

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.07.017

卢志红, 杨宇航, 高宇阳, 等. 4 个品种柑橘果酒品质差异性分析 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(7): 174-184.

4 个品种柑橘果酒品质差异性分析

卢志红¹, 杨宇航², 高宇阳², 程玉娇¹,
洪敏¹, 贺明阳¹, 张玉²

1. 西南大学 柑桔研究所, 重庆 400712; 2. 西南大学 食品科学学院, 重庆 400715

摘要: 柑橘种类丰富, 不同种类间理化性状差异明显. 为探究不同柑橘品种酿制成果酒后的品质差异, 本研究以梁平柚、大雅柑、长叶晚橙、沃柑果实为原料发酵果酒, 测定其基本理化指标、有机酸、氨基酸、总酚、总黄酮以及挥发性成分等, 对 4 种果酒进行品质差异分析. 结果表明, 4 个品种的果酒在色泽、风味、营养、功能等方面都呈现差异性特征; 4 种果酒基本理化品质差异有统计学意义 ($p < 0.05$), 梁平柚果酒呈现较高的酒精度; 乙酸、柠檬酸、苹果酸是 4 种果酒共有的主要有机酸种类, 梁平柚果酒乙酸质量浓度最低, 与其他 3 种酒差异性有统计学意义 ($p < 0.05$); 4 种果酒均检出 ≥ 16 种氨基酸, 其中大雅柑果酒的氨基酸总量和甜味氨基酸最高; 4 种果酒总酚差异无统计学意义 ($p > 0.05$); 长叶晚橙果酒总黄酮高于其他品种且差异有统计学意义 ($p < 0.05$); 果酒中共鉴定出 46 种挥发性成分, 2, 4-二叔丁基苯酚、2-辛酮、(-)-4-萜品醇、5-甲基-2-庚醇是 4 种果酒共有且含量较高.

关键词: 柑橘; 品种; 发酵; 果酒; 品质差异

中图分类号: TS255.46; S666

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2024)07-0174-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Analysis of Quality Difference of Citrus Wines from Four Varieties

LU Zhihong¹, YANG Yuhang², GAO Yuyang²,
CHENG Yujiao¹, HONG Min¹, HE Mingyang¹, ZHANG Yu²

1. Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China;

2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: This study used four different varieties of citrus fruits as raw material to make fruit wine. The basic physico-chemical parameters, organic acids, amino acids, total phenols, total flavonoids and volatile

收稿日期: 2023-12-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD1600804).

作者简介: 卢志红, 高级农艺师, 主要从事柑桔不同品种研究开发利用.

通信作者: 张玉, 博士, 正高级实验师, 硕士研究生导师.

components of four kinds of citrus wines were determined, and then the quality evaluation of four kinds of citrus wines was carried out. The results showed that there were significant differences in the basic physicochemical parameters of the four kinds of fruit wines ($p<0.05$), and Liangpingyou pomelo wine had higher alcohol content. Acetic acid, citric acid and malic acid were the main organic acids in citrus wines. Acetic acid of Liangpingyou pomelo wine was lower than that of other varieties. More than 16 amino acids were detected from four citrus wines. The total amino acids and sweet amino acids of Daya wine were the highest, and the essential amino acids were significantly higher than those of other varieties ($p<0.05$). There was no significant difference in total phenol content among the four kinds of citrus wines ($p>0.05$). The total flavonoid of Changyewancheng wine was significantly higher than that of other varieties ($p<0.05$). A total of 46 volatile components were identified in the citrus wines. Four volatile compounds, 2, 4-di-tert-butylphenol, 2-octanone, (-)-4-terpenol and 5-methyl-2-heptanol, were common and high in the citrus wine samples.

Key words: citrus; varieties; fermentation; fruit wine; quality difference

柑橘是世界第一大类水果, 2022 年全球柑橘种植面积达 1 055.296 万 hm^2 , 产量达 16 630.34 万 t (FAO 统计数据). 我国柑橘种植面积和产量均居世界首位, 2022 年分别为 303.35 万 hm^2 和 6 003.9 万 t (国家统计局数据), 常见种类为宽皮柑橘、甜橙、柚、柠檬和金柑. 目前国内柑橘类果实仍以鲜果销售为主^[1]. 全国已经有 10 多个单品种(群)产量超过 100 万 t, 95% 的成熟期集中在 10 月至翌年 1 月, 与北方的苹果、梨上市期重叠, 鲜果市场频繁出现区域性、季节性过剩、销售价低和产品滞销的现象^[2]. 我国柑橘果实加工率不足 10%^[3], 且橘瓣罐头占据了加工量 80% 以上, 成为我国在国际加工品市场上最具竞争力的产品^[4]. 我国橙汁消费量的 90% 以上依赖进口, 2020 年进口量达 6.85 万 t^[5], 而加工原料果实价格高于 0.6 元/kg 时进行榨汁就会亏本^[6], “榨汁不如买(进口)汁”的现象依然存在^[7], 阻碍了柑橘汁加工业的发展. 因此, 研发高值和多元化的柑橘加工产品、提高鲜果利用率, 是保障柑橘产业健康发展的有效渠道.

