

11种保健酒中挥发性成分的分析

张亚楠, 孙宝国, 孙金沅, 孙啸涛, 黄明泉*, 李贺贺

(北京工商大学北京市食品风味化学重点实验室, 食品质量与安全北京实验室, 北京 100048)

摘要: 采用硅胶柱层析法结合气相色谱-质谱联用仪, 对中国劲酒、竹叶青酒、张裕至宝三鞭酒、椰岛海王酒等11种保健酒中的挥发性成分进行了分析, 并通过标准品比对和NIST 11谱库检索进行了定性、定量研究。结果表明: 11种保健酒中共鉴定出37种化合物, 醇类6种、烃类12种、酯类9种、醛类4种、酸类2种、酮类2种、含氮化合物和酚类化合物各1种, 其中含量较大的成分有1-丙醇、2-甲基-1-丙醇、3-甲基-1-丁醇、乳酸乙酯、柠檬酸三乙酯、5-羟甲基糠醛和乙酸; 通过内标法, 对11种保健酒中的乳酸丙酯进行了定量分析, 线性回归方程为 $y=1.0593x+0.01$ ($r=0.995$), 含量范围在0.02~0.74 mg/L之间。检出限为0.005 mg/L, 定量限为0.01 mg/L。使用MATLAB 7.0软件, 对中国劲酒、阳春牌滋补酒、沱牌枸杞酒以及椰岛海王酒、张裕至宝三鞭酒和竹叶青的挥发性成分进行了进行单因素方差分析和帕累托分析, 结果表明: 6种酒样中烃类化合物的含量具有显著性差异; 重要挥发性成分有3-甲基-1-丁醇、1-丙醇、2-甲基-1-丙醇、2-丁醇、5-羟甲基糠醛、丁香酚、乳酸乙酯、己酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯、癸酸乙酯、柠檬酸三乙酯、糠醛、肉桂醛、乙酸、苯乙烯、十四烷、十五烷、十六烷、1,4-二甲基苯、二苯胺。

关键词: 保健酒; 硅胶柱层析法; 气相色谱-质谱联用仪; 乳酸丙酯; 挥发性成分

Analysis of Volatile Compounds in 11 Kinds of Health Wines

ZHANG Yanan, SUN Baoguo, SUN Jinyuan, SUN Xiaotao, HUANG Mingquan*, LI Hehe
(Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Laboratory for Food Quality and Safety,
Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Volatile compounds of 11 kinds of health wines were analyzed by silica gel column chromatography (SGCC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The identification and quantification were carried out by comparing with standards and searching the NIST 11 Library. The results showed a total of 37 compounds were identified in 11 wine samples, consisting of 6 alcohols, 12 hydrocarbons, 9 esters, 4 aldehydes, 2 acids, 2 ketones, eugenol and propyl lactate. Among these compounds, *n*-propanol, 2-methyl-1-propanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl lactate, triethyl citrate, 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and acetic acid were found to be prominent components. Methyl lactate was used as an internal standard to quantify propyl lactate. In these samples, the concentrations of propyl lactate ranged from 0.02 to 0.74 mg/L. The regression equation for propyl lactate demonstrated good linearity ($R^2=0.995$). The limits of detection (LOD) was 0.005 mg/L and the limit of quantitation (LOQ) was 0.01 mg/L. Pareto analysis and one-way analysis of variance (ANOVA) were carried out to qualitatively analyze the important volatile compounds and differences in the percentage compositions of alcohols, hydrocarbons, esters and aldehydes in Chinese Jinjiu, Yangchun Zibujiu, Tuopai Goji, Yedao Haiwang, Zhuyeqing and Zhangyu Sanbian wines by MATLAB 7.0. The ANOVA results showed that a significant difference in hydrocarbons was detected. The important volatile compounds included 3-methyl-1-butanol, 1-propanol, 2-methyl-1-propanol, 2-butanol, 5-HMF, eugenol, ethyl lactate, ethyl hexanoate, isoamyl acetate, phenethyl acetate, ethyl caprate, triethyl citrate, furfural, cinnamyl aldehyde, acetic acid, styrene, tetradecane, pentadecane, cetane, 1,4-dimethyl benzene, and diphenylamine.

Key words: health wine; silica gel column chromatography; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); propyl lactate; volatile compound

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616017

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 16-0106-06

收稿日期: 2015-10-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31471665); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31301466);

北京市教委科技计划重点项目 (KZ20140011015)

作者简介: 张亚楠 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为香精香料的分析与应用。E-mail: 18611635326@163.com

*通信作者: 黄明泉 (1977—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为香料香精。E-mail: hmqsir@163.com

引文格式:

张亚楠, 孙宝国, 孙金沅, 等. 11 种保健酒中挥发性成分的分析[J]. 食品科学, 2016, 37(16): 106-111. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616017. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Yanan, SUN Baoguo, SUN Jinyuan, et al. Analysis of volatile compounds in 11 kinds of health wines[J]. Food Science, 2016, 37(16): 106-111. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201616017. <http://www.spkx.net.cn>

