

徽派黄酒关键香气化合物的分离、鉴定与香气特征分析

高献礼, 周存山

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

摘要: 本文以气相色谱-质谱法结合气相色谱-嗅闻和定量感官评价法对徽派黄酒关键香气化合物进行了分离及鉴定, 并对其香气特征进行了分析。共从徽派黄酒中分离及鉴定出 65 种挥发性化合物, 其中酸类 8 种、醇类 12 种、酯类 16 种、醛/酮类 8 种、呋喃类 5 种、酚类 5 种、含氮化合物 3 种、含硫化合物 3 种以及其他化合物 5 种。与对照相比 (古越龙山黄酒), 两者分离及鉴定出的化合物种类高度相似 (87%), 但各化合物相对含量存在一定差异。通过气相色谱-嗅闻法从徽派黄酒和对照中均鉴定出 19 种关键香气化合物, 主要赋予黄酒酸、醇、果、花、窖、焦、烟气和药香。感官评价结果显示徽派黄酒醇香和曲香和焦香突出, 诸香协调; 对照醇香、曲香和果香突出, 诸香协调。通过上述方法鉴定出了徽派黄酒中的关键香气化合物, 与对照相比徽派黄酒具有自身独特的香气特征。

关键词: 徽派黄酒; 气相色谱-质谱法; 气相色谱-嗅闻法; 香气化合物; 分离和鉴定

文章编号: 1673-9078(2016)11-267-273

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.11.040

Isolation and Identification of Aroma-active Compounds and the Aroma Characteristic Analysis of Anhui Rice Wine

GAO Xian-li, ZHOU Cun-shan

(School of Food Science and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The aroma-active compounds in Anhui rice wine were isolated and identified using gas chromatography-mass spectrometry/gas chromatography-olfactometry (GC-MS/GC-O) coupled with quantitative descriptive analysis (QDA) in this paper, and the aroma characteristics of Anhui rice wine were also analyzed. Sixty-five volatiles, including eight acids, 12 alcohols, 16 esters, eight aldehydes/ketones, five furans, five phenols, three nitrogen-containing compounds, three sulfur-containing compounds, and five other compounds, were isolated and identified from Anhui rice wine. Using Guyue Longshan rice wine as a control, the types of volatiles isolated and identified in both Chinese rice wines showed high similarity (87%), but there were differences in the relative contents of most volatiles between Anhui rice wine and the control. Nineteen aroma-active compounds were identified in both Anhui rice wine and the control using GC-O, and contributed to the sour, alcohol, fruit, floral, pit, caramel-like, smoky, and herbal flavors. The results of QDA showed that Anhui rice wine was characterized by a harmonious aroma with prominent alcohol, wheat qu, and caramel-like flavors, while the control sample was characterized by a harmonious aroma with prominent alcohol, wheat qu, and fruit flavors. The aroma-active compounds in Anhui rice wine were identified using the above methods, and Anhui rice wine was found to possess unique aroma characteristics when compared with those of the control.

Key words: Anhui rice wine; gas chromatography-mass spectrometry; gas chromatography-olfactometry; aroma compound; isolation and identification

黄酒起源于我国, 是世界三大古酒之一; 其风味独特、酒精度低及营养丰富并具有一定的保健功能, 越来越深受消费者的喜爱^[1]。作为一种嗜好性酒精饮

收稿日期: 2015-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31301538); 江苏大学高级人才科研启动基金 (15JDG057); 江苏省六大人才高峰项目 (2015-NY-016)

通讯作者: 高献礼 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品风味化学、蛋白质结构与功能

品, 独特的风味是消费者选择和保持忠诚度的重要指标和原因。因此, 国内重要的黄酒派系-浙派黄酒特别重视对其产品风味的研究。目前主要取得了如下成果:

(1) 建立了一套基于 SPME-GC-MS/GC-O 技术的黄酒挥发性化合物/关键香气化合物的分离和鉴定技术体系, 并从浙派黄酒中分离和鉴定出 970 多种挥发性化合物, 其中关键香气化合物 30 多种^[2-5]; (2) 研究了黄酒原料及加工工艺对黄酒风味的影响及风味调控

方法^[1,6,7]; (3) 通过鉴定黄酒中特定香气化合物的“有无”或含量高低作为鉴定黄酒酒龄和产地的依据^[8]。通过上述工作的开展丰富了人民对浙派黄酒风味特征和形成机理的科学认识, 为定向调控黄酒香气提供了科学依据, 提升了浙派黄酒的科技含量和品牌形象。

