

# 气相色谱-质谱联用法分析苹果酒 香气成分的研究\*

彭帮柱, 岳田利, 袁亚宏, 王云阳, 高振鹏

(西北农林科技大学 食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

**[摘 要]** 采用溶液萃取法提取并浓缩苹果酒中的香气成分, 然后利用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对苹果酒香气成分进行鉴定分析。结果表明, 共分离得出44种香气成分, 鉴定出了40种香气的化学成分, 约占色谱流出组分总峰面积的98.7%, 其中苹果酒香气成分中相对含量较高的高级醇类有2-甲基-1-丁醇(2-Methyl-1-butanol, 48.19%), 2,3-丁二醇(2,3-Butanediol, 13.19%+4.06%), 苯乙醇(Benzene ethanol, 12.61%), 3-呋喃乙醇(3-Fluranm ethanol, 1.97%), 4-羟基苯乙醇(4-Hydroxy-benzene ethanol, 0.96%)和2,3-二辛醇(2,3-Octanediol, 0.55%)等; 酯类有丁二酸单乙酯(Ethyl hydrogensuccinate, 4.29%), 软脂酸乙酯(Ethyl palmitate, 1.84%), 辛酸乙酯(Octanoic acid, ethyl ester, 0.43%), 己酸乙酯(Hexanoic acid, ethylester, 0.37%), 乙酸-2-苯乙酯(Acetic acid, 2-phenylethylester, 0.23%), 癸酸乙酯(Ethyl decanoate, 0.12%)和乙酸乙酯(Ethyl acetate, 1.08%)等; 脂肪酸类主要有癸酸(Decanoic acid, 1.05%), 丁酸(Butenoic acid, 0.55%)和己酸(Hexanoic acid, 0.88%)等, 这与其他的报道有异同之处。本试验还发现, 苹果酒香气成分中含有较多的2-甲基-1-丁醇和丁二酸单乙酯。

**[关键词]** 苹果酒; 香气成分; 气相色谱-质谱法

**[中图分类号]** TS262.7; O657.63

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1671-9387(2006)01-0071-04

香气是评价苹果酒品质的一个重要指标, 也是苹果酒典型风味的重要组成部分, 还是决定苹果酒类型的主要依据之一。国外研究者采用定性的办法已鉴定出许多种对决定苹果酒风味有作用的物质<sup>[1]</sup>, 其中多数是高级醇和酯类, 另外还有一些羰基化合物、低级脂肪酸、缩醛、内酯和萜烯等<sup>[2]</sup>。在苹果酒香气成分中, 2-苯乙醇及其酯类和低级脂肪酸是构成苹果酒风味的基本成分<sup>[3]</sup>, 高级醇是构成苹果酒风味的重要组成部分之一。A vakyants<sup>[4]</sup>认为, 香气的基本成分为挥发性物质中的4大酯类(乙酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯和辛酸乙酯)和2个醇类(异丁醇、异戊醇), 其他的挥发性组分只是对上述物质所构成的基本香气成分的补充、改善和修饰。在苹果酒香气物质研究方面, 国外主要研究了酿造原料、酵母和发酵条件对苹果酒香气形成的影响, 以及苹果酸-乳酸发酵过程中的产香情况。与国外相比, 由于我国苹果酒产业发展起步较晚, 有关苹果酒香气物质方面的报道较少, 其中, 汪立平等<sup>[5]</sup>于2003年报道了利用顶空固相微萃取法测定苹果酒中的香味物

质。本试验利用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)分析鉴定了苹果酒的香气成分, 旨在揭示苹果酒香气的主要特征组成成分及其相互间的关系, 以期为我国苹果酒品质评价体系的构建和苹果酒产业的发展提供可靠的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

苹果酒由西北农林科技大学生物反应器与传感器实验室, 利用原生质体融合构建的酵母菌F14发酵浓缩苹果汁制得, 酒度12.6%, 酸度(以苹果酸计)4.5 g/L。

### 1.2 方法

1.2.1 样品的制备 取苹果酒100 mL, 依次用60, 40, 30 mL的二氯甲烷常温下萃取3次, 合并有机相, 然后在30℃下浓缩至10 mL, 无水硫酸钠脱水后, 再用旋转蒸发仪浓缩至1 mL, 供GC-MS分析<sup>[6-7]</sup>。

1.2.2 样品的GC-MS分析 美国热电集团Trace

\* [收稿日期] 2005-05-17

[基金项目] 国家西部专项(2001BA 901A 19); 国家“十五”重大专项(2001BA 501A 21); 国家“十五”科技攻关项目(2001BA 501A 5-2 3)

