

乌衣红曲黄酒年份特征挥发性物质指纹图谱分析

苏 昊^{1,2,3}, 李维新^{1,2,3*}, 林晓姿^{1,2,3}, 何志刚^{1,2,3}, 梁璋成^{1,2,3}, 任香芸^{1,2,3}

¹福建省农业科学院农产品加工研究所 福州 350003

²农业农村部亚热带特色果蔬菌加工重点实验室 福州 350003

³福建省农产品(食品)加工重点实验室 福州 350003

摘要 目的:建立乌衣红曲黄酒基酒挥发性成分指纹图谱,用于年份基酒酒龄的判别。方法:通过顶空固相微萃取-气相色谱联用质谱法(HS-SPME-GC-MS)分析不同陈酿时间的乌衣红曲黄酒中的挥发性成分,结合正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)和 Spearman 相关性分析确定与年份相关的关键成分,用于构建年份基酒特征指纹图谱。结果:从不同年份的乌衣红曲黄酒中,共检出并定性挥发性成分 122 种,与陈酿时间显著相关的有 20 种($|r|>0.5$),其中 *N*-苯甲酰甘氨酸乙酯、6-庚烯酸乙酯、乙酸-2-乙基苯酯等 8 种与陈酿时间呈正相关关系,2-呋喃甲醇、辛酸、庚酸乙酯等 12 种与陈酿时间呈负相关关系。基于筛选的 20 种年份特征挥发性物质,构建了乌衣红曲黄酒基酒年份基酒指纹图谱。依据香气成分的 OPLS-DA 分析和指纹图谱数据信息将 2~15 年陈乌衣红曲基酒样品区分为青陈酒(2~4 年)、中陈酒(5~9 年)、老陈酒(10~15 年)3 个类别,并通过二次取样分析,验证所建图谱的可靠性。结论:GC-MS 技术构建的挥发性成分指纹图谱可为乌衣红曲黄酒基酒品质评价及酒龄的识别提供基础数据。

关键词 指纹图谱;挥发性物质;基酒

文章编号 1009-7848(2024)02-0260-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.02.025

黄酒的风味在黄酒质量评价中虽占有重要地位,但其风味的形成受酒中的各种化学成分的影响。同时因黄酒中的化学成分非常复杂,通过感官评定或个别成分的分析来评价其风味及质量品质,易受人为等外界因素的影响^[1-2]。虽然个别成分的分析不能反映黄酒的整体品质,但是 GC-MS 指纹图谱技术的应用可以解决这些问题^[3],使黄酒的品质评价更加的准确,并可为黄酒基酒的酒龄鉴别提供支撑。酒类指纹图谱是借用中药指纹图谱的发展和而来,最先发展起来的是基于高效液相色谱(HPLC)和气相色谱(GC)技术的酒类化学成分色谱指纹图谱^[4]。朱潘炜等^[5]以乙酸乙酯、3-甲基丁醇、 β -苯乙醇等 5 种特征成分峰为指纹峰,利用平均值法构建 1~10 年陈浙江古越龙山绍兴黄酒基酒的标准指纹图谱用于黄酒的品质和酒龄分析,并证实挥发性物质指纹图谱的可靠性。

福建乌衣红曲黄酒是具有地区特色的黄酒品

种,是以糯米、粳米、粳米等为原料,以乌衣红曲为糖化发酵剂酿造而成的低酒度、高营养的饮料酒^[6]。乌衣红曲黄酒的陈酿时间是其品质的重要指标^[7],其对黄酒品质的影响最终体现在风味上^[8]。因酿造用曲和酿造工艺的不同导致乌衣红曲黄酒的挥发性物质差异,进而影响黄酒的风味品质^[9]。目前对乌衣红曲黄酒的酒龄和品质的评定尚无统一的标准,也无挥发性指纹图谱的相关研究报道。建立一套科学的产品质量评价方法,是促进红曲黄酒行业健康蓬勃发展的当务之急。乌衣红曲黄酒挥发性物质指纹图谱和感官评价作为检测和反映乌衣黄酒品质的重要手段^[10],是其质量评价体系的重要组成部分。该指纹图谱的建立,有利于全程监控黄酒产品质量,为福建乌衣红曲黄酒基酒产品陈酿质量的评价提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

酒样为陈酿时间为 2,4,5,6,7,8,9,10,12 年和 15 年的乌衣红曲黄酒基酒,每年份各取 3 个批次,由福建山里陈酒业有限公司提供。

标准品:2-辛醇, sigma 公司。

收稿日期: 2023-02-20

基金项目: 福建省属公益类科研院所基本科研专项
(2020R1032008, 2021R1032001)

第一作者: 苏昊,男,博士,助理研究员

通信作者: 李维新 E-mail: lwx406@163.com

1.2 仪器

岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆型气相色谱质谱联用仪,日本岛津公司;SPME 手动进样装置,50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 SUPELCO 公司;顶空瓶 15 mL,Agilent 公司;恒温水浴锅,上海市实验仪器厂。

1.3 试验方法

1.3.1 萃取头老化 将萃取头于 270 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 1 h,至无干扰峰出现。

1.3.2 色谱条件 采用色谱柱 HP-INNOWAX(30 $\text{m}\times 0.25\ \mu\text{m}\times 0.25\ \mu\text{m}$)。初始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min,后以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 7 min。进样口温度均为 250 $^{\circ}\text{C}$,不分流模式进样。

接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,EI 电子原,扫描范围(m/z) 33~550 u,电子能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,采集方式为全扫描模式。

