

全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析 芝麻香型白酒中挥发性组分特征

陈双,徐岩*

(江南大学 生物工程学院,食品科学与技术国家重点实验室,工业生物技术教育部重点实验室,江苏 无锡,214122)

摘要 采用顶空固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱(headspace solid phase microextraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry, HS-SPME-GC × GC-TOFMS)技术研究了典型芝麻香型白酒挥发性组分特征。分析了芝麻香型白酒挥发性组分在二维色谱系统中的分离规律,发现了化合物同系物规律性分布特征。采用该技术在景芝芝麻香型白酒中检测到1 029个色谱峰,进一步采用多级鉴定策略确认了可信度较高的挥发性化合物340种。在芝麻香型白酒中鉴定出的挥发性组分主要包括酯类130种,醇类26种,有机酸类15种,醛、酮、缩醛类88种,含氮化合物16种,呋喃类20种,含硫化合物25种,萜烯类14种,其他类6种。其中首次鉴定出挥发性含硫化合物11种和萜烯类化合物12种。多种挥发性含硫化合物香气独特,香气阈值极低可能对芝麻香型白酒香气特征具有重要贡献。芝麻香型白酒中鉴定出的萜烯类化合物除了具有独特的香气特征外,还具有重要的生理活性。

关键词 芝麻香型白酒;全二维气相色谱-飞行时间质谱;挥发性组分,挥发性含硫化合物;萜烯类化合物

芝麻香型白酒起源于20世纪60年代,发扬于20世纪80年代,是在传承我国白酒千百年酿造技术的基础上创新开发出的白酒新香型,是我国白酒十大香型代表之一^[1]。芝麻香型白酒集成了浓、清、酱3种香型白酒生产技术,具有“芝麻香突出,诸味协调,丰满细腻,回味悠长”的风格特点^[2]。其典型的炒芝麻的香气特征受到消费者的喜爱,成为白酒行业中发展迅速的白酒香型之一。

由于芝麻香型白酒风味独特,关于其风味组分的研究尤其受到学术界的关注。白酒行业对芝麻香型白酒中挥发性风味组分进行了系统解析,从特级景芝白干酒种中鉴定出挥发性化合物163种,提出含氮类化合物对芝麻香型白酒具有重要贡献^[3]。胡国栋等人率先开展了芝麻香型白酒中含硫风味化合物的研究,在芝麻香型白酒中鉴定出3-甲硫基丙醇、3-甲硫基丙醛、3-甲硫基丙酸乙酯、二甲基三硫等风味物质,并首次提出了硫化物对芝麻香型白酒特征的贡

献^[4-5]。近年来随着分析仪器水平的提高,对芝麻香型白酒挥发性成分的研究报道日益增多。胡风艳等人采用浸入式固相微萃取结合GC-MS分析技术在芝麻香型白酒中鉴定出挥发性组分205种^[6]。北京工商大学孙宝国团队对芝麻香型白酒中硫化物进行了系统定性、定量分析,在芝麻香型白酒中鉴定出14种挥发性含硫化合物^[7-8]。王柏文等人采用GC-MS结合GC-NPD技术从国井芝麻香型白酒中共检测出31种含氮化合物^[9]。本研究团队采用现代风味化学的研究技术首次确认糠硫醇是构成芝麻香型白酒典型香气特征的关键香气物质^[10]。这些研究丰富了对芝麻香型白酒风味化学组分的认识。但由于研究方法的限制,目前对芝麻香型白酒挥发性组分的认识还落后于其他香型白酒,对形成芝麻香型白酒独特感官特征的风味化学组成还并不完全清晰。

白酒作为一种蒸馏酒,其主要成分为酒精和水,约占总量的98%,决定白酒风格特征的微量组分仅占2%,但这2%的风味组分中却包含了成百上千种挥发性物质^[11-12]。目前白酒中挥发性组分的研究一般采用气相色谱质谱联用技术。但由于白酒中挥发性组分组成的复杂性,传统的一维色谱分离技术由于峰容量有限,已经无法满足白酒复杂组分的分析要求^[11]。全二维气相色谱技术(GC × GC)是近年开发出的一种多维色谱分离技术。该技术将2种分离机

第一作者:博士(徐岩教授为通讯作者, E-mail: yxu@jiangnan.edu.cn)。

基金项目:国家自然科学基金(21506074);江苏省自然科学基金青年基金(BK20140153);国家重点研发计划(2016YFD0400503);江苏高校优势学科建设工程资助项目;111引智计划(No. 111-2-06)和江苏省现代发酵工业协同创新中心

