

贮藏条件对樱桃果酒香气成分的影响

李志友

(安顺学院, 安顺 561000)

摘要: **目的** 研究不同贮藏条件(贮藏容器、贮藏温度)对樱桃果酒香气成分的影响。**方法** 采用固相微萃取(SPME)-气相色谱-质谱法测定樱桃果酒香气成分。**结果** 樱桃果酒香气成分共 44 种, 包括酯类、醇类、酸类、酮类、酚类、醛类等; 原酒对照组、低温瓶装贮藏组、室温瓶装贮藏组、低温不锈钢罐贮藏组、室温不锈钢罐贮藏组的香气成分分别为 30, 37, 21, 41, 17 种。**结论** 低温不锈钢罐贮藏有利于有效形成或保留樱桃果酒的香气成分。

关键词: 固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 贮藏条件; 樱桃果酒; 香气成分

中图分类号: TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)07-0064-05

Effects of Storage Conditions on Cherry Wine Aroma Components

LI Zhi-you

(Anshun University, Anshun 561000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of different storage conditions (storage containers, storage temperature) on cherry wine aroma components. By using solid phase micro-extraction (SPME)-gas chromatography-mass spectrometry, the aroma components of cherry wine were determined. There were a total of 44 kinds of cherry wine aroma components, including esters, alcohols, acids, ketones, phenols and aldehydes, etc. There were 30 kinds of aroma components for wine base control group, 37 kinds for low-temperature bottled storage group, 21 kinds for room-temperature bottled storage group, 41 kinds for low-temperature stainless steel tank storage group and 17 kinds for room-temperature stainless steel tank storage group. The low-temperature stainless steel tank storage is conducive to the effective formation or retention of aroma components of cherry wine.

KEY WORDS: SPME; gas chromatography-mass spectrometry; storage condition; cherry wine; aroma components

樱桃属于蔷薇科李属灌木,在我国具有悠久的栽培历史。樱桃果色美艳、营养丰富、鲜食加工均宜,被誉为“果中珍品”,且樱桃皮薄多汁、含糖量高、营养丰富,是酿造果酒的理想原料^[1-5]。樱桃果酒是以各种人工种植或野生的新鲜樱桃果实为原料,经过破碎、榨汁、发酵或浸泡等工艺流程酿制调配而成的低度饮料酒^[6-7],这是一系列复杂的过程,其间伴随着许多的生化反应,最终生成物中除酒精外还含有少量的甘油、高级醇及醛等副产物,而这些副产物对增进樱桃果酒香气起到重要作用。

樱桃果酒的品质,除了取决于品种、产地、气候等自然因素外,还与酿酒工艺、贮藏条件等人为因素相关。不同贮藏条件(贮藏容器、贮藏温度)提供的

贮藏环境不同,会影响樱桃果酒在酿造过程中香气成分的形成,从而影响樱桃果酒的品质^[8-10]。比如贮藏温度微高,可加速陈酿老熟,但会缩短贮藏期;反之,贮藏温度微低,可减缓陈酿过程,延长贮藏期^[11-15]。文中将采用固相微萃取(SPME)-气相色谱-质谱法,探讨不同贮藏条件(贮藏容器、贮藏温度)对樱桃果酒香气成分的影响,为樱桃果酒的贮藏提供理论指导。

1 实验

1.1 仪器与试剂

主要仪器: 气相色谱-质谱仪, Agilent 7890B-5975B 型, 美国 Agilent 公司; 电子天平, BS2242S 型,

收稿日期: 2016-09-28

基金项目: 贵州省安顺市三方联合基金(黔科合 J 字 LKA[2013]11 号)

作者简介: 李志友(1980—),男,硕士,安顺学院讲师,主要研究方向为生物技术。

赛多利斯(上海)贸易有限公司; 固相微萃取针头, 65 μm PDMS/DVB 型, 北京康林科技有限责任公司。主要试剂: 采瑞至悦樱桃果酒, 酒精度为 10 度, 烟台同心酒业有限公司; 1-辛醇、正己烷, 色谱纯, 美国 TEDI 公司; 氯化钠, 分析纯, 广州化学试剂厂。

