

基于气相色谱—离子迁移谱分析杨梅酒和糯米杨梅酒的风味特征

The flavor characteristics of bayberry wine and glutinous rice bayberry wine were analyzed based on gas chromatography-ion migration spectrum

鲜灵芝 刘金阳 鲁金花 谢 定

XIAN Ling-zhi LIU Jin-yang LU Jin-hua XIE Ding

(长沙理工大学化学与食品工程学院, 湖南 长沙 410114)

(College of Chemistry and Food Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China)

摘要:采用气相色谱—离子迁移谱比较新品糯米杨梅酒与杨梅酒的挥发性成分,同时进行感官评定。结果表明,杨梅酒的挥发性物质主要有丁酸乙酯、异丁酸乙酯、正己酸乙酯、丙酸乙酯、辛酸乙酯、戊醛和 2-甲基丁醛等;糯米杨梅酒的挥发性物质主要有:异戊酸乙酯、戊酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸叶醇酯、乳酸乙酯、丙醛、辛醛、反式-2-己烯醛、3-羟基-2-丁酮和二异丁基酮等。两种样品成分差别明显,糯米杨梅酒的挥发性物质更丰富,感官评分更高。

关键词:气相色谱—离子迁移谱;糯米杨梅酒;杨梅酒;挥发性物质

Abstract: The volatile components of glutinous rice bayberry wine and bayberry wine were compared by gas chromatography-ion migration spectrum, and the sensory evaluation was made at the same time. The volatile substances of bayberry wine mainly include ethyl butyrate, ethyl isobutyrate, ethyl orthocaproate, ethyl propionate, ethyl caprylate, glutaldehyde and 2-methylbutyraldehyde. The volatile substances of glutinous rice bayberry wine mainly include: ethyl isovalerate, ethyl valerate, isobutyl acetate, leaf alcohol acetate, ethyl lactate, propyl aldehyde, octyl aldehyde, trans-2-hexenal aldehyde, 3-hydroxy-2-butanone and diisobutyl ketone, etc. The composition of the two samples was significantly different. The volatile matter of glutinous rice bayberry wine was more abundant and the sensory score was higher.

基金项目: 国家科技部“十三五”重点研发计划(编号: 2017YED0401104); 双一流学科建设基金(编号: 097-000300107)

作者简介: 鲜灵芝, 女, 长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者: 谢定(1962—), 男, 长沙理工大学教授, 博士。

E-mail: 1829365312@qq.com

收稿日期: 2020-10-10

Keywords: gas chromatography-ion migration spectrum; glutinous rice bayberry wine; bayberry wine; volatile components

杨梅, 属于杨梅科, 主要生长中国长江以南, 是亚洲重要的经济水果作物^[1]。杨梅含有碳水化合物、氨基酸、有机酸、一定量的蛋白质、多种维生素以及钙、铁、磷等矿物质等丰富的营养成分, 具有较高经济价值和药用价值^[2-4]。但杨梅的成熟期正值高温多雨季节, 其果实极易受到机械损伤和微生物降解, 采摘后呼吸作用增强, 贮藏时间较短, 一般在 4 °C 下仅能贮藏 9~12 d^[5-6]。目前, 杨梅酒是主要的加工方式, 中国对杨梅酒的研究主要集中在对杨梅酒工艺优化和品质改善方面^[7-8]。国外对杨梅酒的报道较少, 主要集中在石榴、芒果和葡萄等其他果酒上^[9-11]。

糯米富含淀粉, 其中支链淀粉占 98%~99%, 也因其易吸水糊化、易糖化的特点, 常被用来酿造米酒^[12]。由于淀粉酶不完全分解支链淀粉, 形成的糊精和低聚糖会增加米酒的黏稠度, 使得米酒柔和不刺激。也因其易吸水糊化、易糖化的特点, 常被用来酿造米酒^[12]。由于淀粉酶不完全分解支链淀粉, 形成的糊精和低聚糖会增加米酒的黏稠度, 使得米酒柔和不刺激。目前, 有关黑豆和桑葚等^[13-14]原料与糯米相结合来酿酒的报道, 但未见与杨梅相结合报道。

目前, 对果酒的香气成分检测方法主要有电子鼻^[15]、顶空固相微萃取气相色谱质谱法^[16]等其他方法, 这些方法存在一定的缺陷: 样品被破坏, 灵敏度较低, 前处理复杂等^[17]。气相离子迁移谱技术(Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry, GC-IMS)结合了气相色谱和离子迁移谱的检测手段, 两种技术手段的优势结合使 GC-IMS 具有灵敏度高, 适合痕量物质的检测; 快速方便, 操作简

