

采用气相色谱- 质谱分析古井贡酒中的风味物质

黄艳梅, 卢建春, 李安军, 吕朝贵, 王 录, 黄桂平
(安徽古井贡酒股份公司质量管理部, 安徽 亳州 236820)

摘 要: 采用直接进样结合气相色谱- 质谱法 GC- MS 对浓香型白酒的微量香味组分进行了分析研究, 共分离和鉴定了 102 种化合物, 其分别属于酯类、醇类、酸类、醛酮类、呋喃化合物和酚类化合物。采用气相色谱法对古井贡酒和其他浓香型名优酒的微量香味成分含量进行了测定, 并进行了对比分析。结果表明, 古井贡酒在微量香味成分的含量与川酒存在差异, 正是这差异赋予古井贡酒独特的风味特征。

关键词: 古井贡酒; 香味组分; 气相色谱- 质谱 GC- MS

中图分类号: TS262.3 , O657.7 文献标识码: B 文章编号: 1001- 9286 (2006)07- 0091- 04

Analysis of Flavoring Substances in Gujing Gongjiu Liquor by GC/MS

HUANG Yan-mei , LU Jian-chun and LI An-jun et al.

(Quality Management Department of Gujing Gongjiu Co. Ltd., Bozhou, Anhui 236820, China)

Abstract: The flavoring substances in Luzhou-flavor liquor were detected and analyzed by direct sample injection plus GC- MS. A total of 102 compounds including esters, alcohols, acids, aldehydes, phenols and o-heterocyclic compounds, were isolated and identified. The content of flavoring substances in Gujing Gongjiu was compared with that in other Luzhou-flavor liquors by gas chromatography and the results suggested that there was significant difference between them, which was the reason why Gujing Gongjiu has its unique flavoring characteristics.

Key words: Gujing Gongjiu Liquor; flavoring components; gas chromatography-mass spectrometry (GC- MS)

白酒种类较多, 风格各异。白酒中主要成分是乙醇和水, 二者约占总量的 98 %, 而其他微量成分仅占 2 % 左右, 正是这白酒中 2 % 的微量成分决定着白酒的风格和质量。白酒中的微量香味组成十分复杂, 虽然据报道白酒中的香味成分已检出 342 种, 其中定量检出 180 种以上^[1], 但未见详细报道。

从定性分析结果来看, 本次实验共定性了白酒香味成分包括酯类、醇类、酸类、醛酮类化合物、缩醛类、酚类化合物和呋喃化合物等 103 种化合物。白酒中的很多香味成分不是某种香型所独有, 各种香型白酒中的微量成分, 其种类大体相同, 但含量上有所差异^[2]。通过定性定量分析得知, 同为浓香型的名优白酒, 古井贡酒与川酒中的微量香味成分种类大体相同, 只是含量上有所差异。由于生产原料、生产工艺、地理环境等因素的影响, 古井贡酒与五粮液、剑南春、泸州老窖等虽属同一香型, 但其微量香味组分的含量及量比关系与其他浓香型名酒不同, 酒体风味存在差异, 正是这些微量香味组分和

酒体风味的差异, 使古井贡酒形成了自己独有的风格。

GC- MS 方法是一种通用的色谱检测方法, 但灵敏度却远高于 GC 方法中的通用检测器中的任何一种^[3], 因此前者定性分析出白酒中的香味物质的种类远高于后者。

1 材料与方法

1.1 试剂

内标物质: 叔戊醇、乙酸正戊酯、2- 乙基丁酸皆为色谱纯试剂。

配制 2 % 三内标溶液: 分别吸取 2.00 mL 色谱纯物质叔戊醇、乙酸正戊酯、2- 乙基丁酸在万分之一的分析天平上准确称取于 100 mL 容量瓶中, 用 60 % 无甲醇、无杂醇油酒精稀释至刻度, 混匀, 备用。

1.2 仪器

美国 Agilent HP5890- 5972 GC- MS 气相色谱- 质谱联用仪; 荷兰 CHROMPACK 公司生产的 CP- WAX57CB 毛细管柱; SGE 公司的 BP21 毛细管柱; 微

