

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味成分

廖永红¹, 杨春霞¹, 胡佳音², 胡建华², 谢建春¹

(1.北京工商大学食品学院, 食品添加剂与配料北京市高等学校工程中心, 食品风味化学北京市重点实验室, 北京 100048; 2.北京顺鑫农业股份有限公司牛栏山酒厂, 北京 101301)

摘要:采用液液萃取的方法分别提取清香型牛栏山二锅头酒和浓香型牛栏山白酒中的香味成分, 结合气相色谱-质谱联用仪进行分析检测。结果表明两种香型白酒共检测出 65 种香味成分, 其中: 清香型牛栏山二锅头酒中共检测出 34 种香味成分, 主要呈香化合物有酯类化合物、烷烃类化合物和醇类化合物, 主要香味成分有 3-甲基-1-丁醇、2-羟基-丙酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯; 浓香型牛栏山白酒共检测出 43 种香味成分, 其主要呈香化合物有酯类化合物、醇类化合物和酸类化合物, 主要香味成分有己酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、3-甲基-1-丁醇、己酸和 2-羟基丙酸乙酯。表明酿酒原料和工艺不同导致的香味成分的差异, 是赋予两种白酒不同口感和风格的关键。

关键词:香味成分; 浓香型牛栏山白酒; 清香型牛栏山二锅头酒; 气相色谱-质谱联用仪

Comparison of Aroma Compounds in Mild Aromatic Niulanshan “Erguotou” Liquor and Strong Aromatic Niulanshan Liquor by GC-MS

LIAO Yong-hong¹, YANG Chun-xia¹, HU Jia-yin², HU Jian-hua², XIE Jian-chun¹

(1. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048; 2. Niulanshan Distillery, Beijing Shunxin Agriculture Co. Ltd., Beijing 101301)

Abstract The aroma composition of mild aromatic Niulanshan “Erguotou” liquor and strong aromatic Niulanshan liquor was analyzed by liquid-liquid extraction followed by GC-MS. A total of 65 aroma compounds in both liquors were identified. A total of 34 aroma compounds were identified in mild aromatic Niulanshan “Erguotou” liquor, mainly including esters, alkynes and alcohols. The most important flavor compounds were 3-methyl-1-butanol, 2-hydroxy-propanoic acid ethyl ester, hexadecanoic acid ethyl ester, ethyl oleate and linoleic acid ethyl ester. A total of 43 aroma compounds were identified in strong aromatic Niulanshan liquor, mainly consisting of esters, alcohols and acids, and the most predominant flavor compounds were hexanoic acid ethyl ester, 1,1-diethoxy-ethane, 3-methyl-1-butanol, hexanoic acid and 2-hydroxy-propanoic acid ethyl ester. This study demonstrates that raw materials and brewing process cause differences in the aroma composition of both types of Chinese liquor and are key factors for their flavor and taste.

Key words: aroma compounds; strong aromatic Niulanshan liquor; mild aromatic Niulanshan “Erguotou” liquor; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)06-0181-05

白酒是以曲类、酒母为糖化发酵剂, 利用淀粉质原料, 经蒸煮、糖化、发酵、蒸馏、陈酿和勾兑酿制而成的各类白酒。中国白酒按传统的香型主要可分为

浓香型、酱香型、清香型、米香型和其他香型(如凤香型、兼香型等)。不同香型的白酒, 具有不同的风格特点^[1]。白酒中的微量成分, 是决定白酒香气、口感和

收稿日期: 2011-03-07

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD23B01; 2011BAC11B06; 2012BAK17B11)

