

气相色谱-质谱法分析比较传统同山高梁酒及其改良工艺酒样中的香气成分

姜晓坤, 应铁进*

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058)

摘要:采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)提取传统清香型同山高梁酒及其经发酵工艺改良后的酒样 I、酒样 II 中的香气成分,结合气相色谱-质谱联用仪对香气成分进行分析。结果显示,除乙醇外,三种清香型白酒中共检测出 61 种香气成分,其中:传统同山高梁酒中共检测出香气成分 35 种,主要呈香化合物有酯类化合物、醇类化合物和芳香族化合物,主要香气成分有己酸乙酯、乙酸乙酯、3-甲基丁醇、1,1-二乙氧基乙烷、丁酸乙酯;酒样 I 中共检测出香气成分 45 种,主要呈香化合物有酯类化合物、醇类化合物、烷烃类化合物和烯烃类化合物,主要香气成分有乙酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、3-甲基丁醇、双戊烯、十二烷;酒样 II 中共检测出香气成分 41 种,主要呈香化合物有酯类化合物、烷烃类化合物、烯烃类化合物和芳香族化合物,主要香气成分有乙酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、3-甲基丁醇、双戊烯、十四烷。研究表明,传统同山高梁酒经发酵工艺改良后,酒中香气成分种类明显增多,酒的口感和风味得到改善。

关键词:香气成分,清香型同山高梁酒,发酵工艺改良,顶空固相微萃取,气相色谱-质谱联用

Analysis and comparison of aroma compounds from traditional Tongshan sorghum liquor and samples of improved fermentation process by GC-MS

JIANG Xiao-kun, YING Tie-jin*

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Aroma compounds from fen-flavor traditional Tongshan sorghum liquor, as well as samples of improved fermentation process were extracted by using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the total of 61 aroma compounds were identified in the three samples of fen-flavor liquor: 35 aroma compounds were identified in traditional Tongshan sorghum liquor, mainly including esters, alcohols and aromatics, and the main aroma compounds such as hexanoic acid ethyl ester, ethyl acetate, 3-methyl-1-butanol, 1,1-diethoxy-ethane and butanoic acid ethyl ester. 45 aroma compounds were identified in Sample I, mainly including esters, alcohols, alkanes and olefins, such as ethyl acetate, 1,1-diethoxy-ethane, 3-methyl-1-butanol, D-Limonene and dodecane. In Sample II, 41 aroma compounds were identified, mainly including esters, alkanes, olefins and aromatics, such as ethyl acetate, 1,1-diethoxy-ethane, 3-methyl-1-butanol, D-Limonene and tetradecane. The results indicate that the aroma compounds in Sample I and II increase significantly after fermentation process improvement, with the melioration of taste and flavor.

Key words: aroma compounds; Tongshan fen-flavor sorghum liquor; the optimization of fermentation process; headspace solid phase microextraction (HP-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)04-0087-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.04.008

白酒是以高粱等粮谷为主要原料,以曲类、酒母等为糖化发酵剂,经蒸煮、糖化、发酵、蒸馏而制成的蒸馏酒^[1]。白酒中的香气成分是白酒风味质量的关键因素,具有不同生产工艺所产生的典型风味。从化学组成来看,白酒中有 98% 是水和乙醇,1%~2% 是呈香呈味的微

量成分,且这些微量成分在各种白酒中的含量和比例不同,它们彼此相互作用,构成了各种酒的不同香型和不同风格^[2],不同香型的白酒,也具有不同的风格特点^[3]。

白酒中香气成分的提取方法主要有顶空进样法^[4]、直接进样法^[5]、液液萃取法^[6]和顶空固相微萃取法^[7]

收稿日期: 2015-05-29

作者简介: 姜晓坤(1989-),男,硕士,研究方向:食品加工, E-mail: jiangxiaokunl@126.com。

* 通讯作者: 应铁进(1958-),男,博士,教授,研究方向:农产品贮运加工, E-mail: tjying@zju.edu.cn。

等,其中,固相微萃取分析检测技术近年来被证明适用于中国白酒的香气成分分析^[7-8]。本实验的研究对象同山高粱酒,为列入浙江省新一代非物质文化遗产名录的诸暨著名特产“同山烧”的产业化开发产品。该酒原料高粱采用同山本地乡民种植的高脚拐糯性红高粱,并且秉承传统固态发酵工艺,以纯手工方式酿造而成。同山高粱酒属于清香型白酒,具有一般高粱酒的清冽风格,然而香气较为单薄,此外,该高粱酒的烈性较大,南方及城市白领人士往往难以适应。白酒的风味特点取决于特征香气成分的种类、含量,而特征香气成分的种类和含量的多少则取决于其发酵工艺^[9],本实验通过对传统同山高粱酒原有的发酵工艺进行优化改良,实现在保持原高粱酒清冽风格的基础上适当增加其香气的丰富度和口感的醇厚度,以提升传统同山高粱酒的品质。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

