

贵州 12 种代表性白酒特征性香气成分的研究

吴天祥^{1,2}, 刘春朝¹

(1.中国科学院过程工程研究所生化工程国家重点实验室,北京 100080 2.贵州大学化学工程学院,贵州 贵阳 550003)

摘要: 应用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对贵州有代表性的茅台酒、董酒、习酒、珍酒、习水大曲、青酒、鸭溪窖酒、精酿醇、安酒、怀酒、平坝窖酒、金华白酒等 12 种白酒作了香气成分的定性研究,得出贵州传统酱香型白酒和浓香型白酒中的挥发性醇类、挥发性酸类、酯类及缩醛类组成的结构和含量,充分体现了贵州白酒的独特性特征。

关键词: 贵州白酒; 香气成分; GC/MS; 色谱图

中图分类号:TS262.3(273);O657.63 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2005)09-0031-05

Study on the Flavoring Components of 12 Representative Kinds of Guizhou Liquor

WU Tian-xiang^{1,2} and LIU Chun-zhao¹

(1.Biochemistry National Key Lab of CAS, Beijing 100080; 2. Chemistry Engineering College of Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550003, China)

Abstract: The flavoring components of 12 representative kinds of Guizhou liquor including Maotai, Dongjiu, Xijiu, Zhenjiu, Xishui Daqu, Qingjiu, Yaxijiaojiu, Jingliangchun, Anjiu, Huajiu, Pingba Jiaojiu, and Jinhua liquor were analyzed by GC-MS. The structures and contents of volatile alcohols, volatile acids, and esters in Guizhou traditional Maotai-flavor liquor and Luzhou-flavor liquor were introduced in this paper, which fully displayed the special characteristics of Guizhou liquor. (Tran. by YUE Yang)

Key words: Guizhou liquor; flavoring components; GC/MS; chromatogram

白酒的主要成分是乙醇和水, 约占总量的 98% 以上。但决定白酒香型风味质量的却是许多呈香呈味的有机化合物, 微量香气成分占总量的 2% 左右。对于香气成分的分析, 过去由于分析手段所限, 都采用常规化学分析测定其总量, 因此难以认识各成分与风味质量的有机联系^[1,2]。决定白酒的香气和口味, 构成白酒的不同香型和风格的成分主要包括醇类、酯类、酸类、羰基化合物、缩醛、芳香族化合物、含氮化合物、含硫化合物、呋喃化合物、芳香烃、醚类等, 另外还有 α -萜烯、1,3,5-环庚三烯、内酯等成分。

在白酒香味成分剖析研究过程中, GC-MS 已广泛应用于新发现组分的定性确认。如白酒中的二元酸(庚、辛、壬)乙酯、含氮化合物、含硫化合物及多元醇等的检测、确认过程中, 除了色谱保留值规律外, 无不依赖 GC-MS 的验证。本文在白酒香气成分气相色谱分析的基础

上, 采用 GC、GC/MS 等现代分析手段剖析白酒色谱骨架成分, 重点对贵州有代表性的茅台酒、董酒、习酒、珍酒、习水大曲、精酿醇、青酒、鸭溪窖酒、安酒、怀酒、平坝窖酒、金华白酒等 12 种白酒进行了香气成分的初步分析^[3], 得到贵州 12 种名优白酒的 GC/MS 色谱图, 并在此基础上分析了 12 种贵州白酒的风格特征。通过计算机检索并与 NIST 和 Willy 质谱库提供的标准质谱图对照, 鉴定了这些酒中的化合物并确定各成分的相对百分含量, 以期较准确地了解和剖析贵州白酒品种的香味成分及其特征性成分。这对进一步认识贵州白酒的特征是有帮助的, 也为贵州省白酒工业的发展提供可参考的数据。

1 材料与方法

1.1 酒样

基金项目:贵州省教育厅科学基金资助项目(2001)

