

黄晨, 郭德军, 游刚, 等. 基于 GC-MS 和电子鼻技术分析不同烘烤度橡木对荔枝白兰地风味的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(2): 252–259. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030239

HUANG Chen, GUO Dejun, YOU Gang, et al. Effect of Different Baking Degrees of Oak on Lychee Brandy Volatility Flavor Based on Electronic Nose and GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(2): 252–259. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030239

· 分析检测 ·

基于 GC-MS 和电子鼻技术分析不同烘烤度橡木对荔枝白兰地风味的影响

黄晨¹, 郭德军^{2,3,*}, 游刚^{2,3}, 覃宁静²

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004;

2. 北部湾大学食品工程学院, 广西钦州 535011;

3. 钦州市特色果蔬发酵重点实验室, 广西钦州 535011)

摘要: 为了研究不同烘烤度橡木片对荔枝白兰地陈酿风味的影响, 在荔枝白兰地中加入不同烘烤度橡木片进行陈酿。运用感官评价、电子鼻和气相色谱-质谱联用, 对四种 (原酒、轻度烘烤、中度烘烤和重度烘烤) 荔枝白兰地的品质和挥发性风味成分进行评定和分析。结果表明, 在四种荔枝白兰地中共检测出 21 种挥发性香气化合物, 其中酯类和醇类物质在四种酒中皆有, 气味活度值较高, 对酒的风味贡献大, 它们的组成与含量构成了荔枝白兰地的主要挥发性香气特征。原酒中含有独特的烯烃类和芳香烃类化合物, 不同烘烤橡木浸渍的荔枝白兰地中含有独特的醛酮类物质。原酒中风味化合物种类最多, 含量较高。轻度和中度烘烤橡木荔枝白兰地中风味化合物种类较少, 主要是酯类、醇类和醛酮类, 而重度烘烤橡木荔枝白兰地中则含有部分烯烃和芳香烃类化合物。在感官评价中, 重度烘烤橡木荔枝白兰地得分最高, 风味较好, 同时电子鼻检测可以明显的区分出添加不同烘烤度橡木的荔枝白兰地, 因此添加重度烘烤的橡木片能提升荔枝白兰地陈酿的品质。

关键词: 荔枝白兰地, 橡木, 烘烤度, GC-MS, 电子鼻

中图分类号: TS262.38

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)02-0252-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030239



本文网刊:

Effect of Different Baking Degrees of Oak on Lychee Brandy Volatility Flavor Based on Electronic Nose and GC-MS

HUANG Chen¹, GUO Dejun^{2,3,*}, YOU Gang^{2,3}, QIN Ningjing²

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Guangxi Nanning 530004, China;

2. College of Food Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China;

3. Key Laboratory of Fruit and Vegetable Fermentation, Qinzhou 535011, China)

Abstract: In order to study the influence of oak chips with different toasty degrees on the aging flavor of lychee brandy, oak chips with different toasty degrees were added to lychee brandy for aging. The quality and volatile flavor components of four types of lychee brandy (lychee brandy, lightly toasted, medium toasted, and heavily toasted) were evaluated and analyzed using sensory evaluation, electronic nose, and gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that a total of 21 volatile aroma compounds were identified in four types of lychee brandy, among which esters and alcohols present in the four wines, with high odor activity value and significant contribution to the flavor of the brandy. Their composition and content constituted the main volatile aroma characteristics of lychee brandy. Additionally, the lychee brandy exhibited distinctive olefins and aromatic hydrocarbons, while lychee brandy aged with different levels of toasted oaks contained unique aldehydes and ketones. The lychee brandy contained the highest number and relatively higher

收稿日期: 2023-03-24

基金项目: 钦州市科技攻关项目 (202014820)。

作者简介: 黄晨 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 微生物发酵, E-mail: hc735080518@163.com。

* 通信作者: 郭德军 (1968-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 发酵微生物及食品开发, E-mail: guodejun356@126.com。

content of flavor compounds. In contrast, light and medium roasted oak-aged lychee brandy contained fewer types of flavor compounds, predominantly esters, alcohols and aldehydes and ketones, while heavily roasted oak-aged lychee brandy exhibited the presence of some olefins and aromatic hydrocarbons. In terms of sensory evaluation, the heavily toasted oak-aged lychee brandy achieved the highest score and possessed a superior flavor. Furthermore, electronic nose detection clearly distinguished lychee brandy aged with oak chips of different toasting degrees. Overall, the addition of heavily roasted oak chips enhanced the aging quality of lychee brandy.

Key words: lychee wine; oak; baking degree; GC-MS; electronic nose

荔枝是我国南方地区四大果品之一,被誉为“果中之王”。其中荔枝的食用主要以鲜果为主,加工产品相对较少,荔枝白兰地既是其中之一。荔枝白兰地荔香浓郁,酒质透亮,口感顺滑醇厚,是很好的果酒产品^[1]。橡木是壳斗科栎木属植物,是制作贮酒容器的优质材料。烘烤后的橡木含有橡木内酯、糠醛、糠基乙醇、丁香酚、麦芽酚、丁香醛、对羟基苯甲醛、喹啉与含氮物质等,能使酒体的颜色发生改变^[2]。其中的酚类使酒呈现出受人们喜爱的香气,如咖啡香、香草香等,同时改善酒的口感,提高酒风味的层次感,使香气更加复杂化和多样化^[3]。

不同烘烤度的橡木片常用来替代传统的橡木桶进行葡萄酒和白兰地的陈酿。一方面,橡木桶造价较高,制作工艺要求多,且随着陈酿时间的增加,白兰地酒与橡木板的表面材料进行接触,会发生物理与化学变化^[4]。由于橡木木制紧密,板材深处的成分则无法被酒吸收利用,使用一段时间后需更换,无形中造成了板材浪费。另一方面,白兰地在橡木桶中最少存放六个月,新木桶则根据质量使用 3~6 年,橡木桶的使用提高了白兰地酒的制造成本,不利于其的普及和推广^[5]。橡木片的使用比起橡木桶来说则更加便捷,其加工工艺和使用量比木桶更容易控制。可以选用造价低廉的木桶下脚料,也可以直接利用成品橡木制成。同时,橡木片与酒体接触面积更大,能充分利用橡木中的风味物质,陈酿出高品质的酒。现在对橡木片的陈酿过程也做了很多研究,Simón 等^[6]通过研究发现橡木片大小及其烘烤程度比橡木的风干方式更能影响葡萄酒的品质特性。Arapitsas 等^[7]用 GC-MS 定量分析发现葡萄酒中的橡木香气成分中,糠醛的浓度最高,丁香酚的浓度最低。Guchu 等^[8]用美国和匈牙利橡木片陈酿葡萄酒,发现在陈酿第 25 d 时,葡萄酒的感官特性最强,橡木片的烘烤度比橡木片的品种更能影响葡萄酒的感官特性。因此,在葡萄酒陈酿中浸渍烘烤橡木,可促使二者的挥发性物质相互作用,加快葡萄酒的成熟,从而提高酒的品质^[9]。