保健酒是以白酒或其他酒类(黄酒、米酒、果酒)等作为酒基^[1], 加以中药材经过浸渍、渗漉、蒸馏或酿制等方法制成的饮料酒^[2], 具有滋补强壮、延缓衰老的作用^[3-4]。白酒类保健酒所使用的白酒多为浓香、酱香、清香、米香、药香等风味^[5-9]。各种中药材中的挥发性成分与白酒等基酒中的一些挥发性成分共同构成保健酒的特殊香味^[1]。目前已有文献报道对中国劲酒^[1]、竹叶青^[10]等保健酒中挥发性风味物质进行了研究, 但对张裕至宝三鞭酒、沱牌枸杞酒、阳春牌滋补酒等保健型商品酒中挥发性成分的研究鲜见报道。

用于分离提取挥发性成分的前处理方法主要有同时蒸馏萃取^[11]、直接进样^[12]、溶剂萃取^[13-14]、固相微萃取^[15-20]、液液微萃取^[21]、搅拌棒吸附萃取^[22]等, 在白酒的挥发性成分中都有应用, 而直接进样由于快速、简便、无溶剂等优点常用于白酒的挥发性成分分析^[5]和白酒的质量控制^[6]。但保健酒由于添加了中药材, 不适合直接进样检测, 中药材中含有的萜烯类、黄酮类、萜类、皂苷类、多糖类和多肽类等非挥发性的功效成分^[23-25]会污染仪器, 同时还会受热分解干扰检测结果。因此, 为了除去这些非挥发性成分, 将硅胶柱层析法用于保健酒挥发性成分的分离净化, 然后进样进行气相色谱-质谱分析。硅胶柱层析是根据物质在硅胶上的吸附力的不同而使物质分离的前处理方法^[25]。一般情况下极性较大的物质易被硅胶吸附, 极性较弱的物质不易被硅胶吸附。硅胶层析法广泛用于石油产品的精制, 脱除芳烃物质或用于中草药有效成分的分离提纯, 高纯度物质的制备等^[24]方面。保健酒经过柱层析分离净化后, 除去大部分的非挥发性成分后, 可直接进样分析。该方法同样具有快速、简单和无溶剂等优点。

乳酸酯类是酒体中很重要的呈香呈味组分, 乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸异丁酯和乳酸异戊酯等乳酸酯类常在酒体中检测到。此外, 吴继红等^[5]发现乳酸丙酯在白酒中普遍存在, 并对其香气特征进行评价。建立保健酒中乳酸丙酯的定量分析方法, 对进一步研究乳酸丙酯对酒风味的贡献具有重要意义。

本实验利用硅胶柱层析法有效吸附中国劲酒、竹叶青、张裕至宝三鞭酒、沱牌枸杞酒、阳春牌滋补酒、椰岛海王酒等11种保健酒中大分子物质后, 通过气相色谱-质谱定性定量分析了它们的挥发性成分, 再通过MATLAB 7.0软件对分析结果进行了单因素方差分析和帕

累托分析, 可为保健酒的风味研究和质量控制提供参考数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

表1 酒样信息
Table 1 Information of liquor samples

样品编号	生产厂商	酒样名称	酒样来源	酒精度/%
1	劲牌有限公司	中国劲酒	永辉连锁超市(增光路店)	35
2	山东景芝酒业股份有限公司	阳春牌滋补酒(芝麻香基酒)	济南大润发超市	30
3	四川沱牌舍得酒业股份有限公司	沱牌枸杞酒	济南大润发超市	35
4	海南椰岛(集团)股份有限公司	椰岛海王酒	济南大润发超市	32
5	烟台张裕葡萄酒公司	至宝特质三鞭酒	永辉连锁超市(增光路店)	32
6	中国山西杏花村汾酒厂股份有限公司	竹叶青酒	永辉连锁超市(增光路店)	45
7	山东景芝酒业股份有限公司	阳春牌滋补酒(纯粮基酒)	济南大润发超市	32
8	威海金颐阳药业有限公司	颐阳补酒	济南大润发超市	32
9	大洋酒业有限公司	人参酒	永辉连锁超市(增光路店)	38
10	浙江省建德市严东关酒厂	承先五加皮	乐天超市有限公司海淀区白石桥店	32
11	中国南通顺生酒业有限公司	茵陈酒	乐天超市有限公司海淀区白石桥店	32

酒样信息见表1。乳酸甲酯标样(色谱纯, 纯度>95.0%)、乳酸丙酯标样(色谱纯, 纯度>98.0%) 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 硅胶(试剂级)、乙醚(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 医用脱脂棉 联盟卫生材料有限责任公司。

1.2 仪器与设备

RE-52AA旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂; N-Evap系列氮吹仪 上海思伯明仪器设备有限公司; 7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪、DB-FFAP(60 m×0.25 mm, 0.25 μm)毛细管柱、10 μL自动进样针、2 mL进样瓶 美国Agilent公司; SL-N电子天平 上海民桥精密科学仪器有限公司; 1 mL移液枪、10 μL移液枪 北京吉尔森科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 硅胶柱层析法

