

基于电子鼻和GC-MS联用技术对不同原料 酿造黄酒风味品质的比较研究

葛东颖,龙旭霞,杨成聪,赵慧君,张振东,郭壮*

(湖北文理学院 食品科学技术学院 鄂西北传统发酵食品研究所 湖北 襄阳 441053)

摘要 :分别以粳糯米、大米和籼糯米为原料在同一条件下酿造黄酒,采用电子鼻(electronic nose)和气相色谱质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术对不同原料酿造黄酒的风味品质进行比较研究。通过主成分分析、典型相关分析、聚类分析和多元方差分析发现不同原料酿造黄酒风味品质存在极显著差异($P<0.001$)。经电子鼻技术评价发现,传感器 W1C 和 W3C 对粳糯米酿造黄酒中挥发性风味物质响应值显著偏高($P<0.05$)。经 GC-MS 技术检测发现,以籼糯米为原料酿造的黄酒中乙酸乙酯和己酸乙酯相对含量显著偏高($P<0.05$),而异戊醇、异丁醇和 2-甲基-1-丁醇相对含量显著偏低($P<0.05$)。结果表明,黄酒的风味品质以粳糯米为原料酿造的最佳。

关键词 :黄酒 ;原料 ;风味 ;电子鼻 ;气相色谱-质谱联用

Comparative Study on the Flavor Quality of Yellow Rice Wine Fermented by Different Raw Materials Based on Electronic Nose and GC-MS

GE Dong-ying, LONG Xu-xia, YANG Cheng-cong, ZHAO Hui-jun, ZHANG Zhen-dong, GUO Zhuang*
(Northwest Hubei Research Institute of Traditional Fermented Food, College of Food Science and Technology,
Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, Hubei, China)

Abstract : Long-grain rice, japonica rice and milled rice samples were collected and fermented respectively to brew yellow rice wine under the same condition, the wines flavor quality was evaluated and analyzed by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). Through principal component analysis, canonical correlation analysis, cluster analysis and multivariate analysis of variance, it was found that, there were highly significant difference in flavor quality of the yellow rice wines fermented by different raw materials ($P<0.001$). The results of electronic nose indicated that, the response value of sensor W1C and W3C were higher in the yellow rice wine fermented by japonica rice ($P<0.05$). Meanwhile, the results of GC-MS analysis indicated that, the relative abundance of ethyl acetate and ethyl caproate of yellow rice wine fermented by japonica rice were significantly higher than others ($P<0.05$), and isoamyl alcohol, isobutanol and 2-methyl-1-butanol had opposite tendency ($P<0.05$). Thus, we concluded that, the yellow rice wine fermented by japonica rice had better flavor quality.

Key words : yellow rice wine ; raw materials ; flavor ; electronic nose ; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

引文格式 :

葛东颖,龙旭霞,杨成聪,等. 基于电子鼻和GC-MS联用技术对不同原料酿造黄酒风味品质的比较研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(9) :137-142

GE Dongying, LONG Xuxia, YANG Chengcong, et al. Comparative Study on the Flavor Quality of Yellow Rice Wine Fermented by Different Raw Materials Based on Electronic Nose and GC-MS[J]. Food Research and Development, 2019, 40(9) :137-142

基金项目 :湖北文理学院教师科研能力培育基金(2017kycp009) ;湖北文理学院食品新型工业化学学科群建设项目(2018) ;湖北文理学院机电汽车学科群项目(2018)

作者简介 :葛东颖(1999—),女(汉),本科在读,研究方向:食品生物技术。

* 通信作者

黄酒是以稻米和黍米为主要原料,经加曲、酵母等糖化发酵剂酿制而成的发酵酒,具有口感清爽、营养丰富和香气浓郁的优点^[1]。作为传统发酵食品,黄酒的制作工艺较为简单,且制作环境较为粗放,酿造原料^[2]、发酵菌种^[3]、发酵^[4]和陈酿^[5]工艺都会对其品质产生较大的影响。虽然近年来有研究人员探讨了玉米淀粉^[6]、麦芽糖浆^[7]、金柑^[8]和薏米葛根^[9]酿造黄酒的可行性,但糯米和大米仍是黄酒生产的主要原料。本研发团队采用电子舌技术对以大米、粳糯米和籼糯米为原料酿造干黄酒(含糖量 <15.0 g/L)的滋味品质进行了评价,结果发现以粳糯米和籼糯米为原料酿造的黄酒其滋味品质要优于大米^[10]。除滋味品质外,风味品质亦是黄酒品质的重要组成部分,然而目前关于不同原料酿造黄酒风味品质影响的评价尚少。

