

GC / MS 法测定薯蓣酒中的香气成分

袁建波^{1,2}, 刘学铭¹, 黄志华³, 陈智毅¹, 杨春英¹

(1.广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所,广东省农产品加工公共实验室,广东 广州 510610;2.江西农业大学生物科学与工程学院,江西 南昌 330045;3.佛山市顺德区天意良园生态文化投资有限公司,广东 顺德 528300)

摘要: 利用固相微萃取法对薯蓣酒中的挥发性成分进行提取,采用气相色谱-质谱(GC/MS)技术对其分析,鉴定出54种挥发性成分,利用TIC峰面积归一化法测定了香味成分的相对含量。

关键词: 薯蓣保健酒; 挥发性特征成分; 固相微萃取; GC-MS分析

中图分类号:TS262.91;TS261.7;O658 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2011)02-0100-03

Determination of Flavoring Components in *Dioscorea Cirrhosa* Lour Healthcare Wine by GC/MS

YUAN Jian-bo^{1,2}, LIU Xue-ming¹, HUANG Zhi-hua³, CHEN Zhi-yi¹ and YANG Chun-ying¹

(1. Sericulture & Agricultural Products Processing Research Institute of Guangdong Provincial Academy of Agriculture, Guangzhou, Guangdong 510610; 2. Bioscience & Bioengineering College of Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045; 3. Tianyi Liangyuan Bio-culture Investment Co.Ltd., Shunde, Guangdong 528300, China)

Abstract: The volatile compounds of *Dioscorea cirrhosa* Lour healthcare wine were extracted by solid phase microextraction(SPME) and then analyzed by gas chromatography- Mass Spectrometer (GC /MS). Fifty-four volatile compounds were identified by computer graphic library. The relative content of some flavoring components were determined by the method of TIC peak area normalization.

Key words: *Dioscorea cirrhosa* Lour health wine; volatile feature components; SPME; GC-MS analysis

薯蓣(*Dioscorea cirrhosa* Lour.)别名血母、红孩儿,是薯蓣科薯蓣属的一种藤本植物,药用其块茎,分布于中国广东、广西、贵州、云南、四川、湖南、福建等省区。文献记载,薯蓣具有清热解毒,止血活血,收敛止痒,行气止痛,活血祛瘀,抗菌等功能^[1],薯蓣主要含缩合性鞣质^[2]和酚类、苷类及蛋白质、糖类、粘液等成分。在传统上,薯蓣主要作为一种染料植物,用于苧纱绸的染制。江西大余民间也有用薯蓣酿制糯米酒的习惯,认为有活血补气的作用。为了进一步开发利用薯蓣的价值,课题组在中国黄酒生产工艺的基础上,利用糯米和薯蓣混合发酵的方法开发了一种薯蓣黄酒。

薯蓣酒中的挥发性香气成分是构成薯蓣酒感官质量评价标准的重要因素之一,这些挥发性成分主要包括醇类、酯类、酸类、酮类、烯醇类、醛类、烯烃、含氮化合物、杂环化合物等^[3-4],它们的种类和含量决定了薯蓣酒的品质特征,因此薯蓣酒中挥发性成分的鉴定,对于评价薯蓣酒质量具有重要的意义。

本文采用顶空固相微萃取(HS-SPME)技术和气-质联用色谱结合^[5-6],分析了薯蓣酒中的芳香化合物,为薯

蓣酒的香气特征研究提供科学数据,将对工业化生产薯蓣酒香气成分保持的研究起到促进作用。

1 材料与方法

1.1 实验材料

薯蓣酒是以薯蓣和糯米为原料,采用传统手工与现代酿造技术相结合的工艺发酵,经现代工艺精密调配勾兑加工而成,功效卓越,风味独特,是具有养生保健功效的低度酒。

薯蓣酒(实验室自酿,酿制时间2009年12月),外观呈橙红色,澄清透明,酒香醇厚,香气协调,柔和纯正,理化指标为:酒精度13%vol,总糖100±10g/L(以葡萄糖计),总酸≤6.0g/L(酒石酸计),维生素C76mg/L。

