



洋河绵柔型白酒关键风味成分

范文来, 聂庆庆, 徐 岩*

(江南大学生物工程学院酿酒微生物与应用酶学实验室, 教育部工业生物技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 在前期研究洋河绵柔型白酒微量成分和风味物质的基础上, 对绵柔型白酒中66个风味化合物应用顶空-固相微萃取(HS-SPME)进行全定量分析, 并通过计算香气活力值(odor activity value, OAV), 发现绵柔型白酒的关键风味物质是己酸乙酯(OAV>27000, 平均34799); 重要风味化合物有2-甲基丁酸乙酯、二甲基三硫、戊酸乙酯、丁酸乙酯、辛酸乙酯; 一般香气化合物有戊酸、2-甲基丙酸乙酯、异戊醛、异戊酸乙酯和己酸。结果表明, 绵柔型白酒在关键香气成分上与浓香型白酒相同, 但其他香气成分与浓香型白酒相比有一定区别。

关键词: 洋河绵柔型白酒; 己酸乙酯; 2-甲基丁酸乙酯; 二甲基三硫; 顶空-固相微萃取(HS-SPME); 香气活力值(OAVs)

Key Aroma Compounds of Yanghe Supple and Mellow Aroma Style Liquors

FAN Wen-lai, NIE Qing-qing, XU Yan*

(Lab oratory of Brewing Microbiology and Applied Enzymology, Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: This study, as an extension of our previous work focusing on micro-constituents and flavor compounds in Yanghe supple and mellow aroma style liquors, aimed at quantitative analysis of 66 flavor compounds in liquor samples of this style by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) followed by GC-MS and calculation of their odor activity values (OAVs). Ethyl hexanoate was a key flavor substance in Yanghe supple and mellow aroma style liquors (OAV > 27000, with an average of 34799), and ethyl 2-methylbutanoate, dimethyl trisulfide, ethyl pentanoate, ethyl butanoate, and ethyl octanoate were also identified as important flavor compounds. Pentanoic acid, ethyl 2-methylpropanoate, 3-methylbutanal, ethyl 3-methylbutanoate, and hexanoic acid were also responsible for the aroma of Yanghe supple and mellow aroma style liquors. The results suggest that Yanghe supple and mellow aroma style liquors contain the same key aroma components as Luzhou-flavor liquors except for differences in other aroma components.

Key words: Yanghe supple and mellow aroma style liquor; ethyl hexanoate; ethyl 2-methylbutanoate; dimethyl trisulfide; headspace solid-phase microextraction; odor activity values (OAVs)

中图分类号: TS262.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)04-0135-05

浓香型白酒是我国白酒的主导香型酒。早期的研究已经确定己酸乙酯是浓香型白酒的主体香^[1-2]。洋河绵柔型白酒其绵柔特点突出, 是谓“绵柔型”。近年来, 一些研究人员从主要的醛、酸、醇及酯类等微量成分含量上比较分析了洋河系列绵柔型白酒与其他代表浓香型之间的差异, 并初步探讨了其形成原因^[3-6]。

白酒的微量风味物质决定了白酒的香型与风格。2005~2006年, Fan Wenlai等^[7-8]曾经研究过洋河大曲的风味成分, 验证了己酸乙酯等是浓香型洋河大曲的关键香气成分。近期研究^[9]表明, 洋河绵柔型白酒微量成分多达933种, 已经鉴定的化合物672种, 未鉴定但有色谱峰

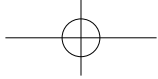
的化合物261种。绵柔型白酒微量成分除原先检测到的醇类、醛类、酮类、酸类、酯类等化合物外, 首次检测到萜烯与内酯类化合物。与此同时, 应用气相色谱-闻香法(gas chromatography-olfactometry, GC-O)技术研究了洋河绵柔型白酒的香气成分^[10], 发现洋河系列绵柔型白酒的主要风味物质为己酸乙酯, 对其风味有较大贡献的还有己酸、丁酸乙酯、二甲基三硫等。本研究拟结合前期研究成果, 通过定量分析确定各风味化合物含量, 计算香气活力值(odor activity value, OAV)的大小来确定绵柔型白酒关键与重要风味化合物, 为在生产与勾兑过程中控制绵柔型白酒风味提供理论与实践指导。

