

高粱蒸煮香气成分的研究

练顺才, 谢正敏, 叶华夏, 李扬华, 王芳, 伍运红

(五粮液股份公司技术中心, 四川 宜宾 644007)

摘要: 用同时蒸馏萃取法(SDE)和固相微萃取法收集高粱蒸煮时产生的香气成分, GC-MS大体积进样方式分析, 共检出高粱蒸煮时产生的香气成分108种。其中, 烃类21种、醛类15种、酮类13种、醇类17种、酸类7种、酯类7种、苯类7种、酚类6种、杂环类15种。单个组分含量较高的有壬醛(8.436%)、4-乙烯基愈创木酚(9.026%)和2,3-二氢苯并呋喃(5.506%)等。比较了东北高粱、川南本地高粱和杂交高粱, 高粱和其他粮食蒸煮时产生的香气成分的差别。

关键词: 高粱; 香气成分; 同时蒸馏萃取; 固相微萃取; 大体积进样

中图分类号: TS261.2; O658; TS262.3; TS261.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2012)03-0040-03

Research on the Flavouring Compositions of Sorghum

LIAN shuncai, XIE Zhengmin, YE Huaxia, LI Yanghua, WANG Fang and WU Yunhong

(Technical Center of Wuliangye Co.Ltd., Yibin, Sichuan 644007, China)

Abstract: The flavoring compositions of sorghum were extracted by simultaneous distillation extraction method (SDE) and headspace-solid phase micro extraction method (SPME) and then analyzed by GC / MS with large volume direct injection sampling. There were 108 kinds of flavoring compounds detected including 21 kinds of hydrocarbons, 15 kinds of aldehydes, 13 kinds of carbonyl compounds, 17 kinds of alcohols, 7 kinds of acids, 7 kinds of esters, 7 kinds of aromatic compounds, 6 kinds of phenolic derivatives, and 15 kinds of mixed-loop compounds. The principal flavoring compounds were nonanal (8.436 %), 2-methoxy-4-vinylphenol (9.026 %), and 2,3-dihydro-benzofuran (5.506 %) etc. The difference in flavoring compositions between northeast sorghum and southern Sichuan sorghum and hybrid sorghum, sorghum, and other grains were also investigated and compared in this study.

Key words: sorghum; flavoring compositions; SDE; SPME; LVI

高粱是生产白酒的主要原料。在我国, 以高粱为原料生产白酒已有700多年的历史, 可谓独步世界, 久享盛名。正如俗语所说“好酒离不开红粮”, 闻名中外的五粮液、贵州茅台、四川剑南春、泸州老窖、山西汾酒等名酒无一不是以高粱作主料或主料之一酿造而成。

白酒的生产工艺之一是混蒸混烧。采用混蒸混烧工艺生产的白酒, 所用粮食的香气成分或多或少会进入酒中, 对酒的品质产生一定的影响, 所以对其香气成分的研究有利于更好地认识和研究白酒。目前, 高粱蒸煮香气成分的研究未见报道。粮食香气成分的研究主要采用的方法有溶剂萃取法、静态顶空技术、直接进样、固相萃取、固相微萃取和同时蒸馏萃取法等。笔者选用收集成分多、操作简便的固相微萃取法和同时蒸馏萃取法, 再结合大体积进样, 用GC-MS对东北高粱、川南本地高粱和杂交高粱蒸煮时产生的香气成分进行了分析, 共检出高粱蒸煮时产生的香气成分108种。

1 材料与方法

1.1 材料

东北高粱、川南本地高粱、杂交高粱。

1.2 仪器与方法

同《粮食香气成分分析方法的研究》^[1]。

1.3 数据处理方法

定性分析: 高粱香气成分经气相色谱分离形成其各自的色谱峰, 用GC-MS联用仪进行分析鉴定。各组分质谱经计算机谱库(NIST08)检索及资料分析, 再结合有关文献进行人工谱图解析, 确认香味物质的化学结构。重叠谱图对比不同品种高粱香气成分的差异。