水果加工成果酒, 可避免鲜果成熟期的堆积, 减少食品资源浪费, 丰富我国低度健康酒的产品种类, 提高原有水果的经济价值^[8]. 据中国酒业协会报道, 2022 年非葡萄酒类规上企业果酒市场规模为 262.31 亿元, 销售收入和利润分别占全国酿酒产业的 2.76% 和 1.71%. 而 2014—2020 年非葡萄酒类的果酒产量则从 1.756×10^8 L 攀升至 1.486×10^9 L, 果酒产量与消费逐渐提升^[9]. 我国的果酒人均年消费量仅为 0.3~0.4 L, 与全球果酒人均年消费量 6 L 相差近 20 倍^[10]. 随着消费者健康意识提升和时尚的消费观念升级, 加之柑橘原料果品种丰富、产量巨大, 开展柑橘酒的精深加工前景广阔.

柑橘果酒质量与品种密切相关^[11-13], 目前, 以我国特色柑橘品种酿造的果酒产品, 其营养品质和风味品质还未进行全面和深入的探究. 为了明确不同柑橘品种果酒的基本理化指标(包括酒精度、可滴定酸、pH 值、总糖), 以及有机酸、氨基酸、总酚、总黄酮、色度和挥发性成分的差异, 本研究选择品质优良、栽种面积大、不同类型和熟期的梁平柚、大雅、沃柑、长叶晚橙等品种进行发酵果酒的研制, 期望通过柑橘果酒品质的对比分析, 寻找更适合生产的高品质柑橘果酒的优良品种类型. 同时, 也为柑橘不同品种的精加工和特色果酒类型的开发提供理论和技术支撑.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

柑橘样品包括: 柚类(梁平柚), 杂柑类(大雅柑、沃柑)以及橙类(长叶晚橙), 其中梁平柚和长叶晚橙采自西南大学柑桔研究所, 大雅柑和沃柑分别采自重庆璧山和云南丽江基地, 采收日期为 2023 年 3 月. 试验所用试剂见表 1.

表 1 试验所用试剂

试剂	来源
酵母 CECO1	湖北安琪酵母股份有限公司
果胶酶(食品级)	山东隆科特制酶制剂有限公司
白砂糖	重庆永辉超市
葡萄糖(分析纯)	山东西亚化学股份有限公司
没食子酸(分析纯)	成都市科龙化工试剂厂
芦丁标准品(97%)	上海源叶生物科技有限公司
2-辛醇	重庆市金喜鹊科技公司
21 种氨基酸混合标准溶液、草酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、抗坏血酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸标准溶液	上海安谱瑾世标准技术服务有限公司
氢氧化钠、酚酞、蒽酮、浓硫酸、无水乙醇、福林酚试剂、碳酸钠、亚硝酸钠、硝酸铝、磷酸氢二钠、甲醇、乙腈、异硫氰酸苯酯、三乙胺、醋酸、乙酸钠、盐酸、正己烷	重庆市钛新化工有限公司

1.2 仪器与设备

LC20A 型高效液相色谱仪,日本岛津公司生产; GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司生产; Supelco 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,上海楚定分析仪器有限公司生产; T6 新世纪紫外-可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产; LHS-50SC 恒温恒湿培养箱,上海齐欣科学仪器有限公司生产; WZS-32 手持式糖度计,上海仪电物理光学仪器有限公司生产; PB-10 精密 pH 计,德国 Sartorius 公司生产.

1.3 试验方法

1.3.1 发酵工艺

操作要点:取 4 种原料果汁,加入焦亚硫酸钾 0.0374%,果胶酶 0.02%,50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 1 h. 调整糖比例为 22%. 接种活化酵母 CECO1 0.12%(质量分数),置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 培养箱发酵 10 d,过滤得到原酒(图 1).

