

基于智能感官和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法 分析原料冷冻处理对黄精米酒风味成分的影响

董法宝, 杨雪, 田钱丰, 唐维媛, 罗顺灵, 罗文杰, 冯文娟, 彭靖, 刘晓辉*

(贵州理工学院食品药品制造工程学院, 贵阳 550003)

摘要: **目的** 探究原料冷冻处理对黄精米酒风味物质成分的影响。**方法** 借助电子舌、电子鼻、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)和感官小组评价分析-20℃冷冻处理7 d与未冷冻处理原料黄精酿造黄精米酒的滋味和挥发性香气成分。**结果** 与未冷冻处理黄精米酒相比, 冷冻黄精米酒的苦味、苦味回味、涩味、涩味回味、鲜味回味无显著变化, 但鲜味和咸味降低, 酸味有所提升; 电子鼻分析结果显示冷冻黄精米酒的挥发性香气以芳香类物质为主, 而未冷冻黄精米酒挥发性香气以氢化物、甲基类、长链烷烃为主。HS-SPME-GC-MS 数据分析显示冷冻黄精米酒中酯类物质的种类和含量均增加, 醇类物质的种类和含量减少, 未检测到醛酮类物质, 该结果与电子鼻数据结果吻合; 冷冻黄精米酒气味活性值(odor activity value, OAV)>1 的物质有16种, 其中丁酸乙酯的 OAV 最高(264.92), 而未冷冻黄精米酒 OAV>1 的物质有20种, 其中癸酸乙酯的 OAV 最高(999.40); 感官小组评价结果显示, 冷冻黄精米酒呈现典型的蜜香和草药香, 而未冷冻黄精酿制的黄精米酒呈现典型的甜果和蔬菜香。**结论** 智能感官(电子舌、电子鼻)技术可快速检测区分出冷冻和未冷冻处理黄精米酒, 冷冻处理黄精米酒呈现了特有的滋味香气风格。原料冷冻处理酿制黄精米酒可作为拓宽黄精精深加工及综合利用的有效途径, 为黄精的贮藏和加工提供思路。

关键词: 智能感官; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法; 冷冻处理; 黄精米酒; 风味成分

Analysis of the effects of freezing treatment on flavor components of *Polygonatum cyrtoneura* rice wine based on intelligent sense and headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry

DONG Fa-Bao, YANG Xue, TIAN Qian-Feng, TANG Wei-Yuan, LUO Shun-Ling,
LUO Wen-Jie, FENG Wen-Juan, PENG Jing, LIU Xiao-Hui*

(College of Food and Pharmaceutical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

基金项目: 贵州理工学院高层次人才科研启动项目(XJGC20190924、XJGC20190923)、中国轻工业浓香型白酒固态发酵重点实验室开放基金项目(2018JJ006)、贵州省普通本科院校创新创业教育研究课题项目(2021SCJZW04、2022SCJZW03)、贵州理工学院教育教学改革与研究项目(2022KCSZ06)

Fund: Supported by the Guizhou Institute of Technology High-level Talents Research Project (XJGC20190924, XJGC20190923), the Light Industry Key Laboratory of Solid State Fermentation of Luzhou-Flavor Liquor of China (2018JJ006), the Innovation and Entrepreneurship Education Research Project of Guizhou General Undergraduate Universities (2021SCJZW04, 2022SCJZW03), and the Education Teaching Reform and Research Project of Guizhou Institute of Technology (2022KCSZ06)

*通信作者: 刘晓辉, 博士, 副教授, 主要研究方向为茶酒饮料风味化学及其加工技术研究。E-mail: xiaohuilu0908@163.com

*Corresponding author: LIU Xiao-Hui, Ph.D, Associate Professor, College of Food and Pharmaceutical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China. E-mail: xiaohuilu0908@163.com

ABSTRACT: Objective To explore the effect of freezing treatment on flavor components of *Polygonatum cyrtoneura* rice wine. **Methods** Electronic tongue, electronic nose, headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and sensory panel evaluation were used to analyze the flavor and volatile aroma components of *Polygonatum cyrtoneura* rice wine made from frozen at -20°C for 7 days and unfrozen raw materials. **Results** Compared with unfrozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine, the bitterness, aftertaste-bitterness, astringency, aftertaste-astringency, and aftertaste-umami of frozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine had no significant changes, however, the umami and saltiness decreased and sour taste increased. Electronic nose analysis showed that the volatile aroma of frozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine was dominant by aromatic substances, while the hydrogen, broad-methane, and methane-aliphvolatiles were the majority in the unfrozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine. HS-SPME-GC-MS data analysis showed that the types and content of esters in frozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine increased, the types and content of alcohols decreased, and aldehydes and ketones were not detected, which was consistent with the electronic nose data results. The results showed that 16 kinds of essential aroma compounds with OAVs >1 were identified in the frozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine and ethyl butyrate had the highest OAV (264.92), whereas 20 kinds of essential aroma compounds with OAVs >1 were perceived in the unfrozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine and ethyl decanoate had the highest OAV (999.40). According to the evaluation by the sensory panel, frozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine possessed the typical honey and herbal aroma attributes, unfrozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine was characterized by its distinctive sweet fruit and vegetable aroma. **Conclusion** Frozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine and unfrozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine can be distinguished quickly by intelligent senses technology (electronic tongue, electronic nose), and frozen *Polygonatum cyrtoneura* rice wine presents a unique flavor. The preparation of *Polygonatum cyrtoneura* rice wine made from raw material with pre-frozen treatment can be used as an effective way to broaden the deep processing and comprehensive utilization of *Polygonatum cyrtoneura* and provide ideas for the storage and processing of *Polygonatum cyrtoneura*.

