

气相色谱-质谱联用法和高效液相色谱法测定 4种人参酒中的皂苷和挥发性成分

曾承, 杨定宽, 季香青, 史玉, 黄一承, 李丹*, 李晓磊*

(长春大学农产品加工重点实验室, 长春 130022)

摘要: **目的** 探究4种人参酒中皂苷和挥发性成分的差异。**方法** 将4种参粉粉碎后用乙醇浸泡后, 经顶空固相萃取结合气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定其挥发性成分, 再用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测定其皂苷成分。**结果** 分别在红参、西洋参、鲜参和生晒参酒中检测出39、28、39和28种挥发性成分, 其中白菖烯、(E)- β -金合欢烯、表蓝桉醇为共有的挥发性成分, 倍半萜类化合物是人参酒的主要化合物, 相对含量分别为42.3%、37.71%、46.25%和54.68%; 在红参、西洋参、鲜参和生晒参酒分别检测出11、9、13和9种皂苷, 其中Rg3仅在红参酒中检测出。**结论** 4种参酒中的皂苷种类和挥发性成分均有差异, 红参酒和鲜参酒呈现出更多种类的皂苷和挥发性成分。

关键词: 高效液相色谱法; 顶空固相萃取法; 气相色谱-质谱法; 人参酒; 人参皂苷; 挥发性成分

Determination of saponins and volatile components in 4 kinds of ginseng wine by gas chromatography-mass spectrometry and high performance liquid chromatography

ZENG Cheng, YANG Ding-Kuan, JI Xiang-Qing, SHI Yu, HUANG Yi-Cheng, LI Dan*, LI Xiao-Lei*

(Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Changchun University, Changchun 130022, China)

ABSTRACT: Objective To explore the differences of saponins and volatile components in 4 kinds of ginseng wine. **Methods** Four kinds of ginseng powder were crushed and soaked in ethanol, their volatile components were determined by headspace solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and their saponins were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). **Results** Thirty-nine, 28, 39 and 28 kinds of volatile components were detected in red ginseng, American ginseng, fresh ginseng and raw ginseng wine, respectively. Gladiolene, (E)- β -farnesene and eucalyptol were the common volatile components, and

基金项目: 吉林省科技厅国际交流项目(20190701075GH)、吉林省发改委计划项目(2020LY700L01)、吉林省教育厅科研项目(JJKH20200578KJ)、长春大学长大学者攀登计划项目(ZKP202006、ZKP202016)

Fund: Supported by the International Exchange Project of Jilin Provincial Science and Technology Department (20190701075GH), the Plan Project of Jilin Provincial National Development and Reform Commission (2020LY700L01), the Scientific Research Project of Jilin Provincial Science and Technology Department (JJKH20200578KJ), and the Changchun University Grown-up Scholars Climbing Program (ZKP202006, ZKP202016)

*通信作者: 李丹, 博士, 教授, 主要研究方向为食品生物技术。E-mail: drlidan@sina.com

李晓磊, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。E-mail: xiaolei97@163.com

*Corresponding author: LI Dan, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Agroproducts Processing Technology, Jilin Provincial University, Changchun 130022, China. E-mail: drlidan@sina.com

LI Xiao-Lei, Ph.D, Professor, Key Laboratory of Agroproducts Processing Technology, Jilin Provincial University, Changchun 130022, China. E-mail: xiaolei97@163.com

sesquiterpenes were the main compounds of ginseng wine, with relative contents of 42.3%, 37.71%, 46.25% and 54.68%, respectively. Eleven, 9, 13 and 9 kinds of saponins were detected in red ginseng, American ginseng, fresh ginseng and raw ginseng wine, respectively, of which Rg3 was only detected in red ginseng wine. **Conclusion** There are differences in saponins and volatile components in 4 kinds of ginseng wine. Red ginseng wine and fresh ginseng wine show more kinds of saponins and volatile components.

KEY WORDS: high performance liquid chromatography; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; ginseng wine; saponin; volatile components

0 引言

人参是原产于东亚、中亚和北美的草本植物^[1], 具有保健的功效。吉林省长白山地区由于具有适宜人参生长的独特气候, 成为世界的人参主产区^[2]。人参主要品种有韩国人参或亚洲人参(*Panax ginseng*)、西伯利亚人参(*Eleutherococcus senticosus*)和西洋参(*Panax quinquefolius*/American ginseng)。不同品种人参的活性成分种类和含量差异大^[3], 但都含有皂苷、挥发油、多肽及多糖, 具有保护中枢神经、心血管、内分泌和免疫系统, 预防肿瘤、降糖降脂、抗衰老、抗疲劳、改善记忆、提高免疫力和抗癌的药理作用^[1,4-7]。目前人参的应用方式, 主要包括直接煎服或口服入药, 制备各种保健品、食品及化妆品等, 其中人参浸泡酒也是应用人参的重要方式之一, 其制备简单, 是家庭常用的制作方法^[8]。

人参不仅具有良好的药理作用, 还具有独特的芳香气味, 其香气成分主要是倍半萜烯类化合物^[9]。近年来, 人参发酵酒的挥发性成分已有报道, 张宝香等^[10]以二氯甲烷溶剂萃取法提取人参发酵酒中的香气成分, 再通过气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析检测人参发酵酒中的香气成分, 研究发现醇类和酯类含量较高, 尤其是苯乙醇、丁二醇、异戊醇、丁二酸单乙酯、羟基丁酸甲酯和 4-羟基丁酸乙酰酯含量较高, 可能是形成人参发酵酒的主要香气成分。曲迪等^[11]采用顶空固相微萃取的提取方法对不同辐照方式的人参酒中挥发性成分进行气相色谱-质谱分析, 发现人参酒共同挥发性成分有 8 种, 其中马兜铃烯、 α -古芸烯、 β -人参烯是主要成分, 辐照前后人参酒挥发性成分的种类和含量均发生明显变化, 并各自形成了独有挥发性成分。

