

SO₂ 在荔枝酒中化合成硫化物的研究

赵德阳^{1,2}, 袁春龙¹, 陈 勇²

(1.西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100; 2. 广东惠来帝浓酒业有限公司, 广东 惠来 515226)

摘 要: 对荔枝酒中 SO₂ 进行检测分析。结果表明, 加入荔枝酒中的 SO₂ 很快就被酒中物质结合, 其转化成 3- 甲基- 1- 丙醇等硫化物。荔枝酒中首次检测到 3- 甲基- 1- 丙醇等硫化物, 在其他类型的果酒中未曾发现。

关键词: 果酒; 荔枝酒; SO₂; 硫化物

中图分类号: TS262.7; TS261.4

文献标识码: A

文章编号: 1001- 9286(2008) 05- 0031- 03

Study on the Synthesis of Sulfide from SO₂ in Litchi Fruit Wine

ZHAO De-yang^{1,2} YUAN Chun-long¹ and CHEN Yong²

(1.College of Enology, Northwest A & F University, Yangling, Shanxi 712100, China; 2. Guangdong Huilai Dinong Lychee Wine Industry Co.Ltd., Huilai, Guangdong 515226, China)

Abstract: The detection of SO₂ content in litchi fruit wine suggested that SO₂ in litchi fruit wine combined with the substances in wine quickly and it converted into 3 -methylthio-1- propanol and other sulfide (detected for the first time in litchi fruit wine but not found in other fruit wine).

Key words: wine; litchi fruit wine; SO₂; sulfide

荔枝(Litchi chinensis Sonn.) 被誉为“岭南佳果”, 属亚热带珍贵水果, 无患子科植物果实, 富含人体必需氨基酸、维生素及微量元素, 具有生津、益气、理气、止痛等功效^[1], 广泛分布在广东、广西、海南、福建、云南、台湾、四川等地。我国是世界上出产荔枝的大国, 荔枝栽培面积和产量约占全世界的 80 %以上, 其中, 广东省栽培荔枝的面积最大, 总产量最多^[2]。荔枝可以鲜食也可以制成不同的加工制品, 如荔枝汁、糖水荔枝罐头、荔枝酒等, 其中, 荔枝酒是以荔枝果实为原料, 通过酒精发酵酿制而成的一种含酒精的饮料。酿制的荔枝酒既有陈酿的香味, 又有水果原有的芳香, 深受人们的喜爱。SO₂ 是一种食品添加剂, 过高浓度的 SO₂ 在荔枝酒中可以化合成含硫化合物, 并且随着时间及 SO₂ 添加量的变化而变化, 使荔枝酒的风味发生变化。本文对 SO₂ 在荔枝酒中化合成硫化物进行了分析, 为荔枝酒的生产提供可参考的科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

广东帝浓酒业有限公司酿造的荔枝酒、草莓酒、杨桃酒, 市场购买葡萄酒。

1.2 仪器

二氧化硫测定装置: 上海玻璃仪器厂提供; 移液管等; GC/MS: Finnigan TRACE: 美国 Finnigan 公司。

1.3 测定方法

二氧化硫的测定: GB/T 15038- 94^[3]。

GC/MS 操作条件: 气相色谱: DB- 1 30 m×0.25 mm, 柱温采用程序升温: 初温 45℃保持 1 min, 以 3℃/min 升温到 55℃, 保持 1 min, 以 10℃/min 升温到 120℃, 保持 10 min, 升温到 200℃。进样口温度 230℃, 不分流, He 流速 1 mL/min。质谱: 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 检测器电压 350 V, 扫描质量范围 35~335 amu。

2 结果与分析

2.1 SO₂ 检测结果及感官品评

2.1.1 酒龄小于 1 年的荔枝酒中 SO₂ 的含量

对酒龄小于 1 年的荔枝酒检测其总 SO₂ 及游离 SO₂ 含量, 发现荔枝酒中的游离 SO₂ 含量非常少。果酒中的 SO₂ 只有游离态的 SO₂ 起抑制杂菌生长的作用, 通常果酒中有效抑制杂菌生长的游离 SO₂ 浓度在 30 mg/L 以上, 加入果酒中的 SO₂ 一般有 1/3~1/2 以游离态的形式存在。表 1 为酒龄小于 1 年的荔枝酒的 SO₂ 检测结果。