收稿日期:2017-05-23,改回日期:2017-06-06

理不同的毛细管色谱柱通过一个调制器实现串联结合形成二维气相色谱系统对样品进行分析。分析样品通过第一维色谱柱分离后连续转移至第二维色谱柱中进行再次分离^[13-15]。与常规一维气相色谱比较,它具有分辨率高,灵敏度高,峰容量大等优点。与高灵敏度的飞行时间质谱(TOFMS)联合使用,是实现复杂样品挥发性组分分离鉴定的有力工具。目前GC×GC-TOFMS技术已经被用于对酱香型、浓香型、清香型白酒中挥发性组分的分析,极大地提高了白酒中挥发性组分的分析检测水平^[11-12]。但对于风味特征独特的芝麻香型白酒,目前还没有关于其挥发性组分GC×GC-TOFMS技术研究报道。本研究首次采用顶空固相萃取技术结合GC×GC-TOFMS技术解析典型芝麻香型白酒挥发性风味组分特征,将有助于增进对芝麻香型白酒风味化学本质的认识。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

本实验采用的样品为具有典型芝麻香型风格的成品芝麻香型白酒(一品景芝,49% vol)由山东景芝酒业股份有限公司提供。主要试剂耗材:2 cm 50/30 μm 固相微萃取三相头 divinylbenzene/carboxen/poly(dimethylsiloxane)(DVB/CAR/PDMS)购于上海Sigma-Aldrich贸易有限公司。化学纯氯化钠、无水硫酸钠等购于中国医药集团化学试剂有限公司。超纯水由Mili-Q(Milli-Q系统,Millipore, Bedford, MA, USA)纯水仪制备。主要仪器为全二维气相色谱-飞行时间质谱仪(GC×GC-TOFMS, Pegasus 4D, Leco Corporation, USA)系统:GC×GC系统由安捷伦7890N气相色谱和冷喷调制器KT-2001组成,本实验采用液氮冷喷调制器;质谱检测器为美国LECO Pegasus 4D飞行时间质谱;整个系统配备德国Gerstel公司复合自动进样系统(MPS 2)。

1.2 实验方法

顶空固相微萃取(HS-SPME)实验方法:实验过程参照本实验室前期优化建立的方法进行^[16]。HS-SPME萃取及进样过程由Gerstel公司多功能自动进样系统(MPS 2)完成,萃取头为2 cm 50/30 μm DVB/CAR/PDMS三相萃取头。萃取温度50℃,样品平衡时间5 min,萃取时间50 min,乳化器转速500 r/min。样品前处理流程:取2 mL白酒样品,8 mL超纯水及3.0 g氯化钠于20 mL顶空瓶混合均匀,用带PTFE/蓝色硅胶隔垫的空心磁性金属盖密封后进行由MPS

2进行HS-SPME操作,完成萃取过程后萃取头于GC进样口250℃解吸附5 min,进行GC×GC-TOFMS分析。

GC×GC-TOFMS分析方法:色谱柱系统:一维色谱柱DB-5MS(30 m×0.25 mm ID, 0.25 μm),二维色谱柱Rxi-200(1.5 m×0.18 mm ID, 0.2 μm)色谱条件:GC进样口温度250℃,进样模式采用不分流模式进行。第一维柱温箱升温程序:起始温度40℃保持2 min后,以5℃/min升温至230℃保持5 min。调制器调制时间为4 s,热调制时间为1 s,调制补偿温度为20℃。第二维柱温箱升温程序:起始温度60℃保持2 min,后以5℃/min升温至250℃保持5 min。样品运行采用恒流模式,载气为高纯氮气(纯度>99.9995%),流速为1 mL/min。

质谱条件:EI离子源,电压为70 eV,离子源温度为230℃,传输线温度为280℃。检测器电压为1365 V。采集质量数范围为35-500 amu,采集频率为100 spectrum/s。数据采集由LECO公司Pegasus 4D工作站控制。

GC×GC-TOFMS数据处理:实验采集的TOFMS数据由LECO公司ChromaTOF®工作站进行数据处理,自动识别信噪比大于50的色谱峰后进行自动积分卷积和质谱库比对,质谱库为NIST 14和Wiley 9,所有比对结果自动生成“峰表”。“峰表”经过进一步人工解谱及同系物二维色谱出峰规律比对验证后作为初步鉴定结果。最后剔除烷烃类等没有风味贡献的化合物,选择相似度大于800,反相似度大于800,可能性大于4 000的化合物作为最终鉴定结果。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME-GC×GC-TOFMS技术用于芝麻香型白酒挥发性组分分离特性分析

