

# 不同基酒处理对杨梅利口酒品质的影响

王茜,王志超,邢可馨,赵亚刚,陈珣捷,田欣,唐柯\*

(江南大学 生物工程学院,教育部工业生物技术重点实验室,食品科学与技术国家重点实验室,江苏 无锡,214122)

**摘 要** 以杨梅果汁为主要原料,将不同基酒(食用酒精、清香型白酒、杨梅蒸馏酒)与其混合调配,分别采用全二维气相色谱飞行时间质谱联用及超高效液相色谱对其挥发性成分和单体酚进行分析。结果表明,杨梅蒸馏酒与食用酒精处理利口酒中单体酚的种类与含量均没有显著差异,清香白酒处理利口酒中单体酚含量则显著低于上述2种利口酒;此外,杨梅蒸馏酒处理得到的利口酒中香气化合物的检出数量与相对含量均要高于其他2种处理;偏好分析结果表明,青年学生群体最喜欢杨梅蒸馏酒和杨梅果汁调配的利口酒。该研究明确了不同基酒处理对杨梅利口酒品质的影响,为杨梅利口酒酿造工艺的进一步开发及优化提供基础数据与理论依据。

**关键词** 杨梅利口酒;基酒;风味;全二维气相色谱飞行时间质谱联用;超高效液相色谱

杨梅(*Myrica rubra*)原产于我国东南部地区,是一种具有观赏价值及食用和药用价值的亚热带常绿果树<sup>[1]</sup>。杨梅果实富含维生素、蛋白质、果胶、纤维素、矿物元素等,果鲜汁旺、营养丰富、风味独特,具有抗氧化、抗衰老等多种生理功效<sup>[2]</sup>。但是杨梅果肉不易储存与保鲜,货架期非常短。因此,将杨梅深加工为杨梅酒是杨梅产业可持续发展的重要途径和方向之一<sup>[3]</sup>。

目前,市场上的杨梅酒多为杨梅发酵酒或杨梅浸泡酒等。关于杨梅发酵酒已有较多研究,如唐正江等<sup>[4]</sup>采用建立数学模型方法模拟建立杨梅发酵酒发酵的最优条件,并被苏龙等<sup>[5]</sup>验证结论有效,杜婧等<sup>[6]</sup>发现优条件与上述基本吻合。高娟等发现常用的降酸剂(酒石酸,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  等)均会对酒产生不良影响。杨梅发酵酒的花色苷不稳定,色泽易发生改变<sup>[7]</sup>,邢建荣等通过在酿造后添加天然色素来维持货架期短时间内杨梅发酵酒的色泽<sup>[8]</sup>。但是,目前杨梅发酵酒尚存在酸度过高、口感不佳的问题,现有的手段无法获得低酸度下澄清透明又不损害杨梅的香气物质及营养成分的杨梅发酵酒<sup>[9]</sup>,而杨梅浸泡酒也未解决其变色及沉淀问题<sup>[10]</sup>。利口酒是主要以蒸馏酒、发酵酒、清香型白酒等为基酒,经过精心调配而形成的具有天然水果香味、酸度适中、柔和适饮的时尚饮品<sup>[11]</sup>,也是开发利用杨梅资源,提高杨梅产

品附加值的重要途径之一。

本课题以杨梅果汁为主要原料,研究食用酒精、清香型白酒、杨梅蒸馏酒3种基酒对杨梅利口酒品质的影响,分别利用全二维气相色谱飞行时间质谱联用(gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry, GC × GC-TOFMS)和超高效液相色谱(ultra-high performance liquid chromatography, UPLC)对其挥发性成分、主要单体酚展开研究,同时采用感官分析方法对其感官喜好度进行分析,以期进一步开发及优化杨梅利口的酒酿造工艺,为杨梅深加工提供理论依据和指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

“荸荠”种杨梅:无锡马山;某53°小曲清香型白酒:实验室提供;95%食用酒精(瓜干原料酒精,符合GB 10343—2018要求);酵母D254、果胶酶EX-V:法国LAFFORT。

2-辛醇(色谱纯):美国Sigma-Aldrich公司;DNS、NaCl、NaOH、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、邻苯二甲酸氢钾、酒石酸氢钾、酒石酸、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、KCl、HCl、乙酸钠(分析纯):上海国药集团试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

酶标仪,美国Thermo Scientific公司;WFZUV-2802H紫外分光光度计,优尼柯(上海)仪器有限责任公司;pH计、PL2002电子天平,METTLER TOLEDO;超高效液相色谱,美国Waters公司;全二维气相色谱飞行时间质谱联用仪,美国Agilent公司。

第一作者:本科生(唐柯副教授为通讯作者,E-mail: tandy81@163.com)。

基金项目:国家重点研发计划(2016YFD0400500);国家轻工技术与工程一流学科自主课题(LITE2018-12)

