

顶空-固相微萃取-气质联用分析咂酒挥发性成分

罗优¹, 郑炯^{1,2,*}

(1. 西南大学 食品科学学院, 重庆 400715; 2. 农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(重庆), 重庆 400715)

摘要: 采用顶空-固相微萃取对咂酒中挥发性成分进行提取, 通过气相色谱-质谱联用技术对提取出的挥发性成分进行定性和定量分析。结果表明: 从咂酒中共鉴定出挥发性成分 50 种, 其中酯类和醇类是咂酒中种类和含量最多的两种挥发性物质, 分别为 20 种和 15 种。咂酒中的主要挥发性化合物有异戊醇(19.48%)、乙酸乙酯(17.78%)、丁二酸二乙酯(14.73%)、辛酸乙酯(10.95%)、乙酸戊酯(9.51%)、癸酸乙酯(5.92%)、异丁酸(5.91%)、己酸乙酯(3.07%)。

关键词: 咂酒; 顶空-固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分

Analysis of Volatile Components of Za Wine Using Headspace Solid-phase Microextraction Combined with GC-MS

LUO You¹, ZHENG Jiong^{1,2,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Laboratory of Quality and Safety Risk Assessment for Agro-products on Storage and Preservation (Chongqing), Ministry of Agriculture, Chongqing 400715, China)

Abstract: The volatile components of Za wine were extracted by using headspace-solid phase microextraction, and gas chromatography-mass spectrometry identified the volatile components and analyzed their content. The results showed that 50 volatile compounds were identified from Za wine. The esters and alcohols were the most abundant category and highest content two kinds of volatile substances, which were 20 and 15 respectively. The main volatile compounds were isoamyl alcohol (19.48%), ethyl acetate (17.78%), butanedioic acid, diethyl ester (14.73%), octanoic acid, ethyl ester (10.95%), acetic acid, pentyl ester (10.95%), ethyl caprate (5.92%), isobutyric acid (5.91%), ethyl caproate (3.07%).

Key words: Za wine; headspace-solid phase microextraction; GC-MS; volatile components

咂酒又名钩藤酒、咂嘛酒、筒酒、咂竿酒等, 因其饮用工具不同而有多种名称, 是一种极富民族特色的酒及饮酒方式的总称。咂酒主要流行于湘鄂川黔桂等地的羌、土家、纳西、彝、藏、侗等少数民族。据《遵义府志》记载, 咂酒的酿制已有两千多年的历史, 因其悠久的历史渊源、独特的酿造技术和浓郁的民族风味而独具魅

力。研究表明, 咂酒中含有多种氨基酸、维生素、矿物质、甘露糖等营养成分, 这些成分不仅使得咂酒口感清香、酯香浓郁, 还对保护人体健康具有重要作用^[1-3]。

挥发性成分或香气成分对酒的整体组成和感官感知的贡献是公认的, 反映了酒的质量和生产工艺^[4], 也是酒的品质的重要评价指标。因此, 进行咂酒挥发性成分的分析检测对于改进咂酒的生产工艺和提高咂酒的品质具有重要意义, 但目前国内外对于咂酒的挥发性成分的分析还鲜见报道, 仅对咂酒的生产工艺^[4]、营养保健功能^[5]等方面有所研究。因此, 本文拟通过顶空-固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术对咂酒

作者简介: 罗优(1994—), 女(汉), 本科生, 研究方向: 食品分析与检测。

* 通信作者: 郑炯(1982—), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 果蔬加工与质量控制。

挥发性物质进行提取和测定,并对其主要挥发性成分和风味物质进行分析和鉴定,以期对咂酒生产工艺的优化和产品品质的提高提供有益参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

咂酒样品:购于重庆垫江巴人咂酒坊。

1.1.2 主要仪器设备

固相微萃取装置(配有 50/30 μm ,DVB/CAR/PDMS 萃取头):美国 Supelco 公司;GC-MS 2010 型气相色谱-质谱联用仪(配有 EI 离子源及 GC-MS solution 2.50 工作站):日本岛津公司。

