

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

彭旭怡¹, 郑经绍², 刘宇航¹, 许琳浣¹, 匡维阳¹, 黄苇¹

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (2. 新兴县微丰农业科技有限公司, 广东新兴 527400)

摘要: 为筛选较合适的杀菌方式并尽量保持紫米甜酒酿的原风味, 本文使用电子鼻、顶空气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS), 对热杀菌、辐照杀菌、超高压杀菌及未杀菌对照4组样品的挥发性成分进行分析比较。电子鼻检测结果显示, 各样品间的区分度较好, 挥发性成分的差异主要源于氮氧化合物、醇和醛酮、甲基类、硫化物。HS-GC-IMS检测鉴定发现4组样品共同具有醇、酯、醛、酮、酸、烯烃和烷烃7个类别42种物质, 相对含量最高是醇类(62.03%~65.73%), 其次是酯类(12.70%~13.93%)和酮类(9.36%~11.59%), 杀菌方式对样品各成分的相对含量影响较大。相对气味活度值(ROAV)表明样品共有关键风味化合物11种, 主要包括2-甲基丁酸乙酯(69.39~100)、乙醛(38.61~42.05)、异戊酸乙酯(18.16~27.23)、异戊醇(9.91~18.08)、丁醛(14.13~18.06)、异丁酸乙酯(8.22~12.18)。线性判别分析和最近邻算法分析结果均显示超高压与未杀菌样品的挥发性成分最为相似, 依次为辐照、热杀菌样品, 表明超高压杀菌对样品的香气呈现影响最小, 是紫米甜酒酿的最佳杀菌方式。本研究结果为甜酒酿杀菌方式的选择提供了参考价值。

关键词: 紫米甜酒酿; 杀菌; 挥发性成分; 电子鼻; 顶空气相色谱-离子迁移谱

文章编号: 1673-9078(2021)07-259-268

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.1091

Analysis and Comparison of Volatile Components in Purple rice Sweet Wine with Different Sterilization Treatments by Electronic Nose and Headspace Gas Chromatography-ion Mobility Spectrometry

PENG Xu-yi¹, ZHENG Jing-shao², LIU Yu-hang¹, XU Lin-huan¹, KUANG Wei-yang¹, HUANG Wei¹

(1. College of Food Sciences, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2. Xinxing County Weifeng Agricultural Technology Co. Ltd., Xinxing 527400, China)

Abstract: In order to select a more suitable sterilization method and maintain the original flavor of purple rice sweet wine as much as possible, this article used electronic nose, headspace gas chromatography-ion mobility spectroscopy (HS-GC-IMS) to analyze and compare the volatile components of four groups of samples of heat sterilization, irradiation sterilization, ultra-high pressure sterilization and unsterilized control. The results of electronic nose test showed that the discrimination between the samples was good, and the differences of volatile components were mainly caused by nitrogen oxides, alcohols and aldehydes and ketones, methyls, sulfides. HS-GC-IMS detection and identification found that the 4 groups of samples shared 42 substances in 7 categories of alcohols, esters, aldehydes, ketones, acids, olefins and alkanes. The relative content of alcohols was the highest (62.03%~65.73%), followed by esters (12.70%~13.93%) and ketones (9.36%~11.59%), the sterilization method had a great influence on the relative content of each component. The relative odor activity value (ROAV) showed that there were 11 key flavor compounds in the samples, mainly including ethyl 2-methylbutyrate (69.39~100), acetaldehyde (38.61~42.05), ethyl

引文格式:

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

PENG Xu-yi, ZHENG Jing-shao, LIU Yu-hang, et al. Wine with different sterilization treatments by electronic nose and headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 259-268

收稿日期: 2020-11-25

基金项目: 广东省省级现代农业产业园项目(粤农农函〔2020〕515号)

作者简介: 彭旭怡(1995-), 女, 硕士, 研究方向: 食品新产品与保健食品; 通讯作者: 黄苇(1967-), 女, 教授, 研究方向: 农产品加工与贮藏

isovalerate (18.16~27.23), isoamyl alcohol (9.91~18.08), butyraldehyde (14.13~18.06), ethyl isobutyrate (8.22~12.18). Both linear discriminant analysis and nearest neighbor algorithm analysis showed that the volatile components of ultra-high pressure and unsterilized samples were the most similar, followed by irradiation and heat sterilization samples, indicating that ultra-high pressure sterilization had the least effect on the aroma of samples, which was the best sterilization method for purple rice wine. The results of this study provide reference value for the selection of sterilization methods for sweet fermented rice.

Key words: purple rice sweet wine; sterilization; volatile components; electronic nose; headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry

紫米甜酒酿酸甜可口、别有风味,且富含花色苷、酚类、B族维生素等生物活性物质,具有益气生津、抗氧化、抗炎等保健功效,深受广大老百姓的喜爱^[1-3]。紫米甜酒酿常温保质期短,需要通过杀菌以延长保质期,但不同的杀菌工艺会导致甜酒酿的风味成分发生不同程度变化。市售甜酒酿多是采用加热杀菌工艺,有研究报道,加热处理的方式可能会分解样品中的某些热敏性香气成分、造成小分子物质逸散以及生成不良味道^[4],从而影响甜酒酿的风味和口感。目前关于甜酒酿的研究主要集中在甜酒曲的优化筛选^[5,6],发酵工艺的优化等方面^[7,8],有关杀菌方式对紫米甜酒酿香气成分的影响鲜见报道。明确不同杀菌方式对甜酒酿香气和风味的影响,有利于探索适宜的杀菌保藏方法,在保证货架期的前提下,最大化保持紫米甜酒酿的风味品质。

电子鼻是90年代发展起来的一种基于模拟人类嗅觉系统的挥发性成分分析仪器,具有操作简单、快速无损,重复性好的特点,可以对不同样品气味轮廓的细微差异进行区分,但其无法定量分析某一种挥发性成分^[9]。顶空气相色谱-离子迁移色谱(Headspace gas Chromatograph-Ion Mobility Spectrometer, HS-GC-IMS)是基于气相保留时间和离子迁移时间的差异,来区分挥发性化合物的新型分析技术,具有前处理简单,香气无需浓缩和富集,灵敏度高,可检测痕量挥发性物质,分析速度快的特点^[10]。