目前研究人员常采用电子鼻和气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)联用技术对食品的风味品质进行评价^[11]。GC-MS技术可以快速检测和识别食品或农产品中的挥发性风味物质^[12],具有迅速、准确和重复性高等优点,在产品品质判别^[13]、成分分析^[14]、风味图谱构建^[15]和农残检测^[16]中具有广泛的应用。而电子鼻技术可以迅速对食品中特定的敏感物质类型进行定性评价,具有重复性和可靠性高且不受主观因素影响等优点^[17],已经在黄酒酒龄鉴定^[18]、食品品质检测^[19]、黄曲霉毒素B1评价模型构建^[20]和水果成熟度识别^[21]方面得到了应用。

本研究采用电子鼻和GC-MS联用技术对粳糯米、大米和籼糯米酿造黄酒风味品质进行了评价,探讨了原料种类对黄酒风味品质的影响,以期为后续黄酒品质的提升提供一定参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

大米、粳糯米、粳糯米和麦曲:市售;氯化钠(分析纯):国药集团化学试剂有限公司;黄酒专用酿酒活性干酵母:安琪酵母股份有限公司。

GCMS-QP2020气相色谱质谱联用仪:日本岛津公司;PEN3电子鼻:德国Airsense公司;3-18k离心机:德国SIGMA实验室离心机股份有限公司;CET-Z7F1G5蒸饭柜:永康市搜玛特贸易有限公司;SPX-100B-Z生化培养箱:上海博讯实业有限公司医疗设备厂;HH-2数显恒温水浴锅:邦西仪器科技(上海)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 大米、粳糯米和粳糯米样品采集

5个粳糯米样品分别采集自湖北省襄阳市和孝感

市、江苏省泰州市、黑龙江省牡丹江市和福建龙岩市;5个大米样品分别采集自湖北省襄阳市、江苏省泰州市、宁夏回族自治区吴忠市、黑龙江省五常市和辽宁省盘锦市;5个粳糯米样品分别采集自四川省成都市、江苏省泰州市、广州壮族自治区桂林市、黑龙江五常市和福建省龙岩市。

1.2.2 黄酒制作

取粳糯米、大米或粳糯米300 g加入700 mL蒸馏水,于20℃浸渍12 d后蒸煮30 min备用。采用摊饭法冷却至室温,加0.3 g酒母、47 g麦曲、235 mL清水和175 mL浆水搅拌均匀,于28℃发酵7 d,18℃发酵14 d后离心取上清液备用^[22]。

1.2.3 基于电子鼻技术对黄酒风味的评价

准确吸取20 mL黄酒样品于120 mL样品瓶中,45℃保温15 min后插入电子鼻探头吸取顶端空气测定敏感物质类型。电子鼻参数设置:样品间隔时间1 min,自动清洗时间95 s,归零时间5 s,插入时间5 s,测定时间90 s,吸气流量180 mL/min,进样流量180 mL/min。金属传感器在60 s后基本稳定,选定65、66 s和67 s时响应值,并计算其平均值,重复操作5次。

1.2.4 基于GC-MS技术对黄酒中挥发性风味物质分析

顶空进样处理:准确吸取8 mL黄酒样品于25 mL样品瓶中,加入2 g氯化钠,振荡至完全溶解,55℃预热30 min,平衡2 min,进样1 μ L,进样口解析3 min后进入GC-MS分析。GC条件:色谱柱为SH-Rtx-Wax极性毛细管柱(30 m \times 2.25 mm \times 0.25 μ m);升温程序:起始温度30℃,保持4 min,以3℃/min升到45℃,保持10 min,然后以10℃/min升到130℃,不保持,然后以15℃/min升到200℃保持7 min;传输线温度150℃;进样口温度200℃;进样方式:分流进样,分流比为8:1;载气流量:1.0 mL/min;载气为高纯He(>99.999 9%)和高纯N₂(>99.999 9%)。MS条件:EI离子源;离子源温度230℃;连接口温度260℃;电子轰击能量:70 eV;检测器电压相对于调谐结果0.1 kV;质量扫描范围范围33.00 amu~450 amu;采集方式:Q3 Scan;采用保留指数和NIST14标准质谱库定性,并采用峰面积归一化对样品中挥发性风味物质相对含量进行分析。每个样品平行测试3次。

