

绿茶酒发酵工艺优化及主要成分变化分析

赵小月, 徐怀德*, 杨荣香

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:目的: 研究绿茶发酵酒工艺优化及发酵过程中茶多酚、儿茶素、香气成分含量的变化分析。方法: 采用正交试验优化绿茶酒发酵工艺, 利用高效液相色谱、气相色谱-质谱法测定儿茶素和香气成分变化。结果: 绿茶酒发酵工艺参数为: 绿茶用量4 g/L、蔗糖20%、蜂蜜50 g/L、葡萄酒酵母接种量5 g/L, 发酵温度28 ℃, 发酵10 d后过滤陈酿得绿茶酒; 绿茶酒发酵过程中6种儿茶素组分含量均有所增加, 表没食子儿茶素、没食子儿茶素没食子酸酯、没食子酸、表儿茶素增加较为缓慢, 儿茶素和表没食子儿茶素没食子酸酯增加迅速, 分别增加了10.88倍和17.33倍; 发酵初始、发酵结束及陈酿的绿茶酒分别检测出香气成分87、88种和94种, 各占检测出挥发性成分相对含量的92.93%、98.26%和91.87%; 香气成分种类和相对含量在发酵过程中均变化明显, 体现绿茶酒由茶香到酒香的变化。结论: 绿茶可以发酵茶酒, 发酵后绿茶酒的保健成分儿茶素含量增加, 酒体醇香。

关键词: 绿茶酒; 发酵; 儿茶素; 香气成分; 变化

Optimization of Fermentation Conditions of Green Tea Wine and Changes in Its Main Components during Fermentation

ZHAO Xiao-yue, XU Huai-de*, YANG Rong-xiang

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Purpose: To optimize the fermentation process of green tea wine and investigate the changes in polyphenols, catechins and aroma components during fermentation. Methods: Orthogonal array experiments were used to optimize the fermentation process. The changes in catechins and aroma components were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results: The optimal fermentation parameters were determined as follows: 4 g/L green tea infusion with 20% glucose and 50 g/L honey added, 5 g/L wine yeast inoculum size, and fermentation at 28 ℃ for 10 days. The contents of six catechins were increased during fermentation. Specifically, the contents of (–)-epigallocatechin (EGC), (–)-gallocatechin gallate (GCG), epicatechin gallate (ECG), and epicatechin (EC) were slightly increased; however, the contents of catechin (C) and epigallocatechin-3-gallate catechin (EGCGC) were increased by 10.88 and 17.33-folds, respectively. These results indicate that the increase of catechins plays an important role in the health-promoting function of green tea wine. There were 87, 88 and 94 aroma components in the wine at the initial and the last stages of fermentation and the aged wine, which accounted for 92.93%, 98.26% and 91.87% of the total volatile components, respectively. The significant differences in the types and amounts of aroma components indicate the transition from the tea flavor to the wine aroma components. Conclusions: Green tea can be fermented into wine; the health-promoting components (catechins) of green tea are increased to different extents and the green tea wine is mellow.

Key words: green tea wine; fermentation; catechin; flavoring compositions; variation

中图分类号: TS261.4; O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 05-0169-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201405034

茶叶是传统的天然保健饮品, 茶叶中富含茶多酚、氨基酸、咖啡碱、茶多糖等多种营养成分及功能因子, 具有防止高血压、动脉硬化和降低胆固醇的作用^[1]。我国是茶叶生产大国, 茶的生产和消费主要以茶叶为主, 茶叶深加工主要产品有茶饮料、速溶茶、茶多酚等^[2]。

以茶叶为原料酿造茶酒, 形成一种在口味上具有茶

的清香与酒的醇柔, 在功效上具有抗氧化、增强机体免疫力、延缓衰老等保健功能茶饮品^[3]。茶酒的研发还有提高低档茶叶利用率、丰富酒类市场等意义。我国现有茶酒产品已有十余种, 酿造方法主要为勾兑法和发酵法^[4-11]。但针对茶酒发酵过程中茶多酚、儿茶素、香气成分含量变化的研究还鲜见报道^[12]。

收稿日期: 2013-04-09

作者简介: 赵小月 (1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事食品贮藏与加工研究。E-mail: xiaoyuez11@126.com

*通信作者: 徐怀德 (1964—), 男, 教授, 学士, 主要从事食品贮藏加工及天然产物提取研究。E-mail: xuhuaide@sohu.com

本实验利用陕西紫阳富硒绿茶,采用液态发酵法酿造低度绿茶酒,并测定绿茶酒发酵过程中儿茶素及其组分含量变化和香气成分变化,为保健型绿茶酒的开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

陕西安康紫阳富硒绿茶,岭南春茶叶有限公司提供;葡萄酒酵母 湖北安琪酵母股份有限公司;蔗糖(一级)、蜂蜜 市售。

儿茶素标准品(儿茶素(catechin, C)、表儿茶素(epicatechin, EC)、没食子儿茶素没食子酸酯(gallocatechin gallate, GCG)、表没食子儿茶素(epigallocatechin, EGC)、没食子酸(epicatechin gallate, ECG)、表没食子酸儿茶素没食子酸酯(epigallocatechin gallate, EGCG)) 上海晶纯生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

HH-S6电热恒温水浴锅 北京科伟永兴生物科技;WAY-2S阿贝折光仪、雷磁pH-SJ-4A酸度计、FA2004电子分析天平 上海精密科学仪器有限公司;LRH-250生化培养箱 广东医疗器械厂;UV mini-1240紫外-可见分光光度计 日本岛津仪器有限公司;PHS-OS精密pH计上海雷磁仪器厂;酒精计 上海华辰医用仪表有限公司;SW-CJ-2F型双人双面净化工作台 苏州净化设备有限公司;Hypersil BDS C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm)、ISQ气相色谱-质谱联用仪 美国Thermo Fisher Scientific公司;HP-INNOWAX弹性石英毛细管柱 美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 绿茶酒发酵工艺及操作要点^[13]