定量分析: 对每个样的所有香气成分进行面积积分, 计算出其中每一个组分的百分比含量, 实现相对定量。

2 结果与分析

2.1 高粱香气成分的分析结果

收稿日期: 2011-12-12

作者简介: 练顺才(1963-), 女, 四川宜宾人, 硕士研究生, 高级工程师, 现任五粮液股份公司技术中心副主任, 从事酒类技术研究工作。

按照上述方法处理分析样品,得到的高粱挥发性香气成分总离子流图和百分含量数据,以杂交高粱的总离

表 1 同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取高粱香气成分分析结果

类别	化合物名称	占总香气成分百分含量(%)		类别	化合物名称	占总香气成分百分含量(%)	
		同时蒸馏 萃取法	顶空-固相 微萃取法			同时蒸馏 萃取法	顶空-固相 微萃取法
烃类	十二烷	0.600		酸类	戊酸	0.144	
	十三烷	0.314			己酸	2.732	1.941
	十四烷	0.995			肉豆蔻酸	1.346	
	十五烷	1.435	1.553		十五酸	0.795	
	十六烷	1.842	2.077		十八酸	0.735	
	十七烷	0.830	2.273		亚油酸	3.256	13.026
	十八烷		1.888		油酸	0.231	
	十九烷	0.623	2.444		苯甲酸		4.517
	二十烷	0.630	1.324	合计	7	9.239	19.484
	二十一烷	1.094		醇类	正丁醇	0.096	
	二十二烷	0.565			正戊醇	0.235	0.771
	二十四烷	0.582			2-戊醇	0.083	
	二十五烷	1.650			正己醇	1.522	1.663
	二十六烷	0.670			正庚醇	0.558	
	二十七烷	6.267			2-庚醇	0.245	
	二十九烷	1.562			正辛醇	2.750	1.214
	长叶烯	0.489			2-辛醇	0.288	
	1-十八烯	0.287			正壬醇	0.854	
	9-二十三烯	1.636			1-辛烯-3-醇	0.208	
合计	21	22.071	11.559		2-辛烯-1-醇	0.179	
酮类	2-戊酮		2.249		6-甲基-5-辛烯-2-醇	0.016	
	3-羟基-2-丁酮	0.035			3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.015	
	3-辛烯-2-酮	0.344			糠醇	0.134	
	2-癸酮	0.092			1-苯基乙醇	0.415	
	3-甲基-环戊烯-1-酮	0.233			苯甲醇	0.474	
	3,3,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	0.321			反式-橙花叔醇	0.489	
	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.661		合计	17	8.561	3.648
	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	0.336		酯类	乳酸乙酯	0.096	
	2,6,6-三甲基-1,4-环己二酮	0.398			棕榈酸甲酯	0.182	
	6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-酮	0.821			棕榈酸乙酯	0.955	0.763
	6,10,14-三甲基-2-十五酮	3.773			亚油酸乙酯	0.591	0.653
	6,10,14-三甲基-5,9,13-十五烯-2-酮	0.446			油酸甲酯	0.053	
	紫罗酮	0.144			油酸乙酯	0.411	0.834
	苯乙酮	1.507			丁内酯	0.612	
合计	13	9.111	2.249	合计	7	2.900	2.250
醛类	己醛	0.274	2.533	杂环类	2-戊基呋喃	0.020	3.379
	辛醛	0.192			2-(2-丙烯基)-呋喃	0.101	
	壬醛	8.436	1.586		5-乙基-二氢呋喃酮	0.338	
	2-庚烯醛	0.165			5-丙基-二氢呋喃酮	0.114	
	2-辛烯醛	0.624			5-丁基-二氢呋喃酮	0.197	
	2-壬烯醛	1.920			5-戊基-二氢呋喃酮	1.845	2.192
	2,4-壬二烯醛	0.477			二氢猕猴桃内酯	0.560	
	2,4-癸二烯醛	0.673			二甲基吡啶	0.194	1.436
	反,反-2,4-癸二烯醛	2.096			三甲基吡啶	0.062	
	2-十二烯醛	0.876			喹啉	0.528	
	糠醛	0.201			吡啶	1.145	1.319
	苯甲醛	0.228	3.603		2-乙酰基吡咯	0.099	
	苯乙醛	2.213			二苯并呋喃	0.623	2.142
	4-甲氧基苯甲醛	0.281	2.996		2,3-二氢苯并呋喃	5.506	6.339
	香草醛	1.000	2.404		苯并噻唑	2.464	3.126
合计	15	19.656	13.122	合计	15	13.796	24.852

