

# 不同地区黄酒挥发性物质差异性分析

王培璇<sup>1,2</sup>,毛健<sup>1,2,3,\*</sup>,李晓钟<sup>1</sup>,刘芸雅<sup>1,2,3</sup>,孟祥勇<sup>1,2,3</sup>

(1.江南大学食品学院,江苏无锡 214122; 2.江南大学 粮食发酵工艺与技术国家工程实验室,江苏无锡 214122;

3.国家黄酒工程技术研究中心,浙江绍兴 312000)

**摘要:** 比较不同地区黄酒中主要挥发性物质种类及其含量的差异,采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术对不同地区的12个品牌黄酒的挥发性物质进行测定,并分别对黄酒中的挥发性物质进行主成分分析、对不同地区黄酒进行聚类分析。结果表明:从不同地区的12种黄酒中共检测出142种挥发性物质,其中酯类、醇类、醛类、酮类、酸类、酚类、烃类占挥发性物质总量的比例分别为33.04%、39.26%、24.64%、0.37%、0.63%、0.28%、1.36%,其中13种物质为12种黄酒所共有;通过主成分分析发现黄酒中对整体风味以及口感的形成影响较大的挥发性物质为异丁醇、苯乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙醇和糠醛;此外,通过聚类分析可将所研究的不同地区12种黄酒分为3类,各类黄酒的挥发性物质均有其显著特征,客观地反映了样品的真实信息。

**关键词:** 黄酒; 挥发性物质; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 主成分分析; 聚类分析

## Comparative Analysis of Volatile Components of Chinese Rice Wines from Different Areas

WANG Pei-xuan<sup>1,2</sup>, MAO Jian<sup>1,2,3,\*</sup>, LI Xiao-zhong<sup>1</sup>, LIU Yun-ya<sup>1,2,3</sup>, MENG Xiang-yong<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

3. National Engineering Research Center of Chinese Rice Wine, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** The volatile compounds of 12 brands of Chinese rice wines (CRW) from different areas were determined and compared by headspace solid phase micro-extraction in combination with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). A total of 142 volatile compounds were detected in samples of these 12 CRW brands, including esters, alcohols, aldehydes, ketones, acids, phenols and hydrocarbons accounting for 33.04%, 39.26%, 24.64%, 0.37%, 0.63%, 0.28% and 1.36% of the total amount of identified compounds, respectively. Thirteen volatile compounds were common to these CRW brands. Principal component analysis (PCA) was adopted to investigate their main volatile components and cluster analysis was used to cluster the different CRW brands. The PCA results showed that isobutyl alcohol, benzyl acetate, ethyl lactate, ethyl acetate, phenethyl alcohol and furfural were the main volatile compounds, which are mainly responsible for the overall flavor and taste of CRW. We established three clusters consisting of different volatile components according to cluster analysis, which could objectively reflect the real information.

**Key words:** Chinese rice wine; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME); volatile compounds; principal component analysis; cluster analysis

中图分类号: TS262.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 06-0083-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201406017

黄酒是我国的一种传统发酵酒,具有悠久的历史和独特的工艺,其以谷物为原料,麦曲等为糖化剂,酵母、细菌(乳酸菌)为发酵剂发酵而成<sup>[1]</sup>,与啤酒、葡萄酒并称世界三大古酒。中国黄酒香气成分复杂,既有原料中固有的挥发性香气物质,又有产生于发酵过程中的

微生物代谢的产物,还有陈酿阶段形成的风味物质。这些物质不仅气味各异,而且相互间还存在累加、分离以及抑制等相互作用<sup>[2]</sup>,因而不同地区、不同风格黄酒香气多种多样,口感也各不相同,著名的有绍兴加饭酒、苏派黄酒、上海老酒、山东即墨老酒、闽派黄酒、客家娘

收稿日期: 2014-02-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2013AA102203-06)

作者简介: 王培璇(1984—),女,博士研究生,主要从事食品生物技术研究。E-mail: peixuanwang@163.com

\*通信作者: 毛健(1970—),男,教授,博士,主要从事食品生物技术研究。E-mail: biomao@263.net

酒等<sup>[3]</sup>。现如今,随着人们物质文化生活水平的日益提高,消费者对黄酒这一产品的要求也不断变化和提高,黄酒的营养价值和口感越来越受到消费者的重视,如何建立起一种有效的方法将不同地域的黄酒进行有效地分类已经势在必行。

