

文章编号:1671-1513(2012)01-0041-05

GC-O-MS 对比两种浓香型白酒中的挥发性成分

王然, 李蕊, 宋焕禄

(北京工商大学 食品学院, 北京 100048)

摘要: 通过直接进样法对两种浓香型白酒五粮液和盐井坊进行了气相色谱-嗅闻-质谱的定性和相对定量分析, 得出两种酒风味不同的主要原因有酒中含有的酯类和酸类的不同配比, 醇类和醛、酮类在种类上的差别等。五粮液中主要的4种酯, 己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯和丁酸乙酯的比例为1:0.18:0.07:0.08, 而在盐井坊中这四种酯的比例为1:0.24:0.24:0.08。五粮液中醋酸、丁酸和己酸的比例为0.26:0.10:1, 而盐井坊中这三种酸的比例为1.17:0.26:1。

关键词: 白酒; 挥发性成分; 五粮液; 盐井坊; 气相色谱-嗅闻-质谱

中图分类号: TS262.3; TS207.3; TS201.2 **文献标志码:** A

在中国有着无酒不成席的说法, 因此酒文化成为了我国传统文化的重要组成部分。尤其是随着经济的发展, 人民消费水平的提高, 不仅白酒的品牌种类与产量与日俱增, 更重要的是消费者对其品质的要求也越来越高。白酒的风味是其最重要的性能指标, 也是人们品尝的重点, 而风味的决定因素主要是酒中各种芳香成分的种类和配伍, 它与白酒的质量有着密切的关系, 目前我国名优白酒中的200多种主要香气成分已被进行了分析^[1]。

我国白酒香味组成极其复杂, 组分种类之多、含量跨度之大, 堪称世界蒸馏酒之冠^[2]。中国的白酒香型主要分为酱香型(茅香型)、浓香型(泸香型)、清香型(汾香型)、米香型及其他香型五类。目前市面上销售的浓香型白酒占据主导地位。其主要特征是: 香浓浓郁, 绵甜甘冽, 香味协调, 尾净余长, 以己酸乙酯为主体香味物质。

采用气相色谱法分析白酒香味组分的工作始于1968年, 到了20世纪80年代由于高效石英毛细管色谱柱的改进, 使白酒进入了直接进样的分析领域, 并获得了快速的推广和广泛的应用^[3]。提取挥发性物质的主要技术有: 顶空制样(headspace sampling,

HS), 同时蒸馏萃取(simultaneous distillation-extraction, SDE), 固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)^[4], 搅拌棒吸附萃取(stir bar sorptive extraction, SBSE)^[5]。虽然这些方法都能提取出白酒中的挥发性成分, 但由于方法本身在设计原理和实验设备上的限制, 使它们都不可能完整的获得白酒中的挥发性成分。白酒非常纯净, 含有的固形物杂质非常少, 经过滤后可以使用WAX或FFAP等极性毛细管柱采用低进样量直接进样的方式进样, 这样就简化了样品前处理的繁琐工序, 提高分析效率, 避免了在样品处理中微量成分的损失, 重现性好, 提高了检测的准确性^[6]。

并不是食品中所有的挥发物都对其香味有贡献。此外, 有些气味很强成分因含量很低而不能被气相色谱/质谱(gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)检测到。气相色谱-嗅闻(gas chromatography-olfactometry, GC-O)技术正是解决这些问题的理想方法, 它是一种把仪器分析和感官分析结合在一起研究酒类和食品香气的新型研究方法, 其中人的鼻子起到了检测器的作用^[7]。

本研究应用气相色谱-嗅闻-质谱(gas chroma-

收稿日期: 2011-06-30

基金项目: 北京市学术创新人才专项资助项目(PHR200906110).

