

# 催陈方式对山竹果酒理化特性和香气成分的影响

于立梅<sup>1</sup>, 刘俊梅<sup>2</sup>, 冯卫华<sup>1</sup>, 白卫东<sup>1</sup>

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东广州 510225)

(2. 吉林农业大学食品科学与工程学院, 吉林长春 130118)

**摘要:** 采用加热、微波和超声波等催陈方法对山竹果酒进行处理, 考察不同催陈方式对山竹果酒各理化指标(总酯、总酸、色度)的影响, 并通过顶空固相微萃取-GC-MS方法对挥发性香气成分进行了分析, 探讨了催陈方式对香气成分的影响。结果表明: 加热和微波处理有利于果酒总酯含量的提高, 最大值达到 2.97 g/L, 加热处理的果酒色度比原果酒色度升高了 53.3%, 微波处理有利于果酒酸度的降低, 原果酒的总酸含量由 2.21 g/L 降低至 1.72 g/L。香气成分表明: 三种催陈方式对果酒品质和香气都有所改善, 山竹果酒经加热处理后, 醇类物质降低了 11.89%, 脂类物质含量升高了 11.28%, 并生成了 2-甲基丁酸乙酯等新物质。经微波处理后的醇类物质含量略有降低, 脂类物质含量略有升高, 而超声处理后醇类物质含量由原来的 84.61% 降低了 7.42%, 脂类物质含量由原来的 15.3% 升高了 7.1%, 并生成乙酸己酯、松油醇、乙酸苯乙酯等新物质, 对香气成分有较大的改善。

**关键词:** 山竹果; 催陈方法; 理化特性; 挥发香气

文章编号: 1673-9078(2013)10-2442-2446

## Effects of Aging Method on Physicochemical Properties and Volatile Aroma of Mangosteen Wine

YU Li-mei<sup>1</sup>, LIU Jun-mei<sup>2</sup>, FENG Wei-hua<sup>1</sup>, BAI Wei-dong<sup>1</sup>

(1. College of Light Industry and Food Technology, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China) (2. College of food science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** To recognize the effect of aging method on physicochemical properties (total esters, total acid and chromaticity) and aroma components of mangosteen wine, samples were preprocessed by heating, microwave and ultrasonic, and the volatile aroma components of the samples were analyzed by headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) and GC-MS. The results showed that heating and microwave treatments improved the total ester content in wine to the maximum value of 2.97 g/L. Chromaticity was 53.3% higher than that of the control wine after heating. The microwave treatment could also reduce the acidity of the wine, and the total acid content decreased from 2.21 g/L to 1.72 g/L. Aroma components analysis displayed that heat treatment decreased the content of alcohols in mangosteen wine by 11.89% and increased the ester compounds content by 11.28%, resulting in the formation of 2-methyl ethyl butyrate and other new compounds. By microwave treatment, the alcohols content reduced slightly and the ester content had a mild raise. After ultrasonic treatment, the alcohol content was descend by 7.42%, and the ester content increased by 7.1%. In addition, many new compounds such as hexyl acetate, linalool, phenyl ethyl acetate were generated, which were helpful to improve the aroma of the wine.

**Key words:** *Garcinia mangostana*; aging method; physicochemical properties; volatile aroma

山竹 (*Garcinia mangostana* L), 又称倒捻子、凤果或莽吉柿, 为藤黄科藤黄属的一种间杂交的异源多倍体果树<sup>[1]</sup>, 原产于印度尼西亚和马来西亚, 是一种典型的热带水果, 主要分布于泰国、越南、马来西亚、印度尼西亚、菲律宾等东南亚国家<sup>[1-2]</sup>。我国台湾、福建、海南、广东和云南都有种植。果肉白色透明, 果

收稿日期: 2013-06-27

基金项目: 广东省产学研项目 (2011B090400065)

