

贵州传统香禾糯酒成分分析 及其酒体抗氧化活性评价

付平¹, 吴天祥^{1,2*}, 吴力亚¹, 李凤兰¹, 李潮云¹

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州贵阳 550025)(2. 贵州食品工程职业学院食品工程系, 贵州清镇 551400)

摘要: 探究贵州侗族传统香禾糯酒的基本理化指标、部分营养物质和挥发性风味成分及其酒体抗氧化活性并与普通白酒进行对比分析。运用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对香禾糯酒的可挥发性成分进行检测, 香禾糯酒中共检出 45 种挥发性成分。用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 对酒样中的 9 种元素检测分析, 香禾糯酒中有较高含量的 Mn、Fe、Zn、Se 等人体必需的微量元素。通过全自动氨基酸分析仪对香禾糯酒样中的氨基酸检测, 共有 14 种氨基酸, 6 种人体必需氨基酸, 氨基酸种类及含量均高于普通白酒。通过测定香禾糯酒与普通白酒的 DPPH 自由基、ABTS 自由基和·OH 自由基清除能力, 结果表明在加入 1.8 mL 体积下, 香禾糯酒的抗氧化率分别达到 95.68%、83.20%、97.17%, 相较于普通白酒显著提高了 71.31%、33.93%、75.69%。说明香禾糯酒保留了蒸馏酒的基本特征, 兼有发酵酒的营养性与利口感, 有一定的挖掘与开发价值。

关键词: 香禾糯酒; 香气物质; 滋味物质; 抗氧化活性

文章篇号: 1673-9078(2021)10-261-269

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.10.0208

Composition Analysis of Guizhou Traditional Kam Sweet Rice Wine and Evaluation of Its Antioxidant Activity

FU Ping¹, WU Tian-xiang^{1,2*}, WU Li-ya¹, LI Feng-lan¹, LI Chao-yun¹

(1.School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(2.Department of Food Engineering, Guizhou Vocational College of Foodstuff Engineering, Qingzhen 551400, China)

Abstract: The components of Guizhou Dong nationality traditional Kam sweet rice wine were explored, including the basic physical and chemical indexes, nutrient and volatile flavor. The antioxidant activity of the Kam sweet rice wine was compared with ordinary Baijiu. The volatile components of Kam sweet rice wine were detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and 45 volatile components were detected in Kam sweet rice wine. Inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS) was used to detect the 9 elements in the two wine samples. Results have shown that Kam sweet rice wine had higher contents of Mn, Fe, Zn, Se and other essential microelement in human body than ordinary Baijiu. The automatic amino acid analyzer detected the amino acids in the Kam sweet rice wine sample, which has shown 14 kinds of amino acids and 6 kinds of essential amino acids for the human body. By measuring the DPPH free radical, ABTS free radical and ·OH free radical scavenging ability of Kam sweet rice wine and ordinary Baijiu, the results showed that the antioxidant rate of Kam sweet rice wine reached 95.68%, 83.20%, and 83.20%, respectively, with the addition of 1.8 mL volume. Which was a increase of 71.31%, 33.93%, and 75.69%, respectively, compared with ordinary Baijiu significantly. It shows that Kam sweet rice wine retains the basic characteristics of distilled wine, has both the nutrition and taste of fermented wine, and has a certain value for excavation and development.

Key words: Kam sweet rice wine; aroma substances; flavor substance; antioxidant activity

引文格式:

付平,吴天祥,吴力亚,等.贵州传统香禾糯酒成分分析及其酒体抗氧化活性评价[J].现代食品科技,2021,37(10):261-269,+78

FU Ping, WU Tian-xiang, WU Li-ya, et al. Composition analysis of Guizhou traditional kam sweet rice wine and evaluation of its antioxidant activity [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(10): 261-269, +78

收稿日期: 2021-02-28

基金项目: 贵州省科技厅计划课题项目 (黔科合 GZ 字[2014]3011)

作者简介: 付平 (1995-), 男, 硕士, 研究方向: 发酵工程, E-mail: 2918195448@qq.com

通讯作者: 吴天祥 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 发酵工程, E-mail: txwu@gzu.edu.cn

香禾糯 (*Oryza sativa L.*), 国际标准译名为“Kam Sweet Rice”, 是贵州省黔东南州山区特殊生态类型珍稀水稻品种, 联合国粮农组织称其为世界“特产稻”(Specialty Rice)^[1]。香禾糯生长于阴、凉、烂、锈的山地水田中, 无需施加化肥, 以传统生态农业稻-鸭-鱼模式种植, 有“一亩稻花十里香, 一家烹食十户香”的称赞, 被誉为“糯中之王”^[2]。2009年香禾糯荣获国家地理标志保护产品“黎平香禾糯”的荣誉称号^[3]。香禾糯经过“糯禾改籼稻”、大量劳动力进城务工、外来文化冲击与当地年轻群体对于自身民族文化认同感下降等原因造成黎平县、从江县为主要种植产区的香禾糯种植面积从新中国成立占比80%、82%分别下降到2015年的2%、6%, 黔东南苗族侗族自治州在2015年的香禾糯品种相比于1981年的香禾糯品种减少了71.9%^[4]。

目前, 关于香禾糯研究主要侧重于遗传学、民族学、生态学, 然而对于挖掘香禾糯的营养价值、开发副产品、提升经济效益的研究较少^[2,5-9]。传统香禾糯酒的酿造特点, 结合了发酵酒与蒸馏酒的酿造工艺, 从而具备了白酒主体风格以及发酵酒对于营养成分保留的特征。香禾糯酒口感绵柔醇厚、甘甜细腻与传统白酒入口辛辣形成鲜明对比, 适合初饮者、女性消费者和当地旅游景区游客的饮用, 在黎平县十分畅销, 具有较大的市场潜力。如何实现拓展香禾糯原料深加工, 摆脱香禾糯单一的销售方式, 提高香禾糯种植农户的经济收益以及缓解香禾糯品种与种植面积递减趋势是迫切解决的问题。