收稿日期: 2006- 03- 02

作者简介: 黄艳梅(1972-), 女, 安徽亳州人, 工程师, 学士, 主要从事酒类气相色谱分析方面研究, 发表论文数篇。

量进样器。

1.3 操作条件

1.3.1 色谱分析条件

色谱柱: 荷兰 CHROMPACK 公司生产的 CP-WAX57CB 毛细管柱 50 m×0.25 mm×0.20 μm。

柱温: 二阶程序升温, 初始温度 35 , 保持 2 min, 以 4 /min 升到 100 , 再以 10 /min 升到 210 , 保持 15 min; 进样口温度 230 ; 检测器温度 240 ; 载气: 高纯氮; 柱头压: 120 kPa; 柱流量: 1.36 mL/min; 进样量: 1 μL。

1.3.2 质谱分析条件

色谱柱: SGE 公司的 BP21 毛细管柱, 25 m×0.25 mm×0.25 μm; 柱温采用程序升温, 初始温度 35 , 保持 2 min, 以 5 /min 升到 90 , 而后以 10 /min 升到 210 , 保持 15 min; 进样口温度 250 ; 接口温度为 280 ; 载气为高纯氮; 质量扫描范围 30~500 u; MS 电离方式为 EI; 电子能量 70 eV; 溶剂延迟: 3 min。

1.3.3 直接进样进行 GC-MS 分析

定性分析主要是以近几年的古井贡酒成品酒和基础酒为主, 以其他浓香型名优酒如五粮液、剑南春、泸州老窖、全兴大曲等为辅, 直接进样分析得到结果。

定量分析是以近几年的古井贡酒成品酒和其他浓香型名优酒如五粮液、剑南春、泸州老窖、全兴大曲为基础, 以配制好的内标溶液和混合标样, 测定相对校正因子; 然后准确吸取 10 mL 酒样, 加 0.10 mL 2% 的三内标溶液, 混匀, 进样量 1 μL。

2 结果与分析

2.1 组分的分离与定性结果

在上述条件下获得的 MS 图谱, 利用 NIST 谱图库对各组分峰的结合 MS 图谱做检索, 将可能的结果与标准图谱做比较, 并结合组分峰的色谱保留规律加以确认, 共从浓香型白酒中定性 102 种香味化合物, 其中甲醇、双乙酰、2- 戊酮主要依靠 GC 保留时间及标样核对。检测出的香味化合物包括酯类、醇类、酸类、醛酮类化合物、缩醛类、酚类化合物和呋喃化合物。

酯类 43 种): 甲酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、乙酸异戊酯、戊酸乙酯、丁酸丁酯、己酸乙酯、乙酸己酯、己酸丙酯、庚酸乙酯、己酸异丁酯、异戊酸异戊酯、乳酸乙酯、己酸丁酯、2- 羟基- 丁酸乙酯、辛酸乙酯、己酸异戊酯、己酸戊酯、辛酸丙酯、壬酸乙酯、2- 羟基- 4- 甲基- 戊酸乙酯、己酸己酯、癸酸乙酯、丁内酯、苯甲酸乙酯、己酸庚酯、丁二酸二乙酯、苯乙酸乙酯、乙酸苯乙酯、十二烷酸乙酯(月桂酸乙酯)、苯丙酸乙酯、十四烷酸乙酯、十五烷酸乙酯、己酸苯乙酯、棕榈酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、

十八烷酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸乙酯、9,12,15- 十八碳三烯酸甲酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸丁基辛酯、邻苯二甲酸二丁酯。

醇类 21 种): 甲醇、2- 丁醇、正丙醇、异丁醇、2- 戊醇、正丁醇、2- 甲基- 1- 丁醇、异戊醇、正戊醇、2- 庚醇、正己醇、2- 辛醇、1- 庚醇、2,3- 丁二醇 (L)、2,3- 丁二醇(I)、1,2- 丙二醇、1- 壬醇、糠醇、苯乙醇、甘油、4- 羟基苯乙醇。

酸类 14 种): 乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、油酸、苯甲酸、9,12- 十八碳二烯酸(亚油酸)、苯丙酸、棕榈酸。