1.2 贮藏条件

实验共设计 4 组贮藏条件: 处理 A, 低温瓶装贮藏组; 处理 B, 室温瓶装贮藏组; 处理 C, 低温不锈钢罐贮藏组; 处理 D, 室温不锈钢罐贮藏组。各处理组贮藏 12 个月后取样进行测定。

1.3 GC-MS 分析条件

分析条件: 色谱柱选择 DB-Wax 型毛细管气相色谱柱, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm ; 进样口温度为 240 $^{\circ}\text{C}$; 柱温的初始温度为 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 2 min, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 230 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min; 溶剂延迟时间为 3 min; 质谱接口温度为 270 $^{\circ}\text{C}$; 相对分子质量扫描范围为 30~500; 进样方式为分流进样, 分流比为 5:1; 载气为高纯氮, 流量为 1.0 mL/min; 进样量为 1 μL ; 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$; 电离方式为电子电离; 电离能量为 70 eV; 灯丝流量为 0.20 mA。

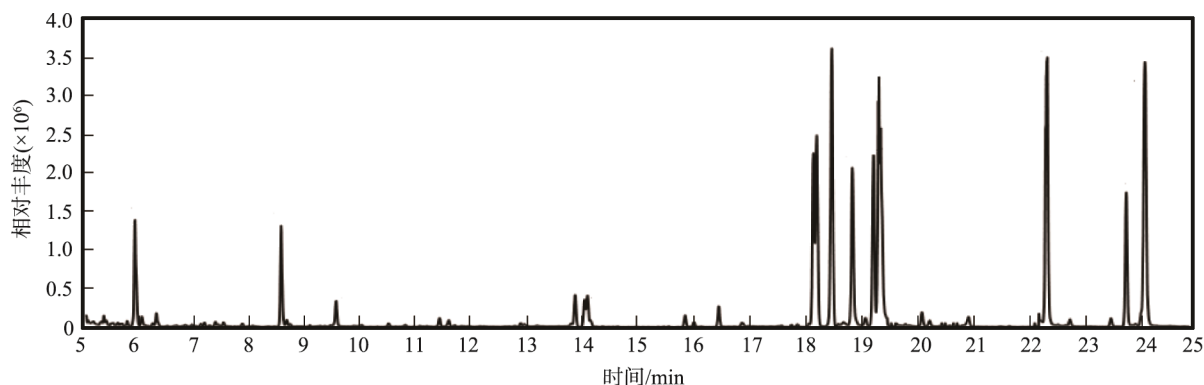


图 1 樱桃果酒 GC-MS 全扫描总离子流色谱

Fig.1 Full scan GC-MS total ion chromatogram of cherry wine

表 1 列出了樱桃果酒香气成分 44 种物质的质量浓度, 其中刚发酵结束的樱桃果酒原酒中检测出 30 种物质, 包括酯类 10 种、醇类 8 种、酸类 5 种、酮类 3 种、酚类 2 种、醛类 2 种。这说明樱桃果酒香气是由 6 类成分组成的集合体, 其表现出来的并不是某一类物质或某一种化合物的单体香。从樱桃果酒香气成分的含量来看, 香气成分主要是 3-甲基-1-丁醇(29.078 mg/L)、乙酸(11.604 mg/L)、2-羟基丙酸乙酯(8.124 mg/L)、3-羟基-2-丁酮(5.876 mg/L)、苯甲醛(5.327 mg/L)、1-己醇(5.113 mg/L)、己酸(2.587 mg/L)、苯乙醇(2.280 mg/L)和糠醛(1.257 mg/L), 其中 3-甲基-1-丁醇是醇甜和助香气的主要物质来源, 其质谱见图 2, 该成分对樱桃果酒香气的形成起着重要的作用。