1.3.3 样品分析 称取 1 g 酒样,吸取 5 μL 质量浓度为 0.5 mg/mL 2-辛醇溶液,加入 15 mL 顶空瓶中,加盖后放入恒温水浴锅中 50 $^{\circ}\text{C}$ 预热 10 min,将老化后的萃取头插入顶空瓶,推出纤维头,使其暴露于样品液面上方,放入恒温水浴锅中 50 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 50 min。当样品萃取时间结束时,立即将萃取头插入气相色谱仪的进样口,热解吸 5 min 后启动气相色谱仪采集数据。

1.4 挥发性物质的定性和定量

采用气相气质谱仪配置的 NIST14 挥发性物质数据库对化合物进行定性。以 2-辛醇为内标,对黄酒中挥发性化合物含量进行定量。

1.5 挥发性物质指纹图谱的建立与验证

以基酒中已定性的挥发性物质为研究对象,采用正交偏最小二乘判别分析及 Spearman 相关性分析方法,筛选出与陈酿时间密切相关的关键挥发性物质,再以这些关键挥发性物质作为特征指纹峰构建年份特征挥发性物质对照指纹图谱,这些挥发性物质检测方法稳定性参照指纹图谱构建的要求进行方法学考察^[11];指纹图谱的可靠性验证,是通过第 2 次在原基酒厂取样,以年份特征挥发性物质为指标,比较基酒样品与对照指纹图谱的相似程度,并加以评估。

1.6 数据分析

基酒相似度计算采用夹角余弦法^[9],使用 EXCEL 2019 软件完成;图谱绘制采用 Origin 2018 软件;主成分分析采用 SIMCA14 软件;Spearman 相关性分析采用 R 语言。

2 结果与分析

2.1 福建乌衣红曲黄酒基酒挥发性物质解析

挥发性成分是影响黄酒风味的重要因素,它的组成、气味阈值和相互作用对酒体整体的风味感知具有重要影响。随着陈酿时间的延长,红曲黄酒的挥发性成分也相应发生变化,某些具有特征意义的挥发性成分,与陈酿年份具有一定的相关性。采用 HS-SPME-GC-MS 技术,对收集到的不同年份乌衣红曲黄酒样品分别进行检测,对其中的 122 种挥发性成分进行了定性和定量,其中包含酯类 49 种、醇类 17 种、酸类 11 种、醛类 8 种、烷烃类 6 种、苯环芳香烃类 10 种(表 1)。

表 1 乌衣红曲黄酒基酒中挥发性成分

Table 1 Volatile components in red koji yellow rice wine base wine

分类	化合物	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	分类	化合物	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	
酯类	己酸乙酯	587.41 \pm 321.67	醇类	2-呋喃甲醇	180.32 \pm 20.22	
	2-羟基-丙酸乙酯	6550.93 \pm 3089.09		正十五醇	160.98 \pm 18.20	
	辛酸乙酯	467.04 \pm 242.61		苯甲醇	199.49 \pm 167.89	
	2-羟基-4-甲基-戊酸乙酯	1098.13 \pm 547.75		丙三醇	1451.46 \pm 1432.97	
	苯甲酸乙酯	1158.91 \pm 480.19		正十九醇	33.35 \pm 25.67	
	丁二酸二乙酯	35255.38 \pm 8661.10		酸类	己酸	1078.32 \pm 247.27
	乙酸-2-苯乙酯	2479.53 \pm 795.21			辛酸	1215.92 \pm 436.26
	十六烷酸乙酯	25811.49 \pm 23463.95			壬酸	109.10 \pm 32.71
	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	62012.00 \pm 17307.56			癸酸	888.86 \pm 276.05

(续表 1)