将硅胶放置在干燥箱中在115℃条件下活化3 h, 冷却至室温后, 取25 g活化的硅胶于烧杯, 加入100 mL重蒸乙醚, 玻璃棒搅拌均匀, 装入玻璃层析柱(2 cm×30 cm)中, 平铺一层无水硫酸钠于柱顶。先后取5 mL酒样和10 μL质量浓度为100.000 mg/L乳酸甲酯标

准溶液加入硅胶层析柱，用150 mL重蒸乙醚作流动相进行洗脱，圆底烧瓶接收流出液直到无液体流出。旋蒸、氮吹，准确至0.5 mL。

1.3.2 色谱条件

色谱柱：DB-WAX型毛细管柱（60 m×0.25 mm，0.25 μm）；升温程序：初始温度50 ℃，保持5 min，以6 ℃/min升至80 ℃，保持10 min，以3 ℃/min升至123 ℃，保持5 min，以3 ℃/min升至150 ℃，保持5 min，以2 ℃/min升至250 ℃，保持15 min；载气：高纯He，99.999%；流速1.0 mL/min；进样口温度250 ℃；进样量1 μL；分流比10:1。

1.3.3 质谱条件

离子化方式：电子电离源；电子电离能量70 eV；离子源温度230 ℃；四极杆温度150 ℃；传输线温度280 ℃；定性采用全扫描模式，范围 m/z 25.00~550.00；乳酸丙酯定量采用选择离子扫描模式，选择的离子为 m/z 45、75和117，内标乳酸甲酯选择的离子为 m/z 33、45、61和89；驻留时间0.1 s；溶剂延迟时间8 min。

1.3.4 标准溶液配制及进样分析

用32%乙醇溶液配制乳酸丙酯的系列标准溶液，质量浓度分别为0.001、0.010、0.050、0.100、0.500、1.000、5.000 mg/L和10.000 mg/L；用色谱纯乙醇配制质量浓度为100.000 mg/L的乳酸甲酯标准溶液。分别移取10 μL乳酸甲酯标准液至5 mL上述乳酸丙酯系列标准溶液中，按照1.3.1节方法处理并进样分析。建立乳酸丙酯与乳酸甲酯质量浓度比-峰面积的标准曲线。将色谱峰信噪比大于5的质量浓度定为检出限；信噪比大于10的质量浓度定为定量限。

1.3.5 回收率实验

用景芝白酒按照1.3.1节方法处理。将过柱浓缩后的酒样和未经处理的景芝白酒在气相色谱-质谱联用仪上分析，重复3次，计算回收率。

2 结果与分析

2.1 挥发性成分的定性分析

应用硅胶柱层析法结合气相色谱-质谱联用仪对11种保健酒酒样的挥发性成分进行分析，通过标准品比对和NIST 11谱库检索进行了定性分析，同时通过内标物乳酸甲酯进行了半定量分析，结果如表2所示。

由表2可知，11种保健酒中一共鉴定出37种化合物，其中包括醇类6种、烃类12种、酯类9种、醛类4种、酸类2种、酮类2种、含氮化合物和酚类化合物各1种；在至宝特质三鞭酒、中国劲酒、竹叶青、沱牌枸杞酒、椰岛海王酒等11种保健酒中检测出乳酸丙酯。