本研究结合采用电子鼻、HS-GC-IMS两种风味分析技术对不同杀菌处理(未杀菌对照、热杀菌、辐照杀菌、超高压杀菌)的紫米甜酒酿挥发性风味成分进行全面检测分析,探究不同杀菌方式对风味成分变化的影响规律,为期为甜酒酿杀菌方式的选择提供参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

紫米(糙米),广东云浮市新兴微丰农业科技有限公司;根霉甜酒种,广东省肇庆市高要区粤桂酒饼菌

种厂;食品级尼龙氯化聚丙烯复合材质(PA+CPP)塑料袋,喜之龙包装有限公司。

1.2 仪器与设备

电子鼻,德国Airsense公司;FlavourSpec®风味分析仪,德国G.A.S公司;800 MPa双容器食品超高压装置,包头文天科技有限责任公司;IS10/20型电子直线加速器,同方威视技术股份有限公司;真空包装机,东莞市青叶包装机械有限公司;HH-6型数显恒温水浴锅,常州澳华仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 紫米甜酒酿的酿造及杀菌流程

工艺流程^[11]:

紫米→清洗→蒸煮→冷却→接种酒曲→拌匀搭窝→糖化发酵至终点→包装→杀菌→成品

1.3.2 杀菌方法

将甜酒酿混匀,分装于塑料袋中每袋100 g,真空包装后,按照前期优化的杀菌工艺,进行相应的杀菌处理。热杀菌:100℃加热处理20 min;超高压杀菌:600 MPa保压20 min;辐照杀菌:辐照剂量9 kGy。上述杀菌样品经理化及微生物指标检测,均达到软罐头国家标准。

1.3.3 电子鼻检测

表1 PEN3电子鼻传感器敏感物质

Table 1 Sensitive substances of PEN3 electronic nose sensor

阵列序号	传感器	性能描述
R1	W1C	对芳烃成分,苯类灵敏
R2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物敏感
R3	W3C	对芳香成分灵敏,氨类敏感
R4	W6S	主要对氢类敏感
R5	W5C	对短链烷烃、芳香成分敏感
R6	W1S	对甲基类灵敏
R7	W1W	对硫化物灵敏
R8	W2S	对醇类,醛酮类灵敏
R9	W2W	对芳香成分,有机硫化物灵敏
R10	W3S	对长链烷烃灵敏

PEN3 型电子鼻由 10 种金属氧化物气体传感器阵列组成, 如表 1 所示。准确称取 10 g 甜酒酿样品于 40 mL 顶空瓶中, 40 °C 水浴密封静置 30 min, 随后插入电子鼻探头吸取顶端气体, 测定挥发性物质。电子鼻参数^[12]: 采样间隔 1 s, 冲洗时间 120 s, 调零时间 10 s, 预采样时间 5 s, 检测时间 120 s, 载气流速、进样流速 300 mL/min, 每种样品重复测定 6 次。检测时传感器于 107 s 后趋于平稳, 因此选取 108 s 时的响应值进行分析。

1.3.4 HS-GC-IMS 分析

参考 Li Siying 等^[13]的方法并稍作修改。精密称取 1 g 样品置于 20 mL 顶空瓶中, 60 °C 孵化 20 min, 顶空进样, 进样量 100 μL, 不分流。

GC 条件: 色谱柱类型为 WAX, 长 15 m, 内径 0.53 mm, 膜厚 1 μm, 柱温 60 °C, 载气为 N₂; 载气流速, 0~2 min, 保持 2 mL/min; 2~10 min, 从 2 mL/min 上升至 10 mL/min; 10~20 min, 从 10 mL/min 上升至 100 mL/min; 20~40 min, 保持 100 mL/min。

IMS 条件: 漂移管的温度为 45 °C; 漂移气为 N₂; 漂移气流速为 150 mL/min。

1.3.5 相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV)

参考文献^[14], 引入参数 ROAV, 评价各化合物对紫米甜酒酿风味的贡献, 设定对样品风味贡献最大化合物: ROAV_{max}=100, 其他化合物计算公式如下:

$$ROAV_i \approx \frac{C_i}{C_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i} \times 100 \quad (1)$$

式中: C_i、T_i 分别为各化合物的相对百分含量和对应的感觉阈值; C_{max}、T_{max} 分别为对样品风味贡献最大组分的相对百分含量和感觉阈值。

1.4 数据分析

使用 Excel 2019 统计数据; 使用 SPSS 26.0 进行数据的显著性分析; 使用软件 Winmuster 进行电子鼻数据的载荷分析和 LDA 分析; 使用 GC-IMS 仪器配套的软件 LAV (laboratory analytical viewer) 及 4 款插件 Reporter、GalleryPlot、Dynamic PCA、Nearest Neighbor 对样品挥发性化合物进行分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析不同杀菌处理紫米甜酒酿中的挥发性成分

2.1.1 传感器响应值变化分析

电子鼻传感器对 4 组样品的挥发性成分的响应信号如图 1, 可知, 10 种传感器对样品挥发性成分的响应程度不同, 传感器 R6 (W1S)、R7 (W1W)、R2 (W5S)、R8 (W2S)、R9 (W2W) 的响应信号普遍较强, 响应值 (G/G₀) 在 25~60 之间, 它们分别对甲基类、硫化物、氮氧化物、醇和醛酮、芳香成分比较敏感。其他传感器对样品的响应值较小, 在 0~5 之间, 表明电子鼻对样品中芳烃成分、苯类、芳香成分、氨类、氢类、短链烷烃、长链烷烃等物质的响应不敏感或该类物质含量较低, 这与林俊帆^[15]使用电子鼻对黑米米饭香气特性研究的结果基本一致。各组样品挥发性成分对传感器的敏感性大致相同, 但响应值有所差异, R6 显示样品经过加热和辐照杀菌, 响应值显著下降 ($p < 0.05$), R2、R7、R8 分别显示样品经不同方式杀菌后, 响应值显著上升 ($p < 0.05$)。表明, 经不同杀菌处理的样品存在挥发性成分的变化, 而这些变化会影响紫米甜酒酿的整体风味。