1.3.1.1 绿茶酒发酵工艺流程



1.3.1.2 操作要点

用1:10比例的冷水浸泡茶叶20 min清洗去杂,滤干后加入85℃纯净水浸泡20 min后冷却,加入质量分数20%蔗糖、50 g/L蜂蜜和0.05 g/L偏重亚硫酸钠;取茶汤适量以10:1的比例加入干酵母,35~40℃活化35 min,将活化后酵母添加入茶汤中,搅拌后发酵;当发酵酒停止产气和糖度不再降低时主发酵结束。

1.3.2 绿茶酒发酵工艺条件确定

1.3.2.1 单因素试验

在预实验的基础上,设定发酵温度为28℃,分别以

发酵茶叶用量(1、4、7、10 g/L),添加蔗糖180 g/L,接种5 g/L葡萄酒酵母,在28℃条件下发酵10 d后测定原酒各项指标;取4 g茶叶,分别添加不同量的蔗糖(150、180、210、240 g/L),接种5 g/L葡萄酒酵母,在28℃条件下发酵10 d后测定原酒各项指标;取4 g茶叶,添加蔗糖180 g/L,分别接种不同量葡萄酒酵母(2、5、8、11 g/L),在28℃条件下发酵10 d后测定原酒各项指标。

1.3.2.2 正交试验

在单因素试验基础上,选择发酵茶叶用量、蔗糖添加量、酵母接种量三因素三水平设计L₉(3³)正交试验,因茶类和酒类产品都属于嗜好品,所以以感官评分作为最终产品评价的主要指标确定最佳发酵工艺^[14-15]。

1.3.3 绿茶酒理化指标测定方法^[5,14]

可溶性固形物含量(soluble solid content, SSC):可溶性固形物是样品中所有溶解于水的化合物的总称,主要指可溶性糖。可溶性固形物含量可表示样品中的糖含量。采用手持式折光仪测量。酒精度:酒精计法;总酸:酸碱中和滴定法,以酒石酸计;pH值:pH计法;澄清度:紫外-可见分光光度计,蒸馏水作空白,在波长540 nm处用1 cm比色杯测定透光率;色度:紫外-可见分光光度计,蒸馏水作空白,在波长420 nm处用1 cm比色杯测定吸光度(A_{420 nm});茶多酚:参照GB/T21733—2008《茶饮料》^[15]方法;原酒感官评分标准:参考《葡萄酒工业手册》^[16],按表1中标准进行。

表1 绿茶酒感官评定标准					
Table 1 Criteria for sensory evaluation of green tea wine					
感官指标	评价标准	分数	感官指标	评价标准	分数
外观	透明发亮,有原茶汤色,无沉淀	18~20	风格	酒体丰满,醇厚协调,酸甜爽口	38~40
	透明,有原茶汤色,稍有沉淀	12~17		口感丰富,茶味适中,较为醇和	34~37
	颜色暗淡,混浊,有沉淀	<12		口味好,有茶味,稍苦涩	30~33
香气	茶香、酒香浓厚绵长,协调悦人	28~30	口感	无不良口味,酒体较为细腻,苦涩	24~29
	酒香、茶香良好,尚愉悦	25~27		酒体单薄,缺乏味道,苦涩味极重	<24
	酒香怡人,茶香淡薄	20~24		典型完美,风格独特,优雅无缺	9~10
	酒香、茶香淡薄,无异味	18~19		典型明确,风格完好	7~8
	无香味,不良气味突出	<18		稍有典型性,不够优雅	<6

1.3.4 绿茶酒发酵过程中茶多酚和儿茶素组分含量的测定

1.3.4.1 色谱条件

岛津LC-20AT高效液相色谱仪;SPD-20A紫外检测器;Hypersil BDS C₁₈色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相A:0.2%乙酸水溶液;流动相B:乙腈,洗脱程序如表2所示;流速:1.0 mL/min;柱温:30℃;进样量:20 μL;紫外检测波长:278 nm^[17]。

表2 儿茶素组分测定梯度洗脱程序								
Table 2 Gradient elution procedure for catechins								
流动相体积分数/%	洗脱时间/min							
	0.00	4.00	32.00	38.00	39.00	45.00	46.00	55.00
A	92.0	92.0	79.0	71.0	10.0	10.0	92.0	92.0
B	8.0	8.0	21.0	29.0	90.0	90.0	8.0	8.0

1.3.4.2 标准曲线的绘制

标准储备液的配制：准确称取C、EC、GCG、EGC、ECG、EGCG标准品各10.0 mg，用甲醇溶解，定容10 mL，得到1 mg/mL各标准品储备液，密封于-4℃冰箱中保存。

制定标准曲线：准确将初始质量浓度为0.1 mg/mL的儿茶素混标（含EGC、EC、C、EGCG、GCG、ECG）按1、1/3、1/6、1/9、1/12、1/15比例准确稀释后，上机检测，以峰面积与组分质量浓度为因素，分别制定标准曲线（图1、表3）。

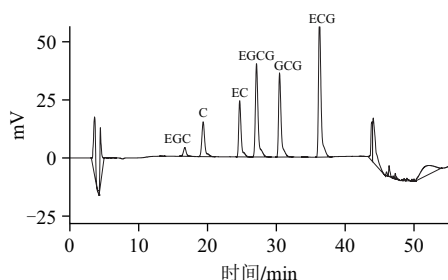


图1 儿茶素混标的HPLC图谱

Fig.1 HPLC chromatogram of different catechins standards

表3 儿茶素组分标准曲线
Table 3 Standard curve of catechins

名称	工作曲线	R^2	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)
EGC	$y=3\,761.1x-1\,000.9$	0.999 9	45.0~180.0
C	$y=14\,495x+3\,014.5$	0.999 8	10.0~180.0
EC	$y=25\,498x+4\,652.8$	0.999 7	7.8~23.3
EGCG	$y=34\,256x-21\,845$	0.999 9	6.7~200
GCG	$y=72\,941x-26\,654$	0.999 9	3.3~6.7
ECG	$y=95\,507x-18\,000$	0.999 8	4.2~25.0

