

# 桑椹发酵酒中风味物质的分析

商敬敏,赵新节

(山东轻工业学院,山东省微生物工程重点实验室,山东 济南 250353)

**摘要:** 选用清汁发酵桑椹酒为研究对象,采用液-液萃取法对样品进行预处理,以气相色谱-质谱(GC-MS)联用法对其挥发性物质进行了分析。从桑椹酒中鉴定出 28 种成分,主要香气成分为苯乙醇(25.43%)、琥珀酸乙酯(6.21%)、丁内酯(5.42%)、乙酸异戊酯(2.54%)、正辛酸乙酯(2.07%)和乙酸乙酯(0.78%)。桑椹酒感官特征为醇香浓郁,口感柔和。

**关键词:** 桑椹酒; GC-MS; 香气成分

中图分类号:TS262.6;TS261.7;O657.63

文献标识码:B

文章编号:1001-9286(2011)09-0109-03

## Analysis of Flavoring Substances of Mulberry Wine

SHANG Jingmin and ZHAO Xinjie

(Shandong Key Lab of Microbial Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Ji'nan, Shandong 250353, China)

**Abstract:** Mulberry wine (fermented by clear mulberry juice) was used as research samples. Through liquid-liquid extraction and GC-MS analysis, 28 kinds of flavoring compounds were finally identified and the main flavoring compounds included phenylethyl alcohol (25.43%), ethyl succinate (6.21%), butyrolactone (5.42%), isoamyl acetate (2.54%), octanoic acid ethyl ester (2.07%), and ethyl acetate (0.78%). The sensory properties of mulberry wine were its soft taste and strong and mellow aroma.

**Key words:** mulberry wine; GC-MS; flavoring compositions

桑椹,又名桑葚儿、桑果。桑椹营养丰富,含有人体必需的各种营养成分,其鲜果含水分 80%,粗蛋白质 0.3%,糖分 9%,有机酸 1.5%,还含有多种维生素和 10 多种氨基酸,以及钙、磷、铁、铜、锌等矿物质<sup>[1]</sup>。

桑椹有很高的药用价值,目前国内对桑椹的研究开发很多,但对桑椹酒中挥发性物质研究较少<sup>[2]</sup>。晓华<sup>[3]</sup>等曾对桑椹果中的挥发性物质进行了研究,史青龙<sup>[4]</sup>做了发酵型桑椹酒香气成分及澄清工艺的研究,Supachai Samappito<sup>[5]</sup>研究了皮渣浸渍时间对桑椹酒香气的影响。本文对清汁发酵桑椹酒的挥发性物质进行了分析,为进一步有效地开发和利用桑椹资源提供依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

红桑椹:烟台产地。

酿酒酵母:Maurivin 葡萄酒活性干酵母,AWRI 796。

#### 1.2 理化指标分析方法

根据 GB/T 15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》:含糖量(以葡萄糖计)的测定采用斐林试剂法;酒精度的测定采用密度瓶法;含酸量(以酒石酸计)的测定采

用指示剂滴定法;干浸出物含量的测定采用密度瓶法;总酚含量的测定采用福林-肖卡(Folin-Ciocalteu)试剂法。

#### 1.3 香气测定方法

检测仪器为岛津 GC-MS-QP2010。DB-5MS 型毛细管柱:30 m×0.25 mm,0.25 μm。

色谱条件:进样口温度 230℃,起始温度 60℃,恒温 2 min,以 10℃/min 程序升温至 140℃,再以 5℃/min 程序升温至 270℃,恒温 5 min,分流比 20:1,载气为 He。

质谱条件:电离方式 EI,电离电压 70 eV,离子源温度 200℃,连接杆温度 250℃。

#### 1.4 样品的前处理

参照胡博然、李华方法<sup>[6]</sup>,各取 100 mL 桑椹原酒样品,分别用 100 mL、50 mL、50 mL 二氯甲烷进行萃取,合并有机相。萃取液分别用 50 mL 50 g/L 碳酸钠洗剂 2 次,然后用 10 g 无水硫酸钠脱水,低温(0~5℃)静置过夜,用旋转蒸发器浓缩至 1 mL 左右,贮于 4℃ 的冰箱供 GC-MS 分析备用。