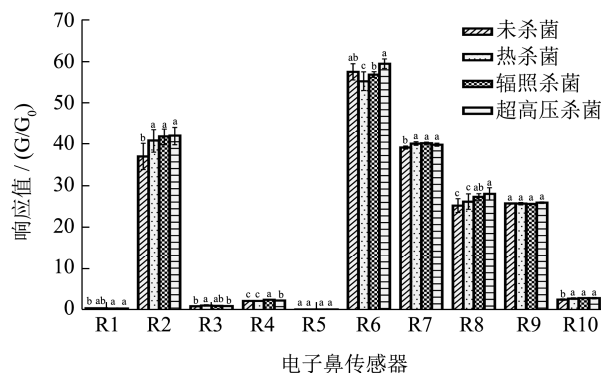


图 1 不同杀菌样品挥发性成分的传感器响应值

Fig.1 Sensor response value of volatile components of different sterilization samples

注: 英文字母不同代表显著性差异 $p < 0.05$ 。

2.1.2 传感器区分贡献率分析

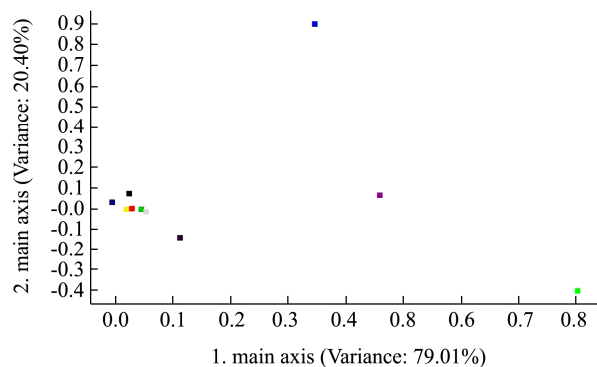


图 2 不同杀菌样品电子鼻传感器载荷分析图

Fig.2 Load analysis diagram of electronic nose sensor for different sterilization samples

在载荷分析图中, 各个传感器的坐标位置可以准确表示其对样品区分贡献率的大小, 与坐标原点距离

越远,对样品区分贡献率就越大,反之则越小^[16]。由图2可知,R2(W5S)、R8(W2S)、R6(W1S)、R7(W1W)距离原点较远,可知电子鼻区分不同杀菌甜酒酿的关键风味物质为氮化合物、醇和醛酮、甲基类、硫化物成分,这与传感器响应值分析结果相一致。

2.1.3 电子鼻线性判别分析 LDA 分析

LDA 是有监督降维分析方法,目的是将数据降维成不存在信息交叉的新数据并依然基本保留样品的全部信息,使复杂的数据变得简单明了,LDA 分析注重同类别数据在空间中的分布状态及彼此之间的距离,希望投影后数据组内方差小,而组间方差大,使不同类别的数据尽可能分开^[17],性质相似的样品在空间距离上会接近。

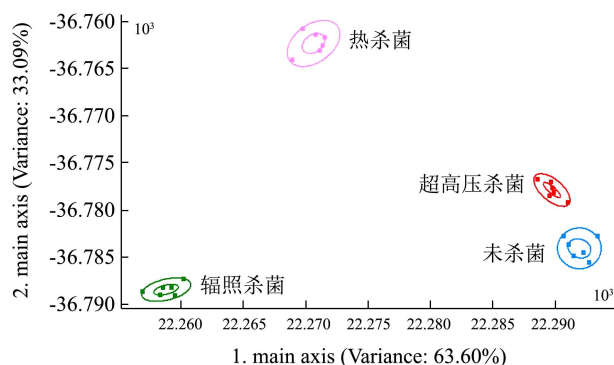


图3 不同杀菌样品电子鼻 LDA 分析图

Fig.3 LDA analysis diagram of electronic nose with different sterilization samples

由图3可看出,第一主成分(PC1)的贡献率为63.60%,第二主成分(PC2)的贡献率为33.09%,PC1与PC2贡献率之和为96.69%,几乎反映了样品全部信息,且4组样品之间无交叉区域,区分明显,说明样品经过加热、辐照、超高压杀菌后风味成分发生改变。从各组样品之间的空间距离来看,超高压杀菌与未杀菌对照样品的距离最为接近,加热、辐照杀菌与

未杀菌对照样品之间的距离较大,说明超高压杀菌样品的风味成分与对照组最为接近,超高压杀菌有利于保留样品原风味成分,这与徐增慧^[18]等人研究高静压和热杀菌对桃汁香气成分的影响的结论一致,而加热、辐照杀菌样品风味成分与对照组相差较远,明显改变了甜酒酿原风味。

但电子鼻检测分析仅能得到样品挥发性成分的整体轮廓,显示不同杀菌处理对紫米甜酒酿挥发性成分的信号有差异,但不能明确具体的成分,因此本研究进一步采用了HS-GC-IMS技术对样品的挥发物成分的具体物质构成进行测定与分析。

2.2 HS-GC-IMS 分析不同杀菌处理紫米甜酒酿中的挥发性成分

2.2.1 紫米甜酒酿挥发性化合物的鉴定和分析

按照1.3.4中的条件通过GC×IMS Library Search软件内置数据库,对紫米甜酒酿挥发性化合物进行定性定量分析,在4种处理的紫米甜酒酿中鉴定出共同具有的挥发性物质42种(51个峰42种化合物见表2),其中10种醇类、16种酯类、5种醛类、5种酮类、4种酸类、1种烯烃类和1种烷烃类共7大类(统计见表3)。由表3可知,相对含量最高的是醇类,占总体挥发性成分的62.03%~65.73%,其次是酯类(12.7%~13.93%)、酮类(9.36%~11.59%)、醛类(6.57%~7.26%)、酸类(3.02%~4.60%)、烷烃类(0.39%~0.56%)、烯烃类(0.10%~0.24%)。醇类和酯类是紫米甜酒酿中最重要的挥发性成分,这与苏佳佳等^[7]、高莹莹等^[19]的研究结果一致。不同杀菌方式使得紫米甜酒酿中挥发性风味成分相对含量发生不同程度的变化。

表2 紫米甜酒酿中鉴定出的挥发性化合物相对含量

Table 2 Relative content of volatile compounds identified in purple rice sweet wine