作者简介: 王然, 女, 硕士研究生, 研究方向为食品风味化学;

宋焕禄, 男, 教授, 博士, 主要从事食品风味化学方面的研究。通讯作者。

tography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS) 技术, 采用低进样量直接进样方式, 对五粮液和盐井坊这两种市售的浓香型白酒中的挥发性物质进行了比较, 以期找出决定不同品牌浓香型白酒差异的主要挥发性成分。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

五粮液(39%, V/V), 宜宾五粮液股份有限公司生产; 盐井坊(45%, V/V), 四川省自贡市旭腾投资咨询有限责任公司生产。系列正构烷烃($C_7 \sim C_{22}$), 色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 仪器与设备

7890A-7000B 型气质联机, 美国 Agilent 公司; Sniffer9000 型嗅闻仪, 瑞士 Brechbuhler; HP-INNO-WAX (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 型色谱柱, 美国 Agilent 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

色谱条件为进样量 1 μL ; 分流比 20:1; 柱流量 1.2 mL/min; 升温程序为 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 然后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 200 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0 min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 230 保持 3 min.

1.3.2 质谱条件

电子轰击(electron impact, EI)离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$. 溶剂延迟时间 3 min. 质谱质量扫描范围 40 ~ 550 u.

1.3.3 化合物鉴定方法

风味物质由质谱(mass spectrometry, MS)、化合物保留指数(retention index, RI)和化合物风味描述 3 种方法共同确定。化合物经质谱检测后, 对照谱库 NIST2.0 进行人工检索, 由定性结果与标准样品的质谱、RI 值和香气描述进行鉴定。RI 值是通过化合与相同条件下系列正构烷烃的保留时间(retention time)进行比较而得到的。

图 1 五粮液与盐井坊的 TIC 图

Fig. 1 Total ions chromatogram of Wuliangye and Yanjingfang

tion time, RT) 计算得到, 计算公式: $RI = 100N + 100n (t_{Ra} - t_{RN}) / (t_{R(N+n)} - t_{RN})$ ^[8]. 如果没有标准品, 则根据待测化合物的 RI 值及 www.odour.org.uk 报道的气味特征来进行风味物质的查询.

2 结果与分析

GC-O-MS 分别对两种浓香型白酒五粮液和盐

井坊进行了定性和相对定量分析, 图 1 为两种白酒的 TIC 图. 分析结果如表 1 和表 2.

应用 GC-O-MS 检测到 1 μ L 五粮液和盐井坊这两种浓香型白酒中的挥发性物质分别有 32 种和 24 种. 其中酯类是这两种白酒中的重要风味成分. 虽然这两种酒含有的酯类在种类上区别不大, 但是在含量和各种主要酯类的配比上差异显著, 在五粮液中主要的 4 种酯, 己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯

表 1 五粮液分析结果

Tab. 1 Analysis results of Wuliangye

化合物	RT	RI	风味	含量/%	鉴定方法
酯类					
乙酸乙酯	5. 047	893	水果	0. 65	MS, odour, RI
丙酸乙酯	6. 464	962	水果	0. 06	MS, odour, RI
丁酸乙酯	8. 35	1 039	菠萝	0. 30	MS, odour, RI
戊酸乙酯	11. 014	1 134	水蜜桃	0. 15	MS, odour, RI
己酸乙酯	13. 955	1 235	水果	3. 57	MS, odour, RI
己酸戊酯	16. 396	1 320	水果	0. 01	MS, odour, RI
庚酸乙酯	16. 825	1 335	花香	0. 07	MS, odour, RI
乳酸乙酯	17. 181	1 348	水果	0. 26	MS, odour, RI
辛酸乙酯	19. 607	1 437	水果	0. 03	MS, odour, RI
2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	22. 457	1 548		0. 01	MS, RI
酸类					
醋酸	20. 157	1 458	醋味	0. 19	MS, odour, RI
丁酸	24. 554	1 633	汗臭	0. 07	MS, odour, RI
戊酸	27. 101	1 742	汗臭	0. 02	MS, odour, RI
己酸	29. 474	1 850	汗臭	0. 73	MS, odour, RI
醇类					
乙醇	6. 182	949	酒精	92. 52	MS, odour, RI
2-丁醇	7. 982	1 026	水果	0. 04	MS, odour, RI
2-甲基-1-丙醇	10. 111	1103		0. 08	MS, RI
3-甲基-2-丁醇	10. 835	1128	水果	0. 05	MS, odour, RI
1-丁醇	11. 504	1 151	甜香	0. 07	MS, odour, RI
3-甲基-1-丁醇	13. 235	1210	香蕉	0. 37	MS, odour, RI
1-戊醇	14. 451	1 252	甜、花香	0. 01	MS, odour, RI
1-己醇	17. 328	1 353	水果	0. 07	MS, odour, RI
醛、酮类					
乙醛	3. 204	704	刺激性	0. 18	MS, odour, RI
丙酮	4. 058	817	溶剂	0. 09	MS, odour, RI
戊醛	5. 476	916	坚果	0. 01	MS, odour, RI
3-甲基丁醛	5. 564	920	巧克力	0. 05	MS, odour, RI
2-戊酮	6. 877	981	水果	0. 12	MS, odour, RI
2,5-二甲基-3-己酮	11. 958	1166		0. 08	MS, RI
3-羟基-2-丁酮	15. 654	1293	黄油	0. 03	MS, odour, RI
糠醛	20. 567	1473	焦糊	0. 06	MS, odour, RI
其它					
乙烯基乙醚	5. 243	905		0. 01	MS, RI
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	9. 357	1 076		0. 04	MS, RI