单;无需前处理;在大气压下可进行检测,无需真空环境^[18-20]。目前 GC-IMS 检测手段在杨梅酒香气成分分析方面尚未报道。

试验拟以杨梅汁和米酒糖化液为原料,结合两者特点来酿造出一种营养丰富、口感舒适的复合果酒产品。采用 GC-IMS 分析测定糯米杨梅酒 (glutinous rice bayberry wine, GBW) 与杨梅酒 (bayberry wine, BW) 的香气成分,结合感官评定作对比,以期为杨梅酒的新产品开发提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

杨梅汁、杨梅和中山酵母菌:靖州县中山杨梅科技有限责任公司;

白砂糖、糯米:市售;

甜酒曲:安琪酵母股份有限公司;

壳聚糖:国药集团化学试剂有限公司;

无水碳酸钾、酒石酸钾:AR 级,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

电热鼓风干燥箱:101-2AB 型,北京中兴伟业仪器有限公司;

恒温恒湿箱:HWS-150B 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

气相色谱—离子迁移谱仪:FlavourSpec® 型,德国 G. A.S.公司。

1.3 方法

1.3.1 工艺流程

(糯米糖化液)→杨梅汁→巴氏杀菌→酵母活化、接种→恒温发酵→过滤→4℃冷藏 7 d→澄清→降酸→成品酒

1.3.2 操作要点

(1) 糖化液制备:将糯米浸泡 10 h,清洗、沥干,蒸 40 min,蒸熟后淋饭冷却至 35℃左右,接种酒曲。其添加量是糯米质量的 0.4%。将糯米倒至发酵瓶,于恒温箱 30℃发酵 3 d,发酵结束后将酒渣过滤,留下糖化液。

(2) 发酵条件:参照叶林林等^[16]修改如下:SO₂(按偏重亚硫酸钾 160 mg/L) 80 mg/L 添加至杨梅汁,糯米糖化液与杨梅汁配比(V_{糯米糖化液}:V_{杨梅汁})为 1:3;初始糖度为 20°Brix;酵母菌接种量为 0.3 g/L;发酵温度为 26℃;定期检测发酵果酒的含糖量和酒精度,当酒精度不再变化则发酵结束。

(3) 澄清:添加 100 mg/L 的壳聚糖于杨梅酒中,搅拌后常温放置 5 d。

(4) 降酸:添加 1.6 g/L 酒石酸钾和 0.8 g/L 碳酸钾于杨梅酒中,搅拌后常温放置 3 d。

1.3.3 气相色谱条件 分析时间 40 min,色谱柱类型 RTX-wax 30 m 0.53 mm,柱温 60℃,采用自动顶空进样,进样体积 100 μL,孵育时间 15 min,孵育温度 60℃,进样针温度 85℃,孵化转速 500 r/min,载气/漂移气为 N₂。

1.3.4 感官分析 组建专业感官评定组,成员 20 人。参照 GB/T 15038—2006《葡萄酒果酒通用试验方法》和李文辉等^[4]加以修改来制定感官评价标准(见表 1),根据该标准对两种果酒进行感官评价。

1.4 数据处理

仪器配套的分析软件包括 VOCal 和三款插件,Reporter 插件可直接对比样品之间的谱图差异(二维俯视图、三维谱图和差异谱图);Gallery Plot 插件用于指纹图谱对比,直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异;Dynamic PCA 插件用于动态主成分分析和相似度分析图分析。

2 结果与分析

2.1 杨梅酒和糯米杨梅酒的挥发性物质差异对比

在图 1 气相色谱离子迁移谱谱图中的绿色区域内,对比 BW 样品组和 GBW 样品组,糯米杨梅酒的挥发性物质含量比杨梅酒组高。

为了更加清晰地凸显杨梅酒与糯米杨梅酒的差异,可通过差异图来进行对比。以 BW 组的谱图为参照,GBW 组的谱图中浓度相同的物质颜色抵消为白色;GBW 样品中的蓝色区域表示该物质浓度低于 BW 组,蓝色越深,表示 GBW 组该物质的浓度越低;GBW 样品中的红色区域表示该物质浓度高于 BW 组,红色越深,表示 GBW 组该物质的浓度越高。如图 2 所示,糯米杨梅酒中乙醇出峰