[作者简介] 彭帮柱(1978-), 男, 河南信阳人, 讲师, 在读博士, 主要从事食品生物技术与发酵工程研究。

[通讯作者] 岳田利(1966-), 男, 陕西宝鸡人, 教授, 博士生导师, 主要从事食品生物技术和食品工程高新技术研究。

DSQ 气相色谱/质谱联用仪, 色谱柱: HP-5M S, 30 m×0.25 mm×0.17 μm。色谱条件<sup>[8]</sup>: 进样口温度 200℃, 起始温度 50℃, 保留 2.5 min, 以 8℃/min 升温至 200℃, 保留 5 min, 载气 He; 分流比 50:1。质谱条件<sup>[8]</sup>: 电离方式 EI, 电离电压 70 eV, 恒压 10 Pa, 连接杆温度 230℃。

2 结果与分析

图 1 为所得的苹果酒香气成分的 GC-MS 总离子流色谱图, 各组分的质谱经人工通过计算机在质谱库 NIST (2002 版) 中进行检索和分析, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 本试验共分离得出 44 种苹果酒香气成分, 鉴定了 40 种, 约占总峰面积的 98.7%, 其中相对含量较高的高级醇类有 2-甲基-1-丁醇(2-

Methyl-1-butanol, 48.19%)、2,3-丁二醇(2,3-Butanediol, 13.19%+4.06%)、苯乙醇(Benzene ethanol, 12.61%)、3-呋喃乙醇(3-Fluramm ethanol, 1.97%)、4-羟基苯乙醇(4-Hydroxy-benzene ethanol, 0.96%)和 2,3-二辛醇(2,3-Octanediol, 0.55%)等; 酯类有丁二酸单乙酯(Ethyl hydrogen-succinate, 4.29%)、软脂酸乙酯(Ethyl palmitate, 1.84%)、乙酸乙酯(Ethyl acetate, 1.08%)、辛酸乙酯(Octanoic acid, ethylester, 0.43%)、己酸乙酯(Hexanoic acid, ethylester, 0.37%)、乙酸-2-苯乙酯(Acetic acid, 2-phenylethylester, 0.23%)和癸酸乙酯(Ethyl decanoate, 0.12%)等; 脂肪酸类主要有癸酸(Decanoic acid, 1.05%)、己酸(Hexanoic acid, 0.88%)和丁酸(Butenoic acid, 0.55%)等。

