

DOI: 10.13746/j.njkj.2022203

# 电子鼻结合电子舌技术对五种酱香型白酒大曲的风味物质分析

王利萍<sup>1</sup>, 郎莹<sup>2</sup>, 邱树毅<sup>1</sup>, 胡胜兰<sup>2</sup>, 戴怡凤<sup>1\*</sup>, 刘彩婷<sup>2</sup>, 田露琴<sup>1</sup>, 胡丽莎<sup>1</sup>

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州省发酵与生物制药重点实验室, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州王茅酒曲研究院有限公司, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 利用电子舌、电子鼻技术分析贵州仁怀地区5种酱香型白酒大曲的风味差异。对比95%乙醇溶液与去离子水萃取大曲滋味化合物发现95%乙醇溶液能萃取出更多大曲中与酸味、苦味相关的化合物,与酸味相关的化合物增加明显;5种酒曲除对CAO酸味传感器的负响应值差异显著( $P < 0.05$ )之外,风味轮廓基本相似;5种大曲中与咸味、鲜味相关的化合物含量较高;5种酒曲粉末与95%乙醇溶液萃取电子鼻分析结果显示,除响应值最高的氮氧化合物含量差异较大之外,其余传感器对大曲响应的风味轮廓相似,且95%乙醇溶液能萃取出大曲中更多的氮氧化合物、硫化物以及有机硫化物;5种酒曲中1号、2号、3号酒曲粉末气味相似,1号、3号、4号、5号酒曲95%乙醇提取液气味相似。

**关键词:** 酱香型大曲; 风味; 电子舌; 电子鼻; 主成分分析

中图分类号: TS262.3; TS261.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2022)09-0116-07

## Analysis of Flavor Substances in Five Kinds of Jiangxiang Daqu by Electronic Nose and Electronic Tongue

WANG Liping<sup>1</sup>, LANG Ying<sup>2</sup>, QIU Shuyi<sup>1</sup>, HU Shenglan<sup>2</sup>, DAI Yifeng<sup>1</sup>,  
LIU Caiting<sup>2</sup>, TIAN Luqin<sup>1</sup> and HU Lisha<sup>1</sup>

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory of Fermentation and Bio-pharmacy, School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025; 2. Guizhou Wangmao Jiuqu Research Institute Co. Ltd., Guiyang, Guizhou 550025, China)

**Abstract:** In this study, we analyzed the flavor differences of five kinds of Jiangxiang Daqu from Renhuai, Guizhou by using electronic tongue and electronic nose. Compared with deionized water, the 95% ethanol solution could extract more compounds related to sourness and bitterness from the Daqu, and the compounds related to sourness increased significantly. The flavor profiles of the five kinds of Daqu were basically similar, except for a significant difference ( $P < 0.05$ ) in the negative response values to the CAO sour taste sensor. The content of compounds associated with salty and fresh flavor was high in the five kinds of Daqu. The results of the electronic nose analysis showed that the flavor profiles of the five kinds of Daqu were similar, except for a difference in the content of nitrogen oxides, which had the highest response values. The 95% ethanol solution was able to extract more nitrogen oxides, sulfides and organic sulfides from the Daqu. The aroma of the powder of Daqu No.1, No.2, and No.3 was similar, while the aroma of the 95% ethanol extracts of Daqu No.1, No.3, No.4, and No.5 was similar.

**Key words:** Jiangxiang Daqu; flavor; electronic tongue; electronic nose; principal component analysis

**基金项目:** 国家自然科学基金青年科学基金项目(31801509)、地区科学基金项目(32060518);贵州省科技计划项目(黔科合基础(2019)1078号、黔科合支撑(2022)重点006号);北京食品营养与健康高精尖创新中心开放基金项目(20182010);贵州大学引进人才科研项目(贵大人基合字(2017)42号);贵州省发酵工程与白酒酿造人才基地(黔人领发[2018]3号);科技平台及人才团队计划项目(黔科合平台人才(2018)5251)。