分类	化合物	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	分类	化合物	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
	3-甲基丁基丁二酸乙酯	487.86±172.28		苯甲酸	484.22±150.02
	十四烷酸乙酯	4 330.64±3 052.93		4-酮庚二酸	300.06±250.27
	三乙酸甘油酯	709.98±288.01		2-氧代戊二酸	197.91±22.48
	十五烷酸乙酯	438.16±146.46		乙酸	851.42±507.56
	十六烷酸甲酯	438.17±177.54		丙酸	46.18±45.29
	<i>N</i> -氯二氟乙酰-DL-苯丙氨酸乙酯	2 444.34±365.17		苯乙酸	17.75±2.69
	邻苯二甲酸二乙酯	357.63±113.87		十五酸	70.78±58.69
	琥珀酸氢乙酯	4 111.12±2 255.79	醛类	壬醛	138.64±59.62
	十八烷酸乙酯	859.24±523.96		糠醛	16 993.85±7 064.04
	油酸乙酯	1 941.35±198.28		癸醛	195.57±160.55
	反-9,12-十八碳二烯酸丙酯	1 800.34±265.00		苯甲醛	23 367.67±12 234.69
	邻苯二甲酸二异丁酯	340.60±118.17		α -亚乙基-苯乙醛	1 027.63±812.92
	邻苯二甲酸二丁酯	1 815.94±907.38		3-(2-呋喃基)-2-丙烯醛	607.54±430.87
	乳酸异戊酯	195.22±159.16		十四醛	28.69±4.28
	乙酸-3-甲基丁基酯	176.15±151.27		3-甲氧基苯甲醛	71.58±60.93
	β -丙酸乙基酯	120.50±79.53	酮类	2-辛酮	2 295.04±302.39
	2-羟基-3-甲基-丁酸乙酯	105.03±64.82		6,10,14-三甲基-2-十五酮	205.86±54.22
	2-呋喃甲酸乙酯	121.89±66.63		二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮	80.39±59.30
	丁内酯	167.30±56.71		2-壬酮	153.36±134.45
	癸酸乙酯	479.70±209.71		1-(2-噻吩基)-乙酮	53.78±43.88
	2-羟基-3-甲基-琥珀酸二乙酯	24.03±3.53		2-异吲哚-1,3-二酮	0.19±0.10
	<i>N</i> -苯甲酰甘氨酸乙酯	224.48±22.63	苯环类	(1-戊基庚基)-苯	170.75±74.31
	戊二酸氢乙酯	61.17±6.44		(1-甲基癸基)-苯	364.23±161.71
	苯乙酸乙酯	2 622.55±1 394.88		(1-乙基癸基)-苯	347.99±139.99
	庚酸乙酯	45.92±4.62		(1-戊基)-苯	499.39±180.28
	6-庚烯酸乙酯	157.22±109.62		(1-甲基十一烷基)-苯	422.61±183.71
	4-氯-4-氧代-丁酸乙酯	346.63±181.62		(1-丙基癸基)-苯	90.41±54.38
	十二烷酸乙酯	751.93±455.94		(1-乙基十一烷基)-苯	137.85±76.47
	十一烷酸乙酯	92.19±44.02		(1-甲基十二烷基)-苯	149.65±63.17
	2-甲基丙酸 3-羟基-2,4,4-三甲基苯酯	100.79±47.49		(2,2-二乙氧基乙基)-苯	195.25±122.22
	3-羟基-己酸乙酯	190.80±102.99		(1-甲基-1-丙基戊基)-苯	151.98±80.27
	3-羟基-十三烷酸乙酯	39.77±4.73	烷烃类	2-十五烷基-1,3-二恶烷	1 885.54±929.98
	十九烷酸乙酯	85.17±64.85		十七烷	502.62±327.75
	对甲苯甲酸-2-乙基己酯	37.16±26.34		十九烷	470.60±355.52
	十七烷酸乙酯	185.91±94.46		1,1-二乙氧基-3-甲基-丁烷	591.69±349.66
	硬脂酸甲酯	55.61±35.93		2-庚基-1,3-二恶烷	782.21±325.93
	十六烷酸丁酯	97.26±38.59		二十烷	256.30±188.50
	(<i>E</i>)-9-十八碳烯酸乙酯	2 202.72±415.41	酚类	苯酚	156.22±52.80
	5-氧代-2-吡咯烷羧酸乙酯	209.79±24.92		2-甲基-苯酚	22.27±16.13
	亚油酸乙酯	96.53±10.14		4-乙基-2-甲氧基-苯酚	1 005.82±795.33
醇类	2-甲基-1-丙醇	7 078.82±2 904.82		4-乙基-苯酚	430.41±358.74
	3-甲基-1-丁醇	34 427.43±12 640.80		2,4-二叔丁基苯酚	159.86±142.21
	1-辛烯-3-醇	184.95±114.43	其它类	苯并噻唑	341.40±129.59
	2,3-丁二醇	820.06±305.52		2-乙氧基四氢-2H-吡喃	100.66±70.74

(续表 1)

分类	化合物	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	分类	化合物	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
1-辛醇		162.46 \pm 98.66	四氢-2,5-二甲基-咪喃		122.96 \pm 63.06
苯乙醇		48983.33 \pm 13 182.54	5-甲基-1-庚烯		28.65 \pm 25.39
1-丁醇		16.74 \pm 3.46	甲氧基-苯基-脲		46.72 \pm 32.22
雪松醇		302.99 \pm 106.36	四氢豆蔻		66.15 \pm 6.76
正十六醇		1068.13 \pm 756.15	2,3-二氢-噻吩		47.39 \pm 36.77
正己醇		219.63 \pm 128.37	2,4-二苯基-4-甲基-2(E)-戊烯		72.50 \pm 46.40
正十二醇		573.47 \pm 133.60	茶		181.05 \pm 156.47
2-壬醇		221.53 \pm 22.47	二糠基醚		234.59 \pm 143.52

2.2 乌衣红曲黄酒基酒年份特征挥发性风味物质的确定

基于不同年份乌衣红曲黄酒挥发性风味物质的分析结果,对其中检测到的 122 种挥发性风味物质,采用 OPLS-DA 分析,不同陈酿时间不同批次的分析归类结果($P<0.05$)见图 1。根据聚类分

析,将不同年份的乌衣红曲黄酒基酒划分为 3 类:2~4 年陈,5~9 年陈,10~15 年陈,表明乌衣红曲黄酒基酒陈酿可以分为 3 个较为稳定的阶段,在某一阶段内,其挥发性物质种类和含量变化虽较小,但不同阶段则变化较大。