续表1 同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取高粱香气成分分析结果

类别	化合物名称	占总香气成分百分含量(%)		类别	化合物名称	占总香气成分百分含量(%)	
		同时蒸馏萃取法	顶空-固相微萃取法			同时蒸馏萃取法	顶空-固相微萃取法
苯类	苯	0.316	2.663	酚类	苯酚	0.592	6.497
	1,3-二甲氧基苯	0.423	2.985		4-甲基苯酚	0.283	
	甲基苯	1.259	2.715		2-甲氧基苯酚	0.437	
	二甲苯	0.214	1.825		2,3,5-三甲基苯酚	1.061	
	三甲苯	0.145			4-乙基愈创木酚	9.026	5.051
	4-乙基-1,2-二甲氧基苯	0.451	1.364	合计	6	11.399	11.548
	萘	0.459	1.985				
合计	7	3.267	13.537				

子流图和分析数据为例,香气成分百分含量见表1,总离子流图见图1、图2。

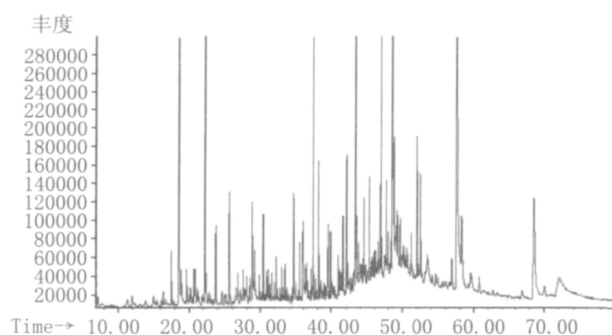


图1 同时蒸馏萃取法提取高粱香气成分的总离子流图

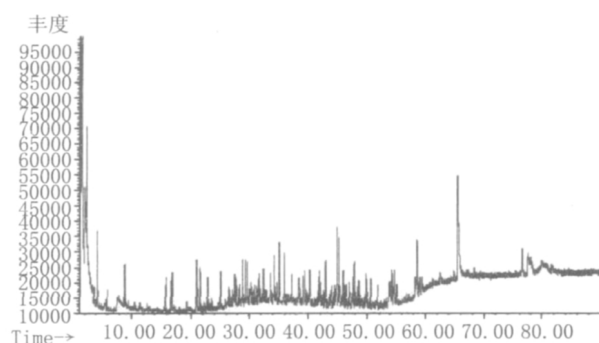


图2 固相微萃取法提取高粱香气成分的总离子流图

由图1、图2可知,同时蒸馏萃取法比固相微萃取法提取收集的组分更多、峰面积更大。两种方法对低沸点组分的收集都不足,同时蒸馏萃取法在氮吹时部分低沸点组分被带走,固相微萃取法因萃取温度较高本身就吸附较少。两种方法都对中间馏分收集较好。

由表1可知,同时蒸馏萃取法提取的高粱香气成分物质共108种,其中烃类21种、醛类15种、酮类13种、醇类17种、酸类7种、酯类7种、苯类7种、酚类6种、杂环类15种。含量较高的有壬醛(8.436%)、反,反-2,4 癸二烯醛(2.096%)、4-乙基愈创木酚(9.026%)、2,3-二氢苯并呋喃(5.506%)等。固相微萃取法提取的高粱香气