醛酮类 11 种): 乙醛、异丁醛、丙酮、异戊醛、3- 羟基- 2- 丁酮、1- 羟基- 2- 丙酮、糠醛、苯甲醛、苯乙醛、2,3- 丁二酮、2- 戊酮。

缩醛类 3 种): 乙缩醛、1,1- 二乙氧基- 2- 甲基丁烷、1,1- 二乙氧基- 3- 甲基丁烷。

呋喃化合物 4 种): 乙酰基呋喃、5- 乙基- 2(3H)- 呋喃酮、3- 甲基- 2(5H)- 呋喃酮、5- 羟甲基- 2- 呋喃甲醛。

酚类化合物 6 种): 4- 甲基- 2- 甲氧基苯酚(4- 甲基愈创木酚)、苯酚、4- 乙基- 2- 甲氧基苯酚(4- 乙基愈创木酚)、对甲基苯酚、4- 乙基苯酚、1,2- 苯二酚。

本次实验共定性出: 43 种酯类化合物, 其中 25 种乙酯, 2 种丙酯, 3 种丁酯, 2 种异丁酯, 3 种异戊酯, 2 种己酯, 1 种内酯, 其他 5 种酯; 21 种醇类化合物, 其中有 14 种饱和脂肪醇, 4 种多元醇, 2 种芳香醇, 1 种呋喃醇; 14 种酸类化合物, 其中 10 种饱和脂肪酸, 2 种不饱和和高级脂肪酸, 2 种芳香族羧酸; 12 种醛酮类化合物; 3 种缩醛类化合物; 4 种呋喃化合物; 6 种酚类化合物。绝大多数组分的匹配度超过 90%, 其余也多在 80% 以上, 有些匹配度低于 80% 的化合物, 如丙酮、乙缩醛、乙酸己酯、2- 羟基丁酸乙酯、2- 辛醇、异戊酸、己酸庚酯、苯乙醛等是由于该组分在酒中的含量较低, 碎片较少所致。

从定性结果来看, 浓香型白酒微量成分的种类差别不大, 古井贡酒与其他浓香型名优白酒仅仅是微量成分含量的差别。

2.2 浓香型名优酒的微量成分含量对比 见表 1)

以五粮液、剑南春、全兴大曲、泸州老窖微量成分含量的平均值和古井贡酒微量成分含量的平均值对比来分析: 醇类: 古井贡酒总醇含量略高于其他名酒, 但甲醇、异丁醇和异戊醇含量明显较低, 而古井贡酒的正丙醇和正丁醇含量高于其他名酒, 平均值分别为 414.7 mg/L 和 61.5 mg/L, 分别是其他名酒正丙醇和正丁醇含量平均值的 1.98 和 1.71 倍。古井贡酒中多元醇含量高