同山高粱酒 诸暨市同山醉美人酒业有限公司,酒精度52°;小曲、糯米、玉米糝、小麦 诸暨市同山醉美人酒业有限公司;NaCl、NaOH、H₂SO₄、酚酞、乙醇 国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

Agilent Technologies 7890B GC System-7000C GC/MS Triple Quad气相色谱-质谱联用仪 Agilent;固相微萃取手动进样器、固相微萃取头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS) 上海安谱实验科技股份有限公司;酒精计、15 mL顶空瓶 上海安谱实验科技股份有限公司;恒温磁力搅拌装置 海门市其林贝尔仪器制造有限公司;万分之一电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 传统同山高粱酒发酵工艺流程 本地糯高粱→浸泡→蒸煮→摊凉→拌小曲→入缸发酵→蒸馏→陈酿→勾兑→成品

浸泡:夏季5~6 h,冬季10~12 h,中间换水1~2次。

蒸煮:经过浸泡的高粱入蒸笼,层高不超过10 cm,以蒸汽隔水蒸煮至高粱颗粒完全无白心。

摊凉和拌曲:蒸煮好的高粱摊凉到40~45℃,按1%~1.5%的重量比,均匀拌入本地小曲。

发酵:将拌好小曲的高粱稍摊凉后入大缸,以薄膜封口,进行固体发酵。发酵过程中需要监控酒醪温度,以拌料或翻缸等手段,控制发酵温度不超过45℃。

蒸馏:发酵好的酒醪入蒸馏锅蒸馏。出酒后弃去头1~2 min的“酒头”,其后按酒精度高,分段收集蒸出的白酒。出酒浓度低于6%时结束蒸馏。

陈酿:将分段收集的白酒作适当合并,成数种不同酒度的基酒,入贮罐陈酿至少3个月,经勾兑后成成品。

1.2.2 发酵工艺改良方法 传统同山高粱酒为单一高粱酿造,借鉴多粮化名优酒的原料选择,根据“糯米产酒绵”、“玉米产酒甜”、“小麦产酒香”的实践经验,选择少许糯米、玉米、小麦掺入高粱中混合发酵。分别在高粱原料中掺入:10%的糯米和10%的玉米,按照原工艺酿造样酒 I;10%的糯米和10%的小麦,按照原工艺酿造样酒 II。

1.2.3 改良酒样理化指标检测 参考GB/T 10345-2007《白酒分析方法》,在室温20℃条件下,对改良酒样的酒精度、总酸和总酯含量进行测定。

1.2.4 香气成分分析 采用顶空固相微萃取法(HS-SPME)萃取白酒中的挥发性物质,用气相色谱-质谱联用仪对挥发性物质进行分离鉴定,将样品中检测到的挥发性物质的质谱图与NIST11.L谱库进行比对分析,得到各种香气物质定性分析结果。

萃取条件:用50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头对酒样中挥发性物质进行萃取。在15 mL顶空瓶中加入6 mL酒样和1.2 g NaCl^[10],将SPME手动进样器的游标卡尺刻度固定在3.5 cm处,插入萃取头,萃取头底部距离液面1 cm。恒温磁力搅拌器转速500 r/min,50℃预热10 min,萃取吸附40 min,GC解吸5 min(250℃),用于GC-MS分析^[11]。

分析条件:色谱条件:色谱柱为DB-35MS毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)^[12];升温程序:初始柱温40℃保持2 min,以2℃升温至60℃,再以5℃升温至230℃,保持2 min;进样口温度为250℃,载气为高纯He,流量1 mL/min,不分流进样。质谱条件:电子轰击(electron impact, ED)电离源,电子能量为70 eV,离子源温度为230℃,扫描范围为m/z 30~450,溶剂延迟1 min,采集方式为全扫描模式。