作者简介: 于立梅 (1973-), 女, 博士, 副教授, 天然产物提取及应用

通信作者: 白卫东 (1967-), 男, 教授, 农产品贮藏加工及食品添加剂

实可食部分占 29~45%, 其味偏酸, 嫩滑清甜, 果肉可溶性固形物含量为 16.8%。果实中碳水化合物的含量约为 14.3~15.6%, 柠檬酸含量为 0.63%, 还含维生素 B、多种氨基酸、蛋白质、脂肪和丰富的矿物质, 具有较高的食用价值, 其磷、镁、硫元素含量特别高, 钙、锌、铜、铁和锰等有益元素含量也很高, 是名副其实的绿色水果。果肉其香幽气爽, 滑润而不腻滞, 可以克制榴莲、荔枝等热气, 与榴莲齐名, 号称“果中皇后”<sup>[3]</sup>, 且果皮是目前富含最强的天然抗氧化剂-氧杂蒽酮最多的水果, 具有多种生理活性<sup>[4-5]</sup>。

近年来规划出台了关于重点发展水果发酵酒和水果蒸馏酒取代一部分粮食白酒的指导思想为热带水果果酒的开发创造了契机,因为山竹的季节性比较强,如果在它当季的时候将其做成果酒,不仅可以实现山竹果大规模综合加工利用,而且可以使山竹果中本身含有黄酮类化合物和有机酸等有效药理成分和果酒自身的营养保健价值实现有机结合,对丰富果酒种类和捍卫人类健康,预防多种疾病具有十分重要现实意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

山竹果:采自海南山竹种植园,选取无机械损伤、无病虫害等个体,选择大小、果色均匀、成熟度基本一致的山竹果实作为试验材料;酿酒活性干酵母:安琪葡萄酒专用酵母;果胶酶(食品级)、白砂糖(食品级)、偏重亚硫酸钾(分析纯)、柠檬酸(分析纯)酚酞、乙醇、浓硫酸、氢氧化钠、甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯)等。

### 1.2 仪器

DU-730型紫外可见分光光度计,日本岛津分析仪器厂;恒温水浴锅,广东环凯微生物科技有限公司;电热恒温培养箱,上海索谱仪器有限公司;HY-Z型调速振荡器,常州国华电器有限公司;HP6890/5975气相色谱-质谱仪,美国Agilent公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 工艺流程

新鲜山竹→清洗→去壳→榨汁→添加偏重亚硫酸钾(低温放置12~24h)→酶解处理→过滤→果汁调整→加入干酵母→前发酵→固液分离→后发酵→陈酿→澄清→过滤→原酒

#### 1.3.2 山竹果酒自然陈酿样品制备

在3个250 mL三角瓶中分别装入100 mL山竹新酒,测定山竹果酒的各项理化指标,然后取其中一个样品进行GC-MS分析。

#### 1.3.3 山竹果酒微波陈酿样品制备

在3个250 mL三角瓶中分别装入100 mL山竹新酒,用封口膜密封,在微波中等火力下分别处理6 min,处理结束后测定山竹酒的各项理化指标,然后对处理后的最佳品质样品进行顶空萃取-GC-MS分析。

#### 1.3.4 山竹果酒加热陈酿样品制备

在3个250 mL三角瓶中分别装入100 mL山竹新酒,用封口膜密封,在50℃的水浴锅中放置6 d,处理结束后测定山竹果酒的各项理化指标,然后对处理

后的最佳品质样品进行顶空萃取-GC-MS分析。

#### 1.3.5 山竹果酒超声波陈酿样品制备

在3个250 mL三角瓶中分别装入100 mL山竹新酒,用封口膜密封,超声波频率在28 KHz时处理15 min,处理结束后测定山竹果酒的各项理化指标,然后对处理后的最佳品质样品进行顶空萃取-GC-MS分析。

### 1.4 理化指标的测定

#### 1.4.1 总酯含量的测定

参照GB20345.5-2959白酒中总酯的试验方法<sup>[6]</sup>;总酸含量的测定采用滴定法<sup>[7]</sup>。

色度的测定参照GB/T15035-2006葡萄酒/果酒通用分析方法<sup>[8]</sup>。

#### 1.4.2 香气成分的测定<sup>[9-10]</sup>

顶空固相微萃取提取条件:将100um PDMS萃取头插入GCMS进样口,与280℃老化1 h。在萃取前取果酒6 mL放于15 mL密封顶空样品瓶中,将萃取头通过瓶盖的橡胶垫插入到顶空瓶中,推出纤维头,于50℃下顶空萃取30 min,随后抽回纤维头,从顶空瓶上拔出萃取头,再将萃取头迅速插入GC-M汽化室,于280℃解析3 min,同时启动仪器采集数据。