目前有研究发现,刚酿造出来的荔枝白兰地新酒缺少香气物质的支撑,结构感不强,香味单调,风味下降速度快,在贮存期间荔枝风味逐渐减淡^[10-12]。而在葡萄酒中添加不同烘烤程度的橡木可以赋予酒体不一样的香气,陈酿过程中可起到促陈和增香作用^[13]。因此本文以荔枝为原料酿造白兰地,在荔枝白兰地中添加不同烘烤度橡木进行陈酿,对陈酿后的荔

枝白兰地进行感官评定、挥发性成分分析和电子鼻检测。分析不同烘烤度橡木片对荔枝白兰地中挥发性成分的影响,探究橡木片对其品质的改变,这一研究为荔枝白兰地的研究和开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

荔枝原料 购自广西灵山批发市场的妃子笑品种;橡木片 网上采购法国干橡木;对甲氧基苯甲醛 色谱纯,国药集团化学试剂有限公司;Selectys®la Délicieuse 酿酒酵母 法国 OENOFRANCE 公司。

GC 6890-MS 5973N 气相色谱-质谱联用仪,配有 EI 离子源与 NIST 检测库 Agilent 公司;50/30 μm (DVB/CAR/PDMS) 固相萃取头、DB-5(60 m×0.25 mm, 0.25 μm film thickness) 色谱柱 美国 J&W Sci 公司;DK-98-II 水热恒温水槽 天津市泰斯特仪器有限公司;PEN3.5 电子鼻 德国 AIRSENSE 公司;FD 53 强制对流烤箱 德国 BINDER 公司;20 L 发酵罐、储酒罐 吉安市合众轻工机械有限公司;20L 蒸馏设备 烟台帝伯仕自酿有限公司;硅藻土过滤机、板框过滤机 意大利 VELO 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 不同烘烤度橡木片制备 橡木片制备:将橡木切割成 10 mm×5 mm×1 mm 大小的橡木片。参考 Caldeira 等^[14]研究采用烘箱进行不同的烘烤处理,如表 1 所示。

表 1 橡木片烘烤处理条件
Table 1 Oak chip baking processing information

烘烤程度	代号	烘烤温度(℃)	烘烤时间(min)
轻度烘烤	L	150±2	30
中度烘烤	M	200±2	30
重度烘烤	H	230±2	30

1.2.2 荔枝白兰地酒样制备 制备流程:荔枝分选→破碎压榨→清汁调配发酵→分离酒脚→粗蒸馏→精蒸馏→加橡木片陈酿→精滤→成品

操作要点:具体步骤参考寇兆民等^[15]的研究,其中将去壳荔枝鲜果清汁和糯米糖化醪按 1:1 混合后转入发酵罐,再加入 150~250 mg/L 的酿酒酵母搅拌均匀,在 18~20 ℃ 发酵 8 d,随后再进行粗蒸馏和精蒸馏,得到 43%vol 蒸馏酒。

将三种不同烘烤度(轻度、中度和重度)橡木片以 15 g/L 的比例加入蒸馏酒中,混合均匀后存放到

储酒罐中。在 25 ℃ 和相对湿度 60% 的恒定条件下陈酿 60 d^[16], 精滤后得到成品。

1.2.3 荔枝白兰地感官评定 参照 GB/T 11856-2008《白兰地》, 选取 10 名有饮酒经验的品尝人员

(男女各 5 人), 在感官实验室对浸渍不同烘烤度橡木的荔枝白兰地进行感官评定, 从外观、色泽、香气、口味、风味 5 个方面进行评分^[17]。详细感官评分标准如表 2。

表 2 荔枝白兰地感官评定标准
Table 2 Sensory evaluation criteria for lychee wine

项目	特级(XO) (90~100分)	优级(VSOP) (80~89分)	一级(VO) (70~79分)	二级(VS) (60~69分)
外观 (10分)	澄清透明、晶亮、 无悬浮物、无沉淀	澄清无光、无悬浮物、无沉淀	澄清无光、有少量悬浮物、 少量沉淀	有浑浊
色泽 (10分)	金黄色至赤金色	金黄色至赤金色	金黄色	浅金黄色至金黄色
香气 (30分)	具有和谐的荔枝品种香, 陈酿的橡木香, 醇和的酒香, 幽雅浓郁	具有明显的荔枝品种香, 陈酿的橡木香, 醇和的 酒香, 幽雅	具有荔枝品种香, 橡木香及酒香, 香气协调、浓郁	具有原料品种香、 酒香及橡木香, 无明显刺激感和异味
口味 (40分)	醇和、甘冽、沁润、细腻、丰满、绵延	醇和、甘冽、丰满、 绵柔	醇和、甘冽、完整、无杂味	较纯正、无邪杂味
风味 (10分)	具有本品独特的风味	具有本品突出的风味	具有本品明显的风味	具有本品应有的风味

1.2.4 电子鼻分析 荔枝白兰地经橡木陈酿熟化后取 5 mL 于 50 mL 的电子鼻检测专用瓶, 盖上瓶盖密封静置 10 min, 使荔枝白兰地香气充分挥发出来, 将抽气针从瓶盖上的橡胶垫插入, 悬置于荔枝白兰地顶空位置。电子鼻采用动态顶空的进样方式, 以 0.7 L/min 的速度进样, 单个样品检测时间为 240 s, 等待 10 s 后再测下一个样品^[18]。完成每次检测系统进行清零和标准化后再测试下一个样品, 每种样品重复三次测定, 电子鼻传感器敏感物质见表 3^[19]。