序号	化合物类别	化合物名称	保留指数	保留时间/s	迁移时间	含量/%			
						未杀菌	热杀菌	辐照杀菌	超高压杀菌
1	醇类	乙醇	933.6	319.00	1.14	27.60	28.18	25.06	26.74
2		正丙醇	1041.4	412.19	1.26	5.40	5.73	5.36	5.43
3		异丁醇	1104.8	483.23	1.36	10.71	10.63	10.47	10.46
4		正丁醇-M	1151.5	566.41	1.18	0.19	0.18	0.20	0.19
5		正丁醇-D	1152.1	567.37	1.38	0.19	0.15	0.19	0.15
6		异戊醇-D	1218	676.36	1.49	16.43	15.93	15.90	15.90
7		异戊醇-M	1219.7	678.87	1.25	2.70	2.70	2.65	2.70
8		3-甲基-3-丁烯-1-醇-D	1257.4	733.77	1.44	0.20	0.18	0.12	0.17

转下页

接上页

9		3-甲基-3-丁烯-1-醇-M	1258.4	735.18	1.17	0.44	0.41	0.28	0.42
10		3-甲基-1-戊醇	1323.2	837.94	1.32	0.30	0.28	0.28	0.28
11		正己醇	1362.7	906.92	1.33	0.25	0.23	0.27	0.23
12		正庚醇	1465.8	1087.10	1.39	0.10	0.09	0.11	0.10
13		甲巯基丙醇	2065.7	2136.11	1.10	0.96	1.04	1.15	1.16
14		甲酸乙酯	863.3	266.51	1.23	0.09	0.09	0.53	0.11
15		乙酸乙酯	899.1	293.24	1.34	6.38	6.37	5.86	6.40
16		丙酸乙酯	959.3	338.19	1.45	0.51	0.48	1.45	0.72
17		异丁酸乙酯	968.8	345.32	1.56	1.14	0.77	1.01	1.11
18		乙酸丙酯	979.8	353.54	1.48	0.81	1.13	0.85	1.13
19		2-甲基丁酸甲酯	1014.1	384.23	1.53	0.09	0.08	0.15	0.27
20		乙酸异丁酯	1016.3	386.43	1.61	0.08	0.04	0.04	0.03
21		异戊酸甲酯	1024.3	394.65	1.53	0.86	0.63	0.98	1.29
22		丁酸乙酯	1041.4	412.19	1.56	0.21	0.09	0.21	0.21
23	酯类	2-甲基丁酸乙酯-D	1056.8	428.08	1.65	0.31	0.17	0.32	0.30
24		2-甲基丁酸乙酯-M	1057.9	429.18	1.25	0.67	0.51	0.66	0.67
25		异戊酸乙酯-M	1073.9	445.62	1.26	0.42	0.29	0.36	0.33
26		异戊酸乙酯-D	1073.9	445.62	1.65	0.09	0.05	0.07	0.06
27		乙酸丁酯	1081	452.91	1.24	0.11	0.17	0.15	0.20
28		乙酸异戊酯-D	1129	526.26	1.75	0.69	0.37	0.43	0.30
29		乙酸异戊酯-M	1129.5	527.21	1.31	0.44	0.32	0.35	0.27
30		己酸乙酯	1215.2	672.32	1.80	0.09	0.10	0.09	0.10
31		乳酸乙酯-M	1352.2	888.62	1.14	0.18	0.19	0.19	0.18
32		乳酸乙酯-D	1353.8	891.43	1.54	0.06	0.07	0.06	0.06
33		丁酸己酯	1404.6	980.12	1.48	0.15	0.17	0.15	0.14
34		乙醛	818.4	232.95	0.99	5.25	5.05	4.82	5.15
35		2-甲基丙醛	848.7	255.61	1.28	0.25	0.14	0.23	0.15
36	醛类	丁醛	906.2	298.53	1.29	1.24	1.18	0.97	1.19
37		3-甲基丁醛	921.9	310.23	1.40	0.28	0.26	0.14	0.29
38		戊醛	985.7	357.92	1.42	0.23	0.26	0.40	0.24
39			丙酮	855.1	260.35	1.11	4.32	4.32	4.26
40		2-丁酮	912.3	303.11	1.25	3.45	3.06	5.01	3.11
41	酮类	2-戊酮	985.8	358.03	1.36	0.13	0.10	0.45	0.11
42		2-庚酮	1190.3	635.51	1.26	0.07	0.06	0.07	0.06
43		3-羟基-2-丁酮-D	1293.2	785.86	1.33	0.89	1.06	1.05	1.53
44		3-羟基-2-丁酮-M	1293.2	785.86	1.07	0.61	0.76	0.75	0.97
45		乙酸-D	1525	1190.74	1.16	0.29	0.53	0.43	0.35
46		乙酸-M	1526.6	1193.48	1.06	1.36	1.89	1.69	1.57
47	酸类	丙酸	1727.2	1544.23	1.11	0.26	0.38	0.52	0.49
48		异丁酸	1840.1	1741.52	1.16	0.80	1.34	1.16	0.99
49		3-甲基丁酸	1874.5	1801.80	1.22	0.30	0.45	0.43	0.39
50	烯烃类	柠檬烯	1194.4	641.94	1.21	0.12	0.24	0.10	0.13
51	烷烃类	丙烷	844.1	252.13	1.14	0.54	0.39	0.56	0.55

醇类物质可以衬托酯香,促进香气协调,是样品的主要香气成分^[20]。杀菌前后样品中相对含量最高的醇类物质均为乙醇、异戊醇、异丁醇,三者之和为51.43%~57.74%,超过挥发性成分相对含量总和一半,与苏佳佳^[7]研究糙米甜酒酿香气成分的结果吻合。经热杀菌的样品中的醇类总体相对含量较未杀菌的样品增加了0.26%,可能是加热使得某些以糖苷键结合的醇类释放,以及氨基酸的去氨基和去碳酸基反应,从而使得醇类有所增加^[21]。经过辐照杀菌样品醇类相对含量减少了3.45%,其中乙醇减少了2.54%,异戊醇减少了0.58%,说明辐照杀菌处理会降低样品中醇类的含量,与张满满等^[22]研究的电子束辐照陈化小曲白酒的醇类变化趋势一致。样品经超高压处理醇类含量减少了1.55%,其中乙醇减少了0.86%,可能和醇类与酸类物质发生酯化反应形成酯类化合物有关^[23],醇类含量降低,可以减少酒精带来的刺激感,使酒体变的柔和。杀菌处理使得样品醇类物质相对含量发生不同程度的增加或减少。