**作者简介:** 王利萍(1999-),女,硕士研究生,研究方向为风味化学, E-mail: 1099560149@qq.com。

**通讯作者:** 戴怡凤(1986-),女,副教授,博士,研究方向为食品风味化学、手性香料, E-mail: yifengdai2010@163.com。

“曲乃酒之骨”<sup>[1]</sup>, 酱香型白酒所使用的培养温度最高可达 65 °C 的<sup>[2-3]</sup>高温大曲在白酒制作过程中不仅是酿造原料<sup>[4]</sup>, 是酿酒发酵的动力<sup>[5]</sup>, 还发挥着糖化发酵剂<sup>[6]</sup>、菌种剂<sup>[7]</sup>等多种作用, 为酱香型白酒的风味和风味前体物质的形成做出了很大的贡献<sup>[6-8]</sup>。

目前, 对大曲中风味化合物的研究主要借助 HS-SPME-GC-MS 技术<sup>[5,7,9-10]</sup>, 也有学者选择电子鼻与电子舌技术分析大曲中的风味化合物。可以模拟人体味觉感受机制的电子舌技术能评价样品的整体滋味<sup>[11-12]</sup>, 包括样品的酸、甜、苦、涩、咸、鲜味以及苦味回味、涩味回味和丰富性<sup>[12]</sup>。模拟人体嗅觉感官而开发的电子鼻技术<sup>[13]</sup>利用对氮氧化合物敏感的 W5S 传感器等 10 个传感器<sup>[14]</sup>可以快速无损检测样品中的香气化合物<sup>[15]</sup>。总之, 电子舌与电子鼻技术都是利用不同传感器对样品的交叉响应以识别样品的本质并分析成分, 具有简单、高效、客观等优点<sup>[13,16]</sup>。CAI 等<sup>[17]</sup>分别运用电子舌、电子鼻对高温大曲中风味化合物进行分析, 发现不同高温大曲对电子舌传感器与电子鼻的 W1S、W1C、W3C 以及 W5C 传感器的响应值差异极其显著 ( $p < 0.0001$ ), 对电子鼻其余传感器响应值差异极显著。CAI 等<sup>[17]</sup>同样采用电子感官(电子舌、电子鼻)对低温大曲的风味特征进行了研究, 发现 3 种低温大曲对除 W5S、W6S 传感器之外的传感器响应值差异显著 ( $p < 0.05$ ), 8 个电子舌传感器对低温大曲的响应值差异极显著 ( $p < 0.01$ )。张鑫等<sup>[18]</sup>采用 PEN3 型电子舌对检测大曲的方法进行了研究, 发现最佳测定条件是 40 mL 顶空瓶中加入 0.5 g 16 目颗粒度的样品。王晓勇等<sup>[19]</sup>利用 PEN3 型电子鼻测定 0.5 g 16 目颗粒度的大曲样品风味, 认为电子鼻测定大曲香气可作为评判大曲糖化力高低与对应白酒质量的创新性方法。张春林等<sup>[20]</sup>取 2 g 泸州老窖大曲与 1 mL 饱和氯化钠加入 10 mL 顶空瓶进行电子鼻分析, 发现所使用的电子鼻对于大曲中的芳香化合物有明显响应。

采用电子鼻与电子舌研究大曲的文献报道有限, 因此本研究以贵州仁怀市 5 个酱香型白酒企业的高温大曲作为研究对象, 对比样品中滋味化合物与香气化合物对传感器响应强度的差异, 对电子舌电子鼻实验数据进行主成分分析 (principal compo-

nent analysis, PCA)。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品

贵州省仁怀市不同的 5 种酱香型白酒酒企的 5 种酱香型白酒酒曲 1 号、酒曲 2 号、酒曲 3 号、酒曲 4 号、酒曲 5 号。

### 1.2 试剂与仪器

试剂: 无水乙醇 ( $\geq 99.8\%$ ), 上海阿拉丁试剂有限公司;

仪器设备: SZ-93A 纯水蒸馏器, 上海亚荣有限责任公司; PEN3 型电子鼻, 德国 Airsense 公司; SA-402B 型电子舌, 日本 Insent 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 5 种酒曲电子舌分析

电子舌分析使用 SA-402B 型电子舌仪器, 采用两步清洗法程序测定, 平行测定 3 次。

采用两种前处理方法进行电子舌测定: (1) 95% 乙醇溶液萃取酒曲中滋味化合物: 取 6 g 大曲加入 60 mL 95% 乙醇溶液, 40 °C 超声萃取 1 h, 后在室温下过滤, 将过滤后的溶液稀释至乙醇浓度 30% 后进行电子舌分析; (2) 去离子水萃取大曲中风味化合物: 取 6 g 大曲加入 60 mL 去离子水, 40 °C 超声萃取 1 h, 室温下过滤, 取滤液进行电子舌分析。

