药香型董酒的香气成分分析

范文来¹, 胡光源¹, 徐岩^{*1}, 贾翘彦², 冉晓鸿²

(1. 江南大学 生物工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 董酒股份有限公司, 贵州 遵义 563003)

摘要: 应用液液萃取将药香型董酒分成中性/碱性与酸性/水溶性组分, 用硅胶柱将中性/碱性组分进一步分离, 采用戊烷-乙醚混合液(体积比分别为 100:0、95:5、90:10、80:20、70:30 和 50:50)和甲醇洗脱后按极性分离得到 7 个组分, 再对各组分的香气化合物进行 GC-O 和 GC-MS 分析。结果表明药香型董酒中主要的香气物质是挥发有机酸、酯类、萜烯类、醇类、芳香族类、酚类、醛酮类以及硫化物等。香气强度较大的物质是丁酸、己酸乙酯、己酸、二甲基三硫、丁酸乙酯、2-苯乙醇、3-甲基丁酸、4-甲基苯酚、4-甲基愈创木酚、 β -大马酮、戊酸乙酯、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、(-)-龙脑、小茴香醇等物质, 这些物质是药香型董酒的主要香气成分。

关键词: 药香型白酒; 董酒; 香气物质; 气相色谱-闻香法(GC-O); 气质联用(GC-MS)

中图分类号: TS 262.6 文献标志码: A 文章编号: 1673-1689(2012)08-0810-10

Analysis of Aroma Components in Chinese Herbaceous Aroma Type Liquor

FAN Wen-lai¹, HU Guang-yuan¹, XU Yan^{*1}, JIA Qiao-yan², RAN Xiao-hong²

(1. School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Dongjiu Stock Co. Ltd., Zunyi 563003, China)

Abstract: Aroma compounds in Chinese herbaceous aroma type liquor, Dongjiu, were investigated with normal phase chromatography followed by gas chromatography-olfactometry (GC-O). The dongjiu liquor sample was fractionated into water-acidic and neutral-basic fractions. The neutral-basic fraction was further separated into seven fractionations, using silica gel normal phase chromatography (pentane-diethyl ether of 100:0, 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, and 100% methanol). The results showed that dongjiu liquor aroma was mainly contributed by fatty acids, esters, terpenoids, alcohols, aromatic compounds, phenols, sulphur compounds, ketones and aldehydes. According to the osme value, butanoic acid, ethyl hexanoate, hexanoic acid, dimethyl trisulfide, ethyl butanoate, 2-phenylethyl alcohol, 3-methylbutanoic acid, 4-methylphenol, 4-methylguaiacol, β -damascenone, ethyl pentanoate, (E,Z)-2,6-nonadienal, (-)-borneol and fenchol had the high osme values. Those were the most important aroma compounds in dongjiu liquor of Chinese herbaceous aroma type liquor.

Key words: Chinese herbaceous aroma type liquor, dongjiu liquor, aroma compounds, gas chromatography-olfactometry (GC-O), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

收稿日期: 2011-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20872050); 国家“十一五”科技支撑计划项目(2007BAK36B02 和 2008BAI63B06); 黔科合重大专项(字[2001]6004号)。

作者简介: 范文来(1966-), 男, 江苏江都人, 研究员, 主要从事酒类风味化学研究。E-mail: wenlai.fan@163.com

* 通信作者: 徐岩(1962-), 男, 浙江慈溪人, 工学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事酿造微生物与酶工程研究。

E-mail: yxu@jiangnan.edu.cn

中国白酒是多菌种固态发酵的产物,发酵过程中多种微生物和酶的参与以及发酵后的蒸馏,给中国白酒带来丰富的风味物质。白酒按香型分为11种。药香型白酒生产采用串香工艺,小曲小窖制酒醅,大曲大窖制香醅,采用双醅法或复蒸法(即串香法)或双甬法蒸馏工艺^[1]。董酒是药香型白酒的典型代表,在制取小曲时添加95味中草药,制取大曲时添加40味中草药^[2]。以往对董酒的研究主要集中在生产工艺技术^[1,3,4]、微生物^[5]、有机酸^[6,7]以及少量萜烯的分离与鉴定^[8,9]。然而,到目前为止,药香型董酒的特征香气成分并不清晰。

近年来,气相色谱-闻香法(GC-O)已经广泛用于我国酒类香气成分分析。2006年范文来等^[10]应用液液萃取(LLE)结合气相色谱-闻香法(GC-O)分析检测了五粮液和剑南春白酒中的香气物质。同年范文来等人^[11]应用正相色谱结合GC-O分析了洋河大曲中的香气物质。2007年徐岩等人^[12]应用溶剂辅助蒸馏萃取(SAFE)与顶空固相微萃取(HS-SPME)结合GC-O分析苹果酒的香气物质,并比较了SAFE与HS-SPME对于萃取苹果酒中香气物质的效果。2010年莫新良等人^[13]采用SAFE结合GC-O分析了黄酒酒曲中的39种香气物质。近年来,已经在董酒中定性了50种以上萜烯类化合物,但研究发现,可能只有少量萜烯对药香有贡献^[14]。作者以药香型白酒为研究对象,采用液液萃取、正相色谱对酒样进行预处理,液液萃取能够浓缩风味物质,正相色谱能够使得各化合物按极性分离,减少重叠峰,利于GC-O和GC-MS分析,并确定药香型董酒主要香气成分。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