收稿日期:2019-05-24;改回日期:2019-07-20

1.3 试验方法

1.3.1 利口酒的研制

杨梅蒸馏酒的制作方法：  
参照文献方法<sup>[12-15]</sup>并做改进，将杨梅压破碎后连果核加入已灭菌的发酵罐中，添加果胶酶 12 h 后，加入酵母及酵母助剂并搅拌均匀，25 ℃ 控温发酵，每日定时搅拌发酵罐使悬浮物充分浸渍。实时测定糖度，待悬浮物逐渐沉降，糖度降为 3 g/L 以下，发酵罐内不产出大量气体时，外观不再有明显变化时视为发酵结束，停止发酵（约 10 d）。澄清过滤并避光隔氧保存。将上述杨梅发酵酒用蒸馏设备蒸馏得到杨梅蒸馏酒，杨梅蒸馏酒最终的乙醇体积分数为 53%。

杨梅利口酒的制作方法：  
将小曲清香白酒、杨梅蒸馏酒、食用酒精和纯杨梅果汁按照表 1 配比进行混合调配，目标酒精度为 18% vol，调整糖度并进行稳定性处理，过滤澄清最终得到 3 款杨梅利口酒。

表 1 杨梅利口酒配料比

Table 1 Bayberry Liquor ingredients ratio

组别	添加成分	配料比
A	杨梅果汁 + 食用酒精	4.26:1
B	杨梅果汁 + 小曲清香白酒	1.94:1
C	杨梅果汁 + 杨梅蒸馏酒	1.94:1

1.3.2 理化指标的测定

总糖、总酸、酒精度的测定参照 GB 15038—2006<sup>[16]</sup>进行。

1.3.3 总酚的测定

采用福林法测定杨梅利口酒中总酚含量<sup>[17-18]</sup>。以吸光度为纵坐标，总酚含量为横坐标绘制标准曲线（ $y = 0.0627x + 0.0065$ ,  $R^2 = 0.994$ ）。

1.3.4 总花色苷测定：pH 示差法

分别取 0.1 ~ 0.2 mL 酒样于 2 支试管中，分别加入 pH 1.0 KCl 和 pH 4.5 CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Na · 3H<sub>2</sub>O 缓冲液，定容至 5 mL，避光稳定 15 ~ 20 min，于分光光度计 520、700 nm 下于 23 ~ 40 min 测定吸光度<sup>[19]</sup>。计算方法如公式（1）、（2）所示：

$$A = (A_{520} - A_{700})_{\text{pH 1.0}} - (A_{520} - A_{700})_{\text{pH 4.5}} \quad (1)$$
$$W / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{A \times M_w \times \text{DF} \times 1\,000}{\varepsilon \times l} \quad (2)$$

式中： $A$  为吸光度值； $W$  为葡萄酒中花色苷含量，mg/L； $M_w$  为二甲花翠素葡萄糖苷分子质量，493.5；DF 为稀释倍数（0.5 mL 稀释到 10 mL 稀释倍数为 20）； $\varepsilon$  为二甲花翠素葡萄糖苷的消光系数，28 000。

1.3.5 单体酚的测定

采用实验室已建立的方法<sup>[20]</sup>，利用 UPLC 对杨梅利口酒中的主要单体酚进行检测分析，样品经过 0.22 μm 滤膜过滤后直接进样。

分别称取约 10 ~ 50 mg 丁香酸、阿魏酸、咖啡酸、水杨酸、没食子酸、原儿茶酸、*p*-羟基苯甲酸、绿原酸、芥子酸、EGC、CAT、EC、芦丁、槲皮素、槲皮苷，桑黄素标准品，用色谱级甲醇定容于 10 mL 容量瓶中，配成混合溶液，将此溶液稀释成 8 个浓度梯度的标准溶液，于 -20 ℃ 下保存备用作为外标使用。以浓度  $y$  为纵坐标，峰面积  $x$  为横坐标，计算得到 16 条标准曲线。由表 2 中可知，16 种单体酚标准品的溶液浓度和峰面积呈现出良好的线性关系，说明此方法的准确度高，可行性好，符合实验对于定量要求。

表 2 九种酚酸、3 种黄烷醇 4 种黄酮醇的标准曲线及相关参数（ $n = 8$ ）

Table 2 Calibration curves of 9 phenolic acids, 3 flavan-3-ols, 4 flavonols and their relevant parameters

化合物	线性最大/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	标准曲线	质量浓度/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$R^2$
没食子酸	149.60	$y = 0.1085x - 6.4951$	1.17 ~ 149.60	0.9934
原儿茶酸	149.20	$y = 0.1088x - 6.0642$	1.17 ~ 149.20	0.9938
绿原酸	145.33	$y = 0.1597x - 0.4330$	1.14 ~ 145.33	0.9977
对羟基苯甲酸	151.40	$y = 0.3124x - 7.4447$	1.18 ~ 151.40	0.9924
咖啡酸	150.12	$y = 0.0357x - 1.1735$	1.17 ~ 150.12	0.9945
丁香酸	153.05	$y = 0.3168x - 4.6966$	1.20 ~ 153.05	0.9944
阿魏酸	149.22	$y = 0.1233x - 2.8824$	1.17 ~ 149.22	0.9943
芥子酸	99.99	$y = 0.0576x - 1.3085$	0.78 ~ 99.99	0.9972
水杨酸	211.20	$y = 0.0907x - 6.6012$	1.65 ~ 211.20	0.9925
EGC	120.80	$y = 0.0548x - 0.9161$	0.94 ~ 120.80	0.9955
CAT	160.04	$y = 0.0902x - 1.7165$	1.25 ~ 160.04	0.9926
EC	120.24	$y = 0.0624x - 5.1130$	0.94 ~ 120.24	0.9915
芦丁	135.53	$y = 0.0757x - 4.2747$	1.06 ~ 135.53	0.9922
槲皮苷	45.92	$y = 0.0416x - 0.2867$	0.36 ~ 45.92	0.9970
桑黄素	115.23	$y = 0.0622x - 5.9126$	0.90 ~ 115.23	0.9963
槲皮素	59.85	$y = 0.0302x - 1.5620$	0.47 ~ 59.85	0.9920

