

# 白兰地蒸馏过程中主要挥发性芳香族化合物的变化规律研究

宋 普<sup>1</sup>, 郑向平<sup>1</sup>, 张葆春<sup>2</sup>, 孙祖莉<sup>1</sup>, 李记明<sup>2</sup>, 赵玉平<sup>1</sup>

(1.烟台大学生命科学学院, 山东 烟台 264005; 2.张裕集团公司技术中心, 山东 烟台 264000)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法, 分析了白兰地二次蒸馏过程中苯甲醛、1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘(TDN)、乙酸 2-苯乙酯、2-苯乙醇以及苯并噻唑的变化规律。结果发现, 苯甲醛、乙酸 2-苯乙酯和苯乙醇在酒体和次酒尾中含量较高, 在酒头和酒尾中含量较低; TDN 和苯并噻唑在酒头中含量较高, 在其他馏分中含量较低。

**关键词:** HS-SPME; GC-MS; 白兰地; 蒸馏; 芳香族化合物

**中图分类号:** TS262.38; TS261.4; TS261.7; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-9286(2013)02-0042-04

## Study on the Change Rules of Volatile Aromatic Compounds in Brandy during Distillation

SONG Pu<sup>1</sup>, ZHENG Xiangping<sup>1</sup>, ZHANG Baochun<sup>2</sup>, SUN Zuli<sup>1</sup>, LI Jiming<sup>2</sup> and ZHAO Yuping<sup>1</sup>

(1.College of Life Sciences, Yantai University, Yantai, Shandong 264005; 2. Technology Center of Changyu Wine Co. Ltd., Yantai, Shandong 264000, China)

**Abstract:** Headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) were used to analyze the elution of benzaldehyde, 1,1,6-trimethyl-1,2-dihydronaphthalene (TDN), 2-phenylethyl acetate, 2-phenylethyl alcohol and benzothiazole in brandy during the second distillation process. The results showed that benzaldehyde, 2-phenylethyl acetate and 2-phenylethyl alcohol were found in higher concentrations in cognac and secondes, and in lower concentrations in heads and tails; TDN and benzothiazole were in higher concentrations in heads, and in lower concentrations in other fractions.

**Key words:** HS-SPME, GC-MS, brandy, distillation, aromatic compounds

白兰地是一种蒸馏酒,以水果为原料,经过发酵、蒸馏、贮藏、陈酿而成,其中,以葡萄为原料酿造的蒸馏酒称为葡萄白兰地。通常所讲的白兰地,都是指葡萄白兰地<sup>[1]</sup>。目前,已发现白兰地中含有 400 多种挥发性化合物,其中芳香族化合物有 60 余种,来自于橡木桶陈酿过程的芳香族化合物有 28 种<sup>[2]</sup>,另外有 38 种芳香族化合物是源自于白兰地原料酒,包括甲苯、苯甲醛、苯甲酸甲酯、苯乙酮、苯甲酸乙酯、4-乙炔基苯甲醚、TDN、乙酸苯甲酯、水杨酸甲酯、苯乙酸乙酯、水杨酸乙酯、2,3-二甲氧基甲苯、乙酸 2-苯乙酯、愈创木酚、4-乙基-2-甲氧基苯甲醚、二羟基肉桂酸乙酯、苯甲醇、2-苯乙醇、苯并噻唑、4-甲基

愈创木酚、异丁酸 2-苯乙酯、丁酸 2-苯乙酯、甲基丁香酚、4-乙基愈创木酚、异丁香酚、3,4-二甲氧基苯乙烯、肉桂酸乙酯、己酸 2-苯乙酯、丁香酚、4-乙基苯酚、4-乙炔基愈创木酚、水杨酸己酯、对烯丙基苯酚、辛酸 2-苯乙酯、苯甲酮、十二酸 2-苯乙酯、十四酸 2-苯乙酯和十六酸 2-苯乙酯<sup>[3]</sup>。在这些化合物中,乙酸 2-苯乙酯和 2-苯乙醇赋予白兰地清幽的玫瑰花香<sup>[4]</sup>,苯甲醛具有典型的水果香气<sup>[5]</sup>,它们对白兰地的品质尤为重要;TDN 具有沥青味,在葡萄中以苷的形式存在,在发酵中游离出来,通过蒸馏进入原白兰地<sup>[1]</sup>;苯并噻唑具有橡胶味,目前对其研究较少。

