

赵金, 刘夏, 颜廷才, 等. 超声波-橡木片复合催陈技术对寒富苹果白兰地陈酿的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2021, 52(2): 160–170.

超声波-橡木片复合催陈技术对寒富苹果白兰地陈酿的影响

赵金, 刘夏, 颜廷才

(沈阳农业大学 食品学院, 沈阳 110161)

摘要: 陈酿是白兰地生产工艺的重要环节, 自然陈酿耗时耗力。为解决这一问题, 以寒富苹果蒸馏原液为试样, 研究3种烘烤程度橡木片与超声波-橡木片复合催陈对酒样催陈效果的影响。结果表明: 单一橡木片催陈中以重度烘烤度橡木片最佳, 催陈45d后酒样中醇类物质含量由对照的60.2%降低到56.95%, 酯类物质含量由对照的31.089%增加到42.136%, 酯类的种类由对照的25种增加到30种; 酒样的酸味、涩味及其回味、苦味下降, 甜味微增并带有橡木香气风味, 感官评分由57.1上升到80.0。超声波-橡木片复合催陈比单一催陈技术表现更为优异, 显著表现出对酒体香气成分的增酯降醇作用, 且对酒体降苦降涩作用更明显。研究表明超声波-重度烘烤橡木片复合催陈酒样品质最优, 酯类增加到33种, 含量增加到56.168%, 感官评分达到96.6, 催陈后的酒样有和谐的果香和橡木香, 口感醇和绵甜。可见, 超声波-重度烘烤橡木片复合催陈寒富苹果白兰地效果最好, 45d可以快速达到白兰地市场要求标准。

关键词: 白兰地; 催陈技术; 超声波; 橡木片; 香气成分; 电子舌

中图分类号: S550.2040

文献标识码: A

文章编号: 1000-1700(2021)02-0160-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Ultrasound-Oak Slice Combined Aging Technique on the Aging of Hanfu Apple Brandy

ZHAO Jin, LIU Xia, YAN Ting-cai

(College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China)

Abstract: Aging is an important part of brandy production process. Natural aging is time-consuming and labor-consuming. In order to solve this problem, this paper studied the effect of oak chips with three different baking degrees and ultrasonic combined with oak chips on the aging of Hanfu apple. The results showed that: in the process of single oak slice aging, the best one was the oak slice with heavy baking degree. After 45 days aging, the content of alcohols decreased from 60.2% to 56.95%, the content of esters increased from 31.089% to 42.136%, and the kinds of esters increased from 25 to 30. The acidity, astringency, aftertaste and bitterness of the wine decreased, and the sweetness increased slightly with oak aroma. The sensory score increased from 57.1 to 80.0. The results showed that ultrasonic oak composite aging technology was more excellent than single aging technology, which significantly increased the ester and alcohol content of wine aroma components, and decreased the bitterness and astringency of wine. The results showed that the quality of the wine was the best, the content of esters increased to 56.168%, and the sensory score reached 96.6. After aging, the wine had harmonious fruit and oak aroma, mellow and soft sweet taste. It can be seen that the effect of ultrasonic combined with heavy baking oak chips on Chen Hanfu apple brandy is the best, and it can quickly reach the market standard of brandy in 45 days.

Key words: brandy; aging techniques; ultrasound; oak slices; aroma components; electronic tongue

寒富苹果是由沈阳农业大学选育而成的区域型优良品种, 具有很强的抗寒性, 近年来在辽宁、吉林等北方地区迅速推广^[1-2]。但目前, 寒富苹果基本依赖于鲜食销售, 对寒富苹果的深加工大多数停留在试验研究水平, 市场加工产品较少, 所以, 发展寒富苹果加工品, 提高其利用效率, 对增加其价值具有重要研究意义。

收稿日期: 2020-12-28

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(2020-MS-209)

第一作者: 赵金(1989-), 男, 博士, 讲师, 从事果蔬深加工与利用研究, E-mail: zhajin203@syau.edu.cn

通信作者: 颜廷才(1977-), 男, 博士, 副教授, 从事果蔬深加工研究, E-mail: yantingcai@syau.edu.cn

白兰地酒属于蒸馏酒,由原料经发酵、蒸馏、陈酿、调配等步骤而成^[3]。苹果白兰地不仅具有独特的风味,在发酵过程中还产生很多营养物质,具有良好的保健功能性^[4]。酿造条件、蒸馏过程的控制都将对苹果白兰地中的异丁醇、异戊醇及苯乙醇等含量的影响,这些物质的含量将直接影响苹果白兰地的口感和香气^[5-6]。陈酿环节是影响白兰地品质的重要环节之一。自然陈酿是将蒸馏液放入橡木桶中,在数月甚至数年的时间里,酒体与橡木桶之间发生物理化学变化,从而改善产品色、香、味,达到陈酿的目地^[7-9]。自然陈酿方式生产周期长,耗材量大,不能充分合理的利用资源,企业的生产压力大大增加^[10]。为提高成本效益,尝试和探索不同的人工催陈技术非常重要。

目前,国内外大多数催陈研究主要是以葡萄白兰地或者白酒为主,常用方法为以边角橡木为原料制成的橡木制品替代橡木桶,可增大与酒体接触面积,加快橡木与酒体成分间的相互作用,降低成本,促进陈酿过程^[11-12]。目前研究发现在对比橡木桶、橡木片、栗木片3种陈化方式下白兰地感官及化学性质的变化明显^[13]。此外,研究发现橡木片与不锈钢罐的结合使陈酿后的白兰地中含有更多的强抗氧化物质及关键的香气化合物^[14]。超声波催陈近些年来广泛应用于葡萄酒、米酒等发酵酒产品的酿造工艺中,被认为是加速酒类催陈技术中最有前景的一种方法。使用超声波催陈李子白兰地,发现李子白兰地整体感官水平提高,证明超声处理对白兰地这种蒸馏酒也可以起到催陈作用^[15]。常见方法还有超高压催陈、脉冲电场催陈、冷热交替催陈、辐射催陈法、红外和激光技术等。但是对于苹果白兰地催陈技术目前未见到相关报道。

本研究以寒富苹果蒸馏原液为原料,选择不同烘烤程度的橡木片,同时用超声波物理催陈方式加以辅助,研究单一和复合的催陈技术对寒富苹果白兰地陈化期间风味的影响。通过顶空固相微萃取联合气相色谱/质谱法和电子舌研究寒富苹果白兰地陈化期间的香气、滋味变化,并对不同催陈方式后的酒样进行感官鉴定,以期对寒富苹果白兰地生产提供更多理论依据,为果酒陈酿领域提供新的思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料:成熟的寒富苹果,购买于辽宁省沈阳市金德胜果园,集体运回后于冷库以5℃条件贮存。橡木片:轻度烘烤橡木片(Light, L)、中度烘烤橡木片(Middle, M)、重度烘烤橡木片(Heavy, H)均购于法国帝伯仕品牌。试剂:福林酚试剂、酚酞指示剂、氯化钠、碳酸钠、氢氧化钠、氯化钾、酒石酸均购于国药化学试剂厂;没食子酸标准品购于sigma公司。