近年来,不少学者对黄酒风味物质尤其是其中的挥发性成分进行研究。顶空固相微萃取(headspace solid phase micro-extraction, HS-SPME)技术,以其萃取条件温和、操作简捷、绿色环保的特点广泛应用于食醋<sup>[4]</sup>、苹果酒<sup>[5-7]</sup>、葡萄酒<sup>[8]</sup>、白酒<sup>[9]</sup>等的挥发性香气成分的分析,并使风味物质分析的稳定性和准确性得到提高。罗涛等<sup>[10]</sup>参考国内外饮料酒中风味物质的研究方法,成功把顶空固相微萃取技术应用于黄酒中挥发性和半挥发性成分的检测,并且取得了显著成效,一次性从黄酒中检测到了63种挥发性和半挥发性微量成分。Cao Yu等<sup>[11]</sup>利用HS-SPME分析了绍兴黄酒的风味物质,检测到包括高级醇、酯类、醛类在内的54种风味物质,并利用主成分分析确定该地区的特征风味物质。气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术,作为一种高效、简捷的分析方法,已成功应用于酒类<sup>[12]</sup>、麦曲<sup>[13]</sup>、发酵调味品<sup>[14-15]</sup>等领域,也是应用于黄酒挥发性成分最广泛的一种检测手段。

主成分分析法是将众多相关、重叠的信息进行合并综合,将原始的多个指标转换为较少的几个综合指标,这些综合指标既互不相关,又能尽可能多的反映原指标信息<sup>[16]</sup>。目前基于SPSS软件的主成分分析已广泛应用于黄酒<sup>[17-18]</sup>、白酒<sup>[19]</sup>、肉制品<sup>[20]</sup>、馒头<sup>[21]</sup>等风味物质的研究。聚类分析是根据研究对象的特征衡量不同数据源间的相似性,以及把数据源分到不同的簇中,从而揭示样品间的相似性和差异性<sup>[22]</sup>,目前在果蔬品种差异性研究<sup>[23]</sup>、中药<sup>[24]</sup>、农作物品种筛选<sup>[25]</sup>应用普遍。

本实验采用HS-SPME技术与GC-MS技术联用,对12种不同地区黄酒的挥发性风味物质进行检测,通过主成分分析和聚类分析寻求黄酒的主要挥发性成分与各个地区黄酒的相关关系,实现对不同地区黄酒的正确分类,以期为不同地区黄酒的道地性研究提供科学依据和理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

以从市场购得的12种来自不同地域的典型黄酒作为实验样品,样品产地、原料等信息见表1。

表1 不同地域来源的12种黄酒信息表

Table 1 Information about the 12 CRW brands from different areas

编号	品牌	产地	原料	陈放时间/a	酒精度/%
1	桂花酒	江西	水、糯米、小麦、桂花	5	15
2	鼓楼重阳酒	广西	上等香糯米、甜酒曲、山泉水	5	25
3	塔牌	浙江绍兴	鉴湖水、糯米、小麦	5	14
4	古越龙山	浙江绍兴	鉴湖水、糯米、小麦	5	14
5	沙洲优黄	江苏	水、大米、小麦	5	12
6	和酒	上海	水、糯米、小麦、蜂蜜、枸杞	5	13.5
7	即墨老酒	山东	水、黍米、小麦	5	11.5
8	惠泽龙	福建	水、糯米、红曲、小麦、枸杞、蜂蜜	5	12
9	珍珠红	广东	水、黑糯米、大米、酒曲	5	16
10	朱鹮黑米酒	陕西	傥河水、洋县黑米、小麦	5	10
11	海神祖坛	安徽	水、糯米、小麦、蜂蜜、枸杞	5	10
12	龙泉老酒	辽宁	龙口甘泉水、黑皮大黄米、小麦	3~5	12

### 1.2 仪器与设备

电子天平 梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司; 79-3型恒温磁力搅拌器 上海司乐仪器厂; 75 μm CAR/PDMS固相微萃取头 美国Suplco公司; Finnigan Trace MS气相色谱-质谱联用仪 美国Finnigan公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品处理

样品处理参照韩笑等<sup>[26]</sup>的方法,略作修改。采用75 μm的CAR/PDMS SPME萃取头对黄酒样品中的挥发性成分进行萃取。在20 mL的顶空瓶中加入6 mL黄酒样品,3 g NaCl,插入萃取头,于45 °C吸附萃取30 min,250 °C(不分流模式)条件下解吸附7 min,用于GC-MS的数据采集分析。