药香型董酒成品酒:贵州遵义董酒厂提供;戊烷:色谱纯,购自德国CNW公司;无水乙醚、NaCl、无水Na₂SO₄:分析纯,购自上海国药集团;乙醇、甲醇、鉴定中标明有RI的化合物:色谱纯,购自Sigma-Aldrich(上海)公司;C₅-C₃₀烷烃标样:色谱纯,天津光复精细化工研究所产品;超纯硅胶60A:60-200 μm,上海安谱科学仪器公司产品。

Agilent GC 6890 N 气相色谱和 5975 MSD 质谱仪:购自美国安捷伦公司;DC-12 氮气吹扫仪:购

自上海安谱科学仪器有限公司;FFAP 色谱柱(60 m×0.25 mm):购自上海安谱科学仪器有限公司;HP-5 色谱柱(30 m×0.25 mm):购自安捷伦公司;硅胶柱(30 cm×1.2 cm):购自上海琪特有限公司;ODP2 闻香仪:购自德国 Gerstel 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 液液萃取 参考范文来等人的处理方法^[10,11],将50 mL 酒样用90 mL 戊烷:乙醚(体积比为1:1)分3次萃取,通过调pH值逐步分成中性/碱性(N/B)和酸性/水溶性(A/W)组分,用无水Na₂SO₄吸水过夜,氮吹浓缩至2 mL。

1.2.2 正相色谱 参考范文来等人的处理方法^[11],称取20 g 硅胶,用甲醇浸泡过夜,湿法装柱后,并加入液液萃取获得的中性/碱性组分,依次用50 mL 的重蒸戊烷(组分F1),100 mL 重蒸的戊烷:乙醚(体积比为95:5,组分F2),50 mL 重蒸的戊烷:乙醚(体积比分别为90:10,组分F3;80:20,组分F4;70:30,组分F5;50:50,组分F6)50 mL 甲醇(组分F7)洗脱得到7个组分。收集各组分,用无水Na₂SO₄干燥过夜,分别氮吹浓缩至200 μL,待GC-O与GC-MS分析。

1.2.3 GC-O 分析 参考徐岩等人的分析方法^[12]。闻香分析是挑选经过闻香训练的硕士研究生。采用时间强度法,香气强度记为0~5六个等级,“0”表示未闻到,“3”表示该化合物香气中等,“5”表示该化合物香气非常强。每人对每个组分闻香2次,每个化合物的香气强度为6次闻香结果的平均值。

1.2.4 GC-MS 分析条件 实验采用极性与非极性双柱定性。FFAP 柱(60 m×0.25 mm)和 HP-5 柱(30 m×0.25 mm)分离的色谱条件:气相色谱进样口和检测器温度为250 °C,载气为氦气,流量2 mL/min;进样量1 μL,不分流进样;色谱柱升温程序:初温50 °C,保持2 min,以6 °C/min升至230 °C,保持15 min。

质谱条件:EI 电离源;电子能量:70 eV;离子源温度:230 °C;扫描范围:35~350。

1.2.5 定性分析 保留指数(RI)是根据改进的 Kovats 法计算得到的,表示物质在固定液上的保留值行为,是目前国际上广泛公认的定性方法。在各组分中添加 C₅-C₃₀ 烷烃的混合标样,进 GC-MS 分离,通过未知化合物与烷烃的保留时间来计算未知

化合物的 RI, 计算公式如下式。化合物的定性通过质谱库检索与 NIST 05 a. L 库的标准质谱图比对确认。有标准品的化合物通过进标准品比对定性; 没有标准品的化合物通过计算其 RI 值与文献报道的保留指数 (RI) 比对定性。否则为临时性鉴定。

$$RI = 100 \times \left(\frac{(t_{Ri} - t_{Rz})}{(t_{R(z+1)} - t_{Rz})} + z \right)$$

式中, t_{Ri} 为香气物质 i 的保留时间; t_{Rz} 和 $t_{R(z+1)}$ 为紧邻香气物质 i 前后的两个正构烷烃的保留时间; z 为正构烷烃的碳原子数。

