

玉米蒸煮香气成分的研究

谢正敏 练顺才 叶华夏 李扬华 廖勤俭 王小琴

(五粮液股份有限公司技术中心,四川 宜宾 644007)

摘要: 结合同步蒸馏萃取法(SDE)和固相微萃取法测定五粮液酿酒用玉米的挥发性香气成分。用 GC-MS 以大体积进样方式分析,共检出 99 种组分,其中烃类 18 种,醛类 13 种,酮类 15 种,醇类 12 种,酸类 7 种,酯类 9 种,苯类 13 种,酚类 3 种,杂环类 9 种。含量较高的有 2,4-癸二烯醛(1.116%)、苯并噻唑(2.666%)、4-乙烯基愈创木酚(2.231%)、2,3-二氢苯并呋喃(1.982%)等。并对不同品种的玉米香气成分进行了比较。

关键词: 玉米; 香气成分; 同步蒸馏萃取; 固相微萃取; 大体积进样

中图分类号:TS261.2;TS261.4;TS261.7 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2012)09-0068-04

Research on the Flavoring Compositions of Maize

XIE Zhengmin, LIAN Shuncai, YE Huaxia, LI Yanghua, LIAO Qinqian and WANG Xiaoqin

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

Abstract: The volatile flavoring compositions of maize were extracted by SDE coupled with headspace-solid phase micro extraction method (SPME) and then analyzed by GC/MS with large volume direct injection sample. 99 compounds were detected including 18 hydrocarbons, 13 aldehydes, 15 carbonyl compounds, 12 alcohols, 7 acids, 9 esters, 13 aromatic compounds, 3 phenolic derivatives, and 9 mixed-loop compounds. The principal flavoring compositions were trans-2-trans-4-decadienal (1.116%), 2-methoxy-4-vinylphenol (2.231%), 2,3-dihydro-benzofuran (1.982%) etc. Besides, the difference of flavoring compositions of maize of different species was compared.

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

玉米,也称玉蜀黍。在我国,以玉米为原料生产白酒已有很多年的历史,正如俗语“玉米产酒甜”,这充分说明了玉米对酒质有着明显的影响作用。国家名酒五粮液就是以玉米等 5 种粮食作为原料酿制而成,具有独特的风味与品质。浓香型酒是混蒸混烧工艺,即蒸酒的同时也把粮食蒸熟,在粮食蒸煮过程中产生大量醛、酮、酯、醇、酸及杂环化合物等香气成分进入酒中,成为浓香型酒香气成分的重要组成部分,所以粮食蒸煮香气成分是影响酒质的关键因素之一。长期以来,人们对粮食质量的判别主要是依靠感官鉴定和一些理化分析数据,尚未发现一种有效判定粮食质量好坏的指标体系。感官评价能否上升到对微量香气成分精确的检测评价,这值得酿酒行业工作者去探索和研究。

资料显示,现在对于米饭香气成分的研究较多,玉米、小麦、高粱香气成分的研究相对较少,国内几乎没有报道。本实验拟通过对不同品种玉米蒸煮香气成分的检测分析,发现某些科学规律,为白酒酒质的评价提供一些理论指导,推动生产技术的不断完善,为粮食质量标准的制定提供理论基础。

本课题组以东北玉米作为试验材料,利用同步蒸馏萃取法(SDE)和固相微萃取法(SPME)与 GC-MS 大体积进样方式相结合的方法,对样品进行分离萃取、定性分析、相对定量等,以期对相关研究提供实验思路及方法。

1 材料与方法

1.1 材料

原料:东北玉米、本地玉米、糯玉米。

仪器设备:顶空-固相微萃取装置一套^[1],SUPELCO 手动固相微萃取手柄 2 支,各种极性各种厚度的固相微萃取头各 1 支;同步蒸馏萃取装置 1 套;Agilent7890N-Agilent5975N 气-质联用仪;可调恒温水浴锅。

试剂:二氯甲烷,乙醚,正己烷,均为分析纯。

1.2 实验方法

参考《粮食香气成分分析方法的研究》^[1]。

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 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