收稿日期:2005-06-14

作者简介:吴天祥(1965年-),男,布依族,贵州贵阳人,博士,教授,主要从事食品发酵工程专业的教学和科研工作,发表研究论文 20 余篇。

贵州 12 种代表性白酒的酒样见表 1, 取样时间指样品酒中标明的出厂时间。

表 1 贵州省 12 种白酒样品

序号	酒样	香型	酒精度 (%, v/v)	产地	取样时间
1	茅台酒	酱香型	53	茅台镇	2000 年
2	习酒	酱香型	53	习酒镇	2000 年
3	珍酒	酱香型	53	遵义市	1992 年
4	怀酒	酱香型	53	仁怀市	1992 年
5	董酒	董型	54	遵义市	1984 年
6	习水大曲	浓香型	53	习酒镇	1982 年
7	鸭溪窖酒	浓香型	53	鸭溪镇	1986 年
8	安酒	浓香型	53	安顺市	1987 年
9	精酿醇	浓香型	52	兴义市	1999 年
10	青酒	浓香型	38	镇远县	2001 年
11	平坝窖酒	其他香型	46	平坝县	2001 年
12	金华白酒	小曲清香型	40	金华镇	1999 年

1.2 实验仪器

手动 SPME 进样器, 美国 Supelco 公司制造; Finningan Trace MS 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Finningan 公司制造。

1.3 实验条件

色谱条件: OV-1701 毛细管色谱柱, 柱长 30 m, 内径 0.25 mm, 液膜厚度 0.25 μm, 载气 He, 不分流, 恒压 35 kPa, 进样温度为 250 °C, 接口温度 250 °C, 起始柱温 35 °C, 保持 2 min 升温至 80 °C, 再以 8 °C/min 升温至 180 °C, 最后以 15 °C/min 升温至 240 °C, 保持 8 min。

质谱条件: 离子源温度 200 °C, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 扫描质量范围为 33~450 u。

2 结果与讨论

2.1 贵州 12 种白酒的总离子色谱图(图 1~图 12)

图 1~图 12 的 GC-MS 总离子色谱图体现了贵州省有代表性的 12 种白酒的香气成分质谱图, 由质谱图可知香气成分的质量和有关结构信息, 以便确定未知组分的化学结构。通过计算机检索并与 NIST 和 Willy 质谱库提供的标准质谱图对照, 鉴定了化合物, 并确定 12 种白酒中醇类、酸类、酯类、醛及缩醛类、烷烃类等的构成及各成分的相对百分含量。

2.2 贵州 12 种代表性白酒中的醇类组分

贵州省 12 种白酒中的醇

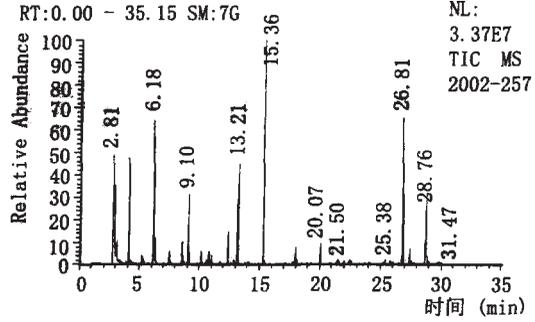


图 1 茅台酒香气成分总离子色谱图

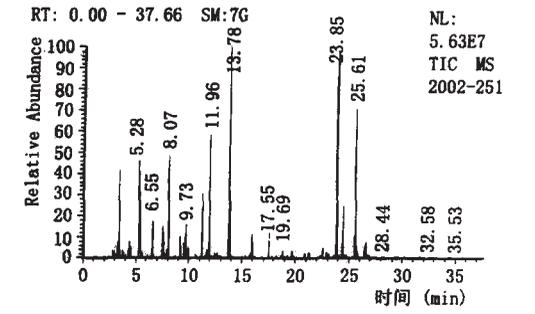


图 2 珍酒香气成分总离子色谱图

类组分的 GC-MS 分析结果见表 2。

从表 2 的结果可知, 茅台酒中 3-甲基丁醇、2-甲基丁醇、己醇和 2-甲基丙醇等组分的相对含量分别为 2.13%、0.67%、0.66%、0.64%, 这些醇对香气的贡献较大。习酒中含有的 3-甲基丁醇、2-甲基丁醇、己醇和 2-甲基丙醇等组分与茅台酒相似, 这些组分的含量相对低于茅台酒。珍酒中醇类组分同样与茅台酒相似, 同时其正戊醇、正丙醇的含量也较突出。怀酒中 3-甲基丁醇、己醇和 2-丁醇等组分较突出。董酒中 3-甲基丁醇、己醇、2-甲基丙醇和 2-甲基丁醇等组分较突出, 这与酱香型白酒有一定差异。习水大曲中己醇的含量较明显。这一点可以体现浓香型习水大曲与酱香型习酒在醇类组