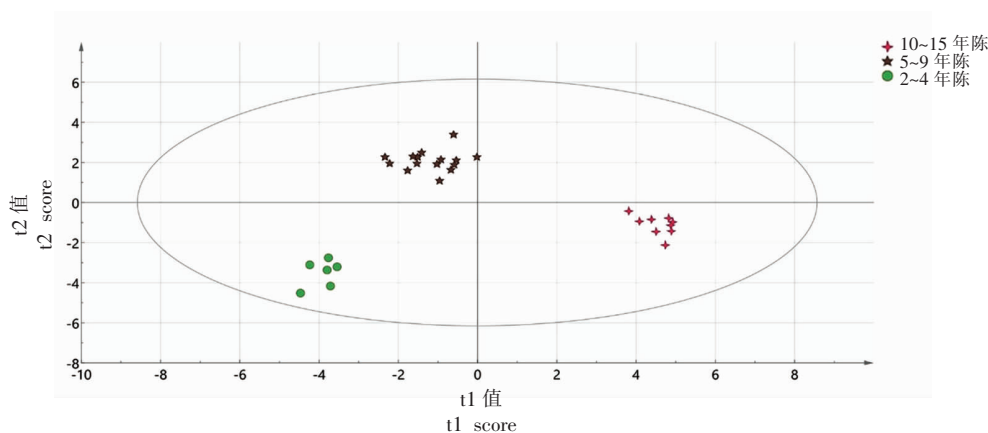


图 1 OPLS-DA 主成分分析

Fig.1 Principal component analysis of OPLS-DA

对上述检测的挥发性风味物质,继续采用 OPLS-DA 分析进行变量投影重要性预测 VIP 值解析(图 2),初筛出对风味起较大贡献的风味物质(VIP 值 >1)共 45 种。进一步采用 Spearman 相关性分析法解析乌衣红曲黄酒基酒年份特征挥发性风味物质($P<0.05$ 且相关性 $|r|>0.5$)共 20 种,结果见图 3,其中与陈酿时间呈正相关关系的成分有 8 种:*N*-苯甲酰甘氨酸乙酯、6-庚烯酸乙酯、乙酸-2-苯乙酯、3-(2-咪喃基)-2-丙烯醛、苯乙酸乙酯、2-十五烷基-1,3-二氧杂环庚烷、苯甲醛、苯并噻唑;与陈酿时间呈负相关关系的成分有 12 种:庚酸乙酯、辛酸、2-咪喃甲醇、辛酸乙酯、1-辛烯-3-醇、1-辛醇、 α -亚乙基-苯乙醛、2-乙氧基四氢-

2H-吡喃、二氢-5-甲基-2(3H)-咪喃酮、丙酸-2-甲基-3-羟基-2,2,4-三甲基戊酯、十九酸乙酯、2,4-二叔丁基苯酚。

2.3 乌衣红曲黄酒年份基酒相似度分析

以筛选出的与年份基酒年份紧密相关的 20 种挥发性物质为对象,计算不同年份基酒之间的相似度(表 2)。结果表明,2,4 年陈乌衣红曲黄酒与 2,4 年陈乌衣红曲黄酒间的相似度在 1.000~0.9720 之间,与 5,6,7,8,9 年陈黄酒间的相似度在 0.9622~0.9420 之间,与 10,12,15 年陈黄酒间的相似度在 0.9369~0.9342 之间。同样,结合前面分析的结果,同一陈酿区间的相似度较高,不同陈酿区间相似度则较低,因而根据年份特征性挥发

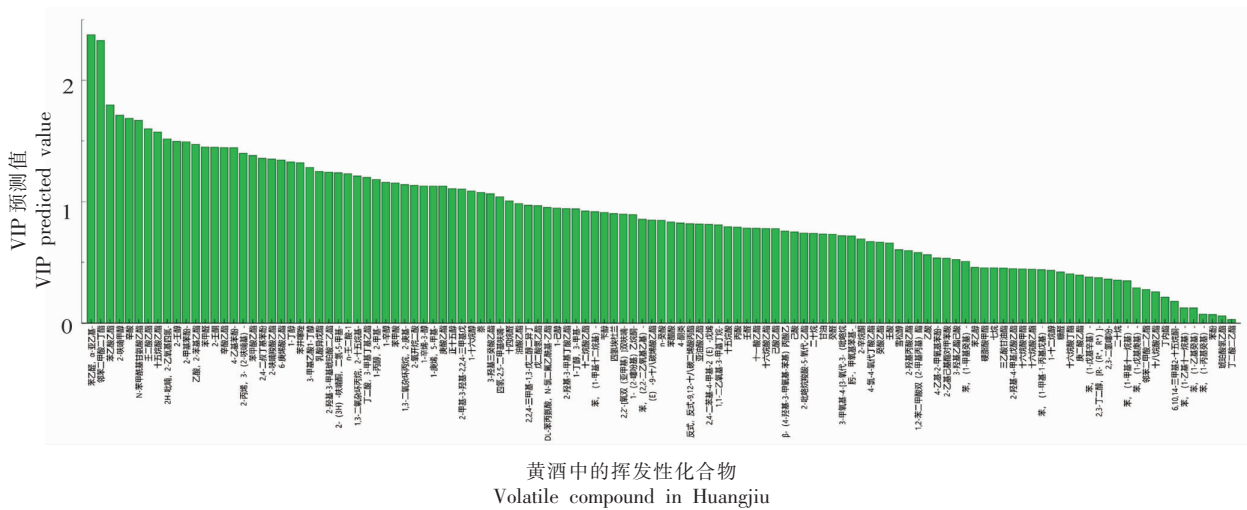


图2 OPLS-DA 分析变量投影重要性预测值 (VIP 值)

Fig.2 Predicted value of projection importance of OPLS DA analysis variables (VIP value)

