

原料热处理方式对苹果蒸馏酒中甲醇含量和香气的影响

张志兵, 崔聪聪, 赵蕾, 连琛, 安贵阳*

(西北农林科技大学 园艺学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 该研究分别对酿酒苹果原料进行1[#](室温晾晒20 min)、2[#](70 ℃、20 min)、3[#](70 ℃、30 min)、4[#](90 ℃、20 min)、5[#](90 ℃、30 min)热处理后酿造苹果蒸馏酒, 采用气相色谱法(GC)测定甲醇含量, 电子鼻(E-nose)结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分析香气物质, 考察不同原料热处理方式对苹果蒸馏酒中甲醇含量和香气的影响。结果表明, 与1[#]热处理酒样相比, 其他酒样中的甲醇含量均显著降低($P<0.05$), 且4[#]、5[#]热处理酒样中的甲醇含量 <2.00 g/L, 分别为1.89 g/L、1.78 g/L。5种酒样的香气特性差异较大, 共有的挥发性香气物质为23种, 基于共有香气物质建立苹果蒸馏酒品质的评价模型发现, 5[#]热处理酒样的综合得分最高(2.866分), 香气品质更加突出。综上, 原料热处理可以降低苹果蒸馏酒中的甲醇含量, 并丰富其风味成分。

关键词: 苹果蒸馏酒; 甲醇; 香气成分; 原料热处理; 主成分分析

中图分类号: S661.1

文章编号: 0254-5071(2023)01-0041-07

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2023.01.008

引文格式: 张志兵, 崔聪聪, 赵蕾, 等. 原料热处理方式对苹果蒸馏酒中甲醇含量和香气的影响[J]. 中国酿造, 2023, 42(1): 41-47.

Effect of heat treatment method of raw materials on methanol content and aroma of apple distilled liquor

ZHANG Zhibing, CUI Congcong, ZHAO Lei, LIAN Chen, AN Guiyang*

(College of Horticulture, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In this study, the apple distilled liquors were brewed after heat treatment of brewing apple raw materials with 1[#] (drying at room temperature for 20 min), 2[#] (70 ℃, 20 min), 3[#] (70 ℃, 30 min), 4[#] (90 ℃, 20 min), and 5[#] (90 ℃, 30 min), the methanol content was determined by GC, the aroma substances were analyzed by E-nose combined with GC-MS, and the effects of different heat treatment methods of raw materials on methanol content and aroma of apple distilled liquors were investigated. The results showed that compared with the heat treatment liquor sample 1[#], the methanol contents in other liquor samples were significantly decreased ($P<0.05$), and the methanol contents in the heat treatment liquor samples 4[#] and 5[#] were less than 2.00 g/L, which were 1.89 g/L and 1.78 g/L, respectively. The aroma characteristics of the 5 liquor samples were quite different, and there were 23 common volatile aroma substances. The quality evaluation model of apple distilled liquors established based on the common aroma substances found that, the comprehensive score of heat treatment liquor sample 5[#] was the highest (2.866 points), and the aroma quality was more outstanding. In conclusion, heat treatment of raw materials could reduce the methanol content of apple distilled liquor and enrich its flavor components.

Key words: apple distilled liquor; methanol; aroma component; heat treatment of raw materials; principal component analysis

苹果蒸馏酒一般是指以苹果为原料, 经过酵母发酵后, 再经过过滤、蒸馏、陈酿等工艺制得的蒸馏酒^[1-3]。苹果中含有较多的果胶^[4], 在果胶酶的作用下, 果胶中的化学键发生断裂, 甲氧基从半乳糖醛酸长链上游离出来, 经过分子变形形成甲醇^[5]。过量的甲醇摄入会对人体的健康产生危害, 人体摄入甲醇含量 >5 g, 会引起中毒; 甲醇摄入量 >12.5 g可造成人体死亡^[6-7]。甲醇在人体内还会发生一系列的氧化还原反应, 生成甲醛或者甲酸, 甲醛和甲酸作为甲醇的氧化物, 拥有比甲醇更强的毒性^[8]。因此, 我国在GB 2757—2012《食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒》^[9]中对水果蒸馏酒中甲醇含量作出了规定: 以谷物外的其他原料生产蒸馏酒, 其甲醇含量不得超过2.00 g/L(以100%酒精计)。

有研究发现, 酿酒原料经过热处理后, 不仅可以降低

蒸馏酒中甲醇的含量^[9], 还会对酯类及芳香类物质的形成有促进作用, 丰富白酒的风味成分、提升白酒的质量^[10]。因此, 本研究采用不同的热处理方式对酿酒原料进行处理后酿造苹果蒸馏酒, 使用气相色谱法(gas chromatography, GC)测定蒸馏酒中甲醇的含量, 采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术及电子鼻技术测定香气物质, 考察不同原料热处理方式对苹果蒸馏酒中甲醇含量及香气的影响, 并基于苹果蒸馏酒中共有的香气成分进行主成分分析(principal component analysis, PCA), 建立关于苹果蒸馏酒品质的主成分分析评价模型, 通过该模型计算出各处理方式苹果蒸馏酒的综合得分。以期降低苹果蒸馏酒中的甲醇含量, 并且获得具有良