作者简介: 廖永红(1965—), 女, 教授, 硕士, 研究方向为食品与发酵工程技术。E-mail: liaoyh@th.btbu.edu.cn

风格的关键^[2-3]。白酒中的风味特殊性与其化学成分密切相关,在白酒中含有数量众多组成不同的酸类、酯类和醇类等香味物质,这些物质具有不同的香气和口味,彼此相互影响,共同构成白酒风味的多样性^[4]。经多年研究证明,白酒香味组成极其复杂,组分种类很多,含量范围很广,经鉴定已发现的各种香味成分约342种,其中定量检出180余种^[5]。而色谱分析技术的应用则大大促进了白酒生产技术的发展。20世纪以来,利用各种色谱技术分析茅台、五粮液、汾酒、泸州大曲等名酒中大部分香味组分,有些还做了定量分析。21世纪以来,丁云连等^[6]通过气相色谱-闻香法(gas chromatography-olfactometry, GC-O)和气质联用(GC-mass spectrometry, GC-MS)技术对老白干香型白酒中香气成分进行了分析鉴定,共检测出107种香气成分,鉴定出其中的90种,确定出老白干香型白酒的主要呈香物质。随着色谱技术发展,季克良等^[7]用全二维气相色谱/飞行时间质谱研究白酒微量成分,在同等条件下,酱香型白酒分出963个峰、浓香型白酒分出674个峰、清香型白酒分出484个峰。在众多的微量成分中,并不是所有微量成分都对白酒风味有贡献,而且不同的成分对白酒风味的贡献程度也区别很大。同时,对于不同香型的白酒,这些微量香味成分的含量和贡献率也可能会有所不同。

清香型和浓香型是我国白酒中的两种主要香型,本实验对清香型牛栏山二锅头酒和浓香型牛栏山白酒,用液液萃取方法,结合GC-MS分析检测出香味成分,对比其主要呈香物质的异同。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

酒样 I (77° 清香型牛栏山二锅头原酒)、酒样 II (77.8° 浓香型牛栏山原酒) 北京牛栏山酒厂。

乙醚、戊烷、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯。

6890N-5973i 气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent 公司; RE-52AA 旋转蒸发仪 上海亚荣生化仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 液液萃取

酒样进行预处理,萃取,分离,浓缩,被分成水溶性组分,中/碱性组分和酸性组分,分别记为组分 A、B、C,3种组分分别用于 GC-MS 分析,具体萃取方法见图1。液液萃取得到的组分 A、B、C 用于 GC-MS 分析。

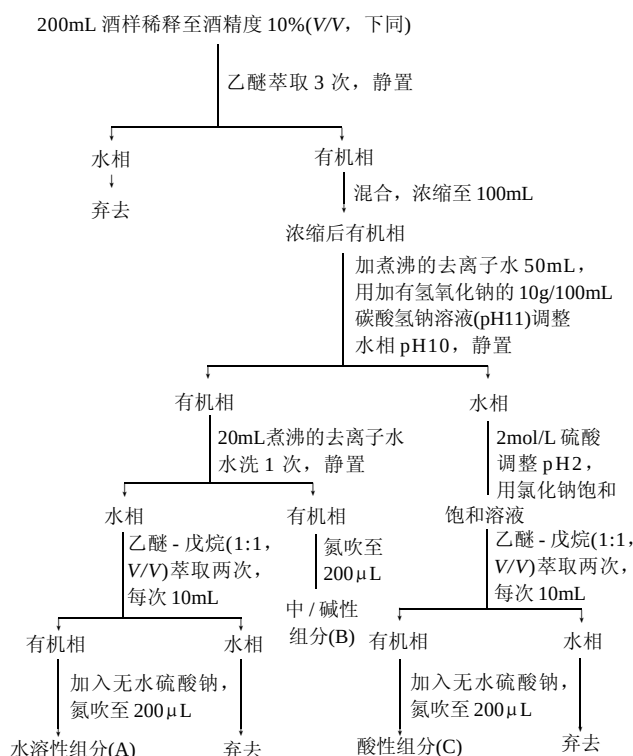


图1 液液萃取流程图

Fig.1 Flow chart of liquid-liquid extraction

1.2.2 GC-MS 分析条件

色谱条件: 色谱柱为 J&W DB-Wax 毛细管柱(30m × 0.25mm, 0.25 μm); 升温程序: 50℃ 保持 2min, 以 6℃/min 的速度升温至 230℃, 保持 20min; 载气 He 流速 1.0mL/min, 进样量 1 μL, 不分流进样。