1.2.5 统计分析

用主成分分析法(principal component analysis, PCA)、典范对应分析法(canonical correlation analyses, CCA)、聚类分析(cluster analysis, CA)和多变量方差分析法(multivariate analysis of variance, MANOVA)对不

同原料酿造黄酒的整体性风味品质进行评价,采用 Kruskal-Wallis 检验对造成不同原料酿造黄酒风味品质差异的关键挥发性风味物质进行甄别。除 PCA 采用 past 3 软件外,其他分析均采用 MATLAB 2017b 软件。采用 MATLAB 2017b 绘制热图,其他图均采用 origin 8.5 绘制。

2 结果与分析

2.1 基于电子鼻技术评价黄酒风味

GB/T13662-2008《黄酒》中约束优级黄酒的香气应具有黄酒特有的浓郁醇香,且无异香,因此本研究首先采用电子鼻技术对不同原料酿造黄酒的风味进行了评价。由 PCA 可知,第一主成分(PC1)主要是由 W1S、W5S 和 W6S 3 个金属传感器构成,其占有所有变量权重的 97.44%,而第二主成分(PC2)主要是由 W2W、W1W、W3S、W1C、W5C、W3C 和 W2S 7 个金属传感器构成并占有所有权重的 2.36%。不同原料酿造黄酒整体风味品质的 PC1 与 PC2 因子得分图如图 1 所示。

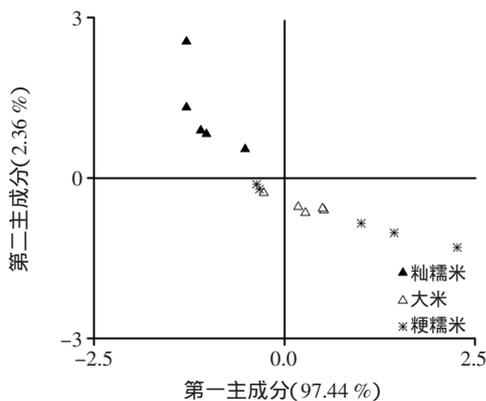


图 1 不同原料酿造黄酒风味品质的主成分分析

Fig.1 Evaluation of the flavor profile characterization of yellow rice wine fermented by different raw materials based on principal component analysis

由图 1 可知,以粳糯米为原料酿造的黄酒样品全部分布在第二象限;以大米和籼糯米为原料酿造的黄酒样品分布在第三象限和第四象限。由此可见,尽管不同原料酿造的黄酒样品在空间排布上出现了部分重合,但亦表现出一定的分离趋势,这说明不同原料酿造的黄酒其风味品质可能存在一定差异。本研究采用 CCA 这一有监督的多元统计学方法对不同原料酿造黄酒的风味进行了进一步分析,其结果如图 2 所示。

由图 2 可知,不同原料酿造的黄酒样品在空间排布上显现出明显分离趋势,这说明不同原料酿造的黄酒在风味品质上存在较大差异,也进一步验证了 PCA 结果的正确性。本研究进一步使用 CA 对不同原料酿

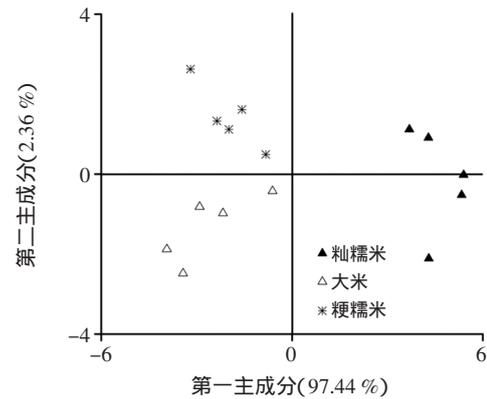
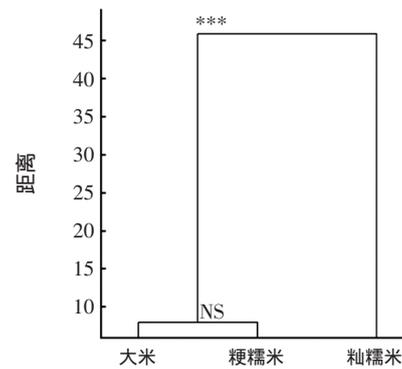