1.2 仪器与条件

美国Agilent气相色谱6890NGC/5973B MS气相色谱-质谱联用仪,二乙烯苯/聚一二醇二万/聚二甲基硅氧烷(DVB-CAR-PDMS,50/30μm)高度交联萃取头,JB-3型定时恒温磁力搅拌器,手动SPME进样器,15mL顶空采样瓶,使用前先将固相微萃取的萃取头在气相色

基金项目:广东省科技计划项目(2007B080401019、2008B080401008)。

收稿日期:2010-11-24

作者简介:袁建波(1986-),男,陕西省西安市人,硕士研究生。

通讯作者:刘学铭(1967-),男,研究员,硕士生导师,E-mail:xuemingliu37@126.com。

谱仪的进样口 250 °C 老化 1 h。

气相色谱工作条件: 色谱柱: HP-5 MS (30 m × 25 mm × 25 μm) 毛细管柱; 程序升温: 起始温度 40 °C 保持 3 min, 以 5 °C/min 升至 100 °C, 保持 1 min, 然后以 3 °C/min 升至 200 °C, 保持 5 min, 再以 10 °C/min 升至 240 °C, 保持 1 min, 载气为 He, 柱流速 1.0 mL/min, 进样口采用不分流模式, 进样口温度为 270 °C。

质谱工作条件: 离子源温度 200 °C, 电离方式为电子轰击 (electron impact) EI, 电子能量 70 eV, 检测器电压为 350 V, 扫描质量范围为 40~500 AMU, 检索谱库为 Nist05a。

1.3 样品前处理

利用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 法进行香气富集, 用无菌移液管吸取 8 mL 待分析的薯蓣酒, 放入 15 mL 干净的顶空采样瓶中, 在恒温磁力搅拌器上加热到 45 °C 平衡 10 min, 将 PDMS 萃取头插入顶空瓶中, 使之与酒液面保持 1.5 cm, 萃取时间 30 min, 磁力搅拌速度为 100 r/min, GC 解析 5 min 后, 供 GC-MS 分析用^[7-8]。

1.4 数据处理

利用随机仪器自带工作站 NIS2002 标准谱库自动检索各组分质谱数据, 参考文献资料及标准谱图对机检结果进行核对和确认, 按面积归一化法计算各组分的含量。

2 结果与分析

香气成分是酒类产品最重要的品质指标之一, 高品质的薯蓣酒是外观、口感、香气、色泽的完美结合, 为确定薯蓣作为添加原料对薯蓣酒感官质量评价的影响, 本试验用气质联用仪 (GC/MS) 对薯蓣保健酒挥发性成分进行定量研究, 经计算机质谱检索 (Nist05a 版本) 及相关资料对其挥发性成分进行分析与鉴定。图 1 为薯蓣酒中挥发性成分的气相色谱质谱 GC-MS 总离子图, 经 NIST05a 谱库检索及相关资料核实, 其挥发性成分见表 1。

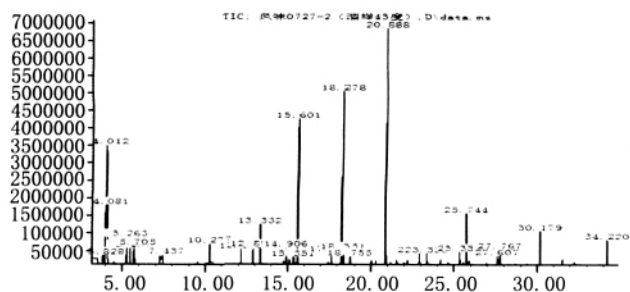


图 1 薯蓣保健酒中挥发性成分的气相色谱质谱总离子图

从表 1 可以看出, 薯蓣酒中的挥发性成分种类繁多, 采用 HS-SPME 和 GC-MS 技术在薯蓣酒中共检测出 54 种化合物, 其中酯类、醇类和酸类化合物是薯蓣酒中香气

成分中的主要组分, 酯类和醇类组分尤为突出。经鉴定的成分主要包括 24 种酯类 (含量合计 44.44 %)、13 种醇类 (含量合计 24.07 %)、4 种酸类 (含量合计 7.41 %)、3 种酮类化合物 (含量合计 5.56 %)、3 种烷烃类化合物 (含量合计 5.56 %)、1 种醚类化合物 (含量合计 1.85 %), 以及 6 种多环芳烃化合物 (含量合计 11.11 %)。

