

气质联用分析青梅发酵酒和浸泡酒的香气成分

杨红亚,吴少华,王兴红,彭 谦

(云南大学、云南省微生物研究所、教育部微生物资源开发研究重点实验室,云南 昆明 650091)

摘 要: 采用气相色谱-质谱联用对青梅发酵酒和浸泡酒的香气成分进行分析,鉴定出青梅发酵酒中的 64 个香气成分,除苯甲醇(8.119%)外,其他主要成分均由酵母发酵产生。青梅酒中还有 4-羟基苯乙醇、4-羟基丁酸乙酯。从青梅浸泡酒中鉴定出 48 种挥发性化合物,其中以棕榈酸乙酯(14.493%)、亚油酸乙酯(11.652%)、油酸乙酯(9.244%)等高级脂肪酸酯、苯甲醛(10.870%)等成分为主。青梅的典型香气成分苯甲醛含量较高。

关键词: 气质联用; 青梅; 发酵酒; 浸泡酒; 香气成分

中图分类号:O657.63;TS262.7;TS261.4 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2005)09-0080-04

Analysis of Flavoring Compositions in Green Plum Fruit Fermenting Wine and in Green Plum Fruit Steeping Wine by GC-MS

YANG Hong-ya, WU Shao-hua, WANG Xing-hong and PENG Qian

(Key Laboratory for Microbial Resources of Ministry of Education, Yun'nan Institute of Microbiology, Yun'nan University, Kunming, Yun'nan 650091, China)

Abstract: The flavoring compositions in green plum fruit fermenting wine and in green plum fruit steeping wine were analyzed and compared by GC-MS. As a result, 64 compounds were determined from fermenting wine. These compounds were formed through yeast fermentation except benzyl alcohol. Besides, 4-hydroxy-phenethanol and ethyl 4-hydroxybutyrate were also determined in fermenting wine. 48 kinds of volatile compounds were determined from steeping wine mainly including ethyl palmitate(14.493%), ethyl linoleate(11.652%), ethyl oleate(9.244%), and benzaldehyde(10.870%) etc. The typical flavor of green plum fruit wine could be ascribed to the high content of benzaldehyde. (Tran. by YUE Yang)

Key words: GC-MS; green plum fruit; fermenting wine; steeping wine; flavoring composition

梅子(*Prunus mume* Sieb. et Zucc.)原产于中国,自然分布中心在川、滇、藏交界的横断山区和云贵高原,云南大理是梅的原产地,东南沿海和西南山地是梅子的主产区,日本、韩国、朝鲜等地也有生产,青梅果实主要用于制作话梅等果脯。青梅也是一种很好的制酒原料,梅子酒不仅具有优良的口感,而且在我国还有着深厚的文化底蕴^[1-4]。梅子果实中含有多种营养物质,有健胃敛肺、涩肠止泄、生津止渴的功用,是一种强生碱性食品,十分有益于人体健康^[1,5]。目前,人们普遍追求营养、健康的食品,以青梅来制作果酒,是丰富酒类市场、促进农民增收而又能大量利用梅子的一条很好的途径。日本是梅子消费大国,其梅子酒影响较大,价位很高,是畅销的饮料酒之一^[6]。国内已有多家生产青梅发酵酒,如五粮液酒厂的

仙林牌青梅酒,云南大理青源酒厂的苍源牌青梅酒。

香气是酒类产品最重要的品质指标之一,果酒制作最大的困难之一就是如何保持原料水果特有的香气特点,又能具有发酵果酒良好的口感。一般果酒制作方法是采用浸泡酒和发酵酒按一定比例配合,实现二者的最佳平衡。浸泡青梅酒能保持青梅的典型香气,但直接食用由于单宁含量高,苦涩味极重,必须用大量白糖(20%~30%)才能掩盖其苦涩味,而且酒质单调。发酵果酒营养丰富、口感丰满。但青梅汁在发酵过程中,大量二氧化碳的逸出,带走了大量的青梅香气成分,发酵成品酒缺乏青梅的特征性香味成分。

为了更好地勾兑成品酒,保证产品质量,必须对浸泡青梅酒和发酵青梅酒的香气成分有所了解,本文用

收稿日期:2005-04-21

作者简介:杨红亚(1982-),女,河南邓州人,现为云南大学微生物研究所 2002 级研究生,研究方向为微生物药理学。

GC-MS 法对青梅发酵酒和浸泡酒的香气成分进行分析比较。

1 材料与方法

1.1 酒样制备

梅子为大理洱源的苦梅品种,八成熟,去掉杂物,洗净备用。

浸泡酒:食用酒精,重蒸后酒精浓度稀释至 50%。按 1 kg 梅子加 2 L 酒精浸泡,密封,浸泡时间为 6 个月。

发酵酒:采集八成熟的青梅,取果肉打碎后,按 1 kg 梅子果肉加 3.5 L 自来水,补加万分之一的偏重亚硫酸钾,加 18%蔗糖,加入 1%葡萄酒酵母液,发酵 1 个月。酒精度为 11.5%(v/v)。发酵液再经沉淀、过滤、澄清、陈化,整个过程需要 6 个月。