2 结果与分析

通过闻香得到包括萜烯在内的 115 种香气化合物。其中萜烯类化合物 26 种, 酯类化合物 23 种, 醇类化合物 15 种, 有机酸类化合物 9 种, 芳香族化合物 14 种, 酚类化合物 7 种, 醛酮类化合物 7 种, 杂环类化合物 6 种, 缩醛类化合物 2 种, 内酯类化合物 2 种, 硫化物 2 种, 未知物 2 种。中性/碱性组分经硅胶柱分离后, 使得各化合物按极性分开, 减少重叠峰, 更利于 GC-MS 与 GC-O 分析。由表 1 可知,

表 1 药香型董酒 A/W 组分中香气化合物的 GC-O 结果

Tab. 1 Important aroma compounds of dongjiu liquor in water-acidic fraction by Osme

RI _{FFAP}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度
有机酸类化合物				
1 430	乙酸	MS, aroma, RI	醋酸	2.6
1 516	丙酸	MS, aroma, RI	酸	3.1
1 552	2-甲基丙酸	MS, aroma, RI	酸	3.0
1 613	丁酸	MS, aroma, RI	奶酪	5.0
1 660	3-甲基丁酸	MS, aroma, RI	腐败, 酸	3.8
1 730	戊酸	MS, aroma, RI	汗臭, 酸臭	3.6
1 850	己酸	MS, aroma, RI	汗臭, 干酪	4.5
2 060	辛酸	MS, aroma, RI	汗臭	3.1
2 273	癸酸	MS, aroma, RI	脂肪臭	1.9
醇类化合物				
1 025	2-丁醇	MS, aroma, RI	水果香	2.1
1 090	2-甲基-1-丙醇	MS, aroma, RI	葡萄酒香	2.3
1 140	1-丁醇	MS, aroma, RI	醇香	2.1

F1 中分离得到的是 13 种萜烯类化合物, 2 种硫化物以及 1 种萘, F2 中分离得到的是直链酯类和芳香酯类, F3 中分离得到的是醛酮类, F4 中分离得到的是缩醛类、酚类、杂环类化合物以及丁二酸二乙酯, F5 中分离得到的是 2-醇和 3-醇, 以及极性稍大的酚类, F6 中分离得到的是极性稍大的 1-醇和内酯类化合物, F7 中主要是极性较大的四甲基吡嗪、乳酸乙酯和 2-苯乙醇, 可见各个化合物按其极性得到较好的分离。

2.1 有机酸类化合物

挥发性有机酸分布在酸性/水溶性组分 (见表 1)。由于酸性组分在非极性柱上拖尾严重, 故该组分只用极性的 FFAP 柱闻香。根据香气强度值, 丁酸、己酸可能是董酒中最重要的有机酸, 丁酸的香气强度为 5.0, 己酸的香气强度为 4.5, 它们贡献酸臭和奶酪气味。其次是 3-甲基丁酸 (香气强度 3.8) 和戊酸 (香气强度 3.6)。作者曾定量董酒中的乙酸含量高于其它有机酸 (未发表), 但乙酸的平均香气强度值只有 2.6, 可见含量高的化合物其香气强度并不一定大。闻香没有检测到 4-甲基戊酸、庚酸和壬酸。白酒中的有机酸是发酵过程中细菌产生的^[11]。

续表 1

RI _{FFAP}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度
1 205	3-甲基-1-丁醇	MS, aroma, RI	指甲油	3.0
	芳香族化合物			
1 920	2-苯乙醇	MS, aroma, RI	玫瑰香	1.5
2 419	苯甲酸	MS, aroma, RI	水果香	1.6
2 550	2-苯乙酸	MS, aroma, RI	玫瑰花	2.0
2 616	3-苯丙酸	MS, aroma, RI	花香	1.1
	酚类化合物			
2 086	4-甲基苯酚	MS, aroma, RI	动物臭	2.1
2 583	香兰素	MS, aroma, RI	香草,甜香	1.4
	杂环类化合物			
1 464	糠醛	MS, aroma, RI	甜香	2.8

注:MS. 化合物通过质谱检测;aroma. 化合物通过闻香确认;RI. 化合物通过纯品比对确认;RIL. 化合物通过查阅文献报道的 RI 比对确认。

2.2 酯类化合物

闻香发现中性/碱性组分中呈香酯类共有 23 种,酯类化合物主要是在 F2 组分中,丁二酸二乙酯在 F4 组分中嗅闻到(见表 2)。大多数酯类化合物阈值较低,而在董酒中浓度较高,故闻到的酯类较多。酯类化合物主要呈水果香和花香。香气较大的有己酸乙酯(香气强度 4.7)、丁酸乙酯(香气强度 4.1)。有研究报道董酒中的丁酸乙酯含量高,丁、己酯比是其它名白酒的 3~4 倍^[3]。戊酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸丙酯、3-甲基丁酸乙酯、乙酸己酯的平均香气强度值大于 3.0,它们呈香蕉、苹果等香气。丁二酸二乙酯在 F4 中分离得到,呈花香,其它二元酸二乙酯没有嗅闻到。羧基酯在 F6 组分中检测到,比如乳酸乙酯、2-羟基己酸乙酯等,但是它们的香气强度小于 1,未在表中列出。大多数酯类化合