#### 1.3.2 5 种酒曲电子鼻分析

采用 PEN3 便携式电子鼻分析 5 种酱香型白酒酒曲。分别采用两种前处理方式进行测定: (1) 95% 乙醇溶液提取酒曲中香气化合物: 取 6 g 大曲加入 60 mL 95% 乙醇溶液, 40 °C 超声萃取 1 h, 室温下过滤, 将该溶液稀释至乙醇浓度 20% 后进行电子鼻分析; (2) 酒曲粉末直接进行电子鼻分析。

#### 1.3.3 数据处理

实验所得数据用 Microsoft office Excel 2016 统计分析, 雷达图以及主成分分析图均用 Origin 2021 绘制, 采用 SPSS 25.0 软件进行单因素方差分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子舌分析 5 种酱香型白酒大曲

图 1 是采用两种不同前处理的 1 号酒曲电子舌

分析雷达图,95%乙醇溶液提取的1号酒曲在咸味、酸味、苦味和涩味方面都更为强烈,两种不同处理方式的1号酒曲在酸味方面的差异最为明显。95%乙醇溶液能提取更多酒曲中的滋味物质,故选择95%乙醇溶液萃取5种酒曲中滋味化合物。

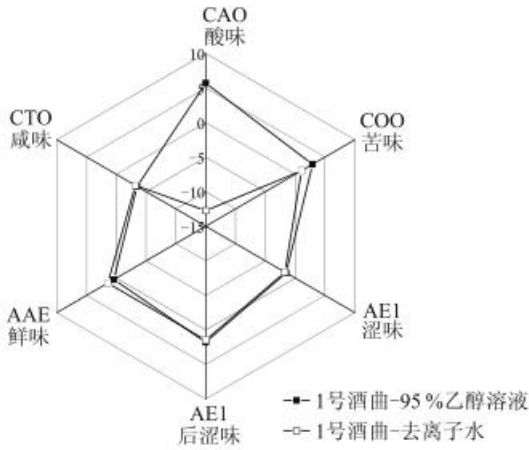


图1 两种溶剂萃取1号酒曲电子舌雷达图

从图2可看出,除酸味强度差异明显之外,5种酱香型白酒大曲的电子舌分析风味轮廓基本相似。从图3可以看出,5种酒曲对CAO酸味传感器

的负响应值差异显著( $P < 0.05$ ),推测5种大曲中对应酸味的化合物含量以及种类存在差异。5种大曲对对应于咸味、鲜味的传感器响应值较大,说明5种大曲中与咸味、鲜味相关的化合物含量较高,且5种大曲咸味差异显著( $p < 0.05$ )。5种大曲在对应于苦味、涩味、后涩味的传感器的响应值几乎重叠,说明5种样品在这3种滋味上具有一定的相似性。

