

柑橘果酒酿造过程中挥发性风味化合物的变化

康明丽^{1,2}, 潘思轶^{1,*}, 范 刚¹, 郭小磊²

(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070; 2. 河北科技大学生物科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘 要: 分别以大叶尾张蜜柑澄清果汁及带渣果汁为原料, 接种酿酒酵母后以固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分别分析酿造7、14、21、28、35 d后果酒中的挥发性风味物质, 并采用气相色谱-质谱-嗅觉测量法描述化合物的气味性质并确定气味强度。结果表明: 澄清果汁组及带渣果汁组中分别检测出78种及76种, 主要包括烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、酸类; 其中酯类是最主要的风味物质, 占总量的60%以上, 其次是醇类物质, 二者在整个过程中均占总量的80%以上。其中, 辛酸乙酯、癸酸乙酯及正己酸乙酯是主要的酯类化合物; 苯乙醇及1-戊醇是含量最多的高级醇类, 在酿造过程中分别呈现降低和升高的趋势, 澄清果汁组及带渣果汁组在酿造35 d后含量分别为10.72、59.58 $\mu\text{g/L}$ 和8.75、83.17 $\mu\text{g/L}$ 。采用气相色谱-嗅觉测量法结合质谱检测技术得出, 2种不同原料对果酒的挥发性风味物质有重要的影响: 以柑橘澄清果汁为原料的果酒香气做出主要贡献的特征香味的物质主要有7种, 分别为甲酸异戊酯、正己酸乙酯、*D*-柠檬烯、苯乙醛、苯乙醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯, 占总量的68.04%; 而对于以带渣果汁为原料的果酒中, 分别是丙烯酸2-乙基己酯、正己酸乙酯、苯乙醛、辛酸乙酯、苯乙醇、癸酸乙酯, 占总量的48.10%, 略有差异。

关键词: 大叶尾张蜜柑; 挥发性风味化合物; 风味; 酿造

Changes in Volatile Compounds in Satsuma Mandarin Wine with Different Fermentation Periods

KANG Mingli^{1,2}, PAN Siyi^{1,*}, FAN Gang¹, GUO Xiaolei²

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. College of Bioscience and Bioengineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: In this study, Satsuma mandarin juices with and without pomace were used to ferment wine after being inoculated with active dry wine yeast. The volatile flavor compounds of orange wines fermented for 7, 14, 21, 28, and 35 d were analyzed by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). Gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) was used to describe the odor properties and determine their intensities. The results showed that 78 and 76 volatile compounds were detected in the juice wines with and without pomace, including hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, esters, and acids. Among them, esters were the most important flavor compounds, accounting for more than 60% of the total volatile compounds, followed by alcohols. Octanoic acid ethyl ester, ethyl decanoate, and caproic acid ethyl ester were the main ester compounds while phenylethyl alcohol and 1-amyl alcohol were the main alcohols with contents of 10.72, 59.58 $\mu\text{g/L}$ and 8.75, 83.17 $\mu\text{g/L}$ in the 35-d fermented juices with and without pomace. The results of GC-MS-O indicated that the presence of pomace had a significant impact on the volatile flavor compounds of wine. Seven characteristic flavor substances were found in the wine without pomace: isopentyl formate, ethyl caproate, *D*-limonene, phenylacetaldehyde, ethyl caprylate, ethyl decanoate and phenethyl alcohol, and ethyl caproate, phenylacetaldehyde, phenethyl alcohol, ethyl caprylate, and ethyl decanoate were the characteristic flavor compounds in the wine with pomace, accounting for more than 68.04% and 48.10%, respectively. Slight difference existed.

Key words: Satsuma mandarin; volatile compounds; flavor; fermentation

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)18-0155-07

doi:10.7506/spkx1002-6630-201518028

温州蜜柑 (Satsuma mandarin) 大叶尾张 (Owari) 是世界上最大的贸易水果——柑橘的一种, 是我国主要

的柑橘种类; 果实具有色香味美、高营养、高品质的特点, 深受消费者的喜爱^[1-3]。近年, 在倡导水果产业多

收稿日期: 2015-01-10

作者简介: 康明丽 (1973—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为农产品加工化学。E-mail: kmingli@hebust.edu.cn

*通信作者: 潘思轶 (1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品加工化学。E-mail: pansiyi@mail.hzau.edu.cn

元化发展的指引下,发展柑橘果酒不仅能够体现柑橘果品的风味特色,而且能够保持其果实中的部分营养和保健功效,柑橘果酒以其独特的生物功能受到消费者的喜爱^[4-5]。另外,由于我国柑橘果的加工方式及水平较低,因此对柑橘果酒的研究有利于柑橘果业的可持续发展^[6]。香气是评价柑橘果实及其加工产品内在品质的重要指标,香气的好坏直接影响着柑橘果酒的风味品质和消费者的选购心理。现阶段评价香气的学术手段主要是分析其中挥发性风味化合物的指标^[7]。潘训海^[8]、陈茂彬^[9]、Selli^[10-12]、Mingorance-Cazorla^[13]等分别通过收集不同果酒中挥发性风味物质的方法对以柑橘、葡萄等为原料的果酒风味进行了研究,并根据分析结果对发酵工艺、酵母育种等参数进行了优化。但是目前对以柑橘果带渣果汁及澄清果汁为原料的果酒风味研究还未见报道。因此,本研究以带渣果汁及澄清果汁为原料,通过分析果酒酿造过程中的风味变化确定果酒的风味特色,并通过气相色谱-质谱-嗅闻(gas chromatography-mass spectrometer-olfactometer, GC-MS-O)法确定化合物的风味强度,以期对柑橘果业的发展提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