本文通过探究传统香禾糯酒的基本理化指标、微量元素含量、氨基酸含量、挥发性风味组分以及体外抗氧化能力并与岩洞当地白酒进行对比。进而挖掘香禾糯酒的营养价值与功能活性, 为开发香禾糯酒提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

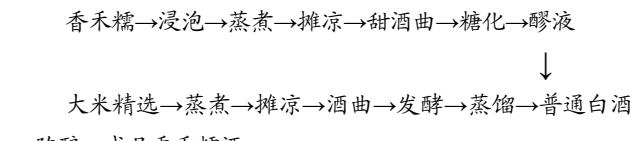
香禾糯酒、普通白酒, 均购自岩洞镇; 苯酚、福林酚、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 DPPH、2,2-连氮基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸)二铵盐 ABTS, 购于北京索莱宝科技有限公司; 其余试剂均为分析纯, 购于国内试剂公司。

1.2 仪器与设备

752N型紫外可见分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司; PHS-3C型PH计, 上海仪电科学仪器股份

有限公司; X2型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS), 赛默飞世尔科技有限公司; S-433D型氨基酸自动分析仪, 塞卡姆公司; HP6890/5975C型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS), 安捷伦公司。

1.3 传统香禾糯泡酒酿造工艺流程



操作要点, 首先将精选大米蒸煮, 取出摊凉冷却至30℃左右, 加入1%酒曲于28℃发酵14 d, 通过蒸馏得到普通白酒; 其次进行香禾糯醪液的制作, 先将香禾糯用水浸泡12 h, 待其沥干, 蒸煮至熟而不烂, 内无生心, 摊凉至30℃左右, 加入0.16%甜酒曲于28℃发酵48 h。将得到醪液与白酒按1:1的比例混合陈酿半年, 得到成品香禾糯酒。

1.4 试验方法

1.4.1 酒精度的测定

参照赵旭^[10]的方法进行蒸馏测定。

1.4.2 总糖的测定

参考郭雷^[11]运用苯酚-硫酸法测定总糖, 略有改动。

1.4.3 总酸、氨基酸态氮的测定

参考《黄酒》GB/T 13662-2018法^[12]进行测定。

1.4.4 可溶性固形物的测定

参考赵旭^[10]的方法进行测定。

1.4.5 蛋白质的测定

参考李志江^[13]和Konstantinos等^[14]的考马斯亮蓝G-250蛋白质测定方法。

1.4.6 总多酚的测定

参考张强^[15]用福林酚比色法测定总多酚。

1.4.7 总黄酮的测定

参考王佳丽^[16]用硝酸银显色法测定总黄酮。

1.4.8 微量元素含量的测定

运用ICP-MS对酒样中的Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Se、Cd、Pb矿物元素含量进行分析检测, 首先精确称取15 g酒样于250 mL的蒸馏烧瓶内, 使其在250℃的加热套, 受热蒸发至1~2 mL, 待冷却后向其加入10 mL的硝酸, 直至保留少量液体到近干, 待冷却后用纯净水多次冲洗蒸馏烧瓶, 于25 mL的棕色容量瓶内保存^[17]。最后进样检测, 用ICP-MS Data Cal软件对得到的数据进行处理。

1.4.9 氨基酸含量的测定

采用氨基酸自动分析仪对酒样中的天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、赖氨酸、精氨酸、脯氨酸、甲硫氨酸等氨基酸及其衍生氨基酸的测定。仪器的保留时间重现性 CV0.3% (精氨酸), 峰面积重现性 CV1.0% (甘氨酸, 组氨酸), 检出限 3 pmol (信噪比为 2, 天冬氨酸)。

1.4.10 挥发性风味组分的测定

采用 GC-MS 联用仪对酒样中的各挥发性风味组分的含量进行测定。取混匀样品 2 mL, 置于固相微萃取仪采样瓶中, 插入装有 2 cm~50/30 μm DVB/CAR/PDMS StableFlex 纤维头的手动进样器, 在 60 °C 的平板加热条件下顶空萃取 60 min 时间后, 移出萃取头并立即插入气相色谱仪进样口(温度 250 °C)中, 热解析 1 min 进样。尔后, 对总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对 Nist17 和 Wiley275 标准质谱图, 确定了检测到挥发性化学成分, 用峰面积归一化法测定了各化学成分的相对质量分数。

1.4.11 DPPH 自由基清除能力的测定

参考 JIANG 等^[18]、杨祖滔等^[19]的方法略有改动, 以 0.1 mg/mL 的 Vc 溶液作为阳性对照, 上述实验均设 3 组水平。

$$\text{DPPH 自由基清除率} (\%) = \left(1 - \frac{(A_1 - A_2)}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中:

A_1 —样品测定管吸光度;

A_2 —样品本底管吸光度;

A_0 —空白对照液吸光度。

1.4.12 ABTS 自由基清除能力的测定

参考方晟等^[20,21]方法略有改动, 以 1 mg/mL 的 Vc 溶液稀释 100 倍作为阳性对照, 上述实验均设 3 组水平。

$$\text{ABTS 自由基清除率} (\%) = \left(1 - \frac{(A_1 - A_2)}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中:

A_1 —样品测定管吸光度;

A_2 —样品本底管吸光度;

A_0 —空白对照液吸光度。

1.4.13 ·OH 清除能力的测定

参考李清清等^[22]的方法, 以 1 mg/mL 的 Vc 溶液作为阳性对照, 上述实验均设 3 组水平。

$$\text{·OH 自由基清除率} (\%) = \left(1 - \frac{(A_1 - A_2)}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中:

A_1 —样品测定管吸光度;

A_2 —样品本底管吸光度;