我国黄酒的风味带有明显的地域性, 徽派黄酒作为我国黄酒家族的重要一员, 2010 年产量超过 16.5 万千升, 产量超过上海和江苏, 位居全国第 2 (<http://www.askci.com/news/data/viewdata217912.html>), 但目前国内外对徽派黄酒香气物质和香气特征的深入研究尚未见报道。这将不利于对徽派黄酒香气进行定向调控和企业树立现代品牌形象。因此, 对徽派黄酒香气物质和香气特征进行深入研究具有重要的学术和应用价值及经济意义。本研究选择具有数百年历史的徽州甲酒(安徽省绩溪县徽商酒业有限公司)作为徽派黄酒的代表^[9], 以典型的半干型浙派黄酒(浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司)为对照对徽派黄酒的香气物质和香气特征进行深入分析。#

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料

样品黄酒和对照分别为徽州甲酒(半干型传统黄酒、十年陈、酒精度 $\geq 14\%$ (V/V), 安徽省绩溪县徽商酒业有限公司)和古越龙山黄酒(半干型传统黄酒、十年陈、酒精度 $\geq 14\%$ (V/V), 浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司)。麦曲和焦糖为安徽省绩溪县徽商酒业有限公司馈赠品。

1.1.2 试剂

2-辛醇(内标)、3-甲基丁醇、3-甲基丁酸乙酯、4-乙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、 β -苯乙醇、乙酸、己酸和氯化钠购自 Sigma-Aldrich 中国有限公司(上海, 中国)。

1.1.3 主要仪器和设备

手动固相微萃取(SPME)进样器和 75 μm CAR/PDMS 萃取头(美国 Supelco 公司), HP6890-5973 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent 公司), DB-WAX 色谱柱(60 m \times 0.25 μm \times 0.25 μm , 美国 J&W Scientific 公司), 嗅觉检测器 ODP 2(德国 Gerstel 公司), PC-420 磁力恒温搅拌器(美国 Coming 公司)。

1.2 方法

1.2.1 样品预处理及挥发性化合物萃取

样品预处理和挥发性化合物的萃取参照 Xu 等^[1]

方法。首先用蒸馏水将样品稀释至酒精度 12% (V/V), 取 15 mL 稀释后的样品于 50 mL 锥形瓶内并添加 4.5 g NaCl 和 15 μL 2-辛醇(内标), 使内标在黄酒中的最终浓度为 5.74 mg/L。铝箔纸封口摇匀、50 $^{\circ}\text{C}$ 顶空萃取(75 μm CAR/PDMS) 40 min, 萃取结束后, 萃取头插入气相色谱进样口 250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸附 5 min。

1.2.2 GC-MS/GC-O 分析

GC-MS 分析进样模式采用分流模式, 分流比为 10:1; 采用氦气为载气, 流速 1 mL/min; 质谱采用电冲击模式(EI) 70 eV、离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 质谱扫描范围为 30~350 U。质谱升温程序为 50 $^{\circ}\text{C}$ 保留 2 min, 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ 保留 2 min, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$ 保留 15 min。参照 Wang 等^[4]和 Xu 等^[1]方法以 2-辛醇为内标对化合物进行定量, 化合物浓度计算方法为该化合物的峰面积除以内标化合物的峰面积再乘以内标化合物的浓度。采用相同的升温程序, 以正烷烃 C10-C25 (J & K 化学试剂有限公司, 中国) 为标准, 计算各化合物的保留指数。

GC-O 分析在 ODP 2 嗅觉检测器上进行, 气相色谱柱为 DB-WAX (60 m \times 0.25 μm \times 0.25 μm , 美国 J&W Scientific 公司), 采用 1:1 分流模式进样(1/2 进气相色谱、1/2 进入嗅觉检测器), 挥发性化合物的萃取、进样和气相色谱升温程序同 GC-MS 分析。两名经过培训的香气评价员(1 男 1 女, 年龄 23~36 岁)在嗅觉检测器出口对分离的挥发性化合物进行评价。香气强度评价采用 5 分值, 六个等级(0~5), 即 0 分(无察觉)、3 分(中等强度)以及 5 分(强度极强), 同时对香气特征进行描述并记录, 每个评价员对同一个样品评价 2 次。香气评价员培训参照 Gao 等^[10]方法并做如下修改, 以 3-甲基丁醇、3-甲基丁酸乙酯、4-乙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、 β -苯乙醇、乙酸和己酸 7 倍阈值浓度的水溶液分别作为醇香、果香、药香、烟香气、花香、酸香和窖香的标准, 以焦糖和麦曲作为焦糖香和麦曲香的标准对评价员进行培训。每天培训 1 次, 共培训 5 次, 每次评价结束, 评价员对每种标准物的香气特征、强度和评分进行充分沟通, 并达成一致。