由表 1 可知, 在幼龄荔枝酒中游离 SO₂ 的比例是较低的, 加入的 SO₂ 都与荔枝酒中的醛糖、酮糖及其他特

基金项目 岭南特色水果酿造优质果酒核心技术研发及产业化 编号: 20054983207。

收稿日期: 2008- 02- 22

作者简介 赵德阳(1978-), 男, 在读工程硕士, 工程师, 从事葡萄酒、亚热带水果酒生产的研究工作。

通讯作者 袁春龙。

表 1 酒龄小于 1 年的荔枝酒中 SO ₂ 的含量 (mg/L)					
编号	总 SO ₂	游离 SO ₂	编号	总 SO ₂	游离 SO ₂
1#	126	8	7#	99	8
2#	117	3	8#	103	4
3#	99	6	9#	114	3
4#	134	9	10#	59	3
5#	56	7	11#	151	13
6#	54	6	12#	191	30

定物质结合,生成含硫化合物。感官品评,酒果香浓郁、典型,但仔细品尝发现有少量不愉快的异味,与没有添加 SO₂ 发酵的荔枝酒相比,香气不够纯正。

2.1.2 酒龄 1~2 年的荔枝酒中 SO₂ 的含量

对酒龄 1~2 年的荔枝酒的总 SO₂ 及游离 SO₂ 含量进行检测,结果见表 2。

表 2 酒龄 1~2 年的荔枝酒中 SO ₂ 含量 (mg/L)					
编号	总 SO ₂	游离 SO ₂	编号	总 SO ₂	游离 SO ₂
1#	118	3	7#	129	3
2#	102	3	8#	121	5
3#	118	3	9#	123	5
4#	124	3	10#	139	5
5#	117	3	11#	129	3
6#	127	3	12#	121	3

从表 2 可看出,荔枝酒中的游离 SO₂ 含量更少了,SO₂ 检测方法的最低检出值为 3 mg/L。1~2 年酒龄的荔枝酒中的游离 SO₂ 几乎被结合。品尝认为酒香馥郁,未经醒过的酒的硫臭味突出,醒酒 15~20 min 后酒香浓郁,果香典型,仍然有残留异味。

2.1.3 其他水果酒中 SO₂ 的检测

对其他一些水果酒总 SO₂ 及游离 SO₂ 含量进行检测,结果见表 3。

表 3 其他水果酒中 SO ₂ 的含量 (mg/L)						
项目	样品及酒龄					
	1#	2#	1#	2#	草莓酒	杨桃酒
	干白葡萄酒 (2 年)	干白葡萄酒 (3 年)	干红葡萄酒 (2 年)	干红葡萄酒 (3 年)	(2 年)	(3 年)
总 SO ₂	95	101	103	106	128	147
游离 SO ₂	38	35	35	32	35	41