表3 主要的挥发性有机化合物种类和相对含量

Table 3 types and relative contents of main volatile organic compounds

化合物种类	数量	相对含量/%			
		未杀菌	热杀菌	辐照杀菌	超高压杀菌
醇类	10	65.48	65.74	62.03	63.93
酯类	16	13.38	12.07	13.91	13.93
醛类	5	7.26	6.88	6.57	7.01
酮类	5	9.47	9.36	11.59	9.94
酸类	4	3.02	4.60	4.22	3.78
烯烃类	1	0.12	0.24	0.10	0.13
烷烃类	1	0.54	0.39	0.56	0.55

酯类物质一般具有愉悦,怡人的果香。未杀菌样品中含量相对较高的酯类物质为乙酸乙酯(6.38%)、异丁酸乙酯(1.14%)、乙酸异戊酯(1.13%)。经过热杀菌,样品中酯类总体相对含量减少了1.31%,其中,异丁酸乙酯(0.77%),乙酸异戊酯(0.69%)相对含量均有不同程度的下降,加热处理使得部分酯类风味损失,可能原因是高温下酯类发生水解,这与吴琼^[24]等对热杀菌处理的桑葚汁香气成分的酯类变化情况研究结果相吻合。经过辐照杀菌,不同酯类物质相对含量分别发生了不同程度的增加或减少,总体相对含量增加了0.53%,样品中主要酯类成分有乙酸乙酯、丙酸乙酯、异丁酸乙酯、异戊酸甲酯(相对含量>1%),与谢彦岑^[25]等研究的白酒辐照加速陈化实验酯类香气变化情况结果一致。经过超高压杀菌,酯类总体相对含量增加了0.55%,样品主要酯类成分有乙酸乙酯、

异戊酸甲酯、乙酸丙酯、异丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、丙酸乙酯(相对含量>1%)。经过杀菌的样品与对照组相比,相对含量>1%的酯类种类发生了变化,相对含量较高的酯类物质均为乙酸乙酯(5.86%~6.40%)。紫米甜酒酿经热杀菌处理酯类香气成分发生损失,经辐照、超高压杀菌处理酯类成分有不同程度的增加。

醛类风味阈值较低,风味特征明显^[26,27],紫米甜酒酿中共检测出5种,主要包括乙醛和丁醛,经过不同的杀菌处理,醛类总体相对含量都有不同程度下降。未杀菌样品中乙醛含量为5.25%,经过热处理下降到5.05%,经过辐照处理下降到4.82%,经过超高压处理下降到5.15%。未杀菌丁醛含量为1.24%,经过热处理下降到1.18%,经过辐照处理下降到0.97%,经过超高压处理下降到1.19%。

酮类也是样品香气的重要组成部分^[28],共检测出5种,主要包括丙酮、2-丁酮、2-戊酮(>1%)。未杀菌样品酮类相对含量为9.47%,经热杀菌下降至9.36%,经过辐照杀菌增加至11.59%,经过超高压杀菌增加至9.94%。

样品中酸类物质共检测出4种,主要为乙酸和异丁酸,带有不愉快的气味,未杀菌样品酸类相对含量为3.02%,经过不同杀菌处理后,酸类成分都有不同程度的增加。

样品中检测出的烯烃类为柠檬烯,未杀菌样品百分含量为0.12%,经过热杀菌、超高压杀菌有不同程度增加,经辐照杀菌相对含量下降。检测到的烷烃类为丙烷,未杀菌样品百分含量为1.14%,经过不同杀菌处理,都有不同程度的下降。

2.2.2 气相色谱离子迁移谱(GC-IMS)差异对比图

图4为不同杀菌处理的紫米甜酒酿挥发性成分GC-IMS差异对比图,差异对比图能够使各组样品间挥发性成分的差异可视化。图中纵坐标表示GC分离时化合物的保留时间,横坐标表示IMS分离时化合物相对于反应离子峰(RIP)的迁移时间,横坐标1.0处竖线表示RIP峰,RIP峰两侧的每个点代表一种挥发性成分。以未经杀菌处理的样品气味指纹谱图作为参比,其他不同杀菌处理样品的谱图扣除参比,若二者挥发性成分及含量一致,则扣减后的背景为白色,若对应成分的含量高于参比则显示红色,红色越深,差异越大;若对应成分含量低于参比则显示蓝色,蓝色越深,差异越大。由热杀菌的黑框区域可看出,有大量深蓝色点,很少的浅红色点,表明经过热杀菌样品中较多物质的量出现明显损失,含量下降。由辐照杀

菌的红框区域可看出,出现大量的深蓝色点和红色点,且颜色较深,表明经辐照杀菌后,样品中一些物质含量出现明显减少,另一些明显增加,与对照组在挥发性成分量的构成上差异明显。由超高压灭菌的蓝框区域可看出,蓝点和红点的数量少,颜色较浅,白色区域相对较多,表明经超高压杀菌后挥发性成分的变化相对较小。显示三种杀菌方式中,超高压杀菌在保持紫米甜酒酿原有挥发性香气成分方面,优于热杀菌和辐照杀菌。与电子鼻检测数据的 LDA 分析结果相一致。

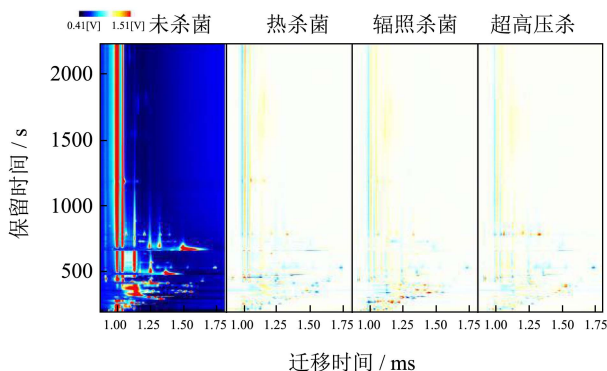


图4 不同杀菌方式处理的样品的GC-IMS差异对比图

Fig.4 Comparison of GC-IMS differences of samples treated by different sterilization methods