收稿日期: 2011-12-13

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2007BAK36B02; 2008BAI63B06); 中国白酒“169”计划项目

作者简介: 范文来(1966—), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为饮料酒风味、品质控制与原产地鉴别。E-mail: Wenlai.Fan@163.com

*通信作者: 徐岩(1962—), 男, 教授, 博士, 研究方向为酿造微生物与酶学。E-mail: yxu@jiangnan.edu



1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

41.6%(以下均指乙醇体积分数)海之蓝(HZL)、41%天之蓝(TZL)、46%天之蓝、52%天之蓝和42.6%梦之蓝(MZL)(属洋河蓝色经典系列海之蓝、天之蓝和梦之蓝3种共5个不同酒度成品酒样品, 2011年采购) 江苏洋河酒厂股份有限公司。

定量所需的标准品(己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯等)(均为色谱纯) 美国Sigma-Aldrich公司; C₅~C₃₀烷烃标样(97%) 天津光复精细化工研究所; 乙醚(分析纯) 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 无水乙醇(色谱纯) 美国Tedia公司。

1.2 仪器与设备

GC 6890气相色谱-氢火焰离子化检测器、GC 6890N-MS5975气相色谱质谱联用仪、DB-FFAP和DB-Wax毛细管柱 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 气相色谱-氢火焰检测器(gas chromatography-hydrogen flame detector, GC-FID)定量方法

按照GB/T 10345—2007《白酒分析方法》进行检测。检测的化合物有: 乙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、正丙醇、异丁醇、丁醇和异戊醇。

1.3.2 液液微萃取定量有机酸类化合物

脂肪酸采用液液微萃取-气质联用法(liquid-liquid microextraction-gas chromatography-mass spectrometer, LLME-GC-MS)定量。尽管顶空固相微萃取技术(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)在风味分析上有广泛的应用, 但是萃取头对强极性的有机酸响应较差, 定量效果不佳^[7]。LLME可以将白酒中的有机酸类物质很好的萃取出来, 结合GC-MS检测, 对白酒中挥发性有机酸的检测有很好的效果。

取20mL稀释至乙醇体积分数10%的酒样, 加入NaCl 8g, 内标叔戊酸5μL(255.5μg/L), 用1mL重蒸乙醚进行萃取, 振荡3min, 取上层萃取剂1μL进入GC-MS进行分析。色谱柱为DB-FFAP(60m×0.25mm, 0.25μm), 升温程序为50℃保持2min, 以10℃/min的速率升至230℃, 保持15min。定量结果通过标准曲线计算, 目标化合物峰面积积分采用选择离子模式(selected ions monitoring, SIM)。

1.3.3 顶空固相微萃取方法

参照范文来等^[7]的方法, 应用HS-SPME分析白酒的香气成分。用50/30μm DVB/CAR/PDMS萃取头对挥发性和半挥发性成分进行萃取。在20mL顶空瓶中加入17mL稀释后酒样、5g NaCl、10μL内标溶液(3个内标: 2-辛醇, 63.28μg/L; 2-乙基己醇, 44.16μg/L; 乙酸香叶

酯, 49.07μg/L), 插入萃取头, 50℃预热5min, 萃取吸附45min, GC解吸5min(250℃), 用于GC-MS分析。化合物定量采用SIM模式。

1.3.4 GC-MS方法

样品通过DB-Wax毛细管柱(60m×0.25mm, 0.25μm)进行分离。进样口温度250℃, 载气He, 流速2mL/min。进样量1μL, 不分流进样。升温程序: 50℃(保持2min); 以6℃/min的速度升温至230℃(保持20min)。分离后的样品用Agilent 5975 MSD鉴定。MS条件: 电子电离(electron ionization, EI); 电子能量: 70eV; 离子源温度: 230℃; 扫描范围: 30~550u。