成分物质共37种,其中烃类6种、醛类5种、酮类1种、醇类3种、酸类3种、苯类6种、酚类2种、杂环类8种、酯类3种。

以同时蒸馏萃取检测结果计算,烷烃类、醛类、杂环类、酚类在高粱蒸煮香气成分中含量较高,其余的酸类、醇类、酮类、酯类、苯环类含量较低。单个组分含量较高的有壬醛(8.436%)、4-乙基愈创木酚(9.026%)、2,3-二氢苯并呋喃(5.506%)等。

2.2 不同品种高粱香气成分比较

通过比较发现,不同品种的高粱蒸煮时产生的香气成分种类和比例大体相同,存在细小差异,主要表现在:①川南本地高粱比东北高粱蒸煮后总的香气成分要多些,如二甲基吡啶、三甲基吡啶、2-丙氧基苯酚、5-甲基-二氢呋喃、葵酮等在东北高粱中含量相对较低,不易检出;②蒸煮香气成分中,东北高粱酸类物质比例大些,高沸点烷烃比例小些,其他无明显特点;③东北高粱蒸煮香气成分中,2,3,5-三甲基苯酚、植醇、糠醛、糠醇等含量高些,川南本地高粱几乎检不出;④杂交高粱的蒸煮香气成分特点不是很明显,是介于东北高粱和川南本地高粱之间,杂交高粱本身也是这两地高粱的杂交品种。

2.3 高粱与其他粮食的香气成分比较

用同一检测方法测定大米、糯米、玉米、小麦4种粮食蒸煮时产生的香味物质,与高粱的检测结果比较发现,高粱中壬醛的含量远远高于其他4种粮食,而其他物质也存在含量或比例上的不同,高粱香气的特征物质还需要进一步的研究。

3 讨论

3.1 根据香味物质与分子结构的理论可知,高粱蒸煮时产生的香气成分中烷烃物质很多,但可以肯定烷烃类物质不是高粱蒸煮的主要香气成分;检出的几种酯和酸也不是高粱蒸煮的主要香气成分。杂环类、酮类、醛类、醇类化合物可能是高粱蒸煮时产生的主要香气成分。

(下转第53页)

菌,然后再将固体试管菌种,固体斜面培养基及其他用具用酒精仔细擦洗,并将试管的棉花头在酒精灯上轻烧后放入无菌箱内。一手拿菌种和培养基试管,一手拿接种针在酒精灯火焰上灼烧,待冷却后拔去棉塞,并迅速把管口移近酒精灯火焰。拔下的棉塞应用手指夹住,从进入无菌箱到移出无菌箱均不能使棉塞与箱底接触。然后把接菌针伸进菌种的试管内,将针头插进培养基内冷却一下,挑取健壮菌种少许,迅速伸入待接种的试管内,在离管底约0.5 cm处,由下向上轻轻地进行划线接种,但不可将培养基表面划破。接种完结,将塞入试管内部分的棉花头在火焰上轻烧后,塞入已接种的试管内。接种后必须将接种针灼烧灭菌后才能进行第2次接种。在接种过程中,拔去棉塞的试管口不能离开火焰。接种完毕方可熄灯,将试管取出分别贴好标签,注明菌名和接种日期,进行保温培养。

2.2.2 液体试管培养

所用培养基与固体斜面培养基相同,只是不加琼脂。每支试管装入培养基10 mL,0.1 MPa高压灭菌30 min后,冷却,每一株固体斜面接种一支液体试管,37℃培养36 h,备用。

2.2.3 液体锥形瓶培养

所用培养基与液体试管培养基相同。每个锥形瓶装入培养基500 mL,0.1 MPa高压灭菌30 min后,冷却,每一支液体试管种子接种一个液体三角瓶,于37℃培养36 h,备用。