表 3 电子鼻传感器敏感物质
Table 3 Sensitive substances for electronic nose sensors

编号	传感器	敏感物质	参考物质及检测限
1	W1C	芳烃化合物	甲苯, 10 mg/L
2	W5S	氮氧化物	二氧化氮, 1 mg/L
3	W3C	氨, 芳香成分	苯, 1 mg/L
4	W6S	氢化物	氢气, 100 mg/L
5	W5C	烯烃, 芳族, 极性分子	丙烷, 1 mg/L
6	W1S	烷类	甲烷, 100 mg/L
7	W1W	无机硫化物	硫化氢, 1 mg/L
8	W2S	醇类, 醛酮类化合物	一氧化碳, 100 mg/L
9	W2W	芳烃化合物, 硫的有机化合物	硫化氢, 1 mg/L
10	W3S	烷类和脂肪族	甲烷, 100 mg/L

1.2.5 荔枝白兰地挥发性成分分析 具体操作方法和条件参照庞惟俏等^[20]和李佳敏等^[21]的研究, 略有修改。

色谱条件: 进样口温度 250 ℃, 载气 He, 流速 1.0 mL/min。采用程序升温方式, 由室温升至 50 ℃ 保持 5 min, 然后以 5 ℃/min 升至 250 ℃ 在此温度下保持 5 min 不分流进样。

质谱条件: MS 离子源在 225 ℃ 全扫描, 电离方式: EI, 电子能量 70 eV; 扫描质量范围: 50~500 amu。

萃取条件: 取一定量样品加入 40 mL 样品瓶中, 加入 4 μL 的 99.5% 纯度甲氧基苯甲醛, 将样品瓶放

入 60 ℃ 的水浴中平衡 10 min, 将老化好(老化时间: 5 min)的萃取针头插入样品瓶中, 将石英纤维头暴露于样品瓶的顶空气体中, 恒温 60 ℃ 萃取 40 min, 用手柄将纤维头推回针头内拔出, 插入 GC-MS 的进样器于 250 ℃ 条件下解析 1 min, 同时启动仪器采集数据。

定性分析: 通过标准品的保留时间以及 NIST 14.L 质谱库检索结合相关文献资料进行定性, 选择匹配度大于 90% 的组分进行分析。

定量分析: 采用内标法进行定量分析, 按式(1)计算。

$$X_i = \frac{A_i}{A_s} \times C_s \quad \text{式 (1)}$$

式中: X_i 为待测样品的质量浓度, mg/L; C_s 为内标物的质量浓度, mg/L; A_i 为待测样品的峰面积; A_s 表示内标物的峰面积。

1.3 数据处理

运用 IBM SPSS Statistics 22.0 版本对感官评定结果进行统计分析和方差计算, 处理 GC-MS 实验数据, 计算出香气浓度和气味活度 OAV 值。采用电子鼻软件 WinMuster 对所测数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)^[22]。用 Origin 2021 版本绘制响应雷达图和韦恩图。

2 结果与分析

2.1 荔枝白兰地感官评定结果

对不同烘烤度橡木浸渍的荔枝白兰地进行品评, 评定结果见表 4。按照感官评定分数进行排名, 依次为重度(H)>中度(M)>轻度(L)>原酒, 重度和中度烘烤橡木浸渍的荔枝白兰地综合评分较高, 并且色泽较艳、酒体丰满、酒香浓郁、口感柔和、风味较佳, 比较受到品评人员的喜爱。原酒的口感带有轻微苦涩, 色泽透明, 酸度较低, 辣口, 且不够清爽, 可能是荔

枝白兰地中的儿茶素和表儿茶素所产生的影响^[23],因此综合评分较低。不同烘烤度橡木片的添加,使荔枝白兰地的品质提高,酒体更加柔和醇厚,色泽更艳丽,香气更浓馥,容易受到人们的喜爱。需要注意橡木片烘烤温度不能过高,因为木质素烘烤会产生大量的 2-呋喃甲硫醇,其能释放出浓郁型烘烤香味,但对新鲜水果和红浆果水果的香气具有掩盖作用,导致酒体本身香气的检出限升高^[5]。

表 4 不同烘烤度橡木的荔枝白兰地的感官评定结果
Table 4 Sensory evaluation results of lychee wine with oaks of different baking degrees

项目	外观 (10分)	色泽 (10分)	香气 (30分)	口味 (40分)	风味 (10分)	综合评分 (分)	级别
原酒	10	5±0.82	20±1.70	25±2.87	7±1.05	67±2.45	二级
轻度 (L)	10	6±0.94	23±2.31	32±2.11	8±1.05	79±2.83	一级
中度 (M)	10	7±1.05	25±1.49	34±1.70	9±0.82	85±2.05	优级
重度 (H)	10	9±0.82	26±1.76	36±2.00	9±1.05	90±2.45	特级

2.2 电子鼻分析

利用电子鼻中的传感器,对添加不同烘烤度橡木浸渍的荔枝白兰地风味物质的响应值与原酒的响应值进行比较。可以发现不同烘烤度浸渍酒样的电子鼻响应雷达图都有相同的变化趋势,说明不同烘烤度浸渍酒样的挥发性成分类似,主要区别为含量的差异。根据表 3 中 10 个电子鼻传感器敏感物质的描述,结合图 1 可知:各传感器对酒样香气的响应程度不同,2 号传感器响应值最高。表明荔枝酒中氮氧类化合物含量较多,是其中最丰富的挥发性风味物质。其次为 6、7、8、9 号传感器,表明其中的甲烷等短链烷烃、无机硫化物、芳烃化合物和乙醇等芳香化合物含量较高,这是由于原酒新酒中常含有一些易挥发的物质,如甲醇、含硫化合物等,同时各化合物之间没有达到平衡稳定的状态,导致原酒的口感和香气较

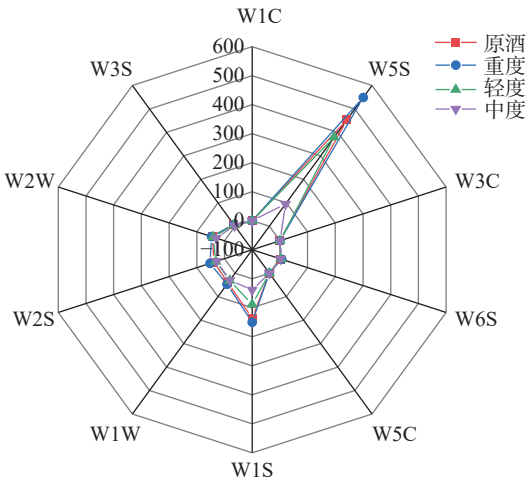


图 1 不同烘烤度橡木浸渍荔枝白兰地的电子鼻响应雷达图
Fig.1 Radar response of electronic nose sensor to lychee wine with different baking degree oak