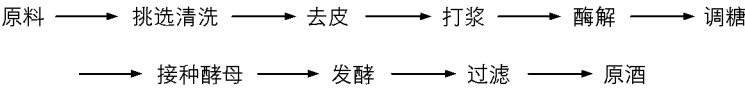


图 1 柑橘果酒发酵工艺流程

1.3.2 原料及果酒基本理化指标分析

酒精度(酒精计法),滴定酸(指示剂法,以柠檬酸计),pH 值(pH 计测定)的测定方法参照国家标准《葡萄酒、果酒通用分析方法》(GB/T 15038—2006). 总糖(蒽酮比色法)的测定方法参照丁雪梅等^[14]的方法并略作修改. 取 0.5 mL 样品,加入 25 mL 纯水,超声提取 10 min 后过滤,滤液定容至 100 mL 为提取液. 取稀释 100 倍的提取液 1 mL,加入 4 mL 2.0 g/L 蒽酮硫酸试剂(80%的硫酸),沸水浴 10 min,620 nm 下测定吸光度,根据标准曲线计算得到总糖浓度.

1.3.3 有机酸分析

取 5 mL 样品,溶于 15 mL 80%乙醇-水溶液,75 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 0.5 h,定容至 25 mL,9 000 r/min,离心 30 min,取上清液,经 0.22 μm 尼龙滤膜过滤,上机检测. 色谱条件: C18 色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm,5 μm),紫外检测器,波长为 210 nm,进样量 20 μL ,流动相 A 为 0.01 mol/L 磷酸二氢钠溶液(pH 值 2.8),流动相 B 为甲醇,A : B=97 : 3,流速 1.0 mL/min.

1.3.4 氨基酸分析

参照经骥源等^[15]的方法略作修改. 取 10 mL 样品,溶于 25 mL 0.1 mol/L 盐酸溶液,超声处理 30 min 后离心取上清液进行衍生化处理. 衍生:取上清液 2 000 μL ,分别加入衍生剂 A(精密量取

PITC 2 mL, 用乙腈定容至 10 mL)500 μ L 和衍生剂 B(精密量取三乙胺 2 mL, 用乙腈定容至 10 mL)2 000 μ L, 室温暗处孵育 1 h, 加 4 mL 正己烷萃取 2 次, 每次 10 min, 吸取下层溶液与 80 μ L 醋酸溶液混合, 过 0.22 μ m 尼龙滤膜。

色谱条件: C18 柱(250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m), 流动相 A 为乙腈-水(4 : 1, V/V), 流动相 B 为 0.1 mol/L 乙酸钠溶液(pH 6.5)-乙腈(97 : 3, V/V), 流速 1 mL/min, 检测波长 254 nm, 柱温 36 $^{\circ}$ C, 进样量 20 μ L。梯度洗脱: 0~11 min, 0%~1.5% A, 100%~98.5% B; 11~21.7 min, 1.5%~7.6% A, 98.5%~92.4% B; 21.7~23.9 min, 7.6%~11% A, 92.4%~89% B; 23.9~39 min, 11%~30% A, 89%~70% B; 39~42 min, 30%~70% A, 70%~30% B; 42~45 min, 70%~100% A, 30%~0% B; 45~52 min, 100% A, 0% B; 52~55 min, 100%~0% A, 0%~100% B; 55~70 min, 0% A, 100% B。

1.3.5 总酚含量分析

参照《枸杞中总酚含量的测定 分光光度法》(T/NAIA 097-2021)并略作修改^[16]。5 mL 样品匀浆用乙醇定容至 50 mL, 超声处理 10 min, 过滤。取滤液 1 mL 加入 25 mL 比色管中, 加入 6 mL 去离子水和 1 mL 1.0 mol/L Folin-Phenol 试剂, 摇匀, 放置 6 min, 再加 4 mL 10.6% 碳酸钠溶液, 摇匀, 静置 60 min, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 测定在 760 nm 波长处的吸光度, 进而计算总酚含量。

1.3.6 总黄酮含量分析

参照李东香等^[17]的方法。用 80% 乙醇水将待测样品稀释 5 倍, 超声处理 30 min, 过滤待用。取滤液 1 mL, 置于 25 mL 比色管中, 加 5 mL 30% 乙醇, 1 mL 5% 亚硝酸钠溶液, 混匀, 静置 6 min; 再加 1 mL 10% 硝酸铝溶液, 摇匀, 静置 6 min; 加 10 mL 1mol/L 氢氧化钠试液, 加 30% 乙醇至刻度, 摇匀, 静置 15 min。以相应试剂为空白对照, 在 510 nm 波长处测定吸光度, 进而计算总黄酮含量。

1.3.7 挥发性成分分析

参照杨艳丽等^[18]的方法略作修改。取 4 mL 稀释 8 倍后的样品加入到 15 mL 样品瓶中, 并加入 60 μ L 的 2-辛醇(8.19 g/L)内标物, 1 g NaCl 和磁力搅拌子, 50 $^{\circ}$ C 下顶空萃取 20 min, 解吸 5 min。