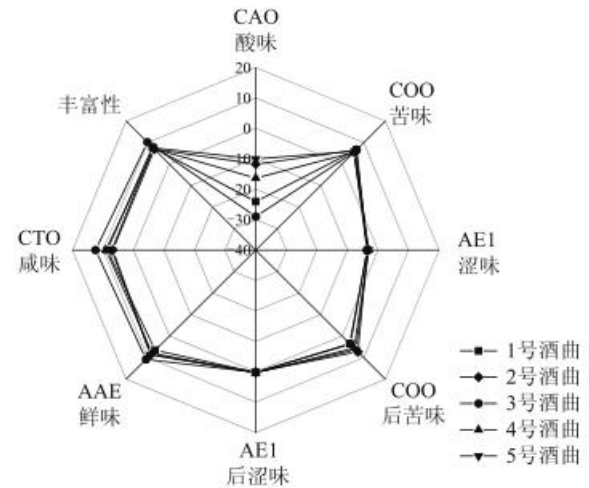
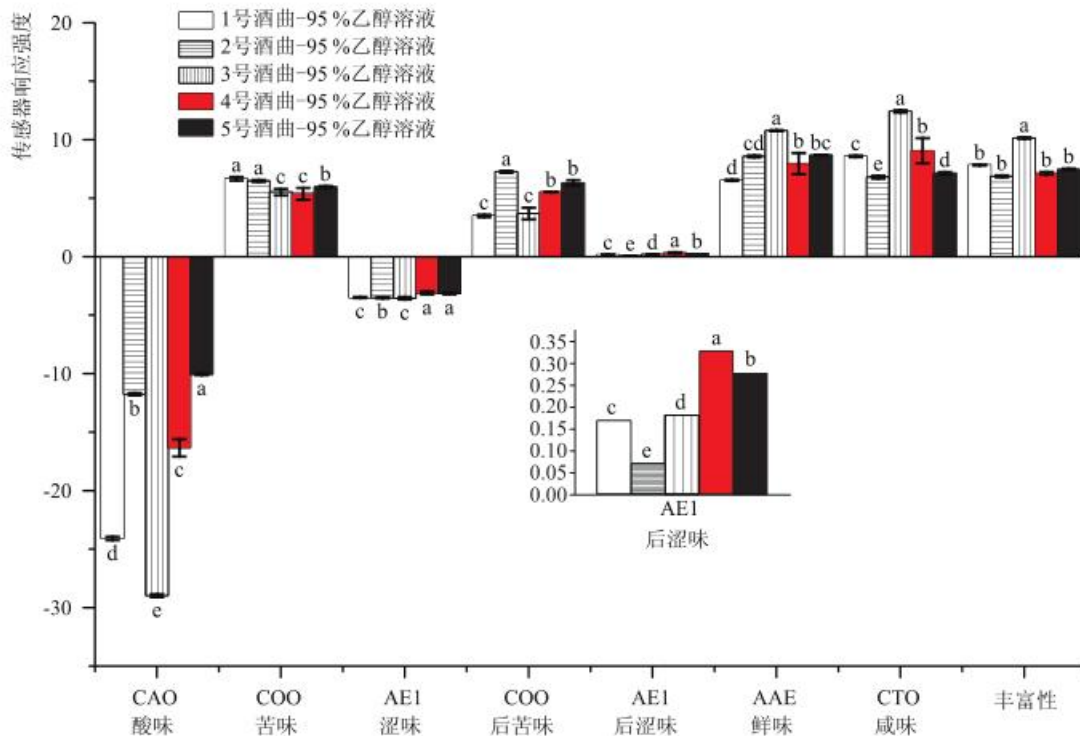


图2 95%乙醇溶液萃取5种酒曲电子舌分析雷达图



注:字母不同表示差异显著( $P < 0.05$ )

图3 5种大曲电子舌各传感器响应值



对酒曲电子舌数据进行主成分分析后得到PCA分析图,图4中同形状的点代表5个酱香型酒曲的3个平行数据,点与点之间的距离代表样品之间特征差异的大小,若同一样品的点分布集中则说明该样品的电子舌分析重复性较好。同一象限内的点越接近,表明其香气组成及含量的相似度越高<sup>[21]</sup>。该主成分分析图中主成分1方差贡献率为64.9%,主成分2方差贡献率为21.2%,累计方差贡献率为86.1%,说明电子舌对5个酒曲样品挥发性成分的信息提取较为完整。从图4可以看出,2号、4号、与5号3种酒曲数据点分布距离较近,说明这3种酒曲经过95%乙醇溶液提取后的滋味化合物比较相似。

## 2.2 电子鼻分析5种酱香型白酒大曲

PEN3电子鼻传感器阵列中各传感器都有对应的敏感特征气体,由此可分析出5种大曲主要挥发气体<sup>[22]</sup>。图5a是95%乙醇溶液提取5种酱香型白酒大曲香气化合物的电子舌雷达图,除了对应于氮氧化合物的W5S传感器响应值大于其他传感器的响应值之外,5种大曲电子鼻分析风味轮廓相似,具体表现为1号、3号、5号大曲对W5S传感器的响应值差异不显著( $p>0.05$ ),2号、3号、4号大曲对W5S传感器的响应值差异不显著( $p>0.05$ )。如图5b是5种大曲粉末电子鼻分析雷达图,从图5可以看出,5种大曲对对应于氮氧化合物的W5S传感器响应值最大,5种大曲对传感器W5S的响应值差异不显著( $p>0.05$ )。