1.3.6 挥发性成分的 GC × GC-TOFMS 分析

参考 HUANG 等<sup>[21]</sup>的方法，并略作修改。在 20 mL 的顶空瓶中准确称量 8 mL 稀释酒样，加 3 g NaCl 饱和溶液，三相萃取头（DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm）进行萃取。

气相色谱条件：一维色谱柱 DB-FFAP（60 m × 0.25 mm ID, 0.25 μm），二维色谱柱 Rxi-17Sil MS（1.1 m × 0.25 mm ID, 0.25 μm）。进样口温度 250 ℃，不分流模式进样。一维柱温箱升温程序：起始温度 45 ℃，保持 2 min，以 4 ℃/min 的速率升温至 230 ℃并保持 15 min。调制器调制时间 4 s，热调制时间为 1 s，调制补偿温度

为 20 ℃。二维柱温箱升温程序:起始温度 40 ℃ 保持 2 min,以 5 ℃/min 升温至 250 ℃ 并保持 5 min。以高纯氦气(>99.999 5%)作为载气,恒流模式,流速 1 mL/min。

飞行时间质谱条件:EI 离子源,离子源温度 230 ℃,传输线温度 280 ℃,电压控制 70 eV。检测器采集质量数范围 35~400 amu,采集频率 100 spectrum/s,电压控制 1 430 V。数据由 Pegasus 4D 工作站采集。

定性方法:利用 ChormaTOF 软件对采集的数据进行解析,色谱峰的峰宽分别设为 24 和 0.2 s,自动识别信噪比>200 的色谱峰后进行自动积分解卷积和质谱库(mainlib, Wiley 9 和 replib)比对,并通过保留指数(保留指数根据 C5-C30 计算得出)定性,剔除烷烃类等无明显风味贡献及胺类等主要呈味的化合物,选择相似度及反相似度 $\geq 800$  的化合物作为最终定性结果。

定量方法:以 2-辛醇为内标进行半定量。通过化合物与内标物的峰面积比算出最终的浓度比,计算香气化合物的相对浓度<sup>[22]</sup>。

### 1.3.7 感官评定

采用国标 GB/T12315—2008<sup>[23]</sup> 进行偏好检验,将 3 款杨梅利口酒进行计算机 3 位随机编号并由 50 位江南大学生物工程学院青年学生(20~25 岁)对杨梅利口酒整体印象进行排序,给出每个样品的序位。用秩序和来衡量对酒样的喜好度。

### 1.3.8 数据处理

使用 Microsoft Excel 2013 和 MassLynx 4.1 软件进行统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 理化指标分析

对 3 款杨梅利口酒进行糖、酸及酒精度的检测,由表 3 可以看出,在相同酒精度下,由于杨梅果汁加 95% 食用酒精组调配时加入杨梅果汁的量最多,因此其酸度也最高,而杨梅果汁加杨梅蒸馏酒和加小曲清香白酒的酸度则近似。

表 3 三种杨梅利口酒的理化指标

Table 3 Physical and chemical indicators of three kinds of bayberry liqueur

组别	总酸/ (g·L <sup>-1</sup> )	总糖/ (g·L <sup>-1</sup> )	乙醇体积分数/ %
A	7.16	41.62	18
B	5.70	41.50	18
C	5.72	40.55	18

### 2.2 酚类物质分析结果

#### 2.2.1 基酒对单体酚的影响

表 4 是 16 种主要单体酚的检测结果,可以看出,在这 3 款杨梅利口酒中均检测到除绿原酸、对羟基苯甲酸、水杨酸、芦丁及桑黄素外的 11 种单体酚,其中丁香酸的含量最高,在 196.15~408.09 mg/L,其次是没食子酸、芥子酸、原儿茶酸。酚酸中的咖啡酸与在几款酒中的含量都相对较小。其中果汁加食用酒精处理与果汁加杨梅蒸馏酒处理的利口酒单体酚总量均较高,分别为 794.48 和 749.41 mg/L,果汁加小曲清香白酒单体酚含量最低,仅为 471.24 mg/L。方差分析结果表明,除黄酮醇,酚酸与黄烷醇均为果汁加食用酒精显著高于果汁加杨梅蒸馏酒,果汁加小曲清香则显著低于其余 2 种利口酒。单体酚总含量与酚酸、黄烷醇趋势一致。

