

柿子干酒和蒸馏酒中芳香化合物的研究

王贞强¹ 康晓军² 苏亚彬³ 杨媛媛³ 张瑶³ 杨博³

(1.河北农业大学食品科技学院,河北 保定 071001;2.中国长城葡萄酒有限公司,河北 怀来 075400;

3.河北农业大学生命科学学院,河北 保定 071001)

摘要: 以柿子为材料,采用传统发酵制得柿子干白酒,以其为原料蒸馏得到柿子蒸馏酒。采用液液萃取法提取其芳香化合物,再利用 GC-MS 分析其成分,共检测到 32 种香气成分,其中酯类化合物(相对含量为 9.05%)种类最多,有 14 种,构成了该酒的主要呈香成分。乙酸异戊酯和丁内酯赋予酒较强的新鲜果香味,有熟香蕉、生梨和苹果样的气味。在柿子蒸馏酒中共检测到 29 种芳香化合物,其中酸类物质(6 种)相对含量最多,为 53.04%,而酯类化合物种类最多,共检测到 9 种。

关键词: 果酒; 柿子; 干白; 蒸馏酒; 芳香化合物

中图分类号:TS262.6;TS261.4;O657.7;TS261.7

文献标识码:A

文章编号:1001-9286(2012)02-0036-03

Study on Aromatic Compounds in Persimmon Dry Wine and in Distilled Persimmon Liquor

WANG Zhenqiang¹, KANG Xiaojun², SU Yabin³, YANG Yuanyuan³, ZHANG Yao³ and YANG Bo³

(1.College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding, Hebei 071001;2.China Changcheng

Wine Co., Ltd, Huailai, Hebei 075400; 3.College of Life Sciences, Agricultural University of Hebei, Baoding, Hebei 071001)

Abstract: Persimmon dry wine is produced through traditional fermentation of persimmon. Distilled persimmon liquor is produced through the distillation of Persimmon dry wine. The aromatic compounds in both persimmon dry wine and in distilled persimmon liquor were extracted by liquid-liquid extraction and then analyzed by GC-MS. There were 32 kinds of aromatic compounds detected in persimmon dry wine including 14 kinds of ester compounds (their relative content was 9.05 % and they were the main aroma-producing compounds in liquor, among them, isoamyl acetate and butyrolactone produced fresh fruit aroma such as banana aroma, apple aroma and pear aroma in the wine). There were 29 kinds of aromatic compounds detected in distilled persimmon liquor including 6 kinds of acid compounds (higher relative content as 53.04 %) and 9 kinds of ester compounds.

Key words: fruit wine; persimmon; dry wine; distilled liquor; aromatic compounds

柿树是我国主要的栽培果树之一,其分布地域辽阔,资源丰富。我国年产鲜柿数亿公斤,但因鲜柿太涩,不能直接食用,且本身不易贮存和长途运输,故只能食用一些处理后的软柿或加工成柿饼,限制了柿果的开发应用。为提高柿果的经济价值,就必须开发其应用新领域。深加工是解决柿子产量过剩、增加果农经济收入的有效方法,而酿造柿子酒是柿子深加工的一个重要发展方向^[1-3]。

柿子的营养价值很高,富含 Vc,柿果中含 Vc 49~72 mg/100 g,是橘子的 2 倍、香蕉的 8 倍、葡萄的 10 倍。柿子中还含有大量黄酮类化合物,单宁等酚类物质,具有防止血小板凝结、低密度脂蛋白的氧化、软化血管的作用^[4]。但由于柿子中含有大量单宁和果胶物质,含糖量较低,通常可溶性固形物只有 14%~18%,并缺少葡萄、苹果等果实中所具有的构成果酒品质特性的各种有

机酸,因此,柿子发酵酒的酿造属于较困难的一种果酒酿造技术^[5-6]。

本文以柿子为原料,参照果酒发酵工艺条件发酵得到柿子干白酒,并对其蒸馏得到柿子蒸馏酒,提高柿子的资源利用率和产品的附加值。并利用气相色谱-质谱仪测定其中的香气成分,为柿子酒品质研究提供理论参考数据。