2.1 醇类组分的比较分析

醇类物质是薯蓣酒中重要挥发性物质之一, 主要来自薯蓣酒的发酵过程。由表 1 可看出, 除乙醇外, 在薯蓣酒中的醇类物质的总相对含量是比较高的, 在 13 种醇类物质中, 含量较高的是 1-丁二醇, 3-甲基-1-丁醇, 2-甲基-1-丁醇, 苯乙醇, 异丙醇, 其中苯乙醇是酵母在有氧的情况下, 经磷酸-戊糖途径, 生成赤藓糖, 进而生成苯乙醇^[9]。

2.2 酯类组分的比较分析

一般来说, 酵母发酵是酯类物质形成的主要途径, 在薯蓣酒发酵过程中, 酵母细胞中酶促反应的一些酶会参与一些酯类成分的形成^[10]。在薯蓣酒中检测到大量的酯类成分, 酯类化合物是酒中比较常见的风味物质^[15], 一般在酒中的相对含量都比较高, 试验检测出在薯蓣酒中的相对含量也比较高。在薯蓣酒中癸酸乙酯和辛酸乙酯是峰面积最大的两类酯类物质, 酯类物质如癸酸乙酯和辛酸乙酯等具有浓郁的水果香气^[11]这是薯蓣酒中一类重要的水果香气成分。

2.3 酸类组分的比较分析

薯蓣酒中酸类组分主要来自原料和发酵过程, 同时酸类化合物也是薯蓣酒中的一种重要的风味物质, 其各成分含量的高低对薯蓣酒的感官品质有很大影响。从表 1 可以看出, 在薯蓣酒中检测出 4 种挥发性有机酸, 分别为乙酸、4-氨基-1,5-戊二酸、壬酸、癸酸, 薯蓣酒检测出的挥发性有机酸中乙酸和癸酸相对含量较高, 除此之外薯蓣酒中还可能含有其他为检测出的有机酸类化合物^[12]。

2.4 其他组分的比较分析

薯蓣酒中除含有醇类、有机酸类、酯类化合物之外, 在薯蓣保健酒中同时还检测出 4 种醛酮类, 分别是 3-羟基-2-丁酮、2-癸酮、2-十一烷酮, 还有一些其他类化合物分别为甘菊环、2,6-二甲基萘、1,4-二甲基萘、1,4,5-三甲基萘、甲丙醚等, 虽然各类组分的化合物的种类比较少、相对含量也较低, 但考虑到这些化合物的阈值, 它们也可能是薯蓣酒中重要的风味物质之一^[13]。