人参有固定的采收期, 鲜人参采收后常被晒干制成生晒参或者蒸煮烘干制成红参得以保存。目前以生晒参为原料分析其挥发性成分的研究较多, 而对西洋参、红参等的挥发性成分的综合对比分析鲜见报道, 因此本研究以红参、西洋参、鲜参和生晒参为原料采用浸渍法泡酒, 采用高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)和气相色谱-质谱联用法对 4 种参酒进行人参皂苷和挥发性成分的测定并对其分析比较, 以期为人参浸泡酒的研究和拓展提

供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜参(人工种植)、红参、西洋参和生晒参(吉林省集安市)。

无水乙醇[分析纯, 萨恩化学技术(上海)有限公司]; NaCl[分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 人参皂苷标准品[Rg1 (99.16%)、Re (98.96%)、Rf (98.21%)、Rb1 (98.58%)、Rc (99.52%)、Rg2 (98.18%)、Rb2 (98.30%)、Rb3 (98.97%)、Rd (99.07%)、F2 (99.53%)、Rg3 (98.17%)、PPT (99.11%)、CK (98.16%)、Rh2 (98.07%)、Rh1 (98.74%)、PPD (98.02%), 成都曼思特生物科技有限公司]。

1.2 仪器与设备

QP 2010 Ultra 气相色谱-质谱联用仪、LC-20AD 半制备高效液相色谱仪(日本 Shimadzu 公司); FW-100 高速粉碎机(北京中兴伟业仪器有限公司); HY-2A 往复振荡器(金坛市富华仪器有限公司); UNITRAP UT-2000I 离心浓缩仪(日本 Eyla 公司); 15 mL 顶空瓶、50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取纤维(美国 Supelco 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的制备

将 4 种参粉碎, 按料液比 1:10 ($m:V$)将参粉泡入 60% 的乙醇中^[12], 在往复振荡器中振荡 48 h 备用。

1.3.2 高效液相色谱样品前处理

取 4 种参酒各 1 mL, 将其过 C_{18} 填充小柱吸附酒中多糖等杂质后, 用离心浓缩仪蒸干后, 加 1 mL 甲醇备用。

1.3.3 高效液相色谱仪器条件

XDB- C_{18} 色谱柱(4.6 mm \times 150 mm, 3.5 μ m), 柱温 30 $^{\circ}$ C, 进样体积 20 μ L, 流速 0.8 mL/min, 检测波长为 203 nm, 流动相为乙腈(A), 蒸馏水(B), 梯度洗脱程序为: 0~40 min, 5%~40% A; 40~50 min, 40%~60% A; 50~60 min, 60%~95% A。

1.3.4 顶空固相微萃取

各取 0.5 mL 人参浸泡酒于顶空瓶中, 加入 1.1 mL 蒸馏水和 0.6 g NaCl, 将顶空瓶置于 50 $^{\circ}$ C 下预热 5 min, 将萃取纤维插入顶空瓶中, 距液面 2 cm, 吸附 45 min, 充分吸

附挥发性成分, 随即插入 GC-MS 进行分析。

1.3.5 气相色谱条件

DB-WAX UI 毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为高纯氦气(He), 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 230 °C; 压力 112.0 kPa; 分流比 5:1 (V:V); 升温程序: 初始温度 60 °C, 以 20 °C/min 升至 160 °C, 保持 2 min; 以 3 °C/min 升至 190 °C 保持 1 min; 以 5 °C/min 升至 210 °C, 保持 3 min; 以 20 °C/min 升至 230 °C, 保持 1 min。

1.3.6 气相质谱条件

电子轰击离子源; 离子源温度 230 °C; 接口温度 220 °C; 溶剂延迟时间 8 min; 数据采集方式为全扫描, 检测器电压 1.18 kV; 扫描范围 35~500 m/z。

1.3.7 数据处理

利用 Xcalibur 系统 NIST2014 谱库(美国国家标准与技术研究院 2014 谱库)对质谱数据进行自动检索分析对照(选取相似度 80 以上), 根据各个物质的分子式、GAS 号以及分子结构确定化学成分, 利用面积归一化法计算各组分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 不同人参酒挥发性成分分析

将色谱图中各峰通过 NIST 质谱数据库检索进行定性, 各组分的相对含量采用面积归一化法进行计算得出, 结果见表 1。4 种参泡酒的各项挥发性成分种类及相对含量见表 2。由表 1、2 可知, 4 种参酒中有 3 种挥发性成分相同, 分别是白菖烯、(E)-beta-金合欢烯、表蓝桉醇。红参酒、西洋参酒、鲜参酒和生晒参酒分别检测出 39、28、39 和 28 种挥发性成分, 相对含量之和分别占到各自检测出成分的 88.71%、66.47%、90.74% 和 85.57%。检测结果与刘校妃等^[13]测定的白参、红参和西洋参脂溶性成分的 GC-MS 分析结果相似。

鲜参酒的挥发性成分种类高于西洋参酒和生晒参酒, 说明在西洋参和生晒参在干燥过程中, 损失了部分挥发性成分, 导致其浸泡酒的挥发性成分偏少。西洋参酒挥发性成分少于生晒参含量且成分不尽相同, 说明这 2 种参的挥发性成分差异大。

2.2 不同人参酒主要香气成分比较

2.2.1 倍半萜类组分的比较

倍半萜类化合物具有浓厚的芳香气味, 感官阈值低, 对香气组成起着重要作用, 具有抗肿瘤^[14-15]、抗炎、抗菌、抗癌^[16]等多种药理活性。红参酒、西洋参酒、鲜参酒和生晒参酒香气组分中的倍半萜类化合物的相对含量分别为 57.94%、37.71%、46.25%、16.19%, 分别有 20、14、21 和 11 种, 是人参酒的主要挥发性成分。红参酒中有 4 种特有倍半萜类成分, 分别为(+)-苜蓿烯、3,3,7,11-四甲三环[6.3.0.0(2,4)]-十一碳-8-烯、2-异丙烯基-4a,8-二甲基