未知化合物的质谱通过与NIST05a.L进行比对。定性结果通过与标准样品的质谱、标准样品香气物质的保留指数(retention index, RI)和标准品的香气比对。无标准品的成分鉴定, 是通过质谱鉴定、查阅已经报道过的文献中相应物质RI和香气描述得到。

2 结果与分析

2.1 香气成分含量

2.1.1 酯类物质

表1 洋河绵柔型白酒酯类化合物质量浓度

Table 1 Concentrations of esters in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

	mg/L				
化合物	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
乙酸乙酯ethyl acetate*	1139.783	1217.108	1108.660	949.924	1261.352
丙酸乙酯ethyl propanoate	5.281	4.613	4.552	5.330	6.556
异丁酸乙酯ethyl 2-methylpropanoate	42.469	21.326	33.475	37.250	37.489
丁酸乙酯ethyl butyrate*	111.844	122.800	65.850	73.978	111.954
2-甲基丁酸乙酯ethyl 2-methylbutanoate	0.605	0.258	0.336	0.340	0.931
异丁酸乙酯ethyl 3-methylbutanoate	3.362	1.310	1.568	1.762	8.791
丁酸丙酯propyl butanoate	0.721	0.593	0.605	0.853	1.150
戊酸乙酯ethyl pentanoate*	32.124	34.353	44.543	47.947	40.919
己酸乙酯ethyl caproate*	2212.733	1994.140	1522.349	1650.259	2247.632
丁酸异丁酯3-methylbutyl butanoate	2.054	0.600	0.711	0.878	3.555
乙酯hexyl acetate	16.163	5.074	7.874	10.060	48.008
己酸丙酯propyl hexanoate	2.781	2.130	2.558	2.837	3.491
庚酸乙酯ethyl heptanoate	96.598	29.811	40.434	41.085	149.744
乳酸乙酯ethyl lactate*	846.652	858.500	1020.605	1067.145	887.454
己酸丁酯ethyl hexanoate	4.783	1.801	2.256	2.796	8.339
辛酸乙酯ethyl octanoate	19.527	5.819	10.539	12.084	27.516
己酸异戊酯isopentyl hexanoate	4.388	1.158	1.740	2.055	5.089
壬酸乙酯ethyl nonanoate	1.285	0.569	0.771	0.875	1.476
己酸己酯hexyl hexanoate	4.168	4.369	6.522	9.375	8.356
癸酸乙酯ethyl decanoate	1.493	1.685	1.043	1.472	1.640
丁二酸二乙酯diethyl butanedioate	0.172	0.099	0.103	0.128	0.209
十一烷酸乙酯ethyl undecanoate	0.019	0.020	0.016	0.021	0.023
十二烷酸乙酯ethyl dodecanoate	0.415	0.495	0.268	0.378	0.607
酯类总含量	4549.420	4308.630	3877.380	3918.829	4862.278

注: *表示用GC-FID检测所得含量, 其他为HS-SPME定量。下同。

由表1可见, 海之蓝与梦之蓝的酯类含量较高, 天之蓝的酯类含量较低。



含量最高的酯是己酸乙酯(1522.35~2247.63mg/L), 其他含量高的酯有乙酸乙酯(949.92~1261.35mg/L)、丁酸乙酯(65.85~122.80mg/L)、乳酸乙酯(846.65~1067.15mg/L), 这一结果与浓香型白酒中公认的四大酯是一致的。其他较高含量的酯是庚酸乙酯(29.81~149.74mg/L)、戊酸乙酯(32.12~47.95mg/L)、2-甲基丙酸乙酯(21.33~42.47mg/L)、乙酸己酯(5.07~48.00mg/L)、辛酸乙酯(5.82~27.52mg/L)。其余的酯质量浓度均在1mg/L以下。