表 4 杨梅利口酒中主要单体酚的含量 单位:mg/L

Table 4 Contents of mono-phenols in Bayberry Liqueur

化合物	A	B	C
没食子酸	97.23 ± 0.63	85.19 ± 0.85	100.16 ± 1.13
原儿茶酸	57.69 ± 0.35	42.24 ± 0.76	72.6 ± 0.88
绿原酸	-	-	-
对羟基苯甲酸	-	-	-
咖啡酸	2.33 ± 0.14	0.04 ± 0.01	0.25 ± 0.03
丁香酸	408.09 ± 1.13	196.15 ± 0.86	366.59 ± 0.93
阿魏酸	8.58 ± 0.24	9.82 ± 0.33	24.74 ± 0.27
芥子酸	93.73 ± 0.58	82.79 ± 0.74	69.94 ± 0.29
水杨酸	-	-	-
酚酸小计	667.65 ± 0.98 <sup>c</sup>	416.23 ± 0.76 <sup>a</sup>	634.12 ± 0.83 <sup>b</sup>
EGC	4.12 ± 0.12	3.05 ± 0.17	4.23 ± 0.21
CAT	45.37 ± 0.22	48.07 ± 0.13	69.54 ± 0.34
EC	59.16 ± 0.43	1.25 ± 0.25	22.59 ± 0.37
黄烷醇小计	108.65 ± 0.64 <sup>c</sup>	52.37 ± 0.53 <sup>a</sup>	94.36 ± 0.78 <sup>b</sup>
芦丁	-	-	-
桑黄素	-	-	-
槲皮苷	10.51 ± 0.11	1.36 ± 0.15	9.89 ± 0.10
槲皮素	5.67 ± 0.13	1.28 ± 0.04	9.04 ± 0.18
黄酮醇小计	16.18 ± 0.22 <sup>b</sup>	2.64 ± 0.13 <sup>a</sup>	18.93 ± 0.37 <sup>c</sup>
共计	794.48 ± 1.13 <sup>c</sup>	471.24 ± 0.98 <sup>a</sup>	749.41 ± 1.21 <sup>b</sup>

注:-表示未检测到;表中不同字母代表差异显著( $P < 0.05$ )。下同。

#### 2.2.2 基酒对总酚及总花色苷的影响

多酚物质对人体健康非常有利,多酚物质大多数都为强抗氧化剂,有着抗衰老,预防癌症,减缓心脑血管疾病等作用<sup>[24]</sup>,由表 5 可知,3 款酒中的总酚含量与单体酚趋势相似,同样是果汁加食用酒精最高,其

次是果汁加杨梅蒸馏酒,而果汁加小曲清香白酒最低。此外,由果汁加食用酒精调配的利口酒中总花色苷要显著高于其他 2 款利口酒,主要由于其调配过程中添加了更多的果汁所致。

表 5 杨梅利口酒总酚及总花色苷测定 单位:g/L  
Table 5 Determination of total phenolics and anthocyanins in bayberry liquor

指标	A	B	C
总酚	1.89 ± 0.15 <sup>c</sup>	1.07 ± 0.08 <sup>a</sup>	1.73 ± 0.17 <sup>b</sup>
总花色苷	4.58 ± 0.13 <sup>b</sup>	3.17 ± 0.16 <sup>a</sup>	3.15 ± 0.25 <sup>a</sup>

2.3 挥发性香气分析

结合顶空固相微萃取及 GC × GC-TOFMS 法对 3 款杨梅利口酒中挥发性成分进行解析,并以 2-辛醇为内标,对定性到的挥发性物质进行半定量分析(表

6)。经过质谱库及保留指数比对,在 3 款杨梅利口酒中共检测出 106 种香气物质,香气种类包括 11 种酸,19 种醇,6 种醛,23 种酯类物质,24 种芳香类物质及 8 种萜烯类物质等。李洁莹等采用一维 GC-MS 在无醇杨梅果酒中检测到了 33 种香气成分<sup>[25]</sup>,而本研究选用 GC × GC-TOFMS 检测到了 106 种香气成分,远远高于之前研究结果。全二维由于自身高灵敏、高分辨的特点,可以更加全面的评估样品香气组分。在 3 种不同处理的利口酒中,果汁加杨梅蒸馏酒中检测到的香气化合物最多,共计 88 种,其次是果汁加小曲清香白酒,共检测到 60 种,果汁加食用酒精最小,只检测到 45 种香气化合物。由此可见,杨梅蒸馏酒作为基酒,可以带入更多的香气成分,从而使杨梅利口酒的香气更加饱满、丰富。

表 6 三款杨梅利口酒挥发性香气含量 单位:mg/L  
Table 6 The concentration of volatile compounds in three kinds of bayberry liquor