1.2.3 化合物鉴定

化合物的鉴定采用质谱鉴定法, 对检测的挥发性成分通过 NIST05 谱库进行检索, 仅当匹配度均大于 800 的鉴定结果才予以确认。同时参照相同条件下该化合物的保留指数(RI)和相同条件下文献报道。

1.2.4 定量描述分析

选择 9 名(5 女、4 男)年龄在 20~36 岁的嗅觉正常的老师和学生(江苏大学食品与生物工程学院)

进行感官分析。进行感官评价分析之前,进行5次(每天1次,1次1h)的感官评价培训,正确识别醇香、果香、药香、烟气香、花香、酸香、窖香、焦糖香和麦曲香,并对所嗅闻的标准香气特征和强度达成一致。香气标准物和香气强度评价标准同1.2.2部分。

样品感官评价在23±2℃的单独房间内,进行,每个100 mL玻璃杯盛10 mL样品或者对照并随机编码,送于评价员进行盲评,记录评价结果。

1.3 统计分析

除特殊说明的,所有测试均进行3次,结果采用SPSS 15.0软件(美国SPSS公司)进行统计分析。

2 结果与讨论

由图1a和b可知,徽派黄酒和古越龙山黄酒总质谱图高度相似,说明两种黄酒所含挥发性化合物种类可能高度类似。GC-MS鉴定结果(表1)显示,从徽派黄酒中共鉴定出65种挥发性香气化合物,其中酸类8种、醇类12种、酯类16种、醛/酮类8种、呋喃类5种、酚类5种、含氮化合物3种、含硫化合物3种和其他化合物5种;按照峰面积归一化法计算,含量最高的为醇类(74.65%),其次为酯类(16.49%)、醛/酮类(4.01%)、呋喃类(1.49%)、酚类(1.47%)、其他(0.98%)、酸类(0.47%)、含氮类(0.29%)和含硫化合物(0.13%)。对照黄酒共鉴定出64种挥发性化合物,其中60种化合物与徽派黄酒相同,证实了两者所含化合物种类高度相似;按化合物种类和单个化合物相对含量计算,徽派黄酒和对照也具有较高的一致性。同时,本研究所鉴定黄酒挥发性化合物的种类与前期文献报道具有较高的吻合度^[1-3,5,6,8]。上述结果说明采用SPME-GC-MS法能够较全面和准确地富集、分离和鉴定黄酒中的挥发性化合物。

与对照相比,徽派黄酒中所鉴定出的3-羟基-2-丁酮、苯乙酮、3-呋喃甲醇、2-正丁基噻吩和1,1-二乙氧基乙烷在对照中未检出,而对照中存在的戊酸、庚

酸、1-辛烯-3-醇和2-乙基己醇在徽派黄酒中未检出。徽派黄酒中酸类和呋喃类含量明显低于对照(分别为45%和29%),而醛/酮类和其他类化合物明显高于对照(分别为19%和92%)。就具体化合物而言徽派黄酒含量最高的依次为乙醇(48.72%)、β-苯乙醇(16.38%)、丁二酸二乙酯(6.04%)、3-甲基丁醇(5.46%)和L-乳酸乙酯(2.96%),而对照依次为乙醇(50.56%)、β-苯乙醇(11.30%)、3-甲基丁醇(8.66%)、丁二酸二乙酯(5.39%)和乳酸3-甲基丁酯(3.73%)。此外,含硫和含氮化合物等含量虽小,但其香气阈值普遍较低,含量的较小差异可能导致两种黄酒最终香气的较大差异。因此,要鉴定和分析徽派黄酒的关键化合物和风味特征,需对其进行GC-O和QDA分析。