KEY WORDS: intelligent senses; headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry; freezing treatment; *Polygonatum cyrtoneura* rice wine; aroma components

0 引 言

黄精是百合科(Liliaceae)黄精属(*Polygonatum*)多年生落叶草本植物,有千年的药用历史,具有健脾、补气养阴、润肺、益肾功效^[1]。随着经济社会的发展,人们对健康理念的认知不断提升,中药类保健类酒因能缓解精神压力、养生健体成为消费热点^[2],关于黄精发酵酒的研究也随之增多^[3-4]。但鲜黄精易发霉变质,不耐贮藏,不利于黄精酒的工业化生产和产品质量保证。

冷冻处理是现代食品生产的一种重要手段,通过冷冻处理不仅可以延长食品保质期,还可以提高食品消化率和品质^[5]。在酒类酿造过程中原料冷冻处理可改善和提高酒类产品的品质。研究显示,原料冷冻处理可以使得葡萄酒中酚类物质^[6]、花色苷^[7]、挥发性芳香物质^[8]增加,从而提升葡萄酒的外观、香气,改善口感。杨梅^[9]、荔枝^[10-11]、欧李果^[12]、桑葚^[13-15]、蓝莓^[16-17]、树莓^[18]及无花果^[19]等原料经冷冻处理后有利于提高出汁率,也有助于生产品

质、风味俱佳的果酒。

本研究以贵州多花黄精为材料,借鉴葡萄酒和果酒酿造过程中原料冷冻处理方法,利用智能感官电子舌和电子鼻、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS),以及感官评价探讨冷冻原料处理对黄精米酒滋味和挥发性香气成分的影响,旨在为发酵型黄精酒产品开发原料处理方法提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甜酒曲购于安琪酵母股份有限公司;贵州多花黄精(*Polygonatum cyrtoneura*Hua)由贵州 HZR 公司提供,11月份收获,4℃保鲜及 -20°C 冻藏,供酿酒使用;糯米采购于贵阳蔡家关农贸市场。

正构烷烃 $\text{C}_7\sim\text{C}_{30}$ 混合物标准品(美国 Sigma-Aldrich 公司);内标物环己酮(纯度 $\geq 99.8\%$,赛默飞世尔科技公司);

乙醇(纯度 $\geq 99.8\%$)、氯化钠(纯度 99.5%)(成都金山化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

SA408B 电子舌味觉系统(日本 INSENT 公司); PEN3 电子鼻(德国 AIRSENSE 公司); PAL 自动固相微萃取装置(美国 Supelco 公司); 气相色谱-质谱联用仪、InertCap Wax 毛细管柱、GC-MS-TQ8040 三重四极杆质谱仪(日本岛津公司); AOC-6000 自动进样器、SPME fiber DVB/C-WR/PDMS (50/30 μm)三相固相萃取头(瑞士 CTC 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 黄精米酒酿造工艺流程

①多花黄精(冷冻处理)→分选→清洗→切片→浸泡→煎煮→冷却→过滤。②糯米→清洗→浸泡→蒸煮→淋液[①过滤液与糯米比例为 3:7 ($m:m$)]摊凉→拌曲(甜酒曲)→落缸搭窝→糖化→发酵→过滤→装瓶→澄清→灭菌→陈酿→成品。

操作要点: ①选择新鲜、无霉变和无腐烂的多花黄精, 用水清洗表面至无泥土(冷冻处理组置于 -20°C 冷冻 7 d 后, 常温解冻), 切成 1 cm 左右的片, 加 10 倍质量的清水进行浸泡 2 h, 煎煮 30 min, 100 目滤布过滤, 冷却至室温。②糯米清水淘洗, 按照糯米与水质量比 1:2 在室温下浸泡 1 d, 沥出水份蒸煮 1 h, 冷却后, 取黄精浸液代替淋饭用水, 按照糯米 30% 的量淋在糯米饭上, 混匀, 拌入 2% 甜酒曲混匀, 搭窝糖化(36 h), 于室温发酵 12 d, 用纱布过滤, 澄清, 取清液, 巴氏杀菌(80°C , 10 min), 置于 4°C 冷库陈酿 45 d, 得出成品。冷冻和未冷冻组每个处理重复 3 次。

1.3.2 电子舌分析方法

取冷冻和未冷冻黄精糯米酒酒样, 80 mL 分别倒入电子舌专用容器中, 采样时间 120 s, 检测速度为 1 次/s, 每个酒样 3 个样品, 每个样品重复测定 6 次, 取后 4 次稳定的数据用于分析。

1.3.3 电子鼻分析方法

传感器清洗时间 180 s, 每个酒样 8 mL, 每隔 1 s 取 1 次样, 连续测定时间 90 s, 内部流量 300 mL/min, 进样流量 200 mL/min。传感器对不同物质的性能如表 1 所示。

1.3.4 黄精酒 HS-SPME-GC-MS 分析方法

(1) HS-SPME-GC-MS 分析条件

顶空固相微萃取条件、色谱条件、质谱条件参照李钦炀等^[20]、刘晓辉等^[21]的方法。

(2) 香气成分定性、定量分析方法

所有香气成分先经美国国家标准与技术研究院(NIST 17)质谱库选取匹配度超过 80% 的物质进行初步鉴定, 然后通过正构烷烃 $\text{C}_7\text{--}\text{C}_{30}$ 混合物作为标准计算保留指数(retention index, RI), 结合相同条件下 NIST 数据库文献 RI 比较, 选取 RI 值差异范围不超过 20 的物质进行综合鉴定。

采用环己酮作为内标物对冷冻和未冷冻处理黄精酿造出的黄精米酒的香气成分进行定量分析。

表 1 传感器性能
Table 1 Sensor performance

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	对芳香成分、苯类灵敏
2	W5S	对氮氧化合物灵敏
3	W3C	对芳香成分、氨类灵敏
4	W6S	对氢化物灵敏
5	W5C	对短链烷烃芳香成分敏感
6	W1S	对甲基类灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对醇类、醛酮灵敏
9	W2W	对芳香成分, 对有机硫化物灵敏
10	W3S	对长链烷烃灵敏

(3) 气味活度值分析方法

采用 LIAO 等^[22]及 LAN 等^[23]方法, 根据气味活度值(odor activity value, OAV)评价各挥发性风味物质对酒样总体香气的贡献。

1.3.5 感官评价方法

感官评价指标参照 G/BT 1538—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》及 DB45/T 1835—2018《地理标志产品黄姚黄精酒》评定方法评价, 其中外观(10 分)、香气(30 分)、滋味(40 分)、典型性(20 分), 由 15 人(年龄 20-35 周岁, 男 7 名, 女 8 名)组成评价小组对酒样进行感官评定, 取平均值。

表 2 评价指标
Table 2 Evaluation indicators

内容	评价指标	评分
外观	浅黄色, 澄清透明, 有光泽	6~10
	深黄色, 浑浊, 无光泽	0~5
香气	香气浓郁, 黄精药香、米香协调, 无异香	16~30 0~15
	香气寡淡, 黄精药香、米香不协调, 有异香	
滋味	香甜、醇味厚重, 回味爽口、酸甜适中, 酒体完整	21~40 0~20
	香甜、醇味不够厚重, 酸甜不协调, 酒体欠完整	
典型性	黄精药香、米香突出, 兼具花果蜜香	11~20 0~10
	黄精药香、米香不突出, 花果蜜香欠佳	