A_0 —空白对照液吸光度。

1.5 数据处理与分析

数据结果表示为均值±标准差 (X±S), 数据采用 SPSS 2018 软件数据分析和 Excel 软件进行数据分析及图表绘制, 用 OriginPro 2018 进行绘图。

2 结果与讨论

2.1 香禾糯酒基本理化指标

通过测定香禾糯酒基本理化指标可知, 香禾糯酒酒度为 29.00% vol, 酒度适宜稍偏低, 适饮消费者群体相比普通白酒更广; 香禾糯酒总酸含量适当, 酸味能赋予酒体层次感, 使酒体口感更加丰富; 香禾糯酒含有 0.20 g/L 的氨基酸态氮、13.70 g/L 的非糖可溶性固体物、46.30 g/L 的总糖、0.35 g/L 的蛋白质, 以及含有 0.27 g/L 的多酚和 0.0026 g/L 黄酮, 表明香禾糯酒营养较为丰富, 且含有一定黄酮、多酚等抗氧化功能活性成分, 基本理化指标与黄酒相似^[23]。其原因可能是, 香禾糯酒将发酵的香禾糯醪液转移到普通白酒, 从而使普通白酒度被稀释, 达到降度的作用。同时, 加入的香禾糯醪液, 能赋予普通白酒更加丰富的口感、风味, 以及多种营养物质与抗氧化功能活成分。

表 1 香禾糯酒的基本理化指标

Table 1 Physicochemical indexes of Kam sweet rice wine

| 理化指标 | 含量 |
|------------------------|---------------|
| 酒精度 (20 °C) / (% vol) | 29.00±0.50 |
| 总酸 (以乳酸计) / (g/L) | 1.40±0.10 |
| 氨基酸态氮 / (g/L) | 0.20±0.01 |
| 非糖可溶性固体物 / (g/L) | 13.70±0.20 |
| 总糖 (以葡萄糖计) / (g/L) | 46.30±0.50 |
| 蛋白质 (以牛血清白蛋白计) / (g/L) | 0.35±0.01 |
| 总多酚 (以没食子酸计) / (g/L) | 0.27±0.03 |
| 总黄酮 (以芦丁计) / (g/L) | 0.0026±0.0002 |

2.2 香禾糯酒与普通白酒微量元素含量的对比

从图 1 结果可以看出, 香禾糯酒中锰、铁、镍、锌等人体必需的微量元素以及硒 3.15 μg/L 含量要明显高于普通白酒^[24]。对于铅、镉等对人体有害的重金属元素, 两种酒样中铅、镉含量, 均符合且远低于国家要求标准铅含量 (以 Pb 计, <0.50 mg/L) 和镉含量 (以 Cd 计, <0.05 mg/L)。其原因是, 香禾糯酒以普通白酒为基酒, 将香禾糯米发酵形成的醪液中的锰、

铁、镍、锌等人体必需微量元素，转移到香禾糯酒中，从而使香禾糯酒中必需微量元素多于普通白酒。这与柴东方等^[25]在测得香禾糯中富含多种必需微量元素相符。香禾糯生长于山区水田，生态环境优良，不施加化肥，环境中所含的有害重金属低，从而铅、镉等有害重金属元素含量极低。

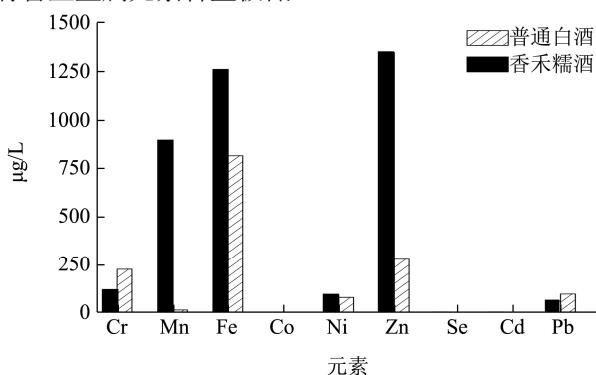


图1 两种不同酒中各元素的含量

Fig.1 The content of each element in two different wines

2.3 香禾糯酒与普通白酒的氨基酸种类及含量测定结果

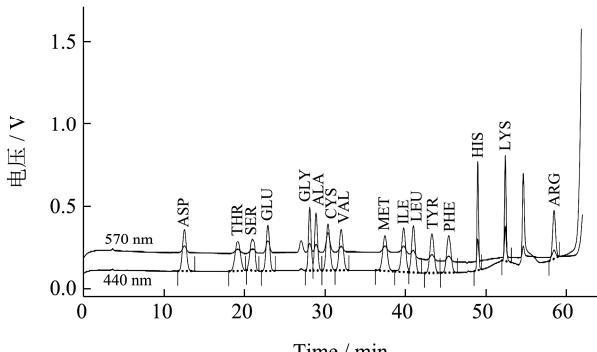


图2 氨基酸离子图谱

Fig.2 Amino acid ion profile

由上表的结果可知，香禾糯酒中检测到 14 种氨基酸，其中必需氨基酸有苏氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸等 6 种必需氨基酸，必需氨基酸总含量为 24.64 mg/100 g，总氨基酸含量为 139.24 mg/100 g；普通白酒中共测出 2 种氨基酸含量为 6.24 mg/100 g，1 种必需氨基酸甲硫氨酸含量为 0.39 mg/100 g^[26]，表明香禾糯酒中氨基酸的种类与含量均高于普通白酒。原因是香禾糯在发酵过程中，由于细菌、霉菌和酵母菌等微生物分泌的蛋白酶，将香禾糯中大分子蛋白质分解为小分子的肽链与氨基酸，以及微生物在生长代谢与自溶产生氨基酸，通过香禾糯醪液转移到香禾糯酒中。相比之下普通白酒经过蒸馏，造成大量的氨基酸减损^[27]。普通白酒经过蒸馏，大量

