

利用 GC-MS 分析不同白酒中的微量组分

张丹丹¹, 李晓路², 周宇¹, 李茜¹ (1. 济宁医学院, 山东济宁 272067; 2. 潍坊奇固包装制品有限公司, 山东潍坊 262400)

摘要 [目的]利用气质联用法(GC-MS)分析不同白酒中微量组分的差别。[方法]以不同白酒为样本,用环己烷萃取后进样,用GC-MS法测定并分析样品中的微量组分。[结果]白酒中微量组分多为酯类、醇类和酸类,酯类种类和含量均占有较高比例;固态法白酒中微量组分总量和各组分量高于其他2种方式的样品;同种香型,不同发酵方法的白酒中,固态法白酒微量组分种类总数以及酯类、醇类总数高于另外2种白酒,其他微量组分无太大差异。[结论]不同白酒中的微量组分分布呈现不同规律,发酵方式对于白酒中微量组分的形成和存在起到重要作用。

关键词 GC-MS;白酒;微量组分
中图分类号 TS207 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2018)10-0167-03

Analysis of Microcomponents in Liquor by GC-MS
ZHANG Dan-dan¹, LI Xiao-lu², ZHOU Yu¹ et al (1. Jining Medical College, Jining, Shandong 272067; 2. Weifang Qigu Packing Products Co., Ltd., Weifang, Shandong 262400)

Abstract [Objective]The research aimed to analyze the differences of microcomponents in different liquor by GC-MS. [Method]The microcomponents in Chinese liquor were extracted by cyclohexane, and the components were identified by GC-MS. [Result]Most kinds of microcomponents in liquor were alcohols, acids and esters, species and content of ester had a higher proportion; the total amount of microcomponents and each component in solid fermentation liquor were higher than the other two kinds of samples. In the same flavor and different fermentation methods of liquor, the total amount of microcomponents and the total number of esters and alcohols in solid liquor were higher than the other two kinds of liquor, while the other microcomponents were not much different. [Conclusion]The distribution of microcomponents in different liquor present different rules, fermentation mode plays an important role in the formation and existence of microcomponents in liquor.

Key words GC-MS;Liquor;Microcomponents

白酒是世界六大蒸馏酒之一^[1],按生产工艺可分为固态法白酒、液态法白酒和固液法白酒^[2]。白酒在生产过程中,由于自然环境、酿造原料、糖化发酵剂种类以及加工工艺的不同,形成了不同的香型^[3-4]。到目前为止,白酒分为浓香型、酱香型、清香型、米香型、凤香型、特香型、老白干香型等。

白酒中含有较多的微量组分,如醇类、酚类、醚类、烃类、醛酮类,酒中微量组分的种类和数量对白酒的风味、口感起着决定性作用^[5]。在不同发酵方法生产的白酒中,生产工艺的不同可能会造成微量组分也具有一定的差异,将各种酒中不同微量组分的种类进行比较,分析不同白酒中微量组分有所差异的原因,以及不同微量组分对酒的风味的作用和影响,并分析这种差异所带来的优缺点,对提升白酒品质、完善生产工艺有重要意义。目前用于食品中微量组分的测定方法主要有物理法、化学法和生物法^[6-8]。气相色谱-质谱(GC-MS)技术^[1]具有测定的物质种类多、检测范围广、灵敏度高、效能高、样品用量少等优点,在食品和医药检测中有着广泛的应用。笔者拟采用气相-质谱法对白酒中微量组分进行测定。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 供试样本。选取6种品牌的白酒样口,并进行编号,详情见表1。

1.1.2 主要试剂。环己烷(色谱纯),上海国药集团化学试剂有限公司;超纯水,符合GB/T 6682规定的一级水,实验室

自制;无水乙醇(色谱纯),上海国药集团化学试剂有限公司。

表1 白酒样品
Table 1 The sample of liquor

白酒品牌 Liquor brand	编号 No.	香型 Scent	生产方式 Production mode
XF	B-1	凤香型	固态法
WLY	B-2	浓香型	固态法
NLS	B-3	浓香型	固液法
ST	B-4	特香型	固液法
LZLJ	B-5	浓香型	液态法
JZ	B-6	老白干香型	液态法