GC-MS测定条件:采用气质联用仪,HP-5MS色谱柱(19091S-413, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm)。色谱条件:柱流量0.8 mL/min,进样口温度250℃,分流比20:1,柱温35℃保持5 min,再以3℃/min升至100℃,再以4℃/min升至230℃,保留5 min。质谱条件:接口温度250℃,全扫描,扫描区域14~500 u;电离方式EI,电离电压70 eV,温度230℃;质量分析器:四极杆,温度150℃。

#### 1.4.3 数据统计与分析

每个试验均重复三次,结果表示为平均值±标准偏差,通过MSD ChemStation D.03.00.611化学工作站数据处理系统,检索Nist2005谱图库,对匹配度大于80%的予以确认,按面积归一化法进行定量分析,计算出各成分的相对百分含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同处理方式对山竹果酒总酸的影响

刚刚结束发酵的果酒是一个复杂的有机体系,适宜的前处理(温度、超声、微波)条件可促进酒中色素的析出,有利于蛋白质、死酵母、果胶等物质的加速沉淀,并通过氧化作用加速新酒的陈酿,显著地改善酒质,促进其柔和口味的形成。不同处理方法对山

竹果酒总酸的影响如图 1 所示, 由图 1 可知, 3 种不同陈酿方法使山竹果酒总酸水平均有所下降, 但下降的程度不同。其中微波处理的果酒酸度显著低于原酒, 从原果酒的总酸含量为 2.21 g/L, 降低至 1.72 g/L, 加热和超声处理的果酒酸度比原果酒酸度略有降低, 分别降低至 1.84 g/L 和 2.0 g/L。可能是因为果酒后熟过程中酸一方面参与了酯化、缩合等反应, 另一方面因处理过程中酒体温度的迅速上升, 导致部分挥发酸的损失。

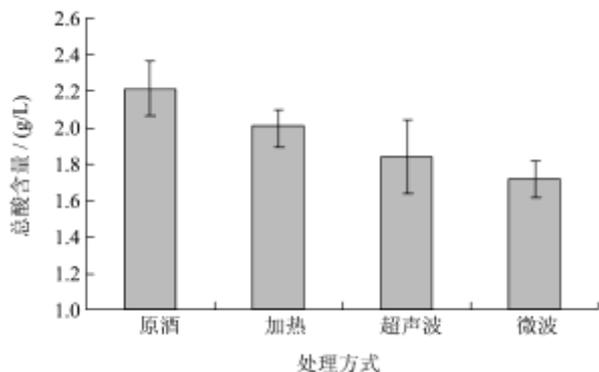


图 1 不同处理方法对山竹果酒总酸的影响

Fig.1 The effect of different treatments on total acid of mangotana wine

## 2.2 不同处理方法对山竹果酒总酯含量的影响

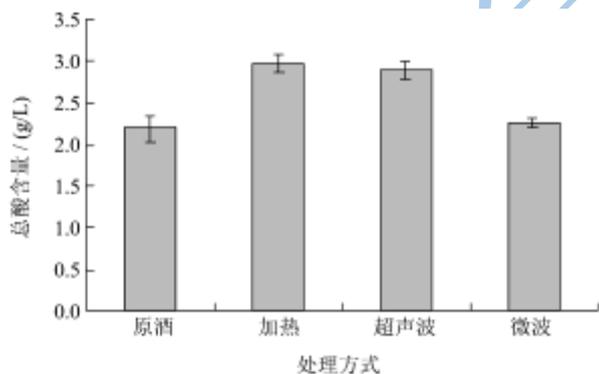


图 2 不同处理方法对山竹果酒总酯含量的影响

Fig.2 The effect of different treatments on total ester of mangotana wine

不同处理方法对山竹果酒总酯含量的影响如图 2 所示, 由图 2 可知, 3 种不同的方法处理后, 山竹果酒总酯含量变化的程度显著差异。微波处理后的果酒总酯含量略有升高, 而超声和加热处理后的果酒, 总酯含量有显著的升高, 其中加热处理后总酯含量最大达到 2.97 g/L, 比原果酒总酯含量高 0.36%, 超声波处理后的果酒总酯含量达到 2.88 g/L。Moyano L<sup>[11]</sup>对果酒进行生物催陈处理芳香物质有一定变化。