图 2 不同原料酿造黄酒风味品质的典范对应分析

Fig.2 Evaluation of the flavor profile characterization of yellow rice wine fermented by different raw materials based on canonical correlation analyses

造黄酒风味品质的相似度进行了分析,结果如图 3 所示。



NS. 差异不显著($P>0.05$);***. 差异极显著($P<0.001$)。

图 3 不同原料酿造黄酒风味品质的聚类分析

Fig.3 Evaluation of the flavor profile characterization of yellow rice wine fermented by different raw materials based on cluster analysis

由图 3 可知,以大米和籼糯米为原料酿造的黄酒风味品质较为相似,但是两者与以粳糯米为原料酿造的黄酒风味品质存在较大差异。采用 MANOVA 对不同原料酿造黄酒的风味品质进行分析发现,以大米和籼糯米为原料酿造的黄酒差异不显著($P>0.05$),但两者均与以粳糯米为原料酿造的黄酒存在极显著差异($P<0.001$)。基于电子鼻技术不同原料酿造黄酒敏感类型物质差异性分析如表 1 所示。

由表 1 可知,通过 Kruskal-Wallis 检验发现,传感器 W5S、W6S、W1S、W1W、W2S、W2W 和 W3S 对粳糯米酿造黄酒中挥发性风味物质响应值显著偏高($P<0.05$),传感器 W1C 和 W3C 对籼糯米酿造黄酒中挥发性风味物质响应值显著偏高($P<0.05$),而传感器 W5C 对不同原料酿造黄酒响应值差异均不显著($P>0.05$)。因传感器 W5S、W6S、W1S、W1W、W2S、W2W 和 W3S

续表 2 不同原料酿造黄酒挥发性风味物质的相对含量

Continue table 2 The relative abundance of volatile components in yellow rice wine fermented by different raw materials

序号	种类	化合物名称	CAS	相对含量/%														
				粳糯米					大米					籼糯米				
				1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
23	酯类	辛酸乙酯	106-32-1	0.09	0.06	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.11	0.05	0.08
24		异丁烯酸甲酯	80-62-6	0.07	-	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.25	-	0.22	-
25		2-甲基丁基乙酸酯	624-41-9	0.05	0.05	0.05	-	0.05	-	-	0.05	0.05	0.04	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07
26		癸酸乙酯	110-38-3	0.04	0.02	0.04	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.02	0.04	0.05	0.02	0.03
27		乳酸乙酯	687-47-8	-	-	-	-	-	-	0.1	0.08	-	0.09	-	-	-	-	-
28		月桂酸乙酯	106-33-2	0.01	-	0.01	0.01	-	-	-	-	-	0.01	-	0.01	0.01	-	0.01
29		异丁酸乙酯	97-62-1	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04	-
30		异丁酸甲酯	547-63-7	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31		十四酸乙酯	124-06-1	-	-	0.01	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-	-	-	-	-
32	其他	2,4,5-三甲基-1,3-二氧戊环	3299-32-9	0.61	0.54	1.14	0.9	0.54	1.71	1.34	1.04	1.39	0.71	0.7	1.52	1.47	1.17	1.47
33		巴豆腈	4786-20-3	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34		1-乙烯基氧基-3-甲基丁烷	39782-38-2	0.02	0.01	0.19	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.20	0.02	0.02	0.02	0.04

注:-表示未检出。

65.78%，酯类化合物平均相对含量分别为 27.09%、31.54%和 32.27%。由此可知醇类化合物和酯类化合物为黄酒中主要挥发性物质。王旭等^[24]研究结果与本研究相同，其采用 GC-MS 和电子鼻联用技术对不同酒龄黄酒中挥发性风味物质进行了辨别，指出醇类化合物和酯类化合物是黄酒中主要挥发性风味物质。此外，王培璇等^[25]和牟穰等^[26]的研究也表明醇类和酯类化合物在黄酒挥发性风味物质中占据较大比例。不同原料酿造黄酒中平均相对含量大于 0.1% 的挥发性风味物质相对强度热图如图 4 所示。

