

色谱闻香技术 GC/O 在蒸馏酒中的应用

徐占成 王 双 徐姿静 张 毅 徐 飞

(四川剑南春集团有限责任公司,四川 绵竹 618200)

摘 要: GC/O(gas chromatography-olfactometry)技术是将气相色谱和人体感官相结合的一种分析方法,主要应用于各类食品中的气味成分分析。介绍了 GC/O 的工作原理、优点和具体分析方法,并且着重介绍了国内外几个应用 GC/O 技术分析蒸馏酒的实例,以此来探讨 GC/O 技术在蒸馏酒领域当中的应用和研究前景,希望此技术能对蒸馏酒中的香味活性物质分析起到更大的作用。

关键词: 气相色谱-闻香法(GC/O); 香味物质; 蒸馏酒

中图分类号:O657.71;TS262.3;TS261.7

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)06-0042-03

Application of GC/O Technology in Distilled Spirits

XU Zhancheng, WANG Shuang, XU Zijing, ZHANG Yi and XU Fei

(Sichuan Jian'nanchun Group Co.Ltd., Mianzhu, Sichuan 618200, China)

Abstract: GC/O (gas chromatography-olfactometry) is an analytic method combining gas chromatography with human sense. It is widely used in the analysis of flavoring substances in foods. In this paper, the basic principles, the advantages, and the analytic methods of GC/O were introduced. Some GC/O analytic examples of distilled spirits at home and abroad were elaborated. Then the application of GC/O technology in distilled spirits and its research prospects were discussed. We hoped that such technology could play more important roles in the analysis of flavoring substances of distilled spirits.

Key words: gas chromatography-olfactometry (GC/O); flavoring substances; distilled spirits

酒在人类历史上起着不可或缺的作用,适量的饮酒有利于人们的身体健康。蒸馏酒是整个酒类家族中最重要的一员。不论是中国的白酒还是外国的蒸馏酒如白兰地、威士忌等,其都含有不同的滋味和香味,而这些都取决于酒中的微量化合物。

蒸馏酒中的很多化合物的沸点比较低,易于挥发,所以 GC 是分析这些物质的首选方法;而 MS 在未知物质的定性方面则有着显著优势。国内大部分针对白酒的研究都基于 GC 或 GC/MS 两种方法,并且确定出脂类、酸类、醛类、酮类、杂环类、缩醛类物质为白酒中的主要化合物^[1]。虽然,白酒乃至其他食品含有大量的挥发性化合物,但是只有一小部分化合物有着香味活性,也就是对食品香味起贡献作用^[2];还有一些香味化合物由于含量很低,不能被 GC 或 GC/MS 检测出来,所以 GC 和 GC/MS 不能从气味上来确定化合物对食品香味所起的作用。而 GC/O 技术的出现正好弥补了这个缺陷。

GC/O 是一种可以进行食品气味检测的技术。GC/O 的主要特点是将人的鼻子作为一个重要的检测器^[3]。利用 GC/O 技术对蒸馏酒进行研究,人们不仅可以检测出

酒的复合香气是由哪几种气味组成的,而且可以确定出每种香味活性物质对整体香气的贡献程度,有利于人们在蒸馏酒的生产中提高主体香浓度,降低那些不利于整体香味的微量化合物的含量。所以,GC/O 技术在蒸馏酒研究方面起着非常重要的作用。

1 GC/O 的原理和主要研究方法

早在 20 世纪 60 年代,Fuller 等人就直接吸闻从色谱柱中流出的分析组分,这是人们最早利用自己的鼻子来对香味成分进行检测;Dravnieks 和 O'Donnel 于 1971 年发明了一种专门的 GC/O 装置,极大降低了嗅闻时的不便^[4]。在其后几十年中,人们对此技术进行了无数次的改进,最终使 GC/O 成为了一种比较成熟的技术手段。GC/O 的原理非常简单,它是在气相色谱柱末端添加一个分流装置,并且设定好一定的分流比例,使得进入色谱柱的化合物在色谱柱末端分流,其中一部分化合物进入色谱的检测器,而另一部分化合物则进入到气味检测器。研究人员可以通过气味检测器上的气体出口来对已分离的化合物进行嗅闻分析。在分析过程中,研究人员不仅要