营养成分未能得到保留，只有较少部分营养物质在蒸馏时同乙醇或水汽化到酒里，解释了普通白酒含有少量氨基酸的原因，与张庄英等^[28]研究不同香型白酒中游离氨基酸含量较少的结果相符。普通白酒仅含有较少氨基酸，根据酿造工艺在向其加入 1:1 比例的香禾糯醪液后，普通白酒中氨基酸被稀释变得更多，氨基酸含量不能达到仪器检测限。从而解释普通白酒中检测到少量的脯氨酸和甲硫氨酸而香禾糯酒中未检测到这两种氨基酸。

表 2 香禾糯酒与普通白酒中所含的氨基酸 (mg/100 g)

Table 2 Amino acids contained in Kam sweet rice wine and Baijiu

| 氨基酸名称 | 香禾糯酒 | 普通白酒 |
|-----------|-------------|-----------|
| 天冬氨酸 Asp | 15.74±0.31 | - |
| 苏氨酸 Thr* | 4.91±0.22 | - |
| 丝氨酸 Ser | 8.10±0.11 | - |
| 谷氨酸 Glu | 29.74±0.41 | - |
| 甘氨酸 Gly | 8.15±0.27 | - |
| 丙氨酸 Ala | 9.43±0.15 | - |
| 缬氨酸 Val* | 9.96±0.26 | - |
| 异亮氨酸 Ile* | 4.97±0.51 | - |
| 亮氨酸 Leu* | 11.28±0.32 | - |
| 酪氨酸 Tyr | 6.14±0.54 | - |
| 苯丙氨酸 Phe* | 6.71±0.34 | - |
| 组氨酸 His | 4.64±0.22 | - |
| 赖氨酸 Lys* | 6.21±0.33 | - |
| 精氨酸 Arg | 13.26±0.14 | - |
| 脯氨酸 Pro | - | 5.85±0.21 |
| 甲硫氨酸 Met* | - | 0.39±0.09 |
| 必需氨基酸 EAA | 24.64±1.30 | 0.39±0.09 |
| 总氨基酸 TAA | 139.24±4.13 | 6.24±0.30 |

注：“-”表示无；带“*”号的氨基酸为必需氨基酸。

2.4 挥发性风味组分的测定结果

通过 GC-MS 检测分析得到香禾糯酒与普通白酒中各检测到 45 与 48 种挥发性风味物质，普通白酒比香禾糯酒多检测出 4 种挥发性风味成分，分别为戊酸乙酯、乙酸己酯、(Z)-2-庚醛、反-2-壬烯醛，香禾糯酒比普通白酒多检测到 1 种糠醛。其原因可能是，虽然普通白酒中检测到的挥发性风味成分比香禾糯酒多，但其所占的百分含量都较低，最高百分含量 0.031%，最低百分含量仅有 0.004%。根据酿造工艺将香禾糯发酵醪液与普通白酒按 1:1 的比例勾调陈酿，使普通白酒中微量的挥发性成分被稀释，其含量占比更低，故达不到仪器的最低检测限。香禾糯酒中检出

的糠醛可能来自于香禾糯发酵过程中氨基酸和脂质降解形成^[29], 跟随香禾糯醪液转移到香禾糯酒中, 适当的糠醛含量能赋予酒杏仁香^[30]。

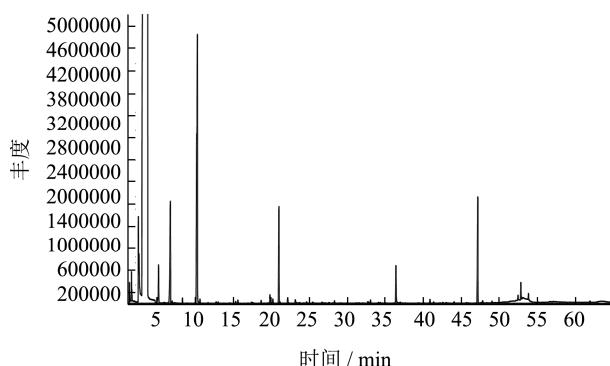


图3 香禾糯酒总离子流图

Fig.3 Total ion current diagram of Kam sweet rice wine

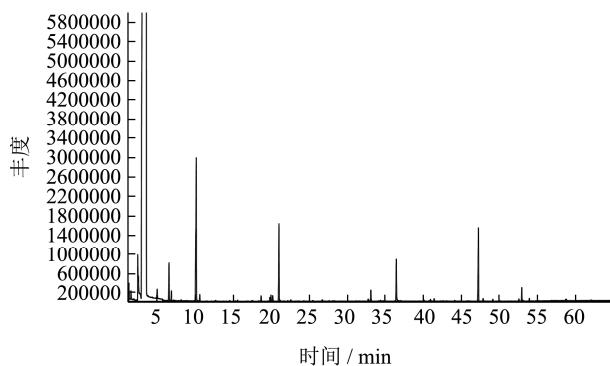


图4 普通白酒总离子流图

Fig.4 Total ion current diagram of Baijiu

醇类作为香禾糯酒挥发性风味物质的主体成分, 香禾糯酒中有 14 种醇总百分含量为 92.84%, 普通白酒中有 13 种醇总百分含量为 92.97%, 醇类化合物能

使酒体丰满, 有些醇类能予以酒甘甜的口感, 同时也是酯类化合物的前驱物质^[31]; 酯类作为主要呈香呈味组分香禾糯酒中有 16 种总百分含量为 3.88%, 普通白酒中有 18 种总百分含量为 4.02%, 虽然占比不高但却尤为关键, 是区分各种香型酒的特征成分。如浓香型白酒的主体香是己酸乙酯, 清香型白酒特有的重要香气成分辛酸乙酯^[32]; 醛类香禾糯酒中有 6 种总百分含量为 0.50%, 普通白酒中有 8 种总百分含量为 0.26%, 其来源可能来自香禾糯原料及酒曲或醇类氧化、氨基酸与还原糖的美拉德反应^[33]; 酸类可以赋予酒体更加厚重、丰富、协调和调节香气, 同时也是脂类的前驱物质, 在香禾糯酒中有 5 种总百分含量为 0.23%, 普通白酒中有 5 种总百分含量为 0.22%; 香禾糯酒和普通白酒中烷烃类与酮类种类及含量都较少对酒体风味贡献也少, 各都有 2 种总百分含量为 0.04%、0.02% 和 0.03%、0.03%。