1 材料与方法

1.1 材料

柿子:河北产磨盘柿子;食用级白砂糖:市售;活性干酵母:烟台马利酵母有限公司;亚硫酸:天津大工化学试剂有限公司。

1.2 方法

收稿日期:2011-11-02

作者简介:王贞强(1977-),男,讲师,硕士,从事葡萄与葡萄酒的研究。

优先数字出版时间 2012-02-07;地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120207.1510.001.html>。

1.2.1 主要仪器与设备

HH-2 型数显恒温水浴锅, 国华电器有限公司; FAH04 型精度电子分析天平, 梅特勒-托利多公司; DH6000AH 型电热恒温培养箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; WYT-4 型手持折光仪, 日本 ATAGO 有限公司; 酒精计, 河北省河间市黎民居玻璃仪器制品厂。

1.2.2 柿子干白发酵的工艺流程

柿子前处理(挑选、去柄)→破碎→添加 60 mg/L SO_2 →搅拌→调节酸度→添加 0.4 g/L 活性干酵母→搅拌→保温发酵 24~36 h→分离→添加 0.2 g/L 活性干酵母→再发酵→发酵结束→添加 SO_2 →密封→澄清→成品

1.2.3 柿子蒸馏酒的工艺流程

柿子酒→蒸馏→去除酒头、酒尾→二次蒸馏→调配至酒度为 40 %vol→陈酿

1.2.4 芳香化合物的提取

取试样 100 mL, 放入分液漏斗中, 加入 100 mL 无水乙醚, 加入约 0.5 g 氯化钠, 振荡、静置 30 min 待分层, 取上层清液, 加无水硫酸钠过滤。重复提取 2 次, 合并提取液, 40 °C 下用旋转蒸发器浓缩减压蒸馏, 最终得到 0.5 mL 具有浓郁香气的桔黄色浓缩液, 用 0.45 μm 的有机膜过滤, 待测定。

1.2.5 分析条件

色谱条件: HP-5 毛细管色谱柱; 5 % Phenyl Methyl Siloxane 30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm ; 柱温: 60 °C 保持 3 min; 以 6 °C/min 程序升温至 230 °C; 进样口温度: 250 °C; 载气: He; 柱前压: 40 kPa; 分流比: 20:1, 进样量: 1.0 μL 。

质谱条件: GC-MS 接口温度 250 °C, EI 离子源, 电子能量 70 eV。离子源温度 230 °C, 电子倍增器电压 1294 V, 扫描方式 SCAN, 质量扫描范围 30~500 u, 标准质谱谱库 NIST05。

2 结果与分析

2.1 柿子干白酒香气成分测定结果

柿子干白酒的气相色谱-质谱总离子流图见图 1。经过 NIST05 检索, 化合物名称、面积归一化结果见表 1。

由表 1 可知, 柿子干白酒中共检测到 32 种香气成分, 包括酸、醇、酯、酮等化合物。其中酯类化合物种类最多, 有 14 种(占所检测成分的 9.05 %), 主要以乙酯形式存在, 构成了该酒的主要呈香成分, 乙酸异戊酯的含量最高, 占总成分的 1.24 %, 在干白酒种中呈现较强的新鲜果香, 稍甜, 有熟香蕉、生梨和苹果样的气味; 丁内酯具有脂肪、肉似香气和焦糖奶油香味, 给干白酒带来优雅的风味。醇类化合物在芳香化合物中占到总成分的 71.23 %, 是含量最多的化合物, 其中 3-甲基-1-丁醇(占总成分的 29.78 %)含量最高, 却是一种杂醇油, 略有不愉快气味;

