的贡献可载入史册。原文所列的色谱分析条件是否影响一些组分的分离,一支 50 m 长的毛细管柱何止只出 38 个组分,原酒是高度酒,为什么基本上很少有高沸点成分亚油酸乙酯、棕榈酸乙酯等的结果。同时未能列出乙缩醛、乙酸乙酯、乳酸等这些白酒香味的重要组成成分,这是需要研究的问题。

3.2 所测酒样为浓、清、酱三大香型的原酒,而原酒又都是密码代号,不大清楚的是原酒指何意?如果不是成品酒,那么清香型原酒有大粮及二粮之分;酱香型有酱香、醇甜、窖底三大类型之分;浓香有区域之分,就川酒而言还有宜宾、泸州、绵竹、川西之分,并都有代表性名酒,样品的代表性决定了分析结果的可比性。

3.3 根据分析化学中有效数字规则,将数据的末位数称作可疑数字(具有一定可疑性或不确定性),原文中色谱数据均为小数点后二位,单位为 g/L,如 JY-1 的己酸乙酯为 3.72 g/L。其中 3 和 7 均为有效数,而末位 2 是可疑数。那么,原文所列出数据的有效性在 100 mg/L 以上,将 2,3 丁二醇、戊酸等的含量小的组分都标明“ND”,这是不确切的。

以上就白酒色谱分析方面表达了不同的意见,是出于对白酒行业的关心,是为了使色谱分析技术能有新的发展,不妥之处,欢迎指正。

参考文献:

- [1] 范文来,徐岩.应用 GC-FID 和聚分析比较四川地区白酒原酒和江淮流域白酒原酒[J].酿酒科技,2007,(11): 75-78.
- [2] 庄名扬,陈星国,何在筠,等.美拉德反应与酱香白酒[J].酿酒科技,1997,(1): 73-77.
- [3] 沈尧申,曾祖训.白酒气相色谱分析[M].北京:中国轻工业出版社,1986.
- [4] 胡国栋,程劲松.酱香型白酒中呋喃和吡喃酮类化合物分析研究[J].酿酒科技,1997,(4): 31-34.
- [5] 许汉英.白酒中糠醛含量与香型之间的关系的研究[J].酿酒,2002,(5): 37-39.
- [6] 金佩璋.再论玉冰烧酒香味特征[J].酿酒,1995,(3): 3-6.

稻花香酒业荣膺‘宜昌市十佳诚信单位’称号

本刊讯:2008 年 3 月 15 日,第六届“万名消费者评诚信活动”在宜昌市夷陵广场举行盛大颁奖典礼,本次活动对得票前 20 名的企业进行了表彰,分别授予“十佳诚信单位”和“十佳满意单位”奖牌。稻花香酒业公司再次荣膺为“宜昌市十佳诚信单位”。

此次活动由宜昌市文明办、市消费者协会、市工商局和三峡商报联合举办,评选采取短信投票、网上投票、固定投票 3 种方式进行,组委会将入选单位名单报市政府及有关部门审核,体现了公平、公正的原则。

多年来,稻花香酒业秉承诚信经营理念,扎扎实实抓质量,勤勤恳恳做市场,以过硬的质量和良好的品牌形象赢得了广大消费者的青睐,产品畅销湖北、安徽、广东、江苏等 20 个省 200 多个大中城市。目前,该公司已通过 ISO9001:2000 质量管理体系、ISO14001:2004 环境管理体系、ISO22000 食品安全管理体系 HACCP 和国家酒类产品质量等级认证,先后荣膺为中国驰名商标、中国大型工业企业、中国 500 最具价值品牌等称号。2007 年,该公司实现销售收入 11.1 亿元,2008 年,预期可实现销售收入 16 亿元。(李春芳)