表2 实际酒样的检测结果

Table 2 Results for the determination of 37 compounds in real wine samples

编号	保留时间/min	化合物	含量/(mg/L)										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	9.86	2-丁醇 ^a	31.19	2.38	1.15	25.62	0.24	1.28	0.33	17.77	9.39	0.49	—
2	10.25	1-丙醇 ^a	79.33	23.30	22.95	72.08	15.32	33.74	3.27	78.04	—	53.84	—
3	11.80	2-甲基-1-丙醇 ^a	68.59	10.21	4.65	100.90	61.29	11.57	1.43	29.94	5.31	0.47	3.41
4	16.77	3-甲基-1-丁醇 ^a	282.98	46.63	39.24	352.98	120.75	218.18	6.55	147.00	13.38	5.59	18.99
5	26.45	1-己醇 ^a	0.63	0.54	1.25	7.78	—	3.02	0.08	11.35	2.98	—	—
6	12.40	2-丙醇 ^a	4.74	—	4.33	—	—	0.37	—	4.65	—	—	—
7	13.11	乙苯 ^a	1.65	4.68	4.15	3.57	2.29	1.03	0.66	2.03	1.41	1.01	0.45
8	13.42	1,3-二甲苯 ^a	1.40	3.98	8.76	4.44	1.59	—	0.56	9.43	11.75	0.72	4.52
9	13.69	1,4-二甲苯 ^a	5.81	9.64	5.88	19.24	4.68	4.078	1.35	32.35	4.28	2.39	2.90
10	19.75	苯乙烯 ^a	1.74	17.16	5.15	4.90	3.32	1.17	2.41	2.55	2.16	—	1.54
11	47.96	萘 ^a	3.78	5.58	6.54	11.18	6.84	—	0.78	5.33	4.50	4.30	1.70
12	23.42	十三烷 ^a	4.45	8.62	9.20	15.05	9.16	4.34	1.21	6.43	4.69	5.31	1.89
13	29.67	十四烷 ^a	5.94	9.58	8.75	19.15	11.01	5.51	1.35	9.73	9.61	8.21	3.25
14	35.06	十五烷 ^a	4.95	12.46	12.20	19.02	10.85	5.44	1.75	8.34	8.38	7.89	2.71
15	41.07	十六烷 ^a	8.36	15.50	5.81	30.11	17.36	8.34	2.18	13.69	12.00	11.54	4.26
16	46.69	十七烷 ^a	4.34	7.91	7.11	16.77	9.95	4.46	1.11	6.75	5.61	5.55	1.99
17	51.90	十八烷 ^a	4.12	8.70	—	13.26	8.67	3.42	1.22	6.95	4.39	4.39	1.64
18	54.05	2-甲基萘 ^a	3.06	5.32	3.83	9.70	5.45	2.11	0.75	3.76	93.78	3.68	1.68
19	18.50	己酸乙酯 ^a	0.86	2.57	40.82	—	0.72	—	0.36	188.99	1 671.29	—	1 133.05
20	35.96	癸酸乙酯 ^a	3.83	—	12.04	14.50	12.82	14.73	—	0.33	636.67	1.16	—
21	25.57	乳酸乙酯 ^a	171.11	56.59	62.50	78.18	105.31	343.25	7.95	93.00	449.55	1.11	171.78
22	30.55	乳酸丙酯 ^a	0.20	0.10	0.11	0.09	0.12	0.16	0.10	0.11	0.74	0.02	0.12
23	35.58	乳酸丁酯 ^a	21.80	—	2.10	16.27	3.17	2.69	—	5.74	—	—	—
24	12.96	乙酸异戊酯 ^a	3.63	—	28.95	5.08	—	2.35	—	—	—	—	—
25	57.60	乙酸苯酯 ^a	28.59	—	1.73	23.24	12.66	8.85	—	4.36	—	—	—
26	85.04	柠檬酸三乙酯 ^a	0.77	130.31	57.95	2.14	1.37	0.89	18.31	0.59	3.66	0.88	0.49
27	44.94	丁二酸乙酯 ^a	10.97	—	3.41	5.12	3.40	7.00	—	2.58	—	—	0.42
28	28.99	壬醛 ^a	2.33	5.06	3.73	12.69	6.94	2.56	0.71	3.56	—	3.14	—
29	32.35	糠醛 ^a	18.17	7.43	10.99	24.14	7.30	7.14	1.04	—	—	—	—
30	64.53	肉桂醛 ^a	3.96	—	—	4.23	16.43	—	—	10.80	—	—	—
31	85.89	5-羟甲基糠醛 ^a	46.48	—	36.44	44.69	5.43	—	—	7.46	—	—	—
32	31.59	乙酸 ^a	98.50	193.71	36.37	—	—	151.03	27.22	572.27	353.36	—	77.76
33	53.88	己酸 ^a	—	—	9.50	—	—	—	—	19.45	231.52	—	58.97
34	36.66	2,3-丁二酮 ^a	15.37	2.08	7.40	8.047	3.02	5.84	0.29	1.92	—	—	—
35	21.58	乙偶姻 ^a	4.46	1.06	1.75	2.66	1.23	—	0.15	1.34	—	—	—
36	90.31	二苯胺 ^a	4.99	329.15	78.81	12.86	7.07	3.62	46.25	9.97	11.25	4.99	2.27
37	71.17	丁香酚 ^a	29.45	—	—	—	—	18.00	—	37.02	—	11.61	—

注：a.使用NIST 11检索定性，匹配度大于85%；b.使用标准品比对定性。—未检出。1~11.同表1样品编号。

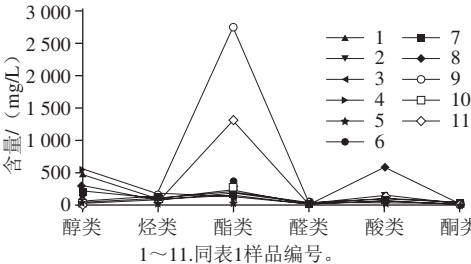


图1 11种酒样的6类成分含量的平行坐标图

Fig. 1 Parallel coordinate plots for 11 wine samples

在中国劲酒中共检测到36种化合物，其中醇类47.1%、烃类6.0%、酯类24.6%、醛类7.0%、酸类

10.0%、酮类2.0%；沱牌枸杞酒中共检测出34种化合物，其中醇类12.7%、烃类15.3%、酯类38.4%、醛类9.4%、酸类8.4%、酮类1.7%；椰岛海王酒中共检测到32种化合物，醇类57.1%、烃类17.3%、酯类14.8%、醛类8.8%、酮类1.1%，未检测到酸类化合物；张裕至宝三鞭酒中共检测出31种化合物，其中醇类57.1%、烃类19.4%、酯类29.3%、醛类7.6%、酮类1.1%，未检测到酸类化合物；在竹叶青中共检测到30种化合物，醇类30.6%、烃类4.3%、酯类43.6%、醛类1.1%、酸类1.7%、酮类0.7%。颐阳补酒中共检测到35种化合物，醇类21.3%、烃类7.6%、酯类22.1%、醛类1.6%、酸类43.7%、酮类0.2%。在人参酒中共检测到24种化合物；承先五加皮和茵陈酒中均检测到22种化合物。