收稿日期:2011-04-01

作者简介:徐占成(1948-),男,四川乐至人,总工程师,教授级咨询师,高级工程师,中国酿酒大师,享受国家特殊津贴的专家,共有 15 项科研成果,28 次获部、省级科技成果奖,出版科技专著 4 部,发表论文数十篇。

记下嗅闻到的各种气味的具体感觉,还要记录下气味的强度和持续时间等。最后研究人员对照 GC 和 MS 的分析结果,来判断某种化合物所具有的具体气味。

目前,GC/O 主要有 3 种分析方法:稀释分析法、检测频率法和感觉强度法^[5]。

稀释分析法是通过逐步稀释样品使其达到感觉阈值,从而评估物质香味的一种方法,此法包括愉悦度分析法和香味萃取稀释法(AEDA);检测频率法是利用一组评估员来对香味物质进行感知,从而对香味物质进行评估的方法。此法通过能嗅闻到某种香气的评估员的数量来推测香气的强度。感觉强度法则是利用在色谱出峰时同时感觉到的香气强度来对香味物质进行评估的方法,它包括 Osme 法^[6]。

GC/O 还可以与其他 GC 分析方法联合起来,比如 SPME 和顶空技术。丁云连、范文来等人利用 GC/O 强度法和 GC/MS 在衡水老白干中发现了 107 种香味成分^[7]。而在其他食品领域,研究人员利用这些方法确定出了许多种香味活性成分。Bazeome 等利用 GC/O 强度法和 SPME 确定出丁酸乙酯、反式-2-壬醛、正癸醛、辛醛和另外 3 种未知化合物为未杀菌的橙汁中的香味活性物质^[8];Arena 使用检测频率法和 SPME 在 Moro、Tarocco 和 Valencia 的柑桔果汁中找到了 22 种香味活性物质^[9]。另外,在香精、固体食物等方面的研究中,GC/O 也发挥着重要作用。

2 GC/O 技术在研究中的应用

2.1 利用 GC/O 技术分析中国浓香型白酒的特征香味成分^[10]

范文来和 Micheal C.Qian 将某中国浓香型名优白酒经过萃取前处理,把其中的化合物分为酸/水溶性、碱溶性和中性三大类,然后利用 GC/O 和 GC/MS 检测其中的香味物质,最后在此白酒中确定出了 132 种香味活性化合物;其中有 6 个未知化合物在 GC/O 中被检测出来,但是在 GC/MS 中没有被发现。

研究人员利用香味萃取稀释法(AEDA)研究对此名优白酒特征香味贡献最大的化合物。结果显示,乙酯类化合物是对此浓香型白酒香气贡献最大的一类化合物;而各种醇类、醛类、缩醛类、吡嗪类、呋喃衍生物、内酯类以及含硫和酚的化合物也是对香味有重要贡献的化合物。通过比较这些化合物的 FD(flavor dilution)因子,研究人员确定出丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、己酸丁酯、3-甲基丁酸乙酯、己酸以及 1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷($FD \geq 1024$)为此白酒中最重要的香味活性化合物。这些香味活性化合物中,除了己酸外,其他的化合物散发着水果香、花香、苹果香以及菠萝香,令人愉悦的香气。这项研究还显示,萃取分离技术对于确定白酒中的香味物

质非常有用,它可以显著降低白酒中各种香味物质在 GC/O 和 GC/MS 分析过程的相互影响。

2.2 利用 GC/O 技术分析新蒸馏出的 Cognac 白兰地的特征香味成分^[11]