1.4 样品前处理

取樱桃果酒 5 mL 置于 25 mL 装有磁力搅拌器的顶空瓶中, 加入 2 g NaCl, 加盖密封, 放入 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中平衡 10 min, 将老化好的固相微萃取针头插在顶空瓶上, 吸附 30 min 后拔出, 插入气相色谱仪进样口, 于 220 $^{\circ}\text{C}$ 解析 3 min, 供 GC-MS 测定。

1.5 数据处理

定性: 由 GC-MS 检测分析得到的质谱数据, 经计算机在 NIST08 和 Wiley 及香精香料标准谱库进行检索比对(比对时要求匹配度大于 800, 最大值为 1000), 确定各种香气化合物的化学成分。定量: 采用内标法进行半定量分析, 内标选用 1-辛醇。

2 结果与分析

2.1 樱桃果酒香气成分的 GC-MS 分析

采用顶空固相微萃取(SPME)结合气相质谱(GC-MS)测定分析樱桃果酒原酒和 4 种不同贮藏方式处理的樱桃果酒香气成分, 经计算机在 NIST08 和 Wiley 及香精香料标准谱库的检索比对与人工谱图解析, 确定各组分的化学名称, 并采用峰面积归一法对各组分进行定量分析, 分析鉴定结果见图 1 和表 1。