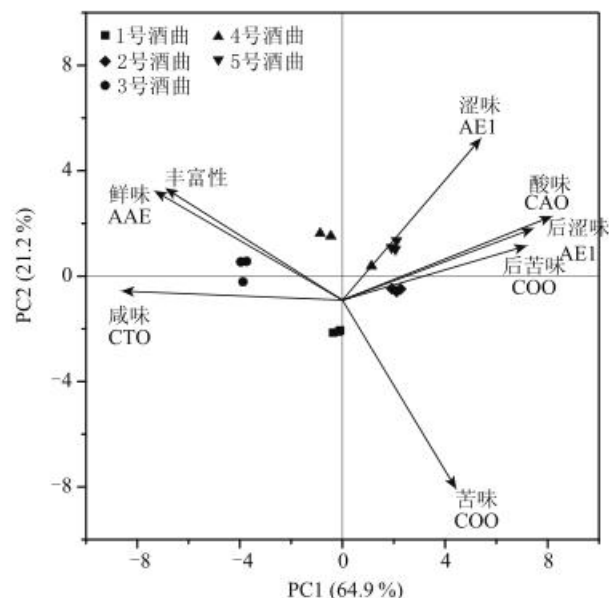
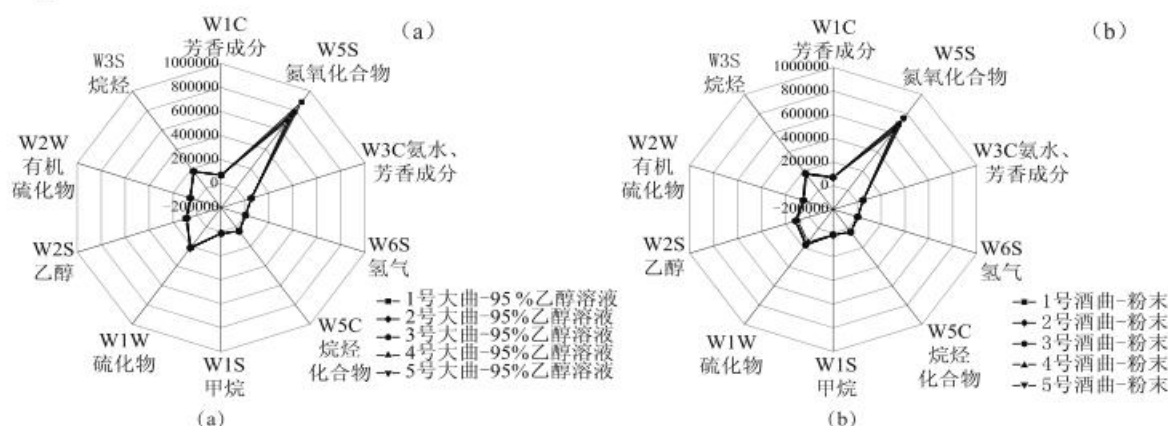