表 1 杨梅酒的感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation criteria of bayberry wine

项目	评分标准	评分
色泽 (15 分)	澄清,透明,无明显悬浮物,具有杨梅酒应有的色泽	13~15 分
	澄清,无明显悬浮物,与杨梅酒光泽不完全相符	10~13 分
	比较浑浊,有悬浮物	10 分以下
	具有纯正、优雅、愉悦和和谐的果香、花香和酒香	33~35 分
香气 (35 分)	果香、酒香较好	29~32 分
	果香、酒香较少,但无其他异味	25~28 分
	香气不纯正,有异味	25 分以下
滋味 (50 分)	酒体丰满、醇厚协调、酸甜适口、舒服、爽口	46~50 分
	酒体较为丰满、酸甜比较适口、舒服	40~45 分
	酒体良好、略酸、纯正无杂	35~40 分
	酸、涩、苦、平淡,有异味	35 分以下

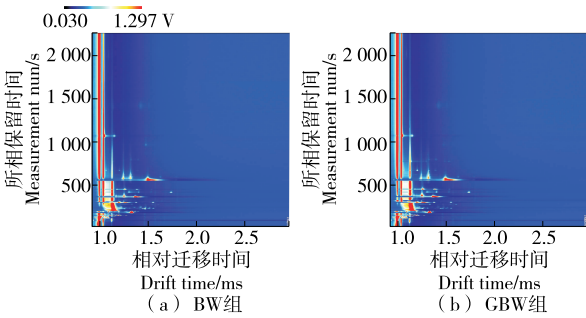


图 1 杨梅酒和糯米杨梅酒的气相色谱离子迁移谱谱图
Figure 1 GC-IMS spectra of bayberry wine and glutinous rice bayberry wine

位置(红色箭头处)呈现红色,即糯米杨梅酒中乙醇含量高于杨梅酒;糯米杨梅酒谱图中出现大量红色斑点,即大量挥发性物质在糯米杨梅酒中含量明显高于杨梅酒。

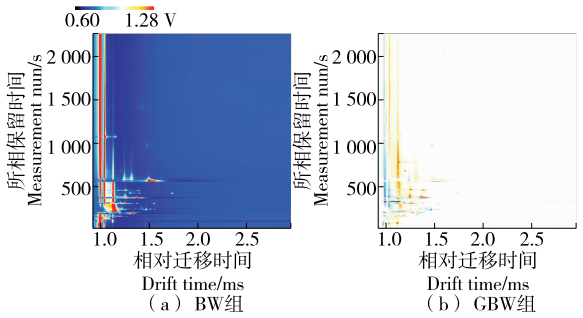


图 2 杨梅酒和糯米杨梅酒的气相色谱离子迁移谱差异图
Figure 2 GC-IMS difference map of bayberry wine and glutinous rice bayberry wine

