

DOI: 10.13715/j.issn.2096-644X.20230420.0001

引用格式:朱良兵,陈幸莺,周希福,等.基于 GC-MS 和电子鼻解析甜酒曲和甜酒中的风味前体和风味成分[J].湘潭大学学报(自然科学版),2023,45(3):99-109.

Citation: ZHU Liangbing, CHEN Xingying, ZHOU Xifu, et al. Analysis of flavor precursors and flavor components in sweet wine koji based on GC-MS and electronic nose[J]. Journal of Xiangtan University(Natural Science Edition), 2023, 45(3): 99-109.

基于 GC-MS 和电子鼻解析甜酒曲和甜酒中的风味前体和风味成分^{*}

朱良兵¹, 陈幸莺², 周希福², 刘文杰³

(1. 湘潭市市场监督管理局, 湖南 湘潭 411104; 2. 湖南省振华检测技术有限公司, 湖南 长沙 410116;
3. 湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘 要: 为探究甜酒曲中的风味前体与其发酵甜酒之间的相关性, 该文利用电子鼻、气相色谱-质谱联用仪(GE-MS)结合感官评价对 6 种典型甜酒曲及其发酵甜酒的挥发性物质进行检测, 采用偏最小二乘回归对其相关性进行分析. 实验结果表明, 甜酒的 5 种特征风味化合物分别为苯乙醇、苯乙醛、肉豆蔻酸乙酯、月桂酸乙酯和乙酸苯乙酯. 通过酒曲 GC-MS 数据, 分别与甜酒的感官、电子鼻和 GC-MS 数据相关性分析, 初步确定了酒曲中的 9 种风味前体, 这些成分通过复杂的化学反应被转化成具有果香、花香、酒香的酯类等风味成分, 共同组成了甜酒风味图谱. 研究结果为阐明甜酒的风味形成机制及品质调控提供了重要依据.

关键词: 甜酒曲; 气相色谱-质谱联用技术; 电子鼻; 风味前体

中图分类号: TS261

文献标志码: A

文章编号: 2096-644X (2023) 03-0099-11

Analysis of flavor precursors and flavor components in sweet wine koji based on GC-MS and electronic nose

ZHU Liangbing¹, CHEN Xingying², ZHOU Xifu², LIU Wenjie³

(1. Administration for Market Regulation of Xiangtan, Xiangtan 411104, China;
2. Hunan Zhenhua Inspection Technology Co., Ltd., Changsha 410116, China;
3. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: To explore the relationship between flavor precursors in liqueur koji and its fermented liqueur, electronic nose and GC-MS were used to detect the volatile compounds in six representative koji and its fermented liqueur, and their correlations were analyzed by PLSR. The experimental results show that the characteristic flavor compounds of sweet wine were phenylethanol, phenylacetaldehyde, ethyl myristate, ethyl laurate and phenylethyl acetate. Through the correlation analysis between the GC-MS data of distiller's yeast and the sensory, electronic nose and GC-MS data of sweet wine, nine flavor precursors in sweet wine

* 收稿日期: 2023-04-20

基金项目: 湖南省教育厅重点项目 (Z1A0091)

通信作者: 刘文杰 (1973-), 男, 湖南宁乡人, 教授, 博士生导师. E-mail: lury@sina.com

koji were preliminarily identified. Through complex chemical reactions, these precursor components transformed into esters and other components with fruit fragrance, flower fragrance and wine fragrance, which together form the flavor map of sweet wine. The results of this study provide an important basis for elucidating the flavor formation mechanism and quality control of sweet wine.

Key words: rice wine starter; gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; flavor precursors

0 引言

甜酒是我国传统的发酵类食品之一,因其乙醇含量低、酸甜可口、香味舒适,含有丰富的糖分、蛋白质、氨基酸、维生素和矿物质,具备强身健体、促进血液循环等保健功能,深受大众喜爱^[1-3].甜酒多以糯米为原料,经糖化发酵等工艺酿制而成,酒体纯净,乳白或淡黄,发酵周期短^[4].甜酒曲是甜酒的糖化发酵剂,对于甜酒的风味物质形成起着决定性的作用.我国的甜酒曲分为传统甜酒曲和现代工业化甜酒曲,传统甜酒曲因原料及其配比不同而复杂多样,导致不同的甜酒曲所蕴含的微生物成分复杂、各不相同,但大多都由根霉、毛霉、酵母、曲霉等组成.现代工业化甜酒曲由纯种根霉菌及多种酶组成.甜酒曲中微生物种类的不同,基质组成不同,菌种相对丰度不同,使得酒曲本身呈现不同的气味,同时也导致其分泌的酶系以及酶的活性千差万别,最终不同甜酒曲发酵生产的甜酒风味迥异^[5].

甜酒具有风味浓郁、营养丰富、易于消化吸收等特点,受到各地消费者的喜爱.国外仅越南^[6]、韩国^[7-8]及印度^[9]等亚洲国家对甜酒的营养与功能进行了研究,国内对甜酒的研究主要集中在发酵工艺的优化、甜酒风味物质及营养成分的检测、制曲方法改良、新品开发等方面,对酒曲中的风味前体研究较少.气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)可以方便地分析食品中的脂肪酸、酯类、醛类、醇类和萜烯类化合物.采用GC-MS来测定白酒中1-丙醇的含量,精确度高、操作简单快捷^[10].本文采用电子鼻、GC-MS对6种常见酒曲及其发酵甜酒的挥发性物质进行分析,结合感官评价的结果,采用偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)分析探究酒曲中的风味前体,以阐明甜酒的风味形成机制,并为相关酒曲开发和发酵工艺优化等提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 实验材料

供试甜酒曲JQ1~JQ6为市售工业酒曲及传统酒曲;供试粳糯米(镇糯20)为2022年市售新产糯米.