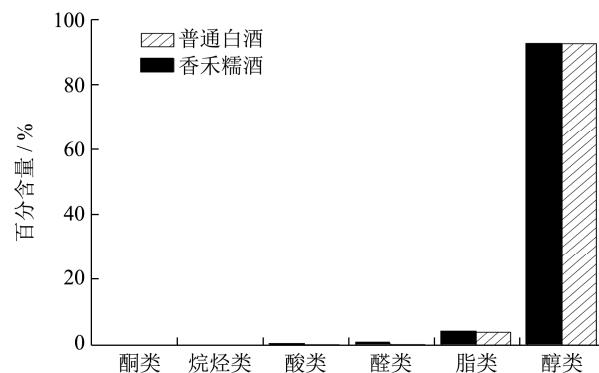


图5 两种酒中挥发性组分对比

Fig.5 Comparison of volatile components in two wines

表3 挥发性风味成分

Table 3 Volatile flavor components

| 序号 | 保留时间/min | 名称 | 百分含量/% | |
|----|----------|--------------|--------|--------|
| | | | 普通白酒 | 香禾糯酒 |
| 1 | 1.644 | 乙醛 | 0.113 | 0.288 |
| 2 | 2.023 | 2-甲基丙醛 | 0.007 | 0.007 |
| 3 | 2.541 | 乙酸乙酯 | 0.954 | 1.007 |
| 4 | 3.481 | 乙醇 | 86.074 | 81.210 |
| 5 | 5.087 | 正丙醇 | 0.200 | 0.614 |
| 6 | 5.930 | 己醛 | 0.008 | 0.009 |
| 7 | 6.637 | 2-甲基-1-丙醇 | 0.849 | 2.245 |
| 8 | 6.952 | 乙酸 3-甲基-1-丁醇 | 0.167 | 0.029 |
| 9 | 7.263 | 戊酸乙酯 | 0.014 | - |
| 10 | 8.240 | 正丁醇 | 0.018 | 0.054 |
| 11 | 10.162 | 2-甲基-1-丁醇 | 1.663 | 2.882 |
| 12 | 10.211 | 3-甲基-1-丁醇 | 2.820 | 5.014 |

转下页

接上页

| | | | | |
|----|--------|-------------------|-------|-------|
| 13 | 10.676 | 己酸乙酯 | 0.123 | 0.059 |
| 14 | 11.666 | 1-戊醇 | 0.005 | 0.009 |
| 15 | 12.216 | 乙酸己酯 | 0.005 | - |
| 16 | 14.214 | (Z)-2-庚醛 | 0.004 | - |
| 17 | 14.603 | 庚酸乙酯 | 0.016 | 0.008 |
| 18 | 15.321 | 2-羟基丙酸乙酯 | 0.009 | 0.026 |
| 19 | 15.629 | 1-己醇 | 0.022 | 0.042 |
| 20 | 17.444 | 十四烷 | 0.007 | 0.019 |
| 21 | 18.404 | (E)-2-辛烯醛 | 0.010 | 0.039 |
| 22 | 18.608 | 辛酸乙酯 | 0.115 | 0.007 |
| 23 | 18.718 | 糠醛 | - | 0.064 |
| 24 | 19.558 | 1-辛烯-3-醇 | 0.003 | 0.005 |
| 25 | 19.868 | 醋酸 | 0.108 | 0.160 |
| 26 | 22.196 | 苯甲醛 | 0.015 | 0.096 |
| 27 | 22.608 | 反-2-壬烯醛 | 0.031 | - |
| 28 | 23.195 | 2,3-丁二醇 | 0.006 | 0.063 |
| 29 | 23.75 | 正辛醇 | 0.005 | 0.009 |
| 30 | 24.318 | 2-甲基丙酸 | 0.013 | 0.006 |
| 31 | 25.484 | 十六烷 | 0.023 | 0.023 |
| 32 | 26.741 | 癸酸乙酯 | 0.043 | 0.022 |
| 33 | 27.036 | 苯乙酮 | 0.005 | 0.003 |
| 34 | 28.358 | 丁二酸二乙酯 | 0.010 | 0.032 |
| 35 | 32.768 | 3,5-二甲基苯甲醛 | 0.068 | 0.033 |
| 36 | 33.111 | 乙酸2-苯乙酯 | 0.251 | 0.049 |
| 37 | 34.154 | 十二酸乙酯 | 0.010 | 0.015 |
| 38 | 34.385 | 己酸 | 0.024 | 0.016 |
| 39 | 36.448 | 苯乙醇 | 1.136 | 0.653 |
| 40 | 40.076 | 二氢-5-戊基-2(3H)-呋喃酮 | 0.028 | 0.012 |
| 41 | 40.937 | 十四酸乙酯 | 0.041 | 0.060 |
| 42 | 41.411 | 辛酸 | 0.063 | 0.021 |
| 43 | 44.114 | 十五酸乙酯 | 0.020 | 0.022 |
| 44 | 47.22 | 十六酸乙酯 | 1.952 | 2.102 |
| 45 | 47.833 | 9-十六碳酸乙酯 | 0.079 | 0.046 |
| 46 | 52.526 | 十八酸乙酯 | 0.046 | 0.058 |
| 47 | 52.905 | 油酸乙酯 | 0.275 | 0.248 |
| 48 | 53.904 | 亚油酸乙酯 | 0.056 | 0.084 |
| 49 | 61.988 | 正十六酸 | 0.017 | 0.028 |