完熟温州蜜柑品种大叶尾张品系柑橘。采自湖北松滋淦水柑橘厂赵野橘园。采收时间为2010年11月17号,果实的可溶性固形物含量为11.2%,总酸含量为0.90%,pH 3.81,固酸比为13.95,出汁率为39.28%。

酿酒活性干酵母 市售;果胶酶(分析纯, 10^5 U/mL) 上海杰兔公司;环己酮(色谱纯) 美国Supelco公司;无水硫酸钠、蔗糖、氯化钠、NaOH、偏重亚硫酸钾、乙醇、酚酞(均为分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

2000JP离心式榨汁机 南通金橙机械有限公司;WYT-J型手持糖度计 成都光学厂;PB-10型酸度计 德国Sartorius公司;固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)装置及萃取纤维头 美国Supelco公司;6890N-5975 GC-MS仪、微量进样器(10 μ L) 美国安捷伦公司;GC-O嗅探器 荷兰ATAS&GL公司。

1.3 方法

1.3.1 工艺流程

澄清汁发酵组(组1):柑橘果→分选、清洗→去皮→榨汁→带渣原汁→过滤→果胶酶澄清处理→离心→澄清汁→调酸、调糖→灭菌、过滤→接入酵母→主发酵→灭菌、过滤→原酒。

带渣原汁发酵组(组2):柑橘果→分选、清洗→去皮→榨汁→带渣原汁→调酸、调糖→灭菌→接入酵母→主发酵→灭菌、过滤→原酒。

1.3.2 主要技术要点

带渣原汁:选择新鲜的柑橘果5 kg,经清洗、去皮、去筋络后榨汁5 min,得到带渣原汁;澄清汁:称取一定量的带渣原汁,过滤后按照20 U/g添加果胶酶进行澄清处理,离心过滤后得到澄清汁;调酸、调糖:加入蔗糖,调节可溶性固形物含量为22 °Brix;加入偏重亚硫酸钾调节总酸至质量分数0.90%(约0.43 g/100 g果汁);接入酵母:将活化后的干酵母以质量分数0.2%添加至不同果汁中(干酵母活化条件:加入10倍质量分数2%蔗糖水,40 °C复水活化30 min),SO₂的添加量为80 mg/L;主发酵:将调整好的果汁分装在15个灭菌带盖玻璃瓶中,用6层纱布蒙住瓶口,保持在(29±1) °C左右分别发酵7、14、21、28、35 d。重复测定3次。

1.3.3 指标测定

1.3.3.1 理化指标测定

可溶性固形物含量测定:参照GB/T 12143.1—1989《软饮料中可溶性固形物的测定方法》测定。总酸测定:参照GB/T 12456—2008《食品中总酸的测定》滴定法测定。pH值测定:参照GB/T 10468—1989《水果和蔬菜产品pH值的测定》方法测定。固酸比测定:固形物含量与可滴定酸含量之比。还原糖含量测定:参照GB/T 5009.7—2008《食品中还原糖的测定》方法测定。理化指标重复测定3次。

1.3.3.2 柑橘果酒中挥发性风味化合物的提取^[1]

运用SPME法对柑橘果酒中的香气物质进行提取。将SPME的萃取头聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS) 50 μ m在GC的进样口老化,载气体积流量为1.2 mL/min,老化温度270 °C,老化时间1 h。

准确移取10 mL不同发酵时期的柑橘果酒于25 mL螺口进样瓶中,加入3.6 g NaCl,以促进香气成分的挥发。加入内标物环己酮50 μ L(0.946 mg/mL溶于乙醇),用聚四氟乙烯隔垫密封,于磁力搅拌器上平衡15 min,平衡温度为40 °C。平衡后将SPME纤维萃取头通过隔垫插入进样瓶内,插入深度为1 cm,推出纤维头,使纤维头置于螺口进样瓶顶空进行吸附,吸附时间为40 min,然后取出萃取头,再将萃取头插入GC进样口,插入深度为2 cm,推出纤维头,解吸5 min。

1.3.3.3 柑橘果酒中挥发性风味化合物的GC-MS分析^[1]

GC条件:HP-5弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m);He流量1.2 mL/min;无分流进样;进样口温度250 °C;升温程序:起始柱温40 °C保持3 min,以3 °C/min的速率升到160 °C,保持2 min,然后以8 °C/min的速率升至220 °C,保持3 min。

MS条件：电子电离源；电子能量70 eV；灯丝发热电流0.25 mA；电子倍增器电压1 000 V；离子源温度230 ℃；接口温度280 ℃；扫描速率全程35~350 u/s。

1.3.3.4 柑橘果酒中挥发性风味化合物的定性、定量分析^[14]

定性分析采用GC-MS联用仪进行分析鉴定，并运用NIST 05谱库进行初步检索。再利用C₆~C₂₀正构烷烃计算出每种香气物质的保留指数，并结合参考文献的保留指数进行比对。