1.1.2 主要仪器设备

ZFG-6LS型蒸锅(德玛仕公司,中国);SP-18S型发酵箱(Sun-Mate公司,中国);PEN3型电子鼻(AIRSENSE公司,德国);7890A-7000B气相色谱质谱联用仪(Agilent公司,美国).

1.2 方法

1.2.1 甜酒发酵工艺

以粳糯米为原料,甜酒经淘米、浸泡、蒸煮、冷却、拌酒曲、糖化发酵、过滤等工艺酿制而成.其具体制作工艺为:将洗净的糯米在清水中浸泡(10 ± 2) h后沥干,放入垫了笼布的

蒸笼,待水开后再蒸 15 min 至饭熟;用事先准备好的凉开水冲洗降温,降至 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$,然后按糯米总量的 0.3% 添加酒曲,拌入冲散后的糯米饭中,彻底搅拌均匀后装入带盖的容器,盖上盖子,保持 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 温度,保温时间 36~42 h,直到糯米饭结成整块,并且与容器壁产生间隙且能看到清澈的酒汁,闻则有浓浓的酒香。

1.2.2 甜酒感官评价

选取 10 名 (22~50 岁) 经过感官评价专业培训并具食品感官分析经验的人员建立感官评价小组,于感官品评室内,对样品的酒香、甜香、酸味、丰富度、柔和度、异杂味进行评价,对风味强度进行打分,选用 9 分法 (1=极弱,9=极强)。

1.2.3 电子鼻分析

电子鼻系统含有 10 个不同的金属氧化物传感器,组成传感器阵列。准确称量 3 g 样品于 20 mL 顶空瓶中,密封富集 30 min,进行测定。测定条件:进样流量为 400 mL/min;分析采样时间为 120 s。

1.2.4 甜酒曲及甜酒的 SPME/GC-MS 分析

SPME:萃取头为 75 μm CAR/PDMS。取 2.0 g 酒曲或甜酒样品放入 10 mL 的顶空瓶中,加盖后放入 55°C 水浴中孵育 10 min 后将 SPME 萃取头插入顶空瓶进行萃取吸附,30 min 后取出,进 GC-MS 分析。

GC:选用的色谱毛细管柱为 DB-WAX (0.25 μm , 30 cm $\times$ 0.25 mm);载气为 He;流速为 1.8 mL/min,不分流;程序升温起始柱温为 40°C ,保持 3 min,然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 100°C 后,再以 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 230°C 并保持 10 min。

MS:传输线接口温度为 280°C ,离子源温度为 230°C ,采用全扫描模式, m/z 范围为 20~500。

1.2.5 数据分析

Origin 8.5 软件绘图;采用 Unscramber version 9.7 (CAMO) 软件进行 PLSR 相关性分析。GC-MS 检测所得化合物由 NIST 质谱库检索结果结合相关文献定性。

2 结果与分析

2.1 不同酒曲的挥发性物质分析

将 6 种酒曲分别标记为 JQ1~JQ6,对其进行 GC-MS 分析,共鉴定出 137 种挥发性物质,其中烃类 39 种、醇类 42 种、醛类 10 种、酮类 8 种、酸类 9 种、酯类 20 种、含氮化合物 4 种、含硫化合物 1 种、含氧杂环化合物 4 种,结果如图 1 所示。

酒曲挥发性物质主要有醛、酮、醇、酸、烃、酯等,酒曲中的菌种与各类酶系的存在,特别是酯化酶催化酸与醇反应生成酯,使得其呈现特殊的香味^[11-12]。

从图 1 可知,酒曲挥发性物质主要以烃、醇、醛三类为主,占总量的 76%~88%。JQ1~JQ6 各类化合物差异明显,JQ2、JQ5、JQ6 挥发性物质的量较高,JQ5 总量最高,JQ1、JQ3、JQ4 挥发性物质总量相对较低,不到 JQ2 的一半。结果表明,在制曲过程中,菌种、基质、工艺、环境等对酒曲曲香的形成影响较大。

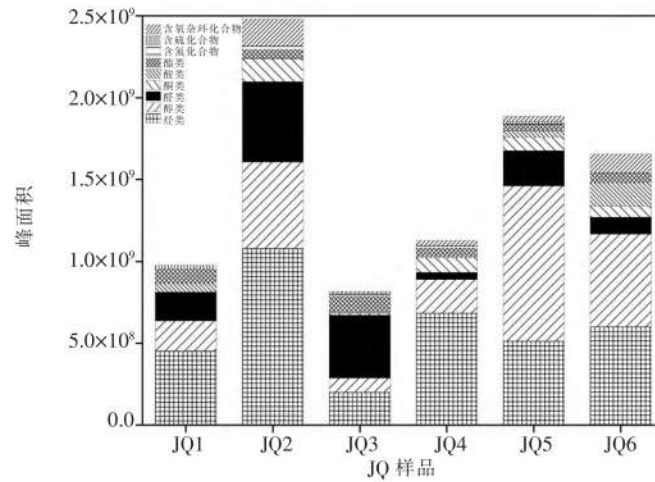


图 1 6 种 JQ 样品挥发性风味成分比较

Fig. 1 Comparison of volatile flavor components in six JQ samples

甜酒曲挥发性成分复杂, 烃类起风味修饰作用, 酒曲中检测到的烃类虽多达 39 种, 但同时在 JQ1~JQ6 中被检测到的仅有正十二烷、2, 6, 10-三甲基十四烷两种. 醇类可产生让人愉快的气味, 检测到的 42 种醇类, 无一同时出现在 JQ1~JQ6 中. 烃、醇可被氧化成醛、酮、酸, 醇类还可通过与酸作用生成酯等香气成分^[13]. 醛类物质中, 仅己醛和壬醛同时在 6 种样品中被检测到, 醛是其他风味物质的重要中间产物, 能通过羰氨反应生成可呈现特征香气的杂环类化合物^[14].