通过 GC/O 和 GC/MS 的联用,Gerald Ferrari 等人对新蒸馏出的法国 Cognac 白兰地进行了研究。Cognac 白兰地产于法国 Charente Maritime 地区,它主要由 Ugni 白葡萄所酿造出来。不同种类的葡萄所酿造出的 Cognac 具有不同的风味特点。实验人员事先经过香味培训,然后结合 GC/O 和 GC/MS 技术,对 3 种各具特点的新蒸馏出的 Cognac 白兰地进行香味研究。研究结果表明,GC/MS 所检测出的 150 种挥发性物质中,只有 34 种化合物对于酒的香气具有主要贡献作用:Cognac 酒中的奶油味是由联乙酯产生的;干草味则由橙花叔醇产生的;Z-3-己烯-1-醇表现的是青草味;酸橙树味则是由芳樟醇所带来的;乙酸苯乙酯则散发着玫瑰香味。在以前的研究中,人们认为 Cognac 中的玫瑰香味是由 2-苯基乙醇产生的,但是在 Gerald Ferrari 的实验中,乙酸苯乙酯比 2-苯基乙醇更容易对玫瑰香味产生影响。在 3 个样品中,乙酸苯乙酯的 NIF(nasal impact frequency)值都要大于 2-苯基乙醇。

研究显示,许多存在于老熟的 Cognac 白兰地中的香味物质,在新蒸馏出的原酒中就存在了,所以研究人员推断 Cognac 白兰地中许多香味物质可能就来自于白葡萄本身所具有的化合物。

2.3 利用 GC/O 技术分析法国 Calvados 白兰地的特征香味成分^[12-13]

Hugues Guichard 等人将 AEDA 和检测频率法联合使用,对法国 Calvados 白兰地做了详尽研究。研究人员对 8 个蒸馏酒样品进行 GC 直接进样分析,从中确定出的化合物超过了 120 种;然后用戊烷萃取蒸馏酒样品,利用 GC/O 对其进行分析,发现了 71 种香味化合物;研究人员去掉其中 18 种香味指数小于 10 的化合物,再通过感官评估将这些化合物分级,从中确定出了 19 种构成 Calvados“香味骨架”的化合物,其中有对香味起积极作用的化合物,也有起消极作用的化合物。

研究表明,在 Calvados 白兰地中,3-甲基丁基-2-烯-1-醇表现为青草味,而 1,1,3-三甲氧基丙烷则表现为丙烯醛般刺激性气味。这两种化合物被认为对 Calvados 的香味有负面效应。而酚类衍生物如 2-苯基乙醇和乙酸苯乙酯则表现为花香气味;2-甲基丙酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯这类低分子量的酯类则表现为水果香气。所有,这些香味化合物都保持着一种微妙的平衡关系,正是这种关系使得 Calvados 散发着独特的香味。通过实验,研究人员还认为,香气的相对强度和香气指数之间存在着相关性,这样就可以使人们确定出各种香气的检测阈值,而香

气的检测阈值又可以确定出香气内标化合物的浓度;那么如果研究人员确定出了不同香气的检测阈值,在以后的研究中,只使用合适浓度的内标化合物就可以代替闻香法所起的作用。

从以上3个GC/O的应用实例中不难看出,GC/O技术在分析蒸馏酒香味物质的研究中起到了非常大的作用,特别是在GC/O和其他一些分析技术联合使用的情况下。在这3种分析方法中,范文来和Micheal C.Qian所使用的方法比较适合中国白酒的研究,因为中国白酒所含化合物的种类和含量要远多于国外的蒸馏酒,所以把化合物按照酸/水溶性、碱溶性和中性这三大类进行分离是非常有利于接下来的香味分析的。在Hugues Guichard等人进行的研究中,研究人员确定出19种构成Calvados白兰地“香味骨架”的化合物,“香味骨架”成分的确定引起了作者的极大兴趣,在中国白酒中是否也存在由不同化合物所组成的“香味骨架”呢?这些化合物之间又存在怎样的联系呢?而这些问题都可以利用GC/O技术来解决的。

3 GC/O分析技术的展望

GC/O技术不仅在蒸馏酒研究方面起着重要作用,在其他食品领域也起着关键作用,比如鉴定火腿肠香味、鉴定烤肉香味等。但是就像其他检测技术一样,GC/O也有着自己的缺陷和不足:比如在样品的前处理过程中,如果使用顶空加热的话,就得避免在加热过程中分解掉样品中的香味物质或者产生新的香味成分;在分析方面,某些不稳定的挥发性物质会在GC进样口由于高温加热而分解,或者生成新的香味物质;另外,在香味检测方面,检测人员嗅觉灵敏度的下降会对GC/O结果产生极大影响,尤其是在分析时间过长或者分析物种类过少的情况下^[6]。所以,GC/O技术仍然需要不断地提升和发展。