表 1 古井贡酒与其他名酒微量成分含量对比

组分	(mg/L)										B/A
	52 度① 剑南春	52 度② 剑南春 ^[4]	52 度③ 剑南春 ^[5]	52 度④ 全兴大曲	52 度⑤ 泸州老窖	52 度⑥ 五粮液	川酒平 均值 A	55 度⑦ 古井贡酒	50 度⑧ 古井贡酒	古井贡酒 平均值 B	
甲醇	146.4	52.8	94.3	187.3	132.5	143.6	126.2	157.8	82.1	120.0	0.95
仲丁醇	30.2	40.3	32.3	45.1	33	35.1	36.0	62.6	60.3	61.5	1.71
正丙醇	195.9	330.3	268.4	188.5	114.5	157.3	209.2	369.9	459.5	414.7	1.98
异丁醇	193.3	123.8	123.2	115.2	112.8	146.7	135.8	90.3	114.1	102.2	0.75
正丁醇	68.2	64.9	60.7	182.6	109.8	42.5	88.1	117.7	112.3	115.0	1.31
异戊醇	283.7	310.5	292	280.1	122.5	263.6	258.7	239.2	269.5	254.4	0.98
正戊醇	19.7	6.8	6.3	22.6	20.3	19.8	15.9	13.6	12.8	13.2	0.83
正己醇	56.2	43.5	46.5	62.2	83	38.5	55.0	69.3	66.8	68.1	1.24
2, 3-丁二醇	22.2	1.9	6.7	22.9	19.6	19.2	15.4	25.2	31.5	28.4	1.84
2, 3-丁二醇	7.8	5.1	10	4.5	3.6	5.2	6.0	7.6	6.9	7.3	1.20
1, 2-丙二醇	7.6	6.3	5.7	9	8.6	5.8	7.2	41.3	12.4	26.9	3.75
β-苯乙醇	2.6	5.6	5.3	1.9	1.2	1.3	3.0	2.8	3.7	3.3	1.09
总醇	1033.8	991.8	951.4	1121.9	761.4	878.6	956.5	1197.3	1231.9	1214.6	1.27
甲酸乙酯	13	4.3	4.8	11.5	5.7	74.6	19.0	8.5	12.2	10.4	0.55
乙酸乙酯	993.7	1194.6	722	1390.7	828	995	1020.7	1076.7	777.3	927.0	0.91
丁酸乙酯	185	243.3	215.2	253.1	212.6	148.5	209.6	189.7	150.3	170.0	0.81
戊酸乙酯	66.9	54.3	62.7	63.9	76.1	80.9	67.5	80.7	46.1	63.4	0.94
己酸乙酯	2258	2531.3	2379	2086.3	1636.5	2092.4	2163.9	2423.4	1831.5	2127.5	0.98
庚酸乙酯	31.8	47.8	3.67	28.8	18.8	43.8	29.1	82.1	50.1	66.1	2.27
辛酸乙酯	23.3	21.2	24.6	30.4	17	28.6	24.2	88.8	79.7	84.3	3.48
己酸异戊酯	20.8	13	3.4	14.6	7.5	21.2	13.4	7	10.8	8.9	0.66
乳酸乙酯	1115.1	1319.1	1475.7	904.4	876.8	503.2	1032.4	1010	1041.4	1025.7	0.99
棕榈酸乙酯	8.5	2.1	4.9	13.6	—	11.5	8.1	24.2	25.9	25.1	3.08
油酸乙酯	—	1.5	3.9	3.1	—	3.6	3.0	10.7	11.3	11.0	3.64
亚油酸乙酯	—	2.7	6.4	7.1	—	7.2	5.9	16.8	15.9	16.4	2.79
总酯	4716.1	5435.2	4906.3	4807.5	3679	4010.5	4592.4	5018.6	4052.5	4535.6	0.99
乙酸	556.5	294.3	282.9	520	636.3	468.3	459.7	567.3	469.3	518.3	1.13
丙酸	13.9	25	15.6	14.9	8.9	9.5	14.6	58	56.2	57.1	3.90
异丁酸	9.8	8.4	1.7	10	5.9	7.9	7.3	17.6	17.3	17.5	2.40
丁酸	117.2	110.3	96.4	147.5	153.2	78.2	117.1	154.9	138.7	146.8	1.25
异戊酸	26.1	—	9.5	22.2	15.4	20.4	18.7	17.3	16.9	17.1	0.91
戊酸	29.3	21.6	15.8	25.9	30.3	38.7	26.9	33.1	27.2	30.2	1.12
己酸	671.9	537.6	422.1	477.6	502.9	736.3	558.1	717.3	723.9	720.6	1.29
庚酸	9.5	9.2	6.3	6.3	6.9	13	8.5	19.8	17.1	18.5	2.16
辛酸	7.1	6.9	7	6.3	4.3	7.3	6.5	25.4	30	27.7	4.27
总酸	1441.3	1013.3	857.3	1230.7	1364.1	1379.6	1214.4	1610.7	1496.6	1553.7	1.28
乙醛	243.1	179.4	153.5	297.3	151.7	329.5	225.8	161.5	115.9	138.7	0.61
异戊醛	24.3	29.7	28.7	27.4	12.5	43.9	27.8	18.2	25.5	21.9	0.79
乙缩醛	314.6	—	—	375.9	—	481.6	390.7	265.6	132.9	199.3	0.51
糠醛	—	27.5	28.3	—	—	—	27.9	19.7	16.2	18.0	0.64
1,1-二乙氧基 2 甲基丁烷	1.5	3.3	2.1	1.8	2.7	1.9	2.2	3.3	1.6	2.5	1.11
1,1-二乙氧基异戊烷	17.4	15	2.1	19.5	6.5	29.2	15.0	19.6	7.9	13.8	0.92
醋酐	46.2	20.1	20.6	29	44.5	63.5	37.3	11.2	18.6	14.9	0.40