1.2 仪器与设备

DK-S22恒温水浴锅(常州国华科技有限公司)、UV-5100紫外-可见分光光度计(上海谱元仪器有限公司)、Agilent 5975C-7890A气质联用仪(美国Supelco公司)、75μmCAR/PDMS SPME萃取头(美国Supelco公司)、TS5000-Z电子舌(日本INSENT公司)、JD4000-3电子分析天平(沈阳龙腾电子有限公司)、SB25-12DTN超声波清洗机(上海三申器械有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 制备寒富苹果白兰地蒸馏液 寒富苹果白兰地蒸馏液制备流程为:寒富苹果→破碎→榨汁→调整成分→发酵→蒸馏→取样。

1.3.2 单一橡木片催陈对白兰地陈化效果的影响 将轻(L)、中(M)、重(H)度烘烤的橡木片以4g·L⁻¹的比例分别加入到寒富苹果白兰地蒸馏液中,陈酿初始组为蒸馏液(0d),对照组为橡木桶自然陈酿的酒样(Control, C),通过气相色谱与质谱联用的方法测定陈酿45d后寒富苹果白兰地香气成分的变化,同时在陈酿期间的1,4,8,15,45d分别取样测定其滋味的变化。

1.3.3 超声波-橡木片复合催陈对白兰地陈化效果的影响 在1.3.2的基础上,在陈酿的1,8,15d使用超声波(Ultrasound, U)对酒体进行催陈处理,超声波频率为40kHz,功率为200W,处理时间为20min。分组及测定方法同1.3.2。

1.3.4 气相色谱/质谱法测定香气成分 (1)样品预处理。将酒样稀释10倍,取8mL于含有2g NaCl的采样瓶中,40℃水浴5min后,将进样器插入,顶空吸附10min后拔出。将进样器插入气相色谱仪中并在250℃下热解析5min。(2)GC-MS分析。在氦气流速为1mL·min⁻¹条件下,使用DB-1701色谱柱进样,温度为250℃。升温程序为45℃保持2.5min,升温至180℃(3℃·min⁻¹),再升温至230℃(6℃·min⁻¹)维持3min。使用EI电离源,质量扫

描范围 55 ~ 550m·z⁻¹, 离子源温度 230℃, 电子能量 70eV。(3)数据采集和分析。使用 Agilent 软件进行数据处理, 经计算机自动检索并与标准物质质谱图比对后确定未知化合物, 通过面积归一化法计算相对含量。

1.3.5 滋味测定 使用电子舌对样品进行滋味测定, 样品测定前用蒸馏水稀释。

1.3.6 感官评价 参考 GBT/11856-2008 制定寒富苹果白兰地感官评定标准(表 1)。由 10 名受过专业训练的评酒员组成品评团队, 取其平均值作为最终结果。

表1 寒富苹果白兰地感官评定标准
Table 1 Sensory evaluation standard for Hanfu apple brandy

项目分类 Project classification	标准 Standard	分值 Score
外观(5分) Appearance (5 points)	透亮澄清 Bright and clear	5
	无光澄清 Lackluster and clear	3~4
	浑浊 Epinephelos	1~2
色泽(10分) Color(10 points)	琥珀色泽 Amber color	6~10
	黄晶色泽 Topaz color	3~5
	暗黄色泽或无色泽 Dark yellow colour or absence of colour	1~2
香气(30分) Aroma(30 points)	和谐的苹果香、橡木陈酿香和醇和酒香 Harmonious aromas of apple, oak age and mellow wine	26~30
	苹果香, 轻微橡木香和酒香 Aromas of apple, light oak and wine	21~25
	无橡木香, 苹果香与酒香不协调 No oak on the nose, apple aroma clash with the wine 's	16~20
	无橡木香, 且有腐败香气, 苹果香与酒香不协调 No oak on the nose, with a corrupting aroma, apple and wine being not harmonious	1~15
	甘冽醇厚, 余味绵长, 无杂味 Sweet and nippy, long aftertaste, no miscellaneous taste	30~35
滋味(35分) Taste(35 points)	酒体完整醇和, 无杂味 The wine is full bodied and mellow without miscellaneous flavor	20~29
	酒体略显单薄, 有稍许苦涩味 The wine is slightly thin, with a slight bitterness	11~19
	酒体粗糙, 有明显苦涩味 Rough - bodied, with a marked bitterness	1~10
	酒体成熟、协调, 具有苹果特有风格 The wine is ripe, well-balanced and has a characteristic apple style	16~20
典型性(20分) Typicality (20 points)	酒体尚协调, 略有苹果特有风格 The wine is well-balanced, with a touch of apple-specific style	11~15
	酒体不协调, 无苹果特有风格 The wine is incongruous, no apple-specific style	1~10

1.3.7 统计学分析 利用 SPSS 软件分析试验数据的显著性。使用 Duncan 多范围检验方法来确定各组样品之间的差异, 其中, $p < 0.05$ 代表样品间差异显著。

2 结果与分析

2.1 催陈方法对白兰地陈酿期间香气的影响

寒富苹果白兰地是寒富苹果酒经蒸馏以后获得的浓缩物, 含有苹果酒的绝大多数香气物质, 也含有苹果中的一些香气成分, 种类比较多。由表 2 可知, 寒富苹果白兰地香气种类比较全, 从酯类到烯萜类都有, 每一类里还有很多具体种类; 最多的是酯类成分, 对照原样中含有 19 种, 还检出 9 种醇类成分, 8 类芳香族成分, 2 种酸类, 羰基与烯萜类各 1 种, 未检出炔类与呋喃类, 除乙醇外在寒富苹果白兰地蒸馏液中共检测出 40 种挥发性物质成分。新蒸馏白兰地味道强烈刺激, 主要是含有较多醇类酸类, 经陈酿后发生酯化反应, 酯类会明显增多, 醇类与酸类相对含量会逐渐减少, 味道变得柔和香甜。由表 2 可知, 陈酿经过陈酿 45d 后, 各种处理一般都是酯类与芳香族香气成分种类明显增加, 其他香气种类数量基本不变化; 橡木片能明显增加酯类香气种类, 超声处理后香气种类没有明显变化规律, 差异也不明显。香气种类最多的还是酯类, 重度烘烤加超声波处理的酯