表 2 盐井坊分析结果
Tab. 2 Analysis results of Yanjingfang

化合物	RT	RI	风味	含量/%	鉴定方法
酯类					
乙酸乙酯	5. 031	893	水果	1. 04	MS,odour,RI
丁酸乙酯	8. 363	1 039	菠萝	0. 34	MS,odour,RI
戊酸乙酯	11. 030	1 134	水蜜桃	0. 04	MS,odour,RI
己酸甲酯	12. 589	1 188	水果	微量	MS,odour,RI
己酸乙酯	13. 976	1 235	水果	4. 30	MS,odour,RI
庚酸乙酯	16. 838	1 335	花香	0. 02	MS,odour,RI
乳酸乙酯	17. 186	1 348	水果	1. 03	MS,odour,RI
辛酸乙酯	19. 610	1 437	水果	0. 02	MS,odour,RI
2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	22. 461	1 548		0. 02	MS,RI
酸类					
醋酸	20. 153	1 458	醋味	0. 17	MS,odour,RI
丁酸	24. 555	1 633	汗臭	0. 04	MS,odour,RI
己酸	29. 476	1 850	汗臭	0. 15	MS,odour,RI
醇类					
乙醇	6. 255	949	酒精	92. 05	MS,odour,RI
2-丁醇	7. 997	1 026	水果	0. 05	MS,odour,RI
2-甲基-1-丙醇	10. 102	1 103		0. 06	MS,RI
1-丁醇	11. 483	1 151	甜香	0. 03	MS,odour,RI
3-甲基-1-丁醇	13. 227	1 210	香蕉	0. 36	MS,odour,RI
1-己醇	17. 328	1 353	坚果	0. 03	MS,odour,RI
醛、酮类					
乙醛	3. 206	705	刺激性	0. 07	MS,odour,RI
3-甲基丁醛	5. 572	920	巧克力	0. 02	MS,odour,RI
三聚乙醛	9. 360	1 095	辛辣	0. 04	MS,odour,RI
3-羟基-2-丁酮	15. 646	1 293	黄油	0. 02	MS,odour,RI
糠醛	20. 569	1 473	焦糊	0. 08	MS,odour,RI
其它					
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	9. 036	1 076		0. 01	MS,RI

和丁酸乙酯的比例为 1:0.18:0.07:0.08,而在盐井坊中这四种酯的比例为 1:0.24:0.24:0.08. 显然,盐井坊中乙酸乙酯和乳酸乙酯的含量相对较高,是这两种酒风味差别的主要原因.