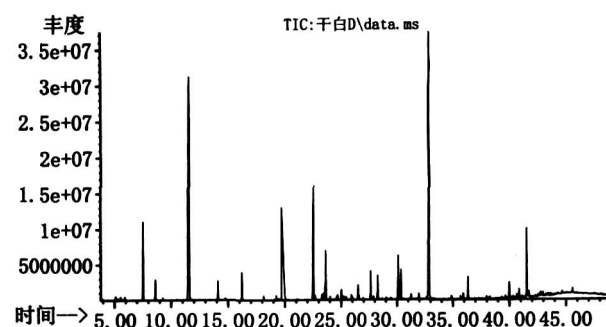


图 1 柿子干白酒气相色谱-质谱总离子流图

表 1 柿子干白酒香气成分测定结果

序号	保留时间(min)	名称	百分比(%)
1	5.305	乙酸 2-甲基丙酯	0.081
2	5.921	1-丙醇	0.188
3	7.539	2-甲基-1-丙醇	4.491
4	8.622	乙酸异戊酯	1.244
5	9.269	1-丁醇	0.110
6	11.339	十二烷	0.026
7	11.593	3-甲基-1-丁醇	29.781
8	12.461	己酸乙酯	0.020
9	14.100	3-羟基 2-丁酮	1.097
10	16.214	2-羟基丙酸乙酯	1.428
11	19.240	辛酸乙酯	0.213
12	19.723	醋酸	16.817
13	22.541	2,3-丁二醇	10.012
14	23.542	2-甲基丙酸	0.089
15	24.017	丙二醇	0.148
16	24.674	1-甲氧基 2-丁醇	0.110
17	25.017	丁内酯	0.630
18	25.454	癸酸乙酯	0.125
19	26.594	琥珀酸	0.151
20	26.956	9-癸烯酸乙酯	0.044
21	27.623	3-甲硫基-1-丙醇	1.585
22	30.343	乙酸 2-苯乙酯	1.633
23	31.261	己酸	0.266
24	32.846	苯乙醇	24.807
25	36.350	辛酸	0.999
26	39.640	棕榈酸乙酯	0.109
27	41.530	氢琥珀酸乙酯	3.112
28	42.570	2-呋喃羧酸	0.123
29	42.757	油酸乙酯	0.075
30	43.361	亚油酸乙酯	0.046
31	45.577	邻苯二甲酸二丁酯	0.294
32	48.104	高香草酸	0.013

其次是苯乙醇(占总成分的 24.81 %), 这与葡萄酒中香气成分的检测结果不同, 葡萄酒中的苯乙醇占到总成分的 80 %左右。酸类化合物检测到 6 种, 占总成分的 18.34 %, 其中主要是乙酸。另外, 检测到 1 种酮类化合物(3-羟基 2-丁酮), 1 种呋喃类化合物(2-呋喃羧酸)。