收稿日期:2012-05-02

作者简介:谢正敏,女,四川宜宾人,工程师,主要从事酒类分析研究工作。

通讯作者:练顺才,女,四川宜宾人,高级工程师,硕士研究生,现任宜宾五粮液股份公司技术中心主任,主要从事酒类技术研究工作,发表论文数篇。

比不同品种高粱香气成分的差异。

定量分析:采用归一化算法,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、相对定量。

2 结果与分析

2.1 玉米蒸煮香气成分的检测结果

按照上述方法处理分析样品,得到玉米蒸煮香气成分总离子流图和百分含量数据,以杂交高粱的总离子流图和分析数据为例。总离子流图见图1、图2,香气成分百分含量见表1。

由表1可知,同时蒸馏萃取法提取的玉米香气成分物质共检出99种,其中烃类18种,醛类13种,酮类15种,醇类12种,酸类7种,酯类9种,苯类13种,酚类3种,杂环类9种。含量较高的有2,4-萜二烯醛(1.116%),苯并噻唑(2.666%),4-乙炔基愈创木酚(2.231%),2,3-二氢苯并呋喃(1.982%),棕榈酸(37.615%),油酸

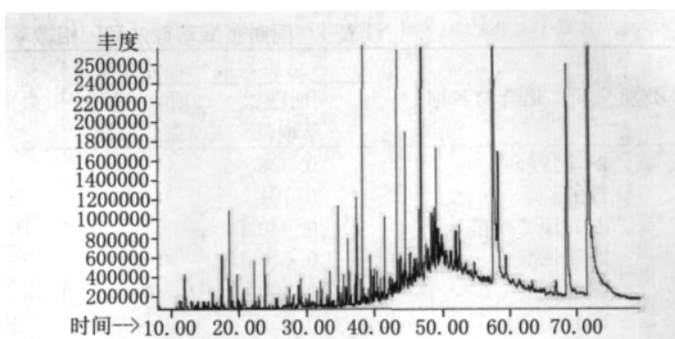


图1 同时蒸馏萃取法提取玉米蒸煮香气成分的总离子流图

(9.527%),亚油酸(25.433%)等。固相微萃取法提取的高粱香气成分物质共44种,其中烃类9种,醛类6种,酮类3种,醇类4种,酸类3种,苯类9种,酚类1种,杂环类5种,酯类4种。

分析比较两种方法的试验结果,以同时蒸馏萃取检测结果计算。在玉米蒸煮香气成分中,酸类化合物含量最高,占74.292%,醛类(4.711%)、烷烃类(3.895%)、杂环类

表1 同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取玉米蒸煮香气成分分析结果

(%)