1.4 数据分析

实验数据统计学分析采用 SPSS 2022 软件进行, 差异显著水平以 $P<0.05$ 表示; 实验偏最小二乘判别分析(partial least squares discrimination analysis, PLS-DA)采用 SIMCA 14.1 软

件进行; 其余实验数据采用 Origin Pro 2021 分析绘制。

2 结果与分析

2.1 电子舌结果分析

电子舌可以通过模拟味觉识别酒的滋味信息^[24]。由电子舌雷达图可知(图 1A), 冷冻过的黄精相比于未冷冻的黄精酿造出的黄精米酒酸味有所上升, 咸味、鲜味下降, 苦味、涩味、苦味回味、涩味回味及鲜味回味均无明显变化。对两种酒样的电子舌相应信号做进一步的 PLS-DA 分析(图 1B)。从图 1B 可以看出, 两种样品的 3 个重复样品分布比较集中, 所有样本都落在 95%置信椭圆内, 且自变量拟合指数 R^2X 为 0.989, 大于 0.5, 接近 1, 表明同种酿造原料的黄精米酒均具有较好的重复性。冷冻处理和未冷冻处理黄精所酿造出的黄精米酒位于两个不同区域, 在横轴上实现了品种区分, 冷冻黄精米酒分布在横轴的负半轴, 未冷冻处理的黄精米酒分布在横轴的正半轴。电子舌数据分析结果表明冷冻处理黄精与未冷冻黄精所酿造的黄精米酒在口味上具有明显差异, 可以通过电子舌将两者区分。

2.2 电子鼻数据分析

酒样中挥发性香气物质类别可以通过电子鼻检测获取^[25]。通过电子鼻雷达图可知(图 2A), 冷冻黄精酿造的黄精米酒对芳香成分和苯类(W1C)、芳香成分和氨类(W3C)及短链烷烃芳香成分(W5C)传感器响应灵敏, 而未冷冻黄精米酒对氢化物(W6S)、甲基类(W1S)和长链烷烃(W3S)传感器响应灵敏度高。电子鼻 PLS-DA 分析图如图 2B 所示,

矫正后的样本基本落在 95%置信区间内, 且 R^2X 大于 0.5, 接近 1, 表明均具有较好的重复性。两种类型酒在 X 轴方向上聚类簇独立且不重复, 表明冷冻处理黄精和未冷冻新鲜黄精所酿造的黄精酒代谢物质存在较大的差异, 2 种黄精米酒在风味上区分明显, 能够采用电子鼻技术对两者进行区分。图 2C 是正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least-squares discrimination analysis, OPLS-DA)模型, 通过排列置换检验 200 次进行交叉验证, 其拟合参数 R^2X 为 0.995, R^2Y 为 0.997, 表明当前模型对数据方差或变异解释能力较强; Q^2 为 0.995, 表明该模型的预测能力较优; R^2 和 Q^2 回归直线与 Y 轴的截距均小于 0, 表明该 OPLS-DA 判别模型($R^2=0.0224$, $Q^2=0.311$)较为可靠, 不存在过度拟合现象。图 2D 所示为 OPLS-DA 的变量权重值(variable important for the projection, VIP), 表示 W3C、W1C、W5C、W1S、W6S、W3S、W2S (VIP>1)对原料冷冻与未冷冻酿制黄精酒风味区分有作用, 而 W1W 和 W2W (VIP<1)则不能起作用。

2.3 HS-SPME-GC-MS 数据结果分析

HS-SPME-GC-MS 结果显示, 冷冻黄精和未经冷冻黄精酿造的黄精米酒样共检测到 8 大类, 54 种挥发性成分(表 3)。未经冷冻处理的黄精所酿造出的黄精酒有 41 种, 其中挥发性成分种类较多的有酯类 15 种、醇类 17 种、醛酮类 3 种。冷冻处理黄精酿造出的黄精酒挥发性香气物质种类相对较少, 为 34 种, 其中挥发性成分种类较多的有酯类 19 种、醇类 9 种。冷冻处理与未冷冻处理相比变化最大的为酯类、醇类和醛酮类物质。