差。加入轻度和中度烘烤橡木并贮存后的酒样中这些物质含量有所下降,响应值较低。而重度烘烤橡木因加工工艺的原因,含有较多的风味物质,反而会提升这些物质的含量。

电子鼻主要通过 2、6、7、8 和 9 号传感器区分不同烘烤度橡木浸渍的荔枝酒,其他传感器虽然对啤酒香气具有响应值,但样品之间差异性较小,直观上不具备区分样品的能力。重度烘烤橡木浸渍荔枝白兰样品的 2、6 号传感器响应值明显高于其他 3 种,因此重度样品中可能含有的氮氧化物和甲基类物质最多。仅通过观察传感器响应值无法区分不同烘烤度浸渍白兰地酒,因此,有必要进一步利用 PCA 和 LDA 分析进行辨别区分。

2.3 荔枝白兰地风味物质的主成分分析

为进一步确定不同烘烤度橡木对荔枝白兰地风味的影响,通过 PCA 法对其电子鼻数据进行统计分析,其区分结果见图 2。第一主成分 PC1(贡献率 93.37%)和第二主成分 PC2(贡献率 5.69%)的总和(贡献率 99.05%),代表电子鼻所采集到的荔枝白兰地的信息几乎能反映其全部挥发性信息。一般情况下,总贡献率大于 70%,说明此方法有效^[24]。

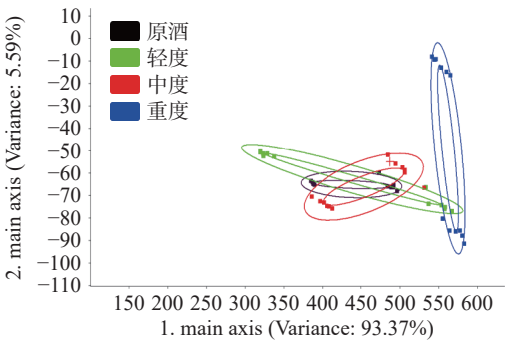


图 2 不同烘烤度橡木的荔枝白兰地的 PCA 图
Fig.2 PCA diagram of lychee wine with different baking degree oak

由图 2 可知,中度(H)烘烤橡木片酒样其挥发性成分采集范围量最大,原酒采集范围量最小;从 4 种酒样的重叠度从大到小依次为:原酒>轻度(H)>中度(M)>重度(H),轻度(H)烘烤橡木片酒样与原酒重叠度最大,而重度(H)烘烤橡木片酒样与原酒无重叠度,说明轻度(H)烘烤橡木片酒样与原酒香气接近,香气成分差异不显著,重度(H)烘烤橡木片酒样的风味明显区别于其它三种酒样,此结果与感官评分结果一致。

2.4 荔枝白兰地风味物质的线性判别分析(LDA)

LDA 分析更注重样品在空间中的分布状态及样品之间的距离分析。四种荔枝白兰地的电子鼻响应值 LDA 分析见图 3。由图 3 可知,判别式 LD1 和 LD2 的贡献率分别为 77.49% 和 9.72%,总贡献率为 87.21%。用 LDA 线性判断分析能够区分出样品有一定的差异性,但是分辨率略低于 PCA 分析。随着

烘烤度的增加,第一主成分逐渐增加,第二主成分变化规律为上下波动,并且酒样位置之间有一定距离,没有相互重叠交叉,可以明显分别不同烘烤度橡木浸渍的荔枝白兰地,其样品区分度优于 PCA 分析。

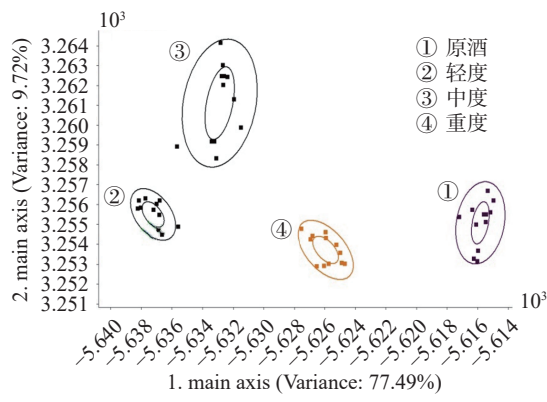


图3 不同烘烤度橡木的荔枝白兰地的 LDA 图

Fig.3 LDA diagram of lychee brandy with different baking degrees of oak

2.5 不同荔枝白兰地挥发性成分的 GC-MS 分析

为了更好地解释荔枝白兰地风味组成及特点,

对荔枝白兰地进行 GC-MS 分析。经过 NIST 0.2L 谱库检索和计算,四种荔枝白兰地的主要香气成分见表 5。

由表 5 可知,四种荔枝白兰地,共检测出 21 种挥发性香气化合物,主要包括酯类 3 种、醇类 3 种、烯烃类 7 种、酮和醛类 3 种、芳香烃 4 种、其他类 1 种。四种荔枝白兰地中醇类物质总含量最高,其次是酯类风味物质,说明这两种物质在酒类挥发性物质中占有重要地位。原酒中独有的烯烃类和芳香烃类物质含量较高,而三种不同烘烤度橡木浸渍酒中拥有独特的醛酮类风味化合物。由于某些挥发性物质的峰面积小于 0.02,对酒样的影响极小,因此这类物质的含量忽略不计。原酒中挥发性化合物种类最多,共有 19 种。而中度烘烤橡木荔枝酒种挥发性化合物种类最少,共有 7 种。轻度和重度酒则分别为 8 种和 13 种。

在四种不同的荔枝白兰地中均检测到乙酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、异丁醇、异戊醇、2-甲基-1-丁醇。其中乙酸乙酯随着烘烤度的增加而增加,而 2-甲基-1-丁醇随着烘烤度的增加逐渐减少。三种