组别	名称	CAS	RI	RIL	A	B	C
酸类	丁酸	107-92-6	1 151.2	1 624	0.15 ± 0.13	26.32 ± 17.9	
	正戊酸	109-52-4	1 785.8	1 757	2.06 ± 0.25	10.67 ± 7.05	14.07 ± 2.16
	庚酸	111-14-8	2 073.2	1 947	1.22 ± 0.66	8.61 ± 4.19	8.66 ± 1.97
	壬酸	112-05-0	2 117.5	2 169	1.12 ± 0.23	3.63 ± 2.78	4.63 ± 0.56
	辛酸	124-07-2	1 673.4	2 046	10.15 ± 0.91	39.78 ± 6.17	15.00 ± 4.89
	正己酸	142-62-1	1 849	1 839	79.78 ± 13.19	177.78 ± 102.44	56.09 ± 258.06
	癸酸	334-48-5	1 553.1	2 276	7.34 ± 0.78	15.26 ± 4.49	26.36 ± 4.37
	甲酸	64-18-6	1 453.6	1 510		2.30 ± 0.04	3.04 ± 1.11
	乙酸	64-19-7	886.68	1 434	52.04 ± 2.93	166.72 ± 111	74.59 ± 13.42
	苯甲酸	65-85-0	1 561.4	2 457			0.52 ± 0.03
	异丁酸	79-31-2	940.26	1 554		0.72 ± 0.49	0.69 ± 0.47
	顺-3-壬烯-1-醇	10340-23-5	843.69	1 682	4.04 ± 0.26	34.33 ± 5.53	47.13 ± 1.37
	异辛醇	104-76-7	1 234.3	1 484	12.78 ± 0.8	14.07 ± 2.5	16.79 ± 0.03
	乙缩醛二乙醇	105-57-7	1 379.5	900			6.01 ± 1.29
	正己醇	111-27-3	1 082.1	1 355	96.44 ± 7.04	199.09 ± 81.11	176.18 ± 20.01
醇类	庚醇	111-70-6	2 345.5	1 461			2.02 ± 0.15
	1-庚醇	111-70-6	1 617.2	1 461	0.71 ± 0.02	9.44 ± 2.25	
	正辛醇	111-87-5	966.73	1 557	2.93 ± 0.05	75.37 ± 33.9	
	1-癸醇	112-30-1	1 621.3	1 748		5.72 ± 2.03	0.83 ± 0.04
	月桂醇	112-53-8	905.06	1 977	1.64 ± 0.18	2.58 ± 0.59	2.97 ± 0.99
	苯甲酸异丁酯	120-50-3	1 617.3	1 799			4.60 ± 0.73
	异戊醇	123-51-3	1 275.1	1 205	15.65 ± 2.32	315.4 ± 97.17	
	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	1 208.6	1 456	0.63 ± 0.04	5.14 ± 1.27	2.81 ± 0.15
	反式-橙花叔醇	40716-66-3	1 947	2 054			2.10 ± 0.42
	A-毕橙茄醇	481-34-5	1 301.3	2 217			0.16 ± 0.03
	3,6-亚壬基-1-醇	56805-23-3	1 416.1	1762		5.80 ± 0.36	7.87 ± 0.20
	3-辛醇	589-98-0	1 409	1 394			1.06 ± 0.01
	1-戊醇	71-41-0	1 525.9	1 255		11.62 ± 8.43	
	顺-3-己烯-1-醇	928-96-1	2 137.2	1 389	18.08 ± 1.09	18.86 ± 9.45	17.40 ± 1.94
	反式-3-己烯-1-醇	928-97-2	1 752.8	1 366		1.17 ± 0.57	