2.1.2 醇类物质

海之蓝的醇类物质总含量最少, 梦之蓝最多, 天之蓝介于二者之间(表2)。含量最高的醇是异戊醇(3-甲基丁醇), 质量浓度范围129.39~167.75mg/L。其次是正丙醇(37.49~83.24mg/L)、异丁醇(53.33~79.04mg/L)、丁醇(38.86~78.04mg/L)、2-丁醇(29.32~51.59mg/L)。可能呈现异味的醇如3-辛醇等, 含量很少, 且并不存在于每一个酒样中。

表2 洋河绵柔型白酒醇类化合物质量浓度
Table 2 Concentrations of alcohols in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

化合物	mg/L				
	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
正丙醇1-propanol*	64.746	70.532	37.492	37.511	83.243
2-丁醇2-butanol	48.873	30.345	29.318	37.163	51.585
异丁醇2-methyl-1-propanol*	53.326	54.263	75.743	79.043	72.729
正丁醇1-butanol*	38.861	42.654	77.419	78.038	58.718
异戊醇3-methyl-1-butanol*	129.393	128.445	163.652	167.751	150.538
2-庚醇2-heptanol	5.274	ND	0.186	0.223	0.696
正己醇1-hexanol	7.275	4.341	7.500	10.107	16.350
3-辛醇3-octanol	ND	ND	ND	0.071	ND
正辛醇1-octanol	0.361	0.260	1.251	1.875	1.240
正壬醇1-nonanol	0.063	ND	ND	ND	0.053
正癸醇1-decanol	0.089	0.064	ND	0.014	0.231
醇类总含量	283.514	260.372	355.068	374.284	352.140

注: ND. 未检测出。下同。

2.1.3 醛酮类化合物

表3 洋河绵柔型白酒醛酮类化合物质量浓度
Table 3 Concentrations of aldehydes and ketones in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

化合物	mg/L				
	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
异戊醛3-methylbutanal	9.040	4.402	5.366	5.503	20.197
己醛hexanal	ND	0.291	ND	ND	ND
壬醛nonanal	9.635	ND	0.139	0.335	0.759
癸醛decanal	0.703	0.230	0.027	0.191	1.154
2-辛酮2-octanone	0.379	0.056	0.747	0.748	0.513
2-壬酮2-nonanone	0.218	0.047	0.044	0.017	0.369
2-十一烷酮2-undecanone	0.059	0.067	0.059	0.003	0.043
醛酮类总含量	20.034	5.093	6.381	6.797	23.035

醛酮类化合物总量以海之蓝与天之蓝含量最高, 天之蓝次之(表3)。含量最高的醛类化合物是异戊醛(3-甲基

丁醛), 质量浓度范围4.40~20.20mg/L。其次是正壬醛(0.00~9.64mg/L)和正癸醛(0.02~1.15mg/L)。含量最高的酮是2-辛酮和2-壬酮。

2.1.4 芳香族化合物

海之蓝与梦之蓝的芳香族化合物含量最高, 天之蓝较低(表4)。其中, 含量最高的化合物是2-苯乙醇(265.16~617.25μg/L)。其次是苯甲醛(166.75~484.42μg/L)。2-苯乙酸乙酯的质量浓度在86.69~357.11μg/L, 而3-苯丙酸乙酯的含量变化较大, 在129.63~514.37μg/L。

表4 洋河绵柔型白酒芳香族化合物质量浓度
Table 4 Concentrations of aromatic compounds in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

化合物	μg/L				
	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
苯甲醛benzaldehyde	338.09	202.83	166.75	304.70	484.42
乙醛acetophenone	23.43	23.26	8.81	14.40	39.05
苯甲酸乙酯ethyl benzoate	17.26	20.61	15.39	18.61	30.35
2-苯乙酸乙酯ethyl 2-phenylacetate	218.31	177.12	86.69	90.04	357.11
3-苯丙酸乙酯ethyl 3-phenylpropanoate	514.37	322.55	155.54	129.63	187.67
2-苯乙醇2-phenylethanol	310.68	319.74	265.16	418.89	617.25
己酸-2-苯乙醇2-phenylethyl hexanoate	197.07	236.62	104.39	154.47	455.73
芳香族总含量	1619.21	1302.74	802.73	1130.73	3860.68