白酒作为一种组分十分复杂的体系,传统一维气相色谱质谱联用技术由于分离分析能力的局限无法完成白酒复杂样品中挥发性组分的有效分离,往往需要结合繁琐的样品预处理、预分离手段的使用^[17]。全二维气相色谱技术的出现为白酒这种复杂样品的分离提供了新的解决方案。根据全二维气相色谱分离方式,第一维长色谱柱所有组分经过调制器聚焦后全部进入第二维短色谱柱进行再次分离后再由高通量的飞行时间质谱进行检测。色谱柱的选择上第一维长色谱柱通常采用非极性色谱柱,依靠分离物沸点差异进行分离,第二维短色谱柱通常采用极性柱或中

等极性柱根据化合物的极性差异进行再次分离,最终获得具有结构特征的二维色谱图^[6]。基于这一原则,本研究采用一维 DB-5MS 色谱柱搭配二维 Rxi-200 色谱柱对景芝芝麻香型白酒中挥发性组分进行分析获得图 1 所示全二维分析谱图。

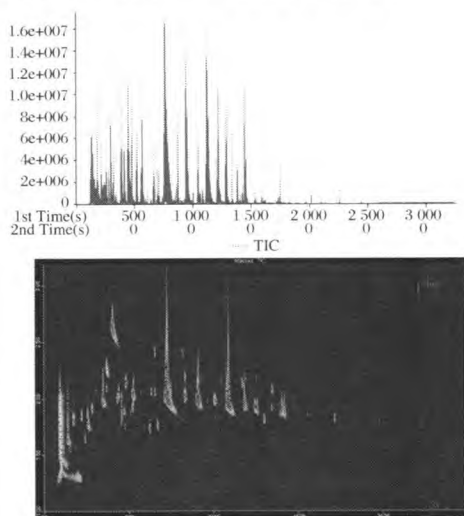


图 1 芝麻香型白酒样品经 HS-SPME 提取后经 GC × GC-TOFMS 分析 1D 总离子流色谱图(上图)与 2D 总离子流色谱图(下图,图中黑点表示一个色谱峰)

Fig. 1 GC-MS total ion chromatogram of volatile components of cooked sorghum in four methods

结果显示芝麻香型白酒挥发中发性组分十分复杂,一维色谱图中有大量化合物存在共流出现象。而通过进一步的二维色谱分离,这些共流出的化合物在二维色谱图中得到了较好的分离。图 2 节选了一个调制周期色谱分离结果,结果显示一个调制周期(4 秒)内有 3 个化合物,这 3 个化合物在一维色谱柱上同时流出,无法分离,而在二维色谱分析中这 3 个化合物实现了基线分离,这将十分有利于对这些化合物的准确性定量分析。

由于二维色谱柱系统采用了 2 种性质不同的色谱柱进行分离分析,其另一个显著特点是结构相似的化合物在二维谱图中会出现规律性的分布,这种规律性分布特点对于辅助化合物的鉴定具有重要的意义^[11, 14]。本研究发现芝麻香型白酒中的挥发性组分在二维色谱图上也呈现出明显的规律性分布。图 3 列举了芝麻香型白酒中直链醇、直链脂肪酸、直链脂肪酸乙酯和甲基直链酮类化合物同系物在二维色谱中的分布图,可以看出这些同系物在二维色谱图中均呈现较为规律的线性分布。这反映出芝麻香型白酒中挥发性组分通过二维色谱柱系统得到了较好的分