物是由醇和酸在发酵和贮存过程中酯化形成的^[11]。

2.3 萜烯类化合物

萜烯类化合物大部分在葡萄酒或是果酒中检测到^[15],关于白酒中的萜烯类化合物的检测报告几乎没有。董酒中的萜烯较多,可能与添加的中草药有关。董酒大曲中添加 40 味中草药,小曲中添加 95 味中草药,有研究报道小茴香种子和茴香茶等植物的主要香气成分是萜烯化合物^[16]。董酒中有香气贡献的萜烯有 26 种,萜烯烃由于非极性较强在 F1 组分中嗅闻到,极性较大的萜烯酮在 F3、F4 组分中检测得到,萜醇在 F5 组分中分离得到。董酒中香气较大的萜烯有 β-大马酮(香气强度 3.7)、小茴香醇(香气强度 3.5)、(-)-龙脑(香气强度 3.5),它们呈蜂蜜、樟脑、茴香等香气。其余的萜烯香气较小,它们主要呈树木、中药、植物等气味,结果见表 3。

表 2 药香型董酒 N/B 组分中的酯类化合物

Tab. 2 Important esters of dongjiu liquol in neutral-basic fraction by Osme

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度					
					F1	F2	F3	F4	F5	F6
		酸类化合物								
894		乙酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		3.3				
935		丙酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		2.7				
965		2-甲基丙酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		2.5				

续表 2

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度						
					F1	F2	F3	F4	F5	F6	
1 035	801	丁酸乙酯	MS, aroma, RI	菠萝香		4.1					
1 046	849	2-甲基丁酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		2.3					
1 088	850	3-甲基丁酸乙酯	MS, aroma, RI	苹果香		3.0					
1 118		丁酸丙酯	MS, aroma, RI	香蕉香		3.4					
1 150	901	戊酸乙酯	MS, aroma, RI	苹果香		3.6					
1 239	1010	己酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		4.7					
1 258	1056	丁酸-3-甲基丁酯	MS, aroma, RI	苹果香		1.7					
1 274	1015	乙酸己酯	MS, aroma, RI	水果香		3.0					
1 320	1092	己酸丙酯	MS, aroma, RI	水果香		2.5					
1 338	1097	庚酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		1.7					
1 350	1151	己酸-2-甲基丙酯	MS, aroma, RI	苹果香		2.5					
1 352	1153	戊酸-3-甲基丁酯	MS, aroma, RI	水果香		1.0					
1 408	1190	己酸丁酯	MS, aroma, RI	水果香		2.8					
1 435	1195	辛酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		2.4					
1 456	1250	己酸异戊酯	MS, aroma, RI	水果香		1.6					
1 509	1288	己酸戊酯	MS, aroma, RI	水果香		1.7					
1 528	1295	壬酸乙酯	MS, aroma, RI	玫瑰香		2.0					
1 609	1385	己酸己酯	MS, aroma, RI	水果香		1.7					
1 630	1395	癸酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		2.5					
1 672	1177	丁二酸二乙酯	MS, aroma, RI	花香				2.9			

注: F1: 戊烷; F2: V(戊烷) : V(乙醚) = 95 : 5; F3: V(戊烷) : V(乙醚) = 90 : 10; F4: V(戊烷) : V(乙醚) = 80 : 20; F5: V(戊烷) : V(乙醚) = 70 : 30; F6: V(戊烷) : V(乙醚) = 50 : 50; F7: 甲醇; MS: 化合物通过质谱检测; aroma: 化合物通过闻香确认; RI: 化合物通过纯品比对确认; RIL: 化合物通过查阅文献报道的 RI 比对确认。

表 3 药香型董酒 N/B 组分中的萜烯类化合物

Tab. 3 Important terpenoids of dongjiu liquol in neutral-basic fraction by Osme

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度							
					F1	F2	F3	F4	F5	F6		
		萜烯类化合物										
1 176	1 015	d-柠檬油精	MS, aroma, RI	柠檬	1.0							
1 219	1 066	中药烃 A*	MS, aroma	中药	1.2							
1 256	1 014	p-伞花烃	MS, aroma, RI	柑橘	1.7							
1 516	1 452	α -古芸烯	MS, aroma, RIL	树木	2.3							
1 520	1 130	d-樟脑	MS, aroma, RI	樟脑			2.0					
1 572	1 397	β -石竹烯	MS, aroma, RI	树木	1.3							
1 579	1 086	小茴香醇	MS, aroma, RI	樟脑					3.5			
1 599	1 170	4-萜品醇	MS, aroma, RI	中药					2.7			
1 609	1 118	异佛乐酮	MS, aroma, RI	甜香				1.8				