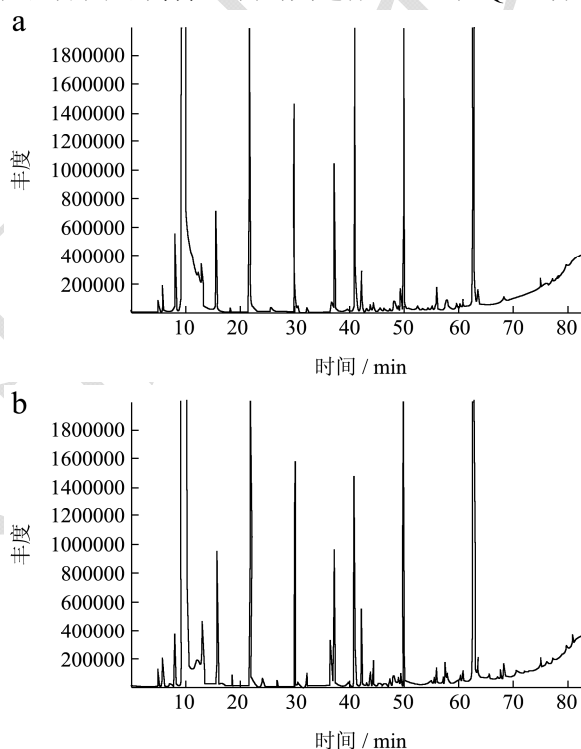


图1 徽派黄酒和对照中挥发性物质质谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of the volatiles in Anhui rice wine and the control wine and the control

注: a和b分别为古越龙山黄酒和徽派黄酒。

表1 徽派黄酒和对照中鉴定出的挥发性化合物

Table 1 Volatiles identified from Anhui type rice wine and the control#

化合物种类	保留指数	鉴定方法	峰面积相对百分比含量/%	
			古越龙山	徽州甲酒
酸类化合物				
乙酸	1408	MS,RI,2,8	0.11±0.01	0.09±0.01
丙酸	1514	MS,RI,2	0.05±0.01	0.02±0
2-甲基丙酸	1570	MS,RI,2	0.04±0.01	0.03±0
丁酸	1612	MS,RI,2,11	0.16±0.01	0.07±0.01

转下页

接上页

3-甲基丁酸	1680	MS,RI,2	0.18±0.02	0.10±0.01
2-甲基丁酸	1690	MS,RI	0.06±0.01	0.05±0
戊酸	1732	MS,RI,2,11	0.02±0	0
己酸	1849	MS,RI,2,8,11	0.15±0.02	0.06±0.01
庚酸	1958	MS,RI,2,11	0.02±0.01	0
辛酸	2060	MS,RI,2,8,11	0.07±0.01	0.05±0.01
			0.86	0.47
醇类化合物				
乙醇	<1000	MS,RI	50.56±1.88	48.72±1.76
丙醇	1003	MS,RI,2,8	0.34±0.04	0.33±0.03
2-甲基丙醇	1106	MS,RI,2,8	1.80±0.15	1.26±0.10
丁醇	1158	MS,RI,2,8	0.08±0.01	0.07±0.01
3-甲基丁醇	1216	MS,RI,11	8.66±0.39	5.46±0.21
2-甲基丁醇	1243	MS,RI	0.93±0.05	1.44±0.06
戊醇	1277	MS,RI,2	0.02±0.01	0.01±0
己醇	1373	MS,RI,2,11	0.12±0.01	0.04±0
1-辛烯-3-醇	1437	MS,RI,2,11	0.01±0	0
2-乙基己醇	1476	MS,RI	0.12±0.01	0
1,3-丁二醇	1518	MS,RI	0.08±0.01	0.17±0.02
2,3-丁二醇	1529	MS,RI	0.43±0.03	0.68±0.05
苯甲醇	1903	MS,RI,2,8	0.02±0.01	0.09±0.01
β -苯乙醇	1926	MS,RI,2,8,11	11.30±0.50	16.38±0.53
			74.47	74.65
酯类化合物				
乙酸乙酯	<1000	MS,RI,2,8,11	2.56±0.26	2.20±0.20
丙酸乙酯	<1000	MS,RI,2,8,11	0.31±0.02	0.32±0.02
乙酸异丁酯	<1000	MS,RI,2,8,11	0.09±0.01	0.08±0.01
丁酸乙酯	1021	MS,RI,2,8,11	0.29±0.02	0.18±0.02
2-甲基丁酸乙酯	1045	MS,RI,2,8,11	0.02±0	0.03±0.01
3-甲基丁酸乙酯	1060	MS,RI,2,11	0.03±0	0.05±0.01
己酸乙酯	1235	MS,RI,2,11	0.06±0.01	0.05±0.01
L-乳酸乙酯	1338	MS,RI,2,11	2.86±0.16	2.96±0.18
2-羟基-3-甲基丁酸乙酯	1396	MS,RI	0.04±0.01	0.09±0.02
DL-2-羟基-4-甲基-戊酸乙酯	1496	MS,RI	0.20±0.02	0.21±0.02
4-羟基丁酸乙酰酯	1540	MS,RI	0.02±0	0.05±0.01
乳酸 3-甲基丁酯	1556	MS,RI	3.73±0.26	2.70±0.18
苯甲酸乙酯	1640	MS,RI,2,8,11	0.07±0.01	0.10±0.01
丁二酸二乙酯	1655	MS,RI,2,8,11	5.39±0.28	6.04±0.30
苯乙酸乙酯	1770	MS,RI,2,8,11	0.68±0.07	0.64±0.06
乙酸苯乙酯	1799	MS,RI,2,8,11	0.14±0.01	0.26±0.01
柠檬酸三乙酯	2372	MS,RI	0.40±0.03	0.53±0.04
			16.89	16.49