1.1.3 主要仪器。QP-2010气相色谱-质谱联用仪,日本岛津科技有限公司;萃取装置,上海亚荣生化仪器厂;移液枪,大龙医疗设备有限公司。超纯水处理系统,美国密理博公司。

1.2 方法

1.2.1 样品预处理。用移液管准确量取20 mL酒样置于具塞比色管中,加入5 mL环己烷,振荡萃取,分层后取上层液置于分析瓶中,备用。

1.2.2 样品分析。用气质联用色谱仪对预处理样品进样分析。离子源温度230℃;辅助加热温度200℃;进样口温度220℃;四级杆温度150℃;载气为He;流量1.5 mL/min;不分流进样;流速1.5 mL/min。色谱柱的升温程序:初始温度为35℃,保持35 min,以5℃/min速率升温至180℃,保持20 min。进样量为1 μL。

2 结果与分析

用气质联用色谱仪对样品进行检测(图1),对照质谱数据库(NIST谱库)^[9]利用面积归一法^[10]进行数据处理。从

表 2 可看出,固态发酵法白酒中的微量组分种类总数明显多于固液发酵法白酒和液态发酵法白酒,3 种不同发酵方法的白酒中都含有酯类、醇类和酸类物质,并且酯类在不同的白酒中均占有较大比例,尤其是乙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯和己酸乙酯,这也是白酒风味的主体物质。除此之外,白酒中还含有少量的醛酮类、醚类和杂环化合物。