类种类最多达到 33 种,最少的是中度烘烤橡木片加超声处理,只有 24 种。芳香族香气成分种类增加最多的是对照处理,达到 14 种,最低的是轻度烘烤橡木片种类只有 11 种。陈酿后出现了 3 种烃类与 3 种呋喃类香气成分。

表2 催陈处理对寒富苹果白兰地香气成分种类影响
Table 2 Effect of aging treatment on aroma species of brandy

香气成分分类 Aroma species classification	数量(个)/相对含量(%) Quantity (PCS)/Relative content (%)							
	0d 蒸馏液 0d distillate	45d C	45d L	45d M	45d H	45d LU	45d MU	45d HU
醇类 Alcohols	9/73.621 ^a	10/60.2 ^b	9/49.378 ^c	10/51.993 ^d	9/56.950 ^c	9/48.707 ^f	8/47.318 ^a	9/42.690 ^b
酯类 Esters	19/16.502 ^c	25/31.089 ^a	29/46.188 ^c	26/47.344 ^c	30/42.136 ^d	26/50.758 ^b	24/51.572 ^b	33/56.168 ^a
酸类 Acids	2/0.331 ^a	2/0.187 ^b	2/0.025 ^d	2/0.021 ^d	3/0.086 ^c	2/0.028 ^d	2/0.104 ^c	1/0.086 ^c
羰基类 Carbonyl	1/0.010 ^c	0/0.000 ^d	0/0.000 ^d	0/0.000 ^d	1/0.090 ^b	0/0.000 ^d	0/0.000 ^d	1/0.114 ^a
烃类 Hydrocarbon	0/0.000 ^d	1/0.012 ^b	2/0.011 ^b	1/0.003 ^c	0/0.000 ^d	1/0.004 ^c	1/0.004 ^c	3/0.018 ^a
萜烯类 Terpene	1/0.065 ^d	3/0.188 ^a	1/0.026 ^f	2/0.108 ^c	2/0.135 ^b	1/0.031 ^c	2/0.139 ^b	1/0.032 ^c
呋喃类 Furan	0/0.000 ^b	3/0.410 ^a	1/0.027 ^e	3/0.131 ^c	2/0.191 ^d	1/0.039 ^f	3/0.383 ^b	3/0.359 ^c
芳香族 Aromatic series	8/0.480 ^c	14/0.728 ^a	11/0.344 ^e	13/0.399 ^f	13/0.412 ^d	13/0.434 ^d	13/0.480 ^c	13/0.534 ^b

注:表中数值为 3 次测量的平均值,同一行不同的上标小写字母表示差异显著($p<0.05$)。
Note:The values in the table are the average of the three measurements, different superscript small letters in the same line indicate significant differences ($p<0.05$).

表3 不同催陈处理对白兰地挥发性香气成分含量的影响
Table 3 Effect of different aging treatments on volatile aroma components of brandy

序号 Serial number	化合物 Compound	香气成分相对含量/% Relative content of aroma ingredients							
		0d 蒸馏液 0d distillate	45d C	45d L	45d M	45d H	45d LU	45d MU	45d HU
1	异丁醇 Isobutanol	0.349	0.102	0.095	0.093	0.082	—	—	—
2	乙酸异戊酯 Isoamyl acetate	—	0.871	1.848	3.176	3.865	4.052	5.635	6.335
3	正丁醇 Normal butanol	2.799	0.352	0.077	0.071	0.065	—	—	—
4	异戊醇 Isoamylol	60.656	43.012	36.353	41.951	43.565	37.985	36.65	30.324
5	己酸乙酯 Ethyl hexanoate	0.460	6.349	9.781	7.121	9.187	10.444	11.803	10.18
6	乙酸己酯 Hexyl acetate	0.443	1.277	3.680	2.999	0.870	3.847	4.586	3.894
7	甲基庚烯酮 Methyl heptenone	0.010	—	—	—	—	—	—	—
8	乳酸乙酯 Ethyl lactate	—	0.795	—	—	—	—	—	—
9	正己醇 Hexyl alcohol	20.684	17.207	11.958	9.154	12.422	8.538	8.781	9.364
10	1-庚烯 1-heptene	—	—	0.006	—	—	—	—	—
11	甲氧基-苯基-肟 Methoxy-phenyl-oxime	0.033	—	—	—	—	—	—	—
12	3-辛醇 3-octanol	—	0.099	0.176	0.059	—	0.194	—	—
13	异硫氰酸丙酯 Propyl isosulfocyanate	1.219	2.624	2.688	1.908	2.182	2.541	2.423	2.745
14	辛酸乙酯 Ethyl caprylate	6.896	15.784	12.718	15.179	13.283	18.578	15.390	19.357
15	正庚醇 N-heptanol	0.291	0.292	0.244	0.192	0.223	0.265	0.261	0.242
16	甲基庚烯醇 Methylheptenol	0.257	0.265	0.202	0.158	0.224	0.224	0.227	0.215
17	糠醛 Furfural	—	0.100	0.062	0.081	0.854	0.082	0.103	0.110
18	乙酸辛酯 Octyl acetate	0.004	0.049	0.064	0.046	—	0.019	—	—
19	琥珀酸异丁酯 Isobutyl succinate	0.024	0.158	0.201	0.139	0.134	0.207	0.226	0.204