转下页

接上页

醛/酮类化合物				
乙醛	<1000	MS,RI,8	0.28±0.02	0.21±0.02
3-甲基丁醛	<1000	MS,RI,2,11	0.70±0.04	0.72±0.05
己醛	1085	MS,RI,2,8	0.02±0	0.05±0.01
3-羟基-2-丁酮	1290	MS,RI	0	0.05±0.01
苯甲醛	1506	MS,RI,2,11	2.28±0.13	2.67±0.16
苯乙酮	1632	MS,RI,11	0	0.06±0.01
苯乙醛	1647	MS,RI,2	0.03±0	0.08±0.01
2-苯基巴豆醛	1933	MS,RI	0.05±0.01	0.17±0.02
			3.36	4.01
呋喃类化合物				
糠醛	1460	MS,RI,2,8,11	1.05±0.07	0.86±0.06
2-乙酰基呋喃	1487	MS,RI,11	0.02±0.01	0.04±0.01
5-甲基糠醛	1585	MS,RI,2,11	0.92±0.03	0.39±0.03
糠醇	1623	MS,RI,8	0.11±0.01	0.14±0.01
3-呋喃甲醇	1743	MS,RI	0	0.06±0.01
			2.10	1.49
酚类化合物				
愈创木酚	1862	MS,RI,2,11	0.09±0.01	0.11±0.01
苯酚	1993	MS,RI,2,8	0.17±0.01	0.19±0.02
4-乙基愈创木酚	2034	MS,RI,2,8,11	0.34±0.02	0.36±0.02
4-乙基苯酚	2191	MS,RI,2,8,11	0.46±0.03	0.48±0.03
4-乙烯基愈创木酚	2212	MS,RI,2	0.29±0.02	0.33±0.03
			1.35	1.47
含氮化合物				
2,6-二甲基吡嗪	1321	MS,RI,2	0.07±0.01	0.10±0.01
2,5-二甲基-3-乙基吡嗪	1425	MS,RI	0.09±0.02	0.04±0.01
2-乙酰基吡咯	1941	MS,RI	0.29±0.03	0.15±0.02
			0.36	0.29
含硫化合物				
二甲基三硫	1360	MS,RI,2,11	tr	tr
3-甲硫基丙醇	1698	MS,RI	0.11±0.01	0.06±0.01
2-正丁基噻吩	1752	MS,RI	0	0.07±0.01
			0.11	0.13
其他化合物				
1,1-二乙氧基乙烷	<1000	MS,RI,11	0	0.47±0.08
1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	1078	MS,RI	0.05±0.01	0.09±0.02
(2,2-二乙氧基乙基)苯	1709	MS,RI	0.28±0.04	0.19±0.03
萘	1720	MS,RI,11	0.14±0.02	0.16±0.02
1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	1813	MS,RI	0.04±0.01	0.07±0.02
			0.51	0.98

注: 2, 8, 11 分别指参考文献 2, 8, 11。

表2 徽派黄酒和对照中鉴定出的关键香气化合物

Table 2 Aroma-active compounds identified from Anhui type rice wine and the control#