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2011CM026)。

收稿日期:2012-09-04

作者简介:宋普(1988-),男,山东枣庄人,在读硕士研究生,研究方向为蒸馏酒风味分析。

通讯作者:赵玉平,副教授,Email:water168@ytu.edu.cn。

优先数字出版时间:2012-10-18;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20121018.1648.003.html>。

白兰地的酿造至今仍采用传统的蒸馏方法,目的是通过蒸馏获取白兰地中的芳香物质,为白兰地的品质奠定物质基础。原白兰地的蒸馏方法,是白兰地酿造的关键所在。白兰地的质量取决于原白兰地蒸馏的顺利进行,如果原白兰地的蒸馏方法不正确,就不能得到高质量的白兰地<sup>[1]</sup>。蒸馏如此重要,但关于蒸馏过程中芳香族化合物的变化规律还没有研究,本实验主要对乙酸 2-苯乙酯、2-苯乙醇、苯甲醛、苯并噻唑以及 TDN 在白兰地二次蒸馏过程中的变化规律进行研究,为白兰地蒸馏提供可操作依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、仪器

标准样品:苯甲醛标准品,购自 sigma 公司;TDN 标准品,购自 sigma 公司;乙酸 2-苯乙酯标准品,购自 sigma 公司;2-苯乙醇标准品,购自 sigma 公司;苯并噻唑标准品,购自 sigma 公司;NaCl(AR),由上海国药集团生产。

仪器:GC-MS-2010,日本岛津公司生产;DB-Wax 型色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),美国 Agilent 公司生产;SPME 萃取头 50 μm/30 μm CAR/DVB/PDMS(2 cm),美国 Supelco 公司生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品制备

白兰地的蒸馏是采用 2 次蒸馏,第 1 次蒸馏是对白兰地原料酒进行蒸馏,经过掐头、去尾,得到粗馏白兰地,第 2 次蒸馏是由粗馏白兰地蒸馏,经过掐头、去尾,获得原白兰地。本实验所制备的样品是在第 2 次蒸馏过程中以时间顺序来收集的,前 0.5 h 内每隔 5 min 收集 1 份样品,获得 6 份样品,以后每隔 1 h 取样 1 次,获得 15 份样品,共得到 21 份样品。

#### 1.2.2 样品的预处理

实验对样品的预处理采用的是顶空固相微萃取技术<sup>[9]</sup>。把蒸馏白兰地酒样用脱氧超纯水或色谱纯乙醇调配至酒精含量 10 %vol,然后取 5 mL 调配后的样品加入到 20 mL 的萃取瓶中,加入 2.0 g NaCl;小瓶内放入磁力搅拌转子,小瓶放入恒温水浴;预平衡温度 50 °C,10 min;萃取头首先在进样口中活化 10 min(250 °C);再将活化后的萃取头插入萃取小瓶中,暴露萃取头,萃取温度 50 °C,萃取时间 5 min,不分流进样。在 GC 进样口热解析 8 min(250 °C),实验结束后萃取头在 250 °C 下平衡 2 min,以消除后续实验影响。

#### 1.2.3 GC-MS 分析

GC 条件:色谱柱为 DB-Wax (30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度 250 °C,载气 He,流速 2 mL/min,

检测器温度 250 °C。

程序升温:初始温度 40 °C 保持 2 min,以 6 °C/min 升温至 100 °C,再以 5 °C/min 升温至 200 °C,后以 10 °C/min 升到 240 °C,保持 4 min,溶剂延迟 1 min。

MS 条件:EI 电离源,电子能量 70 eV,离子源温度 200 °C,接口温度 250 °C,质量扫描范围 30~500 m/z。

#### 1.2.4 外标法测定物质的含量

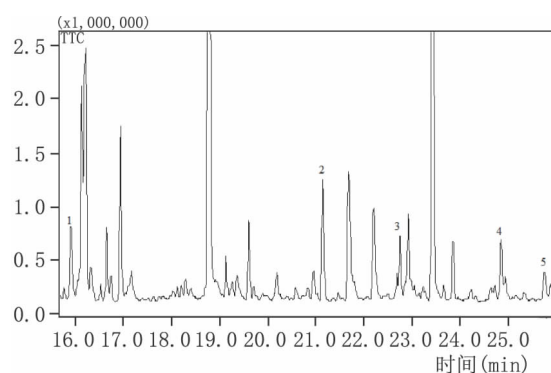
采用外标法进行全定量分析。用调配至酒精含量 10 %vol 的色谱纯乙醇按梯度稀释各标准溶液,做出标准曲线,然后根据标准曲线计算出各物质的含量。