续表

序号 Serial number	化合物 Compound	香气成分相对含量/% Relative content of aroma ingredients							
		0d 蒸馏液 0d distillate	45d C	45d L	45d M	45d H	45d LU	45d MU	45d HU
20	1-氨基蒽 1 - amino anthracene	0.149	0.107	0.065	0.089	0.081	0.079	0.071	0.067
21	2,5-双三甲基硅氧基苯甲醛 2, 5-bis trimethylsiloxy benzaldehyde	0.057	0.028	0.006	0.022	0.016	0.022	0.020	-
22	壬酸乙酯 Ethyl pelargonate	-	0.037	-	0.031	0.046	0.053	0.069	0.071
23	辛酸异戊酯 Isoamyl caprylate	0.016	0.029	0.049	0.040	0.022	0.042	0.041	0.031
24	正辛醇 N-caprylic alcohol	0.266	0.285	0.253	0.186	0.234	0.286	0.246	0.292
25	3-(3,4-二甲氧基苯基)乳酸乙酯 3-(3, 4-dimethoxyphenyl) ethyl lactate	0.037	-	0.022	0.018	0.022	0.026	0.025	0.022
26	乳酸异戊酯 Isoamyl Lactate	-	0.043	-	-	-	-	-	-
27	5-甲基糠醛 5-methylfurfural	-	-	0.007	0.009	0.011	0.011	0.013	0.018
28	癸酸甲酯 Methyl caprate	0.017	0.037	0.056	0.045	0.033	0.047	0.055	0.050
29	己酸己酯 Caproic acid ester	-	-	-	-	0.022	0.023	0.024	-
30	顺-5-辛烯-1-醇 Cis-5-octene-1-ol	0.157	0.176	0.133	0.098	0.140	0.153	0.128	0.141
31	癸酸乙酯 Ethyl caprate	6.175	9.133	14.369	12.393	9.515	15.843	13.138	13.055
32	α ,3,4-三(三甲基硅氧基)苯乙酸甲酯 α , 3, 4-tris (trimethyl siloxy) phenylacetate methyl ester	0.043	0.026	0.015	0.015	0.015	0.021	0.016	0.093
33	3-甲基辛酸丁酯 Butyl 3-methyloctanoate	0.124	0.187	0.297	0.252	0.205	0.245	0.175	0.279
34	苯甲酸乙酯 Ethyl benzoate	-	-	-	-	-	0.020	-	-
35	4-癸酸乙酯 Ethyl 4-decanoate	-	-	0.006	-	-	-	-	-
36	丁二酸二乙酯 Diethyl succinate	0.004	0.007	0.004	-	-	0.004	-	-
37	7-氯癸酸氯甲酯 Chloromethyl 7-chlorodecanoate	-	-	0.032	-	-	-	-	-
38	9-癸酸乙酯 Ethyl 9-decanoate	0.099	0.162	0.290	0.249	0.178	0.235	0.245	0.266
39	反-4-癸酸乙酯 Ethyl trans-4-decanoate	0.012	0.019	0.038	0.033	0.024	0.028	0.031	0.030
40	β -二氢沉香呋喃 β --dihydroagallofuran	-	-	0.027	0.041	0.037	0.039	0.067	0.061
41	9-十六碳烯酸乙酯 Ethyl 9-hexadecanoate	-	-	-	-	0.025	0.022	-	-
42	十一酸乙酯 Ethyl undecanoate	-	0.035	-	-	-	-	-	-
43	癸酸异丁酯 Isobutyl decanoate	-	0.019	0.027	0.022	0.010	0.031	0.036	0.028
44	正癸醇 Decanol	0.024	0.039	0.048	0.044	0.040	0.050	0.014	0.053
45	β -香茅醇 β -geraniol	0.065	0.034	0.078	0.079	0.083	0.031	0.032	0.032
46	苯乙酸乙酯 Ethyl phenylacetate	0.031	0.036	0.035	0.029	0.030	0.042	0.014	0.035
47	9-癸烯-1-醇 9-decene-1-ol	0.010	0.012	0.011	0.010	0.006	0.012	0.013	0.013
48	月桂酸甲酯 Methyl laurate	0.007	0.011	0.015	0.012	-	0.012	0.009	-
49	辛酸己酯 Hexyl Octanoate	-	-	0.037	-	-	-	-	-
50	苯乙醇乙酸酯 Phenylethanol acetate	0.055	0.056	0.055	0.046	0.052	0.055	0.070	0.067
51	月桂酸乙酯 Ethyl laurate	0.764	1.165	1.725	1.499	1.210	1.942	1.773	1.632
52	癸酸异戊酯 Isoamyl decanoate	0.034	0.057	0.085	0.074	0.060	0.064	0.084	0.080
53	4-乙基愈创木酚 4-ethyl guaiacol	-	-	0.008	0.012	0.018	-	0.014	0.022

续表

序号 Serial number	化合物 Compound	香气成分相对含量/% Relative content of aroma ingredients							
		0d 蒸馏液 0d distillate	45d C	45d L	45d M	45d H	45d LU	45d MU	45d HU
54	苯乙醇 Phenethyl alcohol	0.074	0.084	0.070	0.055	0.073	0.084	0.092	0.080
55	己酸异丙酯 Isopropyl caproate	0.012	0.015	0.021	0.016	0.018	0.020	0.016	0.027
56	威士忌内酯 Whiskey lactone	-	0.006	0.013	0.014	0.018	0.033	0.071	0.064
57	环癸烷 Ring decane	-	0.002	0.004	0.003	0.002	0.004	0.004	0.003
58	2-乙氧基肉桂酸 2-ethoxycinnamic acid	-	-	0.014	0.011	0.009	0.011	0.003	0.005
59	苯丁酸乙酯 2-ethoxycinnamic acid	-	-	0.018	0.015	0.016	0.015	0.015	0.017
60	苯酚 phenol	-	-	0.006	0.008	0.010	0.005	0.021	0.020
61	丁香酚 Eugenol	-	-	0.002	0.005	0.007	0.0008	0.012	0.015-
62	反式-橙花叔醇 Tran-neroli tertiary alcohol	-	-	-	0.074	0.099	-	0.107	-
63	十四酸乙酯 Ethyl tetradecate	0.009	0.014	0.019	0.015	-	0.014	0.022	0.024
64	辛酸 Octanoic acid	-	0.011	0.009	0.008	0.008	0.011	0.007	0.009
65	桂皮酸乙酯 Ethyl cinnamate	-	-	-	-	-	-	-	-
66	γ -癸内酯 γ -decyl lactone	-	-	0.010	0.013	0.015	0.014	0.016	0.018
67	癸酸 Capric acid	-	0.012	0.016	0.013	0.061	0.016	0.017	0.066
68	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	-	-	-	-	0.593	-	-	0.525
69	油酸 Oleic acid	0.016	-	-	-	0.010	-	-	-
70	2,4-二叔丁基苯酚 2, 4-ditert-butyl phenol	-	0.046	0.038	0.092	0.089	0.054	0.132	0.122
71	岩芹酸 Petroselinic acid	0.315	-	-	-	-	-	-	-
72	十六烷酸丙酯 Propyl hexadecanoate	-	-	-	-	0.042	-	-	0.038
73	硬脂酸甲酯 Methyl stearate	-	-	-	-	0.260	-	-	0.204
74	8-十八烯酸甲酯 Methyl 8-octadecenoate	-	-	-	-	0.796	-	-	0.678
75	Z,E-3,13-十八烷二烯-1-醇 Z,E-3, 13-octadecanediene-1-ol	-	-	-	-	0.095	-	-	0.089
76	2-叔丁基对甲基苯酚 2- tert-butyl p-methyl phenol	-	-	-	-	-	-	-	0.006
77	棕榈油酸甲酯 Methyl palmitoleate	-	-	-	-	-	-	-	0.028
78	油酸乙酯 Ethyl oleate	-	-	-	-	0.140	-	-	0.134
79	亚油酸甲酯 Methyl linoleate	0.097	-	-	-	0.324	-	-	0.272
80	(苯甲基硫)丙酮(phenylmethyl sulfur) acetone	-	-	-	-	0.090	-	-	0.114
81	十八烷酸丙酯 Propyl octadecanoate	-	-	-	-	0.059	-	-	0.054
82	9-十八烯酸丙酯 Propyl 9-octadecenoate	-	-	-	-	0.539	-	0.138	0.493
83	十六环烷 16 naphthenic	-	-	-	-	-	-	-	0.010
84	反式-13-十八烯酸 Trans-13-octadecenoic acid	-	-	-	-	0.015	-	-	-
85	二十烷 Eicosane	-	-	-	-	-	-	-	0.005
86	十五烷酸甲酯 Methyl Pentadecanoate	-	-	-	-	0.334	-	-	0.310
87	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	-	-	-	-	0.050	-	-	0.062
88	11-十八烯酸丙酯 Propyl 11- octadecenoate	-	-	-	-	-	-	-	0.018
总色谱峰面积和 (Ab*S)		9.88×10 ⁸	8.96×10 ⁸	1.43×10 ⁹	1.69×10 ⁹	1.58×10 ⁹	1.21×10 ⁹	1.27×10 ⁹	1.41×10 ⁹
Total chromatographic peak area(AB*S)									