表 2 贵州省 12 种白酒中醇类组分的相对百分含量 (%)

组分名称	茅台酒	习酒	珍酒	怀酒	董酒	习水大曲	鸭溪窖酒	安酒	精酿醇	青酒	平坝窖酒	金华白酒
异丁醇	0.07	0.06	-	0.43	0.02	0.02	0.03	0.02	-	-	-	-
正丙醇	0.06	0.19	0.68	0.41	0.19	-	0.03	0.04	0.05	-	0.06	3.10
2-丁醇	0.64	0.11	0.30	0.50	0.72	0.04	0.06	0.35	0.09	0.05	-	2.37
2-甲基丙醇(异丁醇)	0.64	0.39	0.68	-	0.59	0.20	0.19	0.23	0.34	-	0.06	4.46
3-甲基丁醇(异戊醇)	2.13	1.36	2.04	1.99	2.27	0.63	0.77	1.02	1.09	1.15	0.11	3.04
2-甲基丁醇(异戊醇)	0.67	0.41	0.62	0.13	0.66	0.19	0.17	0.26	0.34	0.34	0.07	4.78
戊醇	0.06	-	1.14	0.04	0.11	0.11	0.16	-	-	-	-	-
己醇	0.66	0.43	0.66	0.66	1.80	3.21	0.51	0.47	1.03	0.49	-	0.19
3-辛醇	0.06	0.04	0.13	0.08	-	0.06	0.06	-	0.09	0.02	-	-
苯乙醇	0.09	0.08	0.11	0.19	0.06	-	-	0.05	0.04	-	-	1.46

注: 表中数据是通过计算机检索并与 NIST 和 Willy 质谱库提供的标准质谱图对照, 确定酒中各成分的相对百分含量的计算结果, “-”表示未检出, 表 3, 表 4, 表 5 相同。