2 结果与分析

2.1 改良后酒样的理化指标

经多粮种发酵得到改良后的酒样 I(掺入10%的糯米和10%的玉米)和酒样 II(掺入10%的糯米和10%的小麦)的理化指标见表1。

表1 改良酒样的理化指标检测结果

Table 1 The physicochemical index test results of the modified Chinese liquor

	酒精度(%vol)	总酸(g/L)	总酯(g/L)
酒样 I	55.9±0.16	0.593±0.037	0.721±0.052
酒样 II	54.5±0.79	0.988±0.029	0.721±0.066

经专业品酒师对酒样 I 和酒样 II 进行感官品评,从香气、口感和风味等方面对两种改良酒样做出如下描述:

酒样 I:有典型新酒味,挥发后香醇,前味甜,麻辣,舌底麻,后味杂长。

酒样 II:有典型新酒味,刺鼻,淡,上颚甜,后味甘重,舌头麻。

2.2 顶空固相微萃取与气质联用分析

按照1.2.4节的方法,选用50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头分别对三种酒样进行萃取,然后分别进行GC-MS定性分析。传统同山高粱酒(原酒)、改良后的酒样 I 和酒样 II 的出峰情况结果分别如图1、图2、图3所示。经GC-MS分析后,三个酒样中共检测出包括乙醇在内的62种峰物质,其中,原酒中共检测出36个峰,主要峰物质有己酸乙酯、乙酸乙酯、3-甲基丁醇、1,1-二乙氧基乙烷、丁酸乙酯;酒样 I 中共检测出46个峰,主要峰物质有乙酸乙酯、1,1-二乙氧基

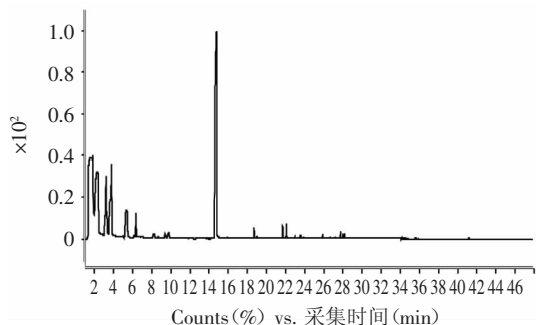


图1 固相微萃取传统同山高粱酒中香气成分的总离子色谱图
Fig.1 GC-MS total ions chromatogram of Tongshan sorghum liquor extracted by SPME

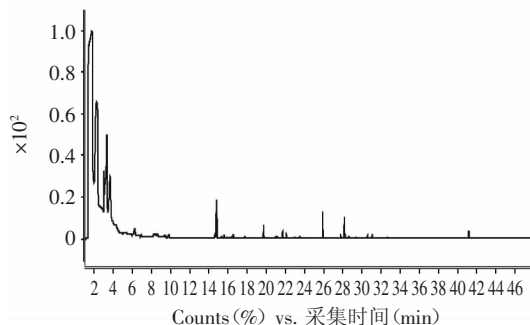


图3 固相微萃取酒样 II 中香气成分的总离子色谱图
Fig.3 GC-MS total ions chromatogram of liquor sample II extracted by SPME

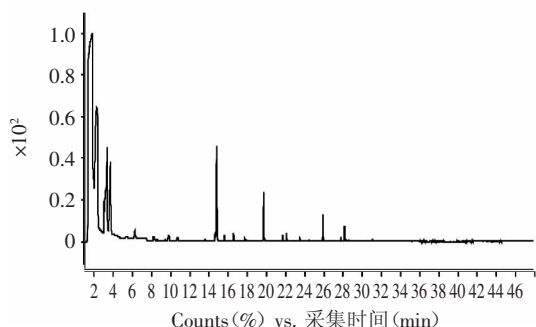


图2 固相微萃取酒样 I 中香气成分的总离子色谱图
Fig.2 GC-MS total ions chromatogram of liquor sample I extracted by SPME

乙烷、3-甲基丁醇、双戊烯、十二烷; 酒样 II 中共检测出42个峰, 主要峰物质有乙酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、3-甲基丁醇、双戊烯、十四烷。

将样品中检测到的挥发性物质的质谱图与NIST11.L谱库进行比对分析, 得到除乙醇外的各种香气物质定性分析结果见表2。

2.3 三种白酒样品中香气成分的比较

对三个白酒样品进行GC-MS分析, 除去乙醇, 共得到61种香气成分。其中, 原酒中共得到35种香气成分, 包括酯类化合物18种, 醇类化合物5种, 烷烃类化合物3种, 烯烃类化合物3种, 芳香族化合物4种和醛酮类化合物2种; 酒样 I 中共得到45种香气成分, 包括酯类化合物14种, 醇类化合物6种, 烷烃类化合物