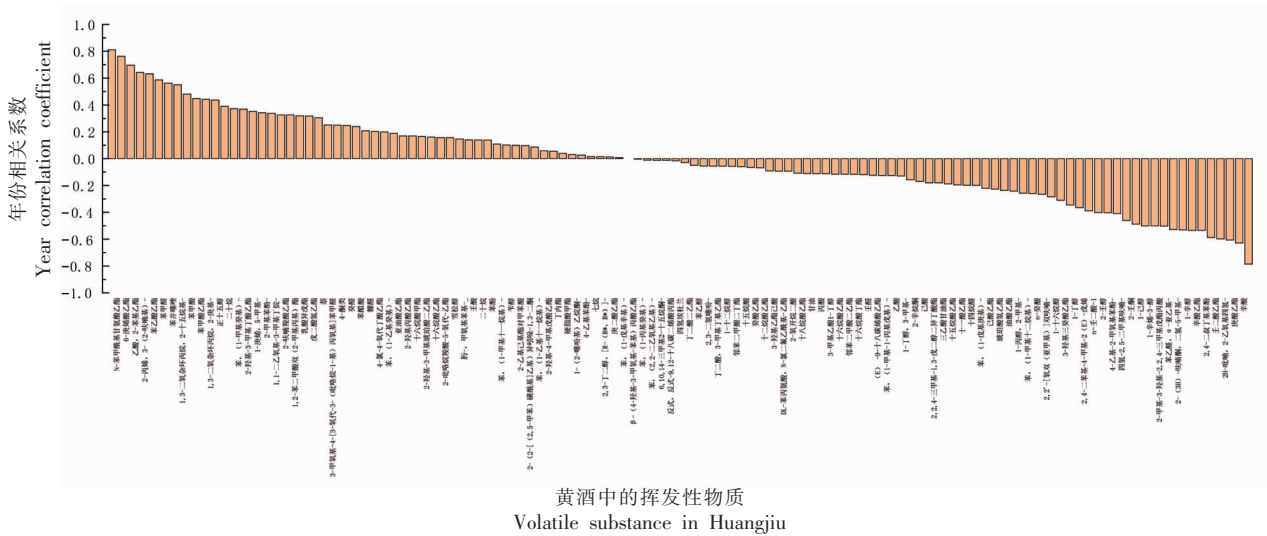


图3 不同年份基酒特征风味物质 Spearman 相关性分析

Fig.3 Spearman correlation analysis of characteristic flavor substances of base liquor in different years

表2 不同年份红曲黄酒间的相似度 (基于相关性 $|r|>0.5$ 成分)

Table 2 Similarity between Hongqu Huangjiu in different years (Based on correlation $|r| > 0.5$ components)

年份	Y2	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	Y9	Y10	Y12	Y15
Y2	1.0000	0.9720	0.9622	0.9574	0.9441	0.9472	0.9420	0.9369	0.9395	0.9342
Y4	0.9720	1.0000	0.9986	0.9975	0.9930	0.9943	0.9915	0.9879	0.9880	0.9871
Y5	0.9622	0.9986	1.0000	0.9994	0.9966	0.9979	0.9955	0.9925	0.9924	0.9920
Y6	0.9574	0.9975	0.9994	1.0000	0.9963	0.9973	0.9952	0.9924	0.9944	0.9924
Y7	0.9441	0.9930	0.9966	0.9963	1.0000	0.9995	0.9998	0.9986	0.9955	0.9980
Y8	0.9472	0.9943	0.9979	0.9973	0.9995	1.0000	0.9989	0.9968	0.9941	0.9964
Y9	0.9420	0.9915	0.9955	0.9952	0.9998	0.9989	1.0000	0.9994	0.9963	0.9989
Y10	0.9369	0.9879	0.9925	0.9924	0.9986	0.9968	0.9994	1.0000	0.9968	0.9995
Y12	0.9395	0.9880	0.9924	0.9944	0.9955	0.9941	0.9963	0.9968	1.0000	0.9977
Y15	0.9342	0.9871	0.9920	0.9924	0.9980	0.9964	0.9989	0.9995	0.9977	1.0000

性成分的相似度,也可将乌衣红曲黄酒基酒划分为2~4,5~9年和10~15年3个不同陈酿阶段,分别命名为:青陈酒、中陈酒和老陈酒。

2.4 乌衣红曲黄酒年份基酒挥发性物质特征指纹图谱构建

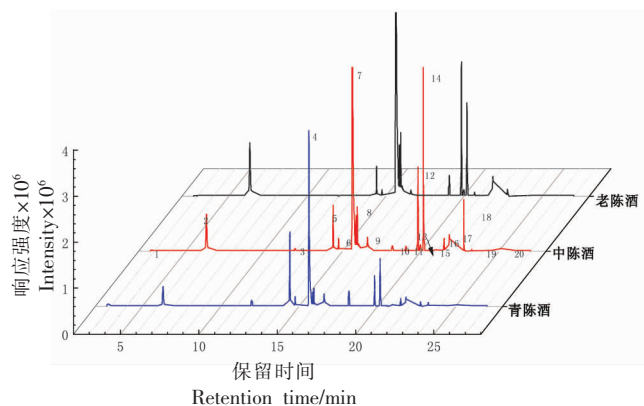
以年份相关性 $|r|>0.5$ 成分为特征峰,保留时间为 X 轴,吸收峰强度为 Y 轴,绘制青、中、老不同陈酿区间的红曲黄酒年份特征挥发性物质对照指纹图谱(图4),图谱中特征峰吸收强度分别为2~4,5~9,10~15年特征峰强度的平均值,其余非特征挥发性物质峰未在图谱中显示。其中,在青陈酒中, N -苯甲酰甘氨酸乙酯未发现,随着陈酿时间的延长,在5~15年陈酿阶段含量逐渐增加,其指纹图谱应由除 N -苯甲酰甘氨酸乙酯外的19种特征挥发性物质组成;在老陈酒中,2-呋喃甲醇、 α -亚乙基-苯乙醛和2,4-二叔丁基苯酚在2~4年陈酿阶段含量最高,随着陈酿时间的延长逐渐减少,在10~15年基酒中未检测到,因而其指纹图谱由除以上3种成分外的17种特征挥发性物质构成;中陈酒特征挥发性物质组成介于青、老陈酒之间,其指纹图谱由对照图谱中标示的20种挥发性物质作为特征峰构建而成。