GC 条件: 色谱柱 DB-5MS(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 升温程序: 40 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 以 3 $^{\circ}$ C/min 的速率升到 160 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 然后 8 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C, 保持 3 min; 氦气为载气流速为 1.0 mL/min; 无分流进样; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C。MS 条件: 离子源温度 250 $^{\circ}$ C, 传输线温度 250 $^{\circ}$ C, 扫描速率全程 35~450 m/z。

以 2-辛醇为内标进行定量, 由 NIST 18.0 数据库的相似度检索进行定性。

1.3.8 色泽分析

参照杨艳丽等^[18]的方法。试验重复 6 次。

1.4 数据分析处理

将柑橘果汁和果酒样品采用 SPSS 18.0 对数据进行方差分析(analysis of variance, ANOVA)和 Duncan 多重检验; 用 Excel 2010 对数据进行统计, 试验结果用“平均值 $\pm$ 标准偏差”表示, 采用 Origin 2018 软件进行作图。

2 结果与分析

2.1 不同柑橘果汁及果酒基本理化及品质分析

4 个品种果汁和发酵酒的酒精度、总糖、滴定酸、pH 值见表 2。柑橘果汁的总糖、滴定酸(除大雅柑和沃柑之间差异无统计学意义)和 pH 值差异有统计学意义。4 种柑橘发酵酒酒精体积比例之间差异有统计学意义($p<0.05$): 梁平柚酒精度最高, 为(9.1 $\pm$ 0.2)%; 长叶晚橙酒精度最低, 为(5.2 $\pm$ 0.2)%; 所有供试品种获得的酒精度在果酒酒精度范畴 7%~18% 的较低位置, 长叶晚橙酒精度显著低于其他 3 个品种, 推测与果汁的酸含量高有关。4 种果酒总糖质量浓度为 34.7~42.7 g/L, 符合 NY/T1508-2007 半甜型果酒的

总糖指标. 本试验以柠檬酸代表发酵酒的滴定酸, 4 种果酒酸含量在梁平柚、大雅柑、沃柑(长叶晚橙)之间差异有统计学意义($p<0.05$), 沃柑和长叶晚橙差异无统计学意义($p>0.05$), 均在 NY/T1508-2007 总酸范畴. 不同品种柑橘酒的 pH 值都低于果汁且差异有统计学意义.

表 2 不同柑橘水果及其果酒基本理化指标

果汁及果酒	酒精度/%	总糖/(g·L ⁻¹)	滴定酸/(g·L ⁻¹)	pH 值
梁平柚果汁	—	71.0±0.05a	1.79±0.040a	4.78±0.01a
大雅柑果汁	—	139.1±0.16b	4.14±0.08b	4.28±0.00b
沃柑果汁	—	126.4±0.09c	4.00±0.02b	3.80±0.01c
长叶晚橙果汁	—	123.4±0.04d	4.32±0.09c	3.69±0.00d
梁平柚果酒	9.1±0.2a	36.6±2.00a	4.96±0.07a	4.16±0.01a
大雅柑果酒	8.3±0.3b	34.7±0.20a	6.24±0.11b	3.81±0.01b
沃柑果酒	7.2±0.4c	42.7±1.50b	6.63±0.04c	3.40±0.04c
长叶晚橙果酒	5.2±0.2d	35.9±1.80ab	6.67±0.07c	3.57±0.01d

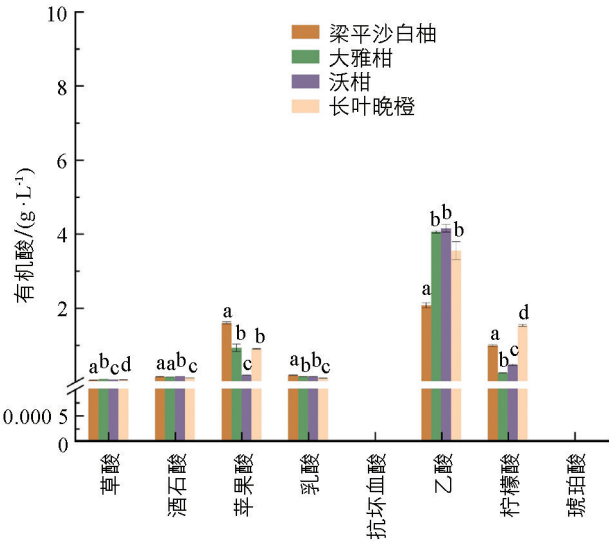
注: 酒精度为提及占比, 滴定酸以柠檬酸计. 同列数字后小写字母不同表示差异有统计学意义($p<0.05$).