-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘和 γ-杜松烯; 西洋参酒中有 8 种特有倍半萜类成分, 分别为(-)-α-葑烯、α-葑烯、(-)-异喇叭烯、(+)-γ-古柯烯、(-)-α-新丁香三环烯、姜烯、1-甲基-4-(1-亚甲基-5-甲基-4-己烯基)环己烯和 β-倍半水芹烯; 鲜参酒有 7 种特有倍半萜类成分, 分别为 6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1,6)]十一碳-2-烯、长叶烯、(+)-环苜蓿烯、(10S,11S)-雪松烷-2,4-二烯、δ-新丁香三环烯、Selina-3,7(11)-二烯和 γ-芹子烯; 生晒参酒有 3 种特有倍半萜类成分, 分别为芹子烯、β-瑟林烯和异长叶烯。

在相对含量大于 3% 的倍半萜类化合物中, α-古芸烯(红参酒 6.86%、鲜参酒 8.1%、生晒参酒 3.64%)具有花果香且有抗癌作用, 香树烯(红参酒 4.78%)具有清雅花香, 具有安神功效, 常应用在香料工业中^[17]; β-榄香烯(红参酒 3.43%、鲜参酒 4.55%)具有辛辣的茴香气息, 且有抗肿瘤和提高免疫力的作用^[18]; 白菖烯(红参酒 5.65%、鲜参酒 4.1%)有镇静、镇痛和抗惊厥的作用^[19]; (E)-β-金合欢烯(红参酒 6.21%、西洋参酒 20.37%、鲜参酒 5.75%)具有花香、木香和青草香; (+)-喇叭烯(红参酒 5.65%)具有抗氧化、抗菌消炎和镇痛提神等作用^[20]。总体而言, 倍半萜类化合物大多具有一定的药理活性, 在参酒中的含量很高且大部分具有怡人的香气, 是参酒的特色之一。

2.2.2 醇类组分的比较

醇类可以增加酒体的醇厚感, 是酒甜度和香气的部分来源, 使酒具有更为丰富而浓郁的香气^[21]。红参酒中有 5 种特有醇类成分, 分别为三环[7.2.0.0(2,6)]十一碳五醇、2,3-丁二醇、蓝桉醇、斯巴醇和 α-杜松醇; 西洋参酒中有 3 种特有醇类成分, 分别为桉油烯醇、4-戊烯-2-醇和绿花白千层醇; 鲜参酒中有 7 种特有倍半萜醇类成分, 分别为(Z)-β-檀香醇、愈创木醇、异戊醇、苯基乙醇、月桂醇、(+)-杜松樟脑和四甲基茛醇; 生晒参酒中有一种特有醇类成分, 为 α-毕橙茄醇。

2.2.3 其他组分的比较

酯类化合物多数具有水果和花的香气, 较高的酯类含量会形成酒体的主要气味特征, 含量中等的酯类起对气味补充修饰的作用, 使酒体香气更丰满、浓厚, 含量较少的大多是长碳链酸形成的酯, 沸点高, 可使香气持久而稳定, 酵母菌发酵和陈酿是酒中酯类物质形成的途径^[22]。人参浸泡酒未经发酵, 其中的酯类物质大多是长链脂肪酸, 且含量较少。红参酒、西洋参酒、鲜参酒和生晒参酒中分别有 3、3、6 和 2 种, 棕榈酸乙酯具有蜡香、奶油香, 常作为食品香料, 除生晒参酒外其余均存在, 且在鲜参酒中含量为 11.39%。

酸类化合物既有香气又是呈味物质, 与其他呈香呈味物质共同组成酒所特有的芳香。含酸量少的酒, 酒味寡淡, 香味短。若酸味大则酒味粗糙。适量的酸在酒中能起到缓冲作用, 可消除酒饮后上头、口味不协调等现象。酸还能促进酒的甜味感, 但过酸的酒甜味减少, 也影响口

味^[23-24]。参酒中酸类物质仅 3 种, 鲜参酒中未检测出酸类挥发性物质。红参酒(乙酸 0.19%)和西洋参酒(乙酸 0.11%、L-乳酸 2.23%)中检测出的酸类物质气味阈值高, 易与其他物质发生反应, 是很多香味物质的前体。

2.2.4 参酒挥发性成分的聚类热图分析

为了进一步探究不同参酒中关键化合物的差异, 采用聚类热图分析, 直观展示了 96 种挥发性化合物在 4 种参酒的分布规律。由图 1 所示, 颜色(由红到蓝)表示相对含量由低到高的变化。根据纵向分析可以将挥发性成分分为 1 (二甲醚~反式-橙花叔醇)、2 (正二十一烷~正二十烷)、3 (5-二甲基-十氢化萘-2-酮~十七烷)、4 (十五烷~6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0^{1,6}]-十一碳-2-烯)、5 [(-)-表蓝桉醇~1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-2-(1-甲基乙烯基)-1-环己基乙烯]和 6 (乳酸乙酯~环氧己烷) 6 个系列。1 系列仅

有二甲醚和反式-橙花叔醇, 呈现醚香、橙花香, 西洋参酒最多, 生晒参酒次之, 红参酒和鲜参酒中含量较少; 2 系列以(-)-异喇叭烯、(-)- α -萜澄茄油烯和(E)- β -金合欢烯为主, 呈现花香、草香, 西洋参酒中最多, 其他 3 种酒含量都较少; 3 系列以喇叭茶醇和 λ -马榄烯为主, 在生晒参酒中最多, 鲜参酒次之, 红参酒和西洋参酒中含量较少; 4 系列以(-)-桉油烯醇和棕榈酸乙酯为主, 呈现辛香、壤香和奶油香, 在鲜参酒中最多, 生晒参酒次之, 红参酒和西洋参酒较少; 5 系列以 α -古芸烯和 β -榄香烯为主, 具有花香、茴香, 在红参酒和鲜参酒中最多, 生晒参酒次之, 西洋参酒最少; 6 系列以(+)-香橙烯和香烯为主, 具有柑橘香、花香, 红参酒最多, 鲜参酒次之, 西洋参酒和生晒参酒中含量较少。4 种参酒的挥发性成分差异较大, 酒的香气层次也各不相同。