定量分析采用内标法，内标物为环己酮（0.946 mg/mL 无水乙醇），按下式计算：

$$w_i = f'_i \frac{A_i}{A_s} \times w_s$$

式中： w_i 为挥发性风味化合物含量/（μg/L）； w_s 为加入内标物质量/μg； A_i 和 A_s 分别为待测组分和内标物的峰面积； f'_i 为待测组分对内标物的质量相对校正因子。

1.3.4 柑橘果酒的GC-O人工嗅辨分析^[15]

GC-O在GC柱末端安装分流口，分流样品到氢火焰离子化检测器和品评师嗅闻端口。先进行物质的分离，气味物质被逐一测定，最后得到多个气味组分，再测定气味物质，所测色谱峰与吸闻气味的相应关系由品评师来确定。

特征香气组分的鉴定必须有人体嗅觉感官分析的参与才能完成。由来自华中农业大学食品科技学院的3名学生组成品评小组，对发酵前柑橘果汁和末期的柑橘果酒样品进行嗅辨分析，这些同学拥有GC-O嗅闻实践经验，曾经参加过GC-O嗅辨实验。品评员不仅要描述化合物的气味性质，还要确定气味强度。每个样品进行3次平行测定。

1.4 数据分析

所有数据利用Microsoft Excel 2007进行统计作图处理，用SAS 9.2进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 不同果汁来源果酒的理化指标分析

表1 组1不同发酵时期柑橘果酒的理化成分分析

Table1 Physicochemical properties of wine without pomace during different fermentation periods

理化指标	发酵时间/d					
	0	7	14	21	28	35
可溶性固形物含量/%	12.22±0.52 ^b	20.51±0.98 ^a	6.21±0.43 ^c	6.12±0.51 ^c	5.92±0.39 ^c	5.86±0.33 ^c
pH	3.81±0.11 ^a	3.90±0.08 ^a	3.89±0.09 ^a	3.94±0.12 ^a	3.96±0.08 ^a	3.97±0.10 ^a
总酸含量/%	0.90±0.05 ^a	0.85±0.03 ^a	0.88±0.04 ^a	0.90±0.05 ^a	0.91±0.04 ^a	0.91±0.05 ^a
固酸比	13.95±0.73 ^b	25.90±1.32 ^a	15.37±0.89 ^b	11.05±0.72 ^c	8.44±0.62 ^d	6.37±0.37 ^c
还原糖含量/%	9.21±0.44 ^a	8.62±0.18 ^b	5.87±0.15 ^c	2.01±0.17 ^d	—	0.31±0.13 ^c

注：—未检测出。每行肩标不同字母表示差异显著， $P<0.05$ 。表2同。

表2 组2不同发酵时期柑橘果酒的理化成分分析

Table2 Physicochemical properties of wine without pomace during different fermentation periods

理化指标	发酵时间/d					
	0	7	14	21	28	35
可溶性固形物含量/%	12.22±0.52 ^b	20.53±0.89 ^a	6.42±0.37 ^c	6.54±0.28 ^c	5.95±0.41 ^c	6.02±0.39 ^c
pH	3.81±0.11 ^a	3.86±0.13 ^a	3.87±0.08 ^a	3.85±0.07 ^a	3.83±0.09 ^a	3.82±0.05 ^a
总酸含量/%	0.90±0.05 ^a	0.86±0.05 ^a	0.87±0.05 ^a	0.90±0.06 ^a	0.91±0.04 ^a	0.92±0.06 ^a
固酸比	13.95±0.73 ^b	25.60±1.21 ^a	14.89±0.89 ^b	10.85±0.68 ^c	7.95±0.31 ^d	6.50±0.28 ^c
还原糖含量/%	9.21±0.44 ^a	9.53±0.75 ^a	4.67±0.31 ^b	2.89±0.22 ^c	—	0.63±0.18 ^d

不同柑橘果汁果酒在不同发酵阶段中的可溶性固形物、pH值、总酸及还原糖含量如表1、2所示。与果汁相比，果酒中可溶性固形物及固酸比有显著的增加（ $P<0.05$ ），而其余理化成分无明显的区别。另外，不同组在发酵过程中，还原糖有明显的降低过程，并且在28 d时，2组均为检测到还原糖的存在，可能的原因是该过程中绝大多数的糖类物质被分解利用，随着发酵过程的继续进行，大分子糖类逐渐分解，在发酵35 d后检测到少量还原糖的存在；而其余成分在发酵14 d后，变化趋势较小。

2.2 柑橘果酒的挥发性风味化合物分析

2.2.1 不同果汁原料对果酒中挥发性化合物种类的影响

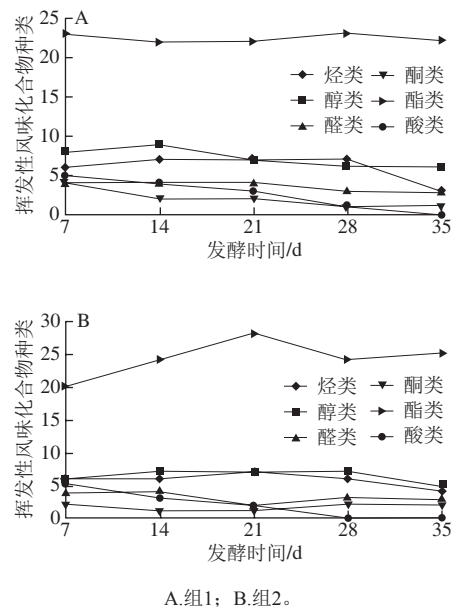


图1 不同处理组发酵过程中不同挥发性风味化合物种类变化

Fig.1 Changes in the numbers of volatile compounds belonging to different chemical classes during different fermentation periods