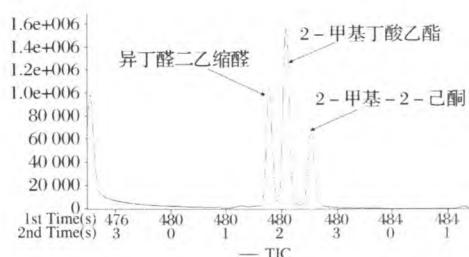


图 2 芝麻香型白酒 HS-SPME-GC × GC-TOFMS 分析节选一个调制周期色谱图

Fig. 2 Detail of total ions chromatograms acquired by HS-SPME-GC × GC-TOFMS

析。在后期物质鉴定过程中这种规律性分布特点可用于对芝麻香型白酒挥发性组分的辅助鉴定,以提高鉴定结果的可靠性。

2.2 芝麻香型白酒中挥发性组分的 HS-SPME-GC × GC-TOFMS 分析鉴定

通过全二维气相色谱分离结合高通量飞行时间质谱检测,在景芝芝麻香型白酒中共分离检测到 1 029 个色谱峰。大量色谱峰的检出,对化合物的鉴定提出了巨大的挑战,传统一维气相色谱质谱谱峰逐一鉴定方法难以实现。本研究采用以下策略对谱图中的化合物进行鉴定分析:首先通过力可 Pegasus 4D 色谱分析工作站结合 mainlib 谱库、replib 谱库、nist 谱库以及 wiley 谱库的自动解卷积和检索分析(选择 S/N > 50 的色谱峰进行分析),选择相似度大于 800,反相似度大于 800,可能性大于 4 000 的化合物作为初步鉴定结果。进一步结合人工解谱验证、二维色谱出峰规律比对验证,最后剔除烷烃类等没有风味贡献的化合物作为最终鉴定结果。采用这种策略本研究在景芝芝麻香型白酒中共鉴定出可信度较高的挥发性组分 340 种(表 1)。其中种类最多的是酯类化合物,共检测到 130 种,其次是醛、酮、缩醛类化合物检测到 88 种,这一结果与其他白酒研究结论相一致,说明这几类化合物是白酒中普遍存在的挥发性组分^[11-12]。除了这些白酒中普遍存在的挥发性组分外,本研究在景芝芝麻香型白酒中还鉴定出 25 种挥发性含硫化合物。丰富的含量化合物是芝麻香型白酒的典型特征,本研究首次在芝麻香型白酒中检测到 20 种以上的挥发性含硫化合物。同时本研究还在景芝芝麻香型白酒中检测到 14 种萜烯类化合物,其中大部分萜烯类化合物是在芝麻香型白酒中首次检出。以下将重点分析讨论芝麻香型白酒中含有的这些挥发性含硫化合物和萜烯类化合物。

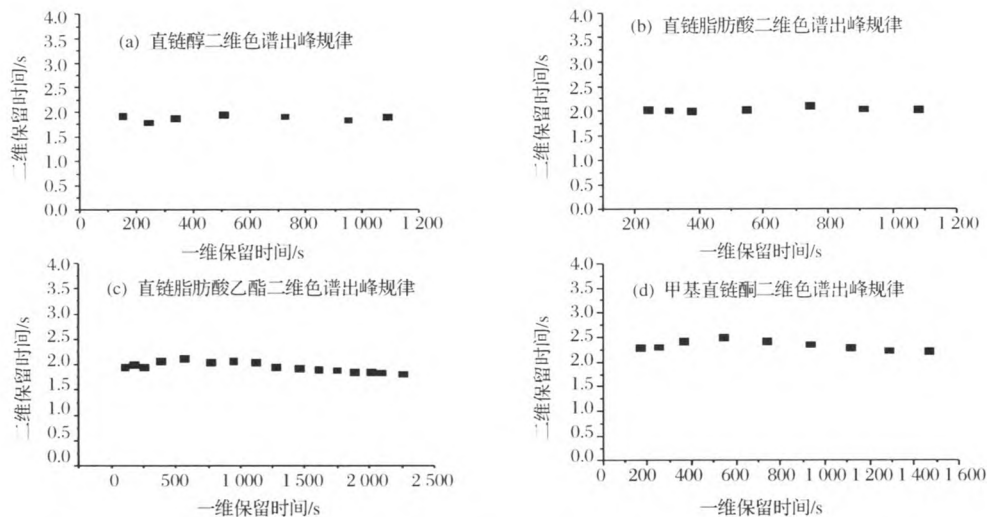


图3 芝麻香型白酒 HS-SPME-GC × GC-TOFMS 分析同系物在二维色谱图中呈现线性分布图

Fig. 3 Ordered chromatogram of homologous series

表1 芝麻香型白酒 HS-SPME-GC × GC-TOFMS 分析

鉴定的化合物统计 单位:种

Table 1 Volatile compounds identified in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor by HS-SPME-GC × GC-TOFMS

化合物类别	数量	化合物类别	数量
酯类化合物	130	含氮化合物	16
醇类化合物	26	呋喃类化合物	20
有机酸类化合物	15	萜烯类化合物	14
醛、酮、缩醛类化合物	88	其它类化合物	6
含硫化合物	25	合计	340