注:“-”未测出,低于方法检出限。
Note: "-" is not detected, below the detection limit of the method.

由表3可知,寒富苹果白兰地的各种处理中共检测到88种香气成分,原白兰地中含量前四位的分别是异戊醇、正己醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯,相对含量分别为60.656%、20.684%、6.896%和6.175%。经过催陈处理45d后,醇类香气成分相对含量明显减少,酯类香气成分相对含量明显升高,橡木片能明显增加一些特有香气成分含量,超声处理能进一步增加这些香气的含量,同时能进一步增加其他酯类香气成分含量,减少醇类香气物质含量。

醇类物质具体变化:陈酿45d后,橡木片处理L、M、H组酒样总醇类物质相对含量分别为49.378%、51.993%和56.950%,与初始蒸馏液(84.902%)和C(61.722%)组相比,L、M、H3组酒样香气成分中醇类物质相对含量在陈酿期间均显著降低($p<0.05$)。异戊醇和正己醇是寒富苹果白兰地香气的主要成分,陈酿45d后,3组酒样异戊醇和正己醇的相对含量均显著低于自然陈酿C组($p<0.05$)。异戊醇分别降低约24%、19%和17%,正己醇分别降低9%、12%和8%。超声处理后醇类物质相对含量进一步减少,LU、MU、HU组酒样总醇类物质相对含量分别为47.645%、46.326%和40.706%,超声催陈后醇类物质更显著降低。这说明橡木片处理能够加速醇类香气成分的转化,超声处理会进一步加速这个变化过程。

酯类物质具体变化:酯类是白兰地的重要香气成分,酯类物质种类和相对含量的增加是白兰地逐渐陈化的标志^[16]。经过45d陈酿后,对照组C酯类成分有所增加,总相对含量也有所提高,由原来的16.558%上升到38.995%。橡木片催陈的各组酒样的酯类成分更为丰富,其主体酯类香气成分不仅未发生改变,还增加了许多其他酯类物质。陈酿45d后,总酯含量HU处理达到44.368%,前五位的酯类为辛酸乙酯13.283%、癸酸乙酯9.515%、己酸乙酯9.187%、乙酸异戊酯3.865%、异硫氢酸酯2.182%。3组酒样中均检测出乙酸异戊酯、癸酸异丁酯和威士忌内酯,这些酯类物质在蒸馏液中均未检测出,因此酒体的风味得到了丰富。寒富苹果白兰地经催陈处理后,乙酸异戊酯在整体香气成分中占比较高,成为其主体香气成分。且该化合物在重度橡木片参与催陈的酒样中相对含量明显高于轻度橡木片催陈的酒样,说明有重度橡木片参与的陈酿过程更有利于乙酸异戊酯的生成^[17]。L、M、H组酒样中均检测出了具有甜香和果香风味的 γ -癸内酯;M、H组检测出壬酸乙酯,这种酯具有独特风味的蜜香;H组酒样中还检测出己酸己酯和9-十六碳烯酸乙酯,此外还额外增加了包括棕榈酸甲酯(奶油味)、油酸乙酯(油脂味)在内的10种酯类成分,极大的丰富了酒体风味。超声处理后进一步增加了酯类香气成分的相对含量,最高的HU组含量达到60.724%,前五位的酯类为辛酸乙酯19.357%、癸酸乙酯13.055%、己酸乙酯10.181%、乙酸异戊酯6.335%、异硫氢酸酯2.745%。复合催陈技术较好地促进了酯类物质的合成,使酒体的酯类香气更为丰富。

酸类、芳香族、呋喃类、羰基类、萜烯类和烃类物质变化:经催陈处理和陈酿后,寒富苹果白兰地中油酸和岩芹酸两种酸类物质的含量显著下降;C、L、M、H酒样中检测到具有果香风味的辛酸和具有奶香味的癸酸,这两中酸类物质可能是由醇类物质在陈酿过程中氧化而成,也有可能是由橡木带来的。L、M、H酒样中的芳香族物质种类与蒸馏液相比得到显著提高,极大丰富了寒富苹果白兰地的风味,催陈后出现的芳香族物质有2-乙氧基肉桂酸、苯丁酸乙酯、苯酚、丁香酚和4-乙基愈创木酚。呋喃类化合物在橡木片浸泡后的白兰地酒样中产生,说明这两种物质来源于橡木制品。L、M、H组检测到具有焦糖味的糠醛和具有杏仁香风味的5-甲基-糠醛。羰基类化合物甲基庚烯酮只在蒸馏液中检测出。此外,在C、L、M、H组酒样中均有检测到烃类化合物环癸烷。超声复合橡木片催陈处理进一步增强了变化程度,呋喃类物质方面,复合催陈后酒体中糠醛和5-甲基糠醛的相对含量均高于单一催陈组,赋予了酒体更多的焦糖和坚果香气。萜烯类物质方面,在复合催陈酒样中只检测到 β -茅醇,且其相对含量在超声波处理后有所降低。挥发性酸类物质与芳香族化合物成分在单一和复合催陈后的酒体中大体相同。