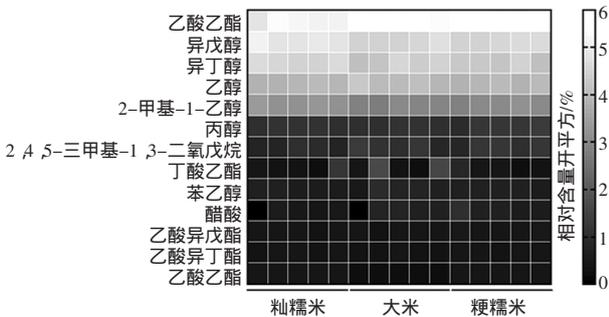


图 4 不同原料酿造黄酒平均相对含量大于 0.1% 挥发性风味物质的热图

Fig.4 Heat map of volatile components in yellow rice wine fermented by different raw materials with the relative abundance more than 0.1%

由图 4 可知，相对含量高于 0.1% 的挥发性风味物质共计 13 种，不同原料酿造黄酒中乙酸乙酯、异戊醇、异丁醇、乙醇、2-甲基-1-丁醇、2,4,5-三甲基-

1,3-二氧戊环烷、醋酸和己酸乙酯等 8 种挥发性风味物质均存在显著差异($P < 0.05$)。籼糯米酿造黄酒中的乙酸乙酯、醋酸和己酸乙酯均显著偏高($P < 0.05$)，而粳糯米酿造黄酒中的异戊醇、异丁醇、乙醇和 2-甲基-1-丁醇相对含量显著偏高($P < 0.05$)。酯类化合物作为黄酒发酵和陈酿过程中的重要产物，其感官阈值相对较低对黄酒的风味品质形成具有重要的影响^[27]，其中乙酸乙酯具有芳香和特定的水果香气，而己酸乙酯则具有曲香和菠萝香型香气，可显著提升黄酒风味品质。高级醇是黄酒发酵过程中不可避免的副产物，虽然感官阈值相对较高对黄酒风味形成的贡献较小^[28]，但是如果黄酒中异戊醇、异丁醇和 2-甲基-1-丁醇相对含量过高，饮用后易上头、易醉和“后反功”，且对人体健康有一定的危害^[29-30]。由此可见，黄酒的风味品质以籼糯米为原料酿造的最佳，这与电子鼻分析结果一致。