化合物种类	保留指数 (RI)	香气描述	香气阈值 /($\mu\text{g/L}$)	相对香气活力值 (ROAV)		香气强度值	
				古越龙山	徽州甲酒	古越龙山	徽州甲酒
丁酸	1612	酸臭、窖泥、奶酪	173 ²	6.52±0.41	2.85±0.41	3.65±0.39	1.82±0.20
3-甲基丁酸	1680	酸臭、窖泥	33 ²	38.47±4.27	21.37±2.14	4.68±0.30	2.62±0.28
己酸	1849	窖泥、酸臭、奶酪	420 ²	2.52±0.34	1.01±0.17	3.20±0.35	1.73±0.19
3-甲基丁醇	1216	醇香、果香	30000 ²	2.04±0.09	1.28±0.05	3.75±0.40	2.68±0.27
β -苯乙醇	1926	花香、甜香	10001 ²	7.97±0.35	11.55±0.37	3.86±0.20	4.77±0.23
乙酸乙酯	<1000	菠萝香	7497 ²	2.41±0.22	2.07±0.19	1.52±0.13	1.31±0.10
丙酸乙酯	<1000	果香	1798 ²	1.22±0.08	1.26±0.08	3.12±0.28	3.22±0.27
丁酸乙酯	1021	菠萝香	20 ²	102.27±7.05	63.48±7.00	4.13±0.36	3.18±0.27
己酸乙酯	1235	果香、醇香	5 ²	84.64±14.11	70.53±14.01	3.88±0.36	3.50±0.31
苯乙酸乙酯	1770	花香、蜂蜜香	100 ²	47.96±4.94	45.14±4.23	2.78±0.25	2.62±0.22
3-甲基丁醛	<1000	麦芽香、果香	57 ²	86.62±4.95	89.09±6.19	3.36±0.33	3.40±0.30
苯甲醛	1506	果香	991 ²	16.23±0.93	19.00±1.13	4.40±0.38	4.61±0.40
苯乙醛	1647	玫瑰花香	5 ²	42.32±0	112.85±14.11	2.10±0.19	4.39±0.40
未知	1597	焦糖香、烤香				3.61±0.32	4.43±0.37
愈创木酚	1862	烟气味、药香	10 ²	63.48±7.05	77.58±7.05	3.79±0.35	3.98±0.37
苯酚	1993	酚气味、药香	30 ²	39.97±2.35	44.67±4.70	2.55±0.25	2.63±0.27
4-乙基愈创木酚	2034	烟气味、药香	123 ¹²	19.50±1.48	20.64±1.15	2.32±0.22	2.35±0.23
4-乙基愈创木酚	2212	烟气味、药香	40 ²	51.13±3.53	58.19±5.29	3.22±0.34	3.39±0.35
二甲基三硫	1360	硫磺气味、烂白菜	0.2 ¹²	8.37±0.53	6.18±0.46	3.44±0.29	3.16±0.27

注: ²和¹²分别指参考文献2和12。

为确定对徽派黄酒香气贡献较大的化合物, 本实验以 GC-O 法对徽派黄酒香气物质香气强度进行分析, 同时通过计算 GC-MS 法所鉴定挥发性化合物的相对活力值对 GC-O 法鉴定关键化合物进行进一步验证。由表2可知, 徽派黄酒共鉴定出19种关键香气化合物, 其中酸类3种、醇类2种、酯类5种、醛类3种、酚类4种、含硫化合物1种和未知化合物1种 (RI1597), 主要赋予黄酒酸香(总的香气强度为6.17, 下同)、醇香(6.18)、果香(21.90)、花香(11.78)、窖香(6.17)、焦香(4.43)、烟香气(9.72)和药香(12.35)。徽派黄酒中香气强度较大的化合物依次为 β -苯乙醇(4.77)、苯甲醛(4.61)、未知化合物(4.43)、苯乙醛(4.39)和愈创木酚(3.98)。与对照相比, 徽派黄酒与对照黄酒关键化合物种类完全一致, 但各类化合物香气强度总值存在一定差异, 如徽派黄酒酸香、醇香、果香和窖香香气强度总值分别比对照低约46%、19%、9%和46%, 而花香、焦香、烟香气和药香香气总强度分别比对照高约35%、23%、4%和4%。对照黄酒香气强度较大的化合物依次为3-甲基丁酸(4.68)、苯甲醛(4.40)、丁酸乙酯(4.13)、己酸乙酯(3.88)和 β -苯乙醇(3.86), 也与徽派黄酒存在较