阳春牌滋补酒（芝麻香）（2号）和阳春牌滋补酒（纯粮基酒）（7号）分别以景芝芝麻香型白酒和浓香型白酒为基酒，采用相同中药材酿制。2种酒样仅有采用基酒香型的差别。对此两种酒样检测结果分析，发现在两种酒样中均检测出26种相同的化合物，但2号酒样中大多化合物含量高于7号酒样。2号酒样中醇类7.0%、烃类12.0%、酯类20.6%、醛类1.4%、酸类21.1%、酮类0.3%；7号酒样中醇类9.0%、烃类11.3%、酯类21.2%、醛类1.6%、酸类和酮类的含量所占比例与2号酒样相同。其中，2号酒样中3-甲基-1-丁醇、乳酸乙酯、柠檬酸三乙酯、乙酸含量明显高于7号酒样。

由图3可以看出，醇类、烃类、酯类、醛类、酸类、酮类化合物的总含量分别在11种酒样中的相似性和相异性。11种酒样中醇类、酯类、酸类化合物含量均相对高于烃类、醛类、酮类化合物。从图3中折线趋势和疏密度可知：1~6号酒样（组1）具有高度相似性，其他酒样（组2）与组1均有不同程度相异性。

在组1中，醇类化合物总含量最高，达1 649.21 mg/L，占挥发性成分34.5%，其中3-甲基-1-丁醇在酒样中总量最高，达1 060.76 mg/L，其次是2-甲基-1-丙醇和1-丙醇含量较高，均超过200.00 mg/L。醇类是白酒的主要助香成分，同时是香与味的过度桥梁^[26]。酒中的高级醇一般来源于糖和氨基酸的降解，所以酿造工艺和原料配比的不同决定了不同酒样中的高级醇含量的不同^[8]。酯类化合物总含量较高，含量约1 305.05 mg/L，占挥发性成分的27.3%，其中乳酸乙酯含量明显高于其他酯类，在中国劲酒、沱牌枸杞酒、椰岛海王酒、张裕至宝三鞭酒和竹叶青酒中，乳酸乙酯是含量最高的酯类，唯有在阳春牌滋补酒（芝麻香）中测定的含量最高的酯类是柠檬酸三乙酯，高达130.31 mg/L。酯是由醇和酸在发酵和贮存过程中酯化形成的^[8]。烃类化合物的总含量约为

533.57 mg/L，占挥发性成分的11.2%，其中除椰岛海王酒中十六烷的含量达30.11 mg/L，其余烃类化合物在各酒样中的含量均不高于20.00 mg/L。酸类化合物的总含量约为489.11 mg/L，占挥发性成分的10.2%，其中阳春牌补酒（芝麻香）中乙酸含量为193.71 mg/L，明显高于其他酒样。酸类是形成白酒口味的重要物质，适量的酸类化合物能够增强酒的甜味感，消除酒的苦味^[26]。挥发性脂肪酸主要由发酵过程中的细菌产生^[8]。醛类化合物总含量为266.14 mg/L，占挥发性成分5.6%，其中5-羟甲基糠醛和糠醛是酒样中含量最大的2种醛类，总含量分别为133.04 mg/L和75.17 mg/L。糠醛主要产生于蒸馏过程，呈现甜香、杏仁香^[8]。

组2酒样中，人参酒和茵陈酒中酯类化合物总量明显高于其他酒样，主要由于具有较高含量的己酸乙酯，含量分别为1 671.29 mg/L和1 133.05 mg/L。此外，人参酒中酯类化合物总量高过茵陈酒近1倍，是由于乳酸乙酯和癸酸乙酯含量明显过高。颐阳补酒和人参酒中的酸类化合物总量明显高于其他酒样，主要由于酒样中乙酸含量过高，分别为572.27 mg/L和353.36 mg/L。

2.2 挥发性成分的定量分析

2.2.1 乳酸丙酯的定量分析

硅胶柱层析法结合气相色谱-质谱，以乳酸甲酯作为内标，用选择离子法对11种保健酒中发现的乳酸丙酯进行内标法定量，结果如表3所示，其中定量线性回归方程为 $y = 1.0593x + 0.01$ ，线性相关系数为0.995，乳酸丙酯的检出限为0.005 mg/L，定量限为0.01 mg/L。

表3 实际酒样中乳酸丙酯的检测结果

Table 3 Results for the determination of propyl lactate in real wine samples

样品编号	乳酸丙酯含量/(mg/L)	样品编号	乳酸丙酯含量/(mg/L)
1	0.20±0.008	7	0.10±0.001
2	0.10±0.017	8	0.11±0.003
3	0.11±0.005	9	0.74±0.022
4	0.09±0.002	10	0.02±0.001
5	0.12±0.002	11	0.12±0.009
6	0.16±0.013		