注：出厂日期：①2003-08-21；②2005-02；③2005-03；④2002-11-30；⑤2002-04-09；⑥1997-12-24；⑦2002-12；⑧2005-11。

于川酒，如 2,3-丁二醇，1,2-丙二醇分别是川酒的 1~4 倍。酯类：川酒的总酯含量与古井贡酒总酯含量大致相当，古井贡酒的甲酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯含量和川酒相比略低，而庚酸乙酯和辛酸乙酯含量明显比川酒高。古井贡酒的高级脂肪酸乙酯明显高于川酒，如庚酸乙酯、辛酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯大约是川酒的 3 倍。酸类：古井

贡酒的总酸含量平均值为 1553.7 mg/L，是川酒的总酸含量平均值的 1.28 倍，其中古井贡酒中的乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸和辛酸含量平均值均高于川酒平均值。特别是古井贡酒中的丙酸、庚酸和辛酸含量是川酒的 2~5 倍。醛酮类：古井贡酒的乙醛、异戊醛、糠醛含量较低，川酒的乙醛、异戊醛、糠醛含量平均值分别为 225.8 mg/L，27.8 mg/L 和 27.9 mg/L，分别是古井贡酒的

乙醛、异戊醛、糠醛含量平均值的 1.63, 1.27 和 1.55 倍; 川酒的酯类含量平均值为 37.3 mg/L, 是古井贡酒的酯类含量平均值的 2.50 倍。 缩醛类: 川酒的乙缩醛含量平均值为 390.7 mg/L, 是古井贡酒的乙缩醛含量平均值的 1.96 倍, 而 1,1- 二乙氧基- 2- 甲基丁烷, 1,1- 二乙氧基- 3- 甲基丁烷含量基本相当。

3 讨论

3.1 古井贡酒作为浓香型大曲酒的一个重要分支, 不仅具有浓香型白酒的固有风格, 更具有其 色清如水晶, 香醇如幽兰, 入口甘美醇和, 回味经久不息 ”的独特风格。古井贡酒作为中国名酒之所以名贵, 关键在于其与 众不同的典型风格, 这些典型的风格特征主要体现在微量香味成分的差异上。

3.2 古井贡酒中多元醇含量略高于其他酒, 多元醇在 白酒中呈甜味。较多的多元醇在酒中可起缓冲作用, 使 白酒更加丰满醇厚。

3.3 古井贡酒中含有较多的高级脂肪酸及其乙酯, 对 稳定香气, 使酒体醇厚, 改善口感起着极为重要的作用, 其进入人体后高级脂肪酸乙酯又水解为高级脂肪酸^[9], 可以抑制胆固醇的合成。

3.4 在定性分析中, 古井贡酒和川酒均含有较多的酚 类化合物, 多种酚类化合物的存在, 不仅使酒体放香幽

雅, 而且赋予它消除自由基的功能。过剩自由基的消除, 可抗衰老及预防众多疾病的发生。

3.5 古井贡酒中的微量香味成分除上述以外, 通过液 相色谱可以检测到白酒中还含有大量的乳酸和各种氨 基酸, 通过原子吸收光谱仪可以测到白酒中含有的多种 对人体有益的多种金属微量元素。乳酸对很多致病菌具 有很强的抑制能力; 含氮化合物赋予酒浓厚感, 而且有 多种是人体必需或半必需的氨基酸^[7]; 多种微量元素不 仅有利于酒的老熟, 而且有益于人体健康。

参考文献:

[1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1998.

[2] 康明官.白酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社, 1996.