续表 3

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度					
					F1	F2	F3	F4	F5	F6
1 626	1 468	β-愈创木烯	MS, aroma, RIL	花香	2.5					
1 656	1 464	γ-古芸烯	MS, aroma, RIL	花香	1.2					
1 692	1 469	γ-衣兰油烯	MS, aroma, RIL	树木	1.8					
1 704		α-萜品醇	MS, aroma, RI	花香					2.6	
1 708	1 164	(-)-龙脑	MS, aroma, RI	樟脑					3.5	
1 723	1 477	α-蛇床烯	MS, aroma, RIL	树木	1.2					
1 729	1 494	α-衣兰油烯	MS, aroma, RIL	植物	1.0					
1 761	1 518	δ-杜松烯	MS, aroma, RIL	樟脑	1.5					
1 764	1 508	γ-杜松烯	MS, aroma, RIL	树木	1.0					
1 827	1 498	(+)-花侧柏烯	MS, aroma, RIL	甜香	1.5					
1 830	1 375	β-大马酮	MS, aroma, RI	蜂蜜			3.7			
1 861	1 464	香叶基丙酮	MS, aroma, RI	花香			1.0			
1 930	1 536	α-白菖考烯	MS, aroma, RIL	甜香	1.8					
2 024	1 561	E-橙花叔醇	MS, aroma, RI	水果					1.0	
2 113	1 594	α-雪松醇	MS, aroma, RI	树木					2.1	
2 153	1 604	γ-桉叶油醇	MS, aroma, RIL	甜木					1.2	
	1 657	β-桉叶油醇	MS, aroma, RIL	甜木					1.4	

注:F1:戊烷;F2:V(戊烷):V(乙醚)=95:5;F3:V(戊烷):V(乙醚)=90:10;F4:V(戊烷):V(乙醚)=80:20;F5:V(戊烷):V(乙醚)=70:30;F6:V(戊烷):V(乙醚)=50:50;F7:甲醇;MS:化合物通过质谱检测;aroma:化合物通过闻香确认;RI:化合物通过纯品比对确认;RIL:化合物通过查阅文献报道的RI比对确认。

2.4 醇类化合物

董酒中呈香醇类共检测到 15 个,醇类是微生物发酵糖或氨基酸生成的^[2]。一部分水溶性较好的醇分布在酸性/水溶性组分(见表 1)。闻香结果表明,香气强度值较大的是呈指甲油气味的 3-甲基-1-丁醇(香气强度 3.0),其次是 2-丁醇、2-甲基-1-丙醇、1-丁醇,它们呈水果香、醇香等。

另一大部分醇类化合物(见表 4)分布在中性/碱性组分的 F5、F6 组分中。极性稍低的 2-醇、3-醇化合物在 F5 中,而极性较大的 1-醇在 F6 中。香气较大的是 3-甲基-1-丁醇(香气强度 3.5),其次为 2-甲基-1-丁醇、1-己醇,它们呈醇香和青草香。

2.5 芳香族化合物

董酒中的呈香芳香族化合物有 14 种,主要包括 F2 中的芳香酯、F3、F4 中的芳香醛、酮类和酸性/水溶性组分中的芳香酸。平均香气强度最高的

是 2-苯乙醇(香气强度 4.0),香气强度高于 3.0 的有苯甲醛、苯乙醛、苯甲酸乙酯、2-苯乙酸乙酯、p-茴香醛、3-苯丙酸乙酯、茴香脑,它们呈玫瑰、水果、甜香、花香、茴香等。芳香族化合物主要来源于原料中芳香族氨基酸的分解代谢。国外的威士忌、白兰地中也发现有此类化合物^[17]。

2.6 酚类化合物

董酒中呈香的酚类化合物有 7 种,主要在 F4、F5 和 A/W 组分中分离得到,其香气较大的有 4-甲基苯酚、4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、愈创木酚,它们平均香气强度值大于 3.0,主要呈动物臭、烟熏、丁香、甜香等。余下的苯酚、4-乙基苯酚、香兰素等呈西药、烟熏、香草香,它们的香气较小。酚类物质主要是原料中木质素、单宁、阿魏酸等经酵母、细菌等降解产生,结果见表 5。

表 4 药香型董酒 N/B 组分中的醇类化合物和芳香族化合物

Tab. 4 Important alcohols and aromatic compounds of dongjiu liquol in neutral-basic fraction by Osme