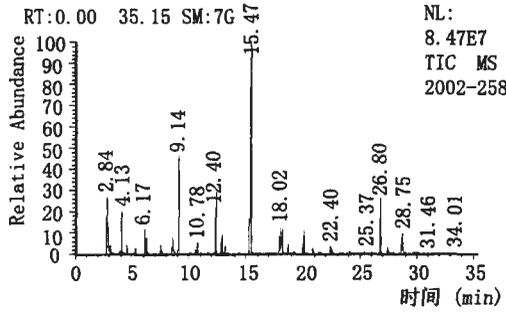


图 3 董酒香气成分总离子色谱图

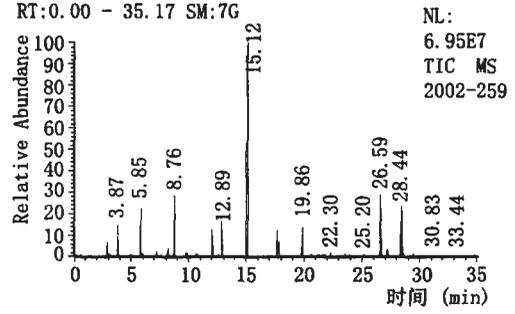


图 8 安酒香气成分总离子色谱图

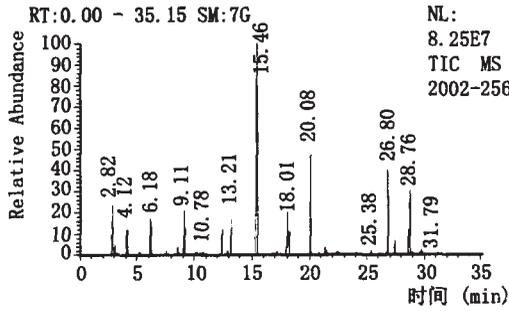


图 4 馥郁香酒香气成分总离子色谱图

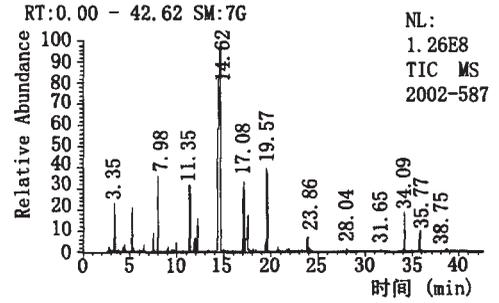


图 9 精酿酒香气成分总离子色谱图

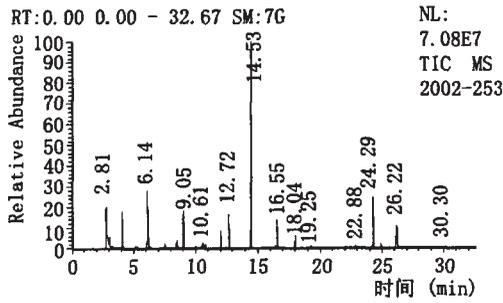


图 5 习酒香气成分总离子色谱图

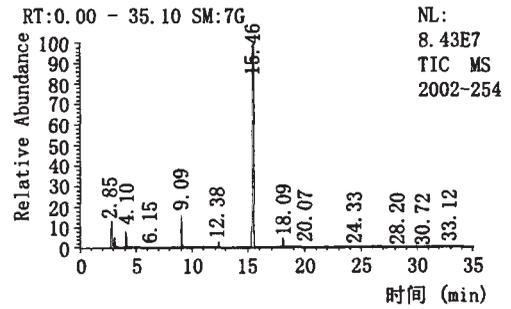


图 10 平坝窖酒香气成分总离子色谱图

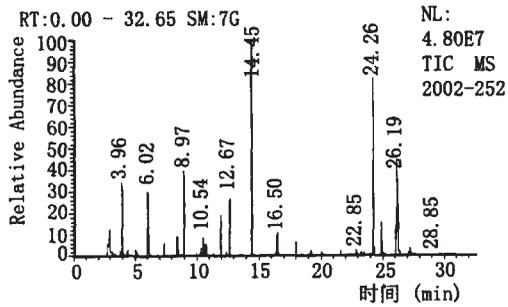


图 6 怀酒香气成分总离子色谱图

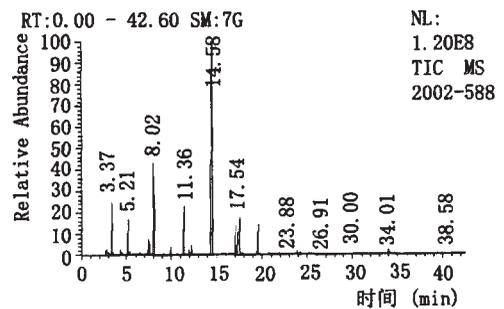


图 11 青酒香气成分总离子色谱图

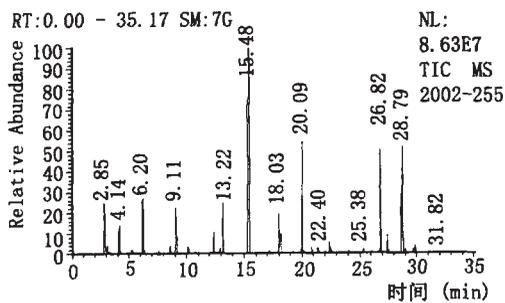


图 7 习水大曲香气成分总离子色谱图

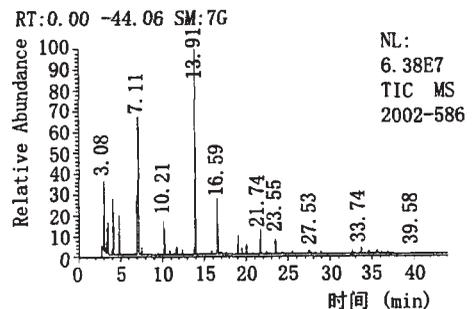


图 12 金华白酒香气成分总离子色谱图

表3 贵州省12种白酒中酸类组分的相对百分含量

(%)