2.2 不同品种柑橘果酒有机酸差异

有机酸是果品和果酒重要的风味物质^[19], 果酒中酸的种类和质量浓度是果酒品质的重要因素, 酸质量浓度影响酒的酒体以及果酒的颜色和稳定性, 抑制杂菌的生长. 苹果酸有金属和青苹果的味道, 柠檬酸清爽、温和、爽快, 有新鲜感, 后味延续时间短^[20]. 由图 2 可知, 4 个品种果酒分别检测出相同的 6 种有机酸种类, 乙酸、柠檬酸、苹果酸是供试品种的主要有机酸. 梁平柚乙酸质量浓度最低, 为 2.060 g/L, 与其他 3 个品种差异有统计学意义($p<0.05$). 苹果酸在梁平柚果酒种质量浓度最高, 为 1.585 g/L, 是最低沃柑果酒 0.174 g/L 的 9 倍, 4 个品种间差异有统计学意义($p<0.05$). 柠檬酸在长叶晚橙果酒中质量浓度为 1.517 g/L, 大雅柑 0.229 g/L, 4 个品种差异有统计学意义($p<0.05$). 乙酸质量浓度较高的原因与使用安琪酵母和发酵温度 30℃有关.

2.3 不同品种柑橘果酒氨基酸差异

氨基酸是酒体风味的前体物质, 具有丰富的味道^[21]. 而发酵决定了氨基酸的种类, 使得各种氨基酸比例更加协调^[22]. 由表 3 和图 3 可知, 4 种柑橘果酒氨基酸种类和质量浓度表现出差异, 梁平柚果酒数量最多, 有 18 种, 其次为大雅柑, 有 17 种, 沃柑和长叶晚橙共 16 种. 氨基酸质量浓度大雅柑最高, 为 7 170.60 mg/L, 沃柑最低, 为 1 831.19 mg/L, 最高质量浓度为最低的 3.92 倍. 供试的 4 个品种果酒中, 必需氨基酸质量浓度以长叶晚橙最高, 为 373.55 mg/L, 大雅柑必需氨基酸质量浓度最低, 为 232.53 mg/L. 4 个品种果酒的呈味氨基酸分布各异, 甜味氨基酸差异有统计学意义, 最高为大雅柑, 达 1 507.24 mg/L, 是最低长叶晚橙果酒的 4.16 倍. 4 个柑橘果酒苦味氨基酸差异有统计学意义, 沃柑苦味最低. 梁平柚和大雅柑鲜味氨基酸质量浓度分别为 222.3 mg/L 和 211.16 mg/L, 沃柑和长叶晚橙则较低, 分别为 57.81 mg/L 和 69.9 mg/L. 梁平柚和长叶晚橙果酒氨基酸从多到少依次为苦味氨基酸、甜味氨基酸、鲜味氨基酸; 大雅柑和沃柑果酒呈味分布从多到少依次为甜味氨基酸、苦味氨基酸、鲜味氨基酸.



小写字母不同表示差异有统计学意义($p<0.05$).