2.1.5 酚类化合物

梦之蓝的酚类化合物含量最高, 其次为天之蓝, 再次为海之蓝(表5)。酚类化合物中, 含量最高的是4-甲基苯酚(172.27~417.05μg/L), 其次为4-乙基苯酚(19.85~332.78μg/L)。

表5 洋河绵柔型白酒酚类化合物质量浓度
Table 5 Concentrations of phenolic compounds in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

化合物	μg/L				
	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
4-甲基愈创木酚4-methylguaiacol	ND	ND	3.50	23.90	ND
4-乙基愈创木酚4-ethylguaiacol	ND	9.31	24.31	32.48	23.70
4-甲基苯酚4-methylphenol	229.26	234.61	172.27	206.02	417.05
4-乙基苯酚4-ethylphenol	29.75	19.85	93.85	143.08	332.78
酚类总含量	259.01	263.77	293.93	405.47	773.53

2.1.6 挥发性有机酸

表6 洋河绵柔型白酒挥发性有机酸质量浓度*
Table 6 Concentrations of fatty acids in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

化合物	mg/L				
	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
乙酸acetic acid	658.877	790.538	767.905	412.896	676.313
丙酸propanoic acid	13.321	18.526	9.767	9.242	14.220
异丁酸2-methylpropanoic acid	5.314	6.457	5.776	6.171	8.480
丁酸butanoic acid	30.313	33.174	46.551	41.778	48.714
异戊酸3-methylbutanoic acid	4.489	5.026	3.170	3.491	5.380
戊酸pentanoic acid	243.162	262.517	333.536	292.852	277.500
4-甲基戊酸4-methylpentanoic acid	0.615	0.679	0.628	0.670	0.503
己酸hexanoic acid	684.032	843.134	1180.628	1019.844	806.706
辛酸octanoic acid	6.220	5.649	11.552	11.050	10.725
壬酸nonanoic acid	ND	1.345	ND	ND	ND
癸酸decanoic acid	0.672	0.851	0.797	ND	ND
挥发性有机酸总含量	1647.015	1967.896	2360.309	1797.995	1848.542

注: *. 挥发性有机酸采用液液微萃取方法测定。



表8 洋河绵柔型白酒风味化合物OAV值

Table 8 OAVs of volatile aroma compounds in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