由图1可知，对于不同果汁原料，挥发性风味化合物主要可以归纳为烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、酸类，并且总数量呈明显的降低趋势（ $P<0.05$ ）；其中，酯类及醇类是主要的挥发性风味化合物，在整个发酵过程中其种类均占总量的60%以上。在发酵过程中酸类及烃类种类有明显的降低过程。对比不同原料组可以发

现, 2组中变化差异最大的是酯类物质的数量, 主要表现在酿造过程中, 组1无明显变化, 而组2酯类物质有明显的增加后降低的趋势。可能的原因是不同的酿造果汁原料中固酸比及可溶性固形物含量的发酵分解过程及产物的种类影响了过程中挥发性风味化合物的种类。

2.2.2 不同果汁原料对果酒中挥发性化合物含量影响

由图2和表2可知, 在2种果汁酿造过程中, 挥发性风味化合物分别检测出78种和76种。可以看出, 柑橘果酒在酿造过程中风味物质是一个动态变化的过程, 从而使不同酿造过程的果酒呈现不同的风味特征。因此, 控制果汁的酿造时间对控制产品的风味有重要的作用。另外, 从表2及图2可以看出, 酯类是最主要的风味物质, 其含量占总挥发性成分的60%以上, 其次是醇类物质, 二者在整个过程中均占总量的80%以上。由此得出, 柑橘果酒中主要的挥发的性成分为醇类及酯类化合物, 与前人对于果酒的研究结果相似^[14]。

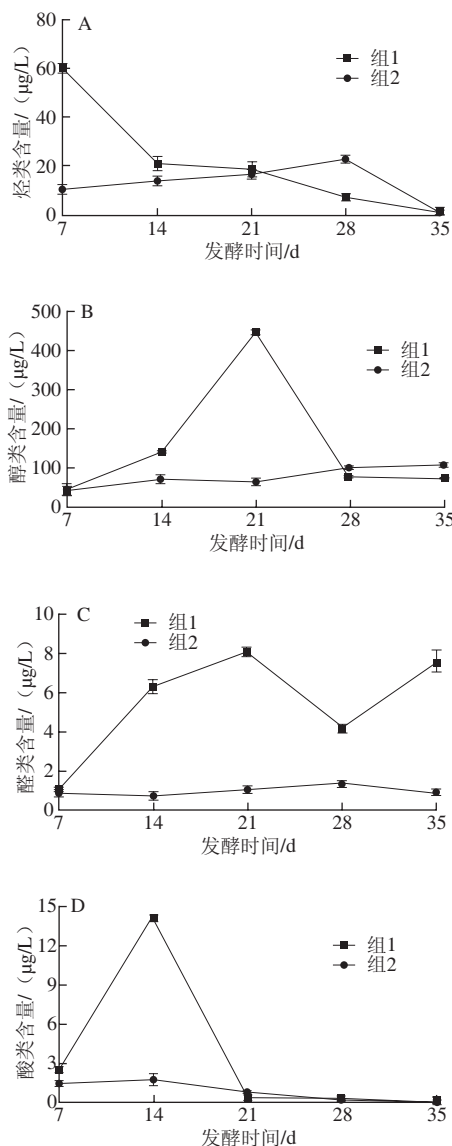


图2 不同处理组发酵过程中不同挥发性风味化合物总量变化
Fig.2 Changes in contents of volatile compounds during different fermentation periods

2.2.2.1 酯类挥发性风味物质变化

酯类风味物质是含量最多的风味物质, 对柑橘果酒的独特风味有重要的影响。在澄清汁酿造组(组1)中, 在酿造14 d时有明显的增加趋势, 而在带渣果汁酿造过程中酯类物质总量无明显变化趋势, 与酯类物质种类变化无明显的相关性($P>0.05$), 也不同于葡萄酒酿造过程中酯类物质由低到高再到低的变化过程^[16]。9-十八烯酸甲酯作为柑橘类重要的风味成分, 在2组果酒中均能检测出^[17]。另外, 从表2可以看出, 在2组果酒酿造过程中鉴定出相同的酯类物质占61.53%; 其中, 辛酸乙酯、癸酸乙酯及正己酸乙酯是含量较多的酯类化合物, 对柑橘果酒风味有重要的贡献; 另有研究^[18]表明, 乙酸乙酯和苯乙醇是柑橘果酒的特征风味物质, 在酿造过程中含量呈明显的增加趋势; 另外, 在酿造过程中, 2种果酒检测出的不同酯类物质达16种, 对不同酿造时期的果酒风味有重要的贡献。

2.2.2.2 醇类挥发性风味物质变化

综合图2及表3可以看出, 醇类物质含量仅次于酯类的挥发性风味化合物, 在不同风味成分转换中有重要作用, 对柑橘果酒的风味形成有重要的贡献。在组1和组2酿造过程中分别检测出13种和12种醇类物质, 其中有7种相同。研究^[19]表明, 少量高级醇能够赋予果酒优雅的香气, 同时这些物质又是其他香气物质的良好溶剂, 它们的嗅觉阈值一般都很低, 所以其香气值较高, 对总体香气的形成有不可忽视的作用。苯乙醇及1-戊醇是含量最多的高级醇类物质, 是柑橘果酒重要的特征风味化合物, 在酿造过程中分别呈现降低和升高的趋势, 在酿造35 d后含量分别为10.72、59.58 μg/L和8.75、