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	0.747	—	酸类	月桂酸	0.244	—
	十三烷	0.100	—		肉豆蔻酸	0.334	—
	十四烷	0.161	—		棕榈酸	37.615	52.340
	十五烷	0.075	—		9-十六烯酸	0.642	—
	十六烷	0.244	0.444		十八酸	0.497	—
	十七烷	0.157	0.296		油酸	9.527	9.917
	十九烷	0.254	0.325		亚油酸	25.433	9.847
	二十烷	0.282	0.215	合计	7	74.292	72.104
	二十一烷	0.582	0.385	酯类	乳酸乙酯	0.026	0.125
	二十二烷	0.206	0.501		丁内酯	0.224	—
	二十四烷	0.133	0.465		肉豆蔻酸乙酯	0.059	—
	二十五烷	0.060	0.369		棕榈酸甲酯	0.232	—
	二十六烷	0.130	0.602		棕榈酸乙酯	1.121	0.968
	1-十二烯	0.036	—		油酸甲酯	0.106	—
	2-乙基-3-甲基-1,3-己二烯	0.079	—		油酸乙酯	0.398	—
	1-十六烯	0.037	—		亚油酸甲酯	0.204	0.269
	1-十八烯	0.402	—		亚油酸乙酯	0.760	0.951
醛类	鲨烯	0.210	—	合计	9	3.130	2.313
	合计	3.895	3.602	醇类	1-戊醇	0.135	0.124
	3-甲基-2-丁烯酮	0.027	—		1-己醇	0.616	0.362
	己烯酮	0.030	—		1-辛烯-3-醇	0.190	—
	3-羟基-2-丁酮	0.123	—		2,2,4-三甲基-2-环己烯-1-醇	0.152	—
	2,3-辛二酮	0.034	—		1-辛醇	0.024	0.112
	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.064	—		2,6-二甲基环己醇	0.151	—
	3-辛烯-2-酮	0.036	0.210		2-辛烯醇	0.048	—
	3-壬烯-2-酮	0.039	0.185		2-呋喃甲醇	0.077	—
	3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	0.046	—		1-壬醇	0.134	—
	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.059	—		3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇	0.050	—
	茶香酮	0.052	—		橙花醇	0.252	0.225
	2-氢-紫罗酮	0.133	—		6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-醇	0.083	—
	紫罗酮	0.151	—	合计	12	1.912	0.823
	6,10-二甲基-5,9-十一烯-2-酮	0.536	—	醛类	己醛	0.505	0.285
	紫罗酮	0.196	0.465		辛醛	0.059	—
	6,10,14-三甲基-5,9,13-十五烯-2-酮	0.498	—		2-庚烯醛	0.267	—
合计	15	2.024	0.860		壬醛	1.116	0.209

续表1 同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取玉米蒸煮香气成分分析结果

(%)

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
醛类	2-辛烯醛	0.328	—	杂环类	5-戊基-二氢呋喃酮	0.268	0.388
	糠醛	0.101	0.113		2,3-二氢苯并呋喃	1.982	5.163
	2,4-庚二烯醛	0.040	—		吡啶	0.210	0.558
	2-壬烯醛	0.644	0.189		二苯并呋喃	—	0.353
	藏红花醛	0.300	—		二苯并呋喃酮	—	1.052
	2,4-壬二烯醛	0.054	—	合计	9	5.640	7.514
	2-十一烯醛	0.114	—		萘	0.179	0.423
	2,4-癸二烯醛	1.123	0.168		1-乙基-4-甲氧基苯	0.361	—
	香草醛	0.060	4.994	苯类	甲基萘	0.257	0.501
合计	13	4.711	5.958		二甲基萘	0.051	0.413
酚类	苯酚	0.052	—		三甲基萘	0.057	0.153
	4-甲基苯酚	0.032	—		1,3,5-三甲氧基苯	0.056	—
	4-乙基愈创木酚	2.500	3.014		苄	0.146	0.444
合计	3	2.584	3.014		葱	—	0.670
杂环类	吡啶	0.150	—		苯乙酮	0.319	0.250
	2-戊基呋喃	0.149%	—		苯甲醇	0.072	—
	4-甲基-二氢呋喃酮	0.026%	—		苯乙醇	0.092	0.231
	5-乙基-5-甲基-二氢呋喃酮	0.138%	—		苯甲醛	0.180	0.727
	苯并噻唑	2.666%	—		苯乙醛	0.042	—
	2-乙酰基吡咯	0.051%	—	合计	13	1.812	3.812

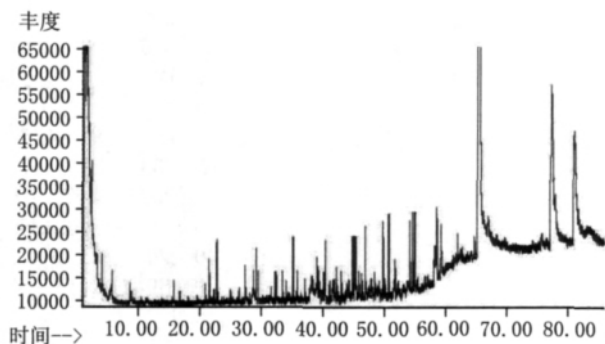


图2 固相微萃取法提取玉米蒸煮香气成分的总离子流图

(5.640%)的含量也相对较高,其余的酚类(2.584%)、醇类(1.912%)、酮类(2.024%)、酯类(3.130%)、苯类(1.812%)含量较低。烃类、醛类、酮类化合物的种类较多。