质谱条件: 电子轰击(electron impact, EI)离子源; 电子能量 70eV; 离子源温度 230℃; 质量扫描范围 m/z 35~500。

2 结果与分析

本实验按照 1.2.1 节方法将酒样有针对性的萃取, 分别得到水溶性组分 A、中/碱性组分 B 和酸性组分 C 三种组分, 然后分别对每个组分进行 GC-MS 定性分析。清香型牛栏山二锅头酒(酒样 I)和浓香型牛栏山白酒(酒样 II)中各组分出峰情况结果如图 2 所示。酒样 I 的 A 组分检测出 22 个峰, 主要出峰物质有 3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丙醇和乙酸乙酯, 酒样 II 的 A 组分检测出 26 个峰, 主要出峰物质有己酸乙酯、乙酸乙酯和丁酸乙酯; 酒样 I 的 B 组分检测出 16 个峰, 主要出峰物质有 3-甲基-1-丁醇、2-羟基丙酸乙酯和棕榈酸乙酯, 酒样 II 的 B

组分检测出多达 46 个峰, 主要出峰物质有己酸乙酯, 3-甲基-1-丁醇和 1,1-二乙氧基乙烷; 酒样 I 的 C 组分检测出 29 个峰, 主要出峰物质有 3-甲基-1-丁醇、2-羟基丙酸乙酯和棕榈酸乙酯, 酒样 II 的 C 组分检测出 11 个峰, 主要出峰物质有己酸、3-甲基-1-丁醇和 2-羟基丙酸乙酯。因此, 分别对比两种香型白酒各组分的出峰情况, 酒样 I 和 II 的 A 组分出峰数量相差不大, 酒样 II 的 B 组分的出峰数量比酒样 I 中多 30 个峰, 而且含量也相对较多; 但是酒样 I 的 C 组分出峰数量比酒样 II 多 18 个峰。正是因为酒样 I 和 II 中各组分的这种差异性, 可能是导致两种香型白酒在口感和风格上存在较大的差异。

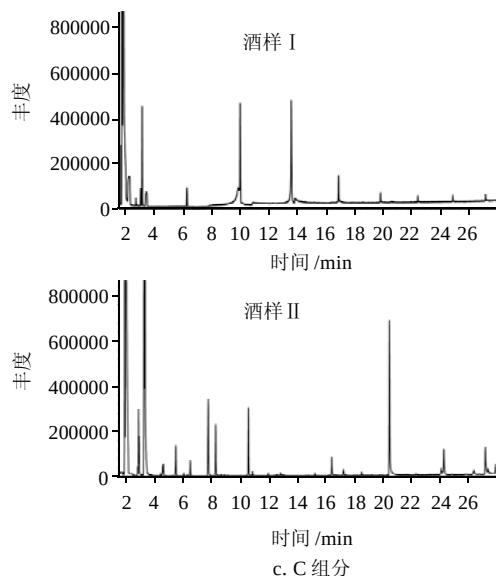
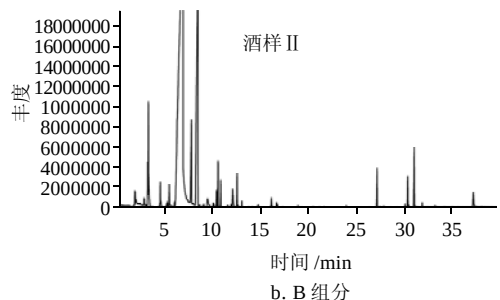
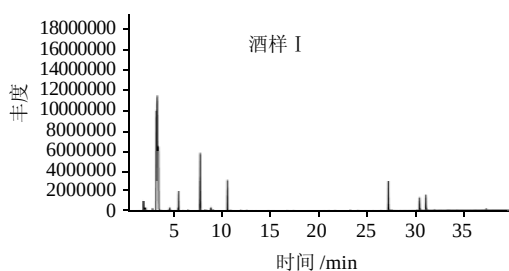
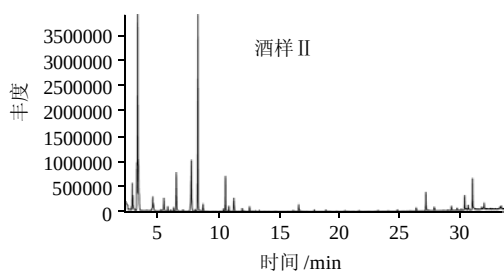
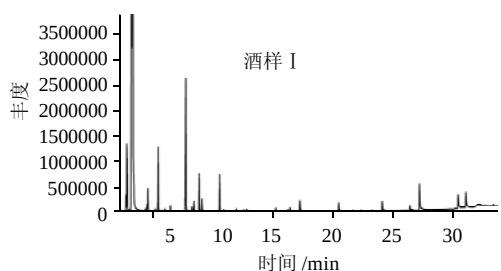