表3 不同发酵时期柑橘果酒挥发性风味化合物变化
Table 3 Contents of volatile compounds during different fermentation periods

		组1							组2					μg/L
序号	挥发性风味化合物	发酵时间/d					挥发性风味化合物	发酵时间/d						
		7	14	21	28	35		7	14	21	28	35		
烃类														
1*	环己烷	2.11	2.17	0	0	0	环己烷	6.20	3.85	1.50	0.33	0.02		
2*	苯乙烯	0.3	0.8	0.67	0.55	0.17	苯乙烯	0.43	1.28	1.66	0.68	0.07		
3*	(+)-柠檬烯	0.94	3.58	14.96	6.03	0.58	(+)-柠檬烯	1.87	7.96	11.43	20.20	0		
4*	双戊烯	0.48	0.22	0.21	0.16	0	双戊烯	0.08	0	1.85	0.51	0.13		
5	1-戊烷	54.49	12.81	2.55	0	0	3-乙基-3-甲基庚烷	0.15	0	0	0	0		
6	1,4-戊二烯	0	0.44	0.27	0.15	0	辛烷基环丙烷	1.66	0.74	0	0	0		
7	1,2-二乙基环丁烷	0	0	0	0.09	0.35	1-十一烯	0	0.21	0.08	0	0		
8	戊烷基环丙烷	0	0	0.06	0.17	0	1-十九碳烯	0	0.03	0.21	0.16	0.22		
9	奥甘菊环	0.77	0.99	0.11	0.07	0	长叶烯	0	0	0.16	0.61	0		
醇类														
1*	异丁醇	0	0	0.51	0.43	0.16	异丁醇	0	0	0	0.25	0.09		
2*	3-亚甲基环戊醇	0.11	0	0	0	0	3-亚甲基环戊醇	0.08	0.19	0	0	0		
3*	(±)-2,3-樟脑二醇	0.41	0.32	0.16	0	0	(±)-2,3-樟脑二醇	0.21	0.39	0	0	0		
4*	2-己基-1-癸醇	0.74	0.38	0	0	0	2-己基-1-癸醇	0	0.05	0.21	0.39	0		
5*	1-戊醇	0.26	75.33	302.66	66.38	59.58	1-戊醇	2.06	22.15	42.27	71.85	83.17		
6*	苯乙醇	38.03	55.62	141.36	7.78	10.72	苯乙醇	36.91	49.87	23.68	19.22	8.75		
7*	2-乙基己醇	0	0	0.56	0.15	0.09	2-乙基己醇	0	0	0.14	0.39	1.22		
8	正辛醇	0.45	2.38	1.33	0.33	0.52	1,2-环硫-3-己醇	0.04	0	0	0	0		
9	2-戊硫醇	0.21	0.08	0	0	0	1-辛醇	0	0.19	0.25	0	0		
10	2,3-丁二硫醇	0.37	0.15	0	0	0	苯戊醇	0	0	0	6.44	15.10		
11	1-壬醇	0	3.49	0.51	0	0	十二醇	0.08	0.33	0.15	0	0		
12	1,4-丁二硫醇	0	0	0	0.11	0.16	戊基肉桂醇	0	0	0.17	0.12	0		
13	十二硫醇	0	0.05	0	0	0								
醛类														
1*	苯乙醛	0.44	6.01	7.66	3.08	6.01	苯乙醛	0.26	0.38	0.07	0.09	0.14		
2*	2-十一烯醛	0.44	0.13	0	0	0	2-十一烯醛	0.17	0.05	0	0	0		
3*	4-苯基丁醛	0	0	0.21	0.68	0.90	4-苯基丁醛	0	0.17	1.02	1.15	0.62		
4*	反-2-辛烯醛	0.06	0.10	0.07	0	0	反-2-辛烯醛	0.11	0	0	0	0		
5	反-十二烯醛	0.09	0.05	0	0	0	苯甲醛	0.30	0.16	0	0.08	0.14		
6	壬醛	0	0	0.15	0.41	0.66								
酯类														
1*	乙酸乙酯	1.09	2.19	3.55	4.67	3.15	乙酸乙酯	0.28	0.74	0.97	1.87	2.59		
2*	甲酸-2-苯乙酯	0	0	0.37	0.23	0.06	甲酸-2-苯乙酯	0	0	0.18	0.39	0.12		
3*	苯乙酰甘氨酸甲酯	0	0	0	0.05	0.08	苯乙酰甘氨酸甲酯	0	0	0.05	0.47	0.11		
4*	乙酸异戊酯	5.84	3.89	0.18	0.42	0.75	乙酸异戊酯	3.47	1.37	0.75	1.05	0.47		
5*	十二酸-甲基乙基酯	0.05	0.17	0	0	0	十二酸-甲基乙基酯	0.07	0.21	0.18	0	0		
6*	苯甲酸乙酯	0	0	0	0.08	0.09	苯甲酸乙酯	0.55	2.84	2.47	1.27	1.20		
7*	3-苯丙酸乙酯	0.50	1.62	1.32	0.35	0.47	3-苯丙酸乙酯	0.22	0.94	0.51	0.48	0.36		
8*	9-十六碳烯酸乙酯	0	3.55	0.76	0	0	9-十六碳烯酸乙酯	0	3.12	0.35	0	0.22		
9*	9-癸烯酸乙酯	21.32	42.19	11.91	4.15	2.41	9-癸烯酸乙酯	5.21	3.93	0.62	0	0.89		
10*	异己酸乙酯	0.19	0	0.13	0.11	0.09	异己酸乙酯	0	0	1.35	0.14	0.33		
11*	庚酸乙酯	2.92	4.14	15.89	1.05	0.90	庚酸乙酯	1.61	1.46	1.33	0.97	0.87		
12*	壬酸乙酯	1.17	5.17	2.16	2.18	3.84	壬酸乙酯	0.73	2.42	2.72	1.13	1.07		
13*	辛酸乙酯	41.90	238.50	66.43	25.54	25.75	辛酸乙酯	26.83	55.36	38.81	21.07	21.56		
14*	辛酸异戊酯	0.99	1.94	0.56	0	0	辛酸异戊酯	0	1.44	0.75	0.38	0		
15*	癸酸异戊酯	1.13	1.63	0.77	0.13	1.08	癸酸异戊酯	0.14	0.48	0.35	0.22	0.41		
16*	辛酸异辛酯	0.30	0.77	0	0	0	辛酸异丙酯	0.48	0.76	0	0	0		
17*	辛酸3-甲基丁酯	0	0	0	0.19	0.12	辛酸3-甲基丁酯	0	0	0.45	0.17	0.21		
18*	正己酸乙酯	18.78	16.54	4.46	3.05	5.48	正己酸乙酯	7.52	3.85	2.41	3.69	3.33		
19*	十四酸乙酯	0	0.43	0.66	0.86	1.35	十四酸乙酯	0	0	0.22	0.59	0.38		
20*	十六酸乙酯	0.29	2.31	1.22	0	0	十六酸乙酯	0.15	1.20	0.86	0	0		
21*	月桂酸乙酯	6.96	19.45	9.51	4.98	0.65	月桂酸乙酯	4.80	24.62	26.28	7.41	5.49		
22*	乙二醇月桂酸酯	0.03	0.11	0.34	0	0	乙二醇月桂酸酯	0.11	0.25	0	0	0		