收稿日期: 2022-05-30

修回日期: 2022-08-16

基金项目: 陕西省科技计划项目(2019TSLNY02-03); 陕西省科技重大专项计划(2020zdxc03-06-02)

作者简介: 张志兵(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为园艺产品采后生理及贮藏保鲜。

*通讯作者: 安贵阳(1964-), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为园艺产品采后生理及贮藏保鲜。

好香气物质成分的蒸馏酒,为苹果蒸馏酒的深加工提供重要指导作用。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料与菌株

酿酒苹果:品种为长富2号,采摘自西北农林科技大学洛川苹果试验站,挑选无破损、无霉变的成熟果实作为酿酒原料。

酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*):深圳麦上生物科技有限公司。

1.1.2 试剂

3-辛醇(纯度 $\geq 98\%$)、氯化钠(纯度 $\geq 99.5\%$)、甲醇(纯度 $\geq 99\%$):乐尚生物科技有限公司。其他试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

ISQ&TRACEISQ气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrography, GC-MS)仪:美国赛默飞科技有限公司;HP-5MS毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m):美国Agilent公司;Uni Bloc电子天平:日本Shmadzu公司;SPME手柄、57329-U DVB/CAR/PDMS固相微萃取头:美国Supelco公司;PEN3型电子鼻:德国AIRSENSE公司;RDN-1000D-4型人工气候箱:宁波东南仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 苹果蒸馏酒酿造工艺及操作要点^[1]

长富2号苹果 $\rightarrow$ 清洗 $\rightarrow$ 热处理 $\rightarrow$ 去核 $\rightarrow$ 破碎 $\rightarrow$ 酵母活化和接种 $\rightarrow$ 发酵 $\rightarrow$ 过滤 $\rightarrow$ 常压蒸馏 $\rightarrow$ 酒样 $\rightarrow$ 陈酿 $\rightarrow$ 苹果蒸馏酒

操作要点:

原料预处理:选择色泽鲜艳、无腐烂、无病斑、达到食用成熟度的长富2号苹果作为酿酒原材料,并对原料苹果进行清洗浸泡,清除原料中杂物,之后控干水分备用。在苹果破碎过程中,加入0.1%偏重亚硫酸钠,防止氧化。

热处理:1 $^\circ$ (对照):把苹果放在室内晾晒20 min;2 $^\circ$:把苹果放于70 $^\circ$ C的恒温装置中热处理20 min;3 $^\circ$:把苹果放于70 $^\circ$ C的恒温装置中热处理30 min;4 $^\circ$:把苹果放于90 $^\circ$ C的恒温装置中热处理20 min;5 $^\circ$:把苹果放于90 $^\circ$ C的恒温装置中热处理30 min;

酵母活化、接种:按发酵底物0.05%的比例准确称取5 g活性干酵母,并将活性干酵母置于100 mL、35 $^\circ$ C、2%的葡萄糖水中活化1 h。把活化好的酵母倒入准备好的发酵底物中,并搅拌均匀。

发酵:将加入酵母的苹果浆放入密闭的发酵桶中,然后将装好的发酵桶转移到恒温气候箱中于25 $^\circ$ C进行恒温发酵,每天排放发酵产生的气体。

过滤、蒸馏:发酵结束后,取出发酵产物进行过滤,收

集滤液,放入蒸馏装置进行蒸馏,得到的蒸馏液即为苹果蒸馏原酒。

陈酿:将苹果蒸馏原酒置于10 $^\circ$ C以下的环境中陈酿3个月得到苹果蒸馏酒。

1.3.2 测定方法

(1) 甲醇含量的测定

参照文献[12]中的GC法测定甲醇含量。色谱条件:HP-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m)毛细管色谱柱;升温程序为初始温度40 $^\circ$ C,保持1 min,以5.0 $^\circ$ C/min的速率升温至130 $^\circ$ C,再保持5 min;检测器温度和进样口温度均为250 $^\circ$ C;分流比为20:1;载气为高纯氦气(He),流速为1.0 mL/min;进样量为1.0 μ L。

定性定量方法:根据保留时间定性,采用外标法定量。

(2) 香气物质的GC-MS测定

参照文献[13]中的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定香气成分。

顶空固相微萃取条件:量取酒样5 mL放入15 mL的顶空瓶中,添加质量浓度为5 g/L的3-辛醇6 μ L至顶空瓶中作为内标,准确称取1.5 g NaCl加入顶空瓶中,密封后置于40 $^\circ$ C平衡30 min,然后用已经老化的固相微萃取头进行萃取。萃取完成后,把萃取头放入气相色谱-质谱联用仪的进样口,在260 $^\circ$ C的条件下解吸3 min^[14]。

GC条件:升温程序为初始温度40 $^\circ$ C,保持3 min;然后以8 $^\circ$ C/min的速率升温至80 $^\circ$ C,再保持10 min;接着以10 $^\circ$ C/min速率升温至250 $^\circ$ C;进样口温度设置为260 $^\circ$ C,载气为高纯氦气(He),流速1 mL/min;不进行分流进样。