注：“-”表示无。

2.5 DPPH 自由基清除能力的测定结果

由图 6 的 DPPH 自由基清除能力的测定结果表明，香禾糯酒的 DPPH 自由基清除率与 0.1 mg/mL Vc 的清除能力相接近，在添加到 1.8 mL 时清除率达 95.68%，且两者的清除率显著高于普通白酒的清除

率，说明普通白酒 DPPH 自由基清除率较弱。其原因可能是白酒经过高温蒸馏，在蒸馏前积累的功能活性成分损耗。而香禾糯酒中包含未经蒸馏的香禾糯发酵醪液，醪液中富含黄酮、多酚等功能活性成分，因而在 DPPH 自由基清除能力试验中表现出较强的抗氧化能力。

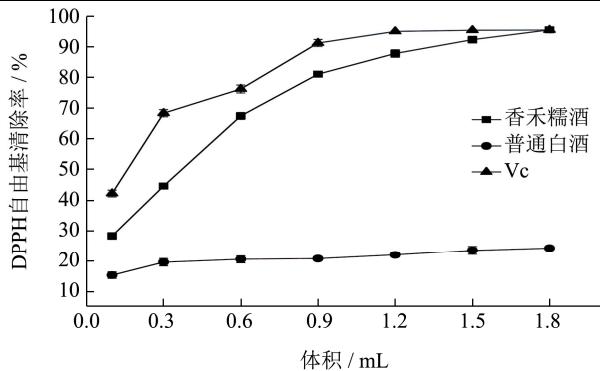


图 6 香禾糯酒、普通白酒、Vc 清除 DPPH 自由基的能力

Fig.6 The ability of Kam sweet rice wine, Baijiu, and Vc to scavenge DPPH free radicals

2.6 ABTS 自由基清除能力的测定结果

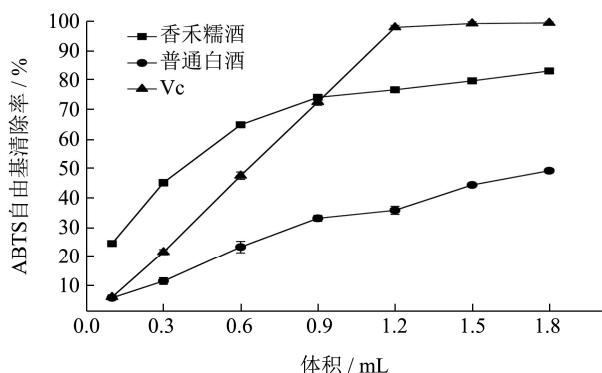


图 7 香禾糯酒、普通白酒、Vc 清除 ABTS 自由基的能力

Fig.7 The ability of Kam sweet rice wine, Baijiu and Vc to scavenge ABTS free radicals

由图 7 的 ABTS 自由基清除能力的测定结果, 香禾糯酒在稀释 10 倍后与稀释 100 倍 Vc 1 mg/mL 以及普通白酒, 在添加相同体积下的 ABTS 自由基清除率表明, 在添加 0.1 mL 到 0.9 mL 阶段香禾糯酒的 ABTS 自由基清除率要高于 Vc 和普通白酒, 后趋于稳定, 最大清除率达到 83.20%且在稀释 10 倍后, 高于普通白酒 49.27%的最大清除率。香禾糯酒在稀释 10 倍后与普通白酒相比, 仍然表现出较强 ABTS 自由基清除能力的原因, 极有可能是因为香禾糯醪液含有的抗氧成分, 迁移到香禾糯酒中而表现出相比于普通白酒较强 ABTS 自由基清除能力。

2.7 OH 自由基清除能力的测定结果

由图 8 结果显示, 在 OH 自由基清除能力对比上, 香禾糯酒、Vc 1 mg/mL 和普通白酒在相同添加的体积下, Vc 清除 OH 自由基清除率最高, 在添加到 0.6 mL 时清除率趋于平稳, 最大清除率为 99.44%; 香禾糯酒的由基清除率在添加体积 0.9 mL 后清除率显现出较为平缓的趋势, 最大清除率达到 97.17%, 且显著高于

普通白酒。通过 OH 自由基清除能力试验, 进一步验证了香禾糯醪液中的抗氧化组分, 在转移到普通白酒后, 两者通过陈酿半年得到香禾糯酒, 而表现出较强抗氧化能力。

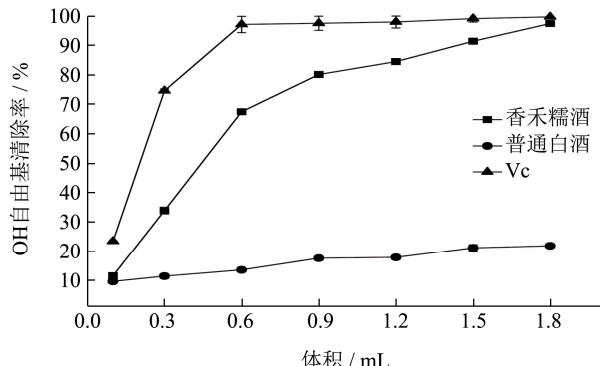


图 8 香禾糯酒、普通白酒、Vc 清除 OH 自由基的能力

Fig.8 The ability of Kam sweet rice wine, Baijiu, and Vc to scavenge ·OH radicals

通过对 3 种自由基的清除能力的测定, 表明香禾糯酒有一定的自由基清除能力, 这可能与酒中测出的黄酮^[34]、多酚^[35]等功能活性成分有关, 与郭睿等^[36]研究黄酒具有较强的抗氧化能力的结论基本相符。其原因可能是普通白酒经过高温蒸馏, 造成其营养成分与功能活性物质例如酚类、黄酮类损耗。相比之下香禾糯酒中含有香禾糯醪液, 香禾糯醪液将本身具有较强抗氧化能力的酚类与黄酮类带到酒中, 使香禾糯酒表现出较强的抗氧化能力, 从而解释了香禾糯酒对 3 种自由基的清除能力强于普通白酒。