表 1 不同人参酒的挥发性成分
Table 1 Volatile components of different ginseng wines

CAS 号	挥发性物质	保留时间/min	相对含量/%				香气描述及作用
			红参酒	西洋参酒	鲜参酒	生晒参酒	
烷烃							
503-09-3	环氧己烷	6.60	9.04	—	—	—	—
629-62-9	十五烷	13.71	—	—	—	0.16	—
544-76-3	正十六烷	15.21	0.5	—	—	0.38	—
629-78-7	十七烷	16.97	—	—	—	0.28	—
112-95-8	二十烷	25.80	—	15.27	—	5.17	—
629-94-7	正二十一烷	25.55	0.39	0.68	—	—	—
629-97-0	二十二烷	28.35	1.78	—	—	—	—
倍半萜烯类							
469-92-1	(-)-丁香三环烯	12.46	0.10	—	—	0.15	—
6831-16-9	马兜铃烯	13.93	0.57	—	0.51	0.81	青木香, 抗癌
	1-甲基-4-(1-甲基亚乙基)-2-(1-甲基乙烯基)-1-环己基乙烯	14.75	8.08	4.41	8.57	—	—
489-40-7	α -古芸烯	14.17	6.86	—	8.1	3.64	花香、果香, 有镇定、安抚的作用
25246-27-9	香树烯	14.26	4.78	—	1.25	—	清雅花香, 安神
489-29-2	β -马榄烯	14.46	0.52	0.11	—	—	木质香
515-13-9	β -榄香烯	14.75	3.43	0.35	4.55	—	辛辣的茴香气息, 有抗癌作用
17334-55-3	白菖烯	15.30	5.65	2.05	4.1	1.99	镇静、镇痛、抗惊厥
489-39-4	(+)-香橙烯	14.40	2.19	—	—	1.05	清香
3650-28-0	(+)-苜蓿烯	15.65	0.69	—	—	—	—
28973-97-9	(E)- β -金合欢烯	15.79	6.21	20.37	5.75	0.89	花香、青草香、香脂气
	3,3,7,11-四甲三环[6.3.0.0(2,4)]-十一碳-8-烯	16.24	2.93	—	—	—	—
20071-49-2	λ -马榄烯	16.39	1.90	—	1.8	2.91	—
	2-异丙烯基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘	16.60	0.67	—	—	—	—
6753-98-6	α -石竹烯	16.67	2.80	—	2.53	0.32	啤酒香气, 具有抗炎作用
13877-93-5	β -石竹烯	16.83	1.95	—	1.79	—	辛香、木香、柑橘香、樟脑香, 温和的丁香香气
21747-46-6	(+)-喇叭烯	17.03	5.65	—	0.7	—	抗氧化、抗菌消炎、镇痛提神

表1(续)

CAS号	挥发性物质	保留时间/min	相对含量/%				香气描述及作用
			红参酒	西洋参酒	鲜参酒	生晒参酒	
56684-96-9	β -新丁香三环烯	17.46	0.80	—	0.92	—	
	α -愈创木烯	17.69	1.73	—	1.26	—	
483-76-1	γ -杜松烯	18.10	0.43	—	—	—	茶香、木香
17699-14-8	(-)- α -葑烯	12.95	—	0.54	—	—	
3856-25-5	α -蒎烯	13.57	—	0.13	—	—	有松木、针叶及树脂样的气息
	(-)-异喇叭烯	14.19	—	0.18	—	—	
22567-17-5	(+)- γ -古柯烯	15.48	—	0.19	—	—	
4545-68-0	(-)- α -新丁香三环烯	16.42	—	0.94	—	—	
495-60-3	姜烯	17.12	—	0.31	—	—	
495-61-4	1-甲基-4-(1-亚甲基-5-甲基-4-己烯基)环己烯	17.27	—	4.41	—	—	
20307-83-9	β -倍半水芹烯	18.23	—	2.74	—	—	柑橘香、胡椒香
137235-48-4	6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2]十一碳-2-烯	13.09	—	—	0.09	—	
61262-67-7	长叶烯	13.31	—	—	0.25	—	松木香
22469-52-9	(+)-环苜蓿烯	13.81	—	—	0.13	—	
60909-27-5	(10S,11S)-雪松烷-2,4-二烯	14.32	—	—	0.39	—	抗感染、抗菌
	δ -新丁香三环烯	14.74	—	—	0.57	—	
6813-21-4	Selina-3,7(11)-二烯	17.04	—	—	1.8	—	
515-17-3	γ -芹子烯	17.41	—	—	0.69	—	
6813-21-4	芹子烯	17.08	—	—	—	1.76	
17066-67-0	β -瑟林烯	18.56	—	—	—	0.98	
	异长叶烯	18.64	—	—	—	1.69	松木香、伴有果香
483-76-1	Δ -葑烯	18.95	—	0.98	0.5	—	调节胃肠运动、抗胃溃疡、镇痛、镇静、抗菌等作用
				醇类			
6423-45-6	2,3-丁二醇	8.15	0.75	—	—	—	
577-27-5	喇叭茶醇	22.43	0.36	—	0.86	0.9	
88728-58-9	表蓝桉醇	24.10	3.10	0.52	2.45	1.77	
489-41-8	蓝桉醇	25.17	3.42	—	—	—	
63891-61-2	(2R)-2,3,4,4a,5,6,7,8-八氢- α , α ,4a β ,8 β -四甲基-2-萘甲醇	26.75	0.97	0.22	—	36.78	
77171-55-2	斯巴醇	27.15	2.53	—	—	—	
116538-31-9	6-芹子烯-4-醇	27.58	2.10	—	—	5.52	
117591-80-7	人参醇	28.29	0.94	—	4.69	—	
481-34-5	α -杜松醇	28.35	0.30	—	—	—	祛风、镇痛、除湿、强抗菌
6750-60-3	桉油烯醇	28.245	—	1.41	—	—	
625-31-0	4-戊烯-2-醇	8.94	—	0.16	—	—	
77-42-9	(Z)- β -檀香醇	17.90	—	—	1.36	—	檀香木香
40716-66-3	反式-橙花叔醇	24.25	—	0.45	—	0.32	苹果、玫瑰、木香
552-02-3	绿花白千层醇	25.96	—	0.12	—	—	果香、清香
13822-35-0	愈创木醇	28.011	—	—	0.21	—	
123-51-3	异戊醇	10.35	—	—	0.28	—	苹果白兰地、辛辣
	苯基乙醇	22.51	—	—	0.37	—	花香, 玫瑰、蜂蜜
112-53-8	月桂醇	23.30	—	—	3.95	—	月下、紫罗兰香
77171-55-2	(-)-桉油烯醇	28.25	—	—	9.72	3.85	辛香、壤香、木香
473-04-1	(+)-杜松樟脑	28.66	—	—	0.21	—	木质气味和汽油味
62511-51-7	四甲基苜蓿醇	29.06	—	—	0.53	—	