2.2 6 种甜酒的风味分析

2.2.1 6 种酒曲发酵糯米甜酒的感官分析

将 JQ1~JQ6 按照同种工艺配方对同种优质糯米进行发酵, 制得的 6 种甜酒分别标记为 TJ1~TJ6, 考察不同种类酒曲对糯米甜酒整体风味形成的影响.

对 6 种甜酒样品的酒味、甜味、酸味、丰富度、柔和度、异杂味进行感官评定, 并对风味强度打分.

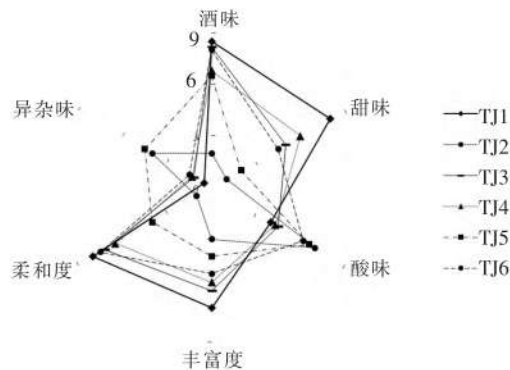


图 2 6 种甜酒样品的风味剖面图

Fig. 2 The flavor profile of six kinds of sweet wine samples

从图 2 可以看出, 不同菌种发酵的糯米甜酒在 6 种感官属性方面差异明显: TJ1 酒味、甜

味突出,甜酸比大,整体偏甜,柔和度及丰富度佳,风味浓郁绵长; TJ3 酒味、甜味、酸味尚可,柔和度较好丰富度不足,整体风味比 TJ1 寡淡; TJ4 酒味次于 TJ1,甜味尚可,酸度适中,整体酸甜可口,柔和度及丰富度也较好; TJ6 酒味突出,甜味弱,酸味足,口感偏酸,柔和度高,整体寡淡不丰富; TJ5 有异杂味、略涩,酸味过重,甜香几无,酒味不足,整体比 TJ6 差; TJ2 有明显类似煮久了饭的过熟味,酒味甜味次,整体风味不佳。

从感官评价结果可知, TJ1、TJ3 风味相对较佳, TJ4、TJ6 略显寡淡, TJ2、TJ5 风味较差,结合酒曲 GC-MS 结果,风味较差的甜酒,其发酵所用酒曲的挥发性物质总量相对较高。

2.2.2 6种甜酒的电子鼻分析

以电子鼻对6种甜酒样品进行分析,如图3所示,从电子鼻雷达指纹图谱可以看出,甜酒样品在各个传感器上的响应值存在一定差异,但图谱轮廓相似,甜酒主要的挥发性组分有短链烷烃、氮氧化合物、乙醇、芳香成分及有机硫化物,风味差异主要体现在这4个传感器上,其他传感器的响应值相差不大。TJ2 整体风味最差,酒味不足,其响应值与其他样品相差很大; TJ1 和 TJ3 风味较佳,其主要挥发性化合物的响应值较高; TJ4、TJ5、TJ6 响应值居中,其中 TJ5 在三者中值最低,这与感官评价结果基本一致,说明电子鼻可以有效区分6种甜酒样品。

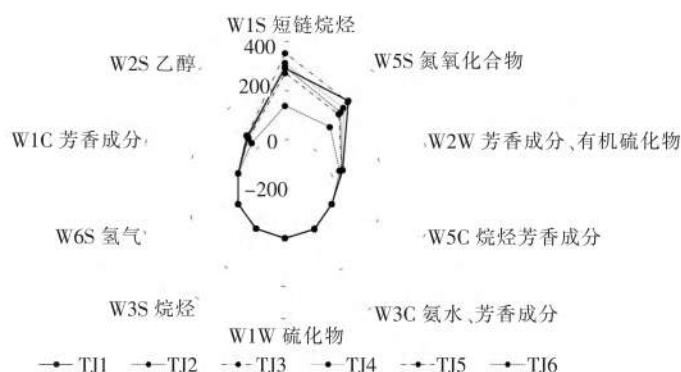


图3 6种甜酒样品的电子鼻图谱

Fig. 3 The electronic nose atlas of six kinds of sweet wine samples

2.2.3 6种甜酒的挥发性化合物分析

为了研究不同酒曲发酵对糯米甜酒风味形成的效果,采用GC-MS对 TJ1~TJ6 的挥发性物质进行分析,共鉴定出65种挥发性化合物。这65种挥发性化合物包括7种烃类、15种醇类、5种醛类、2种酮类、8种酸类、21种酯类、6种含氮化合物、1种含硫化合物,结果如图4所示。

从图4可以看出,甜酒挥发性物质主要以醇、酯两类为主,占总量的87%~96%, TJ1~TJ6 各类挥发性化合物及其总量均有明显差异。

酯类是甜酒中最丰富的挥发性香气成分,由发酵过程中酸和醇的酯化作用形成,也是特殊花果香气的重要基础,并具酒样香韵,且阈值低,对甜酒特征香气的形成有很大的贡献^[15-16]。TJ2、TJ5 酯类明显偏低,这与感官评价结果一致。样品中含量较高的酯类有:辛酸乙酯、癸酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯以及乙酸苯乙酯。癸酸乙酯有酒香和果香香气,白兰地和梨似的香韵^[12];乙酸苯乙酯具有花香^[15];棕榈酸乙酯具有微弱的蜡香、奶油香^[17];油酸乙酯具有花果香气^[17]。