酸类是白酒香气的重要协调成分,适量的酸有助于酒体的放香舒适性,大多数酸的风味表现为醋味和汗臭味,而且风味强度很大. 在五粮液中检测到了 4 种酸,即醋酸、丁酸、戊酸和己酸;而在盐井坊中只检测到了醋酸、丁酸和己酸. 各种酸的配比对这两种白酒的香气起到了不同的协调作用,在五粮液中醋酸、丁酸和己酸的比例为 0.26:0.10:1,而盐井坊中这三种酸的比例为 1.17:0.26:1,盐井坊中醋酸和丁酸的比例较高,这使得这种酒闻起来没有

五粮液那样柔和.

醇类物质能赋予酒体以醇香和水果香等,是酒的重要风味成分,因此,在这两种白酒中的不同醇类物质也是其风味不同的主要原因. 五粮液中检测到 1-戊醇和 1-己醇这两种具有甜香和水果香的物质,这两种物质对五粮液独特风味的形成也是必不可少的.

另外,醛、酮等风味物质也是这两种白酒的重要风味物质,五粮液中的醛、酮类风味物质比盐井坊中的多了丙酮、戊醛、2-戊酮和 2,5-二甲基-3-己酮,而盐井坊中发现了具有辛辣味的三聚乙醛,这种物质可能是形成盐井坊风味的独特物质.

3 结 论

综上所述,形成五粮液和盐井坊这两种白酒风味差别的主要因素有酒中含有的酯类和酸类的不同配比,醇类和醛、酮类在种类上的差别等。在这两种酒中主要的四种酯,己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯和丁酸乙酯的比例具有明显区别,盐井坊中乙酸乙酯和乳酸乙酯的含量相对较高,是这两种酒风味差别的主要原因。醋酸、丁酸和己酸含量上的差别使得盐井坊闻起来没有五粮液那样柔和。另外,醇类、醛类和酮类物质也各具特点,它们对这两种酒风味的形成也具有重要的作用。

参考文献:

- [1] 孙兰萍. 白酒中芳香成分的组成及其分离鉴定[J]. 化工装备技术, 2002 (1):12-14.
- [2] 蔡心尧, 尹建军, 胡国栋. 毛细管柱直接进样法测定

白酒香味组分的研究[J]. 色谱, 1997, 15 (5): 367-371.

- [3] 胡国栋. 气相色谱法在白酒分析中的应用现状与回顾[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29 (10): 65-69.
- [4] 王蓓, 曹雁平, 许时婴. 酶解奶油香精基料中特征风味组分分析研究[J]. 北京工商大学学报:自然科学版, 2011, 29 (4): 19-23.
- [5] 宋焕禄. 食品风味化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:1-123.
- [6] 吴兆征, 范志勇, 左国营, 等. GC-MS 直接进样定性定量分析白酒的探讨[J]. 酿酒, 2009, 36 (6): 88-90.
- [7] 夏玲君, 宋焕禄. 香味检测技术—GC/O 的应用[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32 (1): 83-87.
- [8] Dool H V D, Kratz P D. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J]. Journal of Chromatography, 1963, 2:463-470.

Comparison of Volatile Compounds from Two Kinds of Luzhou-flavor Liquor by GC-O-MS

WANG Ran, LI Rui, SONG Huan-lu

(School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The volatile compounds of two kinds of luzhou-flavor liquor, Wuliangye and Yanjingfang, were analyzed qualitatively and quantitatively by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS). The main difference between the two kinds of wines were that esters and acids were in different proportions, and alcohols, aldehydes and ketones were different in types. In Wuliangye, there were four major esters, ethyl caproate, ethyl acetate, ethyl lactate and ethyl butyrate, the ratio of which was 1:0.18:0.07:0.08, however in Yanjingfang, the ratio of the four esters was 1:0.24:0.24:0.08. In Wuliangye, the ratio of acetic acid, butyric acid and caproic acid was 0.26:0.10:1, but the ratio was 1.17:0.26:1 in Yanjingfang.

Key words: liquor; volatiles; wuliangye; yanjingfang; GC-O-MS

(责任编辑:李 宁)