表 1(续)

CAS 号	挥发性物质	保留时间/min	相对含量/%				香气描述及作用
			红参酒	西洋参酒	鲜参酒	生晒参酒	
481-34-5	α -毕橙茄醇	29.73	—	—	—	5.54	
122621-20-9	三环[7.2.0.0(2,6)]十一碳五醇	26.47	0.75	—	—	—	
				酮类			
	2-(3-异丙基-4-甲基-戊-3-烯-1-炔基)-2-甲基-环丁酮	13.63	0.17	—	—	—	
55332-04-2	5-二甲基十氢化萘-2-酮	23.49	—	—	1.05	1.11	
				酯类			
97-64-3	乳酸乙酯	12.28	0.82	—	—	0.46	乳香, 悬钩子果香
2306-78-7	乙酸橙花叔醇酯	24.25	0.82	—	—	—	
628-97-7	棕榈酸乙酯	29.91	1.84	0.92	11.39	—	蜡香、奶油香
111-61-5	硬脂酸乙酯	25.47	—	—	—	2.44	略呈蜡香, 食品用香料
112-39-0	棕榈酸甲酯	29.01	—	0.55	—	—	
10522-34-6	丙酸-2-甲基-壬酯	20.17	—	—	0.63	—	
2306-88-9	辛酸辛酯	24.53	—	—	0.32	—	微弱的绿茶样香气
124-06-1	肉豆蔻酸乙酯	25.45	—	—	0.5	—	鸢尾油香
6892-80-4	4-庚基苯甲酸甲酯	26.447	—	—	3.48	—	花香和樱桃香味
	三氟乙酸油醇酯	28.812	—	—	2.05	—	
				酸类			
64-19-7	乙酸	12.579	0.19	0.11	—	—	醋味
79-33-4	L-乳酸	8.702	—	2.23	—	—	酸味剂
595-98-2	2-羟基-2-甲基丙二酸	8.266	—	—	—	0.61	
				醚类			
115-10-6	二甲醚	9.4	—	3.18	—	3.46	醚类特有的气味
				酚类			
90-00-6	2-乙基苯酚	29.13	—	—	—	0.63	烟熏香, 木香

表 2 不同参酒挥发性成分类别及相对含量

Table 2 Categories and relative content of volatile components in different ginseng wines

类别	红参酒		西洋参酒		鲜参酒		生晒参酒	
	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%
烷烃	4	11.71	2	15.95	0	0	4	5.99
倍半萜烯类	20	57.94	14	37.71	21	46.25	11	16.19
醇类	10	15.22	6	2.88	11	25.07	7	54.68
酮类	1	0.92	0	0	1	1.05	1	1.11
酯类	3	3.48	3	4.41	6	18.37	2	2.90
酸类	1	0.19	2	2.34	0	0	1	0.61
醚类	0	0	1	3.18	0	0	1	3.46
酚类	0	0	0	0	0	0	1	0.63
总计	39	88.71	28	66.47	39	90.74	28	85.57

2.3 不同参酒人参皂苷种类分析

经过前处理后的参酒中去除了多糖、氨基酸和蛋白质, 采用 HPLC 测定参酒中的皂苷, 结果见图 2。与 16 种标准品对照, 由图 2 可知, 红参酒有其中的 11 种皂苷, 分别是 Rf、Rb1、Rc、Rb2、Rb3、Rd、F2、Rg3、原人参三醇(protopanaxatriol, PPT)、Rh1、原人参二醇(protopanaxdiol, PPD); 西洋参酒有其中的 9 种皂苷, 分别是 Re、Rf、Rc、Rg2、Rb3、Rd、F2、PPT、Rh1; 鲜参酒中有其中的 13 种皂苷, Rg1、Re、Rf、

Rb1、Rc、Rg2、Rb2、Rb3、Rd、F2、PPT、Rh1、PPD; 生晒参酒有其中的 9 种皂苷, Rg1、Re、Rf、Rb1、Rc、Rb3、Rd、F2、Rh1。参酒中的部分峰未有标准品对照, 有待进一步研究。其中红参酒中的 Rg3 是稀有人参皂苷, 在癌症的预防和治疗中发挥着重要的作用, 其作用机制主要包括诱导细胞凋亡、抑制增殖、转移和血管生成及促进免疫^[25]。此外, 人参皂苷 Rg3 还可以作为传统癌症治疗的佐剂, 通过协同作用提高疗效或减少不良反应^[26]。