续表3

		组1					组2					μg/L
序号	挥发性风味化合物	发酵时间/d					挥发性风味化合物	发酵时间/d				
		7	14	21	28	35		7	14	21	28	35
23*	癸酸乙酯	97.94	387.42	93.56	44.56	29.80	癸酸乙酯	19.21	92.20	67.71	24.19	31.58
24	甲酸异戊酯	0	15.37	34.56	55.63	90.06	6,6,6-三氯己酸乙酯	0	0	0	0.20	0.32
25	己酸异戊酯	0.27	0.05	0	0	0	异戊酸乙酯	0	0	0.08	0	0.04
26	花生酸乙酯	0.38	0	0	0		乙酸6-乙基庚酯	0	0	0	0.06	0.09
27	异己酸乙酯	0	0	0.32	0.55	0.62	苯二甲酸双十二酯	0.05	0.16	0	0	0
28	辛酸庚酯	0	1.51	0	0	0	丙烯酸2-乙基己酯	0	0	0	16.43	43.01
29	癸酸正丙酯	0.44	0	0	0	0	8-壬烯酸乙酯	0	0.15	0	0	0
30	癸酸异丙酯	0.09	0	0	0	0	9-氧代-壬酸乙酯	0.18	0.39	0	0	0
31	癸酸异丁酯	0.19	0.50	0.31	0	0	(Z)-4-癸烯酸乙酯	0	0	0.03	0.22	0.09
32	环己基丙酸乙酯	0.16	0	0	0	0	反-4-癸烯酸乙酯	0	0	0.21	0.36	0
33	N-甲基苄基丙酸乙酯	0	0	0	0.11	0.27	正癸酸正癸酯	0.03	0.12	0	0	0
34	12-氧代月桂酸乙酯	0	0	0.19	0	0	十一烷酸乙酯	0	0	0.16	0.08	0.09
35	顺丁烯(2-乙基)己酯	0	0	0	0.06	0	十一酸乙酯	0.73	0.47	0.46	0	0
36	2-苯基丙烯酸丁酯	0	0	0	0.14	0.28	十四酸乙酯	0	0	0.56	0	0
37	甲氧基乙酸-2-十三酯	0	0	0	0.02	0.08	棕榈酸乙酯	0	0	0.12	0.31	0.09
39							呋喃甲酸-2-苯乙酯	0	0.15	0	0	0
酸类							酸类					
1*	己酸	0.16	0	0	0	0	己酸	0.16	0	0	0	0
2*	辛酸	0.08	7.39	0.19	0	0	辛酸	0.08	1.35	0.44	0	0
3*	月桂酸	0.32	0.18	0	0	0	月桂酸	0.04	0	0	0	0
4*	2-氨基苯甲酸	0	0	0.05	0.26	0	2-氨基苯甲酸	0.05	0.33	0	0	0
5*	2-氨基苯乙酸	0	0.02	0.16	0	0	2-氨基苯乙酸	0	0.04	0.32	0	0
6	2-乙基己基癸酸	1.79	6.75	0	0	0	正癸酸	1.10	0	0	0	0
7	2-氨基-4-甲基苯甲酸	0.12	0	0	0	0						
酮类							酮类					
1*	4-氰基苯甲酮	0.02	0	0	0	0	4-氰基苯甲酮	0.03	0	0	0	0
2*	大马士酮	0.12	0	0	0	0	大马士酮	0.12	0	0	0	0
3	2-壬酮	0.57	0.98	0.15	0	0	环癸酮	0	0.11	0.06	0	0
4	甲基壬基甲酮	0.54	1.48	0.59	0.31	0.21	4-羟基-1-茛酮	0	0	0	0.32	0.62
5							香叶基丙酮	0	0	0	0.06	0.08