大差异。陈双^[2]采用极性(DB-Wax)和非极性(DB-5)柱结合质谱技术对古越龙山黄酒中的挥发性和关键香气化合物进行了分离和鉴定, 共分离和鉴定出90种挥发性香气化合物, 香气强度最大的19种化合物(苯甲醛、3-甲基丁醇、乙酸、3-甲基丁酸、 γ -壬内酯、反-1,10-二甲基-反-9-癸醇、 β -苯乙醇、香兰素、乙酸乙酯、己酸乙酯、愈创木酚、2,6-二甲基吡嗪、丁酸乙酯、糠醛、丁酸、二甲基三硫、4-乙基愈创木酚、己酸、2-甲基丙酸)中有12种与本实验所鉴定的关键香气化合物相同。说明本实验与前述实验所得关键香气化合物的香气轮廓存在较高的一致性。由于各香气化合物的香气阈值测定难度较大, 各实验室所得结果存在较大差异, 且本实验在测定化合物浓度时使用的内标2-辛醇在结构上与酯类、醛类/酮类、酚类和含硫化合物存在一定差异, 所得各关键香气化合物浓度可能存在一定误差。因此本实验所得香气相对活力值与香气强度值之间的对应关系存在一定误差。但由表2可知, 本实验所得香气相对活力值与香气强度值存在着正相关性, 对鉴定黄酒中关键化合物仍然具有重要的指导意义。

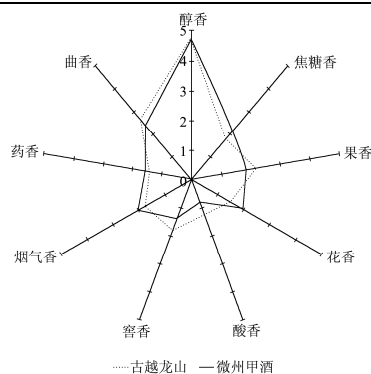


图2 徽派黄酒和对照定量感官评价结果

Fig.2 QDA of Anhui rice wine and the control

由图2可知, 徽派黄酒香气轮廓与我国典型传统型半干黄酒基本一致, 即醇香突出, 焦香、果香、花香、焦香、烟香和曲香特征明显, 诸香协调, 具有典型传统黄酒香气特征。具体而言, 徽派黄酒焦香、花香、烟香和药香强于对照, 而对照黄酒果香、酸香、窖香和曲香强于徽派黄酒。具有醇香的关键化合物仅3-甲基丁醇和己酸乙酯, 两者的香气强度(徽派黄酒和对照分别为6.18和7.63)和相对香气活力(徽派黄酒和对照分别为71.81和86.68)总值相对其他香气化合物的两者总值较低, 但感官评价结果显示两种黄酒的醇香特别突出, 原因为乙醇赋予的醇香作用, 实测结果(GB/T 13662-2008)显示, 对照和样品黄酒乙醇含量分别为14.8% (V/V)和14.6% (V/V)。除了曲香和醇香之外, 上述感官评价结果与通过GC-O法和GC-MS法所得关键香气化合物香气强度和相对香气活性值基本吻合。说明GC-MS和GC-O法是鉴定黄酒关键化合物和确定黄酒风味特征的有效手段。不足之处在于(1)通过GC-MS和GC-O法所得各风味属性的香气强度和香气相对活性总值与定量感官评价各风味属性值之间不存在严格的线性关系。可能的原因为黄酒基质对香气化合物的挥发有影响, 且固相微萃取头(75 μm CAR/PDMS)对挥发性化合物的吸附具有选择性。此外, 其他未被鉴定为“关键化合物”的化合物对感官评价可能也具有重要影响。(2)关键化合物中未发现具有曲香风味特征的关键化合物, 但感官评价结果显示曲香非常明显。(3)焦香为黄酒典型的香气特征之一, 定量感官评价结果显示两种黄酒均具有较强的典型焦香香气。但GC-O分析结果显示, 被认为具有焦香香气的糠醛、2-乙酰基呋喃、5-甲基糠醛、糠醇和吡嗪类化合物浓度均低于其香气阈值, 对黄酒焦香贡献不大。陈双^[2]也报道类似的研究结果并认为葫芦巴内酯可能是黄酒焦香的“潜在”重要贡献者。本实验在保留指数约1597处发现一种具有较强焦香香气特征的未知化合物, 但通过质谱分析并未鉴定