超声波空化作用可改善果酒品质是因为酒体内经过超声波的振动, 能够促进缔合作用, 增强水、醇、醛、可能因为适当的加热处理和超声波处理能促进酯化反应的进行, 能够加速果酒的陈化, 改善酒的品质和口感。酸和酯等极性分子间的亲和力。同时酯类增强了乙醇分子和水分子之间的缔合度, 能够形成更大且更稳固的极性分子缔合群, 经短时间放置, 酒味醇厚, 甘润柔和<sup>[12]</sup>。

## 2.3 不同处理方法对山竹果酒色度的影响

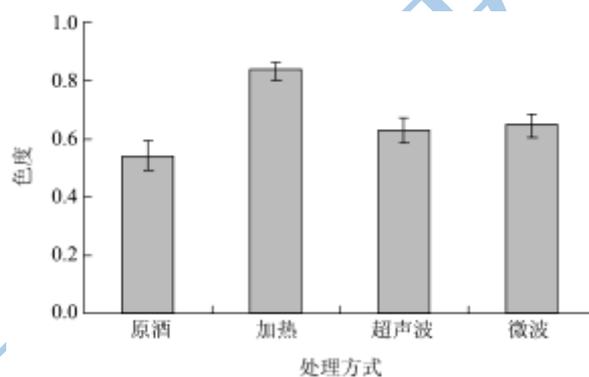


图 3 不同处理方法对山竹果酒色度的影响

Fig.3 The effect of different treatments on chromaticity of mangotana wine

果酒的色泽是评价果酒感官质量的一个重要指标, 高质量的果酒不仅应该具有丰满的风味, 而且还应具有诱人的色泽。不同处理方法对山竹果酒色度的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 经过 3 种不同的方法处理后的山竹果酒色度均有所上升。其中加热处理后色度变化显著高于超声和微波, 加热处理后色度升高至 0.8334, 比原果酒色度升高了 53.3%。可能因为山竹果酒中胡萝卜素及维生素 C 等呈色物质对热比较敏感, 导致了酒的颜色加深<sup>[3]</sup>, 经微波处理和超声波处理后, 色度略有上升, 变化并不显著。表明不同陈酿有利于各种呈色物质结构性质的改变, 果酒逐渐变得澄清透明, 并出现诱人的色泽。谭书明等<sup>[14]</sup>采用 540 W 的微波, 对刺梨干红处理 3 min 后, 在不同阶段测定其陈酿过程中物质变化, 得出该条件下处理后, 对颜色变化影响较小, 酸度明显下降, 总酯明显提高, 成品酒的风味和口感较好。