注：标准曲线方程中 x 为各组分含量/ $\mu\text{g/mL}$ ， y 为峰面积。

1.3.4.3 样品测定

根据最佳发酵工艺参数进行发酵，每天定时取样，沸水浴20 min灭活酵母，取上清液经过滤后测定6种儿茶素含量。

1.3.5 绿茶酒香气成分分析^[18]

1.3.5.1 香气富集

采用顶空固相微萃取法。在15 mL装有磁力搅拌器的顶空瓶中加入3.0 g NaCl，8 mL绿茶酒样品，50℃平衡10 min，PDMS纤维头经气相色谱进样口于250℃老化30 min，穿过封垫置于顶空瓶的上部顶空处，在50℃吸附40 min。

1.3.5.2 香气检测

将富集香气成分的固相微萃取纤维头插入气相色谱进样口，解析3 min。色谱条件：分流方式不分流，色谱柱为DB-Wax（30 m×0.25 mm，0.25 μm ）。升温程序为：40℃保持3 min，以5℃/min升温至120℃，再以8℃/min升温至230℃，保持10 min。载气为He，体积流

量为1 mL/min，进样口温度为250℃。质谱条件：EI⁺电离源，电子能量70 eV，灯丝流量0.20 mA。检测器电压350 V。扫描范围为33~450 u，离子源温度为200℃。

1.3.5.3 图谱分析

由气相色谱-质谱联用仪（gas chromatograph-mass spectrometer-computer，GC-MS）分析得到的质谱数据，由计算机在NIST标准谱库的检索，同时参照已发表的质谱资料鉴定大部分峰^[19]。由峰面积归一化法计算各成分的相对含量。仅采用匹配度和纯度大于800的鉴定结果。

1.3.5.4 样品测定

分别取发酵初始阶段酒样、发酵结束后绿茶酒及经60 d陈酿的绿茶酒样品进行香气成分测定。

2 结果与分析

2.1 绿茶酒发酵工艺的单因素试验结果

2.1.1 茶叶用量对绿茶酒品质的影响

表4 不同茶叶用量发酵后原酒各项指标检测结果

Table 4 Effect of tea to water ratio on properties of green tea wine

茶叶用量/(g/L)	pH	SSC/%	酒精度/%	澄清度/%	色度	原酒风味
1	3.69	6	10.7	38.7	0.378	颜色浅浊，茶味寡淡
4	3.58	6	11.6	40.4	0.437	颜色透亮，酒香醇厚
7	3.69	6	11.1	41.3	0.485	酒体色深，酒香浓郁
10	3.75	6	10.7	39.9	0.566	酒体色深，苦涩味重

茶叶用量是决定最终茶酒风味的重要因素，不同量茶叶对发酵原酒的影响结果如表4所示。茶叶用量为1 g时，茶酒颜色较浅且混浊，茶香淡薄，发酵茶酒酒体风味不突出；茶叶用量为10 g时，茶汤苦涩味重，绿茶清香被掩盖，茶叶用量4 g时绿茶酒酒精度最高，品质最佳，所以选取4 g左右的茶叶用量进行正交试验。

2.1.2 蔗糖添加量对绿茶酒品质的影响

表5 不同蔗糖添加量发酵后原酒各项指标检测结果

Table 5 Effect of sugar addition on properties of green tea wine

蔗糖添加量/(g/L)	pH	SSC/%	酒精度/%	澄清度/%	色度	原酒风味
150	3.76	6	7.7	37.9	0.427	酒体混浊，酵母味重
170	3.69	7	9.5	41.9	0.430	酒体清澈，稍有涩味
190	3.72	7	11.1	42.6	0.431	酒体透亮，酒香清新
210	3.74	8	11.8	43.0	0.435	酒体透亮，酒香浓郁

酵母通过无氧呼吸将糖分转化为酒精，因此发酵液中的蔗糖添加量对发酵结果有直接影响。蔗糖添加量对发酵原酒的影响结果如表5所示。蔗糖添加量为190 g/L时所得茶酒风味最好。蔗糖添加量较低时酵母发酵不完全，产生酒精较少；蔗糖添加量过高时，绿茶酒酒精度高，但发酵时间长，残糖量高，且在高渗透压下酵母菌的代谢活动会受到抑制，所以选择蔗糖添加量在190 g/L左右进行进一步实验。

2.1.3 酵母接种量对绿茶酒品质的影响

表6 不同酵母用量发酵后原酒各项指标检测结果

Table 6 Effect of yeast inoculum size on properties of green tea wine

酵母接种量/(g/L)	pH	SSC/%	酒精度/%	澄清度/%	色度	原酒风味
2	3.54	8	11.6	43.2	0.423	酒体清凉, 酒香淡薄
5	3.75	7	11.6	43.5	0.434	酒体澄清, 香气协调
8	3.93	7	11.6	42.9	0.443	酒体澄清, 香气浓郁
11	3.96	4	12.5	38.7	0.462	酒体稍混, 酵母味重

酵母接种量对绿茶酒品质的影响结果如表6所示。当接种量为2 g/L时, 发酵缓慢, 残糖量高, 发酵不彻底; 接种量为11 g/L时, 发酵迅速, 酒精度高, 但原酒风味差。在发酵过程中, 随着酵母接种量的增加, 糖被降解速率加快, 生成的酒精速度加快。但接种量过大时, 营养物质消耗迅速, 代谢反应剧烈, 酒体品质下降, 所以选取酵母接种量为5 g/L左右进行后续实验。