3 结论

针对当下人们对酒的需求是降度、健康、营养、低耗粮、低耗能的的背景下, 香禾糯酒正好吻合形势需求。香禾糯酒不仅保留了蒸馏酒的主体风味特征, 而且兼有发酵酒对于营养物质及功能活性成分的保留优势。试验结果表明, 香禾糯酒在挥发性风味成分上与普通白酒相似, 两者各检测到 45 与 48 种挥发性风味物质。其酒体基本理化指标、营养成分都与发酵型黄酒十分接近。香禾糯酒中氨基酸种类与含量、必需微量元素含量均高于普通白酒。在香禾糯酒中检测到黄酮、多酚等抗氧化功能活性物质, 通过测定 DPPH 自由基、ABTS 自由基和 OH 自由基 3 种自由基清除能力试验, 验证了香禾糯酒的抗氧化能力显著高于普通白酒。后期研究将对香禾糯酒挥发性风味的主成分进行分析, 以及体内抗氧化活性试验, 进一步检验其抗氧化能力。为挖掘香禾糯酒营养价值与功能活性价值, 开发香禾糯原料深加工提供数据支撑。

参考文献

- [1] 王艳杰,王艳丽,焦爱霞,等.民族传统文化对农作物遗传多样性的影响-以贵州黎平县香禾糯资源为例[J].自然资源学报,2015,30(4):617-628
WANG Yan-jie, WANG Yan-li, JIAO Ai-xia, et al. Influence of national traditional culture on crop genetic diversity-take an example of Kam sweet rice in Liping county of Guizhou province [J]. Journal of Natural Resources, 2015, 30(4): 617-628
- [2] 杨黎,周定生,郑桂云,等.黔东南原生态农耕文化-禾[J].贵州农业科学,2008,4:23-26
YANG Li, ZHOU Ding-sheng, ZHENG Gui-yun, et al. Original ecological farming culture in Qiandongnan prefecture, Guizhou [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2008, 4: 23-26
- [3] 刘业海,陈建祥,郑桂云.黔东南香禾产业发展现状与对策[J].耕作与栽培,2011,6:6-7
LIU Ye-hai, CHEN Jian-xiang, ZHENG Gui-yun. The development status and countermeasures of Kam sweet rice industry in southeast Guizhou [J]. Tillage and Cultivation, 2011, 6: 6-7
- [4] 雷启义,周江菊,罗静,等.贵州侗族地区香禾糯品种多样性变化[J].生物多样性,2017,25(9):990-998
LEI Qi-yi, ZHOU Jiang-ju, LUO Jing, et al. Changes in the numbers of Kam fragrant glutinous rice varieties in the Dong regions of Guizhou province [J]. Biodiversity Science, 2017, 25(9): 990-998
- [5] 柴东方,蒋天智,谭甫成,等.原生态从江香禾糯中锌和镍的含量及其生理功能研究[J].安徽农业科学,2010,38(31):17367-17368
CHAI Dong-fang, JIANG Tian-zhi, TAN Fu-cheng, et al. Determination on Zn and Ni content in Kam sweet rice of Congjiang and study on its physiological function [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(31): 17367-17368
- [6] 吴岩.香禾糯:待挖掘的宝藏[J].中国农民合作社,2010,6:48-50
WU Yan. Kam sweet rice: atreasure to be excavated [J]. China Farmers' Cooperatives, 2010, 6: 48-50
- [7] 周江波,杨涛,雷启义,等.黔东南苗族侗族民俗文化中的香禾糯[J].兴义民族师范学院学报,2020,4:4-8
ZHOU Jiang-bo, YANG Tao, LEI Qi-yi, et al. Kam sweet rice in Miao and Dong folk culture in Qiandongnan prefecture [J]. Journal of Xingyi Normal University for Nationalities, 2020, 4: 4-8
- [8] 李杰,郑晓峰,黄刚,等.贵州黔东南地方稻种香禾糯的研究进展[J].中国稻米,2019,25(2):53-58
LI Jie, ZHENG Xiao-feng, HUANG Gang, et al. Research progress on local rice varieties of Kam sweet rice in southeast of Guizhou [J]. China Rice, 2019, 25(2): 53-58
- [9] Stone R. Chinese province crafts pioneering law to thwart biopiracy [J]. Science, 2008, 320(5877): 732-733
- [10] 赵旭.酶协同微生物发酵黑糯米酒工艺研究[D].贵阳:贵州大学,2016
ZHAO Xu. Fermentation process of black glutinous rice wine by enzyme in synergy with microorganisms [D]. Guiyang: Guizhou University, 2016
- [11] 郭雷,吕明生,王淑军,等.苯酚-硫酸法测定樱桃酒中总糖[J].食品研究与开发,2010,31(6):130-132
GUO Lei, LYU Ming-sheng, WANG Shu-jun, et al. Determination of total sugar from cherry wine by phenol-sulfuric acid method [J]. Food Research and Development, 2010, 31(6): 130-132
- [12] GB/T 13662-2018,黄酒[S]
GB/T 13662-2018, Huangjiu [S]
- [13] 李志江.考马斯亮蓝 G250 染色法测定啤酒中蛋白质含量[J].酿酒,2008,1:70-72
LI Zhi-jiang. Study on determination of protein content of beer by Coomassie brilliant G-250 dye binding [J]. Liquor Making, 2008, 1: 70-72
- [14] Grintzalis K, Georgiou C D, Schneider Y. An accurate and sensitive Coomassie brilliant blue G-250-basedassay for protein determination [J]. Analytical Biochemistry, 2015, 480: 28-30
- [15] 张强,辛秀兰,杨富民,等.红树莓果醋酿造过程中抗氧化性能的变化[J].食品科学,2016,37(3):6-11
ZHANG Qiang, XIN Xiu-lan, YANG Fu-min, et al. Changes in antioxidant properties of red raspberry vinegar during fermentation [J]. Food Science, 2016, 37(3): 6-11
- [16] 王佳丽.抗氧化酒的工艺优化及其抗氧化活性的研究[D].长春:吉林大学,2019
WANG Jia-li. Study on process optimization and antioxidant activity of antioxidant wine [D]. Changchun: Jilin University, 2019
- [17] 杨李胜,刘志鹏,柯华南,等.电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定古造液酒中微量元素含量及功能评价[J].广东微量元素科学,2016,23(4):16-19
YANG Li-sheng, LIU Zhi-peng, KE Hua-nan, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) determination of trace elements in ancient wine made liquid,