注：1~11.同表1编号。

由表3可知，11种保健酒中乳酸丙酯的含量范围在0.02~0.74 mg/L，其中大洋酒业有限公司的人参酒中乳酸丙酯含量最高，含量为0.74 mg/L，承先五加皮中乳酸丙酯含量最低，含量为0.02 mg/L，其他9种酒样的乳酸丙酯的含量平均在0.10 mg/L左右。乳酸和丙醇在酒体中普遍存在，乳酸丙酯可能是在酒酿造中由乳酸和丙醇经酯化反应生成的。

该方法对乳酸丙酯的回收率在101%~119%，检测色谱图如图2所示。

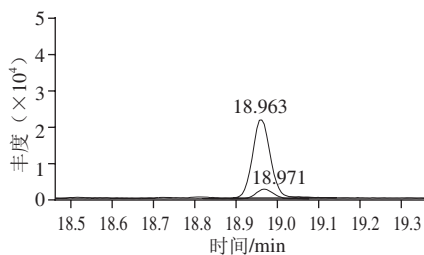
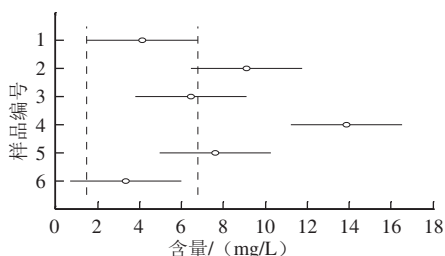


图2 实际酒样的检测色谱图

Fig. 2 Chromatogram for the determination of compounds in real wine samples

2.2.2 挥发性化合物含量的方差分析及重要挥发性成分分析

对成分含量具有明显相似性的中国劲酒、阳春牌滋补酒（芝麻香）、沱牌枸杞酒、椰岛海王酒、张裕至宝三鞭酒和竹叶青酒进行挥发性化合物含量的方差分析，发现烃类化合物在6种酒样之间存在显著性差异（ $P < 0.05$ ），结果如图3所示。



圆圈表示各酒样中烃类化合物含量的均值；线段表示各酒样中烃类化合物含量均值的置信区间（置信水平为95%）。样品编号同表1。

图3 6种酒样烃类化合物交互式多重比较图

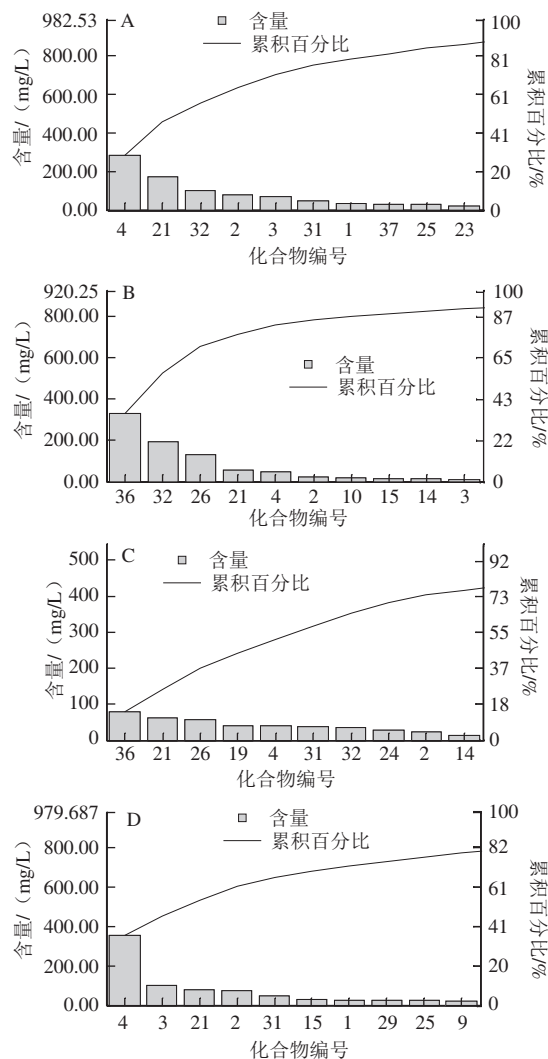
Fig. 3 Interactive multiple comparison of hydrocarbons of 6 wine samples

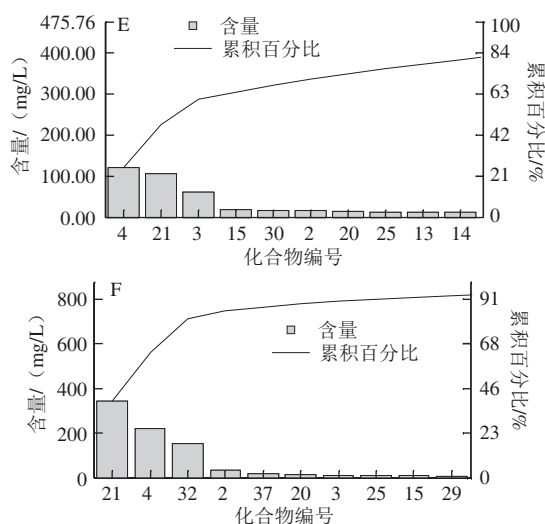
从图3可知，2号（阳春牌滋补酒）、3号（沱牌枸杞酒）与5号（张裕至宝三鞭酒）中烃类化合物含量相似，1号（中国劲酒）与6号（竹叶青酒）中烃类化合物含量相似，4号（椰岛海王酒）与1号、3号、5号、6号存在显著性差异，2号与1号、4号、6号的差异较为显著，因此，烃类化合物可以作为鉴别保健酒的指标之一。