图4 95%乙醇溶液萃取5种酒曲电子舌分析PCA图

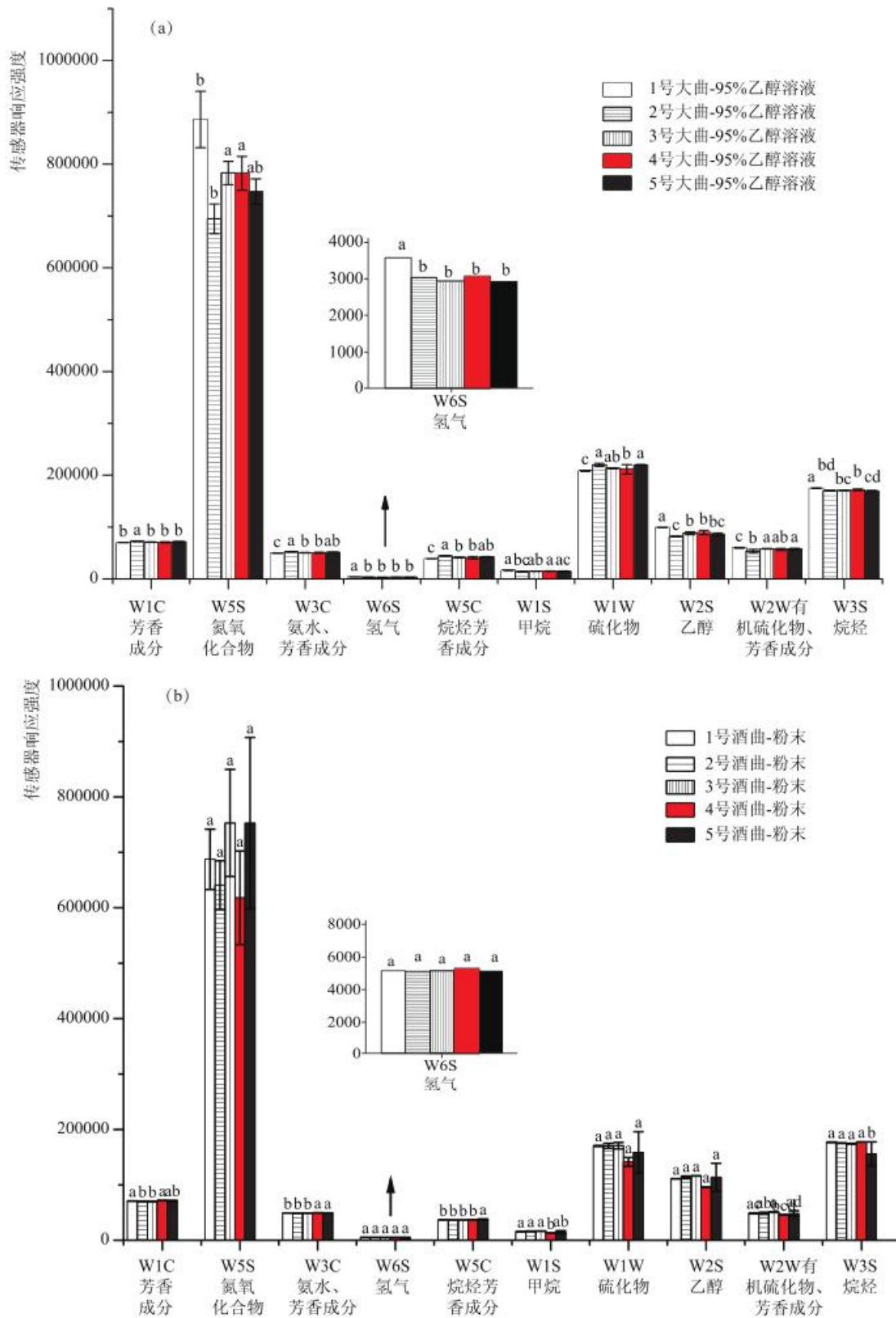
比较图5a与图5b,除对应于氢气的传感器W6S、对应于甲烷的传感器W1S、对应于烷烃的传感器W3S之外,95%乙醇溶液提取5种酒曲的香气化合物对其余传感器的响应值均大于酒曲粉末香气化合物对各传感器的响应值。响应值增加最为明显的是W5S、W1W、W2W传感器的响应值,说明95%乙醇能萃取出大曲中更多的氮氧化物、硫化物以及有机硫化物。

图7a是95%乙醇溶液提取5种酱香型白酒大曲中香气化合物的电子鼻分析PCA图,第一主成分方差贡献率为78.3%,第二主成分方差贡献率为12.6%,累计方差贡献率90.9%,说明电子鼻对5种