2.2 挥发性成分

由表 2 可知,经过软件 GC-IMS Library Search(内置 NIST 2014、IMS数据库)分析,对杨梅酒和糯米杨梅酒的

表 2 两种杨梅酒的挥发性化合物的定性分析

Table 2 Qualitative analysis of volatile compounds in two kinds of bayberry wine

化合物	保留指数	保留时间/s	迁移时间/ms	香味
乙酸乙酯	885.4	293.458	1.331 91	菠萝香,苹果香、水果香
癸酸乙酯	1 651.9	2 154.747	1.618 27	果香和酒香香气,梨和白兰地香
2-甲基丁醛	915.9	311.920	1.401 56	稀释后呈咖啡和可可香气,微带果香
辛酸乙酯	1 376.0	1 089.692	1.481 92	白兰地酒香、水果香、甜香、百合花香
乙酸丙酯	958.5	339.718	1.473 18	具有柔和的水果香味
戊醛	986.1	359.832	1.424 56	稀释后具有令人愉快的水果香气
丙酸乙酯	958.2	339.469	1.450 32	菠萝香味
正己酸乙酯	1 200.4	708.444	1.793 99	具有曲香、菠萝香型的香气
异丁酸乙酯	967.4	345.816	1.558 58	有水果香味
丙醇	1 041.3	427.313	1.249 48	—
丁酸乙酯	1 030.1	412.698	1.555 51	具有甜果香,菠萝、香蕉、苹果香
异戊醇单体	1 181.8	677.714	1.246 31	—
异戊醇二聚体	1 180.5	675.666	1.490 44	—
乙酸异戊酯单体	1 105.9	532.077	1.306 25	有香蕉和梨的气味
异丁醇	1 076.4	478.358	1.370 12	具酒精味
正丁醇单体	1 123.0	565.864	1.182 06	—
异戊酸乙酯	1 075.9	477.386	1.257 76	有果子香气
丙酮	828.2	261.752	1.110 00	有芳香气味
异戊酸	824.1	259.610	1.215 99	稀释后则有甜润的果香,笃斯越橘样香
乙酸异戊酯二聚体	1 104.5	529.404	1.742 68	有香蕉和梨的气味
二异丁基酮	1 181.4	677.032	1.320 19	—
乙酸	1 412.2	1 191.615	1.150 16	有刺鼻的醋酸味
丙醛	835.0	265.322	1.150 46	略微带有刺激性的水果气味
正己醇	1 303.6	911.256	1.325 01	青草味、草药味、甜香
戊酸乙酯	1 122.4	564.649	1.262 49	有苹果似的水果香气
乙二醇	1 645.7	2 122.085	1.093 41	无色无臭
辛醛	1 303.3	910.616	1.401 03	有很强水果香味
反式-2-己烯醛	1 214.8	733.326	1.191 89	具有青香、醛香、果香、辛香、脂肪香
3-羟基-2-丁酮	1 243.2	784.864	1.066 81	有令人愉快的奶油香味
乙酸异丁酯	1 009.3	386.798	1.609 73	有成熟水果香味
2-甲基吡嗪	1 243.5	785.501	1.398 36	具有坚果香、霉香、烤香、壤香
丁醛	903.1	304.061	1.286 36	极度稀释则带有飘逸的清香
乙酸叶醇酯	1 293.5	888.721	1.300 92	强烈的香蕉香气息的化合物
乳酸乙酯	1 293.8	889.404	1.535 41	有朗姆酒、水果和奶油的香气、青草香
正丁醇二聚体	1 122.0	563.920	1.387 86	—

挥发性物质定性分析,共得到 35 种物质,其中包括 3 种物质的单体与二聚体。挥发性物质主要分为:醇类、醛类、酮类、吡嗪和酯类,其香味主要有菠萝、香蕉、苹果、梨香等果香,淡淡的花香,朗姆酒、白兰地酒等酒香及其他香味。

图 3 为杨梅酒和糯米杨梅酒的挥发性物质指纹图谱。杨梅酒和糯米杨梅酒样品均做 3 组平行试验。由图 3 可知,每种样品的完整挥发性有机物信息以及样品之间挥发性有机物的差异。在橙色长方形区域内,挥发性物质酯类:丁酸乙酯、异丁酸乙酯、正己酸乙酯、丙酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯和乙酸丙酯;挥发性物质醛类:戊醛和 2-甲基丁醛;挥发性物质醇类:异戊醇单体和丙醇,这些物质在杨

梅酒中的浓度高于糯米杨梅酒。杨梅酒的挥发性物质主要为酯类。在绿色长方形区域内,正丁醇、异丁醇、乙酸异戊酯和异戊醇二聚体这些物质在两种酒内含量相当。在红色长方形区域内,挥发性物质酯类:异戊酸乙酯、乙酸异戊酯二聚体、戊酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸叶醇酯和乳酸乙酯;挥发性物质醇类:异丁醇、乙二醇、正己醇和正丁醇二聚体;挥发性物质醛类:丙醛、辛醛、反式-2-己烯醛和丁醛;挥发性物质酮类:3-羟基-2-丁酮、二异丁基酮和丙酮;挥发性物质酸类:异戊酸和乙酸;挥发性物质吡嗪类:2-甲基吡嗪,这些物质在糯米杨梅酒中含量较高,这些物质中除了有大量酯类物质,还有醇类、醛类、酮类和有机酸等物质,糯米杨梅酒中挥发性物质多于杨梅酒。