组分名称	茅台酒	习酒	珍酒	怀酒	董酒	习水大曲	鸭溪窖酒	安酒	精酿醇	青酒	平坝窖酒	金华白酒
乙酸	-	-	0.06	0.05	-	-	-	-	0.02	-	-	-
丁酸	-	-	-	0.07	0.29	-	-	-	0.08	0.17	-	-
癸酸	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-
己酸	-	-	0.64	-	4.68	-	4.43	3.01	6.84	9.68	2.14	0.57
辛酸	-	-	-	-	-	0.40	0.63	0.12	-	-	-	-
棕榈酸	1.54	0.84	3.23	3.22	0.61	1.42	1.33	0.90	-	-	-	-
油酸	0.08	0.06	0.43	0.34	0.08	0.33	0.24	0.17	-	-	-	-
亚油酸	0.45	0.30	1.62	1.48	0.14	0.93	0.76	0.67	-	-	-	-

表4 贵州省12种白酒中酯类组分的相对百分含量

(%)

组分名称	茅台酒	习酒	珍酒	怀酒	董酒	习水大曲	鸭溪窖酒	安酒	精酿醇	青酒	平坝窖酒	金华白酒
乙酸乙酯	8.08	4.72	4.48	6.11	3.22	1.94	2.06	3.02	2.12	3.11	2.26	5.42
丙酸乙酯	2.03	1.26	2.49	2.46	1.37	0.12	0.15	0.31	0.24	0.01	0.01	0.67
2-甲基丙酸乙酯	1.05	0.72	2.04	1.20	0.75	0.24	0.37	0.56	0.34	0.20	-	-
丁酸乙酯	5.87	5.29	7.02	8.03	10.92	3.61	4.06	7.11	4.97	8.90	5.18	0.64
3-甲基丙酸乙酯	1.00	-	1.77	1.52	-	-	-	-	-	-	-	-
2-羟基丙酸乙酯	0.93	0.65	0.68	1.12	-	0.15	0.26	0.47	0.67	0.61	0.31	0.41
2-甲基丁酸乙酯	0.22	0.25	0.83	0.62	0.39	0.08	0.17	0.09	0.10	0.05	-	-
3-甲基丁酸乙酯	0.06	0.56	0.22	-	0.98	0.14	0.30	0.17	0.11	0.07	-	0.12
戊酸乙酯	2.16	2.26	3.34	3.20	5.05	1.52	2.17	2.76	3.58	3.21	0.94	0.53
己酸乙酯	18.43	43.45	14.54	19.34	44.39	40.77	44.76	46.13	57.69	61.15	84.63	21.13
庚酸乙酯	2.16	4.51	1.37	2.28	2.12	2.83	3.66	2.70	3.41	1.83	1.16	4.71
辛酸乙酯	1.32	1.27	1.09	0.96	1.44	6.46	6.78	2.30	3.95	1.76	0.03	1.55
壬酸乙酯	0.15	0.09	0.13	0.13	0.05	0.27	0.19	0.21	0.15	0.05	-	-
苯乙酸乙酯	0.39	0.25	0.35	0.36	0.07	0.08	0.11	0.11	0.10	0.11	-	2.36
癸酸乙酯	0.26	0.17	0.34	0.24	0.30	0.32	0.19	0.28	0.20	0.07	-	1.21
苯丙酸乙酯	0.14	0.06	0.08	0.10	0.16	0.10	0.12	0.12	0.14	0.10	-	-
棕榈酸乙酯	5.67	5.52	9.76	12.07	3.44	7.08	5.74	4.97	1.44	0.03	0.02	0.39
油酸乙酯	2.85	1.48	4.27	3.96	0.98	4.40	2.85	2.11	0.57	0.01	-	0.13
亚油酸乙酯	1.28	3.41	9.68	9.57	1.99	8.49	6.04	5.68	0.89	0.02	-	0.28