## 2.4 不同处理方法对山竹果酒香气成分的影响

果酒香气有来自浆果的果香、发酵过程中由酵母、乳酸菌等微生物产生的发酵香和陈酿香, 陈酿香气主要由果酒中的酸、醇等物质产生复合或氧化还原作用

而产生，果酒中的香气成分是构成果酒质量的主要因素之一，图4~7为不同处理方式的果酒GC-MS总离子图。

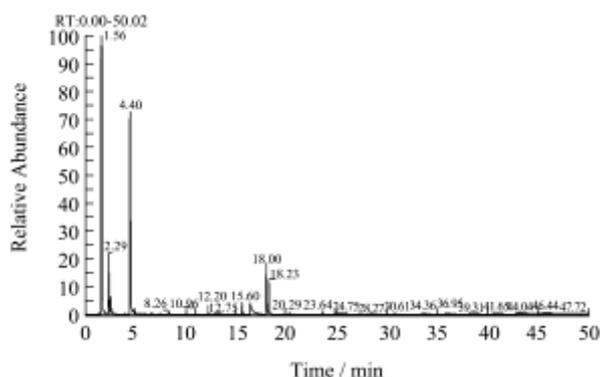


图4 山竹原酒香气成分的GC-MS总离子图

Fig.4 GC-MS total ion current chromatogram of aroma components in control wine

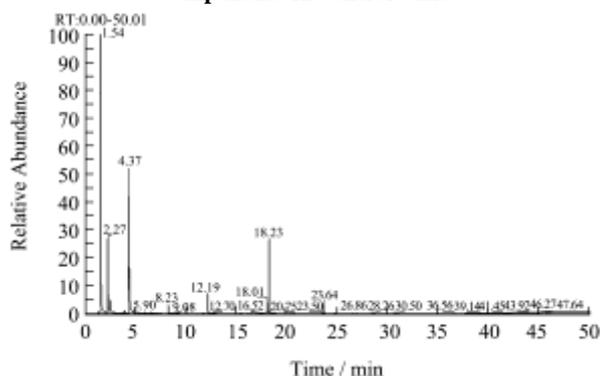


图5 加热处理山竹酒香气成分的GC-MS总离子图

Fig.5 GC-MS total ion current chromatogram of aroma components after heating treatment

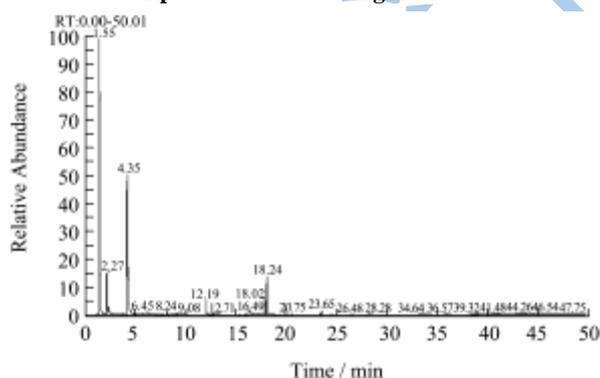


图6 微波处理酒香气成分GC-MS总离子图

Fig.6 GC-MS total ion current chromatogram of aroma components after microwave treatment

影响果酒口感的主要是多元醇和酯类成分，果酒中的醇类主要是乙醇、甲醇、高级醇及多元醇果酒香气的主要组成成分为高级醇和乙酸乙酯。加热处理对山竹果酒香气成分的影响如图5和表1，从表1可以看出：山竹原酒测得18种挥发香气成分，其中醇类物质6种，酯类物质10种，醛类物质1种，山竹果酒经

加热处理后，测得21种挥发性香气成分，其中醇类物质5种，酯类物质13种，醛类物质2种，醚类物质1种，相对含量分别为72.72%、26.58%、0.28%、0.44%，其中醇类物质含量由原来的84.61%降低至72.72%，脂类物质含量相对于原酒有很大的变化，由原来的15.3%升高至26.58%，并生成了2-甲基丁酸乙酯等新物质。经加热处理之后，各种气体成分有不同程度的变化，对果酒的呈香有很大作用，对香气成分有很大的改善。热处理后香气种类与含量不同主要是山竹果酒在得到外界的能量后，其内部的化学成分发生了变化，可能是聚合也可能是分解反应。

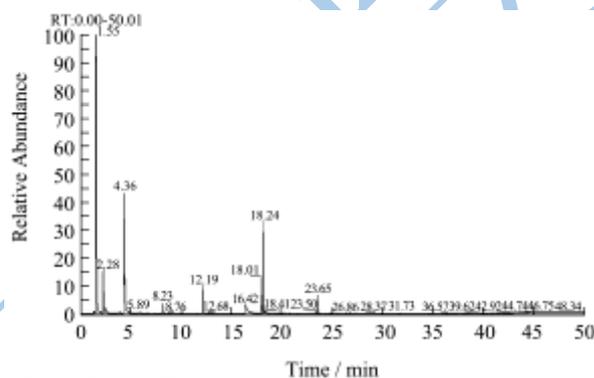


图7 超声处理后山竹酒香气成分的GC-MS总离子图

Fig.7 GC-MS total ion current chromatogram of aroma components after ultrasonic treatment