2.5 挥发性物质特征指纹图谱验证

为验证建立的指纹图谱的可靠性,距第1次取样间隔约2年后从基酒原厂再次取样,样品陈酿时间分别为6年和11年。基于黄酒基酒年份特征成分的OPLS-DA分析(图5)及基酒与对照图谱相似度比较(表3)的结果显示,6年基酒与中陈酒(5~9年)更接近,11年基酒与老陈酒(10~15年)更接近,结果得到了互相验证,表明所构建的挥发性物质特征指纹图谱能够较好地地区分不同陈酿时期的乌衣红曲黄酒基酒。

3 讨论与结论

黄酒在其生命期内,品质也会随着贮藏时间的延长在不断地发生变化。新酿制出来的基酒通过“陈化”可以有效促进酒精分子之间以及酒精分子与水分子之间的缔合,促进醇与酸之间的酯化,使酒香味馥郁,口味甘顺、柔和^[12]。黄酒的挥发性物质成分是决定黄酒质量的重要因素之一,影响黄酒的感官评价质量与风格确定。黄酒的风味主



注:基于相关性 $|r|>0.5$ 成分;1. 二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮,2. 2-十五烷基-1,3-二氧杂环庚烷,3. 庚酸乙酯,4. 辛酸乙酯,5. 1-辛烯-3-醇,6. 苯甲醛,7. 1-辛醇,8. 2-呋喃甲醇,9. N -苯甲酰甘氨酸乙酯,10. 苯乙酸乙酯,11. 6-庚烯酸乙酯,12. 乙酸-2-乙基苯酯,13. 3-(2-呋喃基)-2-丙烯醛,14. 丙酸-2-甲基-3-羟基-2,2,4-三甲基戊酯,15. α -亚乙基-苯乙醛,16. 苯并噻唑,17. 辛酸,18. 十九酸乙酯,19. 2,4-二叔丁基苯酚,20. 2-乙氧基四氢-2H-吡喃。

图4 青、中、老陈红曲黄酒对照指纹图谱

Fig.4 Comparison fingerprints of youth age, middle age and old age Hongqu Huangjiu

表3 6年和11年陈基酒与对照图谱的相似度

Table 3 Similarity between 6-year and 11-year old base liquor with comparison fingerprints

	6年陈	11年陈
青陈酒	0.89	0.79
中陈酒	0.94	0.86
老陈酒	0.80	0.93

要来源于原料、发酵过程中的微生物活动与陈化等^[18-19]。酒类香气成分分析技术日益成熟且研究较多,常见的预处理技术有液液萃取、蒸馏萃取、动态或静态顶空法、固相萃取和固相微萃取等^[20-21]。其中固相微萃取结合顶空分析建立起来的样品预处理技术集采样、萃取、浓缩于一体,绿色环保、方便快捷、成本低、重现性好,已成为酒类挥发性成分分析主流的技术之一^[22-23]。

在本研究中乌衣红曲黄酒基酒中挥发性物质以酯类为主,其含量达到约一半,其次是醇类,其中筛选出的年份特征成分中除了1-辛烯-3-醇、苯甲醛等在黄酒风味物质的报道中已有报道^[13-15],还有一些少有报道6-庚烯酸乙酯、乙酸-2-乙基苯酯、3-(2-呋喃基)-2-丙烯醛等成分,可见不同

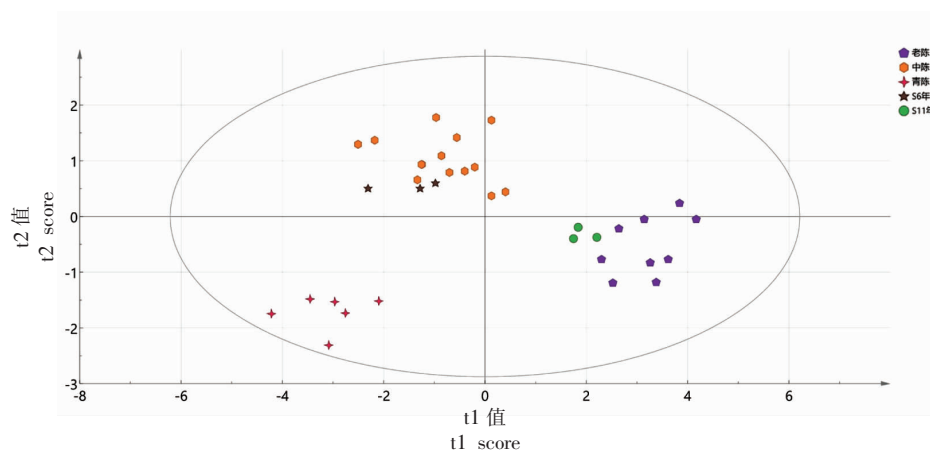


图5 基于基酒年份特征成分的 OPLS-DA 分析

Fig.5 OPLS-DA analysis based on the age characteristics of base liquor

产地、酿造工艺生产的黄酒^[16-17],对黄酒成分尤其微量成分的组成影响较大,而这些成分随着陈酿时间的变迁而消长,其成为陈酿品质的重要标志之一。*N*-苯甲酰甘氨酸乙酯在 2~4 年陈酒中未发现,5~9 年酒中开始出现,10~15 年酒中显著增加,而 2-呋喃甲醇、 α -亚乙基-苯乙醛和 2,4-二叔丁基苯酚则随着陈酿时间的延长逐渐减少,在 10 年及以上基酒中未检出,因而成为乌衣红曲黄酒基酒陈酿时间的重要特征成分。