图 2 不同柑橘果酒有机酸质量浓度

表 3 不同品种柑橘果酒氨基酸质量浓度 mg/L

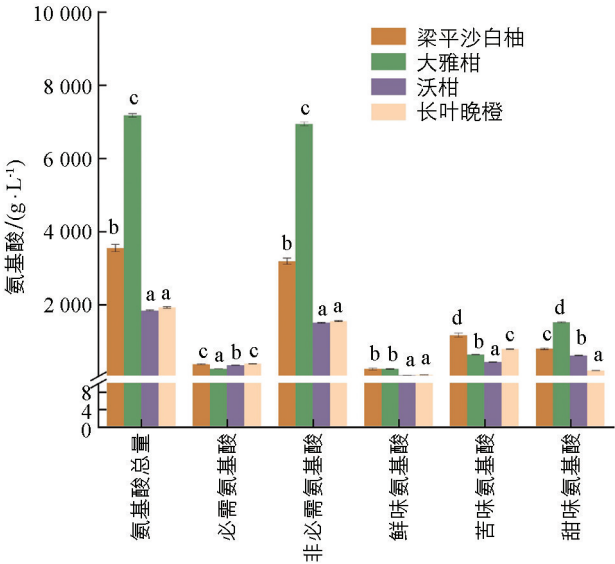
氨基酸	梁平柚	大雅柑	沃柑	长叶晚橙
天冬氨酸	129.77±18.8	120.76±5.62	44.04±0.24	54.35±2.21
谷氨酸	92.51±10.0	90.4±2.28	13.77±0.12	15.55±0.52
天冬酰胺	—	—	28.7±0.22	33.59±2.14
丝氨酸	—	64.38±0.68	33.59±0.30	39.1±0.55
谷氨酰胺	8.35±0.70	19.64±0.27	—	—
组氨酸	797.1±27.2	374.3±2.39	133.7±1.30	429.85±1.37
甘氨酸	139.19±5.10	459.97±7.73	87.9±1.07	—
精氨酸	136.1±34.20	—	—	—
苏氨酸	152.08±6.20	1.34±0.01	62.2±0.24	56.75±0.31
丙氨酸	358.16±13.10	825.22±5.95	352.43±3.57	—
氨酪酸	111.2±3.50	117.04±0.95	107.51±2.14	116.64±1.74
脯氨酸	131.44±8.50	156.33±2.84	62.82±0.87	91.81±1.63
茶氨酸	—	—	—	—
胱氨酸	1256.45±86.30	4693.17±72.56	618.1±5.70	733.19±14.82
酪氨酸	19.21±0.90	16.87±0.20	12.82±2.02	25.62±0.58
缬氨酸	13.59±0.20	15.91±0.66	—	9.1±4.33
蛋氨酸	83.37±1.90	—	213.29±2.50	246.55±4.50
赖氨酸	22.41±1.70	111.1±0.92	—	8.94±0.26
异亮氨酸	49.13±5.80	42.5±1.40	30.13±0.23	33.48±0.64
亮氨酸	7.65±0.20	9.76±0.27	16.34±0.33	5.22±0.37
苯丙氨酸	28.88±1.00	51.91±1.46	13.85±0.23	13.51±0.45

2.4 不同品种柑橘果酒总酚差异

酚类物质的含量高低影响果酒的风味和口感，且与果酒的抗氧化活性相关，是评价果酒风味及质量的重要指标^[23]。研究发现，不同品种果酒总酚含量与其抗氧化活性呈正相关。酚类物质与果酒颜色、苦涩味相关，决定了果酒的整体口感^[24]。如图 4 所示，不同品种果酒发酵后总酚含量差异无统计学意义($p>0.05$)。大雅柑总酚质量浓度最低，为 568.33 mg/L，沃柑最高，为 667.54 mg/L。柑橘发酵酒的总酚质量浓度高于苹果、桃、猕猴桃等果酒^[25-27]。因此，柑橘果酒较高的总酚质量浓度决定了柑橘果酒较强的抗氧化能力。

2.5 不同品种柑橘果酒总黄酮差异

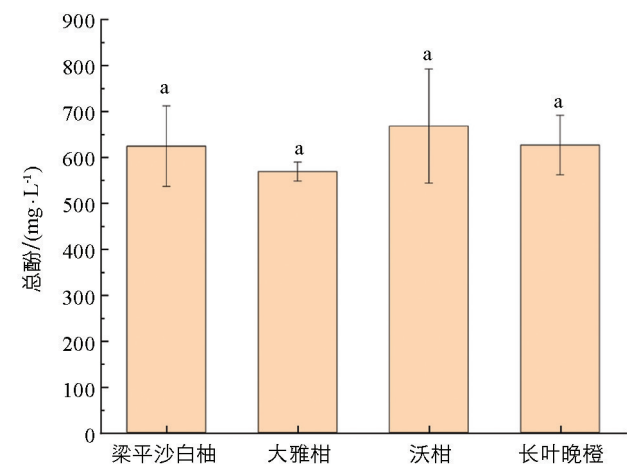
由图 5 可以看出，总黄酮质量浓度以长叶晚橙果酒最高，为 480.91 mg/L，显著高于其他品种($p<0.05$)；其次为大雅柑和沃柑，总黄



小写字母不同表示差异有统计学意义($p<0.05$)。

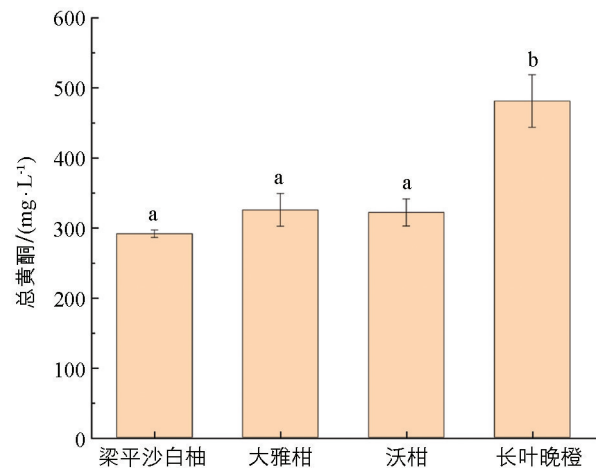
图 3 不同柑橘果酒氨基酸质量浓度

酮质量浓度分别为 325.29 mg/L 和 321.49 mg/L; 最低的梁平柚也达到 291.13 mg/L. 研究发现, 品种、菌种、温度、接种量、SO₂、pH 值、金属离子等影响果酒发酵过程中黄酮质量浓度, 此外 ABTS, DPPH 自由基清除能力和 FRAP 抗氧化能力均与黄酮质量浓度成正相关^[28].