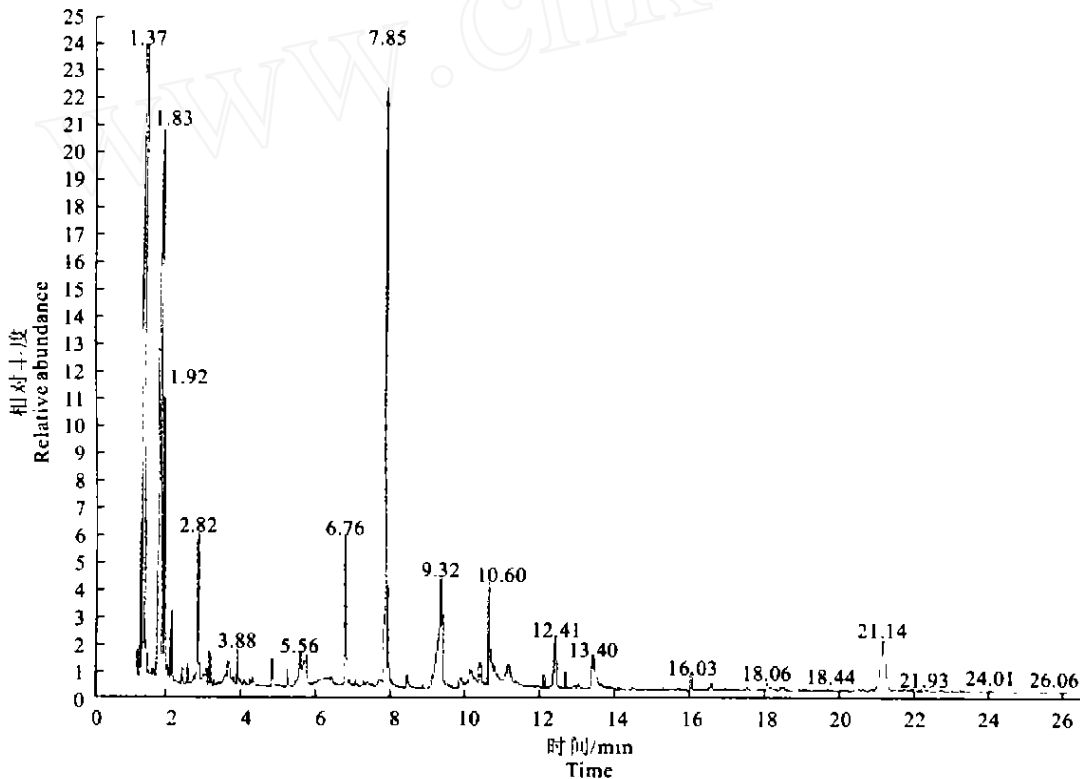


图 1 苹果酒香气成分的 GC-MS 总离子流色谱图  
Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram of aroma components in cider

表 1 苹果酒香气成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis of aroma components in cider

| 编号<br>No | 保留<br>时间/<br>min<br>RT | 香气组分<br>Aroma component       | 相似<br>度/%<br>Prob | 分子式<br>Formula                                | 分子<br>质量/u<br>M | 相对<br>含量/%<br>Relative<br>content |
|----------|------------------------|-------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 1        | 1.37                   | 2-甲基-1-丁醇 2-Methyl-1-butanol  | 64                | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O              | 88              | 48.19                             |
| 2        | 1.83                   | 2,3-丁二醇 2,3-Butanediol        | 54                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 90              | 13.19                             |
| 3        | 1.92                   | 2,3-丁二醇(旋光异构体) 2,3-Butanediol | 59                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 90              | 4.06                              |
| 4        | 2.02                   | 乙酸乙酯 Ethyl acetate            | 68                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 88              | 1.08                              |