1.2 方法

1.2.1 HS-SPME 提取挥发性成分

参照文献[6-12],准确称取 2.0 g 咂酒样品,放入 15 mL 顶空瓶中用聚四氟乙烯瓶盖密封,平衡 5 min 后将 PDMS 萃取头插入顶空瓶中,推出纤维头,不要使纤维头碰到酒样,恒温加热 50 $^{\circ}\text{C}$,萃取 30 min,然后缩回萃取纤维头,从顶空瓶中拔出萃取头,将萃取头插入 GC-MS 进样口,在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下解析 5 min,同时启动仪器采集数据。

1.2.2 GC-MS 分析条件

色谱条件:DB-5MS 石英毛细色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm i.d.,0.25 μm);升温程序:初始温度 35 $^{\circ}\text{C}$ 保留 3 min,

3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 70 $^{\circ}\text{C}$,再以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 140 $^{\circ}\text{C}$,最后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$ 保留 3 min。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;检测器电压:830 eV;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;接口温度:230 $^{\circ}\text{C}$;ACQ 方式:Scan;扫描速度:769 u/s;质量扫描范围:40 u~400 u。

1.2.3 挥发性成分的定性与定量分析

HS-SPME 法提取咂酒的挥发性成分,用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定。通过仪器所配置的 NIST08.LIB 和 NIST08s.LIB 谱库进行自动检索,并结合计算保留指数共同确定挥发性物质的各个化学成分,采用峰面积归一化法进行定量分析。

2 结果与分析

采用顶空-固相微萃取-气质联用法提取和分析咂酒中的挥发性成分,咂酒中挥发性成分的 GC-MS 总离子流色谱图见图 1,各组分的定性分析和定量计算结果见表 1。

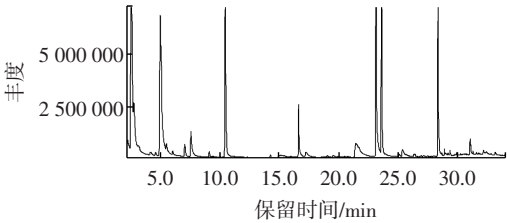


图 1 咂酒挥发性成分的 GC-MS 色谱图

Fig.1 GC-MS chromatogram of volatile compounds of Za wine

表 1 咂酒中挥发性成分的鉴定结果

Table 1 Identified volatile compounds in the Za wine

编号	RI/RII ^[9-14]	化合物名称	鉴定依据	匹配度	相对含量/%
酯类					
1	586/587	乙酸乙酯 Ethyl acetate	MS,RI	97	17.78
2	721/756	异丁酸乙酯 Ethyl isobutyrate	MS,RI	85	0.34
3	785/789	丁酸乙酯 Butyric ether	MS,RI	93	0.84
4	820	2-甲基丁酸乙酯 2-methyl-Butanoic acid, ethyl ester	MS	91	0.28
5	848/1010	2-羟基丙酸乙酯 2-hydroxy-Propanoic acid, ethyl ester	MS,RI	97	2.21
6	884/876	乙酸戊酯 Acetic acid, pentyl ester	MS,RI	95	9.51
7	922	3-甲氧基-2-丁烯酸酯 3-methoxy-2-Enoate	MS	78	0.23
8	984/1223	己酸乙酯 Ethyl caproate	MS,RI	96	3.07
9	1151/1167	丁二酸二乙酯 Butanedioic acid, diethyl ester	MS,RI	98	14.73
10	1183/1169	辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester	MS,RI	96	10.95
11	1259	乙酸苯乙酯 Acetic acid, phenethyl ester	MS	86	0.62
12	1381/1384	癸酸乙酯 Ethyl caprate	MS,RI	95	5.92
13	1680	三癸酸乙酯 Ethyl tridecanoate	MS	91	0.54
14	1986	11-十六碳烯酸乙酯 11-Hexadecenoic acid ethyl ester	MS	81	0.12
15	1987/1993	软脂酸乙酯 Ethyl hexadecanoate	MS,RI	84	0.26
16	1990	2-甲氧乙酸十五酯 Methoxyacetic acid, 2-pentadecyl ester	MS	83	0.04
17	2574/2568	二十二烷酸乙酯 Ethyl docosanoate	MS,RI	86	0.79