每份样品进行 3 次平行实验,所得数据用 Microsoft excel 2003 进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 白兰地蒸馏过程成分的变化

白兰地蒸馏过程以酒身(主体酒)的第 8 份样品为主要分析样品,其挥发性成分总离子流色谱见图 1;几种主要芳香族化合物的保留时间及沸点见表 1。



1. 苯甲醛;2. TDN;3. 乙酸 2-苯乙酯;4. 2-苯乙醇;5. 苯并噻唑

图 1 第 8 份样品挥发性成分总离子流色谱

表 1 几种芳香族化合物的保留时间及沸点

化合物	保留时间 (min)	RI	沸点 (°C)	特征描述
苯甲醛	15.902	1510	180	花香,杏仁香
TDN	21.175	1714	242	沥青味,煤油味,焦糖味
乙酸-2-苯乙酯	22.78	1805	232	玫瑰花香,蜂蜜香
2-苯乙醇	24.859	1929	220	蜂蜜香,玫瑰花香
苯并噻唑	25.798	1947	231	烟熏味,橡胶味

### 2.2 白兰地第 2 次蒸馏过程中各指标变化

#### 2.2.1 乙醇体积分数的变化

白兰地第 2 次蒸馏过程中,将乙醇大于 78 %vol 的馏分作为酒头,乙醇在 78 %vol~57 %vol 之间的馏分作为酒身,乙醇在 57 %vol~20 %vol 之间的馏分作为次酒尾,乙醇在 20 %vol~2 %vol 之间的馏分作为酒尾。

蒸馏过程中乙醇体积分数的变化趋势见图 2。由图 2 可知,随着蒸馏时间的延长,酒中乙醇含量越来越低,这

与乙醇在蒸馏过程中的馏出规律相符合。其中,前6个组分为酒头,7到12组分为酒身,13到17组分为次酒尾,18到21组分为酒尾。

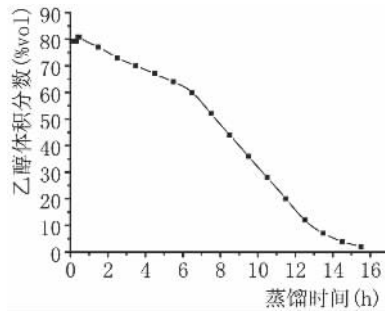


图2 蒸馏过程中乙醇体积分数变化趋势

### 2.2.2 苯甲醛含量的变化规律

苯甲醛具有水果香,可以由苯甲醇氧化生成,也可由苯丙氨酸经过脱羧、脱氨反应生成<sup>[7]</sup>。蒸馏过程中苯甲醛含量变化趋势见图3。其中,实际含量是指实际酒精度下苯甲醛在样品中的质量,以纯乙醇计含量是指将实际酒精度换算成酒精含量为100%vol时,苯甲醛相应的含量。

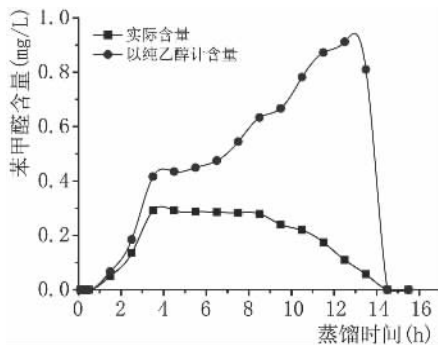


图3 蒸馏过程中苯甲醛含量变化趋势

由图3可知,苯甲醛自第7组份即酒身时开始馏出,在第9组份时实际含量达到最高,在第15组份即次酒尾后半部分实际含量开始下降,在酒尾中降至最低。而由于乙醇体积分数的下降趋势,苯甲醛以纯乙醇计,含量在18组份前呈上升趋势,在第18组份达到最大。这种变化趋势是由于苯甲醛沸点较高,并且亲水性较好的缘故。

### 2.2.3 TDN 含量变化规律

TDN 具有沥青味,有报告曾指出 TDN 对酒的风味有不利影响<sup>[8]</sup>,但也曾有人认为,沥青味是成熟雷司令酒的特征风味<sup>[9]</sup>。关于这种物质在白兰地中的作用还有待于进一步研究。在蒸馏过程中 TDN 含量变化趋势见图4。