表2 固相微萃取三种白酒酒样的GC-MS分析结果比较

Table 2 Comparison of GC-MS results of SPME samples of three types of Chinese liquor

物质分类	序号	英文名	中文名	保留时间	化学式	相对分子质量	相对含量(%)		
							原酒	酒样 I	酒样 II
酯类	1	Ethyl Acetate	乙酸乙酯	2.254	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	16.06	23.19	23.54
	2	Butanoic acid, ethyl ester	丁酸乙酯	5.367	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	4.77	0.16	/
	3	Ethyl lactate	乳酸乙酯	6.249	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.13	1.27	0.49	0.68
	4	1-Butanol, 3-methyl-, acetate	乙酸异戊酯	8.239	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.19	0.62	0.51	0.42
	5	Pentanoic acid, ethyl ester	戊酸乙酯	9.411	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.19	0.42	0.13	0.36
	6	Butanoic acid, 2-hydroxy-3-methyl-, ethyl ester	2-羟基-3-甲基-丁酸乙酯	13.216	C ₇ H ₁₄ O ₃	146.18	0.02	/	/
	7	Hexanoic acid, ethyl ester	己酸乙酯	14.641	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	30.67	0.32	0.27
	8	Hexanoic acid, propyl ester	己酸丙酯	18.567	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	0.02	/	/
	9	Heptanoic acid, ethyl ester	庚酸乙酯	18.726	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	0.36	0.01	0.01
	10	Hexanoic acid, butyl ester	己酸丁酯	20.314	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	0.03	/	/
	11	Octanoic acid, ethyl ester	辛酸乙酯	22.082	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	0.44	0.2	0.18
	12	Butanedioic acid, diethyl ester	丁二酸二乙酯	23.485	C ₈ H ₁₄ O ₄	174.19	0.04	0.11	0.06
	13	Hexanoic acid, 2-methylbutyl ester	2-甲基丁酸己酯	23.562	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.30	0.09	/	/
	14	Isopentylhexanoate	己酸异戊酯	23.63	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.30	0.03	/	/
	15	Nonanoic acid, ethyl ester	壬酸乙酯	25.045	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.29	0.02	0.03	0.03
	16	Pentanoic acid, 2-phenylethyl ester	戊酸-2-苯乙酯	26.104	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206.28	/	0.02	0.03
	17	Geranylisovalerate	异戊酸香叶酯	27.497	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238.37	/	/	0.02
	18	Decanoic acid, ethyl ester	癸酸乙酯	27.755	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.32	0.22	0.15	0.17
	19	Dodecanoic acid, ethyl ester	月桂酸乙酯	32.682	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.36	0.01	0.01	0.03
	20	Tetradecanoic acid, ethyl ester	十四酸乙酯	37.129	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	/	/	0.02
	21	Hexadecanoic acid, ethyl ester	十六酸乙酯	41.164	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	0.01	0.01	0.3