续表 1 咂酒中挥发性成分的鉴定结果

Continue table 1 Identified volatile compounds in the Za wine

编号	RI/RII ^[9-14]	化合物名称	鉴定依据	匹配度	相对含量/%
18	2737	2-丙基环辛基-十四烷酸酯 2-octylcyclopropyl-Tetradecanoate	MS	73	0.18
19	3094	异胆酸乙酯 Ethyl iso-allocholate	MS	76	0.03
20	7318	山嵛酸甘油酯 Glycerylbehenate	MS	74	0.14
醇类					
21	697/1206	异戊醇 Isopentyl alcohol	MS, RI	96	19.48
22	950	2,4-二甲基-3-庚醇 2,4-Dimethyl-3-heptanol	MS	71	0.22
23	1092	1,2-二氢芳樟醇 1,2-Dihydrolinalool	MS	74	0.03
24	1136/1128	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	MS, RI	95	2.46
25	1393	异十二醇 Isododecyl alcohol	MS	81	0.04
26	1575/1572	十四醇 4-Tetradecanol	MS, RI	74	0.07
27	1771	顺、顺-2,5-十五碳二烯醇 Z,Z-2,5-Pentadecadien-1-ol	MS	76	0.05
28	1790	2-己基-1-癸醇 2-Hexyl-1-decanol	MS	87	0.05
29	1870	Z,Z-8,10-十六双烯-1-醇 Z,Z-8,10-Hexadecadien-1-ol	MS	86	0.09
30	2104/2113	2,3-十八碳二烯-1-醇 2,13-octadecadien-1-ol	MS, RI	85	0.16
31	2153	十九醇 Nonadecyl alcohol	MS	87	0.07
32	2252	二十烷醇 Arachic alcohol	MS	76	0.03
33	2451	山嵛醇 Behenic alcohol	MS	86	0.10
34	2650	二十四醇 Lignoceryl alcohol	MS	85	0.01
35	2848	二十六醇 Hexacosyl alcohol	MS	86	0.07
酸类					
36	711/709	异丁酸 Isobutyric acid	MS, RI	90	5.91
37	1011/1015	乙酰丙酸 Levulinic acid	MS, RI	85	0.18
38	1218	2-甲基丁基己酸 2-methylbutyl Caproate	MS	76	0.03
39	1733/1742	3-羟基月桂酸 3-Hydroxylauric acid	MS, RI	84	0.07
40	1791	2-十三烷酯-甲氧基乙酸 2-tridecyl ester, Methoxyacetic acid	MS	87	0.09
41	1914/1910	2-乙基己基癸酸 2-Ethylhexyl decanoate	MS, RI	83	0.11
烃类					
42	794/783	甲苯 Toluene	MS, RI	84	0.83
43	1386/1475	香橙烯 Aromadendrene	MS, RI	83	0.20
44	2596	1-二十六碳烯 1-Hexacosene	MS	86	0.18
醚类					
45	1017	异辛基乙烯醚 Isooctylvinyl ether	MS	82	0.02
46	2075	十八烷基乙烯基醚 Octadecyl vinyl ether	MS	84	0.04
其它					
47	886	甘油缩甲醛 Glycerol formal	MS	85	0.02
48	914	2-己基过氧化氢 2-Hexyl hydroperoxide	MS	87	0.11
49	939	异戊醛二乙缩醛 Isovaleraldehyde, diethyl acetal	MS	85	0.12
50	1040	1,3-二氯苯 1,3-dichloro-Benzene	MS	85	0.38