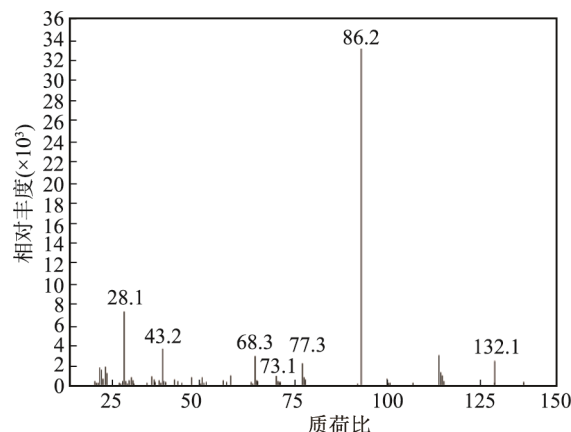


图 2 樱桃果酒中 3-甲基-1-丁醇质谱

Fig.2 Mass spectra of 3-methyl-1-butanol in cherry wine

表 1 樱桃果酒香气成分分析
Tab.1 Aroma components of cherry wine

mg/L

分类	化合物名称	平均质量浓度				
		原酒	处理 A	处理 B	处理 C	处理 D
酯类	乙酸乙酯	0.126	3.126	2.875	3.345	2.347
	乙酸丙酯	0.035	0.873	0.784	1.213	2.126
	丁酸乙酯	0.167	0.235	0.543	0.853	1.124
	戊酸乙酯	0.176	0.343	0.453	0.543	0.641
	己酸乙酯	0.439	0.821	0.163	0.992	0.132
	乙酸异戊酯	0.458	0.614	0.453	0.843	0.762
	苯甲酸乙酯	—	0.102	—	0.213	—
	肉桂酸乙酯	—	0.045	—	0.124	—
	羟基乙酸乙酯	0.173	0.053	—	0.128	—
	丁二酸二乙酯	—	0.032	—	0.213	—
	2-羟基丙酸乙酯	8.124	13.204	15.034	14.503	17.345
	3-羟基丁酸乙酯	0.216	0.321	—	0.842	—
	2-甲基-丙酸乙酯	0.216	0.124	—	0.043	—
	羟基丁二酸二乙酯	—	0.106	—	0.058	—
醇类	叶醇	0.243	0.215	—	0.124	—
	1-丁醇	0.097	0.219	0.021	0.218	—
	1-己醇	5.113	2.347	4.285	1.269	3.458
	2-糠醇	—	0.267	—	0.157	—
	苯甲醇	0.108	0.046	—	0.169	—
	苯乙醇	2.280	3.456	2.563	3.347	3.589
	2-己烯-1-醇	—	0.215	—	0.129	—
	2-甲基-1-丙醇	0.020	0.034	—	0.013	—
	3-甲基-1-丁醇	29.078	33.562	30.193	35.342	30.453
	3-甲基-1-戊醇	—	0.323	—	0.057	—
	2-乙基-1-己醇	1.662	1.062	—	0.932	—
酸类	乙酸	11.604	10.321	15.564	13.354	15.235
	丙酸	—	0.032	—	0.315	—
	丁酸	0.560	—	0.819	—	0.783
	戊酸	—	—	—	0.087	—
	己酸	2.587	2.543	3.894	3.043	2.981
	庚酸	0.005	—	—	0.058	—
	辛酸	0.128	0.113	—	0.216	—
	4-甲基戊酸	—	0.028	—	0.104	—
	4-羟基-3-甲氧基苯甲酸	—	0.032	—	0.125	—
酮类	2,3-丁二酮	1.358	—	1.147	—	—
	3-羟基-2-丁酮	5.876	—	4.349	0.348	0.893
	1-羟基-2-丙酮	0.471	—	0.337	—	—
酚类	乙基麦芽酚	0.061	0.072	—	0.042	—
	2-甲氧基苯酚	—	0.021	—	0.325	—
	2-甲氧基-4-甲基苯酚	—	0.543	0.021	0.643	0.092
	4-甲基苯酚	—	0.042	0.127	0.216	—
	2-甲氧基-4-乙基苯酚	0.237	—	—	0.531	—
醛类	糠醛	1.257	4.326	6.348	5.358	7.457
	苯甲醛	5.327	1.232	3.457	2.563	3.457

由表 1 可知,采用低温瓶装贮藏 12 个月的樱桃果酒中检测出 37 种物质,其中酯类 14 种、醇类 11 种、酸类 6 种、酚类 4 种、醛类 2 种。与樱桃果酒原

酒相比较,酯类、醇类、酸类、酚类物质等香气物质种类和含量有所增加,3 种酮类物质均未检出(可能在储藏过程中降解或者转化成其他物质成分),而醛

类物质种类未变化(这说明低温瓶装贮藏对樱桃果酒中醛类物质无影响),但其质量浓度有增加趋势。该贮藏方式使得樱桃果酒陈酿过程中,香气物质种类总量明显增加,品质更佳。

采用室温瓶装贮藏 12 个月的樱桃果酒中检测出 21 种物质,其中酯类 7 种、醇类 4 种、酸类 3 种、酮类 3 种、酚类 2 种、醛类 2 种。与樱桃果酒原酒相比较,酯类、醇类、酚类、酮类物质等香气物质种类和质量浓度均较少,这可能是由于樱桃果酒室温瓶装贮藏过程中,室温温度较高,引起部分物质发生氧化而使得香气物质种类减少。

采用低温不锈钢罐贮藏 12 个月的樱桃果酒中检测出 41 种物质,其中酯类 14 种、醇类 11 种、酸类 8 种、酮类 1 种、酚类 5 种、醛类 2 种。与樱桃果酒原酒相比较,酯类、醇类、酸类、酚类物质等香气物质种类和质量浓度有所增加,2 种酮类(2,3-丁二酮、1-羟基-2-丙酮)未检出,这可能是因为在储藏过程中降解或者转化成酸类物质);酸类物质(乙酸、己酸和辛酸)质量浓度却显著增加,这可能是在储藏过程中由酮类物质转化生成。

采用室温不锈钢罐贮藏 12 个月的樱桃果酒中检测出 17 种物质,其中酯类 7 种、醇类 3 种、酸类 3 种、酮类 1 种、酚类 1 种、醛类 2 种。与樱桃果酒原酒相比较,香气物质种类和质量浓度均最低,这可能是由于室温不锈钢罐贮藏引起较多的物质成分发生氧化而使得香气物质种类减少。