2.2.3 不同杀菌处理的样品的最近邻算法分析

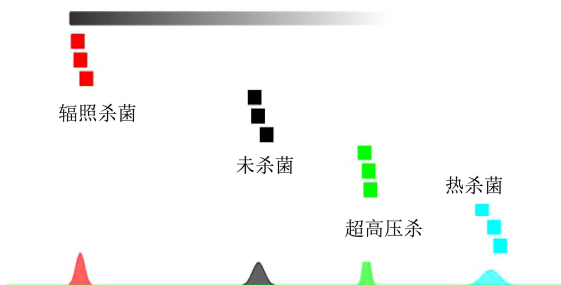


图5 不同杀菌方式处理的样品的最近邻算法距离图

Fig.5 Distance diagram of nearest neighbor algorithm for samples treated by different sterilization methods

使用仪器软件自带的 Nearest Neighbor 最近邻算法分析插件对 GC-IMS 的测定结果进行分析,可以更加直观地判别区分不同杀菌样品之间的差异。最近邻算法是根据化合物的强度对样本进行快速比较,计算每两个样本的之间的欧几里得距离,检索最小距离来找到“最近邻”,底部颜色区域显示每个类的正态分布,欧几里得距离越近,相似度越高。分析结果见图 5,超高压杀菌与未杀菌样品的欧几里得距离最近,相似度

最高,其次是辐照杀菌,热杀菌距离最远。表明,经超高压杀菌处理后,紫米甜酒酿挥发性成分变化最小,能较好保持原样品的风味。紫米甜酒酿经辐照杀菌、热杀菌后挥发性成分变化明显。该结果与电子鼻检测的 LDA 分析,GC-IMS 差异对比图谱分析相一致。

2.2.4 紫米甜酒酿样品关键挥发性化合物分析

挥发性成分可以通过积累、协同、抑制和掩蔽等作用,使得香气复杂多变^[29],ROAV(相对气味活性值)可用于表征挥发性化合物对样品总体香气的贡献,ROAV ≥ 1 的成分为该样品关键性风味化合物,直接影响样品总体风味,ROAV 值越大,对样品风味的贡献率越大,0.1 \leq ROAV < 1 的成分为该样品修饰性风味化合物,修饰样品总体风味^[30]。紫米甜酒酿中所有挥发性物质的阈值和香气描述参考相关文献^[31-33],根据式

(1) 计算得到得 ROAV 值。如表 4 可知,紫米甜酒酿中已定性挥发性化合物中 ROAV ≥ 0.1 有 18 种化合物,对紫米甜酒酿的香气贡献较大。其中,4 组样品中 ROAV 值大于 1 的风味化合物均有 12 种,共有的关键性风味化合物 11 种,分别为 2-甲基丁酸乙酯、乙醛、异戊酸乙酯、异戊醇、丁醛、异丁酸乙酯、乙酸异戊酯、戊醛、3-甲基丁酸、2-庚酮、己酸乙酯,赋予样品花果香和醇香,风味化合物种类相似,但贡献度差异较大。对不同杀菌样品 ROAV 值与对照样品相比差异大于 1 的化合物进行分析,热杀菌样品中有 6 种化合物 ROAV 值变化大于 1,2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯、异丁酸乙酯、乙酸异戊酯 ROAV 值分别下降了 30.61、9.07、3.96、2.35,异戊醇 ROAV 值下降了 8.13,乙醛 ROAV 值下降了 1.6,样品整体风味出现果香花香味、辛辣酒味减弱。辐照杀菌样品中有 7 种化合物 ROAV 值变化大于 1,异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、异丁酸乙酯 ROAV 值分别下降了 4.27、1.87、1.39,异戊醇 ROAV 值下降了 8.18,乙醛、丁醛 ROAV 值下降了 3.44、3.93,戊醛 ROAV 值上升了 2.27,样品整体风味也出现果香花香味、辛辣酒味减弱,减弱程度较热杀菌样品低。超高压杀菌样品中异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、2-甲基丁酸乙酯 ROAV 值分别下降了 6.41、3.00、1.02,异戊醇 ROAV 下降了 8.15,样品整体风味也出现果香花香味、辛辣酒味减弱,样品 ROAV 值变化大于 1 的风味化合物种类为 3 种,少于加热、辐照杀菌样品。推断四种样品的风味差异主要来源于关键风味化合物的贡献度不同。

表4 紫米甜酒酿中已定性挥发性化合物的 ROAV 值

Table 4 ROAV values of identified volatile compounds in purple rice sweet wine

化合物名称	感觉阈值/($\mu\text{g/L}$)	ROAV 值				香气描述
		未杀菌	热杀菌	辐照杀菌	超高压杀菌	
2-甲基丁酸乙酯	1.57	100.00	69.39	100.00	98.98	苹果香, 香蕉香
乙醛	20	42.05	40.45	38.61	41.25	果香味
异戊酸乙酯	3	27.23	18.16	22.96	20.83	香蕉味, 水果香
异戊醇	300	18.08	9.95	9.91	9.93	苹果白兰地, 辛辣
丁醛	11	18.06	17.19	14.13	17.33	刺激性气味
异丁酸乙酯	15	12.18	8.22	10.79	11.86	果香, 草莓香
乙酸异戊酯	30	6.03	3.68	4.17	3.04	香蕉味, 水果香
戊醛	12	3.07	3.47	5.34	3.20	水果面包香
丁酸乙酯	20	1.68	0.72	1.68	1.68	菠萝, 草莓味
3-甲基丁酸	30	1.60	2.40	2.30	2.08	辛辣乳酪
2-庚酮	9	1.25	1.07	1.25	1.07	令人愉快气味
己酸乙酯	14	1.03	1.14	1.03	1.14	青苹果, 草莓
柠檬烯	34	0.57	1.13	0.47	0.61	柠檬香
乙酸	480	0.55	0.81	0.71	0.64	淡酸味
甲硫基丙醇	500	0.31	0.33	0.37	0.37	酱油香
乙酸丁酯	66	0.27	0.41	0.36	0.49	水果香
乙酸乙酯	7500	0.14	0.14	0.13	0.14	甜果味
丙酸乙酯	1800	0.05	0.04	0.13	0.06	果香