续表 6

组别	名称	CAS	RI	RIL	A	B	C
醛类	壬醛	124-19-6	1 389.6	1 390	2.27 ±0.87	1.78 ±0.87	2.30 ±0.05
	2,4-二甲基苯甲醛	15764-16-6	1 953.8	1 742	8.69 ±0.09	8.54 ±2.18	13.91 ±0.43
	2-苯基-2-丁烯醛	4411-89-6	2 313.8	1 916			0.64 ±0.01
	壬醛二乙缩醛	54815-13-3	819.76	1 498			1.80 ±0.16
	辛醛二乙缩醛	54889-48-4	1 784.2	1 431			0.52 ±0.04
	己醛	66-25-1	1 790.5	1 069			1.01 ±0.37
	肉桂酸甲酯	103-26-4	1 134.2	2 103			1.39 ±0.02
	反式肉桂酸乙酯	103-36-6	1 162.2	2 125	0.52 ±0.46	0.36 ±0.07	29.25 ±0.36
	乙酸苯乙酯	103-45-7	1 101.3	1 820		153.49 ±13.50	
	2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	10348-47-7	2 045.3	1 545		24.52 ±4.05	
	丙酸乙酯	105-37-3	1 334.8	966		28.00 ±26.75	0.80 ±0.11
	丙二酸二乙酯	105-53-3	1 903.6	1 572			1.13 ±0.43
	丁酸乙酯	105-54-4	1 032	1 044	19.23 ±1.24	57.08 ±1.45	110.14 ±1.57
	庚酸乙酯	106-30-9	841.15	1 352	0.59 ±0.16	16.42 ±11.42	
	辛酸乙酯	106-32-1	1 841.5	1 449	13.10 ±2.94	85.32 ±64.49	39.13 ±11.88
	己酸甲酯	106-70-7	1 186.3	1 117			5.48 ±1.27
	丁二酸单乙酯	1070-34-4	1 277.2	2 367		0.56 ±0.19	
	异戊酸乙酯	108-64-5	1 826.9	1 067	0.83 ±0.10	3.99 ±0.34	8.42 ±0.78
	乙酸异丁酯	110-19-0	1 178.5	1 025	1.32 ±0.25	5.37 ±4.02	
酯类	癸酸乙酯	110-38-3	1 361.5	1 633	2.81 ±0.26	0.29 ±0.02	4.30 ±0.63
	水杨酸甲酯	119-36-8	1 580.9	1 735			1.57 ±0.15
	琥珀酸二乙酯	123-25-1	1 886.4	1 683		29.39 ±1.84	114.82 ±3.64
	壬酸乙酯	123-29-5	1 387.9	1 526	1.21 ±0.16		2.02 ±0.13
	己酸乙酯	123-66-0	2 024.9	1 241	18.61 ±0.93	96.87 ±1.73	10.3 ±0.48
	乙酸异戊酯	123-92-2	2 224.6	1 116		1.28 ±0.17	
	乙酸乙酯	141-78-6	1 407.6	896	55.78 ±3.27	142.16 ±4.58	247.58 ±7.73
	乙酸己酯	142-92-7	1 209.2	1 276	0.25 ±0.04	2.53 ±1.53	1.29 ±0.20
	2-己烯酸乙酯	1552-67-6	2 021.5	1 329			5.79 ±0.86
	2-甲基-3-羟基丁酸甲酯	17417-00-4	1 937.7	1 383			0.12 ±0.02
	苯丙酸乙酯	2021-28-5	2 157.1	1 900			24.05 ±1.82
	3-己烯酸乙酯	2363-89-5	1 373.1	1 290			0.35 ±0.03
	戊酸乙酯	539-82-2	1 625.8	1 130		4.83 ±0.27	61.90 ±17.43
	9-十六碳烯酸乙酯	54546-22-4	1 028.6	2 267			0.11 ±0.01
	己酸丙酯	626-77-7	2 229.9	1 319		1.46 ±0.04	1.53 ±0.45
	棕榈酸乙酯	628-97-7	1 488.7	2 288		4.64 ±0.68	19.72 ±0.78
	2-甲基丁酸乙酯	7452-79-1	1 368.2	1 062	0.43 ±0.13		7.41 ±2.31
	醋酸甲酯	79-20-9	1 587	827		0.46 ±0.16	
	戊二酸二乙酯	818-38-2	1 744.1	1 780			1.11 ±0.04
呋喃	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	1 189.3	2 680			0.87 ±0.05
	3-壬烯酸乙酯	91213-30-8	1 340.7	1 494	1.04 ±0.16	0.87 ±0.02	1.01 ±0.30
	苯甲酸乙酯	93-89-0	1 374.2	1 652		7.17 ±0.84	63.82 ±4.41
	异丁酸乙酯	97-62-1	1 914	975		2.63 ±0.11	2.44 ±0.48
	乳酸乙酯	97-64-3	1 614.7	1 340			2.24 ±0.74
	1-(1-乙氧基乙氧基)戊烷	13 442-89-2	1 602.5	1104		1.37 ±0.39	
	2-正戊基呋喃	3 777-69-3	1 236.3	1227	0.79 ±0.15		0.19 ±0.02
	2-糠酸乙酯	614-99-3	2 207.5	1 621			2.90 ±0.34
	5-甲基呋喃醛	620-02-0	1 710.9	1 582		2.29 ±0.21	
	糠醇	98-00-0	1 517.3	1 652		1.67 ±0.24	
酮	甲基庚烯酮	110-93-0	1 425.6	1 341			0.59 ±0.08
	仲辛酮	111-13-7	1 493.6	1 283	1.65 ±0.23		9.33 ±1.39
	羟基丙酮	116-09-6	2 361.2	1 272	1.78 ±0.29	2.34 ±0.05	6.04 ±0.33
	2-壬酮	821-55-6	982.61	1 372			1.11 ±0.12

续表 6

组别	名称	CAS	RI	RIL	A	B	C
芳香类	苯乙酸乙酯	101-97-3	1 223.2	1 763			29.82 ± 1.57
	1-异丙烯基-3-甲基苯	1124-20-5	953.18	1 456			1.49 ± 0.17
	对乙基苯酚	123-07-9	1 512.5	2 210		0.56 ± 0.06	7.51 ± 0.31
	2,6-二叔丁基对甲酚	128-37-0	854	1 920			3.31 ± 0.81
	异丁醛二乙基乙缩醛	1741-41-9	1 551.8	977			1.83 ± 0.31
	4-乙基愈创木酚	2785-89-9	1 777	2 002			8.55 ± 0.40
	1,2,3,4-四甲基苯	488-23-3	1 332	1 430		4.21 ± 0.46	1.82 ± 0.05
	苯乙醇	60-12-8	2 509	1 952	8.09 ± 0.29	128.34 ± 6.33	146.74 ± 0.66
	(2,2-二乙氧基乙基)-苯	6 314-97-2	1 467.4	1711			1.61 ± 0.09
	5-甲基苊烷	874-35-1	1 567.9	1 480			3.29 ± 1.21
	α-甲基萘	90-12-0	1 899.4	1 915			1.40 ± 0.63
	萘	91-20-3	1 747.7	1 707	30.06 ± 3.01	18.08 ± 1.52	34.74 ± 1.46
	1,2,4,5-四甲基-苯	95-93-2	1 559.7	1 447.3	14.27 ± 0.97		9.76 ± 0.89
	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	1 339.2	2 321	27.94 ± 0.73	34.85 ± 10.14	22.01 ± 16.31
	对伞花烃	99-87-6	1 348	1 289	1.27 ± 0.14		0.90 ± 0.11
	苯乙烯	100-42-5	1 663.2	1 254	0.44 ± 0.12	15.59 ± 1.77	
萜烯类	4-萜品醇	20126-76-5	1 386.7	1 593		9.24 ± 1.17	
	薄荷醇	491-01-0	2 254.7	1 557	0.58 ± 0.04		0.64 ± 0.07
	石竹素	1139-30-6	2 150.3	1 988			1.26 ± 0.11
	α-异松油烯	586-62-9	1 669	1 280			0.47 ± 0.08
	石竹烯	87-44-5	1 501	1 604			1.18 ± 0.13
	4-萜烯醇	562-74-3	890.71	1 600		5.14 ± 4.33	10.21 ± 1.43
	葡萄螺烷	65416-59-3	1 300.3	1 505	0.55 ± 0.02		0.34 ± 0.03
	里那醇	78-70-6	1 689.3	1 552	1.55 ± 0.19	1.74 ± 0.65	2.63 ± 0.14