MS条件:电子电离(electronic ionization, EI)源,离子源温度设置为230 $^\circ$ C,仪器扫描范围为35~400 amu,电子能量70 eV。

定性定量方法:根据检测出的未知化合物经计算机检索与美国国家标准技术研究所(national institute of standards and technology, NIST) library、Wiley library相匹配,选择匹配度 $> 85\%$ 的物质作为有效香气成分,结合文献中的保留指数进行香气物质的定性;以3-辛醇为内标(质量浓度5 g/L),按内标法计算各成分质量浓度实现定量。

(3) 香气物质的电子鼻测定^[15]

准确量取5 mL苹果蒸馏酒酒样于香气富集瓶中,然后在室温条件下富集5 min后再进行测量,在每次测样前,对电子鼻进行清洗,清洗时间为5 min。电子鼻测试参数为预进样时间5 s,酒样检测时间60 s,载气流速和样品单位通过量为300 mL/min。测量结束后,采用曲线平稳区域作为香气分析区域^[16-17]。电子鼻10个金属氧化物传感器及其对应的香气类型见表1。本试验提取了10个传感器对相应物质的特征值,然后对不同苹果蒸馏酒酒样进行PCA。

表1 传感器及其对应的香气类型				
Table 1 Sensors and their corresponding aroma types				
传感器 序号	传感器 名称	敏感物质	参考物质	检测限/ (mg·L ⁻¹)
S1	W1C	芳香成分	甲苯	10
S2	W5S	氮氧化物	二氧化氮	1
S3	W3C	氨水、芳香类化合物	苯	1
S4	W6S	对氢气有选择性	氢气	100
S5	W5C	烷烃、芳香类化合物	丙烷	1
S6	W1S	甲烷	甲烷	100
S7	W1W	硫化物、含硫有机化合物	硫化氢	1
S8	W2S	乙醇及部分芳香族化合物	一氧化碳	100
S9	W2W	芳香族化合物、有机硫化物	硫化氢	1
S10	W3S	烷烃	甲烷	100

1.3.3 数据处理及分析

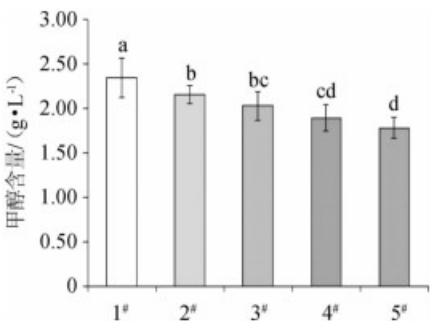
用Microsoft Excel 2010和SPSS 17.0进行数据处理和统计分析,电子鼻所测数据用其自带的Winmuster 9.0.7软件进行主成分分析。

2 结果与分析

2.1 原料的不同热处理方式对蒸馏酒中甲醇含量的影响

采用5种不同热处理的原料酿造苹果蒸馏酒,测定其甲醇含量,结果见图1。由图1可知,1[#](对照)所酿造的苹果蒸馏酒中甲醇含量最高,5[#]甲醇含量最低,5种苹果蒸馏酒中甲醇含量排序为1[#](2.35 g/L)>2[#](2.16 g/L)>3[#](2.03 g/L)>4[#](1.89 g/L)>5[#](1.78 g/L)。其中,相对于1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]苹果蒸馏酒中的甲醇含量有所下降,可能是热处理方式使果胶酶发生变性失活,从而抑制了甲醇的生成。张少云^[8]采用热

处理后的红枣酿造蒸馏酒,蒸馏酒中的甲醇含量明显降低,与本研究结果一致。



不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。
图1 5种苹果蒸馏酒中甲醇含量的测定结果
Fig. 1 Determination results of methanol contents in 5 kinds of apple distilled liquors

2.2 原料的不同热处理方式对苹果蒸馏酒中香气物质的影响

2.2.1 GC-MS对不同苹果蒸馏酒香气物质的分析结果

5种不同热处理原料所酿造的苹果蒸馏酒的香气成分种类及含量见表2。由表2可知,采用气相色谱-质谱联用技术从5种热处理原料酿造的苹果蒸馏酒酒样中共检测鉴定出47种挥发性风味物质,包括酯类23种、醇类10种、酸类3种、醛酮类5种、其他类6种。1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]蒸馏酒中鉴定出的挥发性风味物质分别为34种、31种、35种、33种、33种,共有物质为23种,但香气组成成分和含量仍存在较大差异。