- and the evaluation of the function [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2016, 23(4): 16-19
- [18] Jiang L, Wang W, Wen P, et al. Two water-soluble polysaccharides from mung bean skin: physicochemical characterization, antioxidant and antibacterial activities [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105412
- [19] 杨祖滔.薏米茯苓黄酒酿造工艺及功能性研究[D].贵阳:贵州大学,2017
YANG Zu-tao. The brewing technology and functional studies of yellow rice wine with semen coicis and *Poria cocos* [D]. Guiyang: Guizhou University, 2017
- [20] 方晟,陈犇,沙如意,等.百合酵素自然发酵过程中有机酸及其体外抗氧化活性的变化[J].食品与发酵工业,2019,45(22): 39-46
FANG Sheng, CHEN Ben, SHA Ru-yi, et al. Changes in organic acids and *in vitro* antioxidant activity of lily Jiaosu during natural fermentation process [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(22): 39-46
- [21] Xiang J, Apea-bah F B, Ndolo V U, et al. Profile of phenolic compounds and antioxidant activity of finger millet varieties [J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 361-368
- [22] 李清清,余旭亚,耿树香,等.复合核桃油的体外抗氧化活性 [J].食品与发酵工业,2020,46(24):31-36
LI Qing-qing, YU Xu-ya, GENG Shu-xiang, et al. The detection of antioxidant activity of blend walnut oil *in vitro* [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(24): 31-36
- [23] 汪建国.黄酒中色、香、味、体的构成和来源浅析[J].中国酿造,2004,4:6-10
WANG Jian-guo. Analysis of composition and source of color, aroma, taste, type in rice wine [J]. *China Brewing*, 2004, 4: 6-10
- [24] 黄作明.微量元素与人体健康[J].微量元素与健康研究, 2010,27(6):58-62
HUANG Zuo-ming. Trace elements and human health [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2010, 27(6): 58-62
- [25] 柴东方,蒋天智,谭甫成,等.原生态从江香禾糯中锌和镍的含量及其生理功能研究[J].安徽农业科学,2010,38(31): 17367-17368
CHAI Dong-fang, JIANG Tian-zhi, TAN Fu-cheng, et al. Determination on Zn and Ni content in Kam sweet rice of Congjiang and study on its physiological function [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2010, 38(31): 17367-17368
- [26] 王小生.必需氨基酸对人体健康的影响[J].中国食物与营养, 2005,7:48-49
WANG Xiao-sheng. The effect of essential amino acids on human health [J]. *Food and Nutrition in China*, 2005, 7: 48-49
- [27] 王树英,徐岩,徐文琦,等.中国黄酒与日本清酒氨基酸成份和成因研究与分析[J].酿酒,1997,6:12-13
WANG Shu-ying, XU Yan, XU Wen-qi, et al. Research and analysis on the amino acid composition and causes of Chinese rice wine and Japanese sake [J]. *Liquor Making*, 1997, 6: 12-13
- [28] 张庄英,范文来,徐岩.不同香型白酒中游离氨基酸比较分析[J].食品工业科技,2014,35(17):280-284
ZHANG Zhuang-ying, FAN Wen-lai, XU Yan. Comparative analysis of free amino acid content and composition in different aroma type Chinese liquors [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(17): 280-284
- [29] 张婷,倪辉,李婷,等.金门高粱酒的风味及挥发性成分分析 [J].现代食品科技,2018,34(7):258-265
ZHANG Ting, NI Hui, LI Ting, et al. Analysis of the aroma and volatile compounds in Kinmen sorghum liquor [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2018, 34(7): 258-265
- [30] 徐松,杨云.酱香型白酒中苦味的来源及解决措施[J].酿酒科技,2014,8:50-52
XU Song, YANG Yun. Source of bitterness in jiangxiang Baijiu (liquor) and the solutions [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2014, 8: 50-52
- [31] Fan W, Shen H, Xu Y. Quantification of volatile compounds in Chinese soy sauce aroma type liquor by stir bar sorptive extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2011, 91(7): 1187-1198
- [32] 徐岩,范文来,王海燕,等.风味分析定向中国白酒技术研究的进展[J].酿酒科技,2010,11:73-78
XU Yan, FAN Wen-lai, WANG Hai-yan, et al. Advance in flavor-directed analytic technology for Chinese liquor (Baijiu) [J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2010, 11: 73-78
- [33] 马宇,黄永光.清酱香型白酒挥发性风味组分及香气特征[J].食品科学,2019,40(20):241-248
MA Yu, HUANG Yong-guang. Volatile components and aroma characteristics of fen-maotai-flavored liquor [J]. *Food Science*, 2019, 40(20): 241-248
- [34] 壶延,刘会青,邹永青,等.黄酮类化合物生理活性及合成研究进展[J].有机化学,2008,28(9):1534-1544
XI Yan, LIU Hui-qing, ZOU Yong-qing, et al. Physiological activities and research advance in synthesis of flavonoids [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(9): 1534-1544

(下转第 78 页)