2.2 绿茶酒发酵工艺的正交试验

表7 绿茶酒发酵工艺正交试验方案及结果

Table 7 Orthogonal array design and results for optimization of the fermentation process of green tea wine

试验号	A酵母菌接 种量/(g/L)	B茶用量/ (g/L)	C蔗糖添加 量/(g/L)	指标					
				感官 评分	pH	SSC/ %	酒精 度/%	澄清 度/%	色度
1	3	2	180	59	2.99	7.5	8.9	39.8	0.576
2	3	4	190	72	3.18	5.0	9.8	38.9	0.378
3	3	6	200	76	3.20	5.5	10.3	41.2	0.415
4	5	2	200	84	3.17	6.0	11.6	42.6	0.487
5	5	4	180	91	3.30	6.0	11.6	39.5	0.395
6	5	6	190	79	3.02	9.0	9.1	40.9	0.426
7	7	2	190	78	3.36	6.5	12.5	40.5	0.437
8	7	4	200	75	3.08	10.0	10.3	39.1	0.383
9	7	6	180	81	3.21	7.0	12.0	39.8	0.489
K_1	207	221	231						
K_2	254	238	229						
K_3	234	236	235						
k_1	69.00	73.67	77.00						
k_2	84.67	79.33	76.33						
k_3	78.00	78.67	78.33						
R	15.67	5.67	2.00						

绿茶酒发酵工艺的正交试验结果如表7所示, 不同因素对绿茶酒发酵的影响程度依次为酵母接种量>绿茶用量>蔗糖添加量。绿茶酒发酵的最佳条件为: 酵母接种量为5 g/L, 蔗糖添加量为200 g/L, 绿茶用量为4 g/L。

对优选的绿茶酒发酵工艺进行实验验证, 茶用量为4 g/L、蔗糖200 g/L、蜂蜜50 g/L、葡萄酒酵母接种量5 g/L、发酵温度28℃、发酵10 d, 过滤得绿茶酒pH值为3.54, 可溶性固形物含量为5%, 酒精度12%, 色度0.511, 感官评分93分, 酒体呈清透黄绿色, 酒香浓郁, 茶香怡人, 酸甜适中, 具有本品独特的风格。

2.3 绿茶酒质量标准^[20-23]

2.3.1 感官质量标准

外观: 清澈透明, 呈黄绿色, 无明显悬浮物和沉

淀物; 香气: 具有绿茶和酒的复合香气; 口感: 酒体丰满, 醇厚协调, 酸甜爽口; 风格: 具有本品特殊风格。

2.3.2 理化质量标准

酒精度: (12±0.2)%; 可溶性固形物含量≤6%;

总酸: (4.0±0.2) g/L。

2.3.3 卫生质量标准

符合GB2757—1981《蒸馏酒及配制酒卫生标准》。

2.4 绿茶酒发酵过程中茶多酚及儿茶素组分含量变化分析

2.4.1 绿茶酒发酵过程中茶多酚含量变化分析

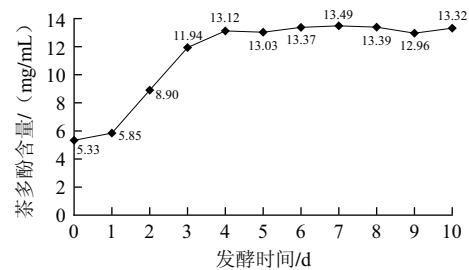


图2 绿茶酒发酵过程中茶多酚含量的变化

Fig.2 Changes in the contents of tea polyphenols during fermentation

如图2所示, 发酵过程中茶多酚的含量逐渐增加, 发酵起始变化较小, 发酵1~5 d迅速增加, 第5天比第1天增加123%, 随后发酵过程中茶多酚含量稳定^[24]。

2.4.2 绿茶酒发酵过程中儿茶素各组分含量变化分析

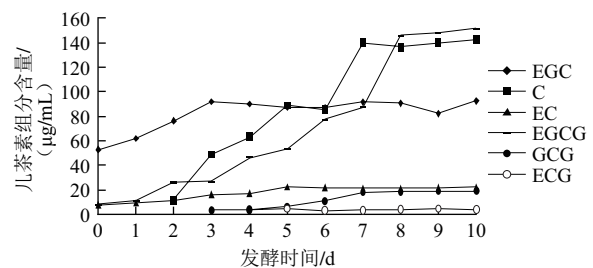


图3 绿茶酒发酵过程中儿茶素各组分含量的变化

Fig.3 Changes in the contents of catechins during fermentation

如图3所示, 6种儿茶素组分的含量都有所升高。其中两种酯型儿茶素EGC、GCG含量变化较小, 分别由起始的52.76 μg/mL和3.68 μg/mL上升为发酵结束的92.33 μg/mL和3.90 μg/mL; 表没食子儿茶素ECG和表儿茶素EC, 分别由起始的4.33 μg/mL和7.86 μg/mL上升为发酵结束的19.19 μg/mL和22.24 μg/mL。单儿茶素中儿茶素C和酯型儿茶素中的EGCG变化较大, C由起始的12.01 μg/mL增加到142.72 μg/mL, 增加了10.88倍, EGCG由8.26 μg/mL上升到151.38 μg/mL, 增加了17.33倍。C和EGCG在抗菌、消炎、抗氧化、降压降糖、防治神经损伤等方面都有显著作用^[25-26], 其含量增加对绿茶酒的保健作用有重要贡献。

2.5 绿茶酒发酵及陈酿过程中香气成分变化分析

表8 绿茶酒发酵过程中主要香气成分与相对含量变化比较
Table 8 Comparisons of major aroma components and relative contents during the fermentation process of green tea wine