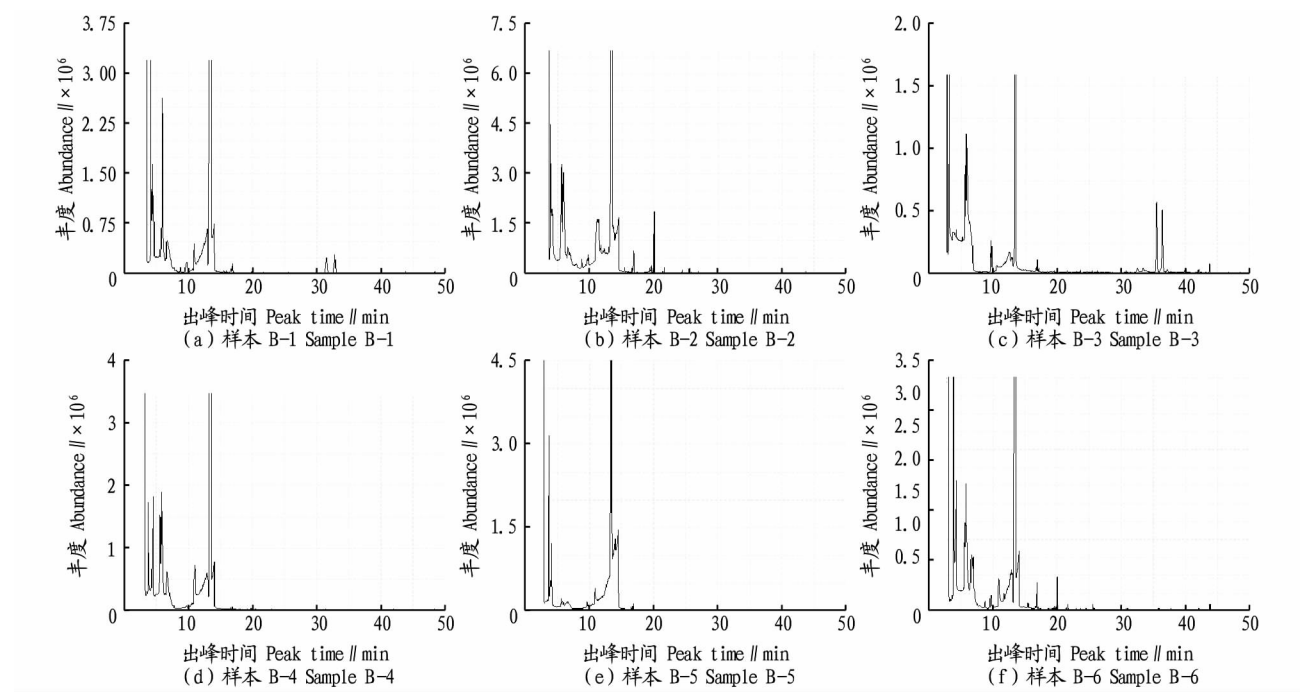


图 1 不同白酒样品的酒样采集色谱图
Fig. 1 Chromatogram of liquor sample collection in different liquor samples

表 2 不同白酒样本的 GC-MS 分析结果

Table 2 Analysis of different liquor samples by GC-MS				相对含量 Relative content//%					
微量组分 Microcomponents	序号 No.	化合物名称 Compound name	分子式 Molecular formula	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
酯类 Esters	1	2-羟基-丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₃	5.54	5.25	4.62	4.82	—	—
	2	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	8.88	8.52	7.96	8.15	7.92	7.87
	3	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	4.58	4.84	4.75	4.62	4.29	4.46
	4	戊酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	3.56	3.96	3.68	3.62	3.44	3.22
	5	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	46.42	49.51	43.22	41.64	45.26	43.81
	6	庚酸乙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.32	0.82	0.66	—	0.75	0.54
	7	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.39	0.68	—	—	0.36	0.39
	8	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	0.11	0.15	—	—	—
	9	2-甲基丙酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	—	0.06	—	—	—	—
	10	4-甲基戊酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	—	0.18	—	—	—	—
	11	3-甲基丁酸乙酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.07	0.14	—	—	—	—
	12	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	0.16	—	0.32	—	—	—
	13	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.64	—	0.42	—	—	—
	14	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	—	—	—	—	—	0.06
	15	月桂酸乙酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	—	—	—	—	—	0.05
醇类 Alcohols	1	丁醇	C ₄ H ₁₀ O	0.12	0.25	0.18	0.11	0.15	0.09
	2	1-甲氧基-2-丙醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	0.52	0.56	0.19	0.26	0.33	0.26
	3	1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	0.12	0.16	0.15	0.11	—	—
	4	1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	—	0.32	0.22	—	—	0.15
	5	2-己醇	C ₆ H ₁₄ O	—	0.24	—	—	—	—
	6	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O	0.62	0.54	0.46	0.31	0.24	0.39
	7	甘油丙三醇	C ₃ H ₈ O ₂	—	0.35	0.26	—	—	—
	8	2,6-二甲基-4-庚醇	C ₉ H ₂₀ O	—	0.16	—	—	—	0.06
	9	苯乙醇	C ₃ H ₁₀ O	—	—	0.31	—	—	—
酸类 Acids	1	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	4.63	4.22	—	3.63	3.19	3.44
	2	L-乳酸	C ₃ H ₆ O ₃	0.45	0.66	0.52	0.31	0.27	0.18