由图 1 和表 1 可知,在 HS-SPME 提取的咂酒挥发性成分中,通过 GC-MS 分离鉴定出 50 种挥发性化合物。主要为酯类 20 种、醇类 15 种、酸类 6 种、烃类 3 种、醚类 2 种、其它化合物 4 种。含量较高的挥发性化合物有异戊醇(19.48%)、乙酸乙酯(17.78%)、丁二酸二乙酯(14.73%)、辛酸乙酯(10.95%)、乙酸戊酯(9.51%)、癸酸乙酯(5.92%)、异丁酸(5.91%)、己酸乙酯(3.07%)。

酯类化合物是咂酒挥发性成分中检测到的含量最高和种类最丰富的一类物质,共分离鉴定出 20 种。其中含量最高的是乙酸乙酯,具有相似于菠萝的果香气,苦甜的、酒样的味道^[15];其次为丁二酸二乙酯,具有微弱的愉快而温和的果香味^[16];辛酸乙酯具有杏子香气、花果香气^[17];癸酸乙酯具有脂肪酸味、水果味;乙酸

戊酯和己酸乙酯强烈的菠萝、香蕉香气^[18]。大多数的酯类都具有愉快的花、果香气,是形成咂酒香气的主要成分,是在发酵过程中形成的。文献报道,酯类(尤其是乙酸酯类)是酒中最重要的风味物质^[19-20]。在发酵过程中,很多酯类又发生了一系列复杂的变化,酯类经过再次地分解和合成,形成了其它的高级酯或其他更加稳定的香味物质。发酵酒的香气物质更加持久,不易挥发,能够保持在酒体内更长的时间。咂酒中酯类化合物含量占整个挥发性成分的 68.58%,因此,咂酒中的香气成分主要来源于酯类化合物。

醇类是咂酒中另一类重要的挥发性风味物质,共鉴定出 15 种,其中异戊醇含量最高,占香气成分的 19.48%,有酒香和果香,并且具有特有的尖刺气息,但其对酒的香气和饱满口感有很大贡献^[21];其次为苯乙

醇,占总体的 2.46%,苯乙醇属于芳香醇,一般醇类物质都会有刺鼻的气味,会给酒香带来负影响,但苯乙醇不仅有一定的杀菌作用,而且具有玫瑰花香、蔷薇香气、花粉味等,香气比较典型,是甜酒中不容忽视的一种香气物质,由于它的感官阈值一般很低,所以对酒的香气的贡献值很高^[22]。异戊醇、苯乙醇属于高级醇,俗称杂醇油,是酒类发酵的主要副产物。杂醇油在酒中起呈香、呈味作用,与酸、酯含量配比恰当,有助于酒的呈香,但过量不仅影响产品质量,还会出现饮后上头及不适感,从而严重影响酒的质量^[23]。因此,在咂酒酿造过程中,应严格控制发酵条件,避免产生过多的杂醇油等发酵副产物,从而提高咂酒的品质。

酸类化合物的含量比较低,其总量也仅仅只占总挥发性成分的 6.39%,但异丁酸的含量却高达 5.91%,异丁酸具有酚类化合物的化学气味和酸败油脂味^[24]。酸类化合物的挥发性比较小,呈香性相对较差,对香气的贡献也不如酯类化合物,主要起协调口感的作用。另外,也可以在咂酒的贮存过程中,与醇相结合生成相应的酯类从而增加咂酒的香气。

3 结论

通过 HS-SPME 萃取技术联合 GC-MS 对咂酒挥发性成分进行检测分析,共得出 50 种挥发性化合物,其主要分类为酯类 20 种、醇类 15 种、酸类 5 种、烃类 3 种、醚类 2 种、其它化合物 5 种,其中含量较高的挥发性成分有异戊醇、乙酸乙酯、丁二酸二乙酯、辛酸乙酯、乙酸戊酯、癸酸乙酯、异丁酸、己酸乙酯,占了总体香气的 87.35%,说明这些物质是咂酒中的主要香气成分,酯类和醇类化合物可能对咂酒主体风味的形成起着重要作用。本试验结果可以为咂酒生产工艺的改进和产品品质的控制提供理论指导。

参考文献:

- [1] 王松. 咂酒的生产工艺及开发前景[J]. 四川食品与发酵, 2008, 44(1): 11-13
- [2] 陈捷. 羌族的“咂酒”文化[J]. 酿酒科技, 2007 (10): 110-112
- [3] 张妮, 肖作兵, 于海燕, 等. 顶空固相微萃取-气质联用测定樱桃酒中的挥发性成分[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 97-102
- [4] 刘学文, 冉旭, 王文贤. 半固态发酵法酿制咂酒生产工艺开发研究[J]. 酿酒科技, 2003, 30(3): 84-85
- [5] Zhang Aizheng, Deng Kai, Luo Huibo, et al. Antioxidant properties and phenolic profiles of four Chinese Za wines produced from hull-less barley or maize[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2013, 119(3): 182-190
- [6] 黄辉, 廖燕芝, 杨代明, 等. 白酒特征成分气相色谱分析误差的探讨[J]. 食品与机械, 2012, 28(4): 8-11
- [7] 侯格妮, 李俊, 李然洪, 等. 蓝莓白兰地特征香气成分的 GC-MS 分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(3): 21-26
- [8] 卫春会, 边名鸿, 黄治国, 等. 桑葚酒香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(3): 27-31
- [9] Xiao Zuobing, Liu Shengjiang, GuYongbo, et al. Discrimination of cherry wines based on their sensory properties and aromatic fingerprinting using HS-SPME-GC-MS and multivariate analysis [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(3): 284-294
- [10] Schmidtke Leigh M, Blackman John W, Clark Andrew C, et al. Wine metabolomics: objective measures of sensory properties of semillon from GC-MS profiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(49): 11957-11967
- [11] Ivanova V, Stefova M, Vojnoski B, et al. Volatile composition of macedonian and hungarian wines assessed by GC/MS[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(6): 1609-1617
- [12] Xu Yan, Fan Wenlai, Qian M C. Characterization of aroma compounds in apple cider using solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(8): 3051-3057
- [13] Jordán M J, Margaria C A, Shaw P E, et al. Volatile components and aroma active compounds in aqueous essence and fresh pink guava fruit puree (Psidiumguajava L.) by GC-MS and multidimensional GC/GC-O[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(5): 1421-1426
- [14] Shimoda M, Shibamoto T, Noble A C. Evaluation of heaspace volatiles of Cabernet Sauvignon wines sampled by an on-column method[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1993, 41(10): 1664-1668
- [15] 胡远芳. 醪糟的头香成分研究[J]. 食品工业科技, 2009, 30(2): 91-93
- [16] 张峻松. 毛细管气相色谱质谱法分析红枣酒香味成分[J]. 酿酒科技, 2006(12): 114-116
- [17] 张媛, 张军翔, 刘亚辉. 固相微萃取-气质联用分析柿子甜酒中的香气成分[J]. 现代食品科技, 2013, 29(6): 1428-1430
- [18] 陶伯旭, 陈亮, 王家利, 等. 猕猴桃琥珀酒和猕猴桃桃红酒的香气成分 GC-MS 分析[J]. 中国酿造, 2013, 32(3): 158-161
- [19] 张明霞, 赵旭娜, 杨天佑, 等. 顶空固相微萃取分析白酒香气物质的条件优化[J]. 食品科学, 2011, 32(12): 49-53
- [20] 王阳, 王颖, 刘亚琼, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定苹果渣发酵蒸馏酒的香气成分[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 205-209
- [21] 魏洪, 郭亮, 丁明玉. 二醇基柱高效液相色谱蒸发光散射检测法测定饮料中的糖[J]. 色谱, 2001, 19(6): 520-523
- [22] 胡博然, 杨新元, 李华, 等. 蛇龙珠干红葡萄酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 85-87
- [23] 刘晓艳. 柿子果酒香气成分的 GC-MS 分析[J]. 酿酒, 2011, 38(1): 52-56
- [24] 王玉峰, 杨华锋, 孙传艳, 等. 赤霞珠冰葡萄酒香气成分分析[J]. 酿酒科技, 2010(1): 107-109