化合物	阈值*	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
乙酸乙酯ethyl acetate	32551.60 ^[16]	35	37	34	29	39
丙酸乙酯ethyl propanoate	19019.33 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
异丁酸乙酯ethyl 2-methylpropanoate	57.47 ^[16]	739	371	582	648	652
丁酸乙酯ethyl butyrate	81.50 ^[16]	1372	1507	808	908	1374
2-甲基丁酸乙酯ethyl 2-methylbutanoate	0.2 ^[17]	3026	1292	1680	1698	4655
异戊酸乙酯ethyl 3-methylbutanoate	6.89 ^[16]	488	190	228	256	1276
丁酸丙酯propyl butanoate	160 ^[18]	5	4	4	5	7
戊酸乙酯ethyl pentanoate	26.78 ^[16]	1200	1283	1663	1790	1528
己酸乙酯ethyl caproate	55.33 ^[16]	39992	36041	27514	29826	40622
丁酸异戊酯3-methylbutyl butanoate	ND					
乙酸己酯hexyl acetate	1500 ^[19]	1	<1	1	1	3
己酸丙酯propyl hexanoate	12783.77 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
庚酸乙酯ethyl heptanoate	13153.17 ^[16]	7	2	3	3	11
乳酸乙酯ethyl lactate	128084 ^[16]	7	7	8	8	7
己酸丁酯butyl hexanoate	700 ^[20]	7	3	3	4	12
辛酸乙酯ethyl octanoate	12.87 ^[16]	1517	452	819	939	2138
己酸异戊酯isopentyl hexanoate	900 ^[21]	5	1	2	2	6
壬酸乙酯ethyl nonanoate	3150.61 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
己酸己酯hexyl hexanoate	ND					
癸酸乙酯ethyl decanoate	1122.30 ^[16]	1	2	1	1	1
丁二酸二乙酯diethyl butanedioate	353193 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
十一烷酸乙酯ethyl undecanoate	1000 ^[21]	<1	<1	<1	<1	<1
十二烷酸乙酯ethyl dodecanoate	400 ^[18]	1	1	1	1	2
正丙醇1-propanol	53952.63 ^[16]	1	1	1	1	2
2-丁醇2-butanol	50000 ^[22]	<1	<1	<1	<1	<1
异丁醇2-methyl-1-propanol	75000 ^[22]	1	1	1	1	1
正丁醇1-butanol	2733.35 ^[16]	14	16	28	29	21
异戊醇3-methyl-1-butanol	179191 ^[16]	1	1	1	1	1
2-庚醇2-heptanol	1433.94 ^[16]	4		<1	<1	<1
正己醇1-hexanol	1100 ^[22]	7	7	7	9	15
3-辛醇3-octanol	18 ^[23]				4	
正辛醇1-octanol	800 ^[22]	<1	<1	2	2	2
正壬醇1-nonanol	80 ^[21]	<1				<1
正癸醇1-decanol	180 ^[21]	<1	<1		<1	<1
异戊醛3-methylbutanal	16.51 ^[16]	548	267	325	333	1223
己醛hexanal	25.48 ^[16]		11			
2-辛酮2-octanone	250 ^[21]	2	<1	3	3	2
2-壬酮2-nonanone	200 ^[21]	1	<1	<1	<1	2
壬醛nonanal	122.45 ^[16]	79		1	3	6
2-癸醛decanal	10 ^[19]	70	23	3	19	115
2-十一烷酮2-undecanone	400 ^[21]	<1	<1	<1	<1	<1
苯甲醛benzaldehyde	4203.10 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
乙酰苯acetophenone	255.68 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
苯甲酸乙酯ethyl benzoate	1433.65 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
2-苯乙酸乙酯ethyl 2-phenylacetate	406.83 ^[16]	1	<1	<1	<1	1
3-苯丙酸乙酯ethyl 3-phenylpropanoate	125.21 ^[16]	4	3	1	1	15
2-苯乙醇2-phenylethanol	28922.73 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
己酸-2-苯乙酯2-phenylethyl hexanoate	ND					
4-甲基愈创木酚4-methylguaiaacol	314.56 ^[16]			<1	<1	
4-乙基愈创木酚4-ethylguaiaacol	122.74 ^[16]		<1	<1	<1	<1
4-甲基苯酚4-methylphenol	166.97 ^[16]	1	1	1	1	2
4-乙基苯酚4-ethylphenol	617.68 ^[16]	<1	<1	<1	<1	1
二甲基三硫dimethyl trisulfide	0.36 ^[16]	1931	1795	2195	2673	2370
糠醛furfural	44029.73 ^[16]	1	<1	<1	<1	1
5-甲基糠醛5-methyl-2-furfural	466321 ^[16]	<1	<1	<1	<1	<1
乙酸acetic acid	200000 ^[24]	<1	<1	<1	<1	<1
丙酸propanoic acid	20000 ^[20]	1	1	<1	<1	1
异丁酸2-methylpropanoic acid	30000 ^[22]	<1	<1	<1	<1	<1
丁酸butanoic acid	964.64 ^[16]	31	34	48	43	50
3-甲基丁酸3-methylbutanoic acid	1045.47 ^[16]	4	5	3	3	5
戊酸pentanoic acid	389.11 ^[16]	625	675	857	753	713
4-甲基戊酸4-methylpentanoic acid	ND					
己酸hexanoic acid	2517.16 ^[16]	272	335	469	405	320
辛酸octanoic Acid	2701.23 ^[16]	2	2	4	4	4
壬酸nonanoic acid	3559.23 ^[16]		<1			
癸酸decanoic acid	13736.77 ^[16]	<1	<1	<1		