接下表

续表 2									
微量组分 Microcomponents	序号 No.	化合物名称 Compound name	分子式 Molecular formula	相对含量 Relative content // %					
				B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
	3	苯甲酸	C ₆ H ₅ COOH	0.38	0.35	0.29	0.31	0.24	0.29
	4	苯乙酸	C ₈ H ₈ O ₂	0.34	0.39	0.34	0.26	0.19	0.23
	5	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	7.46	6.35	5.24	5.16	4.31	4.24
	6	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	—	0.15	—	—	—	—
	7	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	—	0.44	0.38	—	0.16	—
	8	戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	—	—	—	—	0.35	—
	9	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.18	—	—	—	—	—
	10	3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.11	—	—	—	0.36	—
	11	甲基丙醇二酸	C ₄ H ₆ O ₅	—	—	—	—	—	0.11
	1	三聚乙醛	C ₆ H ₁₂ O ₃	—	—	0.11	—	—	—
	2	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	—	—	—	—	0.57	—
醛酮类 Aldehydes and ketones	3	3-羟基丁醛	C ₄ H ₈ O ₂	0.26	—	—	—	—	—
	4	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.66	0.63	0.82	0.71	0.26	0.53
	5	月桂醛	C ₁₂ H ₂₄ O	0.57	0.46	0.54	0.61	0.42	0.33
	6	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	1.34	—	—	—	—	—
醚类 Ethers	1	二甲醚	C ₂ H ₆ O	0.15	0.11	—	0.08	0.12	0.06
	1	N-甲氧基甲酰胺	C ₂ H ₅ NO ₂	—	—	0.21	—	0.16	—
其他类 Other kind	2	乙酸铵	C ₂ H ₇ NO ₂	0.14	—	0.06	0.15	0.08	—
	3	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	C ₉ H ₂₀ O ₂	—	0.52	—	—	—	—
	4	甲氧基乙酰氯	C ₃ H ₅ ClO ₂	—	0.14	0.09	—	—	—
	5	甲酰胺	CH ₃ NO	—	0.31	0.26	—	0.16	—
	6	O-甲基羟胺	CH ₃ NO	—	—	0.14	—	—	—
	7	硫杂环丁烷	C ₃ H ₆ S	—	—	—	0.05	—	—
	8	甲基胂	CH ₃ N ₂	0.14	—	—	0.13	—	—
	9	1,1-二乙氧基丁烷	C ₆ H ₁₄ O ₂	—	—	—	—	—	0.36
	10	偏二甲胂	C ₂ H ₈ N ₂	—	—	—	—	—	0.12
	11	丝氨酸	C ₃ H ₇ NO ₃	0.16	—	—	—	—	—
	12	氟乙烷	C ₂ H ₅ F	0.06	—	—	—	—	—

从表 3 可看出,样本 B-1、B-2 中的脂类均不低于 10 种,高于其他 4 个样本;3 种白酒中均含有一定醇类,但同种醇类固态法白酒中含量略高。酯类是构成白酒香味的主要成分,含量与比例影响白酒的质量与风格,醇类是白酒风味中醇甜和助香的来源,也是酯类的先驱物,是香与味连接的纽带^[5]。这也是固态发酵的白酒香味、口感更加丰富的原因。酸类主要起到调和作用,3 类白酒中酸类数目和含量差异较小。

从表 2~3 还可以看出,同种发酵方法的白酒中微量组

分的种类和含量也存在一定的差异,如固液发酵法的 2 种白酒,样本 B-3 酯类和醇类数目及含量均高于样本 B-4,推断这是由于 2 种酒的香型不同所引起的差异。因此,固定某种香型进行比较,更有利于发现不同发酵方法生产白酒的差异。样本 B-2、B-3、B-5 同属于浓香型白酒,对比发现,样本 B-2 共分析出 30 种微量组分,高于另外 2 种白酒;其中酯类 11 种,醇类 8 种,数目和含量亦高于另外 2 个样本;其他微量组分差异较小。

表 3 3 种不同发酵方法白酒中微量组分种类的数目								
Table 3 The quantity of microcomponents in Chinese liquor with different zymotechnics								
发酵方法 Zymotechnics	样本编号 Sample number	酯类 Esters	醇类 Alcohols	酸类 Acids	醛酮类 Aldehydes and ketones	醚类 Ethers	其他 Other	共计 Total
固态法 Solid method	B-1	10	4	7	4	1	4	30
	B-2	11	8	7	2	1	3	32
固液法 Solid-liquid method	B-3	9	7	5	3	0	5	29
	B-4	5	4	5	2	1	3	20
液态法 Liquid method	B-5	6	3	8	3	1	3	23
	B-6	8	5	6	2	1	2	24