分类	编号	分子式	名称	起始含量/%	发酵结束含量/%	陈酿后含量/%
醇类	1	C ₂ H ₆ O	乙醇	2.24	37.11	5.71
	2	C ₃ H ₈ O	丙醇		0.07	
	3	C ₄ H ₁₀ O	异丁醇	2.63	5.39	2.06
	4	C ₄ H ₁₀ O	正丁醇	0.02	0.03	
	5	C ₅ H ₁₂ O	异戊醇	27.40	30.63	13.27
	6	C ₆ H ₁₄ O	3-甲基-3-丁烯-1-醇		0.02	0.05
	7	C ₆ H ₁₄ O	2-庚醇			0.15
	8	C ₆ H ₁₄ O	3-甲基-1-戊醇	0.02	0.02	0.07
	9	C ₆ H ₁₄ O	正己醇			0.09
	10	C ₆ H ₁₄ O	3-辛醇			0.05
	11	C ₆ H ₁₄ O	2-辛醇			0.04
	12	C ₆ H ₁₄ O	3,7-二甲基-3-辛醇			0.06
	13	C ₆ H ₁₄ O	2-甲基-庚烯醇			0.11
	14	C ₆ H ₁₄ O	异辛醇	0.06	0.10	2.28
	15	C ₆ H ₁₄ O	2-壬醇	0.04	0.02	
	16	C ₆ H ₁₄ O	2-十六烷醇			0.04
	17	C ₆ H ₁₄ O	芳樟醇	0.34	0.23	1.31
	18	C ₆ H ₁₄ O	1-辛醇	0.08		
	19	C ₇ H ₁₆ O	1,2-二甲基-十六烷醇			0.31
	20	C ₇ H ₁₆ O	薄荷醇		0.24	0.53
	21	C ₇ H ₁₆ O	十五烷醇			0.03
	22	C ₇ H ₁₆ O	α -萜品醇	0.06	0.03	0.23
	23	C ₇ H ₁₆ O	环十二醇	0.09	0.03	
	24	C ₇ H ₁₆ OS	3-甲硫基丙醇	0.10		
	25	C ₇ H ₁₆ O	正癸醇	0.13		0.18
	26	C ₇ H ₁₆ O	1-十一醇		0.02	
	27	C ₇ H ₁₆ O	(<i>r</i>)-(+)- β -香茅醇	0.53		0.97
	28	C ₈ H ₁₈ O	橙花醇			0.43
	29	C ₈ H ₁₈ O	iso-香叶醇			0.10
	30	C ₈ H ₁₈ O	香叶醇	0.08		
	31	C ₈ H ₁₈ O	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇		0.02	
	32	C ₈ H ₁₈ O	苯乙醇	7.39	3.51	1.53
	33	C ₈ H ₁₈ O	未知物质			0.27
	34	C ₈ H ₁₈ O	月桂醇	0.57	0.27	0.56
	35	C ₈ H ₁₈ O	橙花叔醇	0.19	0.03	0.24
	36	C ₈ H ₁₈ O	柏木脑			0.17
	37	C ₈ H ₁₈ O ₂	3,5-二甲氧基苯甲醇	0.02		
	38	C ₈ H ₁₈ O	合欢醇	0.06	0.03	
	39	C ₈ H ₁₈ O	1-十六烷醇		0.07	
酯类	1	C ₄ H ₈ O ₂	乙酸乙酯	0.76	2.93	0.21
	2	C ₅ H ₁₀ O ₂	丙酸乙酯	0.03		
	3	C ₆ H ₁₂ O ₂	异丁酸乙酯	0.44	0.48	0.14
	4	C ₆ H ₁₂ O ₂	乙酸异丁酯	0.09	0.08	
	5	C ₆ H ₁₂ O ₂	丁酸乙酯	0.18	0.14	
	6	C ₆ H ₁₀ O ₄	丁二酸二丙酯		0.02	
	7	C ₆ H ₁₂ O ₂	2-甲基丁酸乙酯	0.08	0.05	0.04
	8	C ₆ H ₁₂ O ₂	异戊酸乙酯	0.09	0.05	
	9	C ₆ H ₁₂ O ₂	乙酸异戊酯	4.01	1.81	0.15
	10	C ₆ H ₁₂ O ₂	己酸甲酯		0.02	
	11	C ₆ H ₁₂ O ₂	正己酸乙酯	4.08	0.90	0.21
	12	C ₆ H ₁₂ O ₂	庚酸乙酯	0.06	0.01	
	13	C ₇ H ₁₄ O ₂	乳酸乙酯		0.02	