挥发性含硫化合物:表2列出了景芝芝麻香型白酒中鉴定出的25种挥发性含硫化合物,其中11种在芝麻香型白酒中首次鉴定。挥发性含硫化合物由于其极低的香气阈值和独特的香气特征是食品中一类十分重要的香气物质,在食品风味化学研究中受到广泛关注^[18]。但由于挥发性含硫化合物化学结构多样,性质不稳定,大多在食品中浓度极低,对食品特别是饮料酒中挥发性含硫化合物的检测一直是食品风味研究中十分具有挑战性的工作^[19]。由于研究方法的限制,白酒中挥发性硫化物的研究一直进展缓慢,检测出的挥发性含硫化合物种类远低于其他酒种。本研究采用 HS-SPME-GC × GC-TOFMS 分析一次能够从芝麻香型白酒中检测到25种挥发性硫化物,其中11种为首次检出,表明该技术非常适合于白酒中这类微量化合物的检测。挥发性含硫化合物对芝麻香型白酒的风味贡献一直是白酒风味化学研究的热点。本研究团队采用气相色谱-闻香技术在芝麻香型

白酒中鉴定出二甲基二硫、二甲基三硫、3-甲硫基丙醛、糠硫醇、硫代乙酸甲酯等化合物具有重要的香气贡献^[10]。其中糠硫醇具有典型的炒芝麻的香气特征,是构成芝麻香型白酒独特香气特征的关键香气化合物。这些化合物采用一维气相色谱质谱技术很难进行分离检测,而采用全二维气相色谱-飞行时间质谱技术则能够进行有效的分析。本研究新鉴定的甲基乙基二硫文献报道具有煮白菜、洋葱的香气特征,其香气阈值仅为62 μg/L^[20]。2-甲基噻吩、2,3-二甲基噻吩、2-乙基噻吩文献报道具有煮肉的香气特征^[21]。这些化合物对构成芝麻香型白酒香气的复杂性具有贡献,值得进一步的关注研究。

萜烯类化合物:萜烯类化合物既是构成白酒香气特征的一类重要香气化合物,也是白酒中重要的一类生理活性物质。白酒中萜烯类化合物的研究近年来受到极大的关注,目前在药香型董酒、酱香型茅台酒和清香型白酒中都检测到种类丰富的萜烯类化合物^[16, 22-23],但在芝麻香型白酒中还极少有关于萜烯类化合物的研究报道。本研究首次在景芝芝麻香型白酒中鉴定出14种萜烯类化合物(表3,图4),表明芝麻香型白酒中也含有种类丰富的萜烯类化合物。其中β-大马酮(具有花香、蜜香特征)是清香型白酒中重要香气化合物。该物质在白酒中的香气阈值极低,仅为0.12 μg/L,在较低的浓度下仍能发挥重要的香气作用^[16]。里那醇、L-α-萜品醇、橙花叔醇、反式-香叶基丙酮、β-紫罗兰酮氧化物都具有愉悦的花香香气特征,是酒精饮料中的重要香气物质^[24-25]。α-蒎烯、

表2 芝麻香型白酒 HS-SPME-GC × GC-TOFMS 分析鉴定出的挥发性含硫化合物

Table 2 Volatile sulfur compounds identified in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor

化合物名称	1DR. T. (s) ^a	2DR. T. (s) ^b	相似度	反相似度	可能性	分子量	分子式	CAS 号
甲硫醇 Methanethiol	124	1.27	990	990	9286	48	CH ₄ S	74-93-1
硫代乙酸甲酯 Methyl Thioacetate	248	1.84	792	816	7 443	90	C ₃ H ₆ OS	1534-08-3
噻唑 Thiazole	296	2.01	852	861	7 666	85	C ₃ H ₃ NS	288-47-1
二甲基二硫 Disulfide, dimethyl	300	1.79	752	979	8 397	94	C ₂ H ₆ S ₂	624-92-0
2-甲基噻吩 Thiophene, 2-methyl-c	340	1.79	849	869	5 185	98	C ₅ H ₆ S	554-14-3
甲基乙基二硫 Methyl ethyl disulfide	444	1.9	854	884	9 775	108	C ₃ H ₈ S ₂	20333-39-5
2-乙基噻吩 Thiophene, 2-ethyl-	496	1.85	876	886	7 348	112	C ₆ H ₈ S	872-55-9
硫代丁酸乙酯 Butanethioic acid, S-methyl ester	544	2.02	844	851	6 582	118	C ₅ H ₁₀ OS	2432-51-1
3-甲硫基丙醛 Propanal, 3-(methylthio)-	578	1.75	852	813	7 276	104	C ₄ H ₈ OS	3268-49-3
2-异丙基噻吩 Thiophene, 2-(1-methylethyl)-	636	1.88	811	819	8 745	126	C ₇ H ₁₀ S	4095-22-1
糠硫醇 2-Furfurylthiol	645	1.53	852	879	6 481	114	C ₅ H ₆ OS	1998/2/2
2-丙基噻吩 Thiophene, 2-propyl-	672	1.86	801	850	8 253	126	C ₇ H ₁₀ S	1551-27-5
二甲基三硫 Trisulfide, dimethyl	700	1.91	945	945	9 864	126	C ₂ H ₆ S ₃	3658-80-8
3-甲硫基丙醇 1-Propanol, 3-(methylthio)-	731	2.03	876	855	7 893	106	C ₄ H ₁₀ OS	505-10-2
甲基正丁基二硫 Methyl n-butyl disulfide	732	1.95	809	858	7 907	136	C ₅ H ₁₂ S ₂	60779-24-0
甲基仲丁基二硫 Methyl sec-butyl disulphide	748	1.95	749	783	7 857	136	C ₅ H ₁₂ S ₂	67421-87-8
噻吩-3-甲醛 3-Thiophenecarboxaldehyde	772	2.58	733	855	7 105	112	C ₅ H ₄ OS	498-62-4
2,3-二甲基噻吩 2,3-Dimethylthiophene	1048	1.91	702	763	5 799	112	C ₆ H ₈ S	632-15-5
2-异戊基噻吩 Thiophene, 2-isopentyl-	1 060	1.83	878	886	5 343	154	C ₉ H ₁₄ S	26963-33-7
硫代糠酸甲酯 2-Furancarbothioic acid, S-methyl ester	1 064	2.3	864	912	9082	142	C ₆ H ₆ O ₂ S	13679-61-3
2-噻吩羧酸乙酯 Thiophene-2-carboxylic acid ethyl esterc	1 104	2.23	761	873	7 407	156	C ₇ H ₈ O ₂ S	2810-04-0
苯并噻吩 benzo[c]thiophene	1 128	2.08	806	853	4 076	134	C ₈ H ₆ S	270-82-6
二甲基四硫 Dimethyl tetrasulphide	1 168	1.94	773	848	9 683	158	C ₂ H ₆ S ₄	5756-24-1
2-甲基苯并噻吩 cBenzo[b]thiophene, 2-methyl-	1 320	2.05	763	821	4 872	148	C ₉ H ₈ S	1195-14-8
3-苯基噻吩 Thiophene, 3-phenyl-	1496	2	878	900	4 127	160	C ₁₀ H ₈ S	2404-87-7

注:^a:一维保留时间。^b:二维保留时间。^c:字体加粗化合物为芝麻香型白酒中首次检出的挥发性硫化物。

表3 芝麻香型白酒 HS-SPME-GC × GC-TOFMS 分析鉴定出的萜烯类化合物

Table 3 Terpenoid compounds identified in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor

化合物名称	1DR. T. / s	2DR. T. / s	相似度	反相似度	可能性	分子量	分子式	CAS 号
α-蒎烯 (-)-α-Pinene	628	1.72	900	914	4713	136	C ₁₀ H ₁₆	7785-26-4
里那醇 Linalool	1068	1.71	804	851	5263	154	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6
β-环柠檬醛 β-Cyclocitral	1168	2.35	853	855	4055	152	C ₁₀ H ₁₆ O	432-25-7
樟脑 vitispirane	1272	1.82	835	863	5565	192	C ₁₃ H ₂₀ O	65416-59-3
β-大马酮 β-Damascenone	1432	2.25	856	856	6888	190	C ₁₃ H ₁₈ O	23726-93-4
土味素 Geosmin	1496	1.91	819	862	5560	182	C ₁₂ H ₂₂ O	19700-21-1
榄香烯 Elemene	1512	1.76	800	819	5642	204	C ₁₅ H ₂₄	29873-99-2
反式-香叶基丙酮 trans-Geranylacetone	1536	2.14	894	900	5823	194	C ₁₃ H ₂₂ O	3796-70-1
α-姜黄烯 α-Curcumene	1588	1.72	741	778	4567	202	C ₁₅ H ₂₂	644-30-4
反式-α-香柑油烯 (E)-α-Bergamotene	1604	1.7	789	887	5655	204	C ₁₅ H ₂₄	13474-59-4
(+)-花侧柏烯 (+)-Cuparene	1636	11.8	784	835	6483	202	C ₁₅ H ₂₂	16982-00-6
橙花叔醇 Nerolidol	1704	1.8	838	885	4511	222	C ₁₅ H ₂₆ O	142-50-7
β-紫罗兰酮氧化物 β-Ionone epoxide	2484	3.19	834	959	8913	208	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	23267-57-4
L-α-萜品醇 L-α-Terpineol	1224	1.75	718	804	4959	154	C ₁₀ H ₁₈ O	10482-56-1