3 结论

本文结合电子鼻、HS-GC-IMS 两种技术, 分析鉴定了热杀菌、辐照杀菌、超高压杀菌处理及未杀菌对照样品紫米甜酒酿的挥发性香气成分。通过对电子鼻传感器响应值分析, 显示传感器 R6 (甲基类)、R7 (硫化物)、R2 (氮氧化合物)、R8 (醇和醛酮)、R9 (芳香成分) 对不同杀菌样品均有较高的响应值; LDA 分析能对四种样品有很好的区分, 显示超高压与未杀菌样品的挥发性成分最相似, 辐照杀菌、热杀菌明显改变了样品的原风味轮廓。HS-GC-IMS 结果显示不同杀菌样品共同定性定量出 10 种醇类, 16 种酯类, 5 种醛类, 5 种酮类, 4 种酸类, 1 种烯炔类, 1 种烷烃类共 42 种, 7 大类挥发性成分, 其中醇类、酯类的种类最丰富, 相对含量最高。杀菌方式对样品挥发性化合物种类构成影响较小, 而对相对含量有明显影响, 热杀菌处理使得样品的醇类、酸类、烯炔类物质含量的增加, 酯类、醛类、烷烃类物质的减少。辐照杀菌和超高压杀菌均使得酯类、酮类、酸类、烷烃类物质增加, 醇类、醛类减少。通过 GC-IMS 差异对比图和最邻近算法聚类分析, 直观显示超高压杀菌与未杀菌对照样品风味成分最相似, 其余两种杀菌方式则明显改变了样品原有的风味物质, 与电子鼻分析结果相一

致。ROAV 值显示不同杀菌样品的风味差异主要来源于关键性风味化合物的贡献度不同。通过电子鼻与 HS-GC-IMS 两种技术检测结果, 从宏观和微观上分析紫米甜酒酿不同杀菌及未对照样品挥发性香气成分的差异, 确定超高压杀菌是紫米甜酒酿优选的杀菌方式, 并为关键风味化合物综合评价方法提供参考。

参考文献

- [1] Kim O S, Park S S, Sung J M. Antioxidant activity and fermentation characteristics of traditional black rice wine [J]. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 2012, 41(12): 1693-1700
- [2] Jiang L, Su W, Mu Y, et al. Major metabolites and microbial community of fermented black glutinous rice wine with different starters [J]. Frontiers in Microbiology, 2020, 11: 593
- [3] 曾巧辉, 宋玉琼, 刘壮彬, 等. 甜酒酿的研制及营养价值研究 [J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2020, 38(4): 28-35
- [4] ZENG Qiao-hui, SONG Yu-qiong, LIU Zhuang-bin, et al. Research on the development and nutritional value of sweet fermented rice [J]. Journal of Foshan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2020, 38(4): 28-35
- [4] 唐忠盛. 荔枝酒加工过程中香气成分变化规律及特征香气

- 研究[D].广州:华南理工大学,2019
- TANG Zhong-sheng. Study on the variation of aroma components and characteristic aroma during the processing of litchi wine [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019
- [5] 吴进菊,陈开霜,吴国中,等.不同甜酒曲对甜酒酿品质和滋味的影响[J].中国酿造,2016,35(12):94-98
- WU Jin-ju, CHEN Kai-shuang, WU Guo-zhong, et al. The influence of different sweet wine koji on the quality and taste of sweet wine [J]. China Brewing, 2016, 35(12): 94-98
- [6] Xiang W, Xu Q, Zhang N, et al. *Mucor indicus* and *Rhizopus oryzae* co-culture to improve the flavor of Chinese turbid rice wine [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(12): 5577-5585
- [7] 苏佳佳,杨天,佟恩杰,等.糙米酒酿工艺优化与挥发性成分分析[J].食品科学,2020,41(8):177-185
- SU Jia-jia, YANG Tian, TONG En-jie, et al. Optimization of brown rice brewing process and analysis of volatile components [J]. Food Science, 2020, 41(8): 177-185
- [8] Cai H, Zhang Q, Shen L, et al. Phenolic profile and antioxidant activity of Chinese rice wine fermented with different rice materials and starters [J]. LWT, 2019, 111: 226-234
- [9] 王晓明,陈开兵.电子鼻在食品分类和检测系统中的应用[J].滁州职业技术学院学报,2018,17(4):52-54
- WANG Xiao-ming, CHEN Kai-bing. The application of electronic nose in food classification and detection system [J]. Journal of Chuzhou Vocational and Technical College, 2018, 17(4): 52-54
- [10] Chen T, Qi X, Chen M, et al. Discrimination of Chinese yellow wine from different origins based on flavor fingerprint [J]. Acta Chromatographica, 2019, 32(2): 1-6
- [11] 黄镠,郑妍,喻弘,等.黑米甜酒酿发酵工艺及主要指标变化规律的研究[J].中国酿造,2013,32(7):86-88
- HUANG Lei, ZHENG Yan, YU Hong, et al. Research on the fermentation process and main index change rules of black rice sweet wine [J]. China Brewing, 2013, 32(7): 86-88
- [12] Donglu F, Wenjian Y, Kimatu B M, et al. Comparison of flavour qualities of mushrooms (*Flammulina velutipes*) packed with different packaging materials [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 1-9
- [13] Li Si-ying, Yang Hua-feng, Tian He-he, et al. Correlation analysis of the age of brandy and volatiles in brandy by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 104948
- [14] Liu Deng-yong, Zhou Guang-hong, Xu Xing-lian. "ROAV" method: a new method for determining key odor compounds of Rugao ham [J]. Food Science, 2008, 29(7): 370-374
- [15] 林俊帆.适度碾磨黑米的营养、食味品质、挥发性风味物质及其储藏特性的研究[D].成都:西华大学,2020
- LIN Jun-fan. Study on nutrition, taste quality, volatile flavor compounds and storage characteristics of moderately milled black rice [D]. Chengdu: Xihua University, 2020
- [16] 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
- CHENG Hong-zhen, CAI Zhi-peng, WANG Jing, et al. Evaluation of aroma characteristics of passion fruit wine based on GC-MS, GC-O and electronic nose technology [J]. Food Science, 2021, 42(6): 256-264
- [17] 董虎胜.主成分分析与线性判别分析两种数据降维算法的对比研究[J].现代计算机(专业版),2016,29:36-40
- DONG Hu-sheng. Comparative study on two data dimensionality reduction algorithms of principal component analysis and linear discriminant analysis [J]. Modern Computer (Professional Edition), 2016, 29: 36-40
- [18] 徐增慧,贾建会,吕晓莲,等.高静压和热杀菌对桃汁香气成分的影响[J].食品科学,2012,33(5):25-28
- XU Zeng-hui, JIA Jian-hui, LYU Xiao-lian, et al. Effects of high hydrostatic pressure and thermal sterilization on aroma components of peach juice [J]. Food Science, 2012, 33(5): 25-28
- [19] 高莹莹,梁新红,马汉军,等.糯米酒和糯米醋中香气物质分析[J].中国调味品,2016,41(11):121-124
- GAO Ying-ying, LIANG Xin-hong, MA Han-jun, et al. Analysis of aroma substances in glutinous rice wine and glutinous rice vinegar [J]. Chinese Condiments, 2016, 41(11): 121-124
- [20] 赵宁,魏新元,樊明涛,等.SPME-GC-MS 结合电子鼻技术分析不同品种猕猴桃酒香气物质[J].食品科学,2019,40(22): 249-255
- ZHAO Ning, WEI Xin-yuan, FAN Ming-tao, et al. Analysis of aroma compounds in different kiwifruit wine by SPME-GC-MS combined with electronic nose technology [J]. Food Science, 2019, 40(22): 249-255
- [21] Tufariello M, Capone S, Siciliano P. Volatile components of Negroamaro red wines produced in Apulian Salento area [J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 2155-2164
- [22] 张满满,谢康俊,齐伟,等.电子束辐照陈化大曲白酒和小曲