2.2 贮藏容器对樱桃果酒香气物质的影响

由表 1 可知,低温瓶装贮藏与低温不锈钢罐贮藏的樱桃果酒中香气成分种类(37 种和 41 种)及其质量浓度都大于或接近原酒(30 种),表明这 2 种贮藏容器对樱桃果酒香气成分的形成及保留具有重要作用。低温不锈钢罐贮藏时,其 41 种香气的成分高于低温瓶装贮藏,特别是呈果香型的香气物质,如己酸乙酯(0.992 mg/L)、乙酸丙酯(1.213 mg/L)及乙酸异戊酯(0.843 mg/L)等质量浓度是低温瓶装贮藏樱桃果酒的 1.5 倍以上,这可能是因为在储藏过程中,伴随着微氧处理的进行,引起香气的浓郁度增强,因此低温不锈钢罐贮藏适合樱桃果酒的贮藏。

2.3 贮藏温度对樱桃果酒香气物质的影响

由表 1 可知,除酮类物质外,低温贮藏樱桃果酒的香气成分质量浓度明显高于樱桃果酒原酒;室温贮藏樱桃果酒的香气成分的质量浓度除酸类物质外,均低于或持平于樱桃果酒原酒,部分微量成分消失,如苯甲酸乙酯、肉桂酸乙酯、羟基乙酸乙酯和丁二酸二乙酯,这可能是因为在贮藏过程中,它们分解或者转化为新的化合物。其中 3-甲基-1-丁醇是醇甜和助香

剂的主要物质来源,在原酒和低温不锈钢罐贮藏条件下,其质量浓度分别为 29.078 和 35.342 mg/L,变化较小,这说明贮藏温度对其影响不大,该成分对樱桃果酒香气的形成起着重要的作用。室温贮藏过程中,微量成分及一些主要香气成分的消失会引起酒的香气不协调,因此低温更加有利于樱桃果酒的贮藏。

3 结语

比较了低温瓶装贮藏、室温瓶装贮藏、低温不锈钢罐贮藏和室温不锈钢罐贮藏 4 种方式贮藏 12 个月的樱桃果酒香气成分。在低温不锈钢罐贮藏和低温瓶装罐贮藏的樱桃果酒中分别检测到 41 种和 37 种香气成分,香气物质质量浓度均高于或相对接近樱桃果酒原酒,能较好地保持与原酒一致的品质,这有利于有效形成或保留樱桃果酒的香气成分,并利于樱桃果酒的贮藏。

参考文献:

- [1] 曾凯芳. 生长期套袋对果实品质和贮藏特性的影响[J]. 包装工程, 2008, 29(6): 21—13.
ZENG Kai-fang. Effect of Growing Period Bagging on the Quality and Storage Characteristic of Fresh Fruit[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(6): 21—13.
- [2] 陈旭明, 李婷. 复合食品包装膜袋中 2,4-二氨基甲苯的气-质联用测量[J]. 包装工程, 2016, 37(15): 102—106.
CHEN Xu-ming, LI Ting. Determination of 2,4-Diaminotoluene in Composite Food Packaging Film Bag by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(15): 102—106.
- [3] 邓冰, 韩云云, 韩艳文, 等. 库尔勒香梨缓慢降温后适宜温湿度条件的研究[J]. 包装工程, 2016, 37(7): 45—50.
DENG Bing, HAN Yun-yun, HAN Yan-wen, et al. Optimal Temperature and Humidity Conditions of Korla Fragrant Pear under Slow Cooling[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(7): 45—50.
- [4] 王刚. 金铃大枣微孔膜贮藏过程中软化衰老及生理变化的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2009.
WANG Gang. Studies on Soften, Senescence and Physiological Changes of Jinling Jujube during Storage in Microporous Membrane[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2009.
- [5] 马素娟. 贮藏温度对香梨果实后熟品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(24): 254—257.
MA Su-juan. Effect of Storage Temperatures on the Quality of Korla Pear[J]. Food Research and Development, 2013, 34(24): 254—257.
- [6] 陈国刚, 王祯丽, 童军茂. 不同贮藏条件对库尔勒香梨果实采后生理及贮藏效果的研究[J]. 食品科技,