2.2 各类组分的分析

2.2.1 酸类化合物

在玉米蒸煮香气成分中,酸类化合物共检测到7种,是含量最高的物质。其中,以棕榈酸含量为最高,达37.615%,其次是亚油酸(25.433%),再次是油酸(9.527%)。酸类中主要是直链高沸点酸,浓度与种类和浓香型酒中的酸较吻合。玉米胚芽中含有大量脂肪,酸类化合物可能大部分由它产生。虽然酸类物质含量最高,但应该不是主要的香气成分。

2.2.2 酯类

酯类化合物主要是棕榈酸乙酯(1.121%),亚油酸乙酯(0.760%)等直链高沸点酯。这些酯一般没有明显的气

味,也应该不是主要香气成分。

2.2.3 醇类

玉米蒸煮香气成分中检出的醇类物质较丰富,正己醇含量最高,为0.616%,其次为橙花醇(0.252%),直链醇有戊、己、辛、壬等醇,还有一些结构较复杂的醇,如2,2,4-三甲基-2-环己烯-1-醇,3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇等,其中橙花醇有明显的新鲜玫瑰香气。醇类物质多以呈味为主,但也有呈香作用,还可把酒中的酯类香气烘托出来,这类物质可能对香气成分有所贡献。

2.2.4 醛类

醛类物质共检出了13种,化合物的种类较多,其中饱和醛3种,不饱和醛7种。2,4-癸二烯醛(1.123%)浓度最大,且有强烈的鸡肉香气味,另外香草醛、藏红花醛、糠醛等化合物都有明显的气味,醛类物质可能对香气贡献较大。

2.2.5 酮类

酮类化合物与醛类化合物同样种类较多,检出了15种,含量占总香气的2.024%,玉米蒸煮香气成分中紫罗酮类化合物较多,2-氢-紫罗酮(0.133%)、紫罗酮(0.151%)、紫罗酮(0.196%)共占整个风味物质的0.480%,明显高于在其他粮食中的含量。3-羟基-2-丁酮、2,3-辛二酮等物质可以从酒当中直接检出,这些化合物可能是随蒸汽进入到酒中,对酒的风味有一定的贡献。其他的酮类物质也都或多或少具有各自的气味,所以酮类化合物很可能是玉米香气成分的主要组成部分之一。

2.2.6 酚类

玉米蒸煮香气中还检出了酚类化合物,这类物质因其香味特点突出、阈值很低、香味强度大、味优雅、沸点较高难挥发、香味保留时间长等特征,使其成为名优酒优雅、醇厚等风味的重要因素。酚类化合物也应该对玉米香气有所贡献。其中,采用两种方法均检出了4-乙基愈创木酚(2.5%),其在国外蒸馏酒中被视为酒体品味和质量的重要香味成分之一,如在具有浓香的朗姆酒中含量较高。

2.2.7 芳香族化合物

芳香族化合物共检出了13种,占总含量的1.812%,在玉米蒸煮香气中检测到的芳香族物质包含1-乙基-4-甲氧基苯(0.361%)、苯乙酮(0.319%)、苯乙醇(0.092%)、苯甲醛(0.180%)等。有研究认为,白酒中的芳香族化合物主要来源于玉米^[2],这类化合物一部分在蒸馏过程中由氨基酸受热降解生成并富集于酒中。另外,因此类化合物具有明显的香味,可能是玉米香气的主要组成部分。

2.2.8 杂环类化合物

杂环类化合物在香气成分中含量较高,占5.640%,其中苯并噻唑(2.666%)含量最高,其次是2,3-二氢苯并呋喃(1.982%),呋喃和呋喃酮类物质较多,也检出了吡啶、2-乙酰基吡咯、吡咯等化合物。这些物质各自都有一定的气味,如2-乙酰基吡咯具有核桃、甘草、烤面包和鱼样香气,它们对玉米香气成分可能有一定的贡献。