表 5 不同烘烤度橡木的荔枝白兰地的主要香气成分

Table 5 Main aroma components of lychee wine with different baking degrees of oak

序号	化学物名称	香气描述	香气成分浓度含量(mg·kg ⁻¹)			
			原酒	轻度(L)	中度(M)	重度(H)
1	乙酸乙酯	优雅果香 ^[25]	15.31	12.45	15.04	15.57
2	辛酸乙酯	菠萝, 梨, 花香 ^[25]	11.11	12.17	11.03	11.97
3	癸酸乙酯	愉悦果香, 脂肪味 ^[25]	28.24	26.14	16.64	24.53
	酯类物质总含量		54.66	50.76	42.71	52.07
4	2-甲基-1-丁醇	奶酪味 ^[26]	49.26	43.50	43.12	41.54
5	异丁醇	水果味 ^[25]	11.33	10.23	11.53	10.85
6	异戊醇	苦杏仁味 ^[25]	45.10	54.97	42.89	50.49
	醇类物质总含量		105.69	108.70	97.54	102.88
7	β -石竹烯	丁香、松脂味 ^[27]	5.97	—	—	—
8	2, 4A, 5, 6, 7, 8, 9, 9-八氢-3, 5, 5-三甲基-9-亚甲基, (4AS, 9Ar)-1H-苯并环庚烯	—	16.02	—	—	1.49
9	α -石竹烯	丁香、松脂味 ^[27]	3.63	—	—	—
10	顺式(-)-2-4a, 5, 6, 9-六氢-3, 5, 5, 9-四甲基(1H)苯并环庚烯	—	14.34	—	—	1.08
11	2, 4a, 5-六氢-3, 5, 5, 9-四甲基-(4AR)-1H-苯并环庚烯	—	36.25	—	—	3.02
12	(+)- γ -杜松烯	木质气味 ^[28]	2.66	—	—	—
13	D-紫堇烯	—	8.59	—	—	0.45
	烯烃类物质总含量		87.46	0.00	0.00	6.04
14	3-甲氧基苯甲醛	苹果、水果味 ^[26]	—	0.93	2.14	2.12
15	2-甲基-4-羟基苯甲醛	苹果、水果味 ^[26]	—	0.42	—	1.13
16	麦由酮	—	1.02	—	—	—
	醛酮类物质总含量		1.02	1.35	2.14	3.25
17	1, 1, 7-三甲基-4-亚甲基烯丙基-1H-环丙基[E]偶氮苯	—	1.02	—	—	—
18	1-异丙基-7-甲基-4-亚甲基-1, 2, 3, 4, 4A, 5-, 6-, 8-八氢萘	—	10.62	—	—	—
19	1,2, 4a, 5, 6, 8-六氢-4, 7-二甲基-1-(1-甲基乙基)-(1 α , 4a, α , 8a. α)-萜	—	25.80	—	—	1.76
20	4-异丙-1, 6-二甲萜	—	0.31	—	—	—
	芳香烃类物质总含量		37.75	0.00	0.00	1.76
21	环异洒剔烯	柑橘香味 ^[29]	2.26	—	—	—
	其他类物质总含量		2.26	0.00	0.00	0.00
	挥发性成分总含量		288.84	160.81	142.39	166.00

注: “—”表示未检测到。

不同烘烤度荔枝白兰地中除上述物质外,都含有 3-甲氧基苯甲醛。重度烘烤橡木荔枝酒中烯烃类物质比轻度和中度都要多,且挥发性成分总量在三种不同烘烤度荔枝酒中最高。中度烘烤橡木荔枝酒的挥发性成分总量在三种不同烘烤度荔枝酒中最低。

在原酒中添加不同烘烤度的橡木后,原酒中的酯类和醇类物质含量有所下降。同时原酒中的烯烃类和芳香烃类物质含量降低,风味物质种类变少,变化较大。三种不同烘烤度橡木浸渍酒中,其挥发性成分总含量与原酒相比均有下降。反之,在添加了不同烘烤度橡木的荔枝白兰地中,醛酮类风味物质含量有所增加,且随着烘烤度的上升而增加。与原酒相比,中度烘烤橡木浸渍酒中风味化合物种类最少,同时丢失了大部分芳香烃类和烯烃类物质。而重度烘烤橡木浸渍酒中相比原酒,则保留了一部分芳香烃类和烯烃类物质。三种烘烤橡木浸渍酒中都有原酒中所没有的醛酮类风味化合物。

陈酿过程中少量添加橡木片提高了荔枝白兰地中醛酮类物质的含量,一方面由于不同烘烤度橡木中的香气物质被酒体萃取出来,使得酒中的醛酮类物质增加^[30];另一方面在陈酿过程中酒中挥发性的醇类成分作为前体物质被氧化为醛酮类物质,从而使荔枝酒风味发生变化^[31];同时也不排除烘烤过的橡木可能对酒体中某些风味物质具有一定的吸附作用,从而使原酒中的烯烃类和芳香烃类物质含量下降^[32]。

在原酒中有部分物质的含量较高,如烯烃和芳香烃类。在轻度和中度烘烤橡木白兰地中没有检测到,但在重度烘烤橡木白兰地中又重新检测出来。可能的原因是橡木片具有一定的吸附作用^[32],橡木结构随着烘烤度的上升被破坏,其吸附力逐渐下降。从而使重度烘烤的橡木片无法全部吸附酒体中的烯烃和芳香烃类,因此又被检测出来。该猜想目前还未有文献报道,可以在后续的实验中验证。