由表 3 可以看出,其他几种水果酿制的果酒游离态 SO₂ 占总 SO₂ 的 1/3~1/2。感官品评认为这些果酒具有本品典型的果香,芳香优雅,无异味。

2.2 GC/MS 对荔枝酒芳香化合物中的含硫化合物检测分析

图 1~图 4 是 4 个荔枝酒样品的 GC/MS 的总离子图及荔枝酒芳香化合物中的含硫化合物含量检测结果。

2.2.1 1# 荔枝酒样品 GC/MS 的总离子图及荔枝酒芳香化合物中的含硫化合物

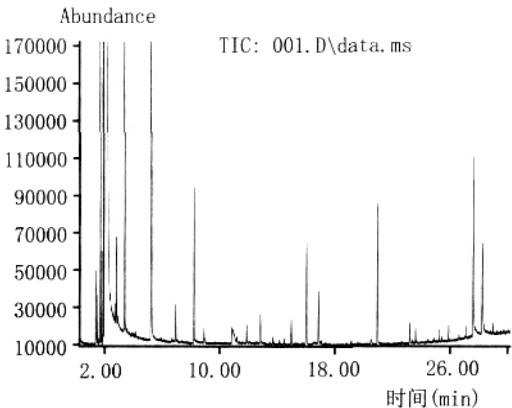


图 1 1#荔枝酒总离子图及含硫化合物

1# 荔枝酒中的含硫化合物为:3- 甲硫基- 丙醇,分子式为 C₄H₁₀OS, 相对面积为 0.08 %。

2.2.2 2# 荔枝酒样品 GC/MS 的总离子图及荔枝酒芳香化合物中的含硫化合物

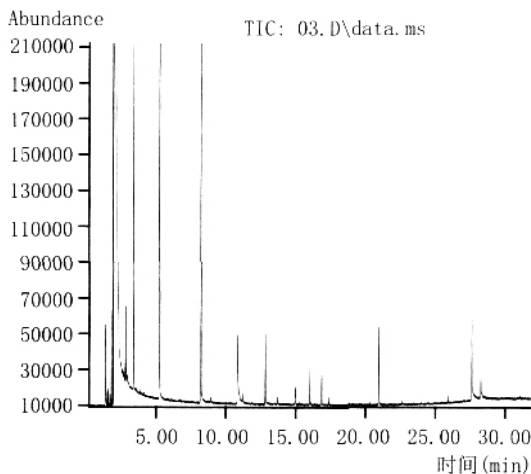


图 2 2#荔枝酒总离子图及含硫化合物

2# 荔枝酒中的含硫化合物为: 二甲基硫化物,分子式为 C₂H₆S, 相对面积为 0.01 %; 3- 甲硫基丙醇,分子式为 C₄H₁₀OS, 相对面积为 0.05 %。

2.2.3 3# 荔枝酒样品的 GC/MS 总离子图及荔枝酒芳香化合物中的含硫化合物

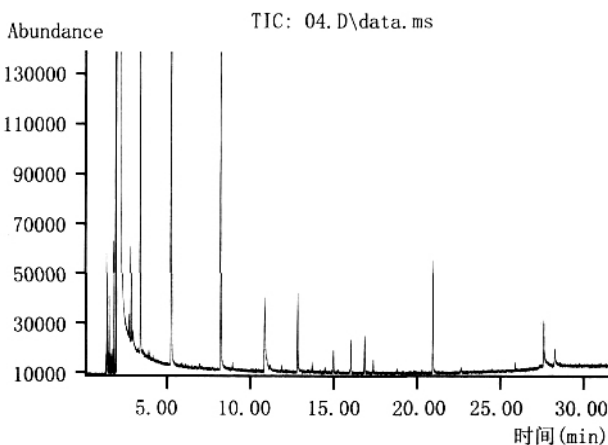


图 3 3#荔枝酒总离子图及含硫化合物

3# 荔枝酒中的含硫化合物为: 3- 甲硫基丙醇, 分子式为 C₄H₁₀OS, 相对面积为 0.05 %。

2.2.4 4# 荔枝酒样品 GC/MS 的总离子图及荔枝酒芳香化合物中的含硫化合物

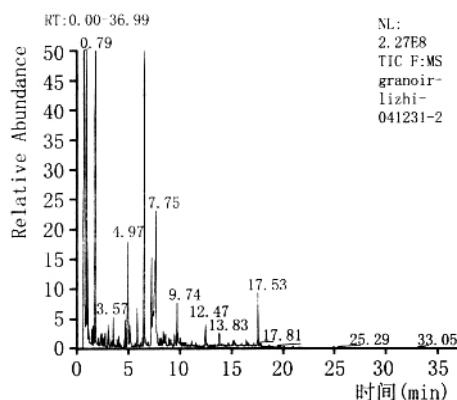


图 4 4# 荔枝酒总离子图及含硫化合物

4# 荔枝酒中的含硫化合物为: 2- (甲硫基-) 乙醇, 分子式 C₃H₈OS, 相对面积 0.13 %; 3- 甲硫基- 1- 丙醇, 分子式 C₄H₁₀OS, 相对面积 4.64 %; 二氢- 2- 甲基- 3(2H)- 苯硫酮, 分子式 C₅H₈OS, 相对面积 0.10 %; 四(H)- 2- 甲基- 噻吩, 分子式 C₅H₁₀S, 相对面积 1.57 %。

3 结论和讨论

3.1 根据不同酒龄荔枝酒总 SO₂ 与游离 SO₂ 含量的比例及与葡萄酒对比可以得出: 加入荔枝酒中的 SO₂ 能够快速地与酒中的物质结合, 表现得比其他水果酿造的果酒极其显著。添加总 SO₂ 小于 150 mg/L, 游离 SO₂ 含量 10 mg/L 都达不到, 游离 SO₂ 在 30 mg/L 以下抑菌作用是比较微弱的; 即使总 SO₂ 添加到 120 mg/L 以上, 1 年后起抑菌作用的游离 SO₂ 含量也微乎其微。