续表 1 Continued Table 1

| 编号<br>No | 保留<br>时间/<br>min<br>RT | 香气组分<br>Aroma component                                                          | 相似<br>度/%<br>Prob | 分子式<br>Formula                                  | 分子<br>质量/u<br>M | 相对<br>含量/%<br>Relative<br>content |
|----------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 5        | 2.12                   | 2-羟基-丙酸乙酯 Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethylester                                 | 82                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>   | 118             | 0.55                              |
| 6        | 2.41                   | 氯乙酸乙酯 Ethyl chloroacetate                                                        | 53                | C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl | 122.4           | 0.12                              |
| 7        | 2.55                   | 1-丙醇 Propylalcohol                                                               | 47                | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O                 | 60              | 0.16                              |
| 8        | 2.82                   | 3-呋喃乙醇 3-Furanmethanol                                                           | 61                | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>    | 98              | 1.97                              |
| 9        | 3.05                   | 2-甲基丁酸 2-Methylbutanoic acid                                                     | 65                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | 102             | 0.45                              |
| 10       | 3.14                   | 乙酸-3-甲基-1-丁酯 1-Butanol-3-methylacetate                                           | 73                | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>   | 130             | 0.28                              |
| 11       | 3.58                   | 丁醇 1-Butanol                                                                     | 56                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O                | 74              | 0.07                              |
| 12       | 3.64                   | 己酸乙酯 Hexanoic acid, ethylester                                                   | 49                | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>   | 144             | 0.37                              |
| 13       | 3.88                   | 丁内酯 Butyrolactone                                                                | 76                | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>    | 86              | 0.38                              |
| 14       | 4.3                    | 丁酸二乙酯 Butanoic acid, diethylester                                                | 65                | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>   | 174             | 0.05                              |
| 15       | 4.8                    | 1,3-丙二酸二乙酯 1,3-Propanediol, diacetate                                            | 65                | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>   | 160             | 0.34                              |
| 16       | 5.2                    | 3-甲硫基-丙醇 3-Methylthio-1-propanol                                                 | 97                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S                | 106             | 0.17                              |
| 17       | 5.56                   | 辛酸乙酯 Octanoic acid, ethylester                                                   | 75                | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>  | 172             | 0.43                              |
| 18       | 5.73                   | 乙酸 Acetic acid                                                                   | 70                | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>    | 60              | 0.04                              |
| 19       | 6.19                   | 3-羟基-2-丁酮 3-Hydroxy-2-butanone                                                   | 76                | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | 88              | 0.02                              |
| 20       | 6.31                   | 未知 Unknown                                                                       |                   |                                                 |                 | 0.02                              |
| 21       | 6.38                   | 己酸 Hexanoic acid                                                                 | 67                | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>   | 116             | 0.88                              |
| 22       | 6.76                   | 未知 Unknown                                                                       |                   |                                                 |                 | 1.04                              |
| 23       | 7.05                   | 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone                     | 89                | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>    | 127             | 0.03                              |
| 24       | 7.22                   | 未知 Unknown                                                                       |                   |                                                 |                 | 0.02                              |
| 25       | 7.69                   | 二甲基乙酰胺 Dimethylacetamide                                                         | 76                | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ON                | 87              | 0.03                              |
| 26       | 7.74                   | 2-羟基-丁二酸二乙酯 2-Hydroxybutanedioic acid diethyl ester                              | 78                | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>   | 190             | 0.04                              |
| 27       | 7.85                   | 苯乙醇 Benzene ethanol                                                              | 86                | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O                | 122             | 12.61                             |
| 28       | 8.41                   | 2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4-氢-呋喃-4-酮 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4h-Pyran-4-one | 91                | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>    | 144             | 0.13                              |
| 29       | 9.32                   | 丁二酸单乙酯 Ethyl hydrogensuccinate                                                   | 93                | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>   | 146             | 4.29                              |
| 30       | 9.85                   | 苯丙噻唑 Benzothiazole                                                               | 57                | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NS                | 137             | 0.19                              |
| 31       | 10.09                  | 5-羟甲基-2-呋喃甲醛 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde                               | 82                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>    | 126             | 0.39                              |
| 32       | 10.23                  | 丁酸 Butanoic acid                                                                 | 65                | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>    | 86              | 0.55                              |
| 33       | 10.35                  | Unknown                                                                          |                   |                                                 |                 | 0.22                              |
| 34       | 10.39                  | 乙酸-2-苯乙酯 Acetic acid, 2-phenylethylester                                         | 60                | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | 165             | 0.23                              |
| 35       | 10.6                   | 2,3-二辛醇 2,3-Octanediol                                                           | 96                | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>   | 146             | 0.55                              |
| 36       | 11.11                  | 辛酸 Octanoic acid                                                                 | 82                | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>   | 144             | 0.06                              |
| 37       | 12.09                  | 丁二酸二乙酯 Butanedioic acid diethyl ester                                            | 56                | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>   | 174             | 0.10                              |
| 38       | 12.41                  | 癸酸 Decanoic acid                                                                 | 76                | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>  | 172             | 1.05                              |
| 39       | 12.67                  | 癸酸乙酯 Ethyl decanoate                                                             | 87                | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>  | 200             | 0.12                              |
| 40       | 13.4                   | 4-羟基苯乙醇 4-Hydroxybenzene ethanol                                                 | 89                | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>   | 138             | 0.96                              |
| 41       | 16.03                  | 己醇 Hexanol                                                                       | 58                | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O                | 102             | 0.16                              |
| 42       | 16.55                  | 苯甲酸-2-乙基己酯 Benzoic acid, 2-ethyl, hexylester                                     | 75                | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>  | 233             | 0.05                              |
| 43       | 18.06                  | 软脂酸 Palmitoleic acid                                                             | 59                | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>  | 256             | 0.08                              |
| 44       | 21.14                  | 软脂酸乙酯 Ethyl palmitoate                                                           | 91                | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>  | 284             | 1.84                              |

3 讨 论

本试验中鉴定出的 40 种香气成分可分为低级脂肪酸类、高级醇类、酯类、羰基化合物类、萜烯化合物类、缩醛类等, 结果与 Williams<sup>[3]</sup>的报道相一致, 其中, 醇类 9 种, 占 22.5%; 酯类 15 种, 占 37.5%; 低级脂肪酸类 6 种, 占 15%。相对含量较高的香气成分主要有 2-甲基-1-丁醇、2,3-丁二醇、苯乙醇、丁二酸单乙酯、软脂酸乙酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、乙酸

乙酯等, 这与他人的研究结果有异同之处。本试验发现, 苹果酒香气成分中含有较多的 2-甲基-1-丁醇和丁二酸单乙酯, 其在形成苹果酒基本香气中具有重要作用, 未发现具有苹果清香味味的 2-己烯醛, 这可能与本试验所用发酵原料为浓缩果汁有关。由于果汁在浓缩过程中, 原料果中的特征香气成分绝大部分已损失掉。苹果酒香气的基本成分苯乙醇及其酯类、低级脂肪酸和苹果酒香气的特征成分乙酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯和辛酸乙酯等在本试验中