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度					
					F1	F2	F3	F4	F5	F6
醇类化合物										
1 025		2-丁醇	MS, aroma, RI	水果香					1.6	
1 039		1-丙醇	MS, aroma, RI	水果香						2.0
1 090		2-甲基-1-丙醇	MS, aroma, RI	葡萄酒香						2.5
1 116		2-戊醇	MS, aroma, RI	水果香					1.8	
1 140		1-丁醇	MS, aroma, RI	醇香						2.4
1 183		2-甲基-1-丁醇	MS, aroma, RII	醇香						3.0
1 205		3-甲基-1-丁醇	MS, aroma, RI	指甲油						3.5
1 259		1-戊醇	MS, aroma, RI	水果香						1.8
1 305		2-庚醇	MS, aroma, RI	水果香					2.9	
1 345		1-己醇	MS, aroma, RI	青草香						3.0
1 381		3-辛醇	MS, aroma, RI	蘑菇				2.5		
1 405		2-辛醇	MS, aroma, RI	青草					2.2	
1 446	989	1-庚醇	MS, aroma, RI	醇香						2.5
1 538	1 070	1-辛醇	MS, aroma, RI	水果香						2.3
1 651	1 155	1-壬醇	MS, aroma, RI	花香						1.5
芳香族化合物										
1 505	963	苯甲醛	MS, aroma, RI	水果香			3.5			
1 653	1 040	苯乙醛	MS, aroma, RI	花香				3.5		
1 662	1 046	苯乙酮	MS, aroma, RI	水果香			2.0			
1 670	1 175	苯甲酸乙酯	MS, aroma, RI	水果香		3.5				
1 721		萘	MS, aroma, RI	卫生球	2.2					
1 777	1 248	2-苯乙酸乙酯	MS, aroma, RI	玫瑰香		3.0				
1 812		乙酸-2-苯乙酯	MS, aroma, RI	花香		1.8				
1 841	1 271	茴香脑	MS, aroma, RI	茴香			3.1			
1 879	1 347	3-苯丙酸乙酯	MS, aroma, RI	甜香		3.3				
1 920	1 127	2-苯乙醇	MS, aroma, RI	玫瑰香						4.0
2 040	1 252	p-茴香醛	MS, aroma, RI	茴香				3.2		

注: F1: 戊烷; F2: V(戊烷) : V(乙醚) = 95 : 5; F3: V(戊烷) : V(乙醚) = 90 : 10; F4: V(戊烷) : V(乙醚) = 80 : 20; F5: V(戊烷) : V(乙醚) = 70 : 30; F6: V(戊烷) : V(乙醚) = 50 : 50; F7: 甲醇; MS: 化合物通过质谱检测; aroma: 化合物通过闻香确认; RI: 化合物通过纯品比对确认; RIL: 化合物通过查阅文献报道的 RI 比对确认。

表 5 药香型董酒 N/B 组分中的酚类化合物和醛酮类化合物

Tab. 5 Important phenols and ketones and aldehydes of dongjiu liquol in neutral-basic fraction by Osme

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度					
					F1	F2	F3	F4	F5	F6
酚类化合物										
1 859	1 091	愈创木酚	MS, aroma, RI	甜香					3.0	
1 957	1 193	4-甲基愈创木酚	MS, aroma, RI	烟熏					3.7	
2 008	980	苯酚	MS, aroma, RI	西药				1.5		
2 029	1 281	4-乙基愈创木酚	MS, aroma, RI	似丁香					3.4	
2 086	1 077	4-甲基苯酚	MS, aroma, RI	动物臭				3.8	3.0	
2 179		4-乙基苯酚	MS, aroma, RI	烟熏				1.7		
醛酮类化合物										
1 077		己醛	MS, aroma, RI	青草			3.0			
1 290	993	2-辛酮	MS, aroma, RI	青草			2.0			
1 390	1 092	2-壬酮	MS, aroma, RI	花香			1.0			
1 396	1 105	壬醛	MS, aroma, RI	青草			1.5			
1 433	1 159	E-2-辛烯醛	MS, aroma, RIL	油脂臭			3.1			
1 500	1 205	癸醛	MS, aroma, RI	青草			2.2			
		(E,Z)-2,6-壬二烯醛	MS, aroma, RI	黄瓜			3.6			

注:注:F1:戊烷;F2:V(戊烷):V(乙醚)=95:5;F3:V(戊烷):V(乙醚)=90:10;F4:V(戊烷):V(乙醚)=80:20;F5:V(戊烷):V(乙醚)=70:30;F6:V(戊烷):V(乙醚)=50:50;F7:甲醇;MS:化合物通过质谱检测;aroma:化合物通过闻香确认;RI:化合物通过纯品比对确认;RIL:化合物通过查阅文献报道的RI比对确认。

2.7 醛酮类化合物

董酒中的7种呈香醛酮类化合物都在F3中分离得到,香气最强的是(E,Z)-2,6-壬二烯醛(香气强度3.6),呈强烈的黄瓜香,其次是己醛、E-2-辛烯醛,它们分别呈青草香和油脂臭。其余的如2-辛酮、2-壬酮、壬醛、癸醛香气较弱,呈青草和花香。

2.8 杂环类化合物

董酒中的呈香杂环类化合物有6种,香气强度中等,它们是糠醛、2,3,5,6-四甲基吡嗪、2-乙酰呋喃、5-甲基-2-糠、2-乙酰基-5-甲基呋喃、2-糠醇,呈甜香、焦糖香、焙烤香、烤杏仁香。糠醛在A/W组分中也分离得到,可能的原因是其在董酒中含量较高,结果见表6。