1.2 试验仪器

Finnigan Trace MS 气相色谱-质谱联用仪,美国 Finnigan 公司制造。

1.3 酒样进样方式

分别取青梅发酵酒、青梅浸泡酒各 1 μ L 酒样直接进行气相色谱进样。

1.4 试验条件

1.4.1 色谱条件

OV-1701 毛细管色谱柱,柱长 30 m,内径 0.25 mm,液膜厚度 0.25 μ m,载气 He,载气流量 0.8 mL/min,进样口温度 250 $^{\circ}$ C,接口温度 250 $^{\circ}$ C,分流比 40:1,起始柱温 36 $^{\circ}$ C,保持 3 min,以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 100 $^{\circ}$ C,再以 25 $^{\circ}$ C/min 升温至 200 $^{\circ}$ C,保持 10 min。

1.4.2 质谱条件

离子源温度 200 $^{\circ}$ C,电离方式 EI,电子能量 70 eV,检测器电压 350 V,扫描质量范围 33~450 amu。无水乙醇稀释后进样,进样量 0.6 μ L。检索谱库为 NIST 和 WILEY 质谱数据库。用面积归一化法确定各组分的相对百分含量。

2 结果分析

2.1 青梅发酵酒和浸泡酒 GC-MS 谱图(略)

2.2 青梅发酵酒和浸泡酒香气成分比较

青梅发酵酒和浸泡酒香气成分 GC-MS 分析结果见表 1~表 12。

3 讨论

3.1 青梅发酵酒中检出 64 种香气成分。有酯类 23 种、醇酚类 30 种、有机酸 6 种、醛酮化合物 5 种。其中以异戊醇、2-甲基丁醇(戊醇)、苯乙醇含量较高,分别占总香气成分的 40.049%、5.264%、22.138%;除了苯甲醇外,

表 1 青梅发酵酒中的醇类物质

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
1	2.069	丁醇	0.188
3	2.892	乙醛缩二乙醇	0.318
4	3.174	异戊醇	40.079
5	3.217	2-甲基丁醇	5.264
7	4.106	2,3-丁二醇	0.511
8	4.647	3-戊醇	0.028
13	5.991	4-甲基戊醇	0.040
15	6.338	3-甲基戊醇	0.099
17	7.248	己醇	0.141
19	7.898	1-甲氧基-2-丁醇	0.024
25	11.581	3-甲硫基丙醇	1.038
29	13.792	苯甲醇	8.119
31	16.197	芳樟醇	0.021
32	16.717	苯乙醇	22.138
36	19.252	2,6-二甲基-3,6-辛二烯-3,6-二醇	0.109
41	20.465	香茅醇	0.036
51	25.948	α -乙基苯乙醇	0.047
52	26.554	4-羟基苯乙醇	1.830
55	27.291	β -二氢紫罗兰醇	0.045
60	38.559	4-羟基- β -紫罗兰醇	0.169
61	40.134	3-氧代- α -二氢紫罗兰醇	0.062
63	42.516	3-吡啶乙醇	

表 2 青梅浸泡酒中的醇类物质

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
1	1.960	异丁醇	0.441
3	2.242	丁醇	0.116
4	2.936	乙醛缩二乙醇	0.754
5	3.217	异戊醇	5.491
6	3.304	2-甲基丁醇	0.896
7	5.254	2,3-丁二醇	0.353
8	7.356	己醇	0.186
16	13.640	苯甲醇	1.266
19	16.392	苯乙醇	1.628
33	25.947	4-羟基苯乙醇	0.443
35	26.662	β -二氢紫罗兰醇	0.451
44	40.682	植醇	0.939

还包括其他一些主要成分,如琥珀酸二乙酯等都是常见的酵母发酵产物。戊醇、异戊醇和乙醇是平行产生的,会给人带来水果的香气。苯乙醇是酵母在有氧的情况下,经磷酸-戊糖途径,生成赤藓糖,进而生成苯乙醇^[7]。

另外,可能由于梅子是一种特殊的基质,形成了一些不常见的成分:4-羟基苯乙醇、4-羟基丁酸乙酯;异戊醇和戊醇的比例也不在正常的比例范围 4.3~5.8:1,达到了 7:1^[7]。