#### 1.5 GC-MS 分析

利用 GCMS-QP2010 进样检测。分别用乙醇和样品

收稿日期:2011-03-30

作者简介:商敬敏(1989-),女,在读研究生,研究方向:葡萄酒酿造。

通讯作者:赵新节,教授。

洗针数次,吸取 1 μL 样品进样。按上面的测定条件进行分析。

1.6 工艺流程

桑椹→挑选→破碎、压榨→纱布过滤→取清汁→加 SO<sub>2</sub>→加蔗糖调糖度→加入活化好的活性干酵母→酒精发酵(发酵温度控制在 20~25℃)→倒罐→苹乳发酵→澄清→倒罐→桑椹原酒

2 结果与分析

2.1 桑椹酒理化指标

根据 1.2 方法测得桑椹酒的理化指标,结果见表 1。

| 表 1 桑椹酒理化指标 |       |           |       |
|-------------|-------|-----------|-------|
| 项目          | 含量    | 项目        | 含量    |
| 酒精度(%vol)   | 11.02 | 干浸出物(g/L) | 20.06 |
| 总酸(g/L)     | 6.98  | 总酚(g/L)   | 2.79  |
| 残糖(g/L)     | 1.34  |           |       |

2.2 香气物质分析

采用 GC-MS 联用技术对清汁发酵桑椹酒样进行气质分析,得出总离子流图(图 1),各组分质谱经计算机谱库(NIST02 版本)检索及资料分析<sup>[7]</sup>,用面积归一化法计算各组分的相对百分含量,检出的主要香气成分见表 2。

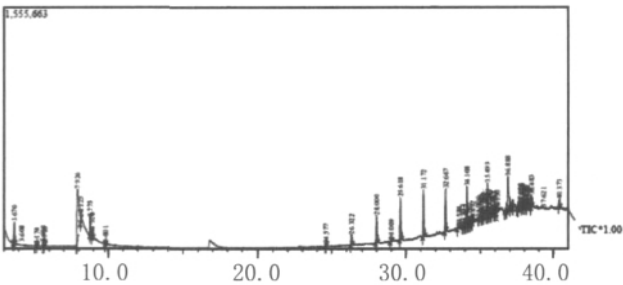


图 1 桑椹酒挥发性物质总离子流色谱图

由表 2 可知,桑椹酒中共检测出 28 种挥发性物质,占总峰面积的 93.11%,主要以醇类和酯类最为常见。

其中,醇类 5 种,在桑椹酒中各类香气物质的种类较少。本实验样品经 GC-MS 检测,5 种醇类物质相对百分含量有非常明显的差异。从表 2 中还可以看出,苯乙醇在本样品的 5 种挥发性香气物质中含量最多,而其他 4 种物质含量非常少。苯乙醇属于芳香醇类,是酵母的代谢产物,其感官阈值相对较低,所以香气值很高,而本样品中苯乙醇相对含量较高,因此,在桑椹酒芬芳的花香气息形成中具有重要作用。

本样品中挥发性香气成分含有酯类 8 种,相对含量存在很大差异。从表 2 中可看出,琥珀酸乙酯、丁内酯、乙酸异戊酯和正辛酸乙酯的含量较高。酯类物质是果酒中重要的香气成分,它们共同赋予了桑椹酒浓郁果香的特性。

羰基类化合物 4 种,从其相对百分含量表明,豆甾-3,5-双烯-7-酮在桑椹酒羰基类化合物中含量最高。烷烃类 11 种,占桑椹酒总体香气含量的 32.74%,在这四大类中是最高的,也是桑椹酒有别于其他果酒的一个显著特点,但它们对桑椹酒风味的具体影响还不明确,可能是桑椹酒后发酵的副产物。