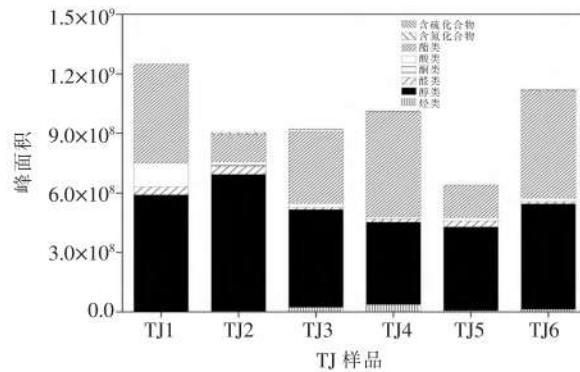


图 4 6 种甜酒样品挥发性风味成分比较

Fig 4 Comparison of volatile flavor components in six sweet wines

醇类物质是主要呈香成分, 主要源自发酵、亚麻酸降解物的氧化以及氨基酸的转化^[18]. 6 种甜酒中含量最高的醇类均为苯乙醇和异戊醇, 占总挥发醇的 93%~97%. 苯乙醇有玫瑰、茉莉、紫罗兰等多种香气, 持久性好, 微带苦味, 嗅觉阈值低^[19-20], 其在甜酒中的含量能直接影响甜酒品质. 异戊醇具辛辣味和苹果白兰地香气, 为食品安全国家标准 (GB2760—2014) 中规定允许使用的食用香料, 但不宜过高, 达到一定浓度后, 气味不愉悦. TJ1 苯乙醇含量最高, 酒体风味优良; TJ2、TJ5 苯乙醇含量相对较低, TJ2 异戊醇含量最高, 达其余样品的 2 倍多, 有明显不良风味.

样品中含量较高的酸有棕榈酸、亚油酸等长链脂肪酸, 主要源自脂肪的降解. 酮类一般由不饱和脂肪酸的氧化生成, 醛类的香气阈值通常较低^[21], 主要有壬醛、苯乙醛、苯甲醛, 壬醛具强烈的油脂气、柑橘香^[12]; 苯乙醛是芳香醛, 呈现青滋香^[17]; 烷烃类阈值高基本无气味^[17]、烯烃和环烷烃含量不高, 仅起微弱的风味修饰作用.

2.2.4 糯米甜酒的感官属性与挥发性化合物间的相关性分析

为了解甜酒挥发性化合物对甜酒样品的感官品质产生的影响, 采用 PLSR 分析了甜酒样品 65 种挥发性物质 (记为 J1~J65) 与其 6 种感官指标 (酒味、甜味、酸味、丰富度、柔和度、异杂味) 的相关性. 以挥发性物质作为 X 变量, 样品的感官评定值作为 Y 变量进行 PLSR 分析建模. 图 5 中大小椭圆分别代表模型 100% 和 50% 的解释方差, 小圆圈标记的是具有显著性的变量. 模型对 Y 变量解释方差达 88%, 对 X 变量解释方差为 68%, 且 6 种感官指标均位于两个椭圆之间, 表明该模型能很好地解释这些变量. 从图 5 可看出, 感官属性中的酒味、甜味、丰富度、柔和度位于左侧, 酸味和异杂味位于右侧, 两侧的感官属性相距较近, 说明某些挥发性化合物同时和这些属性相关.

为进一步分析与各个感官属性显著相关的物质, 进行了 PLS1 分析, 如图 6 所示. 其中 0 轴以上是正相关、以下是负相关, 阴影的柱形图表示该变量是显著相关的. 结果显示: J24 苯乙醛、J44 月桂酸乙酯、J57 乙酸苯乙酯与酒味显著正相关; J21 苯乙醇、J24 苯乙醛、J47 肉豆蔻酸乙酯、J57 乙酸苯乙酯与柔和度显著正相关; 异杂味与 J23 壬醛显著正相关, 与 J30L-丙氨酰甘氨酸及 J38 辛酸乙酯显著负相关. 综上, 甜酒的特征风味化合物有苯乙醇、苯乙醛、肉豆蔻酸乙酯、月桂酸乙酯、乙酸苯乙酯, 这与吴琼燕等^[22]、李纪涛等^[23]、韩建春等^[24]、王琨等^[25]、禹晓婷^[26]对甜酒主要风味物质的研究结果相一致. 为后续甜酒工业化生产的品质控制提供了参考依据.