(+)-花侧柏烯则是一类具有愉悦植物香、松木香的香气化合物。本研究首次在芝麻香型白酒中鉴定出

这些香气化合物,其对芝麻香型白酒的香气贡献值得进一步研究。除了香气贡献外,本研究在芝麻香型白



图4 芝麻香型白酒中的萜烯类化合物结构图

Fig. 4 Chemical structural of terpenoid compounds identified in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor

酒中鉴定出的萜烯类化合物很多还具有重要的生理功能。例如桉香烯是中药莪术中的抗癌有效成分,实验药理学和临床试验都证实该化合物对肿瘤有确切疗效,其抗癌谱较广且毒副作用小,无骨髓抑制,是一种具有广泛应用前景的抗癌新药^[26]。α-姜黄烯是生姜中的主要功能活性物质,具有多种生物活性,如抗菌活性、抗病毒活性等^[27]。樟脑则具有消炎、镇痛、抗菌等生理功能^[28]。芝麻香型白酒中检测出的功能性萜烯类化合物可能对芝麻香型白酒的健康价值具有贡献,但这些物质的含量和功能还需进一步解析。

3 结论

本研究首次采用顶空固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱技术解析了典型芝麻香型白酒中挥发性组分特征。研究发现采用极性不同的二维色谱柱系统结合高通量飞行时间质谱能够有效的实现芝麻香型白酒复杂挥发性组分的分离分析。众多一维色谱系统中无法分离的化合物在二维色谱系统中得到了较好的分离。采用该方法在景芝芝麻香型白酒中检测出1029个色谱峰,进一步采用多级化合物鉴定策略鉴定出可行度较高的挥发性化合物340种,体现了芝麻香型白酒挥发性组分的复杂性。芝麻香型白酒中挥发性组分组成除了白酒中普遍存在的醇、酸、酯、醛酮类化合物外,还检测到种类丰富的挥发性含硫化合物和萜烯类化合物。本研究在景芝芝麻香型白酒中共检出挥发性含硫化合物25种,新鉴定出11种,这些化合物可能对构成芝麻香型白酒独特的香气特征具有重要贡献。本研究在景芝芝麻香型白酒中还检测到14种萜烯类化合物,这些萜烯类化合物不仅具有重要风味贡献,很多还具有一定的生

理功能。芝麻香民型白酒中发现的这些挥发性含硫化合物和萜烯的化合物的价值值得进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] 王海平,来安贵,赵德义. 芝麻香型白酒的发展[J]. 酿酒科技,2006,147(9):104.
- [2] 徐岩. 科学传承、集成创新走中国白酒技术持续发展的道路——对芝麻香酒的看法和认识[J]. 酿酒科技,2013,226(4):17.
- [3] 王海平,于振法. 景芝白乾酒的典型性——“芝麻香”研究工作的回顾与展望[J]. 酿酒,1992,19(4):61.
- [4] 胡国栋,陆久瑞,蔡心尧,等. 芝麻香型白酒特征组分的分析研究[J]. 酿酒科技,1994,64(4):75.
- [5] 胡国栋,陆久瑞. 芝麻香型白酒含硫特征组分的分析研究(续)[J]. 酿酒科技,1995,72(6):67-68.
- [6] 胡风艳,张秋月,郑萌萌,等. 应用DI-SPME和GC-MS分析白酒香气成分(下)[J]. 酿酒,2012,39(6):58.
- [7] 赵东瑞,张丽末,张锋国,等. 固相微萃取-液液萃取结合气相色谱-质谱法分析芝麻香型白酒中的含硫化合物[J]. 食品科学,2016,37(22):99-106.
- [8] 张媛媛,孙金沅,张锋国,等. 芝麻香型白酒中含硫风味组分的分析[J]. 中国食品学报,2014,14(5):218-226.
- [9] 王柏文,李贺贺,张锋国,等. 应用液-液萃取结合GC-MS与GC-NPD技术对国井芝麻香型白酒中含氮化合物的分析[J]. 食品科学,2014,35(10):126-131.
- [10] SHA S, CHEN S, QIAN M, et al. Characterization of the Typical Potent Odorants in Chinese Roasted Sesame-like Flavor Type Liquor by Headspace Solid Phase Microextraction—Aroma Extract Dilution Analysis, with Special Emphasis on Sulfur-Containing Odorants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(1): 123-131.
- [11] ZHU S, LU X, JI K, et al. Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 597(2): 346-348.
- [12] YAO F, YI B, SHEN C, et al. Chemical Analysis of the Chinese Liquor Luzhou Laojiao by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry[J]. Scientific Reports, 2015, 10(5):9553.
- [13] DALLUGE J, BEENS J, BRINKMAN UAT. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool[J]. J Chromatogr A, 2003, 1000(1-2):69-108.
- [14] MONDELLO L, TRANCHIDA PQ, DUGO P, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review[J]. Mass Spectrom Rev, 2008, 27(2):101-124.
- [15] TRANCHIDA PQ, DUGO P, DUGO G, et al. Comprehensive two-dimensional chromatography in food analysis[J]. J Chromatogr A, 2004, 1054(1-2):3-16.
- [16] GAO WJ, FAN WL, XU Y. Characterization of the Key O-