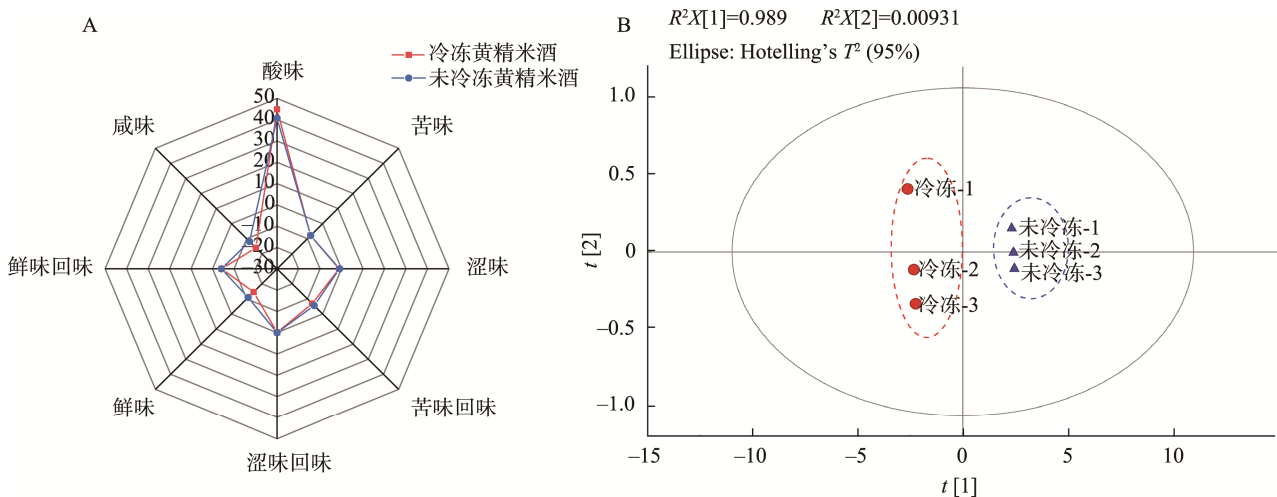
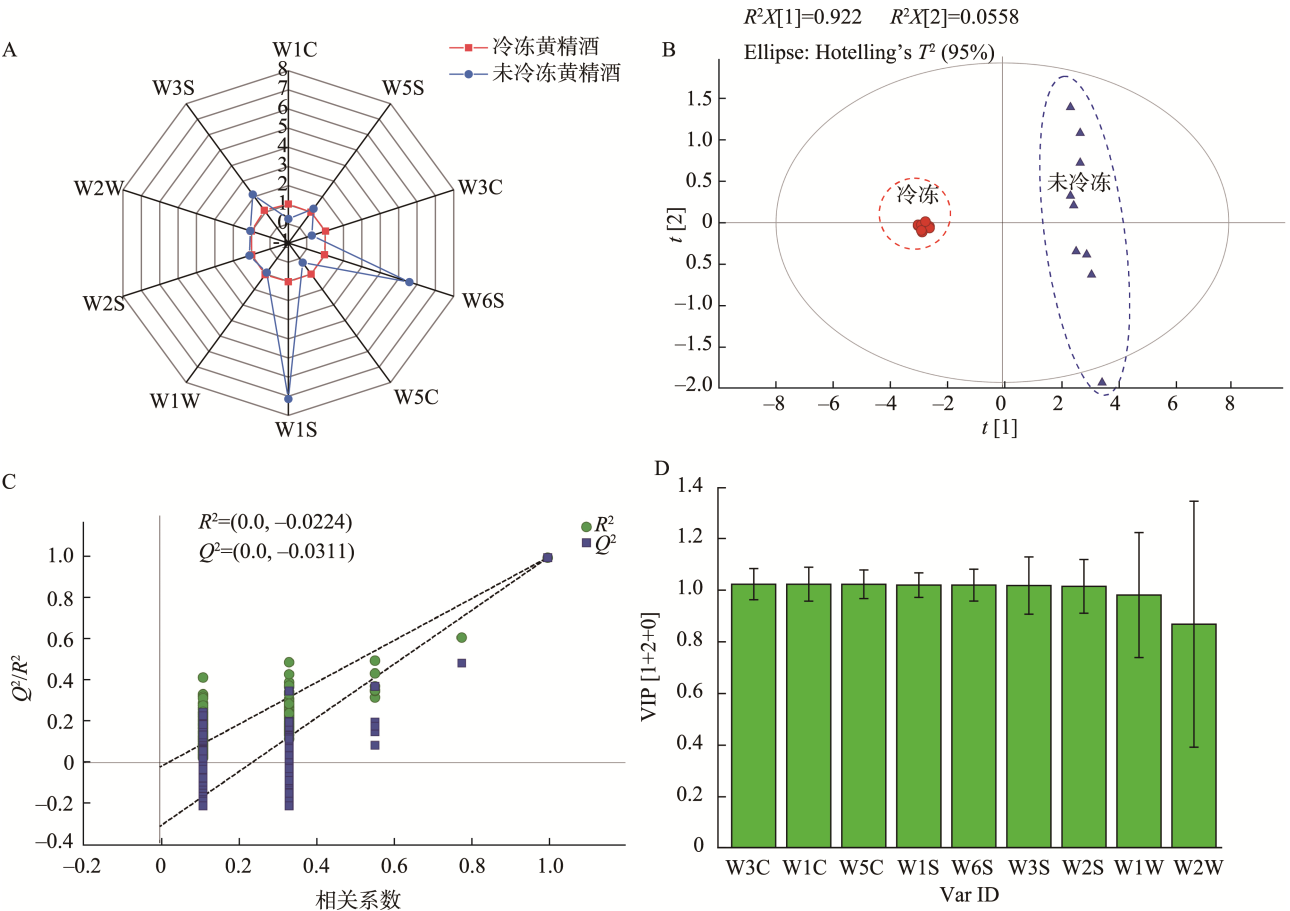


图 1 原料冷冻处理与未冷冻黄精米酒电子舌雷达图(A)及 PLS-DA 分析图(B)
Fig.1 Electronic tongue radar diagram (A) and PLS-DA (B) of the *Polygonatum cyrtonema* rice wine made from frozen and unfrozen raw materials



注: A.雷达图; B. PLS-DA 得分散点图; C. 交叉验证模型; D. 变量重要性因子(VIP 值)。

图 2 原料冷冻处理与未冷冻黄精米酒电子鼻数据分析

Fig.2 Electronic nose data analysis for the *Polygonatum cyrtonema* rice wine made from frozen and unfrozen raw materials

香气物质百分比结果显示(图 3A), 冷冻处理黄精酿造出的黄精米酒酯类物质占比 55.88%, 远大于未冷冻处理的 36.59%, 醇类物质含量占比 26.47%, 远小于未冷冻处理的 41.46%。两种黄精米酒香气物质含量热图(图 3B)也验证了这一结果, 冷冻处理与未冷冻处理的相比酯类物质种类和含量增加, 醇类物质种类和含量明显减少。未冷冻处理黄精米酒中醛酮类物质有 3 种, 冷冻原料处理的未检测到, 说明冷冻处理能够降低原料中醛酮物质。冷冻处理原料所获得的黄精米酒中酸类物质种类虽然比未冷冻减少, 但是总体含量占比有所上升, 这一结果与电子舌结果一致。

冷冻原料处理所得的黄精米酒所增加的酯类物质多为乙酯(丁酸乙酯、壬酸乙酯、丁二酸二乙酯、(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯、甲酸乙烯酯、DL-2-羟基己酸乙酯)、还有部分乙酸己酯、辛癸酸甘油酯, 为黄精米酒带来了特有的蜜香和甜果香气; 同时冷冻黄精米酒香气物质还增加了萜烯类异龙脑, 为冷冻黄精带来了黄精药香、木香; 减少的醇类物质有 2-丁醇、3-甲基-3-丁烯-1-醇、异戊烯醇、1-辛烯

-3-醇、2-乙基己醇、2,3-丁二醇、3-甲硫基丙醇、1,3-丁二醇、桉叶油醇, 醛酮类物质有乙醛、2-丁酮、3-羟基-2-丁酮, 致使冷冻黄精酒缺少辛辣清新及蔬菜类香气。

冷冻黄精酿造的黄精米酒香气物质 OAV>1 的香气物质有 16 种, 其中能够赋予酒体香气的酯类有 12 种; 未经冷冻处理的黄精所酿造出的黄精米酒 OAV>1 的重要香气物质有 20 种, 其中酯类物质有 11 种。结果表明冷冻黄精酿造的黄精米酒所赋予酒体香气的重要香气物质主要为酯类。