3.2 感官品评认为, 与没有添加 SO₂ 发酵的荔枝酒相

比, 添加了 SO₂ 发酵的荔枝酒香气不够纯正, 随着酒龄的延长, 异味越来越突出。

3.3 通过 GC/MS 对荔枝酒芳香化合物中的含硫化合物检测分析可知, 加入酒中的 SO₂ 可化合成含硫化合物。在荔枝酒中首次检测到了 6.44 % 的含硫化合物, 其分别为: 3- 甲硫基- 1- 丙醇、2- 甲基- 噻吩 (具有肉香味)、2- (甲硫基-) 乙醇和二氢- 2- 甲基- 3(2H)- 苯硫酮, 它们对荔枝酒的作用值得更进一步的研究^[3]。

3.4 荔枝酒中香气成分相对含量排在第三位的为 3- 甲硫基- 1- 丙醇, 其具有酱香和肉香味, 是芝麻香型白酒的特征组分, 在荔枝酒中首次检测到该化合物, 在其他类型的果酒中也未曾发现^[3]。在 4 个荔枝酒样品中均检测出 3- 甲硫基- 1- 丙醇这种含硫化合物, 其单独存在具有酱香和肉香味, 但是在酒中与其他香气成分混合后, 表现出一种使人不愉快的味道。

3.5 综合以上分析可以得出: SO₂ 在荔枝酒中的作用与其在其他果酒中的作用差异较大, 长期以来在果酒中应用广泛、作用显著的 SO₂ 是否也适合应用在荔枝酒中, 这是值得思考和实践的一个新问题。

参考文献:

- [1] 广东中药志编辑委员会. 广东中药志 (第一卷) [M]. 广州: 广东科技出版社, 1994.
- [2] 宋光泉, 卜宪章, 古练权, 等. 荔枝果皮提取物化学成分 GC/MS 分析[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(4): 48- 51.
- [3] 王贞强, 马波, 迟建, 赵德阳, 等. 荔枝酒香气成分的 GC/MS 分析[J]. 中国农学通报, 2006; 22(8): 135- 138.
- [4] 邢其毅, 金声, 林祖铭, 等. 荔枝香气化学成分的研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 1995, 31(2): 159- 165.
- [5] 朱宝镛. 葡萄酒工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994.

(上接第 30 页)

- [18] 林东强, 朱自强, 姚善泾, 梅乐和. 生化分离过程的新探索双水相分配与相关技术的集成化[J]. 化工学报, 2000, 51(1): 1- 6.
- [19] Xiuli Hu, Jingyan You, Changli Bao, Huarong zhang, Xi-angzhe Meng, et al. Determination of total flavonoids in *Scutellaria barbata* D. Don by dynamic ultrasonic extraction coupled with on-line spectrophotometry[J]. Ana Chim Acta, 2008, In Press.
- [20] 钟振声, 冯焱, 孙立杰. 超声波法从葡萄籽中提取原花青素[J]. 精细化工, 2005, 22(1): 41- 43.
- [21] 李华, 沈洁. 超声波法从葡萄籽中提取多酚的研究[J]. 酿酒科技, 2005, (5): 89-91.
- [22] Yaqin Ma, Xingqian Ye, Yunbin Hao, Guoneng Xu, et al. Ultrasound-assisted extraction of hesperidin from Penggan (*Citrus reticulata*) peel[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(3): 227- 232.
- [23] 高云涛, 杨利荣, 杨益林, 王雪梅. 重楼提取物体外清除活性氧及抗氧化作用研究[J]. 中成药, 2007, 29(2): 195- 198.
- [24] 王巨存, 邢国胜, 胡文铎, 等. 有机锗 Ge- 132 对氧自由基和由羟自由基诱导的脂质过氧化的影响[J]. 中国药理学, 1994, 29(1): 23- 24.
- [25] 王爱国, 罗广华. 羟自由基启动下的脱氧核糖降解及其产物的 TBA 反应[J]. 生物化学与生物物理进展, 1993, 20(2): 150- 152.