- 白酒[J].辐射研究与辐射工艺学报,2018,36(5):39-45
ZHANG Man-man, XIE Kang-jun, QI Wei, et al. Electron beam irradiation to age daqu liquor and xiaoqu liquor [J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processes, 2018, 36(5): 39-45
- [23] 梁茂雨,纵伟.超高压处理对葡萄酒香气成分的影响[J].中国酿造,2007,7:39-41
LIANG Mao-yu, ZONG Wei. Effect of ultra-high pressure treatment on aroma components of wine [J]. Brewed in China, 2007, 7: 39-41
- [24] 吴琼,冯卫敏,蒋和体.不同杀菌方式对桑葚原汁品质的影响[J].食品科学,2016,526(9):144-149
WU Qiong, FENG Wei-min, JIANG He-ti. The effect of different sterilization methods on the quality of mulberry juice [J]. Food Science, 2016, 526(9): 144-149
- [25] 谢彦岑,甘格格,王一帆,等.白酒辐照加速陈化实验研究[J].广西物理,2020,41(z1):9-13
XIE Yan-cen, GAN Ge-ge, WANG Yi-fan, et al. Experimental study on irradiation accelerated aging of liquor [J]. Guangxi Physics, 2020, 41(z1): 9-13
- [26] 刘奕,吴琼,吴庆园,等.气相色谱-质谱法比较分析巴氏杀菌前后沙参糯米酒中的香气成分[J].食品科学,2016,37(20):108-112
LIU Yi, WU Qiong, WU Qing-yuan, et al. Comparative analysis of aroma components in *Adenophora* glutinous rice wine before and after pasteurization by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Science, 2016, 37(20): 108-112
- [27] Vazquez-Landaverde P A, Velazquez G, Torres J A, et al. Quantitative determination of thermally derived off-flavor compounds in milk using solid-phase microextraction and gas chromatography [J]. Journal of Dairy Science, 2005, 88(11): 3764-3772
- [28] 肖作兵,朱建才,牛云蔚,等.香气成分的协同作用研究进展[J].食品科学技术学报,2018,36(4):1-7
XIAO Zuo-bing, ZHU Jian-cai, NIU Yun-wei, et al. Research progress on the synergy of aroma components [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(4): 1-7
- [29] Zhang Y, Zhang S, Fan W, et al. Identification of volatile compounds and odour activity values in *Quinoa* porridge by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2019, 99(8): 3957-3966
- [30] Wang L, Chen Z, Han B, et al. Comprehensive analysis of volatile compounds in cold-pressed safflower seed oil from Xinjiang, China [J]. Food Science and Nutrition, 2020, 8(2): 903-914
- [31] 马腾臻,李颖,张莉,等.油橄榄酒的酿造及香气成分分析[J].食品科学,2014,35(18):161-166
MA Teng-zhen, LI Ying, ZHANG Li, et al. Brewing of olive wine and analysis of aroma components [J]. Food Science, 2014, 35(18): 161-166
- [32] Capone S, Tufariello M, Siciliano P. Analytical characterisation of Negro amaro red wines by 'Aroma Wheels' [J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2906-2915
- [33] ZHU Jian-cai, WANG Ling-ying, XIAO Zuo-bing, et al. Characterization of the key aroma compounds in mulberry fruits by application of gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and flame photometric detection (FPD) [J]. Food Chemistry, 2018, 245(15): 775-785

(上接第 277 页)

- [21] 纪南,廖永红,丁芳,等.市售 5 种酱香型白酒挥发性风味物质的主成分分析[J].酿酒科技,2016,267(9):17-22,30
JI Nan, LIAO Yong-hong, DING Fang, et al. Principal component analysis of volatile flavoring compounds in five kinds of Jiangxiang Baijiu [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2016, 267(9): 17-22, 30
- [22] 戴奕杰,李宗军,田志强,等.酱香型白酒的轮次酒以及“二次制曲”过程中的风味物质分析[J].食品研究与开发,2019,40(368):24-32
DAI Yi-jie, LI Zong-jun, TIAN Zhi-qiang, et al. Flavor components analysis of rounds Baijiu and during the process of secondary starter-making of Maotai-flavor Baijiu [J]. Food Research and Development, 2019, 40(368): 24-32
- [23] 马宇.基于风味组学策略研究酱香型白酒关键成分及其呈香呈味特性[D].贵阳:贵州大学,2019
MA Yu, Study on the key components and flavor characteristics of Moutai-flavor Baijiu based on flavor omics strategy [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019