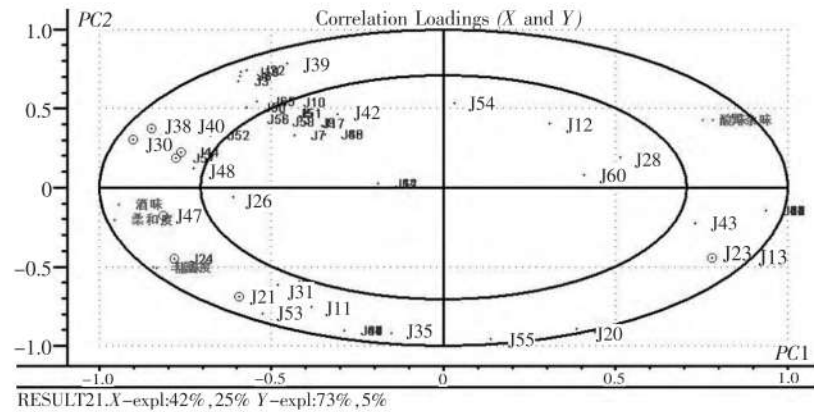


图5 甜酒的感官属性与挥发性化合物间的PLSR相关性分析

Fig 5 An overview of correlation loadings plot for volatile compounds and sensory attributes of sweet wine by PLSR

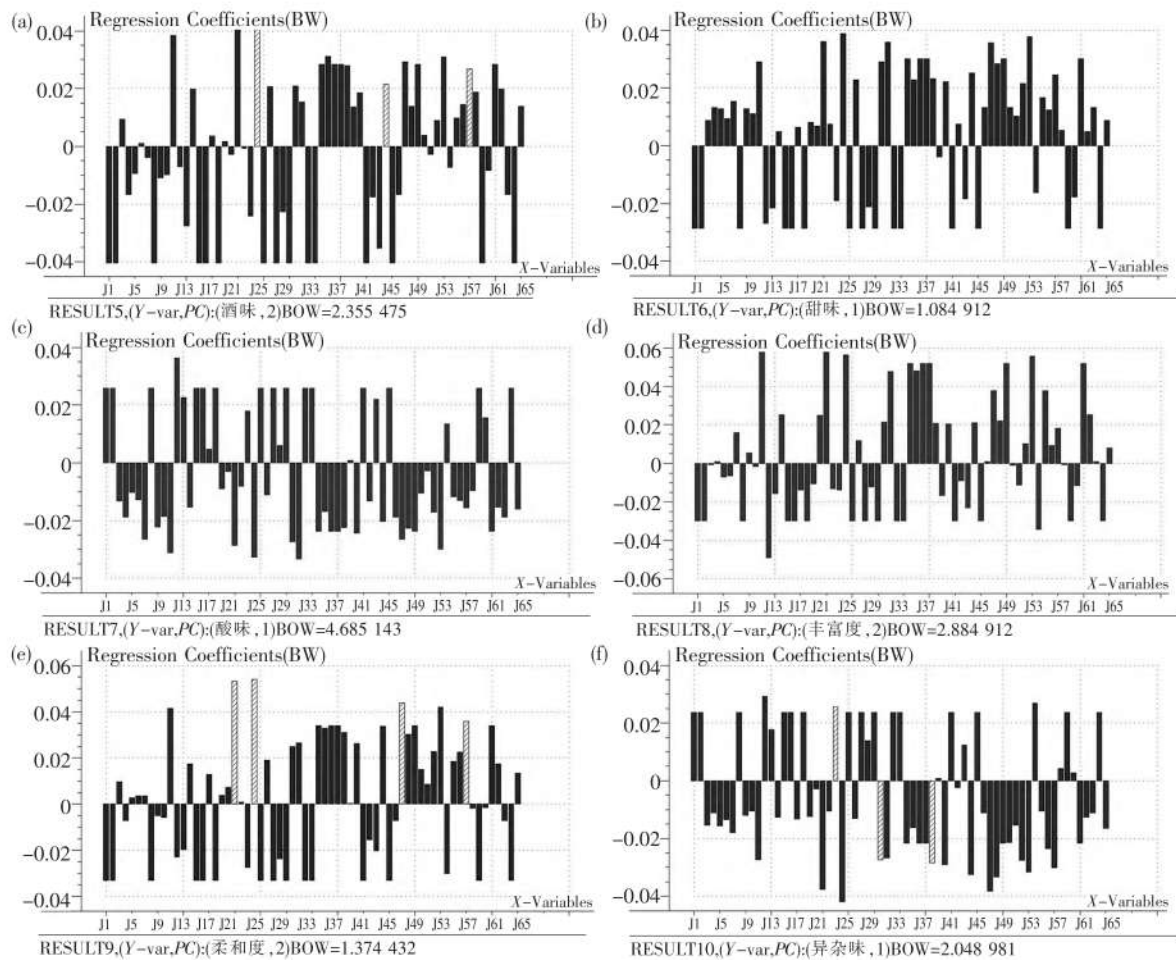


图6 甜酒挥发性化合物对其感官属性的显著性分析:

(a) 酒味; (b) 甜味; (c) 酸味; (d) 丰富度; (e) 柔和度; (f) 异杂味

Fig 6 Significance analysis of volatile compounds in sweet wine on its sensory properties;

(a) Wine aroma; (b) Sweet fragrance; (c) Sour flavour; (d) Abundance; (e) Softness; (f) Off-flavour

2.3 甜酒曲中特征风味前体的研究

2.3.1 6 种酒曲挥发性物质与甜酒感官数据的相关性分析

为探究酒曲 GC-MS 数据 (A1-A137) 与甜酒感官数据的相关性, 以酒曲 GC-MS 数据作为 X 变量, 甜酒的感官评定值作为 Y 变量, 进行 PLSR 分析, 结果如图 7 所示.