2.6 不同荔枝白兰地挥发性成分的韦恩分析

根据 GC-MS 检测结果绘制四种酒样的韦恩图,

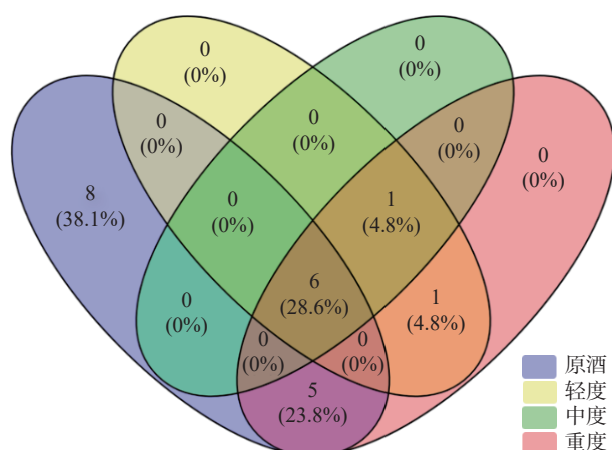


图 4 四种荔枝白兰地酒样挥发性成分的韦恩分析

Fig.4 Venn diagram of volatile substance types in four lychee wine

结果见图 4。由图 4 可知,四种荔枝白兰地特有的挥发性成分中,荔枝原酒占有 8 种(占 38.1%),而轻度(L)烘烤橡木片酒、中度(M)烘烤橡木片酒和重度(H)烘烤橡木片酒中没有产生独有的挥发性成分。荔枝原酒与重度(H)烘烤橡木片酒共有挥发性物质有 11 种,轻度(L)烘烤橡木片酒与中度(M)烘烤橡木片酒共有挥发性物质有 7 种,轻度(L)烘烤橡木片酒与重度(H)烘烤橡木片酒共有挥发性物质有 8 种,这表明四种酒样中的挥发性物质成分组成上存在明显的差异。四种酒样共有的香气成分有 6 种。与原酒相比,有 8 种挥发性物质在添加橡木片的处理组中消失。同时,一些新的挥发性物质在添加了烘烤橡木片的荔枝白兰地中出现,新增的香气成分有 2 种,分别为 3-甲氧基苯甲醛和 2-甲基-4-羟基苯甲醛。

2.7 荔枝白兰地的气味活度值分析

气味活度值(odour active values, OAV)广泛应用于食品关键气味活性化合物的筛选和鉴定上,计算方法为化合物浓度与该物质嗅觉阈值的比值。一般认为,气味活度值>1,则其对气味有贡献,OAV 值越大表示该化合物,个体贡献越大^[33],OAV 大于 10 的则为重要香气物质。

参照化合物香味阈值汇编^[34]和毛建利等^[35]的研究,对不同烘烤橡木片酒样组分 OAV 的分析结果见表 6 见,发现 OAV 值较高的为酯类化合物。其中含量较多的为:癸酸乙酯、乙酸乙酯和辛酸乙酯。乙酸乙酯有强烈的醚似的气味,微带果香的酒香。在不同烘烤橡木片酒中,乙酸乙酯的 OAV 值随烘烤度的增加逐渐增加,但与原酒中 OAV 值相比,呈现出先减少后增加的趋势;辛酸乙酯有水果香气,并由菠萝、苹果样的香韵和白兰地的酒香味。与原酒相比,轻度和重度烘烤橡木片酒中辛酸乙酯 OAV 值均有所升高,中度烘烤橡木片酒中其 OAV 值略微下降;癸酸乙酯具有果香和酒香,梨和白兰地的香韵及椰子香型^[36]。在原酒中加入不同烘烤度的橡木片,酒体中的癸酸乙酯 OAV 值随橡木片烘烤度的上升而下降。原酒中癸酸乙酯 OAV 值最高,重度烘烤橡木片酒中癸酸乙酯 OAV 值最低。这三种酯类对荔枝白兰地的香气特征有很大贡献。其中辛酸乙酯的 OAV 值远高于其他酯类,是其中的主要挥发性物质。

此外,醛酮类物质相对其他物质含量较低,但因其阈值较低也具有非常高的 OAV 值。其中含量较多的 3-甲氧基苯甲醛和 2-甲基-4-羟基苯甲醛,具有苹果等水果香味^[26]。原酒中不含有 3-甲氧基苯甲醛成分,但随着不同烘烤度橡木片的加入,荔枝白兰地中逐渐引入该种风味化合物,且其 OAV 值随烘烤度的增加逐渐增加。烯烃类中的 α -石竹烯和 β -石竹烯含量较低,但同样表现出高 OAV 值,二者具有一种介于丁香和松脂之间的气味。它们只存在于原酒中,是其中重要的风味化合物,但未在不同烘烤度橡木浸渍白兰地中出现,其消失的原因还有待探究。

酒样中醇类物质虽然含量高,因其阈值较高,则表现出低 OAV 值。其中主要有异戊醇、异丁醇和 2-甲基-1-丁醇。异戊醇有令人不愉快的苦杏仁气味,影响品酒时的口感。异丁醇和 2-甲基-1-丁醇有特殊气味,微有戊醇味^[37]。酒样中这些物质的低 OAV 值,并没有给酒体风味带来明显的负面影响。在添加不同烘烤度橡木的荔枝白兰地的陈酿过程中,四种酒体中的这些醇类物质含量并没有较大的改变,对其品质的影响较小。同时还有部分香味物质的感官阈值尚不清楚,特别是新增的其他类挥发性物质无法计算其 OAV 值,也无法评估其对酒样的风味影响,因此如何提取和测定这些物质,具有重要的研究意义。

表 6 不同烘烤度橡木的荔枝白兰地的气味活度值
Table 6 Aroma activity values of lychee wine with different baking degree oak

序号	化合物名称	阈值 (mg/kg)	OAV值			
			原酒	轻度	中度	重度
1	乙酸乙酯	0.67	22.85	18.58	22.45	23.24
2	辛酸乙酯	0.005	2222.00	2434.00	2206.00	2394.00
3	癸酸乙酯	0.1	282.40	261.40	166.40	16.35
4	3-甲氧基苯甲醛	0.06	—	15.50	35.67	35.33
5	2-甲基-1-丁醇	1.25	1.42	—	—	—
6	异戊醇	30	1.50	1.83	1.43	1.68
7	异丁醇	8	1.42	1.28	1.44	1.36
8	β -石竹烯	0.16	22.69	—	—	—
9	α -石竹烯	0.16	37.31	—	—	—