- dorants in Light Aroma Type Chinese Liquor by Gas Chromatography-Olfactometry, Quantitative Measurements, Aroma Recombination, and Omission Studies[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(25):5786-5804.
- [17] FAN WL, QIAN MC. 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.
- [18] MCGORRIN RJ. The Significance of Volatile Sulfur Compounds in Food Flavors. In: Qian MC, Fan X, Mahattanatawee K, editors. Volatile Sulfur Compounds in Food [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2011.
- [19] MESTERS M, BUSTO O, GUASCH J. Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma[J]. J Chromatogr A, 2000, 881(1-2):569-581.
- [20] ZHU J, CHEN F, WANG L, et al. Comparison of Aroma-Active Compounds and Sensory Characteristics of Durian (*Durio zibethinus* L.) Wines Using Strains of *Saccharomyces cerevisiae* with Odor Activity Values and Partial Least-Squares Regression[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(7):1939-1947.
- [21] SHIBAMOTO T, RUSSELL GF. Study of meat volatiles associated with aroma generated in a D-glucose-hydrogen sulfide-ammonia model system[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1976, 24(4):843-846.
- [22] WABG L, HU G, LEU L, et al. Identification and Aroma Impact of Volatile Terpenes in Moutai Liquor[J]. International Journal of Food Properties, 2016, 19(6):1335.
- [23] 胡光源, 范文来, 徐岩, 等. 董酒中萜烯类物质的研究[J]. 酿酒科技, 2011(7):29-33.
- [24] BLACK CA, PARKER M, SIEBERT TE, et al. Terpenoids and their role in wine flavour: recent advances[J]. Aust J Grape Wine Res, 2015, 21(S1):582-600.
- [25] 席艳茹, 唐柯, 徐岩, 等. 应用定量描述分析和 GC-O/MS 研究黄土高原赤霞珠干红葡萄酒香气特征[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(5):192-197.
- [26] 杨骅, 王仙平, 郁琳琳, 等. 榄香烯抗癌作用与诱导肿瘤细胞凋亡[J]. 中华肿瘤杂志, 1996, 18(3):169-172.
- [27] 王艳. 姜油树脂中姜黄烯、姜烯和 β -倍半水芹烯的分离[D]. 青岛: 山东大学, 2012.
- [28] 丁元刚, 马红梅, 张伯礼. 樟脑药理毒理研究回顾及安全性研究展望[J]. 中国药物警戒, 2012, 9(1):38.

Characterization of volatile compounds in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry

CHEN Shuang, XU Yan *

(State Key Laboratory of Food Science & Technology, The Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT The volatile compounds in Chinese roasted sesame-like flavor type liquor were characterized by head-space solid-phase microextraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (HS-SPME-GC \times GC-OFMS). Ordered chromatograms of homologous series in sesame-like flavor type liquor are observed using the two-dimensional gas chromatography system. More than 1 000 peaks were separated and detected by HS-SPME-GC \times GC-TOFMS. Among them, 340 volatile compounds were further identified by different strategies, including 180 esters, 26 alcohols, 15 acids, 88 aldehydes and ketones, 16 nitrogen Containing Compounds, 20 furans, 25 sulfur Containing Compounds, 14 terpenoid compounds and 6 others. Eleven sulfur Containing Compounds and 12 terpenoid compounds were identified in roasted sesame-like flavor type liquor for the first time.

Key words: Chinese roasted sesame-like flavor type liquor; comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry; volatile compounds, volatile sulfur Containing Compounds; terpenoid compounds