3 结论

白酒中微量组分众多,在各组分间共同作用和影响更是纷繁复杂。该试验表明,固态法白酒微量组分的种类比固液法白酒和液态法白酒中微量组分种类要丰富,尤其是酯类、醇类等构成白酒风味的主体物质;并且对于大部分种类的微量组分,固态法白酒中的含量也比另外 2 种发酵方式的白酒中含量略高;采用不同发酵方式的白酒,即便是同种香型,微

量组分的种类和含量也会有所差别,说明发酵方式对于白酒中各类组分的形成和存在起到重要作用。对于不同白酒中微量组分的分析,结合其所呈现的口感、香气、风味,有利于在实际生产中选用合理的发酵方式,结合现代生产技术补充风味物质,提高白酒品质,保留传统工艺精华,剔除糟粕,完善白酒生产工艺。

营与管理工作,因此,必须明确土地所有权。因乡镇府属于国家行政机构,组织范围广,管理费用高;而村民小组又不是经济组织,无法开展经济活动,所以乡镇府和村民小组都不宜作为农村土地所有权主体。在 2017 年 10 月施行的民法总则,村委会被确定为“特别法人”,能代表群众行使权力,开展经济民事活动,所以村民委员会作为农村土地所有权主体比较合理。

延长土地使用权并使之物化是农村土地产权制度改革的关键点。通过赋予农民长久稳定的土地使用权,才能减少其短期牟利行为,促使其可持续利用土地。与此同时,要将土地使用权物化,赋予农民完整的使用权,对农村集体土地、集体建设用地、农村承包地、农村宅基地等进行确权、登记和颁证,允许土地使用权进行转让、抵押、入股等,保障广大农民对农村土地的财产权^[7]。

3.2 完善农村土地使用权流转制度 通过农村土地使用权流转,可以使农民获取更多资本,促进土地资源合理配置,实现农业现代化、规模化发展。我国现行法律虽在一定程度上保障了农村土地使用权的自由流转,但仍存在不足,需要健全完善,建立统一规范的土地流转市场。一是建立统一的农村土地使用权流转管理机制,为供需双方提供政策咨询、价格评估、合同签订、纠纷调处等流转信息服务。二是建立和扶持中介服务组织,如土地评估机构、土地融资机构和流转纠纷仲裁机构等,对农村土地市值进行精准估价,及时收集并对外公开发布土地资源流转信息,对有关土地流转一些问题进行解答,指导农业合作项目推广,帮助流转双方主体办理流转手续的相关事宜。三是建立土地流转监督机制,在土地流转过程中需要充分尊重农民的意愿,严格控制与监督土地流转后的使用,绝不任意改变土地的使用性质,切实维护中国的粮食生产和生态安全。

3.3 逐步推进集体土地与国有土地产权平等 从市场经济角度看,集体所有的土地与国家所有的土地是相互独立、相互平等的。但从我国目前的国情看,集体土地的地位低于国有土地,主要体现在土地征收具有强制性,且土地征收价格往往低于土地的市场价格。因此,要实现集体土地所有权与国有土地所有权的价值平等,就要逐步缩小征地范围,提高

征地补偿标准,以市场价格确定土地征收标准,实现城乡建设用地同地同权同价;在实现城乡土地“同地、同权、同价”的同时,要注重“同责”,按一定比例收取农村集体土地的出让费缴入地方财政,并以专项科目进行独立核算,全部用于农村基础设施等公共物品的建设^[8]。