#### 1.3.2 GC-MS条件

气相色谱条件:进样温度250 °C,载气He,载流模式为恒流,不分流,流速0.8 mL/min。色谱柱型号为DB-WAX(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),初始柱子温度为40 °C,保持3 min,以7 °C/min的速率升温,最终温度为230 °C,保持10 min。

质谱条件:电子电离正离子模式,发射电流200 μA,电子能量70 eV,界面温度250 °C,源温度200 °C,探测器电压360 V。

#### 1.3.3 定量计算

利用NIST 2005和Wiley 07质谱数据库检索风味物质。采用归一化法计算各个挥发性成分的相对含量。

#### 1.3.4 统计分析

采用统计软件IBM SPSS Statistics 20.0对本实验中挥发性成分进行主成分分析和聚类分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同地区黄酒中挥发性物质的种类及相对含量

从12个不同地区黄酒样品中共检测出142种挥发









根据检测到的142种挥发性物质对黄酒进行聚类分析,结果见图1。由图1可知,12个不同地区黄酒可分成3个类群:第1类群有样品1、4、3、11、7共5个品种,第2类群有样品5、8、6、9、10共5个品种,第3类群样品2、12两个品种。结合表1、2可以看出,这3个类群黄酒的挥发性物质均有显著特征,并具有一定的地域差异性。

第1类群中包含样品3和样品4代表的绍兴黄酒、样品7代表的山东黄酒、样品1代表的江西黄酒以及样品11代表的安徽黄酒。这一类群中,各种黄酒中的挥发性物质所占比例相近,其中醇、酯类化合物相对含量在60%以上,并且其他挥发性物质如醛类、酸类、烃类种类丰富且含量较高,尤其是其中的酚类物质所占比例明显高于其他地区黄酒,挥发性成分复杂,口感也更为醇厚、浓郁。第2类群中包含样品5代表的苏派黄酒、样品8代表的闽派黄酒、样品6代表的海派黄酒以及样品9代表的客家黄酒和样品10代表的陕西黑米酒。这一类群中,挥发性物质较丰富,但与第1类群相比偏少,且含量较低,属于清爽型黄酒,其中烃类化合物所占比例明显高于其他黄酒。其中,样品8代表的闽派黄酒与样品9代表的广东客家黄酒均采用红曲接种发酵<sup>[29]</sup>,这间接说明了黄酒中风味物质的形成与发酵原料和菌种有一定的相关性。第3类群中包含样品2代表的广西甜酒以及样品12代表的东北黄酒。这两种酒挥发性物质单一,醇、酯类化合物所占比例最大,口感没有前两类黄酒丰富、柔润。

### 3 结论

从12种不同地区黄酒中共检测到142种挥发性成分,其中13种物质为12个黄酒样品所共有,分别是乙酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、苯乙酸乙酯、乙酸苯乙酯、苯甲酸乙酯、琥珀酸二乙酯、异丁醇、异戊醇、苯乙醇、乙醛、糠醛、萘。挥发性成分主要包含酯类、醇类、醛类、酮类、酸类、烃类、酚类,其中酯类尤其是乙酯类化合物种类最多,含量也较高,其次是醇类、酮类,烃类、酚类等化合物虽然含量低,但有可能对黄酒整体风味的形成有影响。通过对样品挥发性成分进行主成分分析,可以选取4个主成分表示原始挥发性物质含量在样品中的91.156%的信息。统计结果表明,异丁醇、苯乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯、苯乙醇和糠醛对黄酒的挥发性物质总含量贡献较大,对黄酒风味及口感的影响最大。此外,12个不同地区黄酒中挥发性物质存在显著差异,通过聚类分析可以将其聚成3类,客观地反映了样品的真实信息。