小写字母不同表示差异有统计学意义($p<0.05$).

图 4 不同品种柑橘果酒总酚质量浓度



小写字母不同表示差异有统计学意义($p<0.05$).

图 5 不同品种柑橘果酒总黄酮质量浓度

2.6 不同品种柑橘果酒挥发性成分差异

由表 4 可知, 在果酒中共检出 46 种挥发性成分, 包括酯类 9 种、醇类 28 种、醛酮类 7 种和其他 2 种. 其中, 梁平柚和沃柑酒中各检测到 25 种挥发性成分, 大雅柑和长叶晚橙酒中各检测到 28 种挥发性成分. 不同品种不同组分和含量各不相同, 差异明显, 2, 4-二叔丁基苯酚、2-辛酮、(-)-4-萜品醇、5-甲基-2-庚醇是 4 种果酒共有且含量较高的挥发性成分. 如图 6 所示, 酯类化合物在 4 种果酒中差异有统计学意义($p<0.05$), 长叶晚橙相对质量浓度最高, 为 109.07 mg/L, 依次为沃柑 69.04 mg/L、梁平柚 40.43 mg/L 和大雅柑 18.36 mg/L, 辛酸乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、N-羟基苯甲亚胺酸甲酯是几种果酒的主要酯类, 辛酸乙酯在沃柑酒中含量较高, 辛酸乙酯具有白兰地酒香气^[29]. 醇类化合物各品种果酒质量浓度差异有统计学意义($p<0.05$), 沃柑达 1 306.42 mg/L, 长叶晚橙为 1 119.81 mg/L, 梁平柚最低, 为 434.24 mg/L, 最高为最低质量浓度的 3.01 倍. 醇类物质在大雅柑、沃柑和长叶晚橙果酒中含量丰富, 占有挥发性成分的 50% 以上, 是其主要香气成分, 散发出诱人的令人愉悦的甜香和清香^[30]. 5-甲基-2-庚醇在长叶晚橙中质量浓度高达 323.97 mg/L, 沃柑中也有较高质量浓度, 为 312.66 mg/L, 梁平柚中质量浓度为 73.74 mg/L, 而大雅柑未检出. (-)-4-萜品醇质量浓度除梁平柚较低, 为 86.56 mg/L, 大雅柑、沃柑和长叶晚橙质量浓度均较高, 依次为 190.42 mg/L, 192.6 mg/L, 193.37 mg/L. 4-萜品醇具有百合花香、清香, 它的含量对果酒感官强度的增加有明显的促进作用^[31]. 苯乙醇具有清甜的玫瑰花香, 并有杀菌作用^[32]. 异戊醇表现为水果香、醇香、刺激味, 在沃柑果酒中质量浓度较高, 为 190.63 mg/L, 且为沃柑独有. 醛酮类化合物中 2-辛酮是梁平柚、大雅柑、沃柑和长叶晚橙 4 种果酒共有且最多的酮类物质, 分别占据了各自醛酮类物质的 90%, 97%, 93%, 91%. 2-辛酮为无色至淡黄色液体, 似苹果香气, 在沃柑中质量浓度最高, 为 501.36 mg/L, 与其他几个产品差异有统计学意义($p<0.05$). 2, 4-二叔丁基苯酚在沃柑果酒最为突出, 大多来源于纤维素等的热解, 呈现出一种烟熏、药香的特殊香^[33], 可用作抗氧剂、紫外线吸收剂以及多种光稳定剂、抗氧化剂的重要中间体. 4 个品种果酒的挥发性物质丰富而各具特性, 可使香气浓郁饱满, 因原料不同具有高辨识度, 又因独有的香气组分和含量, 存在特异性差异.