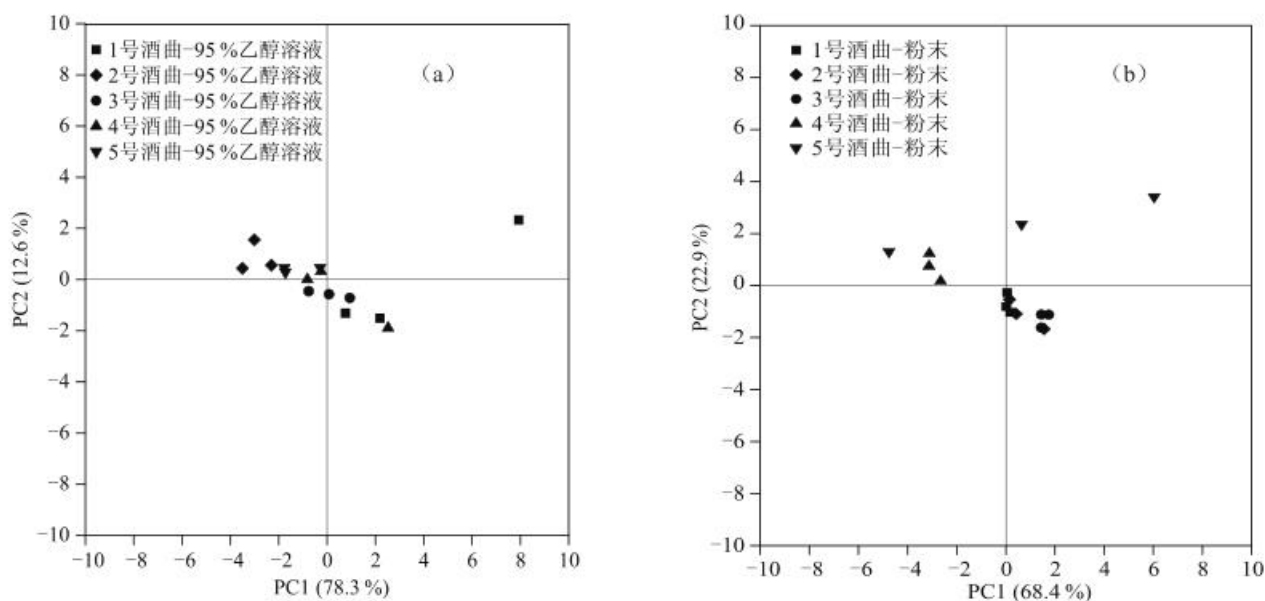
注:(a)95%乙醇溶液提取酒曲;(b)酒曲粉末

图5 电子鼻雷达图



注: 字母不同表示差异显著(P<0.05); (a)95 %乙醇溶液萃取酒曲; (b)酒曲粉末

图6 5种酒曲电子鼻分析各传感器响应值



注: (a)95 %乙醇提取; (b)酒曲粉末

图7 5种大曲电子鼻分析PCA图

酒曲香气化合物的信息提取较为完整。从5种酒曲分布距离来看,1号、3号、4号、5号酒曲的数据点之间存在互相混合,说明这4种酒曲气味比较相似,集中分布于第2象限的2号酒曲气味与其他4种酒曲组间距离较大,说明2号酒曲与其他4种酒曲的气味差异较大,差异主要体现在PC1方向。

图7b是5种大曲粉末电子鼻分析PCA图,第一主成分方差贡献率为68.4%,第二主成分方差贡献率为22.9%,累计方差贡献率91.3%,说明电子鼻对5种大曲香气化合物的提取较为完整。如图7b所示,1号、2号、3号酒曲在PCA图中存在部分重叠,说明这3种酒曲气味接近,4号、5号酒曲与上述3种酒曲的气味差异较大。

比较图7a与图7b,1号、2号、3号酒曲粉末气味接近,95%乙醇溶液萃取后1号、3号、4号、5号酒曲气味接近,说明95%乙醇溶液萃取后提取出的更多风味化合物使4号、5号酒曲与1号、3号酒曲气味接近,使2号酒曲与1号、3号酒曲气味差异变大。

### 3 结论

运用电子舌电子鼻分析5种贵州酱香型白酒大曲中风味化合物,结果表明95%乙醇溶液能提

取出大曲中更多的滋味化合物与香气化合物。根据电子舌结果,5种大曲的酸味是差异最大的1种滋味,苦味、涩味、后涩味较为相似;5种酒曲中3号酒曲的酸味强度最小,5号酒曲的酸味强度最大;2号酒曲与5号酒曲滋味化合物较为相似。在酒曲粉末与95%乙醇溶液提取液电子鼻分析中,5种酒曲的氮氧化合物的含量普遍最高,3号酒曲粉末与1号酒曲95%乙醇萃取液中氮氧化物含量最高。5种大曲对其余传感器的响应值差异较小,即5种大曲电子鼻分析风味轮廓基本相似,合理推测酒曲气味差异的主要原因可能是氮氧化物含量的差异,且95%乙醇能萃取出大曲中更多的氮氧化物、硫化物以及有机硫化物。

### 参考文献:

- [1] 何宏魁,李安军,王冕,等.浓香型白酒大曲自动化曲块翻转装置的设计和应用研究[J].酿酒科技,2022(5): 80-85.
- [2] JIN Y, LI D, AI M, et al. Correlation between volatile profiles and microbial communities: a metabonomic approach to study Jiang-flavor liquor Daqu[J].Food research international,2019,121: 422-432.
- [3] CAI W C, WANG Y R, NI H, et al. Diversity of microbiota, microbial functions, and flavor in different types of low-temperature Daqu[J].Food research