图 2 酒样 I、II 中组分 A、B、C 的总离子色谱图
Fig.2 GC-MS total ions chromatogram of components A, B and C in both types of Chinese liquor

此外, 结合实验数据对比酒样 I 和 II 中各呈香化合物种类数量, 结果如图 3 所示, 酒样 I 比 II 多 6 种烷烃类化合物, 而酒样 II 相比 I 多 6 种酯类化合物、6 种醇类化合物和 2 种酸类化合物。

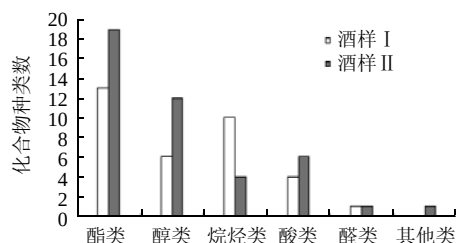


图 3 酒样 I、II 中香味物质种类数对比
Fig.3 Comparison of the numbers of aroma compounds in both types of Chinese liquor

清香型牛栏山二锅头酒和浓香型牛栏山白酒挥发性成分主要是由酯类化合物、醇类化合物、酸类化合物、醛类化合物和烷烃类化合物等构成, 但是两种白酒中所含的香味成分不同, 其主要呈香化合物的贡献率也不同。从图 3 可以看出, 酒样 I 中主要呈香化合物有酯类化合物、烷烃类化合物和醇类化合物, 占总数的 73% 左右。其中, 酯类化合物含量最多, 占总数的 40%, 其香气主要有水果香、花香和甜香^[8]; 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, 香气特征主要是水果香和花香。结合表 1 数据可看出, 酒样 I 中 3-甲基-1-丁醇、2-羟基-丙酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯和亚油酸乙酯贡献最大, 贡献率达到 55% 左右。酒样 I 中酯类化合物含量最多的是 2-羟基-丙酸乙

表1 液液萃取清香型白酒和浓香型白酒的GC-MS分析结果比较
Table 1 Comparison of aroma composition of both types of Chinese liquor as determined by GC-MS