表 6 药香型董酒 N/B 组分中的其它化合物

Tab. 6 Important other compounds of dongjiu liquol in neutral-basic fraction by Osme

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度					
					F1	F2	F3	F4	F5	F6
杂环类化合物										
1 464		糠醛	MS, aroma, RI	甜香				3.3		
1 470	1 089	2,3,5,6-四甲基吡嗪	MS, aroma, RI	烘焙香						1.8
1 488		2-乙酰呋喃(2-Acetylfuran)	MS, aroma, RI	焦糖香				2.4		
1 560	968	5-甲基-2-糠醛	MS, aroma, RI	烘焙香				1.9		
1 600	1 045	2-乙酰基-5-甲基呋喃	MS, aroma, RI	烤杏仁					2.2	

续表 6

RI _{FFAP}	RI _{HP-5}	化合物	鉴定依据	香气描述	平均香气强度					
					F1	F2	F3	F4	F5	F6
1 651		2-糠醇	MS, aroma, RI	焦糖香					3.1	
缩醛类化合物										
1 288	1 066	1,1,3,3-四乙氧基丙烷	MS, aroma, RIL	蘑菇				3.5		
1 292	1 076	1,1,3-三乙氧基丙烷	MS, aroma, RIL	蔬菜				2.8		
内酯类化合物										
1 688	1 066	γ -己内酯	MS, aroma, RI	水果, 甜香						1.0
2 018	1 362	γ -壬内酯	MS, aroma, RI	甜香						1.6
硫化物										
1 076		二甲基二硫	MS, aroma, RI	洋葱	1.5					
1 360	976	二甲基三硫	MS, aroma, RI	烂白菜	4.2					
未知化合物类										
1 457		未知化合物 1	Aroma	胶水臭		2.2		3.4		
1 576		未知化合物 2	Aroma	药片臭		3.0				

注: F1: 戊烷; F2: V(戊烷) : V(乙醚) = 95 : 5; F3: V(戊烷) : V(乙醚) = 90 : 10; F4: V(戊烷) : V(乙醚) = 80 : 20; F5: V(戊烷) : V(乙醚) = 70 : 30; F6: V(戊烷) : V(乙醚) = 50 : 50; F7: 甲醇; MS: 化合物通过质谱检测; aroma: 化合物通过闻香确认; RI: 化合物通过纯品比对确认; RIL: 化合物通过查阅文献报道的 RI 比对确认。

2.9 缩醛化合物

闻香只发现了 2 种呈香的缩醛化合物, 它们是 1,1,3,3-四乙氧基丙烷、1,1,3-三乙氧基丙烷, 香气强度中等偏上, 分别呈蘑菇、蔬菜气味。缩醛类化合物是醇类与醛类在高温、酸性条件下缩合而成。

2.10 内酯类化合物

通过 GC-O 在 F6 中发现了 2 种内酯化合物, 分别是 γ -己内酯、 γ -壬内酯, 它们呈甜香与水果香, 其香气较弱。内酯类化合物天然存在于很多水果中, 如草莓、杏、桃芒果等水果中。

2.11 硫化物

在 F1 中闻香发现了 2 种硫化物, 其中二甲基二硫呈洋葱气味, 香气较小。二甲基三硫呈强烈的烂白菜气味, 其平均强度达到了 4.2, 是董酒的重要香气物质。

2.12 未知化合物

此外, 在董酒中还发现了 2 种未知化合物, 它们在极性柱中的 RI 为 1 457、1 576。香气强度较大, 呈胶水和药片臭。

3 结语

作者首次采用风味分析技术(GC-O)分析药香型董酒。液液萃取与正相色谱技术结合可以对酒样中的香气物质进行浓缩, 并使各化合物按极性分开, 从而使得色谱峰更纯, 避免了重叠峰之间的相互干扰, 更利于闻香分析(GC-O)与质谱分析(GC-MS), 从而更全面的反应样品的信息。通过闻香分析得到药香型董酒中有 115 种香气化合物。其中萜烯类 26 种, 酯类 23 种, 醇类 15 种, 挥发有机酸 9 种, 芳香族类 14 种, 酚类 7 种, 醛酮类 7 种, 杂环类 6 种, 缩醛类 2 种, 内酯类 2 种, 硫化物 2 种, 未知物 2 种。从化合物的种类、数量以及平均香气强度值来看, 挥发有机酸、酯类、萜烯类化合物是董酒的重要香气物质, 其次是醇类、芳香族类、酚类、醛酮类、缩醛类、杂环类、硫化物对董酒的香气贡献也比较大。

GC-O 发现董酒中的重要香气化合物有丁酸、己酸乙酯、己酸、二甲基三硫、丁酸乙酯、2-苯乙醇、3-甲基丁酸、4-甲基苯酚、4-甲基愈创木酚、 β -大马酮、戊酸乙酯、(E,Z)-2,6-壬二烯醛、(-)-龙脑、小茴香醇。当