表2 5种苹果蒸馏酒中挥发性香气成分GC-MS分析结果									
Table 2 Results of volatile aroma components in 5 kinds of apple distilled liquors analyzed by GC-MS									
种类	序号	CAS号	保留时间/ min	化合物	含量/(mg·L ⁻¹)				
					1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
酯类	1	79-20-9	6.437	乙酸甲酯	0.34±0.06	-	-	-	-
	3	141-78-6	7.352	乙酸乙酯	71.33±6.36ab	53.49±8.14b	87.27±7.57a	79.33±6.32a	63.21±7.84b
	4	97-62-1	9.03	异丁酸乙酯	-	-	-	-	0.71±0.18
	5	110-19-0	10.04	乙酸异丁酯	-	-	0.08±0.03	0.11±0.04	-
	6	105-54-4	10.737	丁酸乙酯	0.82±0.18b	0.91±0.17ab	0.65±0.41b	1.07±0.08a	1.76±0.51a
	7	110-74-7	10.78	甲酸正丙酯	-	0.24±0.15	0.31±0.08	-	-
	8	7452-79-1	11.198	2-甲基丁酸乙酯	1.04±0.21ab	0.94±0.18ab	0.78±0.03b	1.36±0.18a	1.07±0.15ab
	9	108-64-5	11.650	异戊酸乙酯	0.12±0.01c	0.25±0.05bc	0.23±0.05bc	0.52±0.09a	0.37±0.12ab
	10	123-86-4	11.818	乙酸丁酯	0.15±0.04	-	-	-	-
	11	123-92-2	13.57	乙酸异戊酯	-	0.64±0.17c	0.45±0.05c	1.66±0.27ab	1.96±0.07a
	12	628-63-7	13.601	乙酸戊酯	1.02±0.11a	0.31±0.06b	0.38±0.06b	-	-
	13	123-66-0	19.201	正己酸乙酯	4.77±0.58c	6.85±0.78bc	4.24±0.56c	9.13±1.30ab	13.69±1.45a
	14	106-30-9	23.347	庚酸乙酯	0.13±0.02a	0.11±0.04ab	0.04±0.01b	0.17±0.05a	-
	15	97-64-3	23.838	乳酸乙酯	0.59±0.04ab	0.21±0.09b	0.34±0.09ab	0.35±0.09ab	0.82±0.14a
	16	10032-15-2	26.204	异戊酸己酯	-	-	-	-	1.27±0.63

续表

种类	序号	CAS号	保留时间/ min	化合物	含量/(mg·L ⁻¹)				
					1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
	17	106-32-1	26.434	辛酸乙酯	6.58±0.55c	14.72±1.71bc	8.56±1.25c	27.38±3.96ab	40.96±5.36a
	18	110-38-3	30.746	癸酸乙酯	2.06±0.21b	1.54±0.14b	1.23±0.28b	6.02±0.77a	6.53±1.47a
	19	2035-99-6	31.099	辛酸3-甲基丁酯	-	-	-	0.12±0.01	0.45±0.07
	20	93-89-0	31.581	苯甲酸乙酯	0.18±0.04a	-	0.05±0.04b	0.17±0.06a	0.27±0.04a
	21	106-33-2	33.837	月桂酸乙酯	-	-	-	1.07±0.17	-
	22	28267-29-0	33.838	十三烷酸乙酯	0.46±0.14a	0.39±0.14a	0.29±0.07b	0.49±0.45a	0.43±0.03a
总含量					89.59	80.60	104.90	127.88	132.79
醇类	23	78-83-1	12.479	异丁醇	1.91±0.24b	3.26±0.33b	4.11±1.25ab	8.74±1.18a	11.36±1.63a
	24	71-36-3	14.505	正丁醇	2.05±0.24ab	1.73±0.26b	1.84±0.18b	2.37±0.28ab	3.46±0.22a
	25	123-51-3	17.732	异戊醇	35.14±7.52b	45.88±16.18b	47.87±12.14b	70.18±13.56a	101.63±16.58a
	26	71-41-0	20.001	1-戊醇	0.22±0.06	-	0.12±0.02	-	-
	27	543-49-7	22.819	2-庚醇	0.16±0.03	-	-	-	-
	28	111-27-3	24.010	正己醇	8.37±1.32a	5.54±1.13ab	4.53±0.34b	5.47±0.99ab	6.76±0.81a
	29	5770-03-6	26.15	6-十三醇	-	2.95±0.47a	1.71±0.49b	3.38±0.26a	1.25±0.37b
	30	1569-60-4	27.131	6-甲基-5-庚烯基-2-醇	0.18±0.07b	0.19±0.05b	0.06±0.01b	0.16±0.04b	0.87±0.16a
	31	143-08-8	31.057	1-壬醇	0.13±0.02a	0.08±0.02b	0.05±0.01b	0.21±0.09a	0.27±0.03a
	32	60-12-8	35.150	苯乙醇	0.93±0.21b	1.07±0.15b	0.82±0.22b	5.28±1.04a	6.56±1.21a
总含量					49.09	60.70	61.11	95.79	132.16
酸类	33	64-19-7	26.960	乙酸	2.18±0.51a	1.16±0.17bc	0.95±0.29bc	1.47±0.15b	0.33±0.07c
	34	3639-21-2	28.527	2-乙基-2-羟基丁酸	0.15±0.04	-	-	-	-
	35	124-07-2	36.757	辛酸	0.54±0.19bc	0.32±0.08c	0.29±0.06c	0.71±0.18ab	0.87±0.15a
总含量					2.87	1.48	1.24	2.18	1.20
醛酮类	36	75-07-0	5.169	乙醛	3.21±0.47b	4.16±0.48b	4.68±0.99ab	7.49±1.08a	2.73±0.44b
	38	106-68-3	20.312	3-辛酮	0.49±0.02a	0.66±0.09a	0.46±0.15a	0.46±0.08a	0.67±0.16a
	39	110-93-0	23.635	甲基庚烯酮	0.11±0.09a	-	0.07±0.03b	0.18±0.06a	0.12±0.03a
	40	100-52-7	28.987	苯甲醛	0.44±0.09c	0.53±0.14bc	0.49±0.06bc	1.41±0.24a	1.63±0.14a
	41	5166-53-0	30.040	5-甲基-3-己烯-2-酮	0.18±0.03a	0.11±0.02b	0.08±0.03b	-	-
总含量					4.43	5.46	5.78	9.54	5.15
其他类	42	109-92-2	5.026	乙烯基乙醚	0.65±0.12b	0.92±0.39a	0.92±0.19a	1.47±0.29a	0.61±0.19b
	43	10471-14-4	6.652	1-乙氧基-1-甲氧基乙烷	0.17±0.05a	0.14±0.05a	0.28±0.12a	-	-
	44	460-13-9	10.813	1-氟化丙烷	-	-	-	0.37±0.18	0.32±0.16
	45	13442-89-2	12.868	1-(1-乙氧基乙氧基)戊烷	0.18±0.09c	0.54±0.19b	0.66±0.16b	1.58±0.21a	1.43±0.22a
	46	3658-93-3	18.92	1,1-二乙基己烷	-	-	0.04±0.01b	0.26±0.03b	0.53±0.03a
	47	488-23-3	26.64	1,2,3,4-四甲基苯	-	0.15±0.07	-	-	0.51±0.15
总含量					1.00	1.75	1.90	3.68	3.40