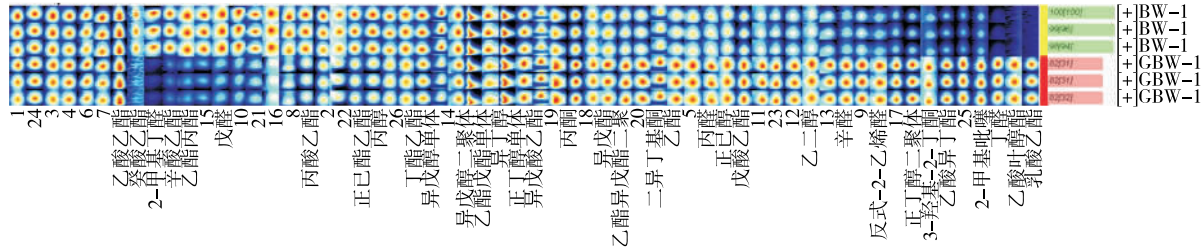


图 3 杨梅酒和糯米杨梅酒的挥发性物质指纹图谱

Figure 3 Fingerprints of volatile substances in bayberry wine and glutinous rice bayberry wine

2.3 PCA 分析

由图 4、5 可知,BW 和 GBW 组之间的距离相距较远,则两组样品的挥发性物质成分差别较大。结合表 3 可知样品间相似度的欧氏距离越大,其相似度越低。因

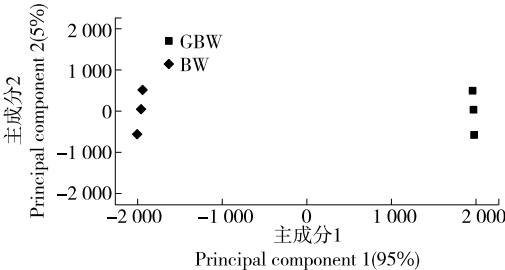


图 4 杨梅酒和糯米杨梅酒的 PCA 分析图

Figure 4 PCA analysis of bayberry wine and glutinous rice bayberry wine

此,杨梅酒和糯米杨梅酒两种样品差异明显。

2.4 糯米杨梅酒和杨梅酒的感官评价

经过 20 位专业评委对两种酒进行感官评价,结果见表 4。在酒香、果香、花香和滋味方面,糯米杨梅酒均优于杨梅酒。色泽方面,两种果酒酒体澄清,透明,无明显悬浮物。因糯米杨梅酒原料中含少量米白色的糖化液,导

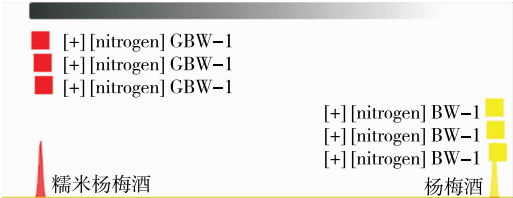


图 5 杨梅酒和糯米杨梅酒的相似度图

Figure 5 Similarity diagram of bayberry wine and glutinous rice bayberry wine

表 3 样品间欧氏距离

Table 3 Euclidean distance between samples

全距离矩阵	BW-1	BW-1	BW-1	GBW-1	GBW-1	GBW-1
BW-1	0					
BW-1	10 431	0				
BW-1	33 969	6 854	0			
GBW-1	2 641 962	2 628 712	2 630 001	0		
GBW-1	2 592 737	2 560 082	2 545 822	10 210	0	
GBW-1	2 562 468	2 514 448	2 487 681	32 661	6 463	0

表 4 糯米杨梅酒和杨梅酒的感官评价结果

Table 4 Sensory evaluation results of glutinous rice bayberry wine and bayberry wine

样品	色泽	香味	滋味	总分
杨梅酒	13.6±0.55	28.6±0.55	41.6±1.14	83.8±1.10
糯米杨梅酒	11.4±1.14	33.0±0.71	46.0±1.00	90.4±0.89

致杨梅酒色泽更红。香气方面,糯米杨梅酒的香气更加丰富和浓郁,具有纯正、优雅、愉悦和和谐的果香、花香和酒香。杨梅酒香味纯正,果香和酒香较好,无其他异味。滋味方面,相比于杨梅酒,糯米杨梅酒的酒体更加饱满、醇厚协调、酸甜适口。综上所述,糯米杨梅酒比杨梅酒更甚一筹。