续表

物质分类	序号	英文名	中文名	保留时间	化学式	相对分子质量	相对含量(%)		
							原酒	酒样 I	酒样 II
醇类	1	1-Butanol, 3-methyl-	3-甲基丁醇	3.688	C ₅ H ₁₂ O	88.15	8.54	6.36	6.58
	2	1-Butanol, 2-methyl-	2-甲基丁醇	3.829	C ₅ H ₁₂ O	88.15	0.64	/	/
	3	Benzeneethanol, .alpha., .beta.-dimethyl-	α, β-二甲基苯乙醇	9.221	C ₁₀ H ₁₄ O	150.00	0.07	/	/
	4	1-Octanol, 2-butyl-	2-丁基辛醇	19.857	C ₁₂ H ₂₆ O	186.33	/	0.08	/
	5	Phenylethyl Alcohol	苯乙醇	21.693	C ₈ H ₁₀ O	122.17	0.43	0.21	0.3
	6	.alpha.-acorenol	α-菖蒲烯醇	27.366	C ₁₅ H ₂₆ O	222.00	/	0.01	0.02
	7	6-epi-shyobunol	待确定	27.918	C ₁₅ H ₂₆ O	222.00	0.05	/	/
	8	1, 4-Methanoazulen-3-ol, decahydro-1, 5, 5, 8a-tetramethyl-, [1S-(1.alpha., 3.beta., 3a.beta., 4.alpha., 8a.beta.)]-	待确定	29.881	C ₁₅ H ₂₆ O	222.00	/	0.01	0.01
	9	7-epi-cis-sesquisabinene hydrate	待确定	30.565	C ₁₅ H ₂₆ O	222.00	/	0.02	0.11
烷烃类	1	Ethane, 1, 1-diethoxy-	1, 1-二乙氧基乙烷	3.344	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	5.32	8.43	9.58
	2	Butane, 1, 1-diethoxy-3-methyl-	1, 1-二乙氧基-3-甲基丁烷	10.284	C ₉ H ₂₀ O ₂	160.00	/	0.04	0.06
	3	Decane	癸烷	10.709	C ₁₀ H ₂₂	142.29	/	0.35	/
	4	Undecane, 5-methyl-	5-甲基十一烷	17.92	C ₁₂ H ₂₆	170.38	/	0.04	/
	5	Undecane, 3-methyl-	3-甲基十一烷	18.531	C ₁₂ H ₂₆	170.38	/	0.03	/
	6	Dodecane	十二烷	19.703	C ₁₂ H ₂₆	170.38	0.04	1.45	0.56
	7	Tridecane, 5-methyl-	5-甲基十三烷	24.435	C ₁₄ H ₃₀	198.39	/	0.04	/
	8	Tridecane, 3-methyl-	3-甲基十三烷	24.978	C ₁₄ H ₃₀	198.39	/	0.02	/
	9	Tetradecane	十四烷	25.887	C ₁₄ H ₃₀	198.39	0.15	0.68	0.94
	10	Pentadecane	十五烷	28.592	C ₁₅ H ₃₂	212.41	/	0.05	0.1
烯烃类	1	D-Limonene	双戊烯	14.79	C ₁₀ H ₁₆	136.24	/	4.9	2.6
	2	.gamma.-Terpinene	γ-松油烯	16.545	C ₁₀ H ₁₆	136.24	/	0.32	0.22
	3	1, 3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	松油烯	17.735	C ₁₀ H ₁₆	136.24	/	0.1	0.05
	4	1, 1, 4a-Trimethyl-5, 6-dimethylenedecahydronaphthalene	待确定	26.642	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.05	/	/
	5	Di-epi-.alpha.-cedrene	待确定	26.85	C ₁₅ H ₂₄	204.35	/	0.02	0.04
	6	Di-epi-.alpha.-cedrene-(I)	待确定	27.14	C ₁₅ H ₂₄	204.35	/	0.01	0.02
	7	Longifolene	长叶烯	27.991	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.1	/	/
	8	1H-3a, 7-Methanoazulene, 2, 3, 4, 7, 8, 8a-hexahydro-3, 6, 8, 8-tetramethyl-, [3R-(3.alpha., 3a.beta., 7.beta., 8a.alpha.)]-	(1S, 2R, 5S)-2, 6, 6, 8-四甲基三环[5.3.1.01.5]十一碳-8-烯	28.144	C ₁₅ H ₂₄	204.35	0.16	0.52	0.91
	9	Caryophyllene	石竹烯	28.312	C ₁₅ H ₂₄	204.35	/	0.04	0.05
	10	.gamma.-HIMACHALENE	γ-雪松烯	30.424	C ₁₅ H ₂₄	204.35	/	/	0.02
芳香族化合物	1	Styrene	苯乙烯	9.805	C ₈ H ₈	104.15	0.67	0.57	0.44
	2	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	P-伞花烃	15.604	C ₁₀ H ₁₄	134.21	/	0.24	0.2
	3	Mesitylene	均三甲苯	16.174	C ₉ H ₁₂	120.19	/	0.04	0.07
	4	Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	2-甲基-1-苯基丙烯	19.173	C ₁₀ H ₁₂	132.20	/	0.02	0.04
	5	p-Cymene	4-异丙基甲苯	21.354	C ₁₀ H ₁₄	134.22	0.01	/	/
	6	1-Phenyl-1-butene	1-苯基-1-丁烯	21.607	C ₁₀ H ₁₂	132.20	0.01	/	/
	7	Naphthalene	萘	23.887	C ₁₀ H ₈	128.18	0.08	0.04	0.03
	8	Naphthalene, 2-methyl-	2-甲基萘	27.221	C ₁₁ H ₁₀	142.20	/	0.03	0.03
醛酮类	1	Benzaldehyde	苯甲醛	15.912	C ₇ H ₆ O	106.12	0.08	0.02	0.04
	2	2-Nonanone	2-壬酮	18.984	C ₉ H ₁₈ O	142.24	0.09	/	/
杂环类	1	Furan, 2-pentyl-	2-正戊基呋喃	13.596	C ₉ H ₁₄ O	138.21	/	0.08	0.05