在杨梅利口酒中共检测到正戊酸、正己酸、乙酸、壬酸等 11 种挥发酸。这些有机酸可能会给带来不良的风味。这几种酸在以小曲清香为基酒的杨梅利口酒中含量要高于其他 2 种利口酒,特别是己酸和乙酸,可能会影响此款酒的酸度及口感。

酯类中共检测到乙酸乙酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯等 23 种,其中 3 种利口酒共有酯类物质有 9 种。由食用酒精制成的杨梅利口酒较其他酒相比含香气酯类物质的浓度较低,其中乙酸乙酯在除了以食用酒精为基酒的杨梅利口酒之外的杨梅利口酒中含量都较高,这可以解释为由食用酒精调配而成的杨梅利口酒果香味较弱。

醇类中正己醇、正辛醇、异戊醇、顺-3-己烯-1-醇含量较高,其主要呈现醇香,从而为利口酒增添醇厚清新的香气。其中果汁加小曲清香的醇类物质含量相比于其他更高,给这款酒带来了更重的醇香。

萜烯类的物质在果汁加杨梅蒸馏酒这种利口酒中表现最好,无论是检出个数还是相对含量都相比于其他 2 种利口酒更高。萜烯类物质通常都具有令人愉悦的香气特征,比如果香、花香等,而且该类物质阈值也相对较低,对酒有重要的香气贡献,也具有重要的生理活性及营养价值<sup>[26]</sup>。

此外,在芳香族化合物中,苯乙醇在果汁加蒸馏酒和果汁加小曲清香白酒中含量要远远高于果汁加食用酒精,苯乙醇通常也是酒精饮料中一种重要的香气化合物,主要带来玫瑰花香的香气特征<sup>[27]</sup>。

综上所述,在 3 种利口酒中,果汁加杨梅蒸馏酒香气化合物检出数量要远远高于其他 2 种利口酒,并且一些重要的香气化合物如萜烯类等,其相对含量也高于其他 2 种利口酒,从而可能带来更为浓郁、饱满的香气特征。

2.4 感官分析

杨梅利口酒的偏好分析结果为:果汁加食用酒精的秩序和为 98,果汁加小曲清香白酒的秩序和为 112,果汁加杨梅蒸馏酒的秩序和为 90。从结果来看,针对于青年学生群体,果汁加杨梅蒸馏酒最受欢迎,要优于果汁加食用酒精,而果汁加小曲清香白酒受欢迎度最低,这可能是因为杨梅蒸馏酒的果香更加浓郁,香气更加怡人,并且杨梅蒸馏酒来源于杨梅的香气与杨梅果汁的香气更容易融合在一起。不过本研究仅仅是针对高校青年学生群体进行偏好性分析,后续还应扩大人群以得到更为全面的偏好结果。

### 3 结论

采用顶空固相微萃取及 GC × GC-TOFMS 对杨梅利口酒中挥发性成分进行解析,在 3 款杨梅利口酒中共检测出 106 种香气物质,其中果汁加杨梅蒸馏酒香气化合物检出数量要远远高于其他 2 种利口酒,为酒体带来更浓醇的香气。

单体酚的检测结果表明,在这 3 款杨梅利口酒中均检测到除绿原酸、对羟基苯甲酸、水杨酸、芦丁及桑黄素外的 11 种单体酚,其中果汁加食用酒精处理与果汁加杨梅蒸馏酒处理的利口酒单体酚总量均较高,果汁加小曲清香白酒单体酚含量最低。总酚含量与单体酚趋势相似,同样是果汁加食用酒精最高,其次是果汁加杨梅蒸馏酒,而果汁加小曲清香白酒最低。此外,由果汁加食用酒精调配的利口酒中总花色苷要高于其他 2 款利口酒。