[3] 汪正范, 杨树民, 等.色谱联用技术[M].北京:化学工业出版社, 2001.

[4] 徐占成, 等. 中国名酒剑南春香味物质生成途径与作用探讨 [J].酿酒, 2005(2): 1- 6.

[5] 徐占成, 徐姿静.中国名酒剑南春的工艺特色和酒体风味特征[J].酿酒, 2005(3): 1- 4.

[6] 庄名扬, 陈卉妍.多粮浓香型中国名酒——五粮液与饮者健康[J].酿酒科技, 2004(5): 116- 117.

[7] 岳元媛, 等.中国名酒的功能性及组成成分[J].酿酒科技, 2004(5): 53- 55.

“ 品牌万里行 ”活动
正式启动

本刊讯: 日前, 由商务部组织的“ 品牌万里行 ”活动 启征仪式在北京中华世纪坛举行, 至此, 为期半年的“ 品 牌万里行 ”活动正式启动。全国人大副委员长顾秀莲出 席启动仪式, 商务部部长薄熙来在启动仪式上致辞。

薄熙来部长表示, “ 品牌万里行 ”活动是商务部响应 党中央、国务院号召, 落实创新型国家战略、加快我国自 主品牌建设的新举措。他说, 品牌代表着国家形象, 体现 着经济实力; 品牌也是科学发展的成果, 是对消费者的 郑重承诺。对于中华民族来讲, 品牌、创新和知识产权, 将是一次新的万里长征。

据介绍, 开展“ 品牌万里行 ”活动, 目的是通过多种 方式促进自主品牌快速发展, 重振一批老字号, 扶持一 批知名品牌, 培育一批具有国际竞争力的世界级品牌, 以拉动内需、扩大消费、促进外贸增长方式的转变。据 悉, “ 万里行 ”活动将以商业长征的形式, 在全国播撒品 牌意识, 激励创新精神, 体现中国企业新时期的理想、奋 斗与追求。活动将分“ 东部开放品牌行 ”、“ 中部崛起品牌 行 ”、“ 西部开发品牌行 ”、“ 东北振兴品牌行 ”、“ 中国品牌 海外行 ” 五条线路, 全面进行品牌知识宣传推广活动。 (小砂)

2005 届国家级葡萄酒评酒委员
选拔考试在京举行

本刊讯: 由中国酿酒工业协会组织的 2005 届国家级葡萄酒评酒委 员选拔考试 “于 2006 年 6 月 12 日正式在北京拉开序幕, 包括华夏、张裕、 王朝等企业的 180 多名葡萄酒业精英参加了此次选拔。

为了迎接此次大规模的评委考试, 中国酿酒工业协会提前组织了为 期 3 天的专业培训, 并邀请西北农业大学李华教授进行品尝等理论方面 的知识讲座。考试分为两天, 共分两部分, 理论考试与品评实践考试, 以品 评为主, 品评实践考试共 9 至 12 轮, 主要内容有: 香气鉴别、嗅觉及味觉 测定、质量鉴定、重要性鉴定等。出于对此次考试人数的考虑, 协会专家 委员会临时讨论, 决定将评委录取名额由规定的 40 名增加到 50 名, 同时 针对地区特点及企业特色的不同, 将在参试人员进行 20 名资格评委名 额的调整与增加。

中国酿酒工业协会秘书长王琦介绍, 本次评委选拔考试本着公平、公 正、公开的原则, 但由于报考人数远远超过预期数字, 为了鼓励考生的积 极性, 协会最终决定增加选拔名额。同时, 此次考试代表了葡萄酒行业较 高水平, 在考生的考试资格审查上, 同样以把握主流方向的大、中型企业 为主, 兼顾照顾边远地区的酒企利益, 鼓励地方葡萄酒业的发展, 而在平 等的基础上, 将对边远地区优先考虑。

葡萄酒评委在酒圈里素有 “两院院士 ”的行业美誉, 很多企业考生代 表都认为, 中国酿酒工业协会对新一届的葡萄酒评委选拔的重视, 不仅给 葡萄酒行业注入了新的血液, 同时也极大鼓舞了行业从业人员的积极性。 (江源)