由图4可知,TDN 在酒头时开始馏出,随着蒸馏进行一直呈降低趋势,在次酒尾和酒尾中含量几乎为零。这可能是由于 TDN 溶于乙醇并且亲水性较差所致。

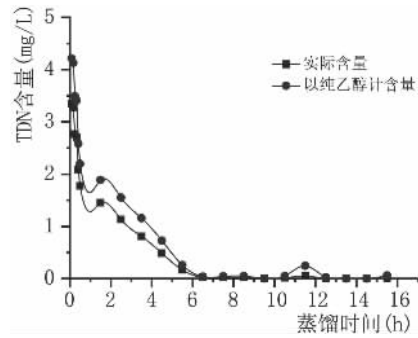


图4 蒸馏过程中TDN 含量变化趋势

### 2.2.4 乙酸-2-苯乙酯和 2-苯乙醇含量变化规律

乙酸-2-苯乙酯和 2-苯乙醇为白兰地提供淡雅清幽的玫瑰花香,是对白兰地品质有着极为重要作用的2种芳香族化合物。通常认为 2-苯乙醇对酒的玫瑰花香起主要作用,但也有研究认为乙酸-2-苯乙酯起着更大作用<sup>[4]</sup>。蒸馏过程中乙酸-2-苯乙酯和 2-苯乙醇含量变化趋势见图5和图6。

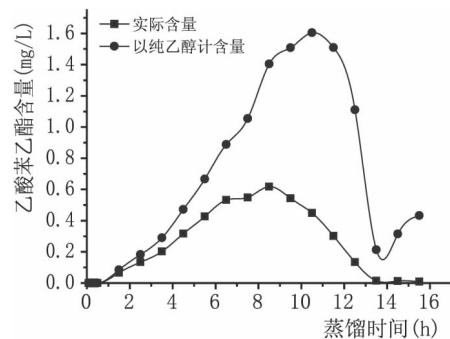


图5 蒸馏过程中乙酸-2-苯乙酯含量变化趋势

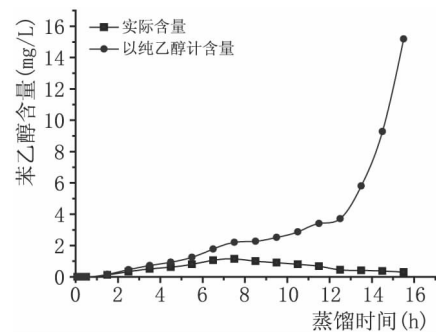


图6 蒸馏过程中 2-苯乙醇含量变化趋势

由图5和图6可知,乙酸-2-苯乙酯和 2-苯乙醇与苯甲醛含量变化趋势相似,都是从酒身开始馏出,在次酒尾中含量较高,在酒尾中有下降趋势。这是由于它们沸点都相对较高,并且亲水性较强所致。

### 2.2.5 苯并噻唑含量变化规律

苯并噻唑具有橡胶味,一般不认为是科涅克或苹果白兰地的特征香气<sup>[10]</sup>。但白兰地的风味是各种物质相互

调和的一种复杂结果,因此,本实验对苯并噻唑进行了研究。蒸馏过程中苯并噻唑含量变化趋势见图 7。

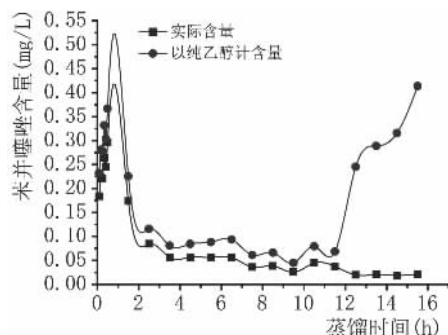


图 7 蒸馏过程中苯并噻唑含量变化趋势

由图 7 可知,苯并噻唑在酒头中含量较高,在其他馏分中含量都较低,而由于蒸馏过程中酒精含量越来越低,在酒尾中苯并噻唑以纯乙醇计含量反而较高。虽然苯并噻唑沸点相对较高,但由于其微溶于水,亲水性较差,因此主要随着乙醇蒸馏出来。