因此,寒富苹果白兰地经单一橡木片催陈后,酯类化合物种类及含量升高,醇类化合物种类及含量降低,酒体得到明显的陈酿效果。不同烘烤程度的橡木片对寒富苹果白兰地香气的影响不同,L组为酒样增添了花果香气,M、H组为酒体增添橡木香和坚果香。超声波复合催陈进一步增加催陈效果。

2.2 催陈方法对白兰地滋味的影响

使用电子舌对使用L、M、H3种橡木片催陈的寒富苹果白兰地酒样进行味觉的测定,结果如图1。3组酒样在陈酿过程中呈现出类似的味觉变化规律。在陈酿的过程中,酸味值先增大后减小,橡木片催陈酒样酸味明显低于C对照组,轻度烘烤橡木片处理酸味降低的最多,重度烘烤与中度烘烤橡木片处理差异不大。3组酒样

的苦味和苦味回味在陈酿过程中减少,橡木片处理使酒体苦味降低更多。重度烘烤橡木片催陈降低酒体苦味最强,轻度与中度烘烤橡木片处理差异不明显。在陈酿前期,3组酒样的涩味和涩味回味有所增加,而在陈酿后期呈现下降趋势。在陈酿过程中,甜味值呈现先有所降低再升高,但是未达到最初的甜度值。3组酒样在陈酿过程中的鲜味、丰富度和咸味未发生明显变化。橡木片催陈可以提高寒富白兰地涩味、甜味与丰富度,显著降低酸味与苦味。

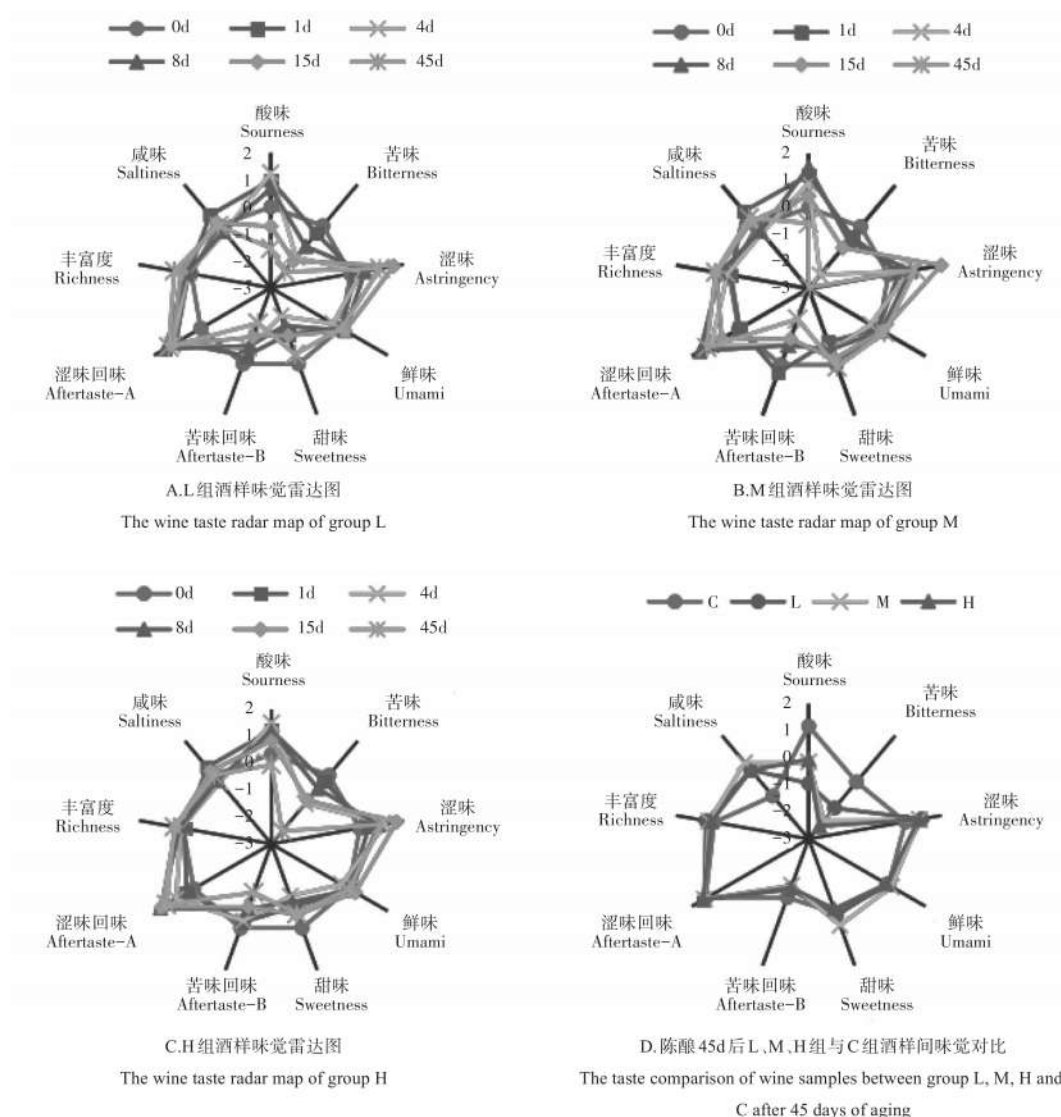


图1 橡木片催陈处理后白兰地滋味的变化
Figure 1 The change of brandy taste after oak chip aging

由图2可知,LU、MU、HU组酒样的酸味值先增大后减小,经45d陈酿后,酸味且均显著低于C组($p < 0.05$)。复合催陈酒体的苦味和苦味回味在陈酿期间逐渐下降,超声复合处理降低程度更明显,随着烘烤程度增强,苦味降低能力也增强。酒样的涩味和涩味回味呈现先增加后减少的趋势,陈酿45d后,复合催陈组酒样的涩味及其回味明显低于单一催陈组和C组。与单一催陈组相类似,复合催陈组酒样的鲜味、丰富度和咸味也无明显变化。LU、HU组酒样甜味在陈酿45d后变化不大,MU组酒样甜味在1d时有所下降,而后有所升高,复合催陈处理能够保留或者增加酒体的甜味。超声复合催陈可以进一步明显提高寒富白兰地涩味、甜味、甜味与丰富度,降低酸味与苦味。