注：*在组1及组2中均检测到的风味物质。

83.17 μg/L。另外，2种果酒酿造过程中，除苯乙醇、1-戊醇及正辛醇外，其余醇类物质均在酿造过程中出现或消失，并且α-松油醇、香芹醇是蜜柑果汁中重要的醇类风味化合物^[20]，在酿造过程中均未检测到；另外从图2可以看出，组1醇类先升高后降低，而组2无明显变动规律。因此可以看出，柑橘果酒酿造过程中醇类物质是相互转化出现的，对风味有重要的作用。

2.2.2.3 烷烃、醛类挥发性风味物质变化

从图2可以看出，2组在酿造结束后，烃类物质含量均有一定程度的降低，在发酵35 d烃类物质含量均小于1 μg/L。主要是因为酿造过程中，烃类物质尤其是不饱和烯烃氧化分解，降解为醇类、醛类及酮酸类等对果酒品质有重要贡献的风味物质^[21-22]。表2中不同烃类尤其是烯烃类物质的含量变化也证明了此观点；另外柑橘果中独特的风味物质松油烯等单萜烯类风味物质均未检测到，可能的原因是在发酵过程中被氧化分解为其他风味物质，进一步说明了烃类物质在柑橘果酒酿造中的作用。另有研究^[23-24]表明，醛类物质在果汁及果酒中含量较多，而在果酒酿造过程中逐渐转化而减少。在2组果酒中分别检测到6种和

5种醛类物质，除苯乙醛外，其余醛类物质均在过程中检测到，在酿造35 d后，2组均只能检测到3种醛类。

2.2.2.4 酸类、酮类挥发性风味物质变化

酸类及酮类均为烷烃类有机化合物氧化的最终产物，在蜜柑果汁及果酒中均为典型的呈味物质，尤其是不饱和酮酸类对果酒呈味贡献较高^[25]。在对带渣原汁及澄清汁的酿造过程中，酸类及酮类检测出的数量分别为6、5种和7、4种。其中，2组果汁在酿造35 d后，酸类物质均未检测出。

2.2.3 GC-MS-O分析结果

采用GC-O结合MS检测技术分析了柑橘果酒酿造35 d时的特征风味活性物质，并对活性物质的呈味性质和强度进行了描述和记录，如表4所示。

从表4可看出，发酵35 d后，对以柑橘澄清果汁为原料的果酒的香气做出主要贡献的特征香味的物质主要有7种，分别为甲酸异戊酯（桑葚香）、正己酸乙酯（水果香）、D-柠檬烯（橘香味）、苯乙醛（花香味）、苯乙醇（花香味）、辛酸乙酯（酒香味）、癸酸乙酯（椰子香）；而对于以带渣果汁为原料的果酒中，分别是丙烯

酸2-乙基己酯（甘甜味）、正己酸乙酯（水果香）、苯乙醛（花香味）、辛酸乙酯（酒香味）、苯乙醇（花香味）、癸酸乙酯（椰子香），其中酒香味和花香味的强度较大，辛酸乙酯、苯乙醛及苯乙醇是带渣柑橘果酒中的主要香气活性物质。因此可以看出，以带渣果汁及澄清果汁为原料酿造的柑橘果酒在风味成分上存在一定差异。

表4 发酵35 d后柑橘果酒中香气物质经人工嗅闻后的分析结果
Table 4 Analysis of aroma components in 35-d fermented orange wine

组别	保留时间/min	化合物名称	气味性质	强度
组1	5.62	甲酸异戊酯	桑葚香	2
	16.61	正己酸乙酯	水果香	1
	17.93	(+)-柠檬烯	橘香味	1
	18.92	苯乙醛	花香味	1
	22.53	苯乙醇	花香味	2
	26.23	辛酸乙酯	酒香味	2
	35.04	癸酸乙酯	椰子香	1
组2	5.59	丙烯酸2-乙基己酯	甘甜味	1
	16.60	正己酸乙酯	水果香	1
	18.86	苯乙醛	花香味	2
	26.23	辛酸乙酯	酒香味	3
	29.93	苯乙醇	花香味	3
	35.04	癸酸乙酯	椰子香	1