注:“—”表示未检测到。

3 结论

在不同烘烤度橡木对荔枝酒风味的影响中,重度烘烤橡木浸渍的荔枝白兰地感官综合评分最高,更符合国人口味的偏好。其色泽较艳、酒体丰满、酒香浓郁、口感柔和、风味较佳。用电子鼻进行鉴定,发现不同烘烤度橡木荔枝白兰地的香气成分差异较大。用 LDA 分析的区分度明显优于 PCA 分析,四种酒样的电子鼻分析结果与感官评定结果具有一致性。在挥发性成分的种类及含量检测中,共检测出 21 种挥发性成分。其中主要的成分是醇类、酯类,而烯烃类、醛酮类和芳香烃类含量和种类较少。原酒中的挥发性成分最多,总含量也最高。而加入不同烘烤度橡木的荔枝酒中,烯烃类、醛酮类和芳香烃类物质大大减少,该作用机理尚且不明,需要更深入研究和分析,但加入不同烘烤度橡木对荔枝白兰地的品质具有积极影响,可以除去荔枝酒发酵过程中产生的异味,使荔枝白兰地酒的风味更加精纯。同时烘烤后产生的酯类和醛类物质能够产生焦糖味和橡木香气,丰富荔枝白兰地的风味。因此,在荔枝白兰地陈酿过程中适量添加重度烘烤橡木,有利于荔枝白兰地品质的提升,在荔枝白兰地的陈酿中具有很大的应用潜质。

参考文献

- [1] 徐莹. 荔枝玫瑰酒对 D-半乳糖诱导小鼠组织氧化损伤的改善作用[D]. 无锡: 江南大学, 2021. [XU Yin. Effects of lychee rose wine on oxidative damage induced by D-galactose in mice[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.]
- [2] 杜展成, 王森, 李瑞龙, 等. 白兰地中香气成分的来源及陈酿期间香气物质变化研究进展[J]. 中国酿造, 2021, 40(5): 8-13. [DU Zhancheng, WANG Miao, LI Ruilong. Research progress on the sources of aroma components of brandy and the changes of aroma components during aging[J]. China Brewing, 2021, 40(5): 8-13.]
- [3] 何非, 卢浩成, 程彬皓, 等. 延庆产区“美乐”干红葡萄酒在不同橡木桶陈酿过程中的香气变化[J]. 现代食品科技, 2022, 38(12): 340-350. [HE Fei, LU Haocheng, CHENG Binhao, et al. Aroma changes of Merlot dry red wine from Yanqing production area in different types of oak barrels[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(12): 340-350.]
- [4] 蒋文鸿, 严斌, 侍朋宝, 等. 浸泡橡木片对干红葡萄酒质量的影响[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(32): 20035-20037. [JIANG Wenhong, YAN Bin, SHI Pengbao, et al. Effect of oak chips on quality of dry red wine[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(32): 20035-20037.]
- [5] 王森, 战吉成, 黄卫东, 等. 橡木制品及其在葡萄酒酿造过程中的影响[J]. 中国酿造, 2021, 40(6): 1-6. [WANG Miao, ZHAN Jicheng, HUANG Weidong, et al. Oak products and their influence in the winemaking process[J]. China Brewing, 2021, 40(6): 1-6.]
- [6] SIMÓN B, CADAHÍA E, ÁLAMO M D, et al. Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 660(1-2): 211-220.
- [7] ARAPITSAS P, ANTONOPOULOS A, STEFANOUE, et al. Artificial aging of wines using oak chips[J]. *Food Chemistry*, 2004, 86(4): 563-570.
- [8] GUCHU E, DIAZ-MAROTO M C, PEREZ-COELLO M S, et al. Volatile composition and sensory characteristics of Chardonnay wines treated with American and Hungarian oak chips[J]. *Food Chemistry*, 2006, 99(2): 350-359.
- [9] 严俊. 不同烘烤度橡木片对葡萄酒陈酿影响的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016. [YAN Jun. The effects of toasting degree of oak chips on wine aging[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2016.]
- [10] MARTÍNEZ-GIL A M, DEL ALAMO-SANZA M, GUTIÉRREZ-GAMBOA G, et al. Volatile composition and sensory characteristics of Carménère wines macerating with Colombian (*Quercus humboldtii*) oak chips compared to wines macerated with American (*Q. alba*) and European (*Q. petraea*) oak chips[J]. *Food Chemistry*, 2018, 266: 90-100.
- [11] GADRAT M, LAVERGNE J, EMO C, et al. Sensory characterisation of Cognac eaux-de-vie aged in barrels subjected to different toasting processes[J]. *Oeno One*, 2022, 56(1): 17-28.
- [12] DE SIMON B F, CADAHIA E, MUINO I, et al. Volatile composition of toasted oak chips and staves and of red wine aged with them[J]. *American Journal Of Enology and Viticulture*, 2010, 61(2): 157-165.
- [13] 常伟. 刺葡萄白兰地陈酿橡木桶替代木材的筛选研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2022. [CHANG Wei. Screening research on alternative wood for Spine Grape (*Vitis davidii* Foex) brandy aged in oak barrels[D]. Yangling: Northwest A & F University, 2022.]
- [14] CALDEIRA I, CLÍMACO M C, DE SOUSA R B, et al. Volatile composition of oak and chestnut woods used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment[J]. *Journal of Food En-*

gineering, 2006, 76(2): 202–211.

[15] 寇兆民, 郭正忠, 黄星源, 等. 荔枝白兰地生产工艺的研究[J]. 酿酒科技, 2011(4): 81–83. [KOU Zhaomin, GUO Zhengzhong, HUANG Xingyuan, et al. Research on the production techniques of lychee brandy[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2011(4): 81–83.]

[16] 刘霞, 令小雨, 马东琳, 等. 橡木片陈酿对赤霞珠干红葡萄酒品质的影响[J]. 中国酿造, 2016, 35(11): 78–82. [LIU Xia, LING Xiaoyu, MA Donglin, et al. Effect of oak chips aging on quality of cabernet sauvignon dry wine[J]. China Brewing, 2016, 35(11): 78–82.]

[17] 朱云婷, 米生喜, 蔡勇建, 等. 三种不同生产工艺的荔枝酒品质对比[J]. 现代食品科技, 2018, 34(11): 185–193. [ZHU Yunting, MI Shengxi, CAI Yongjian, et al. Comparison of the quality of litchi wines produced through three different winemaking processes[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2018, 34(11): 185–193.]

[18] 段丽丽, 杨晓仪, 戴得蓉, 等. 基于电子鼻与 GC-MS 技术研究萨兹酒花葡萄酒挥发性风味成分[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 138–142. [DUAN Lili, YANG Xiaoyi, DI Derong, et al. Analysis of volatile components in saze-flavor Baijiu with different ages by electronic nose and GC-MS[J]. China Brewing, 2020, 39(8): 138–142.]

[19] 王淑娟, 郜毓堃, 郭栋卫, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 分析黑果腺肋花楸酒香气特征与差异性[J]. 中国酿造, 2022, 41(7): 204–212. [WANG Shujuan, GAO Yukun, GUO Dongwei, et al. Aroma characterization and variability of *Aronia melanocarpa* wines based on electronic nose and GC-MS analysis[J]. China Brewing, 2022, 41(7): 204–212.]

[20] 庞惟俏, 曲鹏宇, 魏程程, 等. 6 种酵母发酵菠萝酒香气成分的 GC-MS 分析及其筛选[J]. 酿酒科技, 2018(3): 106–112. [PANG Weiqiao, QU Pengyu, WEI Chengcheng, et al. GC-MS analysis of the volatile components of pineapple wine fermented by 6 kinds of yeast & selection of the best yeast strain[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2018(3): 106–112.]

[21] 李佳敏, 孙金旭, 王紫娟, 等. 橡木片陈酿对柿白兰地风味的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 298–304. [LI Jiamin, SUN Jinxun, WANG Zijuan, et al. Effect of oak slice aging on the flavor of persimmon brandy[J]. Food Science, 2023, 44(14): 298–304.]

[22] 蒲璐璐, 戴怡凤, 李豆南, 等. 电子鼻和气质联用技术分析不同酒龄酱香型白酒挥发性成分[J]. 中国酿造, 2021, 40(7): 171–175. [PU Lulu, DAI Yifeng, LI Dounan, et al. Volatile flavor components in Saaz-hops wine based on electronic nose and GC-MS technology[J]. China Brewing, 2021, 40(7): 171–175.]

[23] 邓伟全. 荔枝酒苦味及其控制工艺优化研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2017. [DENG Wei-quan. Research on bitterness of Litchi wine and the optimization of bitterness control technology[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2017.]

[24] LAN T, WANG J, YUAN Q, et al. Evaluation of the color and aroma characteristics of commercially available Chinese kiwi wines via intelligent sensory technologies and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry: X, 2022, 15: 100427.

[25] 刘发洋, 李璐, 游奇, 等. 基于 OAV 分析多粮浓香型调味酒陈酿过程中风味物质的变化[J]. 中国酿造, 2023, 42(5): 237–242. [LIU Fayang, LI Lu, YOU Qi, et al. Changes of flavor substances of multi-grain strong-flavor flavouring liquor during the aging process based on OAV[J]. China Brewing, 2023, 42(5): 237–242.]

[26] 莫新良, 杨亮, 滕明德, 等. 一种典型酱香型白酒甜香风味酒挥发性香气成分分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(8): 235–240. [MO Xinliang, YANG Liang, TENG Mingde, et al. Analysis of volatile

aroma compounds of a typical sauce-flavor Baijiu with sweet-aroma flavor[J]. China Brewing, 2022, 41(8): 235–240.]

[27] 刘慧勤, 谭玉莹, 黄炯丽, 等. 不同提取方式八角籽油的香气分析[J]. 中国调味品, 2022, 47(2): 146–153. [LIU Huiqin, TAN Yuying, HUANG Jiongli, et al. Aroma analysis of star anise seeds oil by different extraction methods[J]. China Condiment, 2022, 47(2): 146–153.]

[28] 陈丽兰, 杨心怡, 乔明锋, 等. 基于 GC-IMS、GC-MS 和 OAV 法分析花椒粉颗粒度对花椒油挥发性香气成分的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(8): 301–310. [CHEN Lilan, YANG Xinyi, QIAO Mingfeng, et al. Effects of different pepper powder particle sizes on volatile aromatic compounds in *Zanthoxylum* oil based on GC-IMS, GC-MS, and OAV[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(8): 301–310.]

[29] 江倩. 不同种类柑橘果实香气物质组成差异及其特征性组分鉴别[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. [JIANG Qian. Comparison of volatile compounds of citrus fruit from different species and identification of characteristic compounds[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.]

[30] CERDÁN T G, GO I D T, AZPILICUETA C A N. Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 65(3): 349–356.

[31] 唐忠盛. 荔枝酒加工过程中香气成分变化规律及特征香气研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019. [TANG Zhongsheng. The evolution of aroma compounds during the process and characteristic aroma compound of litchi wine[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.]

[32] 许引虎, 冯晓辉, 陈少峰, 等. 橡木桶陈酿工艺对干红葡萄酒质量风格的影响[J]. 酿酒科技, 2021(2): 40–43. [XU Yinhu, FENG Xiaohui, CHEN Shaofeng, et al. Influence of oak barrel aging on the quality and style of dry red wine[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2021(2): 40–43.]

[33] 易封萍, 马宁, 朱建才. 基于 GC-O、OAV 及 Feller 加和模型对酱香型习酒特征香气成分的分析[J]. 食品科学, 2022, 43(2): 242–256. [YI Fengping, MA Ning, ZHU Jiancai, et al. Identification of characteristic aroma compounds in soy sauce aroma type xi baijiu using gas chromatography-olfactometry, odor activity value and feller's additive model[J]. Food Science, 2022, 43(2): 242–256.]

[34] 里奥·范海默特. 化合物香味阈值汇编[M]. 北京: 科学出版社, 2015. [VANHERIMER L. Compilations of flavour threshold values in water and other media[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2015.]

[35] 毛建利, 李艳. 黑果腺肋花楸酒与赤霞珠葡萄酒香气物质对比分析[J]. 食品科学, 2019, 40(22): 270–276. [MAO Jianli, LI Yan. Comparative analysis of aroma components of black chokeberry wine and cabernet sauvignon wine[J]. Food Science, 2019, 40(22): 270–276.]

[36] WANG J, CHEN H, WU Y, et al. Uncover the flavor code of strong-aroma baijiu: Research progress on the revelation of aroma compounds in strong-aroma baijiu by means of modern separation technology and molecular sensory evaluation[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 109: 104499.

[37] 赵馨馨, 单春会, 李静静, 等. HS-SPME-GC-MS 分析红提葡萄酒白兰地挥发性风味化合物[J]. 中国酿造, 2022, 41(7): 198–203. [ZHAO Xinxin, SHAN Chunhui, LI Jingjing, et al. Volatile flavor compounds analysis in red grape brandy by HS-SPME-GC-MS[J]. China Brewing, 2022, 41(7): 198–203.]