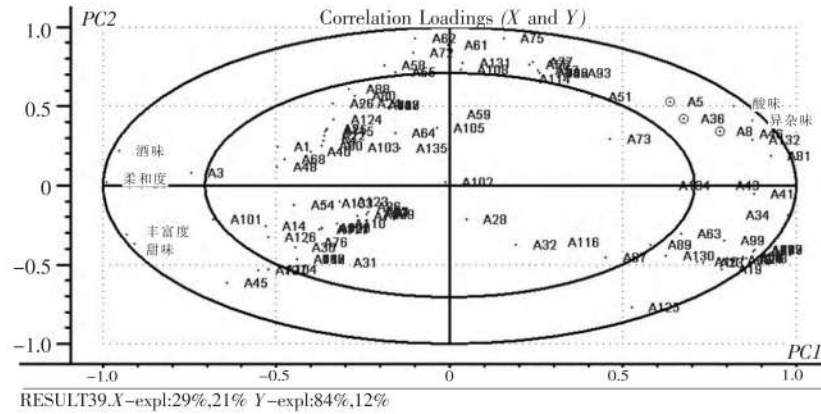


图 7 酒曲挥发性物质与甜酒感官数据的相关性分析

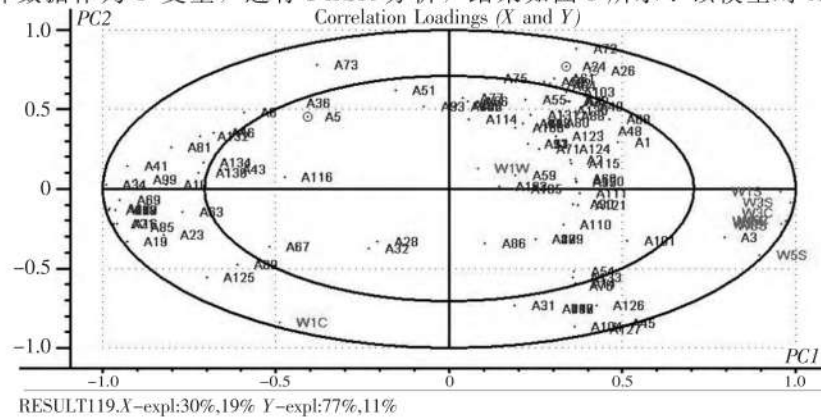
Fig. 7 An overview of correlation loadings plot for volatile components of koji and sensory attributes of sweet wine by PLSR

如图 7 所示, 该模型对 Y 变量解释方差达 96%, 而对 X 变量解释方差仅为 50%, 这可能是酒曲挥发性化合物相对于感官结果的复杂性造成的. 从图 7 中可以看出 GC-MS 数据分布较散, 感官数据分 3 组, 分别分布在第一、二、三象限, 每组间距近, 说明某些挥发性组分同时与每组感官数据相关. 感官指标均位于大小椭圆之间, 说明其能很好地被该模型解释.

PLS1 显著性分析结果显示, 酒味与 A5 1, 1, 4a-三甲基-5, 6-二亚甲基萘、A36 正十三烷显著负相关; 柔和度与 A8 9-甲基十九烷显著负相关. 显著性物质均为负相关, 这表明这 3 种烃类物质的存在限制或延缓了与酒味及柔和度有关的甜酒风味化合物的合成. 在微生物代谢对甜酒风味的影响基础上, 酒曲本身自带的曲香基质, 参与了复杂的化学反应, 在一定程度上影响了最终风味的形成.

2.3.2 6 种酒曲挥发性物质与甜酒电子鼻数据的相关性分析

为探究酒曲 GC-MS 数据与甜酒电子鼻数据的相关性, 以酒曲 GC-MS 数据作为 X 变量, 甜酒的电子鼻数据作为 Y 变量, 进行 PLSR 分析, 结果如图 8 所示. 该模型对 X 、 Y 变量解释



方差分别为 49%、88%，可能是由酒曲的挥发性物质的复杂性和电子鼻数据的专一性导致的。电子鼻 10 个传感器，8 个位于第 4 象限，且距离近，表明某些挥发性物质同时与这些传感器数据相关。除 W1W 传感器变量外，其余传感器均位于两个椭圆之间，说明该模型能较好解释这些变量。

PLS1 显著性分析结果表明，W1S 短链烷烃、W3S 烷烃及 W2S 乙醇均与 A5 1, 1, 4a-三甲基-5, 6-二亚甲基萘显著负相关；W1C 芳香成分与 A24 β -石竹烯、A26 (2S, 4R, 7R, 8R)-3, 3, 7, 11-四甲基三环 [6.3.0.0^{2,4}] 十一碳-1 (11)-烯显著负相关。这表明酒曲中 1, 1, 4a-三甲基-5, 6-二亚甲基萘、 β -石竹烯以及 (2S, 4R, 7R, 8R)-3, 3, 7, 11-四甲基三环 [6.3.0.0^{2,4}] 十一碳-1 (11)-烯的存在影响了相应传感器上某些烷烃类、醇类及芳香物质的合成。

2.3.3 6 种酒曲挥发性物质与甜酒挥发性化合物的相关性分析

采用 PLSR 对酒曲 GC-MS 数据与甜酒 GC-MS 数据的相关性进行分析，以酒曲 GC-MS 数据作为 X 变量，甜酒 GC-MS 数据作为 Y 变量，结果如图 9 所示，模型对 X、Y 变量解释方差分别为 50%、70%。由于 GC-MS 数据的复杂性，多种化合物都聚集到了一起，这为挑选目标化合物增加了难度。因此，为了研究与每个特征风味成分相关性较大的化合物，建立了 PLS1 回归模型。