但梅子的特征香气成分苯甲醛在发酵酒中未能检出^[8],可能是发酵过程中二氧化碳逸出时被带出所致,这与感官分析是一致的,发酵后的梅子酒经闻香品评,梅

表 3 青梅发酵酒中的酯类物质

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
9	4.690	丁酸乙酯	0.033
10	4.799	丙酮酸乙酯	0.310
11	5.037	乳酸乙酯	0.863
12	5.124	乙酸丁酯	0.034
18	7.551	乙酸异戊酯	0.311
20	8.829	γ -丁内酯	0.991
21	9.826	3-羟基丁酸乙酯	0.054
22	10.368	乙酰乙酸乙酯	0.037
23	10.649	1,3-丙二醇二乙酸酯	0.149
28	12.426	己酸乙酯	0.086
30	14.572	4-羟基丁酸乙酯	6.063
34	18.624	苯甲酸乙酯	0.858
35	19.079	琥珀酸二乙酯	5.094
37	19.360	水杨酸甲酯	0.099
38	19.490	辛酸乙酯	0.125
39	19.707	N-乙酰基甘氨酸乙酯	0.078
42	21.592	苹果酸二乙酯	0.079
44	22.632	γ -辛内酯	0.114
48	25.016	2-羟基戊二酸二乙酯	0.056
54	27.118	2-羟基-3-苯基丙酸乙酯	0.118
56	28.136	γ -十一内酯	0.027
62	40.487	4-羟基-3-苯基丙酸乙酯	0.023

表 4 青梅浸泡酒中的酯类物质

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
13	12.231	异丁酸丁酯	0.482
14	12.340	己酸乙酯	0.460
15	12.838	乙酸己酯	0.519
18	14.376	4-羟基丁酸乙酯	0.161
22	18.233	琥珀酸二乙酯	2.150
23	18.243	苯甲酸乙酯	0.508
24	19.024	丁酸己酯	0.892
25	19.165	辛酸乙酯	0.192
27	21.245	苹果酸二乙酯	0.704
30	24.561	2-羟基戊二酸二乙酯	0.171
31	24.842	己酸己酯	0.274
32	25.124	癸酸乙酯+香兰素	0.565
36	27.443	γ -癸内酯	0.107
39	32.426	月桂酸乙酯	0.395
40	34.095	柠檬酸三乙酯	6.040
41	36.587	肉豆蔻酸乙酯	0.302
43	39.339	棕榈酸乙酯	14.493
45	40.889	亚油酸甲酯	4.460
46	41.224	亚油酸乙酯	11.652
47	41.289	油酸乙酯	9.244
48	41.549	硬脂酸乙酯	0.768

子的特有香气基本消失殆尽。苯甲醇不是常见的酵母发酵产物,酵母发酵过程中,存在着很强的还原反应,很多醛类物质在发酵过程中可以还原成醇类^[9]。由于梅子含有的苯甲醛,经脱氢酶作用,即加上 2 个氢原子后还原成苯甲醇。

表 5 青梅发酵酒中的挥发性有机酸

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
2	2.611	丙酸	0.042
6	3.412	异丁酸	0.149
14	6.273	异戊酸	0.225
16	6.884	2-甲基丁酸	0.187
26	11.776	己酸	0.121
40	20.140	邻羟基肉桂酸	0.088
47	24.626	癸酸	0.210
57	32.123	香兰酸	0.264
59	36.240	4-羟基-3-甲氧基苯乙酸	0.054

表 6 青梅浸泡酒中的挥发性有机酸

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
2	2.069	乙酸	1.442
11	11.516	己酸	0.211
21	17.908	苯甲酸	0.318
28	21.570	苹果酸	1.696
38	29.046	柠檬酸	0.618
42	38.905	棕榈酸	8.846

表 7 青梅发酵酒中的醛酮化合物

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
24	10.910	苯甲醛	0.043
27	12.036	2-甲基-3(2H)-噻吩酮	0.048
46	24.539	4-羟基苯甲醛	0.221
50	25.644	香兰素	0.054
53	26.988	2-羟基-6-甲基苯甲醛	0.183
64	46.576	3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)丙酮	0.080

表 8 青梅浸泡酒中的醛酮化合物

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
10	10.888	苯甲醛	10.870
17	13.965	苯乙醛	0.236
32	25.124	癸酸乙酯+香兰素	0.565
34	26.337	β -二氢紫罗兰酮	1.584
37	27.963	β -紫罗兰酮	0.476

表 9 青梅发酵酒中的酚类化合物

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
33	18.385	4-甲基苯酚	0.972
43	21.939	4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.077
45	23.344	丁香酚	0.159
49	25.102	4-乙基-1,3-苯二酚	0.112
58	34.225	3,4,5-三甲氧基苯酚	0.324

表 10 青梅浸泡酒中的酚类化合物

编号	滞留时间 RT (min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
12	11.690	水合麦芽酚	0.220