GC/O解决了GC和GC/MS在蒸馏酒香味检测方面的缺陷,但是只利用GC/O技术来研究蒸馏酒是不够的;GC图谱中化合物的保留因子,MS所获得的化合物结构信息等,都对蒸馏酒的研究有重要作用。所以,GC/O必须与GC、GC/MS、HS等技术联合起来,才能更容易、更全面地对蒸馏酒进行研究。

参考文献:

- [1] 徐占成.酒体风味设计学[M].中国酒丛书,北京:新华出版社,2003.
- [2] Guth H, Grosch W. In: Teranishi R, Wick EL, Hornstein I, editors. Flavor Chemistry[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum. 1999, 377-386.
- [3] 宋焕禄, 夏玲君. 香味检测技术-GC/O的应用[J]. 食品与发酵工业, 2006(1): 83-87.
- [4] Dravnieks A. O'Donnell[J]. Agric Food Chem, 1971(19): 1049-56.
- [5] Yu Qiao, Bi Jun Xie et al. Characterization of aroma active compounds in fruit juice and peel oil of Jincheng sweet orange fruit (Citrus sinensis (L.) Osbeck) by GC-MS and GC-O[J]. Molecules, 2008(13): 1333-1344.
- [6] Ruth, S.M. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review[J]. Biomol. Eng, 2001(17): 121-128.
- [7] 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(4): 109-113.
- [8] Bazemore, R.; Goodner, K.L.; Rouseff, R.L. Volatiles from unpasteurized and excessively heated orange juice analyzed with solid phase microextraction and GC-olfactometry[J]. Food Sci, 1999(64): 800-803.
- [9] Arena, E.; Guarrera, N.; Campisi, S.; Nicolosi Asmundo, C. Comparison of odour active compounds detected by gas-chromatography-olfactometry between hand-squeezed juices from different orange varieties[J]. Food Chem, 2006(98): 59-63.
- [10] Fan, W.L.; Qian, M.C. Characterization of aroma compounds of Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis[J]. Agric. Food Chem, 2006(54): 2695-2704.
- [11] Ferrari, G.; Lablanquie, O.; Cantagrel, R.; Ledauphin, J.; Payot, T.; Fournier, N.; Guichard, H.; Determination of key odorant compounds in freshly distilled Cognac using GC-O, GC-MS, and sensory evaluation[J]. Agric. Food Chem, 2004, 52, 5670-5676.
- [12] Guichard, H.; Lemesle, S.; Ledauphin, J.; Barillier, D.; Picoche, B. Chemical and sensorial aroma characterization of freshly distilled calvados. 1. Evaluation of quality and defects on the basis of key odorants by olfactometry and sensory analysis[J]. Agric. Food Chem, 2003(51): 424-432.
- [13] Ledauphin, J.; Guichard, H.; Saint-Clair, J.-F.; Picoche, B.; Barillier, D. Chemical and sensorial aroma characterization of freshly distilled calvados. 2. Identification of volatile compounds and key odorants[J]. Agric. Food Chem, 2003(51): 433-442.

2011年第一季度我国啤酒累计产量915.5万千升

本刊讯 据《糖酒快讯-食品资讯》报道,2011年第一季度我国啤酒累计产量915.5万千升,同比增长7.8%,增速比去年同期增0.45个百分点。国内啤酒企业今年上半年大麦采购已基本结束,成本锁定,因此盈利能力将取决于提价幅度。发改委近期对酒企涨价进行窗口指导时对啤酒涨价“表示理解”,意味着全行业仍有继续提价的可能,但在政府严控通胀的背景下,提价幅度可能有限。(江砂荐)

来源:糖酒快讯-食品资讯 2011-05-04