续表8

分类	编号	分子式	名称	起始含量/%	发酵结束含量/%	陈酿后含量/%
酯类	14	C ₈ H ₁₆ O ₂	2-乙基己醇乙酸酯		0.01	
	15	C ₈ H ₁₆ O ₂	辛酸乙酯	14.15	1.03	0.44
	16	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	己酸异戊酯	0.04		
	17	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	壬酸乙酯	0.17		
	18	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	异戊酸香叶酯	0.05	0.04	0.04
	19	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	正辛酸异丁酯	0.04		
	20	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	癸酸乙酯	7.30	0.43	0.27
	21	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	辛酸异戊酯	0.32		
	22	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	反式-4-癸烯酸乙酯	0.18	0.14	
	23	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	反式-2-癸烯酸乙酯		0.22	
	24	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	十一酸乙酯	0.04		
	25	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	邻苯二甲酸二丁酯		0.03	
	26	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	苯乙酸乙酯		0.03	
	27	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	乙酸苯乙酯	0.54	0.23	
	28	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	月桂酸乙酯	1.07	0.20	0.55
	29	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1,2-二甲基-3-羧基-2,4,4-三甲基戊基丙酸酯	0.03	0.01	0.34
	30	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	2-甲基-1-(1,1-二甲基乙基)-2-甲基-4,3-丙二基丙酸酯	0.10	0.63	5.57
	31	C ₁₄ H ₂₈ O ₄	2,2,4-三甲基-1,3-戊二酸二异丁酯			0.36
	32	C ₁₅ H ₃₀ O ₄ P	磷酸三丁酯		0.34	14.95
	33	C ₁₅ H ₃₀ O ₄	丁二酸二异丁酯	0.14		
	34	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	2,8-二甲基十二烷酸甲酯	0.02		
	35	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	丙烯酸十二酯			0.15
	36	C ₁₅ H ₃₀ O ₄	壬二酸二乙酯	0.44	0.18	5.66
	37	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	肉桂酸乙酯	0.22	0.05	
	38	C ₁₆ H ₃₂ O ₄	己二酸二异丁酯			0.90
	39	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	肉豆蔻酸乙酯	0.10		
	40	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	己酸-2-苯乙酯	0.04		
	41	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	苯甲酸-2-乙基己酯	0.06		
	42	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	癸酸异戊基酯			0.20
	43	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	棕榈酸乙酯	0.22	0.21	0.15
	44	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	乙酸辛酯			0.58
	45	C ₁₈ H ₃₆ O ₄	邻苯二甲酸二甲酯	0.07	0.03	0.36
	46	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	丙位十二内酯	0.03		
	47	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	蓖麻油酸甲酯			0.05
	48	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	硬脂酸乙酯		0.02	
	49	C ₂₀ H ₄₀ O ₄	邻苯二甲酸-4-庚基异丁基酯			18.61
	50	C ₂₀ H ₄₀ O ₄	邻苯二甲酸二异丁酯	1.03	0.76	0.52
	51	C ₂₀ H ₄₀ O ₃	二乙醇二乙酸酯		0.36	
酸类	1	C ₂ H ₄ O ₂	乙酸	0.99	0.96	0.32
	2	C ₃ H ₄ O ₂	2-甲基丙酸	0.95	0.72	0.21
	3	C ₄ H ₈ O ₂	2-甲基己酸	0.95	0.56	
	4	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	1,3-二甲基-癸酸			0.31
	5	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	(<i>E</i>)-11-二十烯酸			0.04
	6	C ₄ H ₈ O ₂	己酸	0.44	0.27	
	7	C ₆ H ₁₂ O ₂	辛酸	6.01	3.47	0.46
	8	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	3-羧基乙酯-十三烷酸	0.07	0.03	
	9	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	壬酸	0.20	0.09	0.43
	10	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	癸酸	2.25	1.20	
	11	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2-乙基己基酯-对甲基苯甲酸			0.21
	12	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	十二烷酸	0.13	0.08	0.39
	13	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	十六烷酸		0.05	0.09
醛类	1	C ₆ H ₁₀ O	异丁醛二乙缩醛		0.01	
	2	C ₆ H ₁₀ O	辛醛	0.03	0.02	
	3	C ₆ H ₁₀ O	甲基壬醛		0.03	
	4	C ₆ H ₁₀ O	壬醛	0.16	0.08	0.10
	5	C ₉ H ₁₈ O	视黄醛			0.05
	6	C ₉ H ₁₈ O	癸醛	0.18	0.07	0.12
	7	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	癸醛二乙缩醛		0.01	
	8	C ₁₄ H ₂₈ O	反式-2-癸烯醛		0.06	
	9	C ₁₅ H ₃₀ O	1-羧基-3,7,11-三甲基-6,10-十一碳二烯醛	0.20	0.06	