### 参考文献:

- [1] 王栋,经斌,徐岩,等.中国黄酒风味感官特征及其风味轮的构建[J].食品科学,2013,34(5): 90-95.
- [2] 李红蕾.黄酒中风味物质的分子结构与其香气强度构效关系的研究[D].上海:上海应用技术学院,2011.
- [3] 江超,陈年绍兴黄酒风味物质的分析与品质鉴定[D].杭州:浙江大学,2010.
- [4] MARÍN R N, MEJÍAS R C, de VALME GARCÍA MORENO M, et al. Headspace solid-phase microextraction analysis of aroma compounds in vinegar: validation study[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 967(2): 261-267.
- [5] 岳田利,彭帮柱,袁亚宏,等.基于主成分分析法的苹果酒香气质量评价模型的构建[J].农业工程学报,2007,23(6): 223-227.
- [6] WANG L, XU Y, ZHAO G, et al. Rapid analysis of flavor volatiles in apple wine using headspace solid-phase microextraction[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2004, 110(1): 57-65.
- [7] FAN Wenlai, XU Yan, YU Aimei. Influence of oak chips geographical origin, toast level, dosage and aging time on volatile compounds of apple cider[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2006, 112(3): 255-263.
- [8] IACUTE M P M, MESTRES M, SALA C, et al. Solid-phase microextraction and gas chromatography olfactometry analysis of successively diluted samples. A new approach of the aroma extract dilution analysis applied to the characterization of wine aroma[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(27): 7861-7865.
- [9] FAN Wenlai, QIAN M C. Headspace solid phase microextraction and gas chromatography-olfactometry dilution analysis of young and aged Chinese Yanghe Daqu liquors[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(20): 7931-7938.
- [10] 罗涛,范文来,郭翔,等.顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析黄酒中挥发性和半挥发性微量成分[J].酿酒科技,2007(6): 121-124.
- [11] CAO Yu, XIE Guangfa, WU Chun, et al. A Study on characteristic flavor compounds in traditional Chinese rice Wine-Guyue Longshan rice wine[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2010, 116(2): 182-189.
- [12] 李记明,贺普超.中国野生葡萄酒风味成分分析[J].果树学报,2004, 21(1): 11-16.
- [13] 莫新良,徐岩,罗涛,等.黄酒麦曲中挥发性香气化合物的研究[J].中国酿造,2009(7): 23-27.
- [14] WANAKHACHORNKRAI P, LERTSIRI S. Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce[J]. Food Chemistry, 2003, 83(4): 619-629.
- [15] 李俊刚,罗英,黄美兰,等.四种市售高盐稀态酱油风味物质的比较与分析[J].中国调味品,2013, 38(5): 100-102.
- [16] 余宁华,陆震鸣,许伟,等.基于主成分分析的中国发酵食醋有机酸含量差异性分析[J].食品与发酵工业,2010, 36(10): 144-148.
- [17] 李红蕾,冯涛,荣志伟.黄酒酿制过程中风味物质变化规律的研究[J].食品工业,2011, 32(12): 69-72.
- [18] 吴春.古越龙山黄酒的特征风味物质及其成因的初步研究[D].无锡:江南大学,2009.
- [19] 郭兆阳,刘明,钟其顶,等.主成分分析OAV值评价白酒风味组分的研究[J].食品工业,2011, 32(7): 79-83.
- [20] 丁晔,刘敦华,雷建刚,等.不同处理羔羔肉挥发性风味物质的比较及主成分分析[J].食品与机械,2013, 29(3): 16-33.
- [21] 燕雯,张正茂.不同麦胚含量馒头香气物质的主成分分析[J].中国食品学报,2013, 13(2): 211-215.
- [22] 闫洁,张文彤. SPSS统计分析基础教程[M].北京:高等教育出版社,2004: 213-218.
- [23] 郭亚娟,邓媛元,张瑞芬,等.不同荔枝品种果干挥发性物质种类及其含量比较[J].中国农业科学,2013, 46(13): 2751-2768.
- [24] 宋平顺,赵端玮,赵建邦,等.当归药材中无机元素的主成分分析和聚类分析[J].甘肃科学学报,2013, 25(1): 17-20.
- [25] 王亮,高欢欢,李卫华.新疆春小麦品种品质性状主成分及聚类分析[J].新疆农业科学,2013(2): 197-203.
- [26] 韩笑,毛健,黄桂东.微量通气处理对黄酒陈化过程中风味物质和游离氨基酸的影响[J].食品科学,2013, 34(3): 123-127.
- [27] ERTEM H, TANGULER H, CAKIROZ H. The effect of pitching rate on fermentation and flavour compounds in high gravity brewing[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2007, 113(1): 182-189.
- [28] MO Xinliang, XU Yan, FAN Wenlai. Characterization of aroma compounds in Chinese rice wine qu by solvent-assisted flavor evaporation and headspace solid-phase microextraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(4): 2462-2469.
- [29] 冯爱军.广东客家娘酒中风味物质研究[D].福州:福建农林大学,2011.