注：“-”表示未检出，同行肩不同字母表示差异显著(P<0.05)。

酯类物质是蒸馏酒中不可缺少的重要成分,能够使苹果蒸馏酒香气飘逸、香味浓厚,是酒体香气最重要的组成部分,可决定蒸馏酒的品质^[19]。5种处理酿造的苹果蒸馏酒中共检测出酯类物质23种,1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]苹果蒸馏酒中酯类物质分别为14种、13种、15种、15种、14种,共有酯类物质9种。其中,乙酸乙酯、正己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯含量较高,可赋予苹果蒸馏酒梨香、香蕉香、菠萝香、椰子香。在本研究中,5[#]蒸馏酒的酯类物质含量最高(132.79 mg/L),

且辛酸乙酯的含量(40.96 mg/L)也显著高于其他4种蒸馏酒(P<0.05),具有更浓郁的果香和花香^[20]。

醇类物质是蒸馏酒中含量最多的一类物质^[21],正是由于醇类物质的存在,才使得蒸馏酒醇香甘甜,酒体丰满^[22]。5种苹果蒸馏酒中共检测出醇类物质10种,1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]苹果蒸馏酒中检出醇类物质分别为9种、8种、9种、8种、8种,其中共有醇类物质7种。5种苹果蒸馏酒中异丁醇、正丁醇、异戊醇、正己醇、苯乙醇的含量较高,可赋予苹果蒸馏酒醇

香、酒精香、苦杏仁香、青草香、玫瑰花香^[23]。其中5#蒸馏酒的醇类物质含量最高(132.16 mg/L),且异戊醇的含量(101.63 mg/L)显著高于其他4种蒸馏酒($P<0.05$),具有更浓郁的清香和苦杏仁香^[24]。

蒸馏酒中酸类物质含量较少,其主要是产生于发酵过程,然后在蒸馏时被水蒸气带出。5种苹果蒸馏酒中共检测出酸类物质3种,其中乙酸和辛酸为共有酸类物质,可赋予苹果蒸馏酒刺激性酸味和奶酪味^[25]。

醛酮类物质能刺激人体的味觉器官,在高等植物之中广泛存在^[26]。在5种苹果蒸馏酒样品中共有5种醛酮类物质和6种其他类物质。在5种苹果蒸馏酒的研究中,发现醛酮类和其他类物质相较于酯类和醇类,含量更低,但也有一定的贡献作用,其中乙醛、3-辛酮、苯甲醛等能够赋予苹果蒸馏酒果香味、苹果香、特殊芳香植物味^[27]。

2.2.2 基于共有香气成分5种苹果蒸馏酒的主成分分析

在苹果蒸馏酒中,酒的香气不是由一种或者几种单独的物质决定的,而是各种成分之间相互促进、抑制和叠加的效果^[28-29]。为了判断各个热处理原料酿造的蒸馏酒香气复合情况,对5种苹果蒸馏酒中共有的23种香气化合物进行主成分分析,结果见表3。由表3可知,4个主成分的特征值分别为13.913、4.922、2.849、1.317,其方差贡献率分别为60.491%、21.398%、12.387%和5.724%,4个主成分的累计方差贡献率达100.000%,说明了主成分分析法可用于苹果蒸馏酒香气物质的分析。