微波处理对山竹果酒香气成分的影响如图6和表1，从表1可以看出：山竹果酒经微波处理后有17种挥发性香气成分，其中醇类物质6种，酯类物质10种，醚类物质1种，相对含量分别为83.17%、16.62%、0.21%，相对于原酒，经微波处理后的醇类物质含量略有降低，其中3-甲基-1-醇对山竹酒品质有不良影响，经处理后有较大幅度的降低，而脂类物质含量略有升高，乙醛含量由原来的0.06%变为0，对挥发性香气成分有一定的改善。强烈的微波冲击，会破坏酒中分子群的缔合，在某一瞬间，将乙醇分子和水分子之间相互缔合的几率大为增加，在短时间内乙醇分子即可与水分子结合成稳定的缔合分子群，缔合后分子活度减少，酒的刺激性也随之减小，酒的口感变得醇和。

超声处理对山竹果酒香气成分的影响如图6和表1，由表1可知，山竹果酒经超声处理后共检测出22种香气化合物，其中醇类物质7种，酯类物质11种，酸类物质2种，酮类物质1种，醛类物质1种，相对含量分别为77.19%、22.4%、0.24%、0.12%、0.06%，其中醇类物质含量由原来的84.61%降低至77.19%，脂类物质含量由原来的15.3%升高至22.4%，酯类是构成果酒芳香风味的成分之一，在陈酿过程中山竹酒中的有机酸和醇类发生酯化反应，增加香气，使新酒

口感醇厚。并生成乙酸己酯、松油醇、乙酸苯乙酯等新物质。经超声处理之后,对香气成分有较大的改善。

表 1 不同处理的山竹酒与原酒香气成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 Relative contents of different kinds of aroma compounds in different processing wines

序号	保留时间/min	香气化合物名称	原酒/%	加热处理/%	微波处理/%	超声处理/%
1	1.44	乙醛	0.06	0.17	-	-
2	1.54	乙醇	53.84	65.35	60.34	58.78
3	1.75	草酸	-	-	-	0.01
4	1.95	丙醇	0.08	0.10	0.08	0.10
5	2.28	乙酸乙酯	6.29	10.04	6.30	6.11
6	2.5	异丁醇	1.84	1.91	1.08	0.67
7	3.91	乙叉二乙基醚	-	0.44	0.22	0.23
8	4.36	异戊醇	-	-	-	12.54
9	4.4	3-甲基-1-丁醇	20.79	-	17.45	-
10	4.43	2-甲基-1-丁醇	6.43	4.52	4.41	3.48
11	4.7	异丁酸乙酯	0.11	0.07	-	-
12	5.89	丁酸乙酯	0.10	0.17	0.15	0.19
13	6.52	乳酸乙酯	0.25	0.28	0.26	-
14	7.32	2-甲基丁酸乙酯	0.08	1.02	-	-
15	7.48	异戊酸乙酯	0.12	0.07	0.07	0.06
16	8.23	乙酸异戊酯	0.35	1.22	0.49	1.06
17	11.62	苯甲醛	-	0.11	-	0.06
18	12.19	正己酸乙酯	0.48	2.35	1.74	2.69
19	12.68	乙酸己酯	-	0.14	-	0.15
20	15.31	庚酸乙酯	-	0.13	-	-
21	16.42	苯乙醇	1.63	0.84	1.11	1.56
22	18.01	丁二酸二乙酯	4.39	2.09	1.86	3.45
23	18.24	辛酸乙酯	2.77	8.57	3.95	8.08
24	18.62	松油醇	-	-	-	0.06
25	20.32	乙酸苯乙酯	-	0.10	-	8.08
26	20.75	紫罗兰酮	-	-	-	0.12
27	23.39	癸酸乙酯	0.36	1.45	0.51	0.23

不同陈酿技术对果酒香气成分的影响表明:微波处理的果酒酸度显著低于原酒,香气成分略有改善。加热处理过的果酒色度和总酯含量显著高于原酒,但总酸相对于原酒的变化并不显著,香气成分有很大的改善。超声波处理过的果酒,总酯含量显著高于原酒,但总酸和色度相对于原酒的变化并不显著,香气成分有较大的改善。