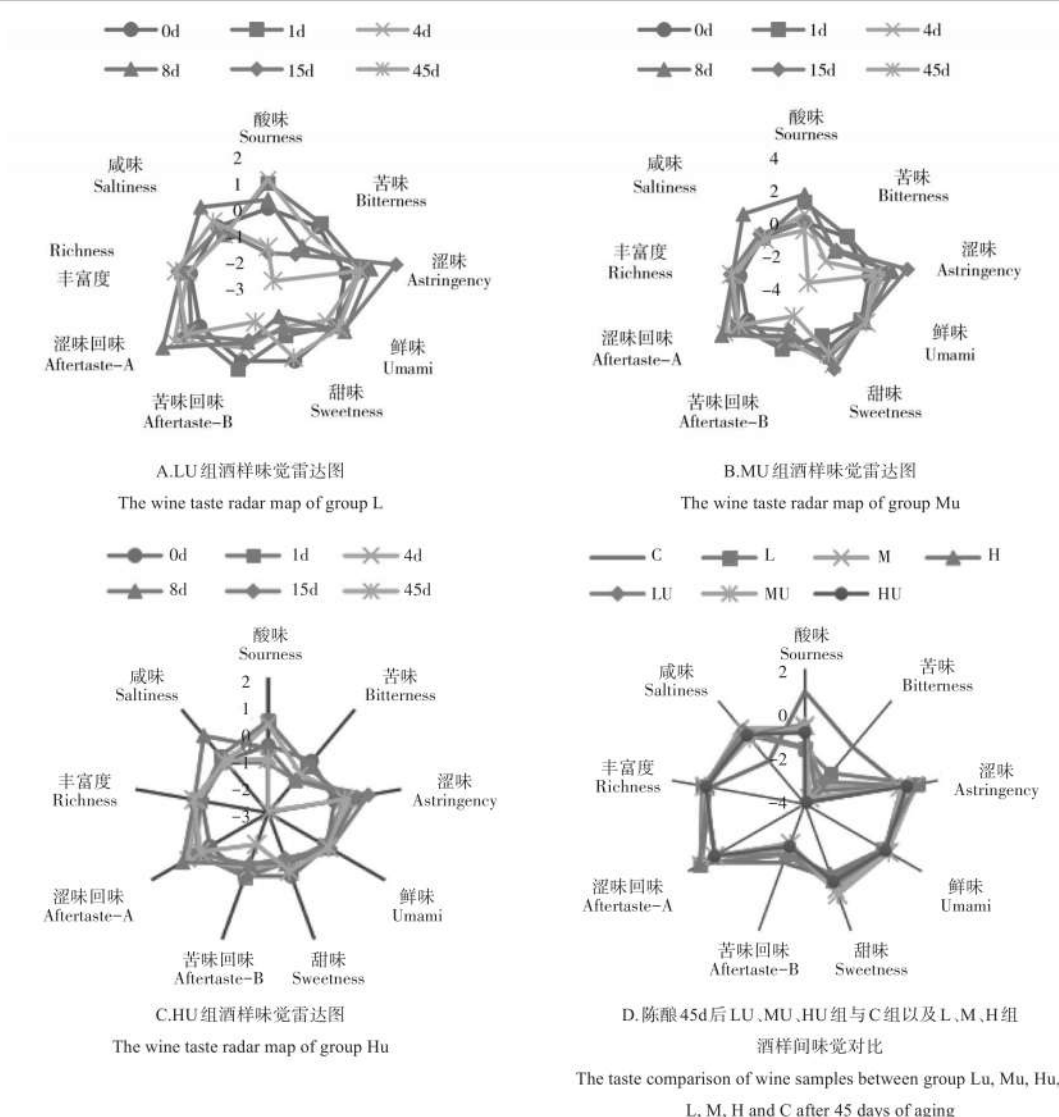


图2 超声波-橡木片复合催陈处理后白兰地滋味的变化

Figure 2 The change of brandy taste after ultrasonic-oak flake composite aging treatment

2.3 催陈方法对寒富苹果白兰地的综合感官评价影响

由表4可知,与蒸馏液和自然陈酿C组相比,经人工催陈技术后,酒体的各组感官评分均显著升高,且超声波复合橡木片催陈组感官评分均高于橡木片催陈组。其中,重度烘烤的橡木片赋予了酒体更加丰富的风味,单一橡木片催陈组总分分值排序为H>M>L。超声波-橡木片复合催陈比橡木片单一催陈展现出更为优越的陈酿

表4 催陈方法对白兰地感官质量的影响

Table 4 The influence of aging technology on the sensory quality of brandy

催陈方法 Aging method	外观 Appearance	色泽 Color	香气 Aroma	滋味 Taste	典型性 Typicality	总分 Total point
蒸馏液 Distillate	3.9	1.4	16.8	8.9	11.5	42.5
45d C	2.9	2.6	21.2	17.8	12.6	57.1
45d L	3.8	3.5	22.5	20.5	14.5	64.8
45d M	4.2	5.2	24.1	22.1	16.4	72.0
45d H	4.8	6.3	27.3	24.8	16.8	80.0
45d LU	4.4	6.4	25.8	27.6	17.5	81.7
45d MU	4.6	8.5	27.6	30.4	18.4	89.5
45d HU	4.7	9.5	29.1	33.8	19.5	96.6

效果,复合催陈组总分值排序为HU>MU>LU,其主要体现在色泽和香气的差异上。LU组酒体具有类似黄晶色的颜色,而MU、LU组酒样颜色则更类似于高级的琥珀色。在香气方面,MU、HU组橡木片的橡木香可以与酒体中的酯香进一步协调,寒富苹果白兰地的风味更为丰富。橡木片催陈可以在45d内明显提高寒富苹果白兰地的综合感官指标,超声复合橡木片催陈处理可以进一步提高催陈效果,使寒富苹果白兰地综合感官评分值更高。

3 讨论与结论

寒富苹果白兰地经催陈处理和陈酿后,各处理酸类物质的含量显著下降,所有酒样中检测到具有果香风味的辛酸和具有奶香味的癸酸,这两中酸类物质可能是由醇类物质在陈酿过程中氧化而成,也有可能是由橡木带来的。橡木片处理酒样中的芳香族物质种类与蒸馏液相比得到显著提高,极大丰富了寒富苹果白兰地的风味,催陈后出现的芳香族物质有2-乙氧基肉桂酸、苯丁酸乙酯、苯酚、丁香酚和4-乙基愈创木酚。呋喃类化合物在橡木片处理的白兰地酒样中产生,也检测到具有焦糖味的糠醛和具有杏仁香风味的5-甲基糠醛,说明这两种物质来源于橡木制品。羰基类化合物甲基庚烯酮只在蒸馏液中检测出。超声复合橡木片催陈处理进一步增强了变化程度,呋喃类物质方面,复合催陈后酒体中糠醛和5-甲基糠醛的相对含量均高于单一催陈组,赋予了酒体更多的焦糖和坚果香气。这可能是由于超声波的使用促进了橡木片中木质素的降解^[18]。