续表8

分类	编号	分子式	名称	起始含量/%	发酵结束含量/%	陈酿后含量/%
酯类	1	C ₆ H ₁₀ O	2-庚酮			0.05
	2	C ₆ H ₁₀ O	3-辛酮			0.03
	3	C ₆ H ₁₀ O	6-甲基-5-庚烯-2-酮			0.26
	4	C ₆ H ₁₀ O	2-壬酮	0.12		
	5	C ₁₀ H ₁₈ O	2-(1-甲基庚基)-环己酮			0.28
	6	C ₁₀ H ₁₈ O	2-SEC-丁基环己酮			0.33
	7	C ₁₁ H ₂₀ O	甲基壬基甲酮	0.02		
	8	C ₁₆ H ₃₀ O	2,4,4-三甲基-3-(3-甲基丁基)-环己-2-烯酮	0.05		0.71
	9	C ₁₁ H ₂₀ O	香叶基丙酮	0.20	0.08	0.43
	10	C ₁₆ H ₃₀ O	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.09	0.05	
	11	C ₁₅ H ₂₈ O	巨豆三烯酮			0.04
酚类	1	C ₆ H ₄ O	2,6-二叔丁基对甲酚	0.55	0.23	0.40
	2	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	4-乙基-2-甲氧基苯酚			0.13
	3	C ₁₀ H ₁₂ O	3,5-二叔丁基苯酚		0.03	
	4	C ₁₀ H ₁₂ O	2,4-二叔丁基苯酚			0.13
	5	C ₁₀ H ₁₂ O	2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚			0.10
烃及其衍生物	1	C ₆ H ₁₄ O ₂ Si ₃	六甲基环三硅氧烷			0.04
	2	C ₆ H ₁₀ O ₂	2,4,5-三甲基-1,3-二氧戊环	0.07		
	3	C ₆ H ₁₄ O ₂ Si ₄	八甲基环四硅氧烷			0.11
	4	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1-(1-乙氧基乙氧基)-丁烷		0.02	
	5	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ Si	三甲基硅醇	0.09	0.05	0.06
	6	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	1-(1-乙氧基乙氧基)-戊烷	0.03	0.07	
	7	C ₁₀ H ₁₈ O ₂ Si ₃	十甲基环五硅氧烷	0.03		0.09
	8	C ₁₀ H ₁₈	苯乙烷		0.02	0.07
	9	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ Si ₆	环己硅氧烷	0.03		0.06
	10	C ₁₅ H ₃₂	2,6,10-三甲基-十二烷	0.03		
	11	C ₁₄ H ₃₀	正十四烷			0.24
	12	C ₁₄ H ₂₆ O ₂ Si ₆	十四甲基六硅氧烷			0.02
	13	C ₁₆ H ₃₀ O	3,6-二氢-4-甲基-2-(2-甲基-1-丙基)-2H-吡喃			0.07
	14	C ₁₉ H ₄₀	十九烷		0.03	
	15	C ₁₅ H ₃₂	正十五烷			0.33
	16	C ₁₅ H ₂₆ O	茶香螺烷			0.09
	17	C ₁₅ H ₂₆ NS	4-甲基-5-乙基噻唑		0.03	0.19
	18	C ₁₆ H ₃₄	正十六烷	0.10	0.06	0.94
	19	C ₁₆ H ₃₀ O ₂ Si ₇	未知物质	0.13	0.16	0.46
	20	C ₁₈ H ₃₈	2,6,10-三甲基十五烷		0.06	
	21	C ₁₈ H ₃₈	2,6,10,14-四甲基十五烷		0.13	
	22	C ₁₉ H ₃₈	2-甲基-十七烷			0.41
	23	C ₁₇ H ₃₆	十七烷			1.14
	24	C ₁₉ H ₃₈	蒽			0.10
	25	C ₁₈ H ₃₈	正十八烷	0.14	0.07	
	26	C ₁₂ H ₁₂	1,7-二甲基萘	0.06		
	27	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	八(乙二氧基)-(十二烷基)醚	0.03	0.02	0.04
	28	C ₂₀ H ₃₈ NO	4-十八烷基-吡啶			0.17
	29	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	2,6-二叔丁基氢醌	0.03		
	30	C ₁₆ H ₃₀	2,2,5,5-四甲基联苯基	0.28	0.03	
	31	C ₁₆ H ₃₀ O	2,3-二氢苯并吡喃			0.33
	32	C ₂₅ H ₅₂	二十五烷	0.01		

发酵初始、发酵结束及陈酿的绿茶酒检出各类成分的相对含量见表8和图4, 结果显示发酵初始、发酵结束及陈酿的绿茶酒分别检测出香气成分87、88种和94种, 各占检测出挥发性成分相对含量的92.93%、98.26%和91.87%。其中发酵前茶汤中检测出醇类物质20种, 酯类物质34种, 酸类、醛类、酮类、酚类物质各9、4、5、1

种, 烃及其衍生物14种; 发酵结束后绿茶酒中检测出醇类物质20种, 酯类物质32种, 酸类、醛类、酮类、酚类物质各10、8、2、2种, 烃及其衍生物14种; 陈酿后的绿茶酒中检测出醇类物质27种, 酯类物质23种, 酸类、醛类、酮类、酚类物质各9、3、8、4种, 烃及其衍生物20种。

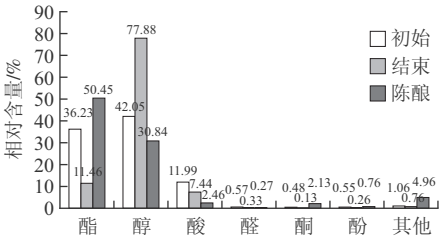


图4 绿茶酒发酵过程中主要香气成分与相对含量变化
Fig.4 Comparisons of different groups of aroma components and their relative contents during the fermentation process of green tea wine

发酵初始阶段样品中, 含量较高的物质有异戊醇(27.40%)、苯乙醇(7.39%)、癸酸乙酯(7.30%)、异丁醇(2.63%), 其中苯乙醇和癸酸乙酯是绿茶的特征香气成分^[27], 其嗅觉阈值较低, 香气值很高, 而且在发酵过程中含量不断减少, 此阶段的含量最高, 使此时发酵液仍显示茶香特征。发酵结束后样品香气成分中, 含量较高的物质有乙醇(37.11%)、异戊醇(30.63%)、异丁醇(5.39%)、苯乙醇(3.51%)、辛酸(3.47%)、乙酸乙酯(2.93%), 此阶段醇的含量大幅度提高, 占到总香气成分的77.88%, 其他种类成分较初始阶段均有所减少, 此时的酒样主要因大量醇类积累而显示浓重酒香。

陈酿后的绿茶酒检测结果显示, 醇类物质含量下降为30.84%, 酯类物质的含量升高到50.45%。醇类物质含量减少, 但种类数由发酵结束时的20种增加到27种, 橙花叔醇(0.24%)有像玫瑰、铃兰和苹果花的气息, 正己醇(0.09%)有水果香气和青草味, 多种醇类物质协同作用为陈酿绿茶酒提供醇厚酒香。酯类物质中月桂酸乙酯(0.55%)具有优雅的脂香和蜜香花香等香气, 辛酸乙酯(0.44%)有令人愉快的花果香气和白兰地酒香, 正己酸乙酯(0.21%)有强烈的果香和酒香香气, 乙酸异戊酯(0.15%)较强的新鲜果香, 棕榈酸乙酯(0.15%)有苹果和菠萝似香味, 这些酯类含量较低但香味独特, 在其他类型茶酒和果酒中也有检出^[19,27], 说明这些酯类是提供酒体香气的重要成分。

在发酵和陈酿过程中, 酸类成分含量逐渐减少, 发酵初始时占总香气成分的11.99%, 发酵结束时占总香气成分的7.44%, 陈酿结束后仅占总香气成分的2.46%, 可见随着发酵和陈酿的进行, 绿茶酒的挥发性酸不断降低。醛类物质随着发酵进行不断减少, 酮类、酚类和烃