2.2.9 烃类化合物

玉米蒸煮时产生的香气成分中烃类物质很多,有18种,占3.895%,主要是C₁₂~C₂₆的直链烷烃以及一些长直链的烯烃。根据香味物质与分子结构的理论可知,烷烃类物质不是玉米蒸煮的主要香气成分。

2.3 不同品种玉米的比较

2.3.1 各类组分的比较

用相同方法检测了3个东北玉米品种,2个本地玉米品种,2个糯玉米品种,并对各样品进行了蒸煮后闻香比较,发现东北玉米的蒸煮香气最为明显,本地玉米其次,糯玉米香气相对较弱。各品种玉米所含各类香气成分的相对百分比见表2。

表2 各品种玉米蒸煮香气成分相对含量 (%)

项目	东北玉米	本地玉米	糯玉米
组分数	99	88	85
烃类	14.847	18.573	20.409
酮类	4.749	4.878	3.800
酸类	67.877	53.472	60.114
酯类	3.516	7.605	4.486
醇类	4.702	1.915	4.993
醛类	10.311	7.615	8.030
杂环类	21.121	18.072	8.263

由表2可以看出,东北用玉米单个组分最多,本地玉米其次,糯玉米最少,而相对香味贡献较大的杂环类、醛

类物质也是东北玉米最多,这也印证了闻香试验的结果。

2.3.2 单个组分的比较

烃类物质各品种玉米的相对含量相差不大,其中本地玉米和糯玉米都检出了十八烷,而东北玉米中未检出。

东北玉米与本地玉米的酮类物质相差不大,糯玉米略少。在本地玉米和糯玉米中检出了2-戊酮和2-庚酮,东北玉米中未检出,而东北玉米和本地玉米中检出了紫罗酮、2-氢-紫罗酮等类似的香气成分,糯玉米中未发现,可能是色素类物质的含量高低造成的。酸类物质各品种玉米含量都较大,没有明显差异。酯类化合物本地玉米相对较多,但单个组分各品种没有较大差异;醇类物质中,正丁醇在东北玉米中没有检出,但2,2,4-三甲基-2-环己烯-1-醇、2,6-二甲基环己醇、3,3,6-三甲基-1,5-庚二烯-4-醇在本地玉米和糯玉米中含量较低,不易检出;醛类化合物中,糯玉米明显的检出反式2,4-癸二烯醛,东北玉米和本地玉米中则没有检出,但糯玉米中没有检出香草醛;杂环类物质单个组分大部分相同,只是含量上有所差异。总体来看,东北玉米和本地玉米香气成分特征相似,但糯玉米相对前二者有一定差异。

3 讨论与结论

玉米等粮食是白酒生产最关键的物质基础,长期以来对粮食质量的评价主要是一些宏观理化指标的分析和感官鉴定。但从以上检测结果可以看出,白酒中很多香气组分在玉米蒸煮香气成分中出现,说明了在混蒸混烧的白酒工艺中,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,对白酒在酿造过程中香味的形成具有突出贡献。感官评价如何上升到蒸煮香气成分等微量成分的检测或风味的评价,很值得人们的探索。玉米是白酒生产的主要原料之一,除了关注常规指标外,还应关注玉米蒸煮时产生的香味物质。

目前,对玉米蒸煮香气成分研究几乎没有报道,本实验现在检出的物质也还有很多需要进一步的探索。如何建立快速、简便的方法,精确测定这些化合物的含量及阈值,并进行批量分析,查找玉米特征香气成分,还需要进一步的研究。

本实验一次性共检出玉米蒸煮时产生的香气成分99种。其中烃类18种,醛类13种,酮类15种,醇类12种,酸类7种,酯类9种,苯类13种,酚类3种,杂环类9种,并对部分化合物进行了分析。在此基础上,改进定量分析方法,进行大量的数据分析,可能在粮食香气、粮食质量的评价等方面形成一个比较可行的方法与标准。如此,或许可以推动白酒生产技术不断完善,使白酒的质量控制向着深层次目标发展。

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.