均被检测出。苹果酒特有风味感官的形成与其香气成分密切相关。一些芳香醇,如苯乙醇、4-羟基-苯乙醇,对苹果酒香气的形成也有很大作用,由于这些芳香醇的嗅觉阈值很低,所以其香气值(浓度/阈值)很高<sup>[9]</sup>,其中苯乙醇含量相对较高,占到峰面积相对含量的12.61%,且其香味独特,具有玫瑰香、紫罗兰香、茉莉花香等多样风味<sup>[10]</sup>,是构成苹果酒基本香气的主要组分之一。

苹果酒香气的感官特征由香气成分的种类、数量、感觉阈值及各成分间的相互协调作用所决定。本研究结果为苹果酒香气组分的分析确定和苹果酒感

官质量评价体系的构建提供了科学依据。随着仪器分析水平的不断提高,对苹果酒中一些香味物质的研究也取得了显著成果,但苹果酒中仍有大量香气成分未被定性。由于这些挥发性香气物质的呈香特征、香气阈值未确定,因而其对苹果酒香气的影响也难以确定,从而给苹果酒的香气研究带来很多困难。所以在今后的研究中,有必要借鉴国内外对葡萄酒、啤酒、果汁等香气分析的方法,来研究苹果酒的主要香气成分及其形成机理,以更好的控制影响苹果酒香气形成的主要因素,生产出品质优良的苹果酒。

### [参考文献]

- [1] Jarvis B, Forster M J, Kinsella W P. Factors affecting the development of cider flavor[J]. Journal of Applied Bacteriology Symposium Supplement, 1995, 79: 5-18.
- [2] Durr P. The flavor of cider: Part B[M]//Morton ID, Macleod A G. The flavor of beverages Amsterdam Netherlands: Elsevier Science Press, 1986: 241-351.
- [3] Williams A A. Flavor research and the cider industry[J]. Journal of the Institute of Brewing, 1974, 80: 455-470.
- [4] Avakyan S P. Concerning the physico-chemical evaluation of wine bouquet[J]. V inodeli V inogradar SSSR (Moskau), 1971, 2: 4-10.
- [5] 汪立平, 徐岩, 赵光鳌, 等. 顶空固相微萃取法快速测定苹果酒中的香味物质[J]. 无锡轻工业大学学报, 2003, 22(1): 1-6.
- [6] 李华, 涂正顺, 王华, 等. 中华猕猴桃果实香气的GC-MS[J]. 分析测试学报, 2002, 21(2): 54-60.
- [7] 涂正顺, 李华, 李嘉瑞, 等. 猕猴桃品种间果香成分的GC/MS分析[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2004, 32(2): 96-100.
- [8] Williams A A, May H V. Examination of cider volatiles using electron impact and chemical ionization gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Institute of Brewing, 1981, 87: 372-375.
- [9] 李华. 葡萄酒品尝学[M]. 北京: 中国青年出版社, 1992: 29-92.
- [10] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 68-91.

## Analysis of aromatic components in cider by gas chromatography-mass spectrometry

PENG Bang-zhu, YUE Tian-li, YUAN Ya-hong, WANG Yun-yang, GAO Zhen-peng

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** The aroma components of cider were extracted by solvent extract and analyzed by GC-MS. The relative contents of 44 components were got, and 40 of them were identified, taking up 98.7% of the total peak areas. Higher alcohols in the main aroma components with higher relative content in cider included 1-Butanol, 2-methyl- (48.19%), 2,3-Butanediol (13.19% + 4.06%), Benzene ethanol (12.61%), 3-Fluoranthene ethanol (1.97%), Benzene ethanol, 4-hydroxy- (0.96%) and 2,3-Octanediol (0.55%). Esters included Ethyl hydrogensuccinate (4.29%), Ethyl palmitate (1.84%), Octanoic acid, ethyl ester (0.43%), Hexanoic acid, ethylester (0.37%), acetic acid, 2-phenylethylester (0.23%), Ethyl decanoate (0.12%) and Ethyl acetate (1.08%). Fatty acids consisted of Decanoic acid (1.05%), Butenoic acid (0.55%) and Hexanoic acid (0.88%). The results present the similarities and differences with other studies. The experiment also showed higher contents of 1-Butanol, 2-methyl- and Ethyl hydrogensuccinate in aroma components of cider.

**Key words:** cider; aroma component; gas chromatography-mass spectrometry