3 讨论

采用 HS-SPME 方法来研究薯蓣酒中的挥发性成分, 该方法操作简单易行, 能够快速地检测出薯蓣酒中大部分挥发性成分, 并通过面积归一法可进行定性分析。采

表1 采用HS-SPME和GC-MS技术在薯蓣保健酒中检测到的挥发性微量成分

序号	中文名称	保留时间 (min)	相对百分含量 (%)	序号	中文名称	保留时间 (min)	相对百分含量 (%)
1	乙醇	1.607	38.83	28	壬酸乙酯	18.28	2.84
2	乙酸乙酯(醋酸乙酯)	2.212	3.3	29	2-甲基萘	18.351	0.24
3	1-丁二醇	2.384	1.11	30	1-甲基萘	18.758	0.19
4	乙酸	2.583	1.07	31	癸酸	20.048	0.22
5	1,1-二乙氧基乙烷	3.828	0.25	32	1-十一醇	20.308	0.35
6	3-甲基-1-丁醇	4.011	3.05	33	癸酸乙酯	20.887	4.58
7	2-甲基-1-丁醇	4.082	1.08	34	2,6-二甲基萘	21.202	0.04
8	2,3-丁二醇	5.266	0.40	35	1,4-二甲基萘	21.543	0.21
9	1,3-丁二醇	5.469	0.23	36	苯甲酸戊酯	22.005	0.15
10	2-羟基丙酸乙酯	5.703	0.60	37	3-甲基丁醇苯甲酸酯		0.15
11	3-羟基-2-丁酮	7.273	0.26	38	反式-2-癸烯酸乙酯	22.193	0.15
12	甲丙醚	7.319	0.1	39	丁二酸二(2-甲基丙)酯;琥珀酸二异丁酯;丁二酸二异丁酯	22.915	0.27
13	异丙醇	7.441	0.47	40	十一酸乙酯	23.362	0.21
14	正庚醇	9.54	0.06	41	十五烷酸乙酯		0.21
15	己酸乙酯	10.276	0.28	42	癸酸乙酯		0.21
16	正辛醇	12.172	0.28	43	1,4,5-三甲基萘	24.632	0.09
17	庚酸乙酯	12.893	0.28	44	戊二酸二丁酯	25.333	0.26
18	苯乙醇	13.33	0.74	45	邻苯二甲酸二乙酯	25.562	0.15
19	4-氨基-1,5-戊二酸	14.748	0.14	46	十二烷酸乙酯(月桂酸乙酯)	25.745	1.4
20	壬醇	14.906	0.30	47	十六烷	25.903	0.13
21	琥珀酸二乙酯	15.099	0.12	48	4,8-二甲基十一烷	26.965	0.09
22	甘菊环(抗溃疡)	15.353	0.17	49	己二酸二异丁酯	27.768	0.31
23	2-癸酮	15.47	0.07	50	十四烷酸乙酯(肉豆蔻酸乙酯)	30.181	1.3
24	辛酸乙酯	15.602	2.4	51	邻苯二甲酸二丁酯	31.523	0.15
25	壬酸	17.452	0.13	52	十二烷酸乙酯	32.245	0.08
26	正癸醇	17.64	0.24	53	十九烷酸乙酯		0.08
27	2-十一烷酮	18.199	0.08	54	十六烷酸乙酯(棕榈酸乙酯)	34.221	0.51

用该方法对薯蓣酒的挥发性成分进行检测,共检测出54种成分,实验研究表明,薯蓣酒挥发性成分涉及酯、醇、酸、醛、酮、烃以及其他化合物等,这些物质的共同作用形成了薯蓣酒独特的香味。薯蓣酒的香气特征由香气成分的种类、数量、感觉阈值及各成分之间的相互协调作用所决定^[14],对薯蓣酒香气组分的研究,并结合感官评定等技术手段对薯蓣酒感官质量评价体系的构建提供了可能的理论依据,因此,可以确定酒类的风味物质品评从一个感性阶段向用高级的仪器定性、定量的全面分析阶段发展已经成为必然。

参考文献:

- [1] 宋立人. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典(下)[M]. 上海:上海科学技术出版社,2005.
- [3] 李家寿. 黄酒色、香、味成分来源分析[J]. 酿酒科技,2001,(3):48-50.
- [4] 汪建国. 黄酒中色、香、味、体的构成和来源浅析[J]. 中国酿造,2004,(4):6-10.
- [5] 郭翔,胡曾信,徐岩,赵光鳌. 黄酒挥发性风味物质的研究[J]. 酿酒科技,2004,(5):79-81.
- [6] 王立媛,曹建明. 黄酒挥发性风味物质检测方法的进展[J]. 中国卫生检验,2006,(5):380-381.
- [7] 彭帮柱,岳田利,袁亚宏,等. 基于模糊综合评判法的苹果酒酿造酵母优选技术研究[J]. 农业工程学报,2005,21(12):163-166.
- [8] 李记明,樊玺,阮士立,等. 苹果酒香气成分与感官质量研究[J]. 食品与发酵工业,2006,32(7):87-90.
- [9] Cullere L, Escudero A, Cacho J, et al. Gas chromatography-olfactometry and chemical quantitative study of the aroma of six premium quality spanish aged red wines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(6): 1653-1660.
- [10] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [11] 赫尔姆特,汉斯-迪特里希,宋尔康译. 葡萄酒微生物学[M]. 北京:轻工业出版社,1989.
- [12] 汪立平,徐岩,赵光鳌. 顶空固相微萃取法快速测定苹果酒中的香味物质[J]. 无锡轻工大学学报,2003,22(1):1-5.
- [13] Fan W L, Qian M C. Characterization of aroma compounds of Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(7):2695-2704.
- [14] 胡健,池国红,何喜红. 黄酒发酵过程中主要香气成分的变化[J]. 酿酒科技,2007,12(64):60-61.
- [15] 尚宏芹. 苹果酒香气成分研究进展[J]. 中国酿造,2010,218(5):20-23.