芳香族化合物对白兰地品质有着很重要的影响<sup>[11]</sup>,赋予白兰地优雅、醇厚的风味特征。本实验采用 GC-MS 方法对白兰地二次蒸馏过程中几种主要挥发性芳香族化合物进行研究,综合结果发现,苯甲醛、TDN、乙酸 2-苯乙酯、2-苯乙醇以及苯并噻唑的含量在蒸馏过程中呈现一定的规律性。

### 3 结论

采用 HS-SPME 结合 GC-MS 方法对白兰地二次蒸馏过程中几种主要芳香族化合物变化规律进行研究。结果表明,苯甲醛、乙酸 2-苯乙酯以及 2-苯乙醇都是从自酒身时开始馏出,在次酒尾含量达到最高,在酒尾时呈下降趋势,而 TDN 和苯并噻唑在酒头中含量最高,随着蒸馏的进行其含量越来越低。掌握白兰地主要化合物的变化规律,在酿造中根据蒸馏时间以及乙醇体积分数适时摘酒,对提高白兰地品质有着重要意义。

参考文献:

- [1] 王恭堂,酿造工业.白兰地工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2002.
- [2] 赵玉平,李记明,徐岩,等.张裕 XO 级白兰地挥发性成分的提取分离与鉴定[J]. 色谱,2008,26(2):212-222.
- [3] Ledauphin J, Saint-Clair J F, Lablanquie O, et al. Identification of trace volatile compounds in freshly distilled calvados and cognac using preparative separations coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(16):5124-5134.
- [4] Ferrari G, Lablanquie O, Cantagrel R, et al. Determination of key odorant compounds in freshly distilled cognac using GC-O, GC-MS, and sensory evaluation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(18):5670-5676.
- [5] Zhao Y, Li J, Xu Y, et al. Characterization of aroma compounds of four brandies by aroma extract dilution analysis[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2009, 60(3):269-276.
- [6] Zhao Y, Xu Y, Li J, et al. Profile of volatile compounds in 11 brandies by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Science, 2009, 74(2):90-99.
- [7] Fang Y, Qian M. Aroma compounds in Oregon Pinot Noir wine determined by aroma extract dilution analysis (AEDA)[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2005, 20(1):22-29.
- [8] Pisarnitskii AF. Formation of wine aroma: tones and imperfections caused by minor components (Review)[J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2001, 37(6):552-560.
- [9] Simpson RF, Miller GC. Aroma composition of aged Riesling wine[J]. Vitis, 1983, 22(1):51-63.
- [10] Ledauphin J, Basset B, Cohen S, et al. Identification of trace volatile compounds in freshly distilled Calvados and Cognac: Carbonyl and sulphur compounds[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(1):28-40.
- [11] Dunlevy JD, Kalua CM, Keyzers RA, et al. The production of flavour & aroma compounds in grape berries[J]. Grapevine Molecular Physiology & Biotechnology, 2009:293-340.

## 苏酒实业双沟新贵柔和新品登陆河南周口白酒市场

本刊讯 据报道,河南省周口市白酒销售市场竞争异常激烈,近日,在周口市畅销多年的苏酒实业又一核心产品高调亮相,欲用“温和、优雅、从容、和谐”的特色诱惑周口市酒民。

苏酒实业由双沟和洋河两大酒业集团组建,旗下的洋河海天梦系列及双沟青花瓷、珍宝坊系列在周口市酒水市场占有重要位置。刚上市的双沟柔和系列新品是继双沟珍宝坊以及双沟青花瓷之后,双沟酒业推出的又一主打品牌。它具有超前的品牌内涵、卓越的质量和精美的包装设计,是双沟酒业在顺应未来白酒行业发展的基础上,长期研发出的产品,它把健康饮酒、时尚饮酒的理念融入到了产品的技术创新和包装设计中。

代理双沟柔和系列新品的周口和聚商贸公司相关负责人张涛介绍,前两年她代理了双沟青花瓷,因酒质好深受市民喜爱,今年,她又顺势牵手了双沟柔和系列新品。她说,中国传统文化讲究和为贵,柔和的概念也符合人们追求和气生财的商道。双沟柔和主打平和之饮,温柔之美,把“健康饮酒,时尚白酒”的元素成功融入技术创新和包装设计中,突出表现了产品温和、优雅、从容、和谐的特色,是一款真正的一天可以喝两次的白酒。(小小荐)

来源 www.baijiu001.com 2013-1-9