2.2 柿子蒸馏酒香气成分测定结果

柿子蒸馏酒的气相色谱-质谱总离子流图见图 2。经过 NIST05 检索, 化合物名称、面积归一化结果见表 2。

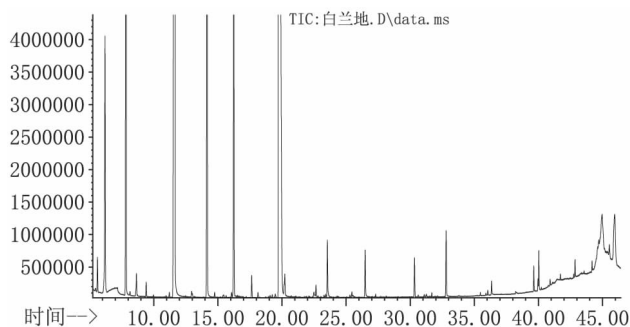


图2 柿子蒸馏酒的气相色谱-质谱总离子流图

表2 柿子蒸馏酒香气成分测定结果

序号	保留时间(min)	名称	百分比(%)
1	6.196	1-丙醇	0.180
2	7.822	2-甲基-1-丙醇	21.090
3	8.643	乙酸 3-甲基-1-丁醇	0.400
4	9.405	1-丁醇	0.230
5	11.209	十二烷	0.070
6	12.954	3-甲基-3-丁烯-1-醇	0.060
7	14.159	3-羟基-2-丁酮	12.610
8	16.049	1,2-二乙氧基乙烷	0.080
9	16.206	2-羟基丙酸乙酯	6.850
10	19.075	1,2,4,5-四甲基苯	0.030
11	19.237	辛酸乙酯	0.050
12	19.804	醋酸	50.190
13	20.214	糠醛	0.210
14	22.489	2,3-丁二醇	0.060
15	22.651	2,6-二甲基-4-庚醇	0.160
16	23.542	2-甲基丙酸	1.060
17	25.443	癸酸乙酯	0.050
18	26.470	3-甲基丁酸	0.600
19	30.338	乙酸-2-苯乙酯	0.66
20	30.624	1-甲氧基-4-丙烯基苯	0.020
21	31.089	月桂酸乙酯	0.010
22	32.785	苯乙醇	1.260
23	36.085	十四烷酸乙酯	0.070
24	36.345	辛酸	0.180
25	39.645	十六烷酸乙酯	0.300
26	40.034	十六碳烯酸乙酯	0.440
27	40.040	癸酸	0.090
28	44.977	4-羟基-3-甲氧基苯甲酸	0.920
29	45.944	1,2-对苯二甲酸2-乙基己酯	2.100

由表2可知,在柿子干白蒸馏酒中共检测到29种芳香化合物,其中包括醇、酸、酯、烷烃、酮等化合物,有15种化合物与柿子干白酒中成分相同,说明蒸馏酒中的芳香性化合物主要来自于柿子原酒。在所检测到的成分中,共检测到6种酸类物质,其相对含量最多,占总成分的

53.04%,又以乙酸含量最多,因其挥发性较大,且在原酒中含量也较多;共检测到8种醇类化合物,主要来自于原酒,其中以2-甲基-1-丙醇的相对含量最多,占21.09%;苯乙醇减少较多,占相对含量的1.26%,这可能是由于蒸馏过程中的损失所致;酯类化合物种类最多,共检测到9种,这与柿子原酒的特性相似,且多数是来自于原酒;酮类化合物检测到1种(3-羟基-2-丁酮),来自于柿子原酒,相对含量较高,占总成分的12.61%。另外,还检测到1种糠醛(0.21%),2种烷烃(0.140%)和2种苯类化合物(0.05%)。

3 结论

3.1 柿子干白酒中共检测到32种香气成分。醇类化合物是相对含量最多的芳香化合物,占71.23%,其中3-甲基-1-丁醇(占总成分的29.78%)含量最高,其次是苯乙醇;酯类化合物种类最多,有14种(占所检测成分的9.05%),主要以乙酯形式存在,构成了该酒的主要呈香成分,乙酸异戊酯的含量最高,占总成分的1.24%,在干白酒中呈现较强的新鲜果香,稍甜,有熟香蕉、生梨和苹果样的气味;丁内酯具有脂肪、肉似香气和焦糖奶油香味,为干白酒融入优雅的风味。

3.2 柿子蒸馏酒中共检测到29种芳香化合物,有50%来自于柿子干白酒。其中酸类物质(6种)相对含量最多(占总成分的53.04%),乙酸含量最高;醇类化合物以2-甲基-1-丙醇的相对含量最多(占21.09%),苯乙醇的相对含量只占1.26%;酯类化合物种类最多,共检测到9种,主要来自于原酒。

参考文献:

- [1] 王军.牛心柿、橘蜜柿清汁的加工工艺研究[D].西安:陕西师范大学,2005.
- [2] 张浩.柿子果酒最佳工艺及质量控制研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2003.
- [3] 马兰花.柿子药用成分分析及研究[J].山西林业,2001(5):29-30.
- [4] 杨振林,杨慧玲,黄志强,等.柿子发酵果酒的酿造和营养成分分析[J].酿酒科技,2007(3):377-381.
- [5] 江苏,蒙华贞,何雁芳.柿子酒酿造技术研究[J].保鲜与加工,2004,23(4):28-29.
- [6] 陈义伦,乔旭光,杜金华,等.柿子发酵酒酯的生成规律初探[J].山东农业大学学报,1999,30(3):280-284.

欢 迎 订 阅 《 酿 酒 科 技 》