10种, 烯烃类化合物7种, 芳香族化合物6种, 醛酮类化合物1种和杂环类化合物1种; 酒样 II 中共得到41

种香气成分, 包括酯类化合物15种, 醇类化合物5种, 烷烃类化合物5种, 烯烃类化合物8种, 芳香族化合物

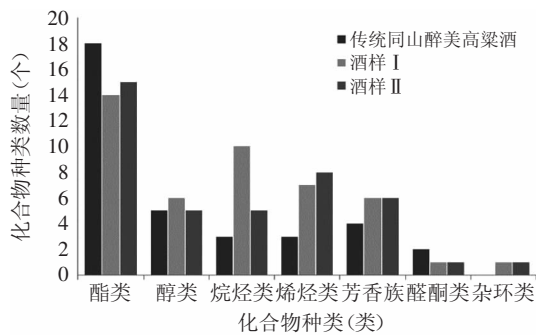


图4 三种白酒酒样中香气物质种类数比较

Fig.4 Comparison of the numbers of aroma compounds in three types of Chinese liquor

6种, 醛酮类化合物1种和杂环类化合物1种。

如图4所示, 结合数据对比发现, 工艺改良后的酒样 I 和酒样 II 中检测出的香气物质总数均比原酒有所增多, 其中醇类化合物种类相差不多, 酯类化合物种类有所减少, 烷烃、烯烃、芳香族化合物种类比原酒中有明显增加, 尤其酒样 I 中烷烃类化合物的种类数是原酒中的3.3倍, 酒样 II 中烯烃化合物的种类数是原酒中的2.7倍。这种差异性, 可能是导致改良后酒样与原酒在风味上存在较大差异的原因。

分析发现, 三种白酒样品的挥发性成分主要由酯类化合物、醇类化合物、烷烃类化合物、烯烃类化合物和芳香族化合物等构成, 但三种酒样所含的香气物质种类及含量有所不同。由表2和图4可以看出, 原酒中的主要呈香化合物是酯类化合物和醇类化合物, 以己酸乙酯、乙酸乙酯、3-甲基丁醇和丁酸乙酯的含量较多。其中酯类化合物的种类和含量最多, 含量约占香气成分总量的76%, 其主要香型为花香、水果香和甜香^[3]。酯类化合物中含量最多的是己酸乙酯, 相对含量达到30.67%, 其具有曲香、菠萝香型的水果香味^[4], 其次含量较多的依次为乙酸乙酯、丁酸乙酯和乳酸乙酯, 丁酸乙酯具有苹果、菠萝的甜果香味, 极易挥发扩散^[4]。醇类是白酒的醇甜和助香剂的重要来源, 也是酯类的前驱物质, 其香气特征为花香和水果香^[5], 由表2数据可知, 醇类化合物中含量最多的是3-甲基丁醇, 其具有杏仁味, 有刺舌感。

结合表2数据可以看出, 酒样 I 中主要呈香化合物有酯类化合物、醇类化合物、烷烃类化合物和烯烃类化合物, 以乙酸乙酯、1, 1-二乙氧基乙烷、3-甲基丁醇和双戊烯的含量较多。其中酯类化合物的种类和含量最多, 其含量约占香气成分总量的50%, 尤其是乙酸乙酯, 其相对含量达23.19%, 它带有果香, 是清香型白酒的主体香气成分^[6], 且与原酒相比, 其含量有明显增加, 而已酸乙酯、丁酸乙酯的含量则比原酒有大幅减少, 酯类化合物的种类也有所减少。与原酒相同, 酒样 I 中含量最多的醇类化合物是3-甲基丁醇, 且相对含量与原酒基本相同, 而酒样 I 中所含醇类化合物的种类却与原酒有很大不同。与原酒相比, 酒样 I 中增加了大量的烷烃类和烯烃类化合物, 尤其是增加了原酒中未检测到的双戊烯, 其贡献最大, 双戊烯又名柠檬烯, 具有柠檬香味。