分上特征性的差异。鸭溪窖酒和安酒中3-甲基丁醇和己醇含量较明显。精酿醇中的3-甲基丁醇和己醇等含量较高。低度青酒中3-甲基丁醇的含量较明显。金华白酒中的2-甲基丁醇、2-甲基丙醇、正丙醇、3-甲基丁醇、2-丁醇、苯乙醇等组分含量较其他高。醇类在白酒中占重要地位,它是醇甜和助香剂的主要物质来源,也是酯类的前驱物质。另外,在浓香型及酱香型等白酒中还含有一定量的异戊醇、正丁醇、异丁醇和正丙醇。

2.3 贵州12种白酒中的酸类组分

白酒中的酸类组分是形成白酒口味的主要香味成分,也是生成酯类的前驱物质。研究发现,在白酒中含有一定量的高级脂肪酸及其乙酯,包括棕榈酸、油酸和亚油酸及其乙酯。它们是构成白酒后味的重要物质。贵州12种白酒中的酸类组分的GC-MS分析结果见表3。

白酒中酸类组分是比较重要的呈味物质,从表3中的数据可以看出,传统酱香型白酒和浓香型白酒中挥发性的酸类成分主要由棕榈酸、油酸和亚油酸等构成。其中,浓香型白酒中己酸的含量比较明显。

2.4 贵州12种白酒中的酯类组分

酯类组分是具有芳香的化合物,在各种香型白酒中起着重要作用。一般而言,在浓香型、酱香型白酒中,含有较为丰富的酯类化合物。己酸乙酯是构成浓香型白酒的主体香味成分,贵州12种白酒中的酯类组分的GC-MS分析结果见表4。

酯是白酒中主要的芳香成分,因此脂肪酸乙酯是酒中酯类的主要形式,这是中国白酒的主要特点。表4中的数据说明,贵州省酱香型白酒中的丙酸乙酯、苯乙酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯含量要高于浓香型白酒,这是贵州白酒酯类组分的一大特点。

2.5 贵州12种白酒中的醛及缩醛类组分

羰基化合物是构成白酒香味的重要香味成分。我国白酒中的乙醛含量相对较高,它是生成缩醛的前驱物质。在白酒贮存过程中,一部分乙醛被挥发,另一部分与乙醇缩合,生成乙缩醛。缩醛类中以乙缩醛含量最多,其在白酒贮存老熟过程中含量不断增加。它赋予白酒的清香以及柔和感。贵州省12种白酒中的醛及缩醛类组分的GC-MS分析结果见表5。

表5的数据表明,缩醛类组分的含量较丰富,是白

表 5 贵州省 12 种白酒中醛及缩醛类组分的相对百分含量

组分名称	茅台酒	习酒	珍酒	怀酒	董酒	习水大曲	鸭溪窖酒	安酒	精酿醇	青酒	平坝窖酒	金华白酒
3-甲基丁醛	0.69	0.42	0.78	0.55	0.06	0.26	0.28	0.26	0.22	0.31	0.01	0.38
1,1-二乙氧基乙烷	13.13	8.82	6.63	5.90	1.96	4.59	3.33	5.15	2.25	2.31	0.27	3.09
1,1-二乙氧基丙烷	0.17	0.12	0.29	0.14	0.02	0.05	0.04	0.06	0.27	-	-	-
1,1-二乙氧基-2-甲基丙烷	1.05	0.37	1.14	0.20	0.05	0.45	0.26	0.43	-	-	0.01	0.50
糠醛	0.21	0.11	0.13	0.11	-	-	0.02	-	0.02	0.03	-	-
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	7.57	4.06	6.87	4.22	0.65	3.56	2.86	3.37	1.82	0.65	0.06	0.64
1,1-二乙氧基己烷	0.12	0.06	0.12	0.11	0.06	0.19	0.19	0.14	0.06	0.02	-	-
2-乙氧基呋喃甲烷	0.25	0.22	0.23	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-
壬醛	-	-	-	0.04	-	0.04	0.05	0.05	-	-	-	-

酒中重要的风味成分。其中,1,1-二乙氧基乙烷、1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷、1,1-二乙氧基-2-甲基丙烷、3-甲基丁醛、1,1-二乙氧基己烷、2-乙氧基呋喃甲烷等是贵州白酒特征性的缩醛类组分。