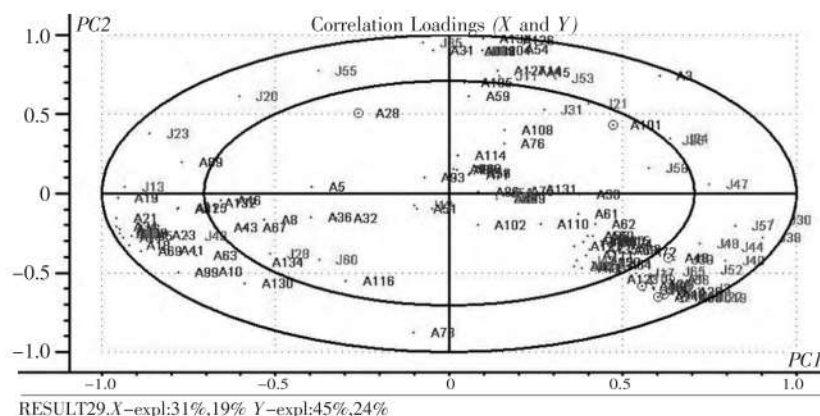


图9 酒曲挥发性物质与甜酒挥发性物质的相关性分析

Fig 9 An overview of correlation loadings plot for volatile components of koji and sweet wine by PLSR

甜酒风味成分中的 J1 正十三烷，J2 阿尔法-科帕烯，J3 β -石竹烯，J4 (-) α -古芸烯，J6 β -杜松烯，J7 (3R)-2, 2, 5a β , 9 β -四甲基-3 β , 9a β -甲基脱氢-1-苯并氧杂环庚烯，J11 3-脱氧-17B-雌二醇，J16 苯甲醇，J17 柏木脑，J19 喇叭茶醇，J20 α -桉叶醇，J21 苯乙醇，J23 壬醛，J26 苯甲醛；J30 L-丙氨酰甘氨酸，J48 棕榈酸乙酯，J52 油酸乙酯和 J53 亚油酸乙酯在酒曲曲香成分中同样存在。

PLS1 显著性分析结果表明：J6 与 A1 5, 5, 9-三甲基-3-亚甲基-苯并环庚烯显著正相关；J13 异戊醇与 A28 正十二烷显著正相关 J17 与 A10 38-甲基-9-十四碳烯酸显著正相关；J22 (2R)-2, 3, 4, 4a, 5, 6, 7, 8-8H- α , α , 4a β , 8 β -四甲基-2-萘甲醇与 A24 β -石竹烯、A26 (-) α -古芸烯显著正相关；J38 辛酸乙酯与 A1、A68 喇叭茶醇显著正相关；J40 葵酸乙酯与 A1 显著正相关；J44 月桂酸乙酯、J47 肉豆蔻酸乙酯与 A68 显著正相关；J48 与 A24、A26、A40 白菖醇、A48 1-鲸蜡醇显著正相关、A101 L-丙氨酰甘氨酸；J50 13-甲基肉豆蔻酸乙酯与

A1、A26、A40、A48、A68 显著正相关; J52 与 A24、A26、A40、A48、A68 显著正相关; J56 正己酸乙酯与 A40、A68 显著正相关。

酒曲中的风味物质通过一系列复杂的生化反应, 参与到甜酒风味的形成过程中, 例如酒曲中的 1-鲸蜡醇, 可通过氧化先生成 1-十六烷醛, 1-十六烷醛再被氧化生成 1-棕榈酸, 1-棕榈酸经与乙醇反应, 可生成风味化合物棕榈酸乙酯, 这与大多数研究结论相吻合, 即酯类可由醇类和酸类合成^[12,15-16,27-28]。喇叭茶醇, 一种倍半萜类环烷醇, 通过开环、迁移重排等反应可能生成多种脂肪醛^[29], 这部分物质进一步被氧化成脂肪酸, 并通过与发酵体系中丰量的乙醇反应, 生成多种脂肪酸乙酯, 如辛酸乙酯、葵酸乙酯、月桂酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、13-甲基肉豆蔻酸乙酯, 其中月桂酸乙酯与肉豆蔻酸乙酯, 作为甜酒显著的特征风味化合物, 可使其具有优良酒香香韵及柔和度。

综上, 初步确定甜酒曲中的风味前体物质为 5, 5, 9-三甲基-3-亚甲基-苯并环庚烯、 β -石竹烯、(-)- α -古芸烯、正十二烷、白菖醇、1-鲸蜡醇、喇叭茶醇、L-丙氨酰甘氨酸及 8-甲基-9-十四碳烯酸, 共 9 种, 在甜酒发酵过程中, 通过复杂的化学反应被转化成具有果香、花香、酒香的酯类、醇类、醛类等成分, 共同组成甜酒风味图谱。

3 结论

本研究主要利用电子鼻、GC-MS 分析了酒曲及其发酵甜酒的挥发性物质, 并结合感官评价和 PLSR 对酒曲中的风味前体与甜酒中的风味物质的相关性进行了探讨。通过甜酒样品的感官评价、电子鼻及 GC-MS 数据结合酒曲样品 GC-MS 数据分析发现, 不同种类的酒曲香气成分差异明显, 直接影响甜酒的风味形成; 采用相关性分析初步确定了酒曲中的 9 种风味前体物质为 5, 5, 9-三甲基-3-亚甲基-苯并环庚烯、 β -石竹烯、(-)- α -古芸烯、正十二烷、白菖醇、1-鲸蜡醇、喇叭茶醇、L-丙氨酰甘氨酸及 8-甲基-9-十四碳烯酸。通过分析甜酒 GC-MS 与其感官间的相关性, 确定了甜酒特征风味化合物为苯乙醇、苯乙醛、肉豆蔻酸乙酯、月桂酸乙酯、乙酸苯乙酯。酒曲中的风味前体在发酵过程中直接或间接影响甜酒酯类、醇类等风味物质的形成, 为进一步阐明甜酒的风味形成机制、酒曲的选用提供了依据, 为甜酒工业化生产及品质控制提供了参考。

