

宋河粮液风味成分分析

冯俊旗,张永生,魏新军

(河南科技学院食品学院,河南 新乡 453003)

摘要: 采用液-液萃取法提取宋河粮液中的香气成分,经气相色谱-质谱联机分析,应用色谱峰面积归一化法测定各成分的相对含量。共鉴定出 31 种香气成分,约占总含量的 99.94%,其中酯类 15 种、醇类 9 种、酸类 5 种、醛类和酮类各 1 种。

关键词: 白酒; 宋河粮液; 气相色谱-质谱; 香气成分

中图分类号:TS262.3;TS261.7;O657.63

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2012)03-0089-03

Analysis of Flavoring Compositions of Songhe Liquor by GC-MS

FENG Junqi, ZHANG Yongsheng and WEI Xinjun

(School of Food Science & Technology, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang, He'nan 453003, China)

Abstract: The flavoring compositions of Songhe liquor were extracted by solvent extraction method and then analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the relative content of each flavoring composition was measured by area normalization method. There were 31 kinds of flavoring compositions identified with their total content as 99.94% including 15 kinds of esters, 9 kinds of esters, 5 kinds of acids, 1 aldehyde, and 1 ketone.

Key words: Baijiu(liquor); Songhe liquor; gas chromatography-mass spectrometry; flavoring compositions

宋河酿酒已有几千年的历史,被古人誉为“天赐名手,地赐名泉”。宋河粮液汲取清澈甘甜的古宋河地下水,以优质高粱、小麦为原料,采用固态泥池和纯粮发酵,形成“窖香幽雅、绵甜净爽、香味协调、回味悠长”的风格特征,被专家赞誉为“香得庄重,甜的大方;绵得亲切,净的脱俗”^[1]。白酒的风格特征和感官品质受香气成分的影响很大^[2-3],对宋河粮液香气成分的分离与鉴定,有利于对其风格品质进行评价与分析。

目前,对宋河粮液香气成分的研究较少,陈卫东^[4]等曾采用气相色谱法对宋河原酒中部分香气成分含量变化规律做了研究。近年来,气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)在酒类香气成分检测中得到广泛应用^[5-9],使白酒香气成分的分离与鉴定变得更高效、更准确。本试验通过液液萃取法提取宋河粮液中的香气成分,利用 GC-MS 进行成分的分离和鉴定,旨在为进一步了解宋河粮液中的香气成分提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料和试剂

中国宋河粮液(54%vol,河南省宋河酒业股份有限公司);二氯甲烷(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水 Na₂SO₄(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.1.2 仪器与设备

Trace DSQ 气相色谱-质谱联用仪,美国 Finnigan 公司;Thermo TR-35MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);Xcalibur 色谱工作站及 2005 版 NIST 谱图库;RE-5299 旋转蒸发器,巩义市予林仪器有限责任公司;SHZ-D(III)循环水式真空泵,河南智诚科技发展有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 酒样前处理

取 100 mL 酒样置于 250 mL 分液漏斗中,分别用 80 mL、50 mL、30 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并有机相,用 25 g 无水硫酸钠干燥,在 22℃ 条件下用旋转蒸发器浓缩至 1 mL,备用。

1.2.2 试验条件

色谱条件:高纯氦气(>99.999%)载气;Thermo

基金项目 河南省教育厅自然科学研究计划(2007550007) 河南科技学院科技创新基金(201001)。

收稿日期:2012-01-30

作者简介:冯俊旗(1985-),男,河南鹤壁人,硕士研究生,研究方向:食品安全检测及控制技术。

通讯作者:魏新军(1964-),男,教授,研究方向:分析检测技术,wxj@hist.edu.cn。

triple filter 载气净化装置;1 mL/min 载气流速;200 °C 进样口温度;1.0 μ L 进样量,不分流。

色谱柱升温设置:初始温度 36 °C,保持时间 8 min;先以 2 °C/min 升至 100 °C,保持 0 min;再以 25 °C/min 升温至 230 °C,保持 10 min。

质谱条件:离子源温度 200 °C;连接杆温度 250 °C;EI 电离方式;70 eV 电子能量;1086 V 电子倍增器电压;单级四极杆质量分析器;50~400 amu 质量扫描范围;Scan 扫描方式。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

按照上述样品处理方法对酒样进行前处理,本试验通过对升温程序进行优化,使得各组分得到较好的分离。优化条件见表 1。

表1 宋河粮液色谱优化条件

次数	色谱条件
第1次	柱温起始温度为36 °C,保持30 min后,以5 °C/min升温至100 °C,保持0 min,再以20 °C/min升温至230 °C,保持10 min
第2次	柱温起始温度为36 °C,保持8 min后,以1 °C/min升温至100 °C,保持0 min,再以25 °C/min升温至230 °C,保持10 min
第3次	柱温起始温度为36 °C,保持8 min后,以2 °C/min升温至100 °C,保持0 min,再以25 °C/min升温至230 °C,保持10 min