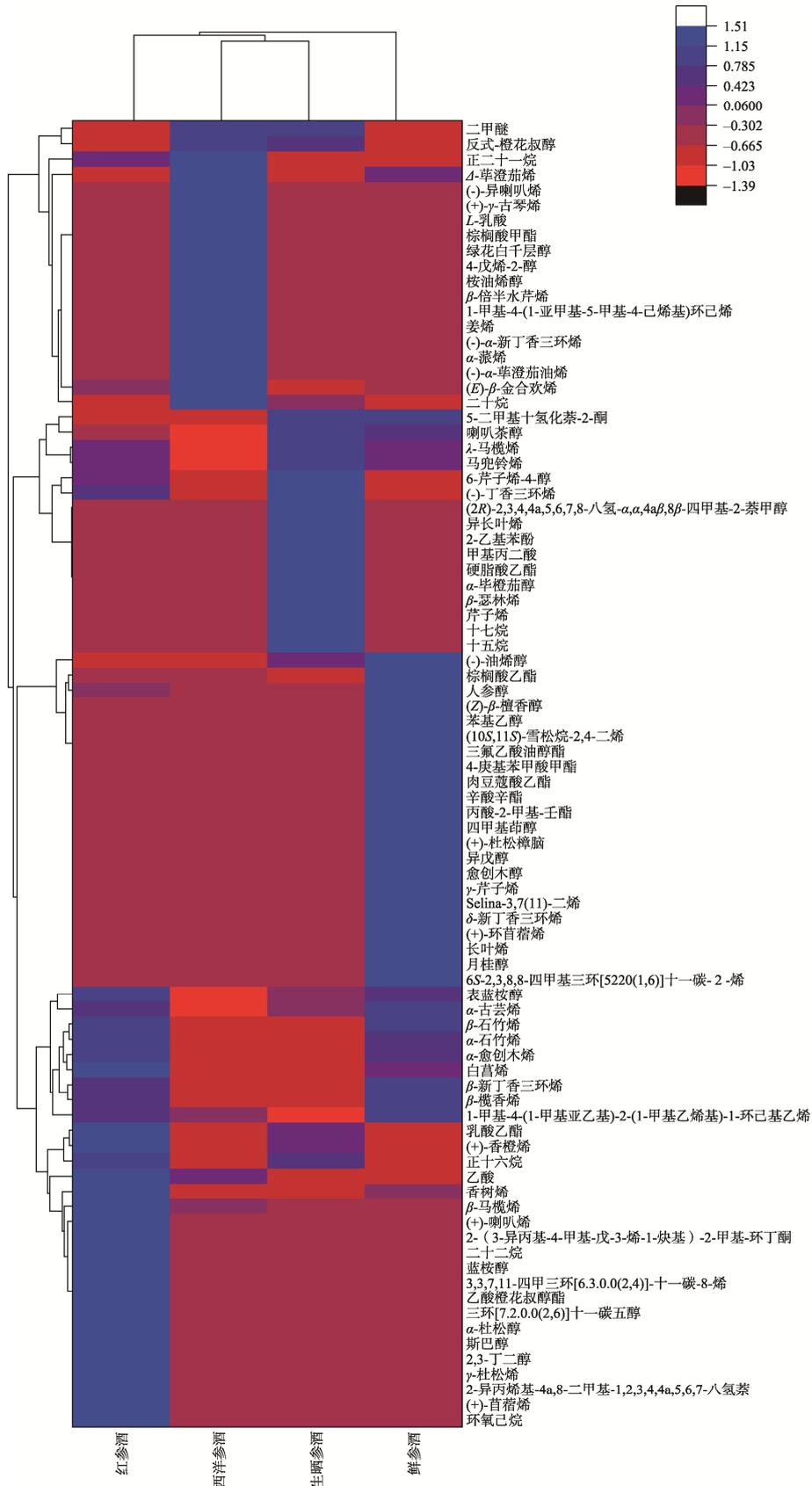
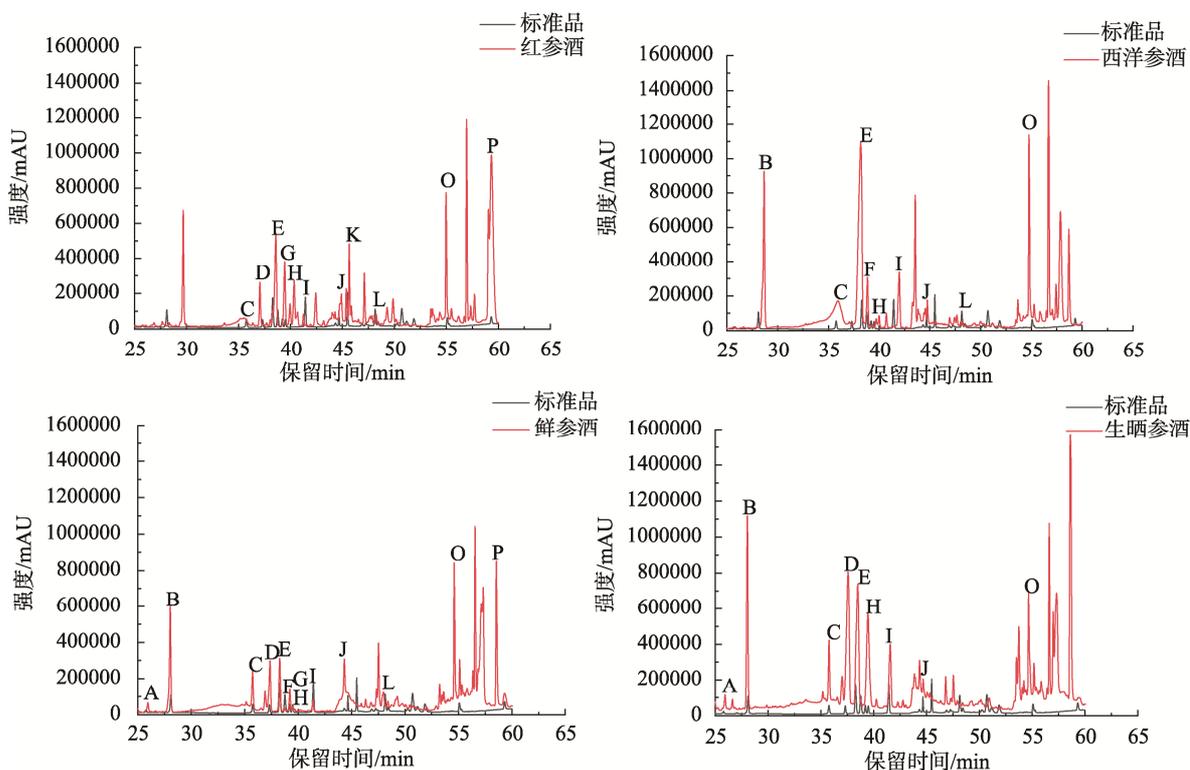