2.4 感官评价结果分析

感官小组根据评价标准对两种黄精酒进行感官评分, 并利用 SPSS 2022 软件进行独立样本 T 检验显著性分析, 具体结果见表 4。从表 4 结果可以看出, 冷冻黄酒米酒与未冷冻黄精米酒在外观及总体感官评分方面无显著差异, 但在香气、滋味、典型性方面存在显著差异($P<0.05$)。具体表现在冷冻黄精酒有更强的典型性, 有草药香兼具蜜香; 而未冷冻黄精酒在香气和滋味方面均优于冷冻黄精酒, 呈现甜果香兼具蔬菜香。

表 3 原料冷冻与未冷冻处理黄糯米香气挥发性成分 OAVs 分析结果
Table 3 Analysis of volatile components and OAVs of the *Polygonatum cyrtoneura* rice wine made from frozen and unfrozen raw materials

类型	序号	化合物名称	CAS	RI	文献 RI ^A	水中阈值/ (mg/L)	香气特征 ^B	未冷冻黄糯米酒		冷冻黄糯米酒	
								质量浓度/(μg/L)	OAVs 值	质量浓度/(μg/L)	OAVs 值
酯类	1	乙酸甲酯	79-20-9	820	826	0.003	甜香、葡萄、樱桃	16.28±4.54	5.43		
	2	乙酸乙酯	141-78-6	882	882	5	果香、葡萄	12506.34±4197.12	2.50	1199.96±306.52	<1
	3	丙酸乙酯	105-37-3	948	951	4	果香、甜香、苹果	49.04±29.08	<1		
	4	乙酸丙酯	109-60-4	966	969	0.018	香蕉、蜂蜜	120.74±18.53	6.71		
	5	丁酸乙酯	105-54-4	1028	1039	0.001	果香、苹果			264.92±78.43	264.92
	6	乙酸异丁酯	110-19-0	1006	1017	1	果香、香蕉	283.33±130.60	<1	15.88±7.45	<1
	7	乙酸异戊酯	123-92-2	1112	1126	0.088	甜果香、香蕉	1885.27±953.72	21.42	234.29±127.04	2.66
	8	正己酸乙酯	123-66-0	1223	1228	0.001	菠萝、香蕉	105.50±40.37	105.50	226.55±72.82	226.55
	9	(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯	3681-82-1	1304	1310	0.013	果香、香蕉			25.4±6.35	1.95
	10	乙酸己酯	142-92-7	1257	1269	0.08	香蕉、苹果			19.14±6.68	<1
	11	乳酸乙酯	97-64-3	1337	1341	2	香甜、菠萝	21.48±5.69	<1	566.26±228.30	<1
	12	壬酸乙酯	123-29-5	1522	/	0.018	果香、葡萄			14.33±9.88	<1
	13	辛酸异戊酯	2035-99-6	1651	1670	0.07	甜香、果香			344.09±105.52	4.92
	14	癸酸乙酯	110-38-3	1631	1643	0.0001	果香、甜苹果	99.94±14.6	999.40	25.36±5.23	253.60
	15	乙酸冰片酯	507-70-0	1693	1704	0.015	松木樟脑香	38.43±5.31	2.56		
	16	丁二酸二乙酯	123-25-1	1674	1681	0.015	果香、苹果			47.42±3.62	3.16
	17	乙酸苯乙酯	103-45-7	1813	1832	0.019	玫瑰、蜂蜜	187.72±33.73	9.88	386.55±99.06	20.34
	18	月桂酸乙酯	106-33-2	1833	1848	0.05	花香、奶油	105.23±27.10	2.10	169.28±40.10	3.39
	19	十四酸乙酯	124-06-1	2036	2055	0.01	香甜、奶油	108.61±20.55	10.86	512.38±38.06	51.24
	20	十五酸乙酯	41114-00-5	2139	2179	-	香甜、蜂蜜	15.01±7.48		29.39±6.66	
醇类	21	十六酸乙酯	628-97-7	2240	2246	0.005	奶油、香草	226.25±42.63	45.25	277.43±89.39	55.49
	22	甲酸乙烯酯	692-45-5	700	/	0.009	芳香			46.65±15.47	5.18
	23	DL-2-羟基己酸乙酯	6946-90-3	1538	1533	-	花香、百合			142.91±26.37	
	24	甲醇	67-56-1	891	910.4	0.047	酒精	19.69±9.35	<1	21.15±11.07	<1
	25	丙醇	71-23-8	1031	1037	9	果香、苹果	349.88±98.47	<1	97.16±38.26	<1
	26	2-丁醇	14898-79-4	1016	/	-	油性葡萄酒	113.41±20.58			
	27	异丁醇	78-83-1	1092	1092	1	威士忌	2807.14±527.19	2.81	225.2±83.38	<1
	28	异戊醇	123-51-3	1202	1206	0.3	香料、白兰地	17733.07±3826.56	59.11	1618.28±463.89	5.39
	29	3-甲基-3-丁烯-1-醇	763-32-6	1242	1247	0.1	甜果味	212.53±41.48	2.13		
	30	异戊烯醇	556-82-1	1313	1313	0.25	绿色薰衣草	29.38±6.32	<1		

表 3(续)