2.6 贵州 12 种白酒中的其他组分

据报道,在洋酒的 GC-MS 分析中^[4,5],也发现烷烃物质的存在。在分析图谱过程中,发现茅台酒、习酒、习水大曲中含有一定量的异辛烷、辛烷和癸烷。茅台酒在 RT22.17 min 处出现 2,5-二甲基-3-N-丁基吡嗪化合物的特征峰,相对含量为 0.03%。习酒、珍酒、青酒中出现了二甲基二硫化物和二甲基三硫化物的特征峰。习水大曲出现二甲基二硫化物特征峰。怀酒在 RT18.45 min 处发现有甘菊环(azulene)特征峰,含量为 0.17%,这些物质可能与当时使用的生产工具有关。鸭溪大曲、精酿醇、安酒中出现了庚烷特征峰。精酿醇在 RT13.77 min 处出现二甲基三硫化物的特征峰。平坝窖酒出现了庚烷、辛烷和癸烷的特征峰。金华白酒也出现了辛烷的特征峰。

3 讨论

3.1 研究表明,贵州酱香型白酒中的挥发性醇类组分主要是 3-甲基丁醇、2-甲基丁醇、己醇和 2-甲基丙醇等组分(除乙醇外),它们对香气的贡献较大。董酒中 3-甲基丁醇、己醇、2-甲基丙醇和 2-甲基丁醇等组分较突出。浓香型白酒中 3-甲基丁醇和己醇等组分较明显。

3.2 贵州传统酱香型白酒和浓香型白酒中挥发性的酸

类组分主要由棕榈酸、油酸和亚油酸等构成。其中,浓香型白酒中己酸的相对百分含量比较明显。

3.3 贵州酱香型白酒中的丙酸乙酯、苯乙酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯的相对百分含量要高于浓香型白酒,这是贵州白酒酯类组分的一大特点。

3.4 贵州白酒中的 1,1-二乙氧基乙烷、1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷、1,1-二乙氧基-2-甲基丙烷、3-甲基丁醛、1,1-二乙氧基己烷、2-乙氧基呋喃甲烷等是贵州白酒特征性的缩醛类组分。

致谢: 特别感谢江南大学中央研究所的王利平老师、刘扬岷老师和袁身淑老师在仪器分析工作和数据分析中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 沈怡方,李大和.低度白酒生产技术[M].北京:中国轻工业出版社,1996.
- [3] 吴天祥.贵州名优白酒香气成分的研究.贵州省教育厅科学基金项目.2003.
- [4] Benn SM,Peppard TL.Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis[J].Agric Food Chem, 1996(44):557-566.
- [5] WuTian-xiang,et al. Study on fragrance of China's Moutai Liquor by GC/MS analysis[A]. Proceedings of 5th international food science and technology forum[C]. 2002.

(上接第 30 页)

产等方面进行了有益的前期探索工作和奠定了一定的技术基础。

参考文献:

- [1] Penttila M.E., Andre L., Saloheimo M. et al. Expression of two *Trichoderma reesei* endoglucanase in the yeast *saccharomyces cereviae*[J]. Yeast, 1987(3):75-85.
- [2] 丁新丽,黄晶,汪天虹.瑞氏木霉内切葡聚糖酶基因在酿酒酵母中的表达研究[J].食品与发酵工业,2004(11):18-22.
- [3] Shoemaker S., Schweickart V., Ladner M. et al. Molecular

cloning of exo-cellobiohydrolase I derived from *Trichoderma reesei* strain L27[J]. Biotechnology (N.Y.), 1983(1):691-696.

- [4] Mandels M, Andreotti R, Roche C. Measurement of saccharifying cellulase, In: Gaden EL, Mandels MH, Reese ET, Spano LA eds[J].Bio/Technology and Bioengineering Symposium.1976(6):21-33.
- [5] Stahlberg J, Johansson G, Pettersson G. A binding-Site-Deficient, catalytically active, core protein of endoglucanase I II from the culture filtrate of *T. reesei*[J] Eur. J. Biochem, 1988, 173-183.