图 1 4 种人参酒挥发性成分的聚类热图

Fig.1 Cluster heat maps of volatile components in 4 kinds of ginseng wine

人参皂苷可分为 PPD 和 PPT 两大类, 而 PPD 类型的皂苷比 PPT 类型的有更好的药理作用^[27]。4 种参酒中原人参二醇类皂苷含量高于原人参三醇, 红参是由人参蒸煮、烘干而成, 经过高温蒸煮后, 红参中的 Rb1 水解生成了 Rg3 和 PPD, Rf 水解生成了 PPT, 高天阳等^[28]采用 HPLC 测定出了

红参中 12 种人参皂苷的含量, 其中 Rh2 未在红参中检出, 可能已被分解成了 PPD, 另有稀有皂苷 Rg5 未检出, 可能因为没有标准品对照而未检出^[28]。而生晒参和西洋参是鲜人参经过晾晒风干后制成的产物, 在制作过程中可能破坏了一些皂苷成分, 导致其皂苷含量略少于鲜参。



注: A. Rg1; B. Re; C. Rf; D. Rb1; E. Rc; F. Rg2; G. Rb2; H. Rb3; I. Rd; J. F2; K. Rg3; L. PPT; M. CK; N. Rh2; O. Rh1; P. PPD。

图 2 4 种人参酒的 HPLC 色谱图

Fig.2 HPLC chromatograms of 4 kinds of ginseng wine

3 结论与讨论

4 种参酒共鉴别出 86 种挥发性成分, 其中倍半萜类化合物是酒香的主要来源, 多呈果香、花香和木香。4 种参酒共检测出 14 种人参皂苷, 以原人参二醇类为主, 其中红参酒中人参皂苷的含量达到 11 种, 鲜参酒达到 13 种, 不同种人参或者是不同加工工艺处理后的人参泡酒后的挥发性物质和人参皂苷种类有较大差异, 稀有皂苷 Rg3 仅在红参酒中检测出, 红参酒和鲜参酒的挥发性成分更多, 香气更为丰富, 含有药理活性的皂苷和萜烯类化合物也更多, 是一种有开发潜力的产品。要探明参酒的哪种挥发性成分对酒香的贡献度更大, 还需要对其进行定量分析结合香气阈值来判断, 这有待进一步深入研究。

参考文献

[1] QI LW, WANG CZ, YUAN CS. Isolation and analysis of ginseng: Advances and challenges [J]. Nat Prod Rep, 2011, 28(3): 467-495.

[2] 李玉邯, 侯丽丽, 王维坚. 吉林省人参食品产业发展现状[J]. 食品安全导刊, 2016, 27(66): 85.
LI YH, HOU LL, WANG WJ. The development of ginseng food industry in Jilin province [J]. Chin Food Saf Magz, 2016, 27(66): 85.

[3] HUANG X, LI N, PU Y, *et al.* Neuroprotective effects of ginseng phytochemicals: Recent perspectives [J]. Molecules, 2019, 24(16): 2939.

[4] ARRING NM, MILLSTINE D, MARKS LA, *et al.* Ginseng as a treatment for fatigue: A systematic review [J]. J Altern Compl Med, 2018, 24(7): 624-633.

[5] CHEN W, BALAN P, POPOVICH DG. Review of ginseng anti-diabetic studies [J]. Molecules, 2019, 24(24): 4501.

[6] SZCZUKA D, NOWAK A, ZAKŁOS-SZYDA M, *et al.* American ginseng (*Panax quinquefolium* L.) as a source of bioactive phytochemicals with pro-health properties [J]. Nutrients, 2019, 11(5): 1041.

[7] IM DS. Pro-resolving effect of ginsenosides as an anti-inflammatory mechanism of *Panax ginseng* [J]. Biomolecules, 2020, 10(3): 1-10.

[8] 张燕超, 李雨泽, 高宇光. 吉林省人参产业发展现状及对策[J]. 人参研究, 2021, 2: 62-64.
ZHANG YC, LI YZ, GAO YG. The present situation and countermeasures of ginseng industry in Jilin province [J]. Ginseng Res, 2021, 2: 62-64.