3 结论

经过 GC-IMS 分析杨梅酒和糯米杨梅酒的挥发性物质,共鉴定出 35 种物质,主要包括酯类、醇类、醛类、酮类和吡嗪。结合气相色谱离子迁移谱图、差异图、指纹图和 PCA 分析等,糯米杨梅酒的挥发性物质比杨梅酒样品更丰富,且差别明显。在感官评价中,通过色泽、香味、滋味的比较,糯米杨梅酒香味更加浓郁,滋味饱满,酒体透明,更受专家评委的喜爱。糯米杨梅酒复合酒结合了米酒和杨梅酒两者的优势,酒精度更高,易贮存,延长货架期,为市场提供新产品。后续可考虑不同品种杨梅与米酒糖化液混合后发酵,比较挥发性物质成分和进行感官评定,进而优化糯米杨梅酒的品质。

参考文献

- [1] 洪翌翎, 范丽. 国内杨梅酒生产工艺研究进展[J]. 农产品加工, 2016(5): 65-66, 72.
- [2] 苏龙, 吕凤丹, 王雪儒, 等. 响应面优化杨梅果酒发酵工艺及其抗氧化性[J]. 食品工业科技, 2017, 38(20): 146-151, 170.
- [3] 蒋依辉, 钟云, 曾继吾, 等. 杨梅成熟期间有机酸、糖的动态变化分析[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 235-238.
- [4] 李文辉, 李宛妍, 李俊毅, 等. 杨梅酒发酵酸度变化影响因素的研究[J]. 酿酒科技, 2017(8): 55-60, 64.
- [5] 林雨晴, 秦丹. 杨梅果酒加工工艺的研究进展[J]. 农产品加工, 2018(6): 59-61.
- [6] 张文文, 翁佩芳, 吴祖芳. 东方伊萨酵母和酿酒酵母混合发酵杨梅酒的发酵效率及风味特征分析[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 144-151.
- [7] DU Jing, HAN Fei, YU Pei-bin, et al. Optimization of fermentation conditions for Chinese bayberry wine by response surface methodology and its qualities[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2016, 122(4): 763-771.
- [8] ZHANG Zheng-wei, LI Jie-ying, FAN Liu-ping, et al. Evaluation of the composition of Chinese bayberry wine and its

effects on the color changes during storage[J]. Food Chemistry, 2019, 276: 451-457.

- [9] MENA P, AMADEO G V, NURIA M, et al. Pomegranate varietal wines: Phytochemical composition and quality parameters[J]. Food Chemistry, 2012, 133(1): 108-115.
- [10] PINO J A, QUERIS O. Analysis of volatile compounds of mango wine[J]. Food Chemistry, 2010, 125(4): 1 141-1 146.
- [11] BINIARI K, XENAKI M, DASKALAKIS I, et al. Polyphenolic compounds and antioxidants of skin and berry grapes of Greek Vitis vinifera cultivars in relation to climate conditions[J]. Food Chemistry, 2020, 307: 125518.
- [12] 陈林, 肖国生, 顾欣, 等. 红薯糯米酒发酵与贮存阶段品质分析[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(4): 87-92.
- [13] 刘琨毅, 王琪, 冯雨辰, 等. 响应面法优化黑豆米酒发酵工艺[J]. 中国酿造, 2018, 37(2): 179-183.
- [14] 孙敏, 高鑫, 李博, 等. 响应面法优化桑葚糯米黄酒的发酵工艺研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(4): 196-200.
- [15] CAO Yu-xi, WU Zu-fang, WENG Pei-fang. Comparison of bayberry fermented wine aroma from different cultivars by GC-MS combined with electronic nose analysis[J]. Food Ence & Nutrition, 2020, 8(2): 830-840.
- [16] 叶林林, 杨娟, 陈通, 等. 红提和糯米复合发酵葡萄酒工艺优化及香气成分分析[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 182-188.
- [17] 于怀智, 姜滨, 孙传虎, 等. 气相离子迁移谱技术对不同产地水蜜桃的气味指纹分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(16): 231-235.
- [18] 曹荣, 胡梦月, 谭志军, 等. 基于电子舌和气相一离子迁移谱分析坛紫菜与条斑紫菜的风味特征[J/OL]. 食品科学. (2020-03-03) [2020-11-04]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200302.1458.012.html>.
- [19] 李娟, 任芳, 甄大卫, 等. 气相一色谱离子迁移谱分析几种乳制品挥发性风味化合物[J/OL]. 食品科学. (2020-08-04) [2020-11-04]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200803.1617.084.html>.
- [20] 杜超, 威军, 姚文生, 等. 基于气相一离子迁移谱分析反复炖煮过程中鸡肉风味物质的变化规律[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(9): 265-271.