注：*.参考文献[16]的阈值为体积分数46%乙醇溶液中的阈值(本研究室测定值)；参考文献[17]的阈值是40%乙醇溶液中的阈值；参考文献[18]、[20]、[23]的阈值是水中的阈值；参考文献[19]的阈值是在12%乙醇溶液中的阈值；参考文献[21]的阈值是啤酒中的阈值；参考文献[22]、[24]的阈值是在10%乙醇溶液中的阈值；ND.未测定，文献中也没有查到的阈值。

天之蓝的挥发性有机酸含量最高,海之蓝与梦之蓝较低(表6)。含量最高的有机酸是己酸,质量浓度范围在684.03~1180.63mg/L,这一数值高于浓香型白酒中的己酸含量。含量居次的有机酸是乙酸(412.90~790.54mg/L),再次是戊酸(243.16~333.54mg/L)、丁酸(30.31~48.71mg/L)、丙酸(9.24~18.53mg/L)、辛酸(6.22~11.55mg/L)、异戊酸(3.17~5.38mg/L)。

2.1.7 其他化合物质量浓度

其他化合物包括二甲基三硫、糠醛和5-甲基糠醛。二甲基三硫在洋河绵柔型白酒中的质量浓度在0.65~0.96mg/L(表7)。二甲基三硫在国外的酒类研究中认为是异嗅^[11-13]。

糠醛在洋河绵柔型白酒中含量为6.72~53.18mg/L。糠醛主要存在于酱香型白酒中,浓香型和清香型白酒含量较少^[14]。

表7 洋河绵柔型白酒其他化合物质量浓度
Table 7 Concentrations of other compounds in Yanghe supple and mellow aroma style liquors

化合物	41.6% HZL	41% TZL	46% TZL	52% TZL	42.6% MZL
二甲基三硫dimethyl trisulfide	0.695	0.646	0.790	0.962	0.853
糠醛furfural	41.920	9.984	6.718	12.616	53.179
5-甲基糠醛5-methyl-2-furfural	0.076	0.548	0.355	0.082	1.079
其他总含量	42.692	11.178	7.863	13.661	55.111

总体上讲,绵柔型白酒中,含量较高的化合物与浓香型白酒类似,仍然是以己酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯等酯类为主;挥发性有机酸中,也是以己酸、乙酸、丁酸为主,但异戊酸含量较高。

2.2 风味化合物OAV

仅靠化合物的含量高低并不能判断该化合物对香气的贡献,香气贡献大小的判断,国际上以OAV为主导,即某一化合物的质量浓度与该化合物的阈值之比。OAV越大,说明该化合物对风味的贡献越大;反之,贡献越小^[15]。在风味化合物阈值研究的基础上,对洋河绵柔型白酒中风味化合物进行OAV计算,结果见表8。

从表8可以看出,OAV最高的化合物是己酸乙酯(>27000,平均34799),说明该化合物是洋河绵柔型白酒的关键香气成分。OAV居其次的化合物(OAV>2000)是2-甲基丁酸乙酯(1292~4655,平均2470)、二甲基三硫(1931~2673,平均2183),说明这2个化合物是洋河绵柔型白酒的重要香气成分。列于其后的重要香气化合物有(OAV>1000):戊酸乙酯(1200~1790,平均1493)、丁酸乙酯(808~1507,平均1194)、辛酸乙酯(452~2138,平均1173)。一般香气化合物有(OAV>100):戊酸(625~857,平均725)、2-甲基丙酸乙酯(371~739,平均599)、异戊醛(325~1223,平均539)、异戊酸乙酯(190~1276,平均487)、己酸(272~469,平均360)。

这样的香气组合不同于浓香型白酒的香气组分。传统理论认为浓香型白酒的重要香气成分是己酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯和乳酸乙酯,重要的有机酸是己酸、丁酸、乙酸和乳酸^[1-2],在浓香型白酒中认为重要的化合物如乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸、丁酸等化合物并不是绵柔型白酒的重要香气成分。这是否与绵柔型白酒的工艺有关,值得进一步研究。