2.2.4 浅盘种子培养

麸皮加水(视麸皮粗细及气温而有所变化),拌匀,常压蒸1.5 h,或1.5 kg/cm²蒸40 min。将曲盒和竹片洗净,同时杀菌,接种用的容器也须一起杀菌。

将蒸好的麸皮移至接种时拌料的容器中,摊晾、接入三角瓶种子,充分拌匀,即装盘培养48 h,干燥备用。

2.2.5 通风曲制作

选用干燥、不发霉的新鲜麸皮,根据不同季节、气候和原料的吸水、排水性能等条件适量加水,拌匀后上甑蒸料。蒸料是使麸皮中的淀粉糊化,并杀死料内杂菌。采用常压蒸料,用一般的甑子即可。将拌匀的麸皮装甑蒸2 h,关汽出甑,扬麸摊晾接种。接种地面应保持清洁,切忌有

(上接第42页)

3.2 混蒸混烧白酒生产工艺,粮食蒸煮时产生的香味物质或多或少地随酒精分子进入酒中,加粮和不加粮蒸出的酒在感官上的区别说明了粮食香气对酒质的贡献。高粱是白酒生产的主要原料,尤其是单一粮食生产的白酒,除了关注常规指标外,还应关注高粱蒸煮时产生的香味物质。

高粱蒸煮时产生的香气成分几乎没有研究报道,更

生料。散冷接种操作必须迅速,以减少杂菌入侵机会。接种完成后,入池堆积培养,据曲池内曲子升温情况进行间歇式通风,控制品温,培养到种子成熟期即可出曲。

2.3 操作要点

要培养出品质优良的细菌通风曲,除了培养基的组成,培养过程中水分、温度、通风和时间、pH值、操作工艺等条件控制外,其他工艺需要注意:①对曲池、曲室和各种制曲用具在制曲前一定要进行严格的清洗和消毒;②制曲操作中要掌握一个“匀”字,主要包括:麸皮加水、翻拌均匀;曲料接种均匀;料层厚薄一致,保证通风量均匀;料层温度上下均匀;③成品曲应及时使用,避免存放时间过长,因为在存放过程中,曲容易老化,而且易感染杂菌。

成品曲质量:具有鲜艳的微黄色,显微镜检查,菌体数量多,整齐、肥大,不含有其他杂菌;手感疏松柔软,有一定的酱香及焦糊香味,略有一定的氨味。

成品的贮存与保管:麸曲不适宜长期保管贮存,最好在出室后立即使用,一般贮存时间不超过24 h。如果必须延长贮存时间,应将曲子平铺在干燥的地面上,以防止曲子吸潮和发热。

3 结束语

要为麸曲生产各工序创造良好的卫生环境,减少杂菌感染的机会。通风池和浅盘使用前一定要灭菌,种曲房、通风曲房及生产工具使用前要刷洗干净,如果出现染菌现象,应立即进行消毒灭菌。试管菌、三角瓶菌种一定要纯,各工序的培养温度、水分要控制好,要环环紧扣,方能做出优质细菌曲,应用于酿酒生产才能达到预期目的。

参考文献:

- [1] 朱秀珍,张伟,等.应用纯种微生物和自然微生物生产麸曲酱香白酒工艺探讨[J].酿酒,2001(3):42-43.
- [2] 吴广黔.贵州麸曲酱香白酒的酿造工艺特点[J].酿酒科技,2008(2):65-66.
- [3] 酿酒科技.白酒生产技术(讲义)[M].贵阳:酿酒科技杂志社,1982.
- [4] 杜鑫.固体酵母通风制曲生产工艺总结[J].酿酒科技,2011(1):68-69.

找不到特征香味成分的资料。鉴于高粱蒸煮时产生的香气成分很多,而且很复杂,方法本身又存在定量不准确的问题,因此,很多工作有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 练顺才,谢正敏,等.粮食香气成分分析方法的研究[J].酿酒科技,2011(8):31-35.
- [2] 陈翔,滕抗,等.白酒酿造原料对酒体风味影响的试验与讨论[J].酿酒,2008,135(1):19-22.