序号	化合物名称	化学式	相对分子质量	相对含量/%	
				酒样 I	酒样 II
1	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	1.99	0.85
2	2-羟基-丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.13	6.71	2.15
3	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.48	5.82	1.60
4	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.15	—	0.81
5	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310.29	3.46	0.14
6	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308.27	3.53	1.70
7	9,12-亚麻油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308.5	0.66	—
8	1,2-对苯二甲酸重(2-甲基丙基)酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	278.34	0.21	—
9	7-甲基-Z-十四烯-1-醇酯	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	1.77	—
10	丁酸乙酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	0.17	0.53
11	氯乙酸壬酯	C ₁₁ H ₂₁ ClO ₂	220.74	0.33	—
12	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.12	0.21	58.20
13	乙酸辛酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	0.86	—
14	壬基氯甲酸酯	C ₁₀ H ₁₉ ClO ₂	206.71	0.31	—
15	庚酸乙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	—	1.07
16	甘油乙酸酯	C ₅ H ₁₄ O ₆	218.2	—	0.49
17	甲酸己基酯	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.18	—	0.03
18	2-(丙氧基碳酸氨基)-N-氨基甲酸乙酯	C ₇ H ₁₄ N ₂ O ₅	206.2	—	0.03
19	3-甲基丁基丁酸酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	—	0.02
20	乙酸己基酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	—	0.13
21	己酸丁酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	—	0.13
22	2-甲基丁基己酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.29	—	0.09
23	十四酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	—	0.03
24	十八酸乙酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.53	—	0.06
25	(Z,Z,Z)-9,12,15-次亚麻油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306.48	—	0.10
1	乙醇	C ₂ H ₆ O	46.07	39.97	0.72
2	3-甲基-1-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	88.15	17.77	4.58
3	1-丙醇	C ₃ H ₈ O	60.18	1.45	0.20
4	2-甲基-1-丙醇	C ₄ H ₁₀ O	74.07	3.10	1.11
5	1-丁醇	C ₄ H ₁₀ O	74.12	0.34	—
6	1-十一醇	C ₁₁ H ₂₄ O	172.31	0.32	—
7	2-丁醇	C ₄ H ₁₀ O	74.12	—	0.02
8	己醇	C ₆ H ₁₄ O	102.17	—	0.63
9	戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88.15	—	0.60
10	二甲基矽烷双醇	C ₂ H ₆ O ₂ Si	92.17	—	0.12
11	(R)-(-)-2-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88.15	—	0.10
12	2-庚醇	C ₇ H ₁₆ O	116.2	—	0.08
13	环己醇	C ₆ H ₁₂ O	100.16	—	0.06
14	2,6-二甲基-4-庚醇	C ₉ H ₂₀ O	144.25	—	0.05
1	1,2-二羟基乙烷	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.1	1.04	—
2	异丁烷	C ₄ H ₁₀	58.12	1.39	—
3	环庚烷	C ₇ H ₁₄	98.19	0.22	—
4	2-氯-辛烷	C ₈ H ₁₇ Cl	148.67	1.74	—
5	4-(溴乙基)-庚烷	C ₈ H ₁₇ Br	193.12	0.51	—
6	6,6-二甲基-十一烷	C ₁₃ H ₂₈	184.36	0.22	—
7	1,1-双(2-乙烷基-1,3-二丙烷基)环己烷	C ₁₇ H ₃₂	236.44	2.70	—
8	2-溴代-辛烷	C ₈ H ₁₇ Br	193.12	0.19	—
9	1,1-二乙氧基乙烷	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.17	—	8.35
10	二十九碳烷	C ₂₉ H ₆₀	398.5	—	0.05
11	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	C ₉ H ₂₀ O ₂	160.25	—	0.06
12	1,1-二乙氧基-4-甲基丁烷	C ₉ H ₂₀ O ₂	160.25	—	0.10
13	1-甲基-1-n-辛基氧-1-硅代环戊烷	C ₁₃ H ₂₈ OSi	228.45	2.59	—
14	1-壬烯	C ₉ H ₁₈	126.24	0.23	—
1	n-十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.24	0.34	0.78
2	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.08	0.32	2.70
3	3-甲基-丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.13	0.38	—
4	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	0.40	—
5	丙氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂	89.09	—	0.09
6	异戊基己酸盐	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.29	—	0.14
7	十八烯酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282.46	—	0.09
8	(Z,Z)-9,12-亚麻油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280.45	—	0.18
1	乙醛	C ₂ H ₄ O	44.05	1.52	—
2	3-甲基正丁醛	C ₅ H ₁₀ O	86.13	—	0.03
其他类	1 5-氨基-6,6-二甲基-3-甲基三硫代-1,6-二氢-1,2,4-三嗪	C ₆ H ₁₂ N ₄ S	172.25	—	0.01

注：“—”表示未测出。

酯,其风味是菠萝香,味微涩。醇类化合物中含量最多的是3-甲基-1-丁醇,其具有杂醇油气味,刺舌。这些呈香化合物相互协调,可能使得清香型牛栏山二锅头酒具有清香纯正、余味爽净的特点,且口味醇甜、柔和、清香。

酒样Ⅱ中主要呈香化合物有酯类化合物、醇类化合物和酸类化合物,占总数的84%左右。结合表1数据,酒样Ⅱ中己酸乙酯、1,1-二乙氧基乙烷、3-甲基-1-丁醇、己酸和2-羟基丙酸乙酯贡献最大,贡献率高达85%,尤其是己酸乙酯,相对含量高达58%,其具有特殊窖香,味甜爽口,有愉快的气味,赋予浓香型白酒香味。研究证明,酸类化合物在白酒中的呈味作用大于它的呈香作用,它的主要呈味作用主要表现在有机酸贡献 H^+ ,使人感觉到酸味觉,并同时有酸刺激性感觉^[9-10]。己酸在酒样Ⅱ中酸类化合物含量最大,其具有强脂肪臭味,有刺激感。