对37种化合物在6种酒样中的含量，使用MATLAB 7.0软件进行帕累托分析，如图4所示，按各化合物含量大小进行排序，将含量总和达到80%的化合物作为重要挥发性成分。

通过帕累托分析可知，中国劲酒的重要挥发性成分有3-甲基-1-丁醇、乳酸乙酯、乙酸、1-丙醇、2-甲基-1-丙醇、5-羟甲基糠醛、丁香酚（图4A）；阳春牌滋补酒（芝麻香）的重要挥发性成分有二苯胺、乙酸、柠檬酸三乙酯、乳酸乙酯、3-甲基-1-丁醇、1-丙醇、苯乙烯（图4B）；沱牌枸杞酒的重要挥发性成分有二苯胺、乳酸乙酯、柠檬酸三乙酯、己酸乙酯、3-甲基-1-丁醇、5-羟甲基糠醛、乙酸、乙酸异戊酯、1-丙醇、十六烷（图4C）。椰岛海王酒的重要挥发性成分3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、乳酸乙酯、1-丙醇、5-羟甲基糠

醛、十六烷、2-丁醇、糠醛、乙酸苯乙酯、1,4-二甲基苯（图4D）。张裕三鞭酒中的重要挥发性成分是3-甲基-1-丁醇、乳酸乙酯、2-甲基-1-丙醇、十六烷、肉桂醛、1-丙醇、癸酸乙酯、乙酸苯乙酯、十四烷、十五烷（图4E）。竹叶青酒中的重要挥发性成分是2-丁醇、1,3-二甲基苯、1-己醇、1-丙醇、苯乙烯、3-甲基-1-丁醇、萘、十四烷、1,4-二甲基苯、乙苯（图4F）。其中1-丙醇、2-甲基-1-丙醇、3-甲基-1-丁醇、乳酸乙酯普遍且大量存在于5种酒样中。分析6种酒样的重要挥发性成分发现，除中国劲酒外，其他5种酒样均有特征的重要挥发性成分。阳春牌滋补酒（芝麻香）以芝麻香型基酒为原料，具有特征的重要挥发性成分乙酸。乙酸是白酒中大量存在的酸类物质。沱牌枸杞酒以浓香型基酒为原料，具有特征的重要挥发性成分己酸乙酯。己酸乙酯在浓香型的白酒中数量众多。椰岛海王酒以米酒为原料，具有特征的重要挥发性成分糠醛。张裕至宝三鞭酒以高粱酒和粟米酒为原料，具有特征的重要挥发性成分癸酸乙酯。竹叶青酒以清香型基酒为原料，具有特征的重要挥发性成分1,3-二甲基苯。





A.劲酒; B.阳春牌; C.沱牌; D.椰岛; E.张裕三鞭; F.竹叶青酒。化合物编号同表2。

图4 帕累托图

Fig. 4 Pareto charts

3 结论

本研究通过柱层析净化,结合气相色谱-质谱联用对11种保健酒中挥发性成分进行了定性分析,共鉴定出37种化合物,并对11种保健酒中醇类、烃类、酯类、醛类、酸类、酮类6类化合物含量进行了统计分析。根据其含量分布,发现11种保健酒中,1~6号酒样(组1)具有高度相似性,其他酒样(组2)与组1均有不同程度相异性。

建立了测定乳酸丙酯含量的方法,其中乳酸丙酯的检出限为0.005 mg/L,定量限为0.01 mg/L。在分析的11种保健酒酒样中均检测到乳酸丙酯,含量范围在0.02~0.74 mg/L。另外,柱层析可以有效将大分子物质从酒样中分离且保留其基酒的成分,有效降低酒样中非挥发性物质在气相色谱-质谱联用中的影响,对于乳酸丙酯的定量也具有较高的灵敏度和回收率。

从中国劲酒、阳春牌滋补酒、沱牌枸杞酒、椰岛海王酒、张裕至宝三鞭酒和竹叶青酒6种酒样中37种挥发性成分定量结果可知,1-丙醇、2-甲基-1-丙醇、3-甲基-1-丁醇、乳酸乙酯等含量较大;通过帕累托分析确定了各保健酒中重要的挥发性成分。对酒样中各类化合物进行单因素方差分析,发现烃类化合物在6种酒样中的含量存在显著性差异。

参考文献:

[1] 刘源才,胡辉,陈敬炳,等.保健酒挥发性风味物质的提取与鉴定[J].酿酒科技,2011(9): 71-73. DOI:10.13746/j.njkj.2011.09.048.
[2] 黄秀华.“中国劲酒”的功能成分和微量成分解析[J].华夏酒报,2010,10(14): 1-4.
[3] 明红梅,熊俐,卫春会.松针枸杞保健酒发酵工艺研究及香气成分分析[J].江苏农业科学,2010,10(4): 303-305. DOI:10.15889/j.issn.1002-1302.2010.04.010.