表 4 不同品种柑橘果酒中挥发性成分质量浓度

挥发性成分		梁平柚	大雅柑	沃柑	长叶晚橙
酯类	辛酸乙酯	14.01±6.74a	12.71±6.74a	33.24±15.5a	4.70±2.78a
	邻苯二甲酸二异丁酯	2.29±0.47ab	1.18±0.14b	3.30±0.36a	2.10±1.28ab
	邻苯二甲酸二丁酯	3.93±0.87ab	1.73±0.21b	5.93±0.64a	3.48±2.21ab
	N-羟基苯甲亚胺酸甲酯	16.85±2.45a	—	26.57±13.67a	6.11±3.71a
	甲酸辛酯	—	—	—	88.69±42.73
	苯甲酸乙酯	—	—	—	2.47±0.65
	2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇二异丁酸酯	—	—	—	1.52±0.54
	异丁酸己酯	3.35±0.71	—	—	—
	(1R-反式)-2-环己烯-1-醇-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-乙酸酯	—	2.74±0.86	—	—
醇类	乙醇	9.65±4.85b	21.67±8.30a	—	4.24±3.28ab
	2-丙基-1-戊醇	3.27±0.55ab	1.98±0.18b	4.52±0.33a	3.22±1.91ab
	1-辛醇	1.82±0.87b	5.63±0.75b	132.51±2.75a	—
	芳樟醇	37.00±7.67a	167.73±21.44a	169.17±20.09a	334.75±164.53b
	苯乙醇	23.29±4.45a	20.20±2.49a	71.18±4.49b	27.25±16.46a
	6-异丙烯基-3-甲基-1-环己烯-1-醇	—	2.61±0.33	—	—
	反式-1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	—	2.78±0.34	—	—
	β-松油醇	1.54±0.36c	2.80±0.37bc	12.58±1.32a	4.66±2.38b
	1-壬醇	—	2.82±0.59b	4.29±0.54b	10.10±4.04a
	(-)-4-萜品醇	86.56±15.72a	190.42±23.19a	192.6±22.68a	193.37±99.57a
	松油醇	33.68±4.71c	55.29±8.12ab	124.51±13.47a	101.89±55.32bc
	反式香芹醇	15.57±2.78a	8.04±1.21b	20.18±2.53a	—
	D-香茅醇	—	19.27±3.78a	—	31.40±16.32a
	顺式-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇	—	13.35±2.19a	7.09±0.82b	—
	香叶醇	45.45±8.38a	2.86±0.59b	—	23.92±13.46ab
	1-癸醇	—	13.94±3.64b	35.75±7.57a	22.42±6.57ab
	2-(4-亚甲基环己基)-2-丙烯-1-醇	4.79±0.9a	10.89±1.77a	—	8.57±5.10a
	6-甲基—2-庚醇	—	147.25±47.30	—	—
	(-)-顺式异哌啶醇	—	3.72±0.71	—	—
	异戊醇	—	—	190.63±88.04	—
	5-甲基-2-庚醇	73.74±63.86a	—	312.66±194.57a	323.97±227.76a
	(5E)-2, 6-二甲基-1, 5, 7-辛三烯-3-醇	—	—	4.26±0.64	—
	香茅醇	27.89±5.38a	—	24.49±2.43a	—
	反-3(10)-萜烯-2-醇	—	—	—	7.01±4.23
	橙花醇	32.99±5.83a	—	—	18.66±10.38a

续表 4

挥发性成分		梁平柚	大雅柑	沃柑	长叶晚橙
	(S)-(-)-(4-异丙烯基-1-环己烯基) 甲醇	—	—	—	4.38±2.84
	反- α 反- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化-2-呋喃甲醇	16.14±2.95	—	—	—
	(1S, 4aR, 7R, 8aR)-1, 4a-二甲基-7-(丙-1-烯-2-基)十氢萘-1-醇	20.86±1.41	—	—	—
醛酮类	2-辛酮	297.11±93.40ab	249.26±14.87b	501.36±110.91a	314.1±172.94ab
	右旋香芹酮	—	5.18±0.83b	23.91±2.45a	2.08±1.00b
	圆柚酮	32.41±5.72a	1.64±0.70b	—	1.40±0.82b
	顺式二氢香芹酮	—	—	4.92±0.84	—
	2-环己烯-1-酮, 3-甲基-6-(1-甲基乙烯基)-(S)	—	—	6.03±0.67	—
	2,4-二甲基苯甲醛	—	—	3.20±0.06	—
	2-异丙烯基-6, 10-二甲基螺[4.5]癸-6-烯-8-酮	1.79±0.29	—	—	—
其他类	3, 6-二亚甲基八氢-1-苯并呋喃	—	10.80±2.01	—	—
	2, 4-二叔丁基苯酚	326.76±80.15b	245.22±45.97b	588.08±77.80a	343.64±176.32b

注：同行数据后小写字母不同表示差异有统计学意义($p<0.05$)。

2.7 不同品种柑橘果酒色泽差异

果酒的颜色主要来源于原料, L 值反映果酒的亮度, a 