3 结 论

对以澄清柑橘果汁和带渣柑橘果汁为原料进行果酒酿造过程中发现，2种不同原料对果酒的挥发性风味物质有重要的影响。澄清果汁组及带渣果汁组中分别检测出78种和76种；烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、酸类，酯类是最主要的风味物质，其次是醇类物质，二者在整个过程中均占挥发性风味化合物总量的80%以上。其中，辛酸乙酯、癸酸乙酯及正己酸乙酯是主要的酯类化合物；另外，2组果酒酿造过程中有7种相同的醇类物质，其中乙醇及1-戊醇是含量最多的高级醇类，在酿造过程中分别呈现降低和升高的趋势，在酿造35 d后含量分别为10.72、59.58 $\mu\text{g/L}$ 和8.75、83.17 $\mu\text{g/L}$ 。采用GC-O结合MS检测技术得出，以柑橘澄清果汁为原料的果酒的香气做出主要贡献的特征香味的物质主要有7种，分别为甲酸异戊酯、正己酸乙酯、D-柠檬烯、苯乙醛、苯乙醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯，占总量的68.04%；而对于以带渣果汁为原料的果酒中，分别是丙烯酸2-乙基己酯、正己酸乙酯、苯乙醛、辛酸乙酯、苯乙醇、癸酸乙酯，占总量的48.10%，略有差异。

参考文献：

[1] 乔宇, 谢笔钧, 张妍, 等. 三种温州蜜柑果实香气成分的研究[J]. 中国农业科学, 2008, 5(5): 1452-1458.

[2] 姜新, 唐志鹏, 周导军. 乙烯利和B9采前处理对“宫川”早熟温州蜜柑果实品质和贮藏的影响[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(1): 227-229.

[3] 刘春芝, 许洪高, 李绍振, 等. 柑橘类果汁货架期研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(13): 292-298.

[4] 熊艺. 温州蜜柑隔年交替结果果实品质分析[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013.

[5] 牛丽影, 吴继红, 廖小军, 等. 不同类型橙汁挥发性风味成分的测定与比较[J]. 中国食品学报, 2008, 8(1): 119-124.

[6] 吴厚坎, 孙志高, 王华. 试论我国柑橘加工业发展方向[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(4): 85-89.

[7] AHMED E M, DENNISON R A, SHAW P E. Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pumpout orange juice[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1978, 26(2): 368-372.

[8] 潘训海, 左勇. 锦橙果酒开发研究[J]. 四川食品与发酵, 2007, 43(4): 40-44.

[9] 陈茂彬, 何平, 曾莹. 柑橘酒酿造酵母的筛选及特性研究[J]. 酿酒科技, 2007(1): 20-22.

[10] SELLI S, CANBAS A, VARLET V. Characterization of the most odor-active volatiles of orange wine made from a Turkish cv. Kozan (*Citrus sinensis* L. Osbeck)[J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2008, 56(1): 227-234.

[11] SELLI S, CABAROGLU T, CANBAS A. Flavour components of orange wine made from a Turkish cv. Kozan[J]. International Journal Food Science, 2003, 38: 587-593.

[12] SELLI S. Volatile constituents of orange wine obtained from moro oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck)[J]. Journal Food Quality, 2007, 30(3): 330-334.

[13] MINGORCE-CAZORLA L, CLEMENTE-JIMENEZ J, MARTINEZ-RODRIGUEZ S, et al. Contribution of different natural yeasts to the aroma of two alcoholic beverages[J]. World Journal of Microbiology Biotechnology, 2003, 19(3): 297-304.

[14] 于海燕, 张妮, 许春华. 樱桃酒发酵过程中的主要香气成分及其变化[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(10): 159-163.

[15] QIAO Yu. Characterization of aroma active compounds in fruit juice and peel oil of Jincheng sweet orange fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) by GC-MS and GC-O[J]. Molecules, 2008, 13: 1333-1344.

[16] 胡博然, 徐文彪. 霞多丽干白葡萄酒品种香和发酵香成分变化的比较研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 191-194.

[17] 陈美霞, 陈学森, 周杰, 等. 杏果实不同发育阶段的香味组分及其变化[J]. 中国农业科学, 2005, 38(6): 1244-1249.

[18] FISCHER A, GRAB W, SCHIEBERLE P. Characterisation of the most odour-active compounds in a peel oil extract from Pontianak oranges (*Citrus nobilis* var. Lour. *microcarpa* Hassk.)[J]. European Food Research and Technology, 2008, 227: 735-744.

[19] ANANTHAKUMAR A, VARIYAR P S, SHARMA A. Estimation of aroma glycosides of nutmeg and their changes during radiation processing[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1108(2): 252-257.

[20] PLOTTO A, MARGARIA C A. Odour and flavour thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: terpenes and aldehydes[J]. Flavour Frag Journal, 2004, 19: 491-498.

[21] RAEISSI S, DIAZ S, ESPINOSA S. Ethane as an alternative solvent for supercritical extraction of orange peel oils[J]. The Journal of Supercrit Fluid, 2008, 45: 306-313.

[22] SCHORR-GALINDO S, LUNA-SOLANO G. Characterization of aroma potential of apricot varieties using different extraction techniques[J]. Food Chemistry, 2007, 105: 829-837.

[23] OVERTON S V, JOHN J M. Volatile organic composition in several cultivars of peaches[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 31: 1-9.

[24] NONIER M, GAULEJAC N V, VIVAS N. Glycosidically bound flavour compounds in *Quercus petraea* Liebl. Wood[J]. Flavour Frag Journal, 2005, 20: 567-572.

[25] MOSHONAS M G, SHAW P E. Changes in volatile flavor constituents in pasteurized orange juice during storage[J]. Journal of Food Quality, 2000, 23: 61-71.