3 讨 论

清香型牛栏山二锅头酒和浓香型牛栏山白酒经液液萃取结合GC-MS分析两种白酒的香味成分,共检测出65种香味成分,其中酯类化合物25种、醇类化合物14种、烷烃类化合物14种、酸类化合物8种、醛类化合物2种和其他类化合物1种。综合液液萃取得到的水溶性组分,中/碱性组分和酸性组分中的各香味成分,清香型牛栏山二锅头酒共检测出34种香味成分,酸性组分经GC-MS检测出的香味成分最多,中/碱性组分经GC-MS检测出的香味成分最少,但主要呈香物质在中碱性组分中含量最大。清香型牛栏山二锅头酒中酯类化合物含量较多是2-羟基-丙酸乙酯,而非乙酸乙酯,这与清香型白酒是以乙酸乙酯为主体复合香的白酒^[10]的研究结论不一致,这也可能是导致清香型牛栏山二锅头酒具有独特风格一个原因。浓香型牛栏山白酒共检测出43种香味成分,中/碱性组分经GC-MS检测出的香味成分最多,酸性组分最少,主要产香物质也在中/碱性组分中含量最大。浓香型牛栏山白酒的主体呈香物质是己酸乙酯,这与文献[8]中的结论相一致。

清香型牛栏山二锅头酒以高粱为原料,采用地缸发酵,清蒸清渣,发酵周期一般为21d,浓香型牛栏山

白酒则以高粱、小麦等5种粮食以合适的配比粉碎后为原料,采用窖泥发酵,发酵周期比清香型白酒要长,一般为40d左右。此外,清香型牛栏山二锅头酒和浓香型牛栏山白酒的发酵菌种也有一定的差异。酿酒原料和工艺的差异性导致香味成分存在差异,也就赋予了两种白酒在口感和味觉上有所不同。

参考文献:

- [1] ZHU Shukui, LU Xin, LI Keliang, 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.
- [2] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 35-40.
- [3] 李大和. 建国五十年来白酒生产技术的伟大成就[J]. 酿酒, 1999, 26(6): 19-31.
- [4] 范文来, 徐岩. 中国白酒风味物质研究的现状与展望[J]. 酿酒, 2007, 34(4): 31-37.
- [5] 曾祖训. 白酒香味成分的色谱分析[J]. 酿酒, 2006, 33(2): 3-6.
- [6] 丁云连, 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.
- [7] 季克良, 郭坤亮, 朱书奎, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J]. 酿酒科技, 2007, 153(3): 100-102.
- [8] 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.
- [9] 吴波, 张寒俊, 余珠花. 白酒中痕量挥发性有机物的固相微萃取 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 中国酿造, 2006(2): 69-73.
- [10] 余乾伟. 传统白酒酿造工艺[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 222.
- [11] FAN Wenlai, QIAN M C. Identification of aroma compounds in Chinese 'Yanghe Daqu' liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry[J]. *Flavour and Fragrance J*, 2006, 21(2): 333-342.
- [12] LOSCOS N, HERNANDEZ-ORTE P, CACHO J, et al. Evolution of the aroma composition of wines supplemented with grape flavour precursors from different varieties during accelerated wine ageing[J]. *Food Chemistry*, 2010, 120(2): 205-216.
- [13] 康明官. 清香型白酒生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 307-315.
- [14] 李增胜, 任润斌. 清香型白酒发酵过程中酒醅中的主要微生物[J]. 酿酒, 2005, 32(5): 33-34.
- [15] 全建波, 刘淑玲, 王东新. 清香型白酒香味成分贮存变化规律的研究[J]. 酿酒科技, 2004(2): 35-36.
- [16] 丁云连. 汾酒特征香气物质的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [17] 张恩. 浓香型洋河天之蓝和清香型二锅头大曲白酒特征香气成分研究[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
- [18] WILKES J G, CONTE E D, KIM Y Y, et al. Sample preparation for the analysis of flavors and off-flavors in foods[J]. *Journal of Chromatography A*, 2000, 880(1/2): 3-33.
- [19] DZIADAS M, JELEN H H. Analysis of terpenes in white wines using SPE-SPME-GC/MS approach[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 677(1): 43-49.