出该化合物具体为何物。造成上述(2)和(3)不足的可能原因为本实验所采用的香气富集方法(75 μm CAR/PDMS 萃取头)和鉴定方法(GC-MS)相对于直接溶剂萃取(DSE)和全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术(GC×GC-TOFMS)而言, 香气富集的量/或种类较少、一维GC对香气化合物的分离度不高、MS检出限较高造成。

3 结论

本文以古越龙山半干型黄酒为对照, 以GC-MS结合GC-O和QDA法对徽派黄酒关键香气化合物进行了分离和鉴定。主要得出如下结论:(1)从徽派黄酒中共分离鉴定出19种关键香气化合物, 分别为丁酸、3-甲基丁酸、己酸、3-甲基丁醇、β-苯乙醇、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、苯乙酸乙酯、3-甲基丁醛、苯甲醛、苯乙醛、未知、愈创木酚、苯酚、4-乙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚和二甲基三硫;(2)与我国典型半干型黄酒相比, 徽派黄酒焦香、花香、烟香和药香较强, 果香、酸香、窖香和曲香相对偏弱, 醇香突出、诸香协调并具有自身独特的风味特征。通过QDA分析可知, 本实验尚未鉴定出具有典型曲香和焦香的化合物, 采用DSE-GC×GC-TOFMS技术全面分析和鉴定徽派黄酒中的关键香气化合物是未来本研究需要进一步努力的方向。

参考文献

- [1] Xu E B, Long J, Wu Z Z, et al. Characterization of volatile flavor compounds in Chinese rice wine fermented from enzymatic extruded rice [J]. Journal of Food Science, 2015, 80(7): 1476-1489
- [2] 陈双. 中国黄酒挥发性组分及香气特征研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013
CHEN Shuang. Characterization of the volatile and aroma profile of Chinese rice wine [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013
- [3] Chen S, Xu Y, Qian M C. Aroma characterization of Chinese rice wine by gas chromatography-olfactometry, chemical quantitative analysis, and aroma reconstitution [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(47): 11295-11302
- [4] Wang P, Mao J, Meng X, et al. Changes in flavor characteristics and bacterial diversity during the traditional fermentation of Chinese rice wine from Shaoxing region [J]. Food Control, 2014, 44: 58-63
- [5] Liu S P, Mao J, Liu Y Y. Bacterial succession and the dynamics of volatile compounds during the fermentation of

- Chinese rice wine from Shaoxing region [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2015, 31: 1907-1921
- [6] 罗涛.清爽型黄酒香气特征及麦曲对其香气的影响[D].无锡:江南大学,2008
- LUO Tao. Characteristic aroma of light aroma style Chinese rice wines and effects of wheat Qu by GC-O coupled with GC-MS [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013
- [7] Li H, Jiao A, Xu X, et al. Simultaneous saccharification and fermentation of broken rice: an enzymatic extrusion liquefaction pretreatment for Chinese rice wine production [J]. Bioprocess and Biosystems Engineering, 2012, 36(8): 1141-1149
- [8] 戴鑫.基于气相色谱-质谱的黄酒香气分析和酒龄、产地鉴别[D].上海:上海应用技术学院,2014
- DAI Xin. Analysis of aroma compounds in Chinese rice wine and discrimination wine age and geographic origin based on GC-MS analysis [J]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2014
- [9] 王振忠.从民间文献看清代以来的“徽州甲酒”[J].新安,2013,3:4-10
- WANG Zhen-zhong. A glance at “Huizhou Jiapiu” from folk literatures [J]. Xin'an, 2013, 3: 4-10
- [10] Gao X L, Yan S, Yang B, et al. A novel method for beef potentiator preparation and identification of its characteristic aroma compounds [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 94(8): 1648-1656
- [11] Fan W, Shen H, Xu Y. Quantification of volatile compounds in Chinese soy sauce aroma type liquor by stir bar sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(7): 1187-1198
- [12] 范文来,徐岩.白酒 79 个风味化合物嗅觉阈值测定[J].酿酒,2011,38(4):80-84
- FAN Wen-lai, XU Yan. Determination of odor thresholds of volatile aroma compounds in Baijiu by a forced-choice ascending concentration series method of limits [J]. Liquor Making, 2011, 38(4): 80-84