及其衍生物在陈酿过程中有所增加。壬醛(0.10%)、癸醛(0.12%)、香叶基丙酮(0.43%)、6-甲基-5-庚烯-2-酮(0.26%)、2,6-二叔丁基对甲酚(0.40%)、2,4-二叔丁基苯酚(0.13%)、正十六烷(0.94%)、正十四烷(0.24%)、正十五烷(0.33%)、茶香螺烷(0.09%)、十七烷(1.14%)、萘(0.10%)等物质,均为构成绿茶香气的主要成分^[28],在陈酿后的绿茶酒样中检出,说明这些物质对绿茶酒独特的清新茶香有贡献。

3 结 论

绿茶酒发酵工艺参数为:绿茶用量为4 g/L、蔗糖添加量为200 g/L、蜂蜜用量为50 g/L、葡萄酒酵母接种量为5 g/L、发酵温度28 ℃、发酵时间10 d,发酵后的绿茶酒酒精度为12%,色泽清透,口感醇柔,具有本品的独特风格,符合绿茶酒质量标准。

绿茶酒发酵过程中6种儿茶素组分的含量均有所升高,EGC、EC、GCG、ECG发酵前期平稳增加,后期趋于稳定,C和EGCG变化较大,分别增加了10.88倍和17.33倍;绿茶酒中茶多酚含量逐渐增加,后期趋于稳定。

发酵初始、发酵结束及陈酿的绿茶酒分别检测出香气成分87、88种和94种,各占检测出挥发性成分相对含量的92.93%、98.26%和91.87%。醇类物质在各阶段样品检出的香气成分中含量均较高,酯类物质含量在发酵结束后相对含量较低,陈酿过程中又升高,酸类物质随发酵和陈酿的进行而减少,醛类、酮类和酚类物质相对含量较低,但含量和种类也有较大变化,烃及其衍生物的含量和种类在陈酿阶段大幅增加。多种香气成分协同作用,使发酵绿茶酒具有独特风味。

参考文献:

- [1] 励建荣,陆海霞.茶叶产品开发现状与进展[J].食品科学,2004,25(2):193-199.
- [2] 江用文.中国茶叶加工及深加工现状[J].中国茶叶,2008,30(8):4-6.
- [3] 王家林,王煜,吕丽丽.茶酒的保健作用[J].食品研究与开发,2011,32(8):133-136.
- [4] 卫春会,罗惠波,豆永强.我国茶酒生产现状及发展[J].酿酒科技,2007(10):126-129.
- [5] 徐洁昕.茶酒的酿酒技术研究进展[J].酿酒科技,2010(10):86-89.
- [6] 高飞.绿茶酒的研制[J].酿酒科技,2004(2):105-106.
- [7] 周丹丹,高逢敬,理延云.发酵型茶叶酒生产工艺的研究[J].酿酒科技,2010(6):72-74.
- [8] 张帅,董基,陈少扬.发酵型铁观音茶酒的研制[J].食品工业科技,2008,29(10):159-161.
- [9] 赵生元.红景天青稞茶酒的试验与研究[J].酿酒科技,2007(4):107-108.
- [10] 左勇.发酵法制备红茶菌酒饮料工艺及稳定性研究[J].食品科学,2005,26(7):137-140.
- [11] 钟怀利.浓香型苦丁茶酒的研制[J].酿酒科技,2005(2):90-91.
- [12] 罗龙新.茶饮料加工过程中主要化学成分的变化及对品质的影响[J].饮料工业,1999,2(2):26-30.
- [13] 姜毅,黎庆涛,潘路路.蔗汁茶酒发酵工艺研究[J].中国酿造,2009,28(6):166-169.
- [14] 王福荣.酿酒分析与检测[M].北京:化学工业出版社,2005:96-162.
- [15] 中国轻工业联合会.GB/T21733—2008 茶饮料[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [16] 朱宝镛,戴仁泽,赵光整.葡萄酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,1995.
- [17] BRONNER W E, BEECHER G R. Method for determining the content of catechins in tea infusions by high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 805(1): 137-142.
- [18] 郭静,岳田利,袁亚宏.基于SPME-GC/MS的猕猴桃酒香气成分研究[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2007,35(6):89-93.
- [19] 邱新平,李立祥,赵常锐.发酵型绿茶酒香气成分的GC-MS初步分析[J].酿酒科技,2011(9):100-104.
- [20] 王煜,王家林.发酵型绿茶酒的研究[J].中国酿造,2010,29(9):163-167.
- [21] 刘蓉燕,顾仁勇.秦简茶酒的工艺研究[J].现代食品科技,2008,24(11):1169-1172.
- [22] 刘锐,黄佩鸾,刘本国.发酵型茶酒生产工艺[J].食品研究与开发,2011,32(4):111-114.
- [23] 朱俊晨,彭坚.姜汁茶生产工艺条件的研究[J].食品科学,2001,22(11):48-50.
- [24] JAYASUNDARA J W K K, PHUTELA R P, KOCHER G S. Preparation of an alcoholic beverage from tea leaves[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2008, 114(2): 111-113.
- [25] 毛清黎,施兆鹏,李玲.茶叶儿茶素保健及药理功能研究新进展[J].食品科学,2007,28(8):584-589.
- [26] 林亲录,刘湘新,殷萍.儿茶素对动物血清SOD的影响[J].食品科学,2001,22(11):53-56.
- [27] THIELECKE F, BOSCHMANN M. The potential role of green tea catechins in the prevention of the metabolic syndrome: a review[J]. Phytochemistry, 2009, 70(1): 11-24.
- [28] 刘拉平,史亚歌,张瑞明.午子绿茶香气物质固相微萃取GC-MS分析[J].西北植物学报,2007(2):163-168.