参 考 文 献

- [1] YU L J, DING F, YE H. Analysis of characteristic flavour compounds in Chinese rice wines and representative fungi in wheat Qu samples from different regions[J]. Journal of the institute of brewing, 2012, 118 (1): 114-119.
- [2] LIU T B, ZHOU Y, ZHU Y B, et al. Study of the rapid detection of γ -aminobutyric acid in rice wine based on chemometrics using near infrared spectroscopy[J]. Journal of food science and technology, 2015, 52(8): 5347-5351.
- [3] JIN Z, CAI G, WU C, et al. Profiling the key metabolites produced during the modern brewing process of Chinese rice wine[J]. Food research international, 2021, 139: 109955.
- [4] 杨勇, 陈卫平, 马蓁, 等. 甜酒酿营养成分分析与评价[J]. 中国酿造, 2011(6): 182-184.
- [5] 刘盛钢. 传统糯米甜酒抗氧化的物质基础及酒曲菌群分析研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021.
- [6] CAO K P, QUANG M N, DINH Q N, et al. Anatomical evaluation for successful dye laser treatment of port wine stain in Vietnamese patients[J]. Open access macedonian journal of medical sciences, 2019, 7(2): 208-210.
- [7] KIM S, RAMOS S, JEONG C, et al. Growth performance and blood profiles of Hanwoo steers at fattening

- stage fed Korean rice wine residue[J]. Journal of animal science and technology, 2020, 62(6):812-823.
- [8] KIM M, PARK S. Research trends on quality characteristics and physiological functions of Korean traditional makgeolli (Korean rice wine) : A literature review[J]. Journal of the Korean society of food science and nutrition, 2019, 48(2):149-160.
- [9] BHANU M T T, KUMAR D J P P. Attitude of millennial's of bangalore towards wine and impact of pairing indian wines with indian flavors of food[J]. International journal of psychosocial rehabilitation, 2019: 278-294.
- [10] 葛城,费俊杰,谢铁羲. 白酒中 1-丙醇的气相色谱-质谱联用测定法[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2018, 40(3):12-15
- [11] ZENG X W, TABRIZI M R, NOUR M J, et al. *Daqua* traditional Chinese liquor fermentation starter[J]. Journal of the institute of brewing, 2011, 117(1): 82-90.
- [12] 唐杰. 赤水晒醋曲品质、微生物多样性及制曲工艺的探究[D]. 重庆:西南大学, 2018.
- [13] WANG Z M, LU Z M, YU Y J, et al. Batch-to-batch uniformity of bacterial community succession and flavor formation in the fermentation of Zhenjiang aromatic vinegar[J]. Food microbiology, 2015, 50:64-69.
- [14] SHI X, ZHANG X, SONG S, et al. Identification of characteristic flavour precursors from enzymatic hydrolysis-mild thermal oxidation tallow by descriptive sensory analysis and gas chromatography-olfactometry and partial least squares regression[J]. Journal of chromatography B, 2013, 913-914: 69-76
- [15] 陈丽花,任丽霞,李东娜,等. 甜酒曲中优质酵母菌的分离鉴定及其产香特性分析[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 142-149.
- [16] 赵婷婷,卢倩文,宋菲菲,等. 1 株产香真菌的筛选及其协同米根霉对米酒发酵的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 42-48.
- [17] 仲桢玉,杨娟,张明,等. 5 种酒曲发酵葛根酒的风味物质分析[J]. 贵州医科大学学报, 2017, 42(7): 772-777.
- [18] 李华敏,孙舒扬,黄萍萍,等. 戴尔有孢圆酵母 WA19 与酿酒酵母 F33 混合发酵在樱桃酒酿造中的应用[J]. 食品科学, 2018, 39(24): 123-130.
- [19] 甄会英,王颖,李长文,等. 气相色谱法测定葡萄酒中高级醇[J]. 食品科技, 2005(4): 74-76.
- [20] 盖禹含,辛秀兰,杨国伟,等. 不同酵母发酵的蓝莓酒香气成分 GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 171-174.
- [21] 沙坤,郭江南,郎玉苗,等. 牦牛干巴和黄牛干巴挥发性风味特征与差异分析[J]. 农业机械学报, 2015, 46(12): 233-239.
- [22] 吴琼燕,林捷,简佩雯,等. 甜酒药曲理化品质及糯米酒香气成分研究[J]. 食品工业, 2016, 37(12): 130-134.
- [23] 李纪涛,蒋和体,束俊霞,等. 紫薯糯米黄酒的发酵规律及其香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2014, 35(20): 221-225.
- [24] 韩建春,魏婧,姜帆,等. 米酒发酵工艺条件对香气成分的影响[J]. 东北农业大学学报, 2013, 44(8): 6-13.
- [25] 王琨,伍时华,赵东玲,等. 霉菌复合菌株对糯米酒风味物质的影响[J]. 酿酒科技, 2015(8): 28-32.
- [26] 禹晓婷. 黑糯米酒工艺优化及发酵过程代谢组学研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2019.
- [27] 蓝彩红. 拟内孢霉酵母协同根霉发酵对甜酒风味的影响及机理[D]. 长沙:中南林业科技大学, 2021.
- [28] 彭旭怡,郑经绍,刘宇航,等. 基于电子鼻、顶空气相色谱-离子迁移谱分析比较不同杀菌处理紫米甜酒酿中的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 259-268.
- [29] 王东平. 自由基促进的环烷醇的开环反应和杂芳基迁移反应[D]. 苏州:苏州大学, 2018.

(责任编辑:胡 丁)