感官分析结果则表明,在高校青年学生群体中,对果汁加蒸馏酒的喜好度要优于加食用酒精和小曲清香型白酒。

### 参 考 文 献

- [1] 刘银兰,赵慧宇,杨桂玲,等. 杨梅采前防落果药剂筛选[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(9):1 680-1 682;1 686.
- [2] 邹秀琴,孙钧,张林,等. 东魁杨梅 2 种山地设施避雨栽培的研究及应用[J]. 浙江农业科学, 2018, 59(9):1 694-1 699.
- [3] 林雨晴,秦丹. 杨梅果酒加工工艺的研究进展[J]. 农产品加工, 2018(11):59-61.
- [4] 唐正江,汤飞,刘国庆. 响应面法优化杨梅干红生产工艺的研究[J]. 包装与食品机械, 2015, 33(2):17-20;24.
- [5] 苏龙,吕凤丹,王雪儒,等. 响应面优化杨梅果酒发酵工艺及其抗氧化性[J]. 食品工业科技, 2017, 38(20):146-151;170.
- [6] DU J, HAN F, YU P, et al. Optimization of fermentation conditions for Chinese bayberry wine by response surface methodology and its qualities [J]. Journal of the institute of brewing, 2016, 122(4):763-771.
- [7] ZHANG Z W, LI J Y, FAN L P. Evaluation of the composition of Chinese bayberry wine and its effects on the color changes during storage [J]. Food Chemistry, 2019, 276(3):451-457.
- [8] 邢建荣,杨颖,夏其乐,等. 全果发酵生产杨梅果酒工艺条件及品质的研究[J]. 浙江农业学报, 2012, 24(6):1 111-1 116.

- [9] 高娟,张雪林,杨性民,等. 杨梅果酒的澄清与降酸工艺研究[J]. 浙江万里学院学报, 2015, 28(4):91-97.
- [10] 侍崇娟,吕钰凤,杜晶,等. 杨梅酒发酵工艺及其风味变化[J]. 食品工业科技, 2015, 36(6):166-170.
- [11] 王洪,罗惠波,廖玉琴,等. 野生猕猴桃鸭梨利口酒工艺的研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(22):110-115.
- [12] 冯紫慧,赵超,庄志发,等. 2 种发酵鸭梨酒的研制[J]. 中国酿造,2008(5):131-132.
- [13] 邱怡筠,杜婧,高本杰,等. 桑葚草莓复合果酒制作工艺的研究[J]. 轻工科技, 2016, 32(9):8-10.
- [14] 唐柯,王茜,周霞,等. 石榴酒发酵过程中香气动态变化规律[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(6):197-202.
- [15] 吕建焱. 浸泡型杨梅酒工艺改良和发酵型杨梅酒工艺研究[D]. 南昌:南昌大学, 2014.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 15038—2006 葡萄酒、果酒通用分析方法[S]. 2006.
- [17] FOLIN O, DENIS W. A colorimetric estimation of phenol and phenol and derivatives in urine [J]. Journal of Biological Chemistry, 22 (1 915): 305-308.
- [18] SINGLETON V L, ROSSI J A, Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents [J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1965(16):144-158.
- [19] 裴云逸,陆星星,武翠芳,等. 花生衣中原花青素及多酚物质含量分析研究[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(17):143-147.
- [20] TANG K, LI J M, WANG B, et al. Evaluation of nonvolatile flavor compounds in Vidal icewine from China [J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2013, 64(1):110-117.
- [21] HUANG L, MA Y, TIAN X, et al. Chemosensory characteristics of regional Vidal icewines from China and Canada [J]. Food Chemistry, 2018, 261:66-74.
- [22] 易承学,曹杰,徐虹,等. 丹皮酚 GC-MS 测定方法的建立及应用[J]. 实用药物与临床, 2018(9):1 052-1 055.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 12315—2008 感官分析方法学排序法[S]. 2008.
- [24] 李岳珍. 发酵前处理对桑椹紫酒多酚物质含量影响的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学, 2012.
- [25] 李洁莹,杜晶,韩飞,等. 无醇杨梅果酒发酵工艺优化及其品质分析[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(12):76-82.
- [26] CARMEN G B, RAQUEL R O, BEATRIZ C G, et al.

Wine aroma compounds in grapes: A critical review [J].  
Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55  
(2): 202–218.

[27] MA Y, TANG K, XU Y, et al. Characterization of the  
key aroma compounds in chinese Vidal icewine by gas

chromatography-olfactometry, quantitative measurements,  
aroma recombination and omission test [J]. Journal of  
Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(2): 394–  
401.

## Effects of different alcoholic base treatments on quality of bayberry liquor

WANG Xi, WANG Zhichao, XING Kexin, ZHAO Yagang, CHEN Yujie,  
TIAN Xin, TANG Ke\*

(Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, State Key Laboratory of Food  
Science & Technology, School of Biotechnology Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT** In this study, bayberry juice was used as the main raw material and mixed with different base wines [edible alcohol (EA), light aroma-type liquor (LA) and bayberry distilled liquor (BD)]. Aroma substances and mono-phenols of the liquors were detected and analyzed by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry (GC × GC-TOFMS) and high performance liquid chromatography (HPLC), respectively. The results showed that the types and contents of mono-phenols in BD and EA-treated liquors were not significantly different, while the liquor treated with LA had significantly lower levels of mono-phenols. Moreover, the types and contents of aroma substances in BD treated liquor were much higher than the others. The preference analysis revealed that BD-treated liquor was the most popular among young students. This study clarified the effects of different base wines on quality of bayberry liquor, which establishes a foundation for further exploration of the brewing technology of bayberry liquor.

**Key words** Bayberry Liquor; base wine; flavor; GC × GC-TOFMS; HPLC