类型	序号	化合物名称	CAS	RI	文献 RI ^A	水中固值/ (mg/L)	香气特征 ^B	未冷冻黄糯米酒		冷冻黄糯米酒	
								质量浓度/(μg/L)	OA Vs 值	质量浓度/(μg/L)	OA Vs 值
醇类	31	正己醇	111-27-3	1342	1343	2	绿色, 果味, 苹果皮, 油性	372.2±80.99	<1	90.23±28.50	<1
	32	顺-3-己烯-1-醇	928-96-1	1375	1381	0.36	蔬菜、青草			27.21±3.60	<1
	33	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	1439	1443	0.00005	蘑菇、蔬菜	37.84±8.78	756.80		
	34	2-乙基己醇	104-76-7	1479	1481	1.28	柑橘、鲜花	115.35±21.28	<1		
	35	2,3-丁二醇	513-85-9	1531	1541	30	奶油、黄油	49.73±8.33	<1		
	36	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-(-)-2,3-丁二醇	24347-58-8	1568	/	0.0951		144.5±19.19	1.52	68.65±16.17	<1
	37	3-甲硫基丙醇	505-10-2	1712	1714	0.0036	洋葱、蔬菜	20.68±8.47	5.74		
	38	苯甲醇	100-51-6	1873	1882	1.2	玫瑰、樱桃	7.91±4.05	<1		
	39	苯乙醇	60-12-8	1907	1920	1	花香	729.11±109.07	<1	643.87±150.37	<1
	40	1,3-丁二醇	107-88-0	1560	1556	20	无气味	46.04±27.52	<1		
醛酮类	41	桉叶油醇	470-82-6	1195	1209	0.046	薄荷	27.93±14.30	<1		
	42	正辛醇	111-87-5	1548	1552	0.13	柑橘、水果味			15.54±6.18	
	43	乙醛	75-07-0	695	692	0.025	辛辣、清新	462.4±591.13	18.50		
	44	2-丁酮	78-93-3	897	903	0.525	果香	4.16±0.77	<1		
	45	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	1284	1288	8	黄油、奶油	32.49±5.64	<1		
	46	乙酸	64-19-7	1442	1445	22	过熟的水果	900.32±162.8	<1	952.03±253.22	<1
	47	丁酸	107-92-6	1619	1624	1	奶油、水果味	68.35±39.27	<1		
	48	异龙脑	10385-78-1	1695	/	0.0164	草药、木香			31.06±9.03	1.89
	49	桉烯	79-92-5	1051	1063	-	樟脑的香气	15.15±3.28			
	50	2-戊基呋喃	3777-69-3	1219	1224	0.05	果香、清新	22.83±16.64	<1		
其他	51	苯酚	108-95-2	2001	2004	5.6	橡胶			18.08±0.33	<1
	52	2,4-二叔丁基酚	96-76-4	2296	2316	0.003	酚类	394.6±53.59	131.53	99.49±33.72	33.16
	53	异辛酸钠	106-32-1	1424	1429	0.005	果香、白兰地	108.44±58.65	21.69	672.85±283.51	134.57
	54	<i>DL</i> -丙氨酸- <i>L</i> -丙氨酸	59247-16-4	800	/	-				255.69±48.35	

注: ^A 文献值参考 <https://webbook.nist.gov/chemistry/>; ^B 香气特征参考 <http://www.thegoodscentscompany.com/>; -表示没有查到相关固值; 表示未查到相关文献 RI。

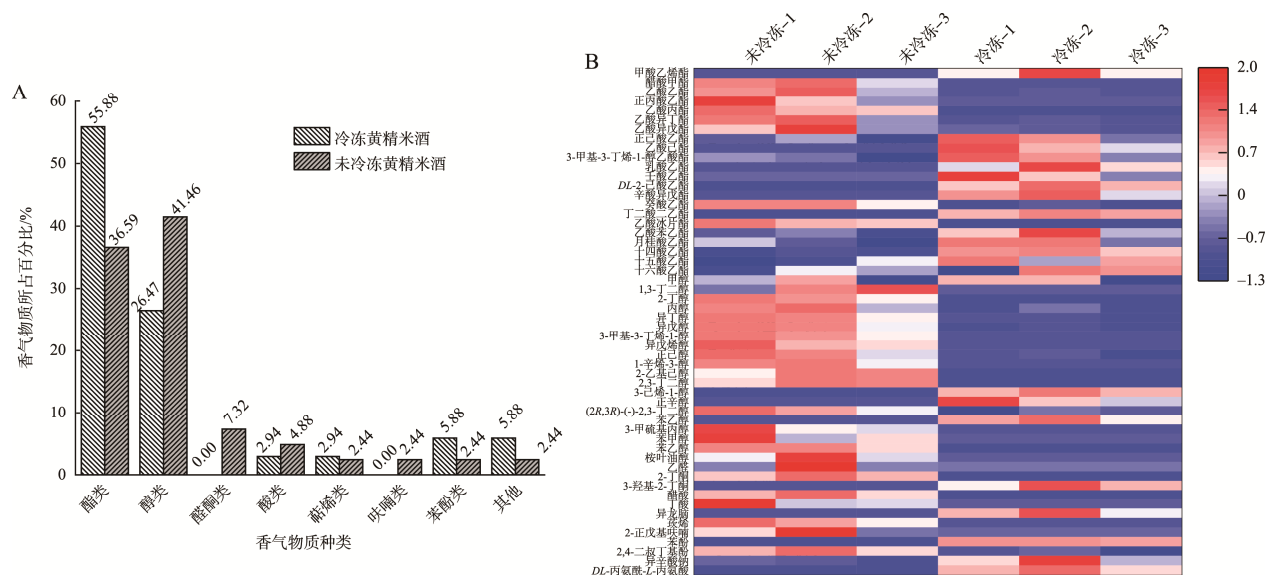


Fig.3 Comparison of aromatic substances and their percentage (A) and heat map (B) of the main aroma ingredients of the *Polygonatum cyrtoneura* rice wine made from frozen and unfrozen raw materials

表4 原料冷冻处理与未冷冻黄精米酒感官评价对比表($n=15$)Table 4 Sensory evaluation of the *Polygonatum cyrtonema* rice wine made from frozen and unfrozen raw materials (n=15)

项目	冷冻黄精米酒		未冷冻黄精米酒	
	感官评价	感官评分	感官评价	感官评分
外观	浅黄色，澄清透明，有光泽	8.23±0.15 ^a	淡黄色，澄清透明，有光泽	8.35±0.17 ^a
香气	香气较浓郁，黄精药香米香协调，无异香	25.00±0.48 ^b	香气浓郁，黄精药香米香协调，无异香	27.00±0.30 ^a
滋味	香甜、醇味较厚重，回味爽口，酸甜适中，酒体较丰满	34.27±0.27 ^b	香甜、醇味厚重，回味爽口，酸甜适中，酒体丰满	36.33±0.36 ^a
典型性	黄精药香、米香突出，兼具花果蜜香	16.53±0.21 ^a	黄精药香、米香较突出，兼具花果香	14.13±0.33 ^b
综合评分	/	84.03±0.70 ^a	/	85.81±0.61 ^a

注: 同列不同小写字母表示差异显著, $P<0.05$; /表述无此项。

3 讨论与结论

本研究采用智能感官评价方法(电子舌、电子鼻)、HS-SPME-GC-MS, 原料对黄精米酒滋味和挥发性香气成分的影响, 结果表明, 冷冻处理黄精酿制的黄精米酒形成了独立酒体风格, 在酒体典型性方面表现了特有的风味特征, 黄精药香米香协调且突出, 兼具花果蜜香, 通过电子舌和电子鼻检测, 可快速对两种类型的酒进行区分。结合HS-SPME-GC-MS 结果分析, 推测冷冻黄精米酒独特风格的形成跟酒体中挥发性风味物质酯类物质的数量和含量的增加有关, 主要特征挥发性物质为乙酸苯乙酯和异龙脑。乙酸苯乙酯在冷冻黄精酒中 OAV 为 20.34, 赋予的酒体较高的玫瑰蜂蜜香, 蜂蜜香与冰酒挥发性香气类似^[26-28], 这可能与原料冷冻处理破坏了细胞结构为芳香化合物提供了轻松的出口有关^[29]; 而在冷冻黄精米酒中检测出的异龙脑