### 3 结论

果酒既是化学溶液,又是胶体溶液。在陈酿过程

中发生一系列复杂而又缓慢的物理、化学和生物学变化,使酒的醇、醛、酸和酯等成分达到新的平衡,陈酿技术有利于果酒品质的提高。经加热和微波处理,有利于果酒总酯含量的提高,加热处理有利于果酒色度的提高,最大色度升高至 0.8334,比原果酒色度升高了 53.3%;微波处理有利于果酒酸度的降低。香气成分表明:山竹果酒经加热处理后,醇类物质相对含量由原来的 84.61%降低至 72.72%,脂类物质含量相对于原酒有很大的变化,由原来的 15.3%升高至 26.58%,并生成了 2-甲基丁酸乙酯等新物质。经加热处理之后,各种气体成分有不同程度的变化,对果酒的呈香有很大作用,对香气成分有很大的改善。山竹果酒经微波处理后相对于原酒,醇类物质含量略有降低,其中 3-甲基-1-醇对山竹酒品质有不良影响,经处理后有较大幅度的降低,而脂类物质含量略有升高,对挥发性香气成分有一定的改善。山竹果酒经超声处理后脂类物质含量由原来的 15.3%升高至 22.4%,并生成乙酸己酯、松油醇、乙酸苯乙酯等新物质,对香气成分有较大的改善。

### 参考文献

[1] 杨连珍.山竹子[J].热带农业科学,2002,8(4):60-66  
 Yang Lian-zhen. Garcinia mangostana L [J]. Tropical Agricultural Science, 2002, 8(4): 60-66

[2] Kanchanapom K, Kanchanapom M. Tropical and subtropical Fruits [M]. USA: Ag Science Inc, 1998

[3] Rukayah A, Zabedah M. Studies on early growth of mangosteen(Garcinia mangostana L) [J]. Acta Horticulturae, 1992, 292: 93-100

[4] Nakatani K, Atsumi M, Arakawa T, et al. Inhibitions of histamine release and prostaglandin E2 synthesis by mangosteen, a Thai medicinal plant [J]. Biol Pharm Bull, 2002, 25(9): 1137-1141

[5] Lih Geeng Chen, Ling Ling Yang, Ching Chiung Wang. Anti-inflammatory activity of mangostins from Garcinia mangostana [J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(2): 688-693

[6] GB20345.5-2959 白酒中总酯的试验方法[S]  
 GB20345.5-2959 Test method for total esters in liquor [S]

[7] 杨惠芬,食品卫生理化检验手册[M]北京:中国标准出版社,1997  
 Yang Hui fen. Food hygiene and physical and chemical inspection manual [M]. BEIJING: China Standard Press, 1997

- [8] GB/T15035-2006 葡萄酒/果酒通用分析方法[S]  
GB/T15035-2006 Analysis method of wine/wine general [S]
- [9] 刘学军,殷涌光,范松梅,等.高压脉冲电场催陈葡萄酒香气成分变化的GC-MS分析[J].食品科学,2006,27(12):654-657  
Liu Xue jun, Yin Yong guang, Fan Song mei, et al. GC-MS analysis of aroma components of aging wine by high voltage pulse, electricfield [J]. food science, 2006, 27(12): 654-657
- [10] M Pilar, Mart Olga, Busto Josep Guasch. Application of aheadspace mass spectrometry system to the differentiation and classification of wines according to their origin, variety and ageing [J]. Journal of Chromatogra phy, 2004, 10(57): 211-217
- [11] Moyano L, Zea L, Moreno J, et al. Analytical study of aromatic series in shery wine subjected to biological ageing [J]. Agric food chem., 2002, 50: 7356-7361
- [12] Audrey Chingzu Chang, Fa ChungChen. The application of 20 kHz ultrasonic-waves to Accelerate the aging of different wines [J]. Food Chemistry, 2002, 79: 501-506
- [13] 孙明奇,潘思轶,胡建中,等.环境条件对柑橘果皮类胡萝卜素稳定性影响研究[J].食品科学,2008,29(6):127-129  
SUN Ming-qi, PAN Si-yi, HU Jian-zhong, et al. The effect of Environmental conditions on the stability of carotenoids in citrus peel [J]. Food Science, 2008, 29(6):127-129
- [14] 谭书明,中世轩,丁筑红.微波作用对刺梨干红陈酿影响的初探[J].酿酒科技,2006,3:40-41  
TAN Shu-ming, ZHONG Shi-xuan, DING Zhu-hong. Study on effects of microwave on Rosa roxburghii Tratt claret aging [J]. Brewing Technology, 2006, 3: 40-41