指纹图谱能从整体反映出酒类产品的质量,故近年来对酒类指纹图谱技术研究越来越广泛,因酿造用曲和工艺的不同导致红曲黄酒的挥发性物质差异,从而使不同的红曲黄酒的指纹图谱不同。本研究中构建的乌衣红曲黄酒基酒特征挥发性物质指纹图谱,将 2~15 年陈黄酒区分为 3 个陈酿阶段,这可能是由于乌衣红曲黄酒基酒的陈酿是一个循序渐进的过程,陈酿间隔期短,其中的挥发性物质变化并不显著,导致区间内基酒间相似度高,不足以将各年份严格地区分开来,并准确的判定基酒的陈酿时间。因此,将乌衣红曲黄酒基酒根据陈酿的不同阶段加以区分,而不是某一年,更为贴近黄酒生产中的实际情况。

本研究基于筛选年份特征挥发性物质,构建乌衣红曲黄酒基酒年份基酒指纹图谱,可用于山里陈红曲黄酒陈酿期判别,该结果为乌衣红曲黄酒基酒的质量控制以及年份鉴别提供了技术参考。

参 考 文 献

- [1] CHEN T, QI X P, CHEN M J, et al. Discrimination of Chinese yellow wine from different origins based on flavor fingerprint[J]. *Acta Chromatographica*, 2019, 32(2): 1-6.
- [2] JIAO A Q, XU X M, JIN Z Y. Research progress on the brewing techniques of new-type rice wine[J]. *Food Chemistry*, 2017, 215(2): 508-515.
- [3] CHEN G M, HUANG Z R, WU L, et al. Microbial diversity and flavor of Chinese rice wine (Huangjiu): An overview of current research and future prospects[J]. *Current Opinion in Food Science*, 2021, 42(Suppl. 3): 37-50.
- [4] 陈喜东, 朱宝生, 韦丽婷. 基于 GC-MS 的黄酒检测应用概况[J]. *食品安全导刊*, 2022, 14(5): 157-159.
CHEN X D, ZHU B S, ZHU L T. Application of GC-MS in the determination of components in Huangjiu [J]. *China Food Safety Magazine*, 2022 (14): 157-159.
- [5] 朱潘炜, 周建弟, 刘东红. 不同年份黄酒基酒 HS-SPME-GCMS 指纹图谱的建立[J]. *中国食品学报*, 2012, 16(2): 165-172.
ZHU P W, ZHOU J D, LIU D H. Establishment of chromatographic control fingerprint of different years base chinese rice wine by headspace solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS)[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2012, 16(2): 165-172.

- [6] 胡均亮. 红曲酒挥发性风味物质和抗氧化活性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
HU J L. Research on the volatile flavor compounds and antioxidant activity of Red rice wine [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [7] 郑翠银. 红曲黄酒特征风味的分析与表征[D]. 福州: 福州大学, 2013.
ZHENG C Y. Analysis and identification of characteristic flavor compounds in Hongqu glutinous rice wine[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2013.
- [8] ZHAO W H, QIAN M, DONG H, et al. Effect of Hongqu on the flavor and quality of Hakka yellow rice wine (Huangjiu) produced in Southern China[J]. LWT, 2022(8), 160: 113264.
- [9] 马琳娜, 邱树毅, 王啸. 不同黄酒酒曲的酿造微生物与风味物质之间的关系[J]. 食品与发酵科技, 2021, 57(3): 81-89.
MA L N, QIU S Y, WANG X. Relationship between brewing microorganisms and flavor compounds in different rice wine Jiuqu[J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2021, 57(3): 81-89.
- [10] 李沅达, 邓秀娟, 吴婷, 等. 红曲霉发酵食品研究现状与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 688-696.
LI Y D, DENG X J, WU T, et al. Research status and analysis of Monascus fermented food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(3): 688-696.
- [11] 杨莹, 吴生文, 林培, 等. 特香型年份白酒挥发性成分气相指纹图谱实验方法学的研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(12): 176-180.
YANG Y, WU S W, LIN P, et al. Experimental methodology of fingerprint of gas chromatography of volatile components in Te-flavor aged Baijiu[J]. China Brewing, 2020, 39(12): 176-180.
- [12] 李冬琴, 杨萌, 文笑雨, 等. 黄酒的挥发性风味成分研究进展[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(2): 202-207.
LI D Q, YANG M, WEN X Y, et al. Research progress on volatile flavor components of Huangjiu[J]. Food Research and Development, 2022, 43(2): 202-207.
- [13] 李路, 郭伟灵, 周文斌, 等. 红曲和药白曲对红曲黄酒挥发性风味物质形成的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(2): 205-211.
LI L, GUO W L, ZHOU W B, et al. The effects of Hongqu and Baiqu on the formation of aroma components in hongqu rice wine[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(2): 205-211.
- [14] LIU R, FU Z, ZHANG F, et al. Effect of yellow rice wine on anti-aging ability in aged mice induced by D-galactose[J]. Food Science and Human Wellness, 2020, 9(2): 184-191.
- [15] 刘坤, 孟军, 张建才, 等. 玫瑰花桃红葡萄酒与桃红葡萄酒基酒的香气成分研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(12): 136-139.
LIU K, MENG J, ZHANG J C, et al. Aroma components in rose pink wine and pink base wine[J]. China Brewing, 2020, 39(12): 136-139.
- [16] 倪伟, 周志磊, 姬中伟, 等. 分散液液微萃取和气质联用测定葡萄酒中的主要高级醇[J]. 食品科技, 2018, 43(6): 283-291.
NI W, ZHOU Z L, JI Z W, et al. Determination of higher alcohols in wine by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science and Technology, 2018, 43(6): 283-291.
- [17] 李涛, 司梦鑫, 李冲, 等. 顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术分析浓香型竹酒中香气成分[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2020, 43(3): 364-372.
LI T, SI M X, LI C, et al. Analysis of aroma components in Luzhou-flavor bamboo wine by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) [J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science), 2020, 43(3): 364-372.
- [18] 刘青青, 吕杨俊, 曹晓念, 等. 基于HS-SPME-GC-MS的茶酒挥发性物质检测方法研究[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(2): 137-144.
LIU Q Q, LÜ Y J, CAO X N, et al. Study on detection method of volatile compounds in tea liquor based on HS-SPME-GC-MS[J]. Food and Fermentation Science & Technology, 2022, 58(2): 137-144.
- [19] 王娜. 基于组学技术的中国黄酒陈酿香气组分分析及酒龄识别的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
WANG N. Analysis of aging aromas and study on age discrimination of Chinese rice wine based on omics technology [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.