3 结论

在使用粳糯米、大米和籼糯米为原料进行黄酒酿造的基础上，采用电子鼻和 GC-MS 技术对不同原料酿造黄酒的风味进行了评价。经电子鼻技术评价发现以籼糯米为原料酿造的黄酒其芳香类挥发性风味物质强度显著偏高，经 GC-MS 技术检测发现以籼糯米为原料酿造的黄酒乙酸乙酯和己酸乙酯显著偏高，而异戊醇、异丁醇和 2-甲基-1-丁醇相对含量显著偏低。由此可见，以籼糯米为原料酿造的黄酒其风味要显著优于粳糯米和大米。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 黄酒:GB/T13662-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [2] 魏程峰, 姚晓玲, 朱正军, 等. 黄酒酿造原料及微生物研究新进展[J]. 酿酒, 2015, 42(5): 96-101
- [3] RINALDI A, BLAIOTTA G, APONTE M, et al. Effect of yeast strain and some nutritional factors on tannin composition and potential astringency of model wines[J]. Food microbiology, 2016, 53(2): 128-134
- [4] CHEN S, XU Y. Effect of 'wheat Qu' on the fermentation processes and volatile flavour-active compounds of Chinese rice wine (Huangjiu)[J]. Journal of the institute of brewing, 2013, 119(1/2): 71-77
- [5] WU P, CAI C, SHEN X, et al. Formation of ethyl carbamate and changes during fermentation and storage of yellow rice wine[J]. Food chemistry, 2014, 152(6): 108-112
- [6] 文方, 彭金龙, 肖蒙. 玉米淀粉与大米混合原料黄酒酿造工艺的研发[J]. 酿酒科技, 2017, 38(10): 31-34
- [7] 黄媛媛, 赖娟, 肖蒙, 等. 以麦芽糖浆为原料的黄酒酿造工艺研究[J]. 酿酒科技, 2017, 38(1): 81-83
- [8] 杨绿野. 金柑黄酒生产工艺的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016
- [9] 梁香. 薏米葛根黄酒酿造工艺的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015
- [10] 沈馨, 戴彩霞, 王菲, 等. 原料种类对黄酒产品品质影响的研究[J]. 保鲜与加工, 2018, 18(2): 80-85
- [11] YANG W, YU J, PEI F, et al. Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME-GC-MS and electronic nose[J]. Food chemistry, 2016, 196(1): 860-866
- [12] 黄瀚, 贺稚非, 李洪军, 等. HS-SPME-GC-MS 分析不同腌制方式处理的伊拉免肉中挥发性风味物质[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 130-134
- [13] 樊丽, 任小林, 向春燕, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 评价嘎拉苹果采后芳香品质[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 164-168
- [14] 周立华, 牟德华, 李艳. 7 种小浆果香气物质的 GC-MS 检测与主成分分析[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 184-190
- [15] LV SD, WU YS, SONG YZ, et al. Multivariate analysis based on GC-MS fingerprint and volatile composition for the quality evaluation of Pu-erh green tea[J]. Food analytical methods, 2015, 8(2): 321-333
- [16] SHAMSIPUR M, YAZDANFAR N, GHAMBARIAN M. Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice[J]. Food chemistry, 2016, 204(8): 289-297
- [17] Patel HK. The electronic nose: artificial olfaction technology [M]. New York: Springer, 2016
- [18] WEI Z, XIAO X, WANG J, et al. Identification of the rice wines with different marked ages by electronic nose coupled with smartphone and cloud storage platform[J]. Sensors, 2017, 17(11): 2500
- [19] LOUTFI A, CORADESCHI S, MANI GK, et al. Electronic noses for food quality: a review[J]. Journal of food engineering, 2015, 144(1): 103-111
- [20] 于慧春, 彭盼盼, 殷勇. 霉变玉米中玉米赤霉烯酮和黄曲霉毒素 B1 含量电子鼻检测模型的构建[J]. 食品科学, 2016, 37(20): 203-208
- [21] BAIETTO M, WILSON AD. Electronic-nose applications for fruit identification, ripeness and quality grading[J]. Sensors, 2015, 15(1): 899-931
- [22] 万萍, 刘红, 唐玲, 等. 苦荞摊饭法甜型黄酒发酵工艺研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(1): 181-185
- [23] 徐赛, 陆华忠, 吕恩利, 等. 基于电子鼻的不同贮藏环境荔枝果皮衰老程度监测[J]. 食品科技, 2017, 42(12): 290-296
- [24] 王旭, 冯涛, 庄海宁. GC-MS 结合嗅辨仪鉴定不同酒龄黄酒中的关键挥发性风味物质[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2014, 43(6): 582-588
- [25] 王培璇, 毛健, 李晓钟, 等. 不同地区黄酒挥发性物质差异性分析[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 83-89
- [26] 牟穰, 毛健, 孟祥勇, 等. 黄酒酿造过程中真菌群落组成及挥发性风味分析[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(3): 303-309
- [27] 韩江雪, 丁筑红, 李仲军, 等. 不同乳酸菌强化接种发酵辣椒挥发性风味成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 179-183
- [28] 陆宽, 王雪雅, 孙小静, 等. 电子鼻结合顶空 SPME-GC-MS 联用技术分析贵州不同品种辣椒发酵后挥发性成分[J]. 食品科学, 2018, 39(4): 199-205
- [29] 毛青钟, 石彩琴. 黄酒中主要上头物质及控制技术的研究[J]. 江苏调味副食品, 2010, 27(3): 17-21
- [30] 李童, 孙军勇, 吴殿辉, 等. YDL080C 和 LEU2 基因敲除对工业黄酒酵母异戊醇生成量的影响[J]. 食品工业科技, 2015, 36(15): 189-193

收稿日期 2018-09-15