其 OAV>1, 赋予了冷冻型黄精米酒独特的草药香及木香。而且, 异龙脑是一种单萜醇, 存在于许多药用植物中, 具有抗菌抗炎作用^[30], 在一应程度上可赋予冷冻型黄精米酒表现功能活性。此外, 冷冻黄精酒中特有的 DL-丙氨酰-L-丙氨酸, 在冷冻的杨梅果酒中也有检出^[9], 具体该物质在原料冷冻处理后酿酒其形成机制仍需要进一步研究。另一方面, 冷冻黄精酒香气指标略逊于未冷冻黄精酒, 可能与冷冻处理后黄精酒醇类物质种类和含量减少及醛酮类物质消失有关, 推测冷冻处理会在一定程度上使得原料降解了自身酯类、醇类和醛酮类物质^[13-14,17], 冷冻处理也可能使黄精自身香气的溶出浓缩^[7], 从而改变了黄酒米酒中风味物质的种类和含量。尽管冷冻黄精酒形成了特有酒体风格, 但整体挥发性香气成分较未冷冻黄精酒丰富度还不够, 后期可通过筛选非酿酒酵母、酿酒酵母与酒曲共发酵或顺序发酵来增强酒体香气的丰富性^[31]。

综上所述,黄精原料冷冻处理酿制成黄精米酒可成为黄精贮藏保鲜及精深加工的一种有效手段,为黄精原料供应受季节性影响和制约的问题^[32]提供了一条有效解决途径,同时为黄精保健酒的研发提供了思路。

参考文献

- [1] 张金霞, 李金玲, 陈松树, 等. 多花黄精新品种‘贵多花 1 号’[J]. 园艺学报, 2022, 49(S1): 201–202.
ZHANG JX, LI JL, CHEN SS, *et al.* A new *Polygonatum cyrtoneura* cultivar ‘GuiDuohua 1’ [J]. Acta Horti Sin, 2022, 49(S1): 201–202.
- [2] 孔睿敏, 王欣睿, 张军鸣, 等. 保健酒认知与消费行为分析——以山东市场为例[J]. 中国酿造, 2021, 40(9): 225–230.
KONG RM, WANG XR, ZHANG JM, *et al.* Analysis of health alcoholic drink cognition and consumption behavior——Taking Shandong market as an example [J]. China Brew, 2021, 40(9): 225–230.
- [3] 宋艺君, 郭涛, 李积秀. 黄精果酒主发酵工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(20): 108–112.
SONG YJ, GUO T, LI JX, *et al.* Main fermentation technology of *Polygonati rhizoma* wine [J]. Food Res Dev, 2018, 39(20): 108–112.
- [4] 汪涛, 裴海生, 王民敬, 等. 发酵型黄精米酒动力学及抗氧化性研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(4): 40–44.
WANG T, PEI HS, WANG MJ, *et al.* Dynamics and antioxidant activity of fermented *Polygonatum sibiricum* rice [J]. Chin Brew, 2020, 39(4): 40–44.
- [5] LEE S, JO K, JEONG KJ, *et al.* Freezing-then-aging treatment improved the protein digestibility of beef in an *in vitro* infant digestion model [J]. Food Chem, 2021, 350: 129224.
- [6] 刘汝薇, 张嘉璇, 商浥, 等. 原料冷冻处理对‘爱格丽’葡萄酒品质的影响[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2021, (3): 30–33, 40.
LIU RW, ZHANG JX SHANG Y, *et al.* Effect of freezing treatment of ‘Ecolly’ grapes on the wine quality [J]. Sino-Overseas Grapevine Wine, 2021, (3): 30–33, 40.
- [7] 张嘉璇, 刘汝薇, 商浥, 等. 原料冷冻处理对‘黑比诺’葡萄酒品质的影响[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2021, (1): 14–18.
ZHANG JX, ZHANG JX, SHANG Y, *et al.* Effect of raw material freezing treatment on the quality of ‘Pinot Noir’ wine [J]. Sino-Overseas Grapevine Wine, 2021, (1): 14–18.
- [8] 张红娜. 原料冷冻处理对干红葡萄酒质量的影响[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
ZHANG HN. Study on the effect to the quality of dry red wine by freezing treatment [D]. Yangling: Northwest Agriculture & Forestry University, 2011.
- [9] 侍崇娟, 吕钰凤, 杜晶, 等. 杨梅酒发酵工艺及其风味变化[J]. 食品工业科技, 2015, 36(6): 166–170.
SHI CJ, LV YF, DU J, *et al.* Study on fermentation technology and its flavor of bayberry wine [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(6): 166–170.
- [10] 梁思宇, 陈楚坚, 谭汉成, 等. 半干型荔枝果酒酿制新工艺的研究[J]. 酿酒科技, 2018, (1): 73–75, 79.
LIANG SY, CHEN CJ, TAN HC, *et al.* Production of semi-dry litchi wine [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2018, (1): 73–75, 79.
- [11] 朱云婷, 米生喜, 蔡勇建, 等. 三种不同生产工艺的荔枝酒品质对比[J]. 现代食品科技, 2018, 34(11): 185–193.
ZHU YT, MI SX, CAI YJ, *et al.* Comparison of the quality of litchi wines produced through three different winemaking processes [J]. Mod Food Sci Technol, 2018, 34(11): 185–193.
- [12] 周立华, 牟德华, 李艳. HS-SPME 结合 GC-MS 分析冷冻对欧李果香气的影响[J]. 酿酒科技, 2016, (8): 113–118.
ZHOU LH, MOU DH, LI Y. Analysis of the effects of freezing on the aroma of *Cerasus humilis* by HS-SPME-GC-MS [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2016, (8): 113–118.
- [13] 郭彪. 冷冻桑葚的果酒酿造工艺和抗氧化活性的变化[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2021.
GUO B. Changes of brewing technology and antioxidant activity of frozen mulberry fruit wine [D]. Shenyang: Liaoning University, 2021.
- [14] 李巍巍, 郭彪, 焦玉晗, 等. 冷冻桑葚果酒发酵过程中理化性质、抗氧化活性及香气物质形成变化分析[J]. 食品科技, 2022, 47(3): 77–85.
LI WW, GUO B, JIAO YH, *et al.* Analysis of physicochemical properties, antioxidant activity and aroma formation of frozen mulberry wine during fermentation [J]. Food Sci Technol, 2022, 47(3): 77–85.
- [15] 刘达玉, 左勇, 祁峰, 等. 不同处理方式的桑椹原料对其果酒品质的影响[J]. 食品工业科技, 2014, 35(19): 335–339.
LIU DY, ZUO Y, QI F, *et al.* Impact on the fermented wine quality of the different treatments on mulberry materials [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(19): 335–339.
- [16] 吕佳宁, 邱利利, 刘子菱, 等. 蓝莓冰酒和蓝莓果酒的品质和 DPPH 清除率分析[J]. 食品工业, 2015, 36(6): 109–112.
LV JN, QIU LL, LIU ZL, *et al.* The quality of blueberry ice-wine and blueberry wine and DPPH clearance rate [J]. Food Ind, 2015, 36(6): 109–112.
- [17] 张方方. 冷冻-冻藏及解冻方式对蓝莓品质的影响研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2018.
ZHANG FF. Effects of freezing-frozen storage and thawing methods on quality of blueberry [D]. Jinzhou: Bohai University, 2018.
- [18] 王丽霞. 河北省红树莓品种及产地对树莓酒香气成分的影响[D]. 石家庄: 河北农业大学, 2018.
WANG LX. Effects of red raspberry varieties and their production sites on aroma components of raspberry wine in Hebei Province [D]. Shijiazhuang: Hebei Agricultural University, 2018.
- [19] 张鑫, 季明月, 任宏蕊, 等. 响应面法优化无花果冻果果酒的发酵工艺[J]. 食品工业, 2021, 42(12): 160–165.
ZHANG X, JI MY, REN HR, *et al.* Optimization of the fermentation process of frozen fig fruit wine by response surface methodology [J]. Food Ind, 2021, 42(12): 160–165.
- [20] 李钦炀, 莫皓然, 黄名正, 等. 不同海拔地区及采摘期对刺梨挥发性物质的影响[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(1): 97–106.
LI QY, MO HR, HUANG MZ, *et al.* Comparison of volatile components in *Rosa roxburghii* Trattat different altitudes and picking periods [J]. Food Ferment Ind, 2022, 58(1): 97–106.