3 结论

洋河绵柔型白酒是从浓香型白酒衍生出来的,因此己酸乙酯是绵柔型白酒的关键香气成分与浓香型白酒的主体香是一致的。与浓香型白酒不同的是,重要的香气成分是2-甲基丁酸乙酯、二甲基三硫、戊酸乙酯、乙酸乙酯和辛酸乙酯,而不是乙酸乙酯、乳酸乙酯。这是绵柔型白酒与浓香型白酒的重要区别。

参考文献:

- [1] 沈怡方. 试论浓香型白酒的流派[J]. 酿酒, 1992, 19(5): 10-13.
- [2] 范文来, 徐岩. 从微量成分分析浓香型大曲酒的流派[J]. 酿酒科技, 2000, 101(5): 92-94.
- [3] 赵国敢, 陈诚. 洋河绵柔型白酒风格浅析[J]. 酿酒, 2009, 36(5): 21-23.
- [4] 朱广生, 陈翔, 陈亦清, 等. 绵柔型白酒研究初探[J]. 酿酒, 2007, 34(6): 6-10.
- [5] 朱广生, 陈亦清, 陈翔. 绵柔型白酒的创新与实践[J]. 酿酒, 2008, 35(6): 16-18.
- [6] 陈翔, 王亚庆. “洋河蓝色经典”工艺特征、环境因素及微量成分与人体健康的关系[J]. 酿酒科技, 2007, 158(8): 161-164.
- [7] FAN Wenlai, QIAN M C. Headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese ‘Yanghe Daqu’ liquors[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(20): 7931-7938.
- [8] FAN Wenlai, 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.
- [9] 范文来, 徐岩, 杨廷栋, 等. 应用液液萃取与分馏技术定性绵柔型蓝色经典微量挥发性成分[J]. 酿酒, 2012, 39(1): 21-29.
- [10] 聂庆庆, 徐岩, 范文来. 洋河系列绵柔型白酒香气成分研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(12): 68-74.
- [11] GIJS L, CHEVANCE F, JERKOVIC V, et al. How low pH can intensify β -damascenone and dimethyl trisulfide production through beer aging[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(20): 5612-5616.
- [12] GIJS L, PRPETE P, TIMMERMAN A, et al. 3-Methylthiopropionaldehyde as precursor of dimethyl trisulfide in aged beers[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2000, 48(12): 6196-6199.
- [13] FANG Yu, QIAN M C. Sensitive quantification of sulfur compounds in wine by headspace solid-phase microextraction technique[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1080(2): 177-185.
- [14] 赵书圣, 范文来, 徐岩, 等. 酱香型白酒生产酒醅中呋喃类物质研究[J]. 中国酿造, 2008, 198(21): 10-13.
- [15] GROSH W. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis[J]. Trends in Food Science & Technology, 1993, 4 (3): 68-73.
- [16] 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.
- [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(14): 5820-5826.
- [18] BOONBUMRUNG S, TAMURA H, MOOKDASANIT J, et al. Characteristic aroma components of the volatile oil of yellow Keaw mango fruits determined by limited odor unit method[J]. Food Science and Technology Research 2001, 7(3): 200-206.
- [19] CULLERÉ L, SCUDERO A, CACHO J F, 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.
- [20] <http://www.leffingwell.com/esters.htm>.
- [21] TAN Yongxi, SIEBERT K J. Quantitative structure-activity relationship modeling of alcohol, ester, aldehyde, and ketone flavor thresholds in beer from molecular features[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(10): 3057-3064.
- [22] PEINADO R A, MAURICIO J C, MEDINA M, et al. Effect of Schizosaccharomyces pombe on aromatic compounds in dry sherry wines containing high levels of gluconic acid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(14): 4529-4534.
- [23] KARAHADIAN C, JOSEPHSON D B, LINDSAY R C. Volatile compounds from *Penicillium* sp. contributing musty-earthly notes to Brie and Camembert cheese flavors[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1985, 33(3): 339-343.
- [24] GUTH H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(8): 3027-3032.