- 2005, 21(6): 110—112.
- CHEN Guo-gang, WANG Zhen-li, TONG Jun-mao. Study on *Pyrus Bretschneideri* Rehd on Postharvest Physiology and the Storage Effect among Different Storage Environment[J]. Food Science and Technology, 2005, 21(6): 110—112.
- [7] 田世平. 园艺产品采后生物学基础[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- TIAN Shi-ping. Postharvest Biology of Horticultural Products[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [8] 鞠云东, 杜金华, 王秀菊, 等. 国产酒花颗粒制品关键有效成分分析及在贮藏中的变化[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(3): 168—171.
- JU Yun-dong, DU Jin-hua, WANG Xiu-ju, et al. Critical Chemical Compositions of Hop Pallets Produced in China: Analysis and Changes During Storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2011, 37(3): 168—171.
- [9] 邓开野, 黄小红, 白卫东. 贮藏条件对荔枝酒香气成分的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 304—307.
- DENG Kai-ye, HUANG Xiao-hong, BAI Wei-dong. Effect of Storage Conditions on Aromatic Components of Litchi Wine[J]. Food Science, 2013, 34(12): 304—307.
- [10] 王海平, 黄和升, 郭雷. 响应面法优化樱桃果酒发酵条件[J]. 中国酿造, 2011(9): 75—79.
- WANG Hai-ping, HUANG He-sheng, GUO Lei. Optimization of Fermentation Conditions of Cherry Wine by Response Surface Method[J]. China Brewing, 2011(9): 75—79.
- [11] 蔡婷, 宋菲菲, 秦佳, 等. 天然野樱桃果酒的酿造及香气成分分析[J]. 中国酿造, 2015, 34(6): 145—149.
- CAI Ting, SONG Fei-fei, QIN Jia, et al. Brewing Technology and Aroma Compounds Analysis of Natural Wild Cherry Wine[J]. China Brewing, 2015, 34(6): 145—149.
- [12] 祁婉舒, 张立, 郭寅龙. 实时直接分析质谱法快速鉴别天然驱蚊产品中的人工添加剂[J]. 有机化学, 2013(3): 359—364.
- QI Wan-shu, ZHANG Li, GUO Yin-long. Rapid Identification of Synthetic Compounds in Natural Repellent Products by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2013(3): 359—364.
- [13] LYNN A, MATHEW S, MOORE C T, et al. Effect of a Tart Cherry Juice Supplement on Arterial Stiffness and Inflammation in Healthy Adults: a Randomised Controlled Trial[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2014, 69(2): 122—127.
- [14] TOYDEMIR G, BOYACIOGLU D, CAPANOGLU E, et al. Investigating the Transport Dynamics of Anthocyanins from Unprocessed Fruit and Processed Fruit Juice from Sour Cherry (*Prunus Cerasus L.*) across Intestinal Epithelial Cells[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2013, 61(7): 34—41.
- [15] 姚慧娟, 姚慧敏, 沈艳琳, 等. 气相质谱联用法测定东北山樱桃果酒的香气成分[J]. 中国医药导报, 2015, 12(5): 103—106.
- YAO Hui-juan, YAO Hui-min, SHEN Yan-lin, et al. Analysis of Aroma Components Constituent in Fruit Wine of *Cerasus Tomentosa* (Thunb) Wall by Gas Chromatography Mass Spectrometry[J]. China Medical Herald, 2015, 12(5): 103—106.