3.4 完善农村土地产权改革的配套制度 农村土地产权制度改革不是封闭的系统,涉及到多方利益,需要完善相关配套制度,使利益相关者获得实惠从而支持推动改革。一是创新农村金融制度。当前有限产权制度导致金融机构不愿参与的情况下,利用财政介入的方式来启动农村土地产权抵押贷款;进一步扩大农村土地产权抵押物的范围,继续创新农村土地产权和股份股权融资方式,完善农村土地产权交易平台和担保、保险等配套改革;通过新型集体经济组织之间组建农村合作金融的方式来推进农村土地抵押贷款。二是完善农村的社会保障制度。完善相应的农村社会保障制度,是推动农村土地产权制度改革的基本保障,避免在改革过程中出现农民“种田无地、就业无岗、创业无钱、保障无份”的现象。农村社会保障制度包括农村养老保险制度、基本医疗保险制度以及最低生活保障制度等一系列制度。三是加强农业专业合作社培育和建设。大力发展农业合作社是提高农业竞争力的迫切需要,是我国实现农业现代化和市场化的重要形式。政府要加大政策支持,积极培育农业合作社,以专业合作社为纽带,带动农民在市场竞争中实现增效增收,真正将农地权利改革的实践探索转化为实际成果。

参考文献

- [1] 谢迪斌. 20 世纪以来中国农地产权制度的演变特征与启示[J]. 学术研究, 2005(5): 28-35.
- [2] 晋伟. 中国特色农村土地流转问题研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [3] 侯锐. 中国农业支持政策研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2006.
- [4] 乔军. 1978 年以来我国农地产权制度变迁及启示[J]. 攀登, 2011, 30(2): 84-89.
- [5] 陈朝兵. 农村土地“三权分置”: 功能作用、权能划分与制度构建[J]. 中国人口·资源与环境, 2016, 26(4): 135-141.
- [6] 葛毛毛, 刘涛, 马智利. 我国住房制度改革中路径依赖问题及对策分析[J]. 华东经济管理, 2013, 27(12): 147-151.
- [7] 滕卫双. 中国农村土地产权制度改革的现状分析[J]. 世界农业, 2013(8): 140-143.
- [8] 郭炜, 丁延武. 深化农村土地产权制度改革的困境突破与路径选择[J]. 经济体制改革, 2015(4): 84-89.

(上接第 169 页)

参考文献

- [1] 臧光楼, 司波, 姜雪, 等. 不同前处理方式下 GC-MS 法分析白酒中微量成分[J]. 酿酒, 2011, 38(4): 53-56.
- [2] 王旭亮, 陈耀, 李红, 等. 多种微生物共存下的空间位阻效应: 固态法白酒风味丰富性及其与液态法白酒风味差异的原因分析[J]. 酿酒科技, 2016(1): 1-9.
- [3] 王传荣. 白酒的香型及其风味特征研究[J]. 酿酒科技, 2008(9): 49-52.
- [4] 沈怡方. 白酒的香型、风格与流派[J]. 酿酒, 2003, 30(1): 1-2.
- [5] 汤道文, 谢玉球, 朱法余, 等. 白酒中的微量成分及与白酒风味技术发

- 展的关系[J]. 酿酒科技, 2010(5): 78-81.
- [6] 汪李. 血液中乙醇及微量元素含量测定方法的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [7] 张晓磊, 胡国栋. 专用型国产气相色谱仪及 DNP 填充柱测定白酒中的主要香味组分[J]. 色谱, 2002, 20(5): 471-473.
- [8] 韩娅. 凝胶渗透色谱净化-气相色谱质谱法在两类食品污染物检测中的应用研究[J]. 化工管理, 2015(23): 63.
- [9] 雷小锋. 基于 Web 的化学综合数据库系统的设计及实现[D]. 武汉: 华中师范大学, 2004.
- [10] 李俊刚, 郭文字, 罗英, 等. 利用 GC-MS 法对不同窖龄下浓香型白酒风味物质的研究[J]. 中国酿造, 2015, 34(9): 141-144.