2.3 感官品评

参照《葡萄酒品尝学》<sup>[8]</sup>,对该酒样进行了感官品评。鉴评结果为:清亮透明,略带棕色,入口舒顺,浓郁青椒味和浆果香。

3 讨论

检测了桑椹酒的挥发性物质种类和含量,主要是醇

表 2 桑椹酒挥发性物质的主要种类和相对百分含量 (%)

| 类型 | 化合物名称                          | 相对含量  | 呈香特征                 | 类型    | 化合物名称             | 相对含量  | 呈香特征 |
|----|--------------------------------|-------|----------------------|-------|-------------------|-------|------|
| 醇类 | α, β-二甲基苯乙醇                    | 0.11  | --                   | 羰基化合物 | 二氢-2-甲基-3(2H)-噻吩酮 | 0.30  | --   |
|    | 苯乙醇                            | 25.43 | 玫瑰花香, 蔷薇香气, 花粉味, 桃子味 |       | 7, 3', 4'-三甲氧基槲皮素 | 0.36  | --   |
|    | (3β, 5. α, 6α)-5, 6-环氧-胆甾烷-三-醇 | 0.59  | --                   |       | 豆甾-3, 5-双烯-7-酮    | 11.41 | --   |
|    | 4-羟基苯乙醇                        | 0.21  | --                   |       | 胆固醇硫酸酯            |       |      |
|    | β-吡啶乙醇                         | 2.48  | --                   | 合计    | 4 种               | 12.35 | --   |
| 合计 | 5 种                            | 28.82 | --                   | 烷烃    | 双(三甲基硅氧基)苯乙基硅烷    | 3.44  | --   |
| 酯类 | 乙酸异戊酯                          | 2.54  | 果香, 新鲜香蕉味            |       | 正十八烷              | 0.20  | --   |
|    | 己酸乙酯                           | 0.57  | 菠萝味, 果香, 草莓香,        |       | 正十九烷              | 1.50  | --   |
|    | 正辛酸乙酯                          | 2.07  | 果香, 茴香味, 甜味          |       | 二十一烷              | 4.45  | --   |
|    | 丁内酯                            | 5.42  | 椰子、茴香、杏、李子香气         |       | 二十五烷              | 7.36  | --   |
|    | 丁二酸酯                           | 1.20  | --                   |       | 二十六烷              | 5.94  | --   |
|    | 乙酸乙酯                           | 0.78  | 果香, 酯香               |       | 二十四甲基环十二硅氧烷       | 0.19  | --   |
|    | 琥珀酸乙酯                          | 6.21  | 椰子、油坚果和酒香            |       | N, N-二甲基-2-氨基胆甾烷  | 0.27  | --   |
|    | 十八酸乙酯                          | 0.41  | --                   |       | 二十九烷              | 6.21  | --   |
| 合计 | 8 种                            | 19.20 | --                   |       | 三十烷               | 2.28  | --   |
|    |                                |       |                      |       | 硅酮油               | 0.90  | 芳香气味 |
|    |                                |       |                      | 合计    | 11 种              | 32.74 | --   |

注: “--” 表示未见报道。

类和酯类等成分。醇和酯是造成桑椹酒花香和果香的香气物质。其主体香气成分为:苯乙醇、丁内酯、琥珀酸乙酯、乙酸异戊酯、正辛酸乙酯、乙酸乙酯和丁二酸酯,这些物质的共同作用赋予了清汁发酵桑椹酒独特的风味。

陈娟、阚建全<sup>[9]</sup>曾利用 GC-MS 法对不同品种桑椹的蜂蜜发酵酒香气成分进行了研究,得出 4 个品种桑椹发酵蜂蜜桑椹酒中的香气以醇和酯类为主,共同具有的相对含量较高的醇类为:3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丙醇、苯乙醇和 4-羟基苯乙醇。而本研究酒样中检测到的含量较高的醇是苯乙醇,这与陈娟、阚建全的研究结果较为吻合。桑椹酒中特有风味感官的形成与香气物质的种类、数量、单个物质的感觉阈值及其之间的相互作用密切相关。

由于目前关于桑椹酒的香气研究报道较少,一些挥发性物质的呈香特征、香气阈值没有确定,致使人们难以确定对桑椹酒香气影响最重要的化合物,因此,可以借鉴国内外葡萄酒等的香气研究结果。其中成分物质含量高并不能代表香气就一定好。桑椹发酵酒是比较有市场前景的酒种,可开发成为一种比较理想的滋补保健型果酒。

参考文献:

- [1] 宁维颖.桑椹的营养及其原果汁的加工[J].山东食品技术,2003(1):3-4.
- [2] 王本祥.现代中药药理学[M].天津:天津科学技术出版社,1997:1394.
- [3] 晓华,李增春.桑椹挥发油化学成分的 GC/MS 分析[J].内蒙古民族大学学报(自然科学版),2007,1(22):33.
- [4] 史清龙.发酵型桑椹酒香气成分及澄清工艺的研究[D].西安:西北农林科技大学,2006.
- [5] Supachai Samappito, Luchai Butkhop. Effect of skin contact treatments on the aroma profile and chemical components of mulberry (*Morus alba* Linn.) wines[J]. African Journal of Food Science,2010,4(2):52-61.
- [6] 胡博然,李华.不同酿酒葡萄品种浆果香味成分的 GC/MS 分析[J].食品与发酵工业,2005,31(12):89-92.
- [7] 汪正范,杨树民,吴侔天,等.色谱联用技术[M].北京:化学工业出版社,2001:63-120.
- [8] 赵光鳌,尹卓容,张继民,等.葡萄酒酿造学-原理及应用[M].北京:中国轻工业出版社,2001:170-172.
- [9] 全国食品发酵标准化中心发酵部.中国食品工业标准汇编饮料酒卷[M].北京:中国标准出版社,1996.
- [10] 陈娟,阚建全,杜木英,江建军,等.不同品种桑椹的蜂蜜发酵酒香气成分的 GC-MS 分析[J].食品科学,2009,30(04):169-173.

(上接第 108 页)

定,结果见表 1。

表 1 样品中总二氧化硫含量 (mg/L)

| 测定序号 |     |     |     |     |     |     |     | 平均值 |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1    | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |     |
| 138  | 136 | 136 | 135 | 135 | 134 | 136 | 136 | 136 |

$$\text{测定次数 } n=8, s(X) = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}} = 1.2 \text{ mg/L};$$

$$u_r(\text{rep}) = \frac{s(X)}{(\sqrt{n} \times \bar{X})} = \frac{1.2}{(\sqrt{8} \times 136)} = 0.0031.$$

## 2.3 合成标准不确定度

对不确定度进行合成,结果如下:

$$u_r(X) = \sqrt{\mu_r^2(m_{k_2Cr_2O_7}) + \mu_r^2(V_{Na_2S_2O_{3(1)}}) + \mu_r^2(M_{k_2Cr_2O_7}) + \mu_r^2(V_{Na_2S_2O_{3(2)}}) + \mu_r^2(V_{I_{2(1)}}) + \mu_r^2(a_{\text{稀释}}) + \mu_r^2(V_{I_{2(2)}}) + \mu_r^2(M_{SO_2}) + \mu_r^2(V_{\text{样品}}) + \mu_r^2(\text{rep})}$$

$$= 0.0048$$

$$u_c(X) = u_r(X) \times \bar{X} = 0.0048 \times 136 = 0.65 \text{ mg/L}.$$

## 2.4 扩展不确定度

取  $k=2$ ,  $U=ku_c=0.65 \times 2 = 1 \text{ mg/L}$ 。

## 2.5 结果

得到葡萄酒中总二氧化硫含量的最后结果为:  $136 \text{ mg/L} \pm 1 \text{ mg/L}; k=2$ 。

## 3 讨论

通过以上不确定度评定可知,由重铬酸钾及二氧化硫摩尔质量引起的不确定度较小,对结果无显著影响,可忽略不计。而重复性引起的不确定度最大,这与测试人员的技术经验和操作水平等有关。此外,测定样品时,由碘标准溶液体积的用量所引入的不确定度也较大。在实际测试中应尽量选用标称容量与测试值相接近的,且准确度等级较高的滴定管。

参考文献:

- [1] JJF1059—1999,测量不确定度评定与表示[S].
- [2] GB/T15481—2000,检测和校准实验室能力的通用要求[S].
- [3] 中国实验室认可委员会.化学分析中不确定度的评估指南[M].北京:中国计量出版社,2006:50-74.
- [4] GB/T15038—2006,葡萄酒、果酒通用分析方法[S].
- [5] JJG 196—2006,常用玻璃量器检定规程[S].