在上述条件优化过程中,以第3次优化条件下,各组分得到的分离效果最佳,其色谱图见图 1。

2.2 样品成分鉴定

将宋河粮液色谱图中的各峰用 2005 版 NIST 谱图

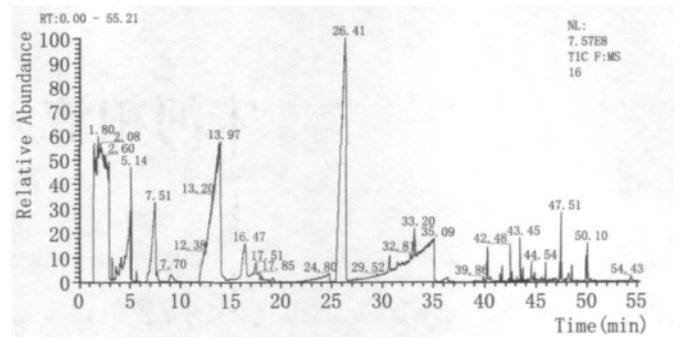


图1 宋河粮液总离子流色谱图

库进行检索,得到酒样中所含香气成分的名称和相对含量(见表 2),按峰面积大小顺序排列。

由表 2 可知,宋河粮液中共检测出香气成分 31 种,约占总含量的 99.94 %。其中,酯类 15 种,占物质总量的 76.41 %;醇类 9 种,占物质总量的 12.95 %;酸类 5 种,占物质总量的 9.91 %;醛类、酮类各 1 种,共占物质总量的 0.67 %。其中 1,2-苯二甲酸二异辛酯在溶剂空白中也能检测出来,可能是杂质。

宋河粮液中含有最多的挥发性物质是己酸乙酯,占物质总量的 36.23 %;乳酸乙酯的含量居次,占物质总量的 35.03 %;酸类物质中己酸含量最多,占物质总量的 7.89 %;醇类中异戊醇含量最多,占物质总量的 6.67 %;醛类为糠醛;酮类为 3-羟基-2-丁酮。

3 结论

通过对宋河粮液酒样进行 GC-MS 分析,结合 NIST 质谱图库检索技术鉴定所分离的组分,应用色谱峰面积归一化法测定各成分的相对含量。结果表明,从宋河粮液

表2 宋河粮液中香气成分 GC/MS 分析结果

序号	保留时间 (min)	相对含量 (%)	化学名称	序号	保留时间 (min)	相对含量 (%)	化学名称
1	26.4	36.23	己酸乙酯	17	42.5	0.30	壬酸乙酯
2	14	35.03	乳酸乙酯	18	3.23	0.22	正丙醇
3	35.1	7.89	己酸	19	43.5	0.22	己酸己酯
4	7.51	6.67	异戊醇	20	54.4	0.22	1,2-苯二甲酸二异辛酯*
5	16.5	3.19	正己醇	21	5.63	0.19	仲戊醇
6	24.8	1.47	戊酸	22	48.6	0.18	酞酸二丁酯
7	33.2	1.14	庚酸乙酯	23	41.7	0.17	己酸异戊酯
8	5.14	1.07	正丁醇	24	18.1	0.12	戊酸乙酯
9	47.5	0.95	棕榈酸乙酯	25	39.9	0.12	己酸丁酯
10	40.3	0.76	辛酸乙酯	26	3.62	0.11	仲丁醇
11	30.8	0.75	2,5-二甲基-3-己醇	27	3.97	0.10	异丁醇
12	9.04	0.65	正戊醇	28	7.7	0.10	3-羟基-2-丁酮
13	50.1	0.59	9,12-十八二烯酸乙酯	29	4.53	0.09	乙酸
14	17.5	0.57	糠醛	30	17.9	0.07	丁酸
15	36.4	0.39	庚酸	31	44.9	0.03	月桂酸乙酯
16	50	0.35	(E)-9-十八烯酸乙酯				

注: *表示该物质在空白溶剂中检出。

中共检测出 31 种香气成分。其中,相对含量较高的成分主要有己酸乙酯、乳酸乙酯、己酸、异戊醇、正己醇、戊酸、庚酸乙酯、正丁醇等。该研究结果为宋河粮液香气物质的分析和风格品质评价提供了参考依据。

参考文献:

- [1] 李绍亮.宋河粮液风格特点的探讨[J].酿酒,2008(1):30-34.
- [2] 汤道文,谢玉球,朱法余,等.白酒中的微量成分及与白酒风味技术发展的关系[J].酿酒科技,2010(5):78-81.
- [3] 熊子书.试论白酒中香味成分与风味的特征[J].酿酒科技,1998(3):72-75.
- [4] 陈卫东,丁超成,薛西林,等.宋河粮液原酒香味组分变化规律的探讨[J].酿酒,1992(6):46-49.
- [5] 程传格,王晓,江婷,等.气相色谱-质谱法分析牛蒡酒香气成分[J].化学分析计量,2002,11(3):32-33.
- [6] 陈娟,阚建全,杜木英,等.不同品种桑椹的蜂蜜发酵酒香气成分的 GC-MS 分析[J].食品科学,2009(4):169-173.
- [7] 张永生,张小昊,魏新军,等.茅台迎宾酒 GC/MS 分析条件优化及成分鉴定[J].酿酒科技,2011(11):110-112.
- [8] 姜文广,李记明,徐岩,等.4 种酿酒红葡萄果实的挥发性香气成分分析[J].食品科学,2011(6):225-229.
- [9] 邱新平,李立祥,赵常锐,等.发酵型茶酒香气成分的 GC-MS 初步分析[J].酿酒科技,2011(9):100-102.

安琪公司推出酱油生香酵母

本刊讯 国内酵母行业龙头企业——湖北安琪酵母股份有限公司酱油生香活性干酵母项目已顺利完成技术攻关,首批安琪酱油生香酵母已成功投放市场。

酵母菌在酱油及酱类生产中,产生特殊的香气,是酱香的主要来源。鲁氏酵母和球拟酵母是制酱发酵过程中风味形成的重要微生物之一。目前,一些较大型的酱油及酱类酿造工厂一般采用自培方式向酱醅添加酵母菌,取得了一定的使用效果,但总体上存在菌种性能良莠不齐、操作繁琐、费工费力、生产稳定性差等缺陷。

而对于大多数中小型酱油及酱类酿造企业来说,由于市场上没有专业应用于酱制品行业的酵母发酵剂,目前还未将酵母菌应用到生产中,致使其产品在口感、风味和综合品质上明显不足。

为满足客户需求,安琪公司现已成功研制出鲁氏活性干酵母及球拟活性干酵母,专门应用于酿造行业。

据安琪公司技术人员雷工介绍,安琪酱油生香酵母具有耐盐、菌种性能优良、质量稳定、使用贮存方便等一系列优点,对增加酱油醇酯及酚类香味、提高酱油品质、缩短发酵周期、提高原料利用率、稳定色泽效果明显。安琪超活性酱油干酵母 W 和 JS 属鲁氏酵母,代谢产物为乙醇、戊醇、异戊醇等醇类物质;安琪酱油活性干酵母 R 属球拟酵母,代谢产物为香草酸、阿魏酸、香草醛等,最终转化成 4-乙基愈创木酚(4EG)及 4-乙基苯酚(4EP)等酚类物质。

安琪酵母股份有限公司作为一家国际化、专业化生物技术大公司,一直致力于为客户提供专业化服务,特种酵母研究不断取得突破。安琪在烘焙、中式面点、调味、人类营养健康、生物化工、动物营养等众多领域均有建树。在酿造及生物能源领域,安琪酿造系列产品及其应用技术服务更是独树一帜,其专业化得到了业内人士的一致好评。

葡萄酒新辅料之一:甘露糖蛋白

本刊讯 酵母甘露糖蛋白(Mannoproteins)位于酵母细胞壁外层,由甘露糖聚合物共价连接在蛋白质骨架上构成,是组成细胞壁的主要成分之一。

葡萄酒中天然存在的蛋白质及酒石酸盐是引起葡萄酒浑浊和沉淀的主要原因。在欧洲传统的葡萄酒产区,酿酒师经常把发酵结束的葡萄酒尤其是白葡萄酒陈酿在含有酵母泥的橡木桶中,时间长达半年以上,此种方法处理的葡萄酒稳定性好,而没有经过此种陈酿方式存放的葡萄酒易发生浑浊或沉淀,影响葡萄酒的感官评价和经济效益。研究发现,葡萄酒稳定性好是因为通过酒泥陈酿,酵母泥中的衰亡酵母自溶产生的甘露糖蛋白融入葡萄酒中的效果,同时适量(200~300 g/L)的甘露糖蛋白还可以起到稳定色素、改善口感、突出香气、催陈、抗氧化的功效,因此众多酿酒师称甘露糖蛋白是生产优质葡萄酒的“稳定专家”、“优化大师”。

目前在葡萄酒中添加酵母甘露糖蛋白已成为生产优质高档葡萄酒的重要工艺技术,并已获得国际葡萄与葡萄酒组织 OIV 的许可。国内首款葡萄酒专用甘露糖蛋白产品(即安琪酵母浸出物 MP60, QS 编号 QS420528010005)已出口欧美等葡萄酒生产大国多年,在胶东、新疆、云贵等国内知名葡萄酒产区为多个葡萄酒生产企业带来新的市场价值,尤其是在改善葡萄酒香气和口感上的卓越性能明显优于国外同类产品。

酵母浸出物 MP60 在行业中也称为酵母多糖、甘露聚糖,其有效成分是甘露糖蛋白。在实际应用中,该产品具有在葡萄汁酒精发酵时或葡萄酒后处理时以及灌装前均可使用。