然,对重要香气化合物的定量检测,并测定其在白酒中的阈值,将有利于更加清晰的认识药香型董酒。

参考文献(References):

- [1] 贾翹彦. 董酒串香工艺的探讨[J]. 酿酒科技, 1981,(4): 11-14.
JIA Qiao-yan. Research on technical in dongjiu liquor[J]. **Liquor-making science & technology**, 1981,(4): 11-14. (in Chinese)
- [2] 沈怡方. 白酒生产技术大全[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [3] 冉晓鸿. 董酒香醅生产控制因素的探讨[J]. 酿酒科技, 2008(12): 62-64.
RAN Xiao-hong. Investigation on the control factors in the production of flavoring fermented grains of dongjiu[J]. **Liquor-making science & technology**, 2008(12): 62-64. (in Chinese)
- [4] 李其书. 低度董酒贮存后的变化[J]. 酿酒科技, 2007, 157(7): 91-93.
LI Qi-shu. The Change of Low-alcohol Dongjiu Liquor after Storage[J]. **Liquor-making science & technology**, 2007, 157(7): 91-93. (in Chinese)
- [5] 安万芬, 马宗杰. 董酒生产过程中微生物的动态变化[J]. 酿酒科技, 2008, 172(10): 48-53.
AN Wan-fen, MA Zhong-jie. Dynamic change of microbes during the production of dongjiu[J]. **Liquor-making science & technology**, 2008, 172(10): 48-53. (in Chinese)
- [6] 陈培榕, 王彦. 董酒中各种有机酸的定性定量分析[J]. 酿酒, 1997, 123(6): 53-55.
CHEN Pei-rong, WANG Yan. Qualitative and quantitative analysis various organic acid in Dongjiu Liquor[J]. **Niangjiu**, 1997, 123(6): 53-55. (in Chinese)
- [7] 丁明玉, 陈培榕, 罗国安. 离子色谱法同时分析董酒中的有机酸与无机阴离子[J]. 色谱, 1998, 16(1): 59-61.
DING Ming-yu, CHEN Pei-rong, LUO Guo-an. Simultaneous analysis of organic acids and inorganic anions in alcoholic drink(Dongjiu) by ion chromatography[J]. **Chinese Journal of Chromatography**, 1998, 16(1): 59-61. (in Chinese)
- [8] 陈培榕, 梁瑜, 刘颖, 等. 董酒中痕量茴香醚及肉桂醛成分的富集与检测[J]. 酿酒, 1998, 124(1): 53-56.
CHEN Pei-rong, LIANG Yu, LIU Ying, et al. Enrichment and identification of trace anisole and cinnamon aldehyde in Dongjiu Liquor[J]. **Niangjiu**, 1998, 124(1): 53-56. (in Chinese)
- [9] 陈培榕, 刘颖, 刘学泉, 等. 董酒中萜烯类化合物的分离与鉴定[J]. 酿酒, 1997, 123(6): 56-58.
CHEN Pei-rong, LIU Ying, LIU Xue-quan, et al. Separation and identification of terpenes in dongjiu liquor[J]. **Niangjiu**, 1997, 123(6): 56-58. (in Chinese)
- [10] Fan W L, Qian M C. Characterization of aroma compounds of Chinese " Wuliangye" and " Jiannanchun" liquors by aroma extraction dilution analysis[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2006, 54(7): 2695-2704.
- [11] Fan W L, Qian M C. Identification of aroma compounds in Chinese 'Yanghe Daqu' liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry[J]. **Flavour and Fragrance Journal**, 2006, 21(2): 333-342.
- [12] Xu Y, Fan W L, 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] Mo X L, Xu Y, Fan W L. Characterization of aroma compounds in Chinese rice wine qu by solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2010, 58: 2462-2469.
- [14] 胡光源, 范文来, 徐岩, 等. 药香型董酒中萜烯类物质研究[J]. 酿酒科技, 2011, 7(205): 29-33.
HU Guang-yuan, FAN Wen-lai, XU Yan, et al. Research on terpenoids in dongjiu[J]. **Liquor-making science & technology**, 2011, 7(205): 29-33. (in Chinese)
- [15] 张影陆, 范文来. 4种果酒中的挥发性成分分析比较[J]. 食品与生物技术学报, 2008, 27(5): 102-107.
ZHANG Ying-lu, FAN Wen-lai. Comparison of volatile compounds in four fruit wines using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2008, 27(5): 102-107. (in Chinese)
- [16] Zeller A, Rychlik M. Character impact odorants of fennel fruits and fennel tea[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2006, 54(10): 3686-3692.
- [17] Poisson L, Schieberle P. Characterization of the key aroma compounds in an American Bourbon whisky by quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2008, 56: 5820-5826.