酒样 II 中主要呈香化合物与酒样 I 中近似, 以乙酸乙酯、1, 1-二乙氧基乙烷、3-甲基丁醇和双戊烯的含量较多, 其中乙酸乙酯含量最多, 相对含量为23.54%, 己酸乙酯含量比原酒中明显减少, 且未检测到丁酸乙酯。醇类化合物方面, 酒样 II 与酒样 I 情况相似, 以3-甲基丁醇含量最多, 而烷烃类化合物种类则比酒样 I 中有所减少。总体而言, 酒样 II 中的香气成分种类依然比原酒中有所增加。

3 结论与讨论

传统清香型同山高粱酒及其经多粮种发酵改良后得到的酒样 I (掺入10%的糯米和10%的玉米) 和酒样 II (掺入10%的糯米和10%的小麦), 经固相微萃取后, 结合GC-MS分析, 除乙醇外, 三种酒样中共检测出61种香气成分, 包括酯类化合物21种、醇类化合物9种、烷烃类化合物10种、烯烃类化合物10种、芳香族化合物8种、醛酮类化合物2种和杂环类化合物1种。

经过综合分析对比, 可以总结出如下规律:

原酒中含量最多的香气物质为己酸乙酯, 并非乙酸乙酯, 这与清香型白酒是以乙酸乙酯为主体复合香的白酒^[7]的研究结论并不一致, 且原酒中的香气成分以酯类化合物为主, 其所含醇类、烷烃类、烯烃类和芳香族化合物的种类较少。

酒样 I 中含量最多的香气物质为乙酸乙酯, 这与清香型白酒是以乙酸乙酯为主体复合香的白酒^[7]的研究结论一致, 且乙酸乙酯相对含量较原酒有所提升。此外, 经发酵工艺改良后的酒样 I 中所含的烷烃类、烯烃类和芳香族化合物的种类和含量均大幅增加, 使得香气物质种类更加丰富, 香气成分结构也更加均衡, 尤其还增加了具有柠檬香味的双戊烯。

酒样 II 中的香气成分构成与酒样 I 较为相似, 含量最多的香气物质是乙酸乙酯, 同时也检测到了双戊烯, 但其所含烷烃类化合物的种类较酒样 I 中有所减少。总体来看, 酒样 II 中的香气物质种类比原酒有明显增加。

综上所述, 可得出如下结论: 经多粮种发酵改良得到的两种酒样, 其所含的香气物质种类及其主要香气物质的含量均有明显增加, 香气成分的构成也更加均衡, 这使改良后的白酒比传统同山高粱酒在香气、口感和风味等方面均得到显著改善。

参考文献

- [1] GB/T 17204—2008 饮料酒分类[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 辛磊. 白酒微量成分与酒体风格特征关系的探讨[J]. 食品与机械, 2004, 20(2): 49-50.
- [3] Zhu SK, Lu X, Li KL, et al. Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatograph/time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597(2): 340-348.
- [4] 胡国栋, 陆久瑞, 蔡心尧. 采用动态顶空进样技术分析白酒的微量挥发组分[J]. 酿酒, 1992(1): 67-71.

(下转第96页)