- [21] 刘晓辉, 杨雪, 田钱丰, 等. 3 种不同酵母发酵黄精酒的抗氧化活性及风味物质分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(16): 5153–5161.
LIU XH, YANG X, TIAN QF, *et al.* Analysis of antioxidant activity and flavor substance in *Polygonatum cyrtoneura* wine fermented by 3 different of yeasts [J]. J Food Saf, 2022, 13(16): 5153–5161.
- [22] LIAO XL, YAN JN, WANG B, *et al.* Identification of key odorants responsible for cooked corn-like aroma of green teas made by tea cultivar Zhonghuang 1' [J]. Food Res Int, 2020, 136: 109355.
- [23] LAN T, WANG JQ, YUAN QY, *et al.* Evaluation of the color and aroma characteristics of commercially available Chinese kiwi wines via intelligent sensory technologies and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chem: X, 2022, 15: 100427.
- [24] 彭厚博, 李丽, 吴键航, 等. 基于电子舌技术的浓香型白酒基酒年份分类方法[J]. 中国酿造, 2022, 41(3): 158–162.
PENG HB, LI L, WU JH, *et al.* Classification method of strong-flavor Baijiu base liquor based on electronic tongue technique [J]. China Brew, 2022, 41(3): 158–162.
- [25] TIGGEMANN L, BALLEEN SC, BOCALON CM, *et al.* Electronic nose system based on polyaniline films sensor array with different dopants for discrimination of artificial aromas [J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2017, 43: 112–116.
- [26] 陈方圆, 张军翔, 汪蕾. 贺兰山东麓威代尔冰酒挥发性物质及香气特征分析[J]. 宁夏农林科技, 2021, 62(2): 71–75.
CHEN FY, ZHANG JX, WANG L. Correlation between brewing process and volatile aroma characteristics of Vidal ice wine in Eastern Foot of Helan Mountain [J]. Ningxia Agric For Sci Technol, 2021, 62(2): 71–75.
- [27] 裴广仁, 李记明, 王磊, 等. 不同冷冻方式对冰葡萄原料及冰酒质量的影响[J]. 酿酒科技, 2010, (4): 48–51.
PEI GR, LI JM, WANG L, *et al.* Effects of different freezing method on the quality of icewine grape and icewine [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2010, (4): 48–51.
- [28] 李景明, 马丽艳, 杨丽丽. 冰葡萄酒及生产工艺[J]. 中外食品, 2005, (11): 39–41.
LI JM, MA LY, YANG LL. Ice wine and its production technology [J]. Global Food Ind, 2005, (11): 39–41.
- [29] MORENO-PÉREZ A, VILA-LÓPEZ R, FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ JI, *et al.* Influence of cold pre-fermentation treatments on the major volatile compounds of three wine varieties [J]. Food Chem, 2013, 139: 770–77
- [30] 张历元, 李元文, 林欢儿, 等. 中药冰片的商品种类与现代药理学研究进展[J]. 世界中医药, 2018, 13(4): 1025–1029, 1034.
ZHANG LY, LI YW, LIN HER, *et al.* Commercial types and modern pharmacology study progress of *Borneolum syntheticum* [J]. World Chin Med, 2018, 13(4): 1025–1029, 1034.
- [31] YANG X, ZHAO F, YANG L, *et al.* Enhancement of the aroma in low-alcohol apple-blended pear wine mixed fermented with *Saccharomyces cerevisiae* and non-*Saccharomyces* yeasts [J]. LWT, 2022, 155: 112994.
- [32] 廖承树, 叶炜, 周建金. 基于文献信息的黄精最佳采收时间和加工方法分析[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(14): 45–49.
LIAO CS, YE W, ZHOU JJ. Analysis of optimal harvest time and processing methods of *Polygonatum sibiricum* based on literature [J]. Jiangsu Agric Sci, 2021, 49(14): 45–49.

(责任编辑: 郑 丽 于梦娇)

作者简介



董法宝, 讲师, 主要研究方向为食品微生物技术及应用。
E-mail: fabao1234@163.com



刘晓辉, 博士, 副教授, 主要研究方向为茶酒饮料风味化学及其加工技术研究。
E-mail: xiaohuilu0908@163.com