[4] 江长源,王勤,黄玮岚,等.传统保健酒中功效成分的检测和稳定性研究[J].酿酒科技,2008(3): 78-80. DOI:10.13746/j.njkj.2008.03.020.
[5] 吴继红,李安军,黄明泉,等.30种白酒中乳酸丙酯的发现与研究[J].中国食品学报,2015,15(3): 194-200. DOI:10.16429/j.1009-7848.2015.03.026.
[6] 范文来,徐岩.白酒风味物质研究方法的回顾与展望[J].食品安全质量检测学报,2014,5(10): 3073-3078.
[7] 孙啸涛,张锋国,董蔚,等.芝麻香白酒中3-甲硫基丙醇的GC-FPD分析[J].食品科学技术学报,2014,32(5): 27-34. DOI:10.16429/j.1009-7848.2015.02.033.
[8] 周庆云,范文来,徐岩.景芝芝麻香型白酒重要挥发性香气成分研究[J].食品工业科技,2015,36(16): 62-67. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.16.004.
[9] 汤道文,谢玉球,朱法余,等.白酒中微量成分及白酒风味技术发展的关系[J].酿酒科技,2010(5): 78-81. DOI:10.13746/j.njkj.2010.05.015.
[10] 王志娟,张生万,赵景龙,等.竹叶青酒易挥发成分顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J].食品科学,2014,35(8): 253-258.
[11] 朱宏伟,赵京锴,王静.保健酒的检测分析[J].山东工业技术,2013,13(6): 8-9.
[12] 殷帅文,何旭梅,曾建军,等.山葵保健酒化学成分气相色谱-质谱联用分析研究[J].时珍国医国药,2014,25(10): 2333-2334.
[13] 张媛媛,孙金沅,张峰国,等.芝麻香型白酒中含硫风味组分的分析[J].中国食品学报,2014,14(5): 218-225.
[14] 柳军,范文来,徐岩.应用GC-O分析比较兼香型和浓香型白酒中的香气化合物[J].酿酒,2008,35(3): 103-107.
[15] WANG Xu, XIE Kelin, ZHUANG Hainig, et al. Volatile flavor compounds, total polyphenolic contents and antioxidant activities of a China ginkgo wine[J]. Food Chemistry, 2015, 182(2): 41-46. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.02.120.
[16] XU Enbo, LONG Jie, WU Zhengzong, et al. Characterization of volatile flavor compounds in Chinese rice wine fermented from enzymatic extruded rice[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(7): C1476-C1489. DOI:10.1111/1750-3841.12935.
[17] GAO Wenjun, FAN Wenlai, XU Yan. Characterization of the key odorants in light aroma type Chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(25): 5796-5804. DOI:10.1021/jf501214c.
[18] DU Liping, HE Tingting, LI Wei, et al. Analysis of volatile compounds in Chinese Laobaigan liquor using headspace solid-phase microextraction coupled with GC-MS[J]. Analytical Methods, 2015, 7(5): 1906-1913. DOI:10.1039/C4AY02580F.
[19] WANG Xiaoxin, FAN Wenlai, XU Yan, et al. Comparison on aroma compounds in Chinese soy sauce and strong aroma type liquors by gas chromatography-olfactometry, chemical quantitative and odor activity values analysis[J]. European Food Research and Technology, 2014, 239(5): 813-825. DOI:10.1007/s00217-014-2275-z.
[20] FAN Haiyan, FAN Wenlai, XU Yan. Characterization of key odorants in Chinese chixiang aroma-type liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(14): 3660-3668. DOI:10.1021/jf506238f.
[21] 杨婧,雷良波,胡光源,等.基于主成分分析的不同香型白酒识别方法[J].酿酒科技,2015(8): 33-35. DOI:10.13746/j.njkj.2015007.
[22] NIU Yunwei, YU Dan, XIAO Zuobing, et al. Use of stir bar sorptive extraction and thermal desorption for gas chromatography-mass spectrometry characterization of selected volatile compounds in Chinese liquors[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(7): 1771-1784. DOI:10.1007/s12161-014-0060-z.
[23] 朱宏伟,赵京锴,王静.保健酒的检测分析[J].山东工业技术,2013,13(6): 8-9.
[24] 刘雪赞.关于生物碱提取分离方法的进展研究[J].企业导报,2011,11(21): 271-272.
[25] 贾雁高,杜爱玲,谷成燕,等. AB8大孔树脂吸附与硅胶层析法分离姜酚的对比研究[J].山东大学学报,2010,40(2): 121-129.
[26] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998: 768-770.