- [5] 司波,陈野. 固相微萃取技术及其在食品分析上的作用[J]. 中国酿造,2012,31(11):4-7.
- [6] 余泽红,贺小贤,丁勇,等. 固相微萃取在食品挥发性组分测定方面研究进展[J]. 粮食与油脂,2010(7):44-46.
- [7] Canuti V, Conversano M, Calzi M L, et al. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and wines[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(15):3012-3022.
- [8] Sagratini G, Maggi F, Caprioli G, et al. Comparative study of aroma profile and phenolic content of Montepulciano monovarietal red wines from the Marche and Abruzzo regions of Italy using HS-SPME-GC-MS and HPLC-MS[J]. Food Chemistry, 2012, 132(3):1592-1599.
- [9] Wakte K V, Thengane R J, Jawali N, et al. Optimization of HS-SPME conditions for quantification of 2-acetyl-1-pyrroline and study of other volatiles in Pandanus amaryllifolius Roxb[J]. Food chemistry, 2010, 121(2):595-600.
- [10] 刘敬科,赵思明,熊善柏,等. 不同萃取头固相微萃取提取鲢鱼肉中挥发性成分的分析[J]. 华中农业大学学报,2008,27(6):797-801.
- [11] 郭惜雅,张丽玲,黄鹭强. 固相微萃取-气质联用分析杨桃酒的主要香气成分[J]. 农产品加工(学刊),2011(5):92-94,99.
- [12] Câmara J S, Marques J C, Perestrelo R M, et al. Comparative study of the whisky aroma profile based on headspace solid phase microextraction using different fibre coatings[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1150(1):198-207.
- [13] Barros E P, Moreira N, Pereira G E, et al. Development and validation of automatic HS-SPME with a gas chromatography-ion trap/mass spectrometry method for analysis of volatiles in wines[J]. Talanta, 2012, 101:177-186.
- [14] Bianchi F, Careri M, Mangia A, et al. Retention indices in the analysis of food aroma volatile compounds in temperature-programmed gas chromatography: Database creation and evaluation of precision and robustness[J]. Journal of separation science, 2007, 30(4):563-572.
- [15] 王锡昌,陈俊卿. 固相微萃取技术及其应用[J]. 上海水产大学学报,2004,13(4):348-352.
- [16] Forero M D, Quijano C E, Pino J A. Volatile compounds of chile pepper (*Capsicum annuum* L. var. glabriusculum) at two ripening stages[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2009, 24(1):25-30.
- [17] Weldegergis B T, de Villiers A, McNeish C, et al. Characterisation of volatile components of Pinotage wines using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS)[J]. Food Chemistry, 2011, 129(1):188-199.
- [18] Pino J A. Characterization of rum using solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food chemistry, 2007, 104(1):421-428.
- [19] Fernandez X, Lizzani C L, Loiseau A M, et al. Volatile constituents of benzoin gums: Siam and Sumatra. Part 1 [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2003, 18(4):328-333.
- [20] Bermejo J, Canga J S, Gayol O M. Analysis of Complex Mixtures of Aromatic Hydrocarbons. Relations between Retention Index and Molecular Structure[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1982, 11(3-4):271-281.
- [21] 胡国栋,蔡心尧,陆久瑞,等. 四特酒特征香味组分的研究[J]. 酿酒科技,1994(1):9-17.
- [22] 陈全庚,陈光汉,袁菊如,等. 四特酒蒸馏工艺查定及提香规律初探[J]. 江西科学,1994,12(1):54-56.
- [23] 徐成勇,郭波,周莲,等. 白酒香味成分研究进展[J]. 酿酒科技,2002(3):38-40.
- [24] 陈全庚,袁菊如,陈光汉. 四特酒香味成分特征初探[J]. 江西科学,1990,8(2):29-34.
- [25] Howard K L, Mike J H, Riesen R. Validation of a solid-phase microextraction method for headspace analysis of wine aroma components[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2005, 56(1):37-45.
- [26] 张青,王锡昌,刘源. GC-O法在食品风味分析中的应用[J]. 食品科学,2009,30(3):284-287.

(上接第91页)

- [5] 蔡心尧,尹建军,胡国栋. 采用FFAP键合柱直接进样测定白酒香味组分的研究[J]. 酿酒科技,1994,61(1):18-22.
- [6] Fan WL, Qian MC. Identification of aroma compounds in Chinese "Yanghe Daqu" liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography olfactometry [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21(2):333-342.
- [7] Fan WL, Qian MC. Headspace solid phase microextraction and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese "Yanghe Daqu" liquors[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(20):7931-38.
- [8] 范文来,徐岩. 应用浸入式固相微萃取(Di-Spme)方法检测中国白酒的香味成分[J]. 酿酒,2007,34(1):18-21.
- [9] 丁连云,范文来,徐岩,等. 老白干香型白酒香气成分分析[J]. 酿酒,2008,35(4):109-113.
- [10] 张明霞,赵旭娜,杨天佑,等. 顶空固相微萃取分析白酒香气物质的条件优化[J]. 食品科学,2011,32(12):49-53.
- [11] 舒杰,江涛,金王平,等. 超声处理对黄酒挥发性物质的影响[J]. 中国食品学报,2013,13(12):222-231.
- [12] 杨春霞,廖永红,胡建华,等. 液液萃取与固相微萃取二锅头香气成分的比较[J]. 食品工业科技,2012(8):68-74.
- [13] 柳军,范文来,徐岩,等. 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.
- [14] 王阳,王颖,刘亚琼,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定苹果渣发酵蒸馏酒的香气成分[J]. 食品科学,2012,33(12):205-209.
- [15] 廖永红,杨春霞,胡佳音,等. 气相色谱-质谱法分析比较牛栏山牌清香型二锅头酒和浓香型白酒中的香气成分[J]. 食品科学,2012,33(6):181-185.
- [16] GB/T 10781.2-2006清香型白酒[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [17] 余乾伟. 传统白酒酿造工艺[M]. 北京:中国轻工业出版社,2010:222.