表3 5种苹果蒸馏酒中23种共有香气成分主成分的方差贡献率

Table 3 Variance contribution rate of principal component of 23 common aroma components in 5 kinds of apple distilled liquors

主成分	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
PC1	13.913	60.491	60.491
PC2	4.922	21.398	81.889
PC3	2.849	12.387	92.276
PC4	1.317	5.724	100.000

5种苹果蒸馏酒酒样中23种共有香气成分主成分分析的因子负荷矩阵分析结果见表4,载荷图见图3。由表4可知,第一个主成分与20种香气物质呈正相关,3种物质成负相关,因此,第一主成分的香气贡献值主要来源于与其呈正相关的20种物质;第二主成分与14种物质呈正相关,9种物质呈负相关;第三主成分与12种物质呈正相关,11种物质呈负相关;第四主成分与13种物质呈正相关,10种物质呈负相关。由图3可知,在5种苹果蒸馏酒中,大多数香气化合物分布较为集中,但仍有少数几个物质(乙酸、正己醇等)较为散乱,说明5个热处理原料所酿得的蒸馏酒香气品质存在差异。

表4 5种苹果蒸馏酒中23种共有香气成分旋转后的因子负荷矩阵

Table 4 Factor load matrix after rotation of 23 common aroma components in 5 kinds of apple distilled liquors

序号	香气化合物	主成分			
		1	2	3	4
1	乙酸乙酯	-0.213	0.531	-0.061	0.818
2	丁酸乙酯	0.953	-0.289	-0.042	-0.078
3	2-甲基丁酸乙酯	0.597	0.555	0.554	-0.169
4	异戊酸乙酯	0.711	0.677	-0.149	-0.119
5	正己酸乙酯	0.978	-0.103	-0.101	-0.148
6	乳酸乙酯	0.650	-0.561	0.272	0.435
7	辛酸乙酯	0.984	0.020	-0.152	-0.087
8	癸酸乙酯	0.962	0.233	0.133	0.058
9	十三烷酸乙酯	0.509	0.201	0.796	-0.258
10	异丁醇	0.957	0.167	-0.211	0.107
11	正丁醇	0.944	-0.252	0.009	0.211
12	异戊醇	0.963	-0.031	-0.255	0.080
13	正己醇	0.140	-0.549	0.822	0.058
14	6-甲基-5-庚烯基-2-醇	0.849	-0.519	-0.095	0.014
15	1-壬醇	0.961	0.007	0.271	0.053
16	苯乙醇	0.983	0.177	0.002	0.049
17	乙酸	-0.562	0.202	0.802	-0.015
18	辛酸	0.928	-0.009	0.342	0.147
19	乙醛	-0.007	0.998	0.003	-0.066
20	3-辛酮	0.589	-0.628	-0.280	-0.425
21	苯甲醛	0.975	0.216	-0.036	0.039
22	乙烯基乙醚	0.021	0.984	-0.030	-0.172
23	1-(1-乙氧基乙氧基)戊烷	0.851	0.478	-0.214	0.037

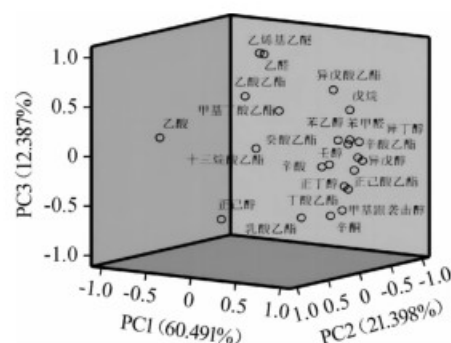


图2 5种苹果蒸馏酒中23种共有香气成分主成分分析的载荷图

Fig. 2 Loading diagram of principal component analysis of 23 common aroma components in 5 kinds of apple distilled liquors

根据23种共有香气成分指标($X_1 \sim X_{23}$)在4个主成分($Y_1 \sim Y_4$)中的载荷量,计算每个指标在不同主成分上的系数,各指标的线性组合系数是用不同指标的各主成分特征向量除以该主成分特征值的算数平方根得到^[30],具体主成分函数表达式如下:

$$Y_1 = -0.057X_1 + 0.255X_2 + 0.160X_3 + 0.191X_4 + 0.262X_5 + 0.174X_6 + 0.264X_7 + 0.258X_8 + 0.136X_9 + 0.257X_{10} + 0.253X_{11} + 0.258X_{12} + 0.038X_{13} + 0.228X_{14} + 0.258X_{15} + 0.264X_{16} - 0.151X_{17} + 0.249X_{18} - 0.002X_{19} + 0.158X_{20} + 0.261X_{21} + 0.006X_{22} + 0.228X_{23};$$

$$Y_2=0.239X_1-0.130X_2+0.250X_3+0.305X_4-0.046X_5-0.253X_6+0.009X_7+0.105X_8+0.091X_9+0.075X_{10}-0.114X_{11}-0.014X_{12}-0.247X_{13}-0.234X_{14}+0.003X_{15}+0.080X_{16}+0.091X_{17}-0.004X_{18}+0.450X_{19}-0.283X_{20}+0.097X_{21}+0.443X_{22}+0.215X_{23};$$