- [20] 赵培城, 蔡际豪, 顾赛麒, 等. 不同酒龄传统绍兴黄酒的特征风味物质分析[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 240-246.
ZHAO P C, CAI J H, GU S Q, et al. Analysis of characteristic flavor substances of traditional Shaoxing rice wines of different ages[J]. Food Science, 2020, 41(22): 240-246.
- [21] 吕旭聪, 蒋雅君, 胡荣康, 等. 红曲黄酒传统酿造用曲的特征挥发性风味成分分析[J]. 中国食品学报, 2019, 19(5): 222-233.
LÜ X C, JIANG Y J, HU R K, et al. Studies on the characteristics of volatile flavor components in traditional fermentation starters for Hongqu glutinous rice wine brewing[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(5): 222-233.
- [22] 牟穰, 毛健, 孟祥勇, 等. 黄酒酿造过程中真菌群落组成及挥发性风味分析[J]. 食品与生物技术学报, 2016, 35(3): 303-309.
MOU R, MAO J, MENG X Y, et al. Analysis of fungi diversity and volatile flavor compounds in Chinese rice wine fermentation process[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2016, 35(3): 303-309.
- [23] 王家林, 苏海荣, 于秦峰. SHS-GC-MS 分析黄酒中的挥发性风味物质[J]. 中国酿造, 2012, 31(5): 188-190.
WANG J L, SU H R, YU Q F. Characterization of volatile compounds in Chinese rice wine by static headspace-gas chromatography-mass spectrometry[J]. China Brewing, 2012, 31(5): 188-190.

Fingerprint Analysis of Volatile Substances in the Vintage Characteristics of Wuyi Hongqu Huangjiu

Su Hao^{1,2,3}, Li Weixin^{1,2,3*}, Lin Xiaozi^{1,2,3}, He Zhigang^{1,2,3}, Liang Zhangcheng^{1,2,3}, Ren Xiangyun^{1,2,3}

(¹Institute of Food Science and Technology, Fujian Academy of Agricultural Science, Fuzhou 350003

²Key Laboratory of Subtropical Characteristic Fruits, Vegetables and Edible Fungi Processing (Co-construction by Ministry and Province), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Fuzhou 350003

³Fujian Key Laboratory of Agricultural Products (Food) Processing, Fujian Fuzhou 350003)

Abstract Objective: The purpose of this study was to establish the fingerprint of volatile components of Wuyi Hongqu Huangjiu base wine, which could be used to distinguish the age of base wine. Methods: The volatile components in Wuyi Hongqu Huangjiu with different aging time were analyzed by headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and the key components related to the year were determined by orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) and Spearman correlation analysis, which were used to construct the characteristic fingerprint of the year base wine. Results: A total of 122 volatile components were detected and identified from Wuyi Hongqu Huangjiu in different years, and 20 were significantly correlated with aging time ($r > 0.5$ or $r < -0.5$). Among them, *N*-benzoyl glycine ethyl ester, 6-heptanoic acid ethyl ester, acetic acid-2-ethyl phenyl ester, 3-(2-furyl)-2-acrolein, ethyl phenylacetate were significantly positively correlated with aging time, 2-furan methanol, caprylic acid Ethyl heptanate and other 12 species were negatively correlated with the aging time of Wuyi Hongqu Huangjiu. Based on the selected 20 year characteristic volatile substances, the fingerprint of Wuyi Hongqu Huangjiu base wine was constructed. According to the OPLS-DA analysis of aroma components and the fingerprint data information, the samples of Wuyi Hongqu base wine from 2 to 15 years were divided into three categories: Green wine (2-4 years), medium wine (5-9 years) and old wine (10-15 years), The reliability of the established map was verified by secondary sampling analysis. Conclusion: The fingerprint of volatile components constructed by GC-MS technology could provide basic data support for the quality evaluation and identification of wine age of Wuyi Hongqu Huangjiu.

Keywords fingerprint; volatile organic compounds; base liquor