3.2 青梅浸泡酒检出 48 种香气成分。计有酯类 22 种、

表 11 青梅浸泡酒中的碳氢化合物

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
26	20.054	二乙氧基苯基甲烷	0.935

注:青梅发酵酒中没有碳氢化合物。

表 12 青梅浸泡酒中的酸酐类化合物

编号	滞留时间 RT(min)	化合物名称	面积归一 化含量(%)
9	10.129	甲基琥珀酸酐	2.483

注:青梅发酵酒中没有酸酐化合物。

醇酚类 14 种、有机酸 7 种、醛酮化合物 4 种、碳氢化合物 1 种。青梅浸泡酒有一个显著特点:棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、苯甲醛含量较高,分别占总香气成分 14.493%, 11.652%, 10.870%。一般的发酵酒中不可能有如此高含量的脂肪酸酯类化合物。由于此青梅浸泡酒是采用整果浸泡,青梅果仁中含量较高的油脂类成分被浸出,故棕榈酸、棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯、亚油酸甲酯、柠檬酸乙酯含量较高,这也是浸泡酒蒸馏后会在水面上出现较多的油滴的原因。这么高含量的酯类成分不可能是相应的脂肪酸和乙醇反应后形成的酯。一般来说,酵母发酵是酯类物质形成的主要途径,虽然常温条件下也会发生一些酯化反应,但一般需要长达几十年的过程才能达到平衡,而浸泡酒不可能存在酵母的酶促反应。在青梅浸泡过程中,梅子细胞中的一些酶是否会参与一些酯类成分的形成,需要进一步的研究。

由于脂肪酸酯的沸点很高,本身不呈现较强的香味。所以,不应该是青梅浸泡酒的主要呈香成分,但对味感有一定的影响,它们的存在使酒的后味绵长、柔和^[10]。

浸泡酒中的异戊醇、苯乙醇、琥珀酸二乙酯虽然含量较高,但相对于发酵酒中的同类香气成分,所占比例少得多,这是由糖蜜发酵而得的食用酒精未处理干净所致。苯甲醛是梅子的特征香气成分,所占的比例较高,这与感官感受是一致的。由于酒精中的香气成分单纯,导

致浸泡酒中的微量香气成分较少。

4 结论

梅子含有的杏仁香味,是一种普遍受欢迎的香型。用梅子制作的梅子酒,只有同时具有梅子特有的清香味和果酒柔和的口感,才能使人接受。通过仪器分析,得出青梅发酵酒和浸泡酒虽然都以青梅为基质,但在香气成分上却有本质的不同,这也肯定了主观感受的结果。将浸泡酒和发酵酒按一定比例勾兑,可实现互相取长补短,也可以丰富酒的香气和口感。发酵酒缺乏青梅的特征香味成分,消费者从心理上很难接受其为青梅酒,而且香气较弱;浸泡酒青梅香气浓烈,以青梅发酵酒为基酒,添加一定量的浸泡酒作为调味调香酒,这样成品酒就具有了青梅的特征香味成分,可以满足消费者的需求,提升产品质量。

由于在本实验中,两种酒样没有进行等量的对比分析,也没有进行添加外源标记物进行定量分析,很多指标不好对比,有待于以后进一步的研究。

参考文献:

- [1] 褚孟娜.中国果树志·梅卷[M].北京:中国林业出版社,1999.
- [2] 包满珠.我国川、滇、藏部分地区梅树种质资源及其开发利用[J].华中农业大学学报,1993,12(5):498-501.
- [3] 王锡全,孙茂实.云南果梅与花梅[M].昆明:云南人民出版社,1997.
- [4] 钱松,薛惠茹.白酒风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1997.
- [5] 颜正华.中药学[M].北京:人民卫生出版社,1991.
- [6] 陈玮.梅子酒酿造浅谈[J].酿酒,1993(6):8-11.
- [7] 赫尔姆特·汉斯·迪特里希,宋尔康译.葡萄酒微生物学[M].北京:轻工业出版社,1989.
- [8] 易封平,李伟光,李统茂,等.新型食品添加剂苦杏仁油[J].食品科学,1998,19(6):14-16.
- [9] 曹雁平.食品调味技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [10] 沈怡方.白酒生产技术全书[M].北京:中国轻工业出版社,1998.

2005-2006 健康维权酒饮食品 (天津) 博览会

展览范围:

烟、酒、饮料、糖、茶、干调食品、休闲食品、冷冻食品、水产品、保健食品、绿色食品、土特产品、乳制品、新型食品、进口食品、食品机械、农产品加工等。

联系人:董惠鑫 房志新

联系电话:022-28370684 28031720

传 真:022-28138960

时 间:2005 年 12 月 24 日-2006 年 1 月 3 日

地 点:天津体育展览中心(世锦赛场馆)