$$Y_3=-0.036X_1-0.025X_2+0.328X_3-0.088X_4-0.060X_5+0.161X_6-0.090X_7+0.079X_8+0.472X_9-0.125X_{10}+0.005X_{11}-0.151X_{12}+0.487X_{13}-0.056X_{14}+0.161X_{15}+0.001X_{16}+0.475X_{17}+0.203X_{18}+0.002X_{19}-0.166X_{20}-0.021X_{21}-0.018X_{22}-0.127X_{23};$$

$$Y_4=0.713X_1-0.068X_2-0.147X_3-0.104X_4-0.129X_5+0.379X_6-0.076X_7+0.051X_8-0.225X_9+0.093X_{10}+0.184X_{11}+0.070X_{12}+0.051X_{13}+0.012X_{14}+0.046X_{15}+0.043X_{16}-0.013X_{17}+0.128X_{18}-0.057X_{19}-0.370X_{20}+0.034X_{21}-0.150X_{22}+0.032X_{23}。$$

根据主成分的方差贡献率,建立综合评价模型为: $Y=0.605Y_1+0.214Y_2+0.124Y_3+0.057Y_4$ 。利用该模型计算得到5种苹果蒸馏酒品质的综合得分,并按分数高低进行排序,结果见表5。由表5可知,5°苹果蒸馏酒酒样的综合得分最高(2.866分),品质最好,其次为4°苹果蒸馏酒酒样,3°苹果蒸馏酒酒样综合得分最低,品质最差。

表5 5种苹果蒸馏酒酒样的主成分得分及综合得分

Table 5 Main components scores and comprehensive scores of 5 kinds of apple distilled liquors samples

酒样	主成分得分/分				综合得分/分	排名
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4		
5°	5.542	-1.999	-0.599	0.270	2.866	1
4°	2.141	3.614	0.765	-0.114	2.157	2
1°	-2.395	-1.443	2.502	0.462	-1.421	3
2°	-2.073	-0.591	-0.773	-1.855	-1.582	4
3°	-3.215	0.419	-1.895	1.236	-2.020	5

2.2.3 电子鼻对不同苹果蒸馏酒香气物质的分析结果

基于电子鼻分析结果对5种苹果蒸馏酒进行PCA,结果见图3。

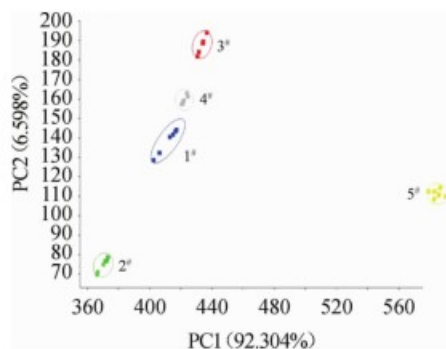


图3 基于电子鼻分析的5种苹果蒸馏酒酒样主成分分析结果

Fig. 3 Principal component analysis results of 5 kinds of apple distilled liquors samples based on electronic nose analysis

由图3可知,第一主成分方差贡献率为92.304%,第二

主成分方差贡献率为6.598%,两个主成分的累计方差贡献率为98.902%,其测出的香气物质能够充分的代表蒸馏酒的总体香气情况^[31-32]。由图3可知,5种苹果蒸馏酒均可以被电子鼻显著区分,这说明采用不同原料热处理方式酿得的苹果蒸馏酒具有各自不同的香气特色,并且电子鼻可以根据不同酒样的香气特点将其区分开来。

3 结论

酿酒苹果原料经5种不同热处理后酿造苹果蒸馏酒,GC分析结果显示,酒样中的甲醇含量从低到高依次为5°、4°、3°、2°、1°,其中4°、5°热处理酒样中的甲醇含量<2.00 g/L,分别为1.89 g/L、1.78 g/L。HS-SPME-GC-MS分析结果显示,从5种苹果蒸馏酒样中共检测鉴定出47种挥发性风味物质,包括酯类23种、醇类10种、酸类3种、醛酮类5种、其他类6种,香气物质总量从高到低依次为5°、4°、3°、2°、1°;通过构建共有香气成分分析评价模型得出,5°苹果蒸馏酒的综合得分最高(2.866分),香气成分更加突出;电子鼻技术结合PCA方法,能够很好地区分5种苹果蒸馏酒。

参考文献:

- [1] 郝俊光,戴梓茹,柯锋,等. 基于风味优化的米香型白酒低度化和现代化[J]. 食品工业, 2021, 42(4): 311-315.
- [2] 刘静,张婉菁,王汉屏. 苹果国内外精深加工研究现状及进展[J]. 陕西农业科学, 2021, 67(11): 95-98.
- [3] HERNANDEZ-ORTE P, CONCEJERO B, ASTRAIN J, et al. Influence of viticulture practices on grape aroma precursors and their relation with wine aroma[J]. J Sci Food Agr, 2015, 95(4): 688-701.
- [4] 曹风,刘璇,毕金峰,等. 不同品种苹果果胶含量及结构差异分析[J]. 中国农业科学, 2019, 52(13): 2328-2340.
- [5] 刘晨. 固态发酵苹果蒸馏酒中甲醇的生成控制研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- [6] 张香,秦丹,曾璐,等. 发酵型果酒中甲醇和杂醇油的研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 17-21.
- [7] 刘文. 桃酒中甲醇形成机理及其影响因素[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2019.
- [8] 卢鹭滨,杨帆. 低甲醇金桔蒸馏酒工艺的探究[J]. 食品工业, 2019, 40(2): 148-151.
- [9] 叶华. 热处理对黑莓果酒香气的影响[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(2): 187-191.
- [10] 周平,罗惠波,黄丹,等. 不同热处理大曲对白酒酿造的影响研究[J]. 食品科技, 2016, 41(8): 39-44.
- [11] 王鑫,梁艳英,李娜娜,等. 杨凌地区主要葡萄蒸馏酒的香气成分分析[J]. 中国酿造, 2018, 37(7): 161-167.
- [12] 罗玥. 酒中甲醇测定方法研究[D]. 成都: 西华大学, 2018.
- [13] 曹有芳,刘丹,徐俊南,等. 基于电子鼻和气相色谱-质谱联用技术分析不同品种苹果酒香气物质[J]. 中国酿造, 2020, 39(2): 182-188.
- [14] WANG M L, WANG J T, CHOONG Y M. A rapid and accurate method for determination of methanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography[J]. J Food Compos Anal, 2004, 17(2): 187-196.

- [15] 刘丽丽, 杨辉, 荆雄, 等. 基于GC-IMS和电子鼻技术分析贮酒容器对凤香型白酒香气成分的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 257-263.
- [16] NIU Y W, YAO Z M, XIAO Z B, et al. Sensory evaluation of the synergism among ester odorants in light aroma-type liquor by odor threshold, aroma intensity and flash GC electronic nose[J]. *Food Res Int*, 2018, 113: 102-114.
- [17] 刘阿静, 王娟, 王新潮, 等. 基于电子鼻技术对当归整体气味与其主要化学成分相关性的分析研究[J]. 质量安全与检验检测, 2022, 32(2): 5-8, 51.
- [18] 张少云. 低甲醇红枣蒸馏酒的固态发酵工艺研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2018.
- [19] 尤宏梅, 李凤琴, 俞志刚. 气相色谱-质谱联用法分析北大仓白酒香气成分[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(11): 1820-1824.
- [20] 李洋, 崔长伟, 李娜娜, 等. 爱格丽和小芒森葡萄酒及蒸馏酒香气成分差异的研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(11): 71-77.
- [21] 杨亮, 占杨杨, 魏刚, 等. 基于气质联用法的两种香型白酒挥发性成分差异分析[J]. 中国酿造, 2018, 37(10): 76-81.
- [22] 王咏梅, 史红梅, 陈迎春, 等. 不同冷浸渍时间对贵人香葡萄酒品质影响的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(6): 68-73.
- [23] 张志兵, 连琛, 詹瑞玲, 等. 气相色谱-质谱联用法分析不同品种苹果酿造蒸馏酒中香气成分及特征[J]. 中国酿造, 2021, 40(9): 191-195.
- [24] 宋晶晶, 王犁烨, 赵昊, 等. 不同品种葡萄皮渣蒸馏酒挥发性香气成分分析[J]. 中国酿造, 2020, 39(6): 124-132.
- [25] 王志刚, 高广慧, 张月辉, 等. 气相色谱-质谱联用法分析三沟白酒香气成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 6241-6245.
- [26] 李杰, 韩继成, 杨素苗, 等. ‘花盖梨’果实香气成分的GC-MS分析[J]. 河北农业科学, 2020, 24(5): 51-55.
- [27] 史清龙. 发酵型桑葚酒香气成分及澄清工艺的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2006.
- [28] THONGEKKAWE J, FUJII T, MASAKI K, et al. Evaluation of *Candida easanensis* JK8 β -glucosidase with potentially hydrolyse non-volatile glycosides of wine aroma precursors[J]. *Nat Prod Res*, 2019, 33(24): 3563-3567.
- [29] 程宏桢, 蔡志鹏, 王静, 等. 基于GC-MS、GC-O和电子鼻技术评价百香果酒香气特征[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 256-264.
- [30] 刘佳梦, 林丽静, 刘义军, 等. 基于主成分分析的不同品种龙眼干品质综合评价[J]. 保鲜与加工, 2021, 21(5): 127-133.
- [31] TRAN P D, VAN DE WALLE D, DE CLERCQ N, et al. Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches[J]. *Food Res Int*, 2015, 77(3): 657-669.
- [32] FAN W L, QIAN M C. Identification of aroma compounds in Chinese "Yanghe Daqu" liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography olfactometry[J]. *Flavour Frag J*, 2006, 21(2): 333-342.