- international,2021,150: 110734.
- [4] 梁晨,杜海,徐岩.大曲贮存过程中原核微生物群落结构及风味成分演替规律[J].微生物学通报,2017,44(2): 384-393.
- [5] 张春林,敖宗华,炊伟强,等.固相微萃取-气相色谱-质谱法分析中高温大曲发酵、贮存过程中挥发性风味成分的变化[J].食品与发酵工业,2011,37(4): 198-203.
- [6] 谢丹,吴成,程平言,等.应用 SMRT 技术解析酱香型白酒高温大曲制作过程细菌多样性[J/OL].食品与发酵工业(2022-03-25)[2022-07-22]. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028774.
- [7] 孙利林,李立郎,胡萍,等.酱香型白酒大曲的微生物菌群结构及风味成分分析[J].现代食品科技,2020,36(8): 299-306.
- [8] LE V D, ZHENG X W, CHEN J Y, et al. Characterization of volatile compounds in Fen-Daqu: a traditional Chinese liquor fermentation starter[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2012, 118(1): 107-113.
- [9] 王颖,邱勇,王隆,等.不同产区酱香型高温大曲黑、白、黄曲的理化、挥发性成分差异性分析[J].中国调味品,2022, 47(6): 155-159.
- [10] 柳习月,朱琪,杨帆,等.多组学解析酱香型大曲风味物质的形成[J].食品与发酵工业,2021,47(22): 35-41.
- [11] 张淼,刘佳,肖富权,等.电子舌结合顶空固相微萃取-气相色谱-串联质谱法分析四川5种泡辣椒风味物质[J].食品安全质量检测学报,2022,13(7): 2236-2245.
- [12] 贾春琪,杜艳红,聂建光,等.基于电子舌对不同类型白酒味觉的研究[J].酿酒科技,2022(6): 105-108.
- [13] 徐文,余小贞,张雪儿,等.基于电子鼻和GC-MS分析3种市售大豆组织蛋白中挥发性豆腥物质[J].中国调味品,2022,47(8): 145-149.
- [14] 谢宇飞,李臻峰,李静,等.基于电子鼻及GC-MS技术的啤酒识别研究[J].酿酒科技,2021(5): 104-111.
- [15] 邵淑贤,徐梦婷,林燕萍,等.基于电子鼻与HS-SPME-GC-MS技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J/OL].食品科学(2022-06-23)[2022-07-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20220621.1725.047.html>.
- [16] 王首程,于雪莹,高继勇,等.基于电子舌和电子鼻结合DenseNet-ELM的陈醋年限检测[J].食品与机械,2022, 38(4): 72-80.
- [17] CAI W C, XUE Y A, WANG Y R, et al. The fungal communities and flavor profiles in different types of high-temperature Daqu as revealed by high-throughput sequencing and electronic senses[J].Frontiers in microbiology,2021,12: 385-396.
- [18] 张鑫,刘帅,吕丙,等.电子鼻测定大曲气味的方法探讨[J].食品工程,2018(3): 46-50.
- [19] 王晓勇,张鑫,蔚慧欣,等.从大曲气味建立原酒质量评分模板的方法探讨[J].食品工程,2018(1): 34-40.
- [20] 张春林.泸州老窖大曲的质量、微生物与香气成分关系[D].无锡:江南大学,2012.
- [21] 杨萍,胡萍,樊敏,等.酱香型酒曲及窖内酒醅挥发性成分的分析[J].中国酿造,2018,37(11): 166-171.
- [22] 周容,袁琦,夏瑛,等.电子鼻技术在兼香型白酒年份区分中的应用研究[J].中国酿造,2020,39(8): 65-69.

(上接第115页)

表6 不同前处理方法时间的对比(min)

人工处理	时间	全自动处理	时间
萃取	6×10	均质	30
离心	10	净化	60
净化	6×10	浓缩	20
总时间	130	总时间	110

测分析。

#### 参考文献:

- [1] 叶华夏,谢正敏,张倩,等.气相色谱-三重四级杆质谱联用法测定酿酒用原辅料中108种农药残留[J].酿酒科技, 2017(1): 102-107.

## 酒用高粱“红珍珠”增产 62.46 %

本刊讯:8月18日,贵州省农业农村厅组织贵州大学、遵义市农科院、遵义市农业农村局等单位有关专家,在仁怀市开展酒用高粱新品种“红珍珠”项目田间测产验收。据测算,项目区加权平均亩产487.38公斤,比项目目标产量300公斤增产62.46%,增产增收效果显著。(筱鹏荐)

来源:糖酒快讯 2022-08-23