- [9] 彭雪, 李超英. 人参挥发油研究[J]. 吉林中医药, 2017, 37(1): 71-74.
PENG X, LI CY. Study on volatile oil of ginseng [J]. Jilin J Tradit Chin Med, 2017, 37(1): 71-74.
- [10] 张宝香, 王振兴, 姜英, 等. 人参发酵酒香气成分研究初报[J]. 酿酒科技, 2016, 6: 46-48.
ZHANG BX, WANG ZX, JIANG Y, *et al.* Preliminary study on aroma components of ginseng fermented wine [J]. Liquor Mak Sci Technol, 2016, 6: 46-48.
- [11] 曲迪, 陈建波, 华梅, 等. HS-SPME-GC-MS 法分析不同辐照方式的人参挥发性成分[J]. 食品科技, 2019, 44(7): 344-349.
QU D, CHEN JB, HUA M, *et al.* The volatile components of ginseng wine with different irradiation methods were analyzed by HS-SPME-GC-MS [J]. Food Sci Technol, 2019, 44(7): 344-349.
- [12] 侯明韬, 李潇然, 曹芮, 等. 人参皂苷的乙醇溶性性能及分布特征研究[J]. 人参研究, 2020, 32(2): 4-10.
HOU MT, LI XR, CAO R, *et al.* Study on ethanol dissolution and distribution characteristics of ginsenosides [J]. Ginseng Res, 2020, 32(2): 4-10.
- [13] 刘校妃, 郝建尤, 唐怡. 白参、红参和西洋参脂溶性成分的 GC-MS 分析[J]. 中国现代中药, 2016, 18(1): 76-80.
LIU JF, HAO JY, TANG Y. GC-MS analysis of fat-soluble components of white ginseng, red ginseng and American ginseng [J]. Mod Chin Med, 2016, 18(1): 76-80.
- [14] WANG CZ, ADERSON S, DU W, *et al.* Red ginseng and cancer treatment [J]. Chin J Nat Med, 2016, 14(1): 7-16.
- [15] 张来宾, 吕丽洁. 天然倍半萜类环氧化酶-2 抑制剂研究进展[J]. 新乡医学报, 2017, 34(2): 83-85.
ZHANG LB, LV LJ. Research progress of natural sesquiterpene cyclooxygenase-2 inhibitors [J]. Xinxiang Med News, 2017, 34(2): 83-85.
- [16] 刘欣跃, 张尚弟, 李婧, 等. 倍半萜化合物 Chabranol 诱导低分化胃癌细胞凋亡的分子机制[J]. 兰州大学学报(医学版), 2017, 43(1): 15-19.
LIU XY, ZHANG SD, LI J, *et al.* Molecular mechanism of apoptosis induced by sesquiterpene compound Chabranol in poorly differentiated gastric cancer cells [J]. Lanzhou J Univ Tradit Chin Med, 2017, 43(1): 15-19.
- [17] 降升平, 张小红, 张玲玲, 等. 4 个品种茶叶的香气成分比较[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(15): 66-70.
JIANG SP, ZHANG XH, ZHANG LL, *et al.* Comparison of aroma components of four varieties of tea [J]. Food Res Dev, 2013, 34(15): 66-70.
- [18] 马晓青, 蔡皓, 刘晓, 等. GC/MS 法分析硫磺熏蒸对杭白菊挥发油成分的影响[J]. 质谱学报, 2011, 32(6): 374-379.
MA XQ, CAI H, LIU X, *et al.* Effect of sulfur fumigation on volatile oil of Hangzhou white chrysanthemum by GC/MS method [J]. Chin Mass Spectrom Soc, 2011, 32(6): 374-379.
- [19] LIN J, DOU J, XU J, *et al.* Chemical composition, antimicrobial and antitumor activities of the essential oils and crude extracts of euphorbia macrorrhiza [J]. Molecules, 2012, 17(5): 5030-5039.
- [20] 刘树文. 合成香料技术手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
LIU SW. Technical manual of synthetic flavor [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000.
- [21] 唐平, 卢君, 毕荣宇, 等. 赤水河流域不同地区酱香型白酒风味化合物分析[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 274-281.
TANG P, LU J, BI RY, *et al.* Analysis of flavor compounds of maotai-flavor liquor in different regions of Chishui river basin [J]. Food Sci, 2021, 42(6): 274-281.
- [22] 孙细珍, 杜佳炜, 黄盼, 等. 现代工艺和传统工艺酿造小曲清香型白酒感官表征及风味成分分析[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 282-290.
SUN XZ, DU JW, HUANG P, *et al.* Sensory characterization and flavor component analysis of Xiaoku fen-flavor liquor produced by modern and traditional processes [J]. Food Sci, 2021, 42(6): 282-290.
- [23] 马腾臻, 李颖, 张莉, 等. 油橄榄酒的酿造及香气成分分析[J]. 食品科学, 2014, 35(18): 161-166.
MA TZ, LI Y, ZHANG L, *et al.* Brewing of oil olive wine and analysis of aroma components [J]. Food Sci, 2014, 35(18): 161-166.
- [24] 马腾臻, 宫鹏飞, 史肖. 红枣发酵酒香气成分分析及感官品质评价[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 247-253.
MA TZ, GONG PF, SHI X. Analysis of aroma components and sensory quality evaluation of jujube fermented wine [J]. Food Sci, 2021, 42(4): 247-253.
- [25] SUN M, YE Y, XIAO L, *et al.* Anticancer effects of ginsenoside Rg3 (review) [J]. Int J Mol Med, 2017, 39(3): 507-518.
- [26] YANG WZ, HU Y, WU WY, *et al.* Saponins in the genus *Panax* L. (Araliaceae): A systematic review of their chemical diversity [J]. Phytochemistry, 2014, 106: 7-24.
- [27] QUAN K, LIU Q, WAN JY, *et al.* Rapid preparation of rare ginsenosides by acid transformation and their structure-activity relationships against cancer cells [J]. Sci Rep, 2015, 5: 1-7.
- [28] 高天阳, 蒋亚奇, 李启艳, 等. 高效液相色谱法测定红参中 12 种人参皂苷的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 175-181.
GAO TY, JIANG YQ, LI QY, *et al.* Determination of 12 ginsenosides in red ginseng by HPLC [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(1): 175-181.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



曾承, 硕士, 主要研究方向为功能性食品。

E-mail: zengcheng1503@163.com

李丹, 博士, 教授, 主要研究方向为食品生物技术。

E-mail: drlidan@sina.com

李晓磊, 博士, 教授, 主要研究方向为功能性食品。

E-mail: xiaolei97@163.com