寒富苹果白兰地在陈酿的过程中,酸味值先增大后减小,橡木片催陈酒样酸味明显低于C对照组,这是由于陈酿过程中橡木片的单宁酸会渗入到酒体中,致使酸味增加,但在陈酿后期,酸类物质发生水解和酯化反应被消耗,因此酸味降低^[19]。酒样的苦味和苦味回味在陈酿过程中减少,酒体苦味的来源有高级醇类、醛类和酚类化合物等^[20]。橡木片催陈大大降低了酒体中分别具有极苦、较苦和甜苦味的异丁醇、正丁醇和异戊醇的相对含量,因此苦味得以减弱。单宁类和醛类物质是酒体涩味的主要来源^[21]。在陈酿期间,橡木片里的单宁物质首先渗入酒体中,而后水解为不带涩味的小分子单宁^[22],因此在陈酿前期,3组酒样的涩味和涩味回味有所增加,而在陈酿后期呈现下降趋势。复合催陈酒体的苦味和苦味回味进一步下降,这是由酒内带有苦味的醇类物质相对含量的降低造成的。酒样的涩味和涩味回味呈现先增加后减少的趋势,这与孙慧等人的研究结果一致^[23],超声波的空化作用促进了大分子单宁的解聚,酒体更为绵柔。复合催陈处理能够保留或者增加酒体的甜味,这可能是由于超声波促进了半纤维素的水解从而产生了单糖^[24]。

综上,寒富苹果白兰地陈酿期间,单一橡木片催陈技术可加速寒富苹果白兰地的陈化,其中以重度烘烤橡木片效果最佳,催陈后酒样香气更丰富,口感更醇和。复合催陈技术表现出更为优异的催陈效果,可在单一橡木片催陈基础上进一步优化陈酿酒体的品质,达到增酯降醇的目地,和谐了橡木风味与酒体中的酯香,风味口感俱佳。因此,复合催陈技术可应用于白兰地陈酿工艺中,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 李怀玉.寒富苹果[M].北京:中国农业出版社,2009:8-10.
- [2] 周恩达,刘文,范世地,等.沈阳‘寒富’苹果示范园管理水平及果实品质分析[J].北方果树,2018(1):6-9.
- [3] 郑福平,马雅杰,侯敏,等.世界大蒸馏酒香气成分研究概况与前景展望[J].食品科学技术学报,2017,35(2):1-12.
- [4] 张永茂.研发苹果高度蒸馏酒化解苹果产业潜在危机[J].中国农村科技,2016(8):43-45.
- [5] 曾朝珍,康三江,张霁红,等.酿造条件对苹果白兰地中异丁醇、异戊醇及苯乙醇含量的影响[J].现代食品科技,2018,34(12):167-174.
- [6] 康三江,展宗冰,曾朝珍,等.苹果白兰地蒸馏过程控制及香气物质变化研究[J].酿酒科技,2018(06):47-51.
- [7] BIN Z,XIN Z,WEI L,et al.Effects of electric field treatments on phenol compounds of brandy aging in oak barrels[J].Innovative Food Science and Emerging Technologies,2013(20):106-114.
- [8] TCHABO W, MA Y, KWAW E, et al.Aroma profile and sensory characteristics of a sulfur dioxide-free mulberry (*Morus nigra*) wine subjected to non-thermal accelerating aging techniques[J].Food Chemistry,2017,232(OCT.1):89-97.
- [9] FABIO C,NADIA N,ATTILIO B,et al.Changes in phenolic composition of red wines aged in cherry wood[J].Food Science and Technology,2015,60(2):977-984.
- [10] TAO Y,GARCÍA J F,SUN D W.Advances in wine aging technologies for enhancing wine quality and accelerating wine aging process

- [J].Critical Reviews in Food Science & Nutrition,2014,54(6):817-835.
- [11] OBERHOLSTER A,ELMENDORF B L,LERNO L A,et al.Barrel maturation,oak alternatives and micro-oxygenation: influence on red wine aging and quality[J].Food Chemistry,2015,173(15):1250-1258.
- [12] JOSÉ A R,NORMA A A,ELIAMANDA D A,et al.Phenol profile and antioxidant capacity of mescal aged in oak wood barrels[J].Food Research International,2010,43(1):296-300.
- [13] ILDA C,OFÉLIA A,VERA P,et al. Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels[J].Analytica Chimica Acta,2010,660(1-2).
- [14] CANAS S,CALDEIRA I,BELCHIOR A P. Extraction/oxidation kinetics of low molecular weight compounds in wine brandy resulting from different ageing technologies[J].Food Chemistry,2013,138(4):2460-2467.
- [15] BALCEREK M,PIELECH-PRZYBYLSKA K,PATELSKI P,et al.The effect of distillation conditions and alcohol content in 'heart' fractions on the concentration of aroma volatiles and undesirable compounds in plum brandies[J].Journal of the Institute of Brewing, 2017,123(3):452-463.
- [16] SÁNCHEZ M,MSCHWARZ R,RODRÍGUEZ-DODERO M C,et al.Discriminant ability of phenolic compounds and short chain organic acids profiles in the determination of quality parameters of Brandy de Jerez[J].Food Chemistry,2019,286(15):275-281.
- [17] 于海燕,谢静茹,解 铜,等.黄酒中苦味物质形成机制研究进展[J].食品安全质量检测学报,2019,10(15):4864-4868.
- [18] ZHANG Q A,SHEN Y, FAN X H.Preliminary study of the effect of ultrasound on physicochemical properties of red wine[J].Journal of Food,2016,14(1):55-64.
- [19] CALDEIRA I,OFÉLIA A,PORTAL V,et al.Sensory and chemical modifications of wine-brandy aged with chestnut and oak wood fragments in comparison to wooden barrels[J].Analytica Chimica Acta,2010,660(1-2):43-52.
- [20] CHANG A C.Study of ultrasonic wave treatments for accelerating the aging process in a rice alcoholic beverage[J].Food Chemistry, 2005,92(2):337-342.
- [21] CHANG A C.The effects of gamma irradiation on rice wine maturation[J].Food Chemistry,2003,83(3):323-327.
- [22] RUDNITSKAYA A,SCHMIDTKE L M,REIS A,et al.Measurements of the effects of wine maceration with oak chips using an electronic tongue[J].Food Chemistry, 2017, 229(15):20-27.
- [23] 孙 慧.超声波催陈刺梨干红效果研究[J].酿酒科技,2011,1(1):49-50.
- [24] TAO Y,ZHANG Z,SUN D W.Experimental and modeling studies of ultrasound-assisted release of phenolics from oak chips into model wine[J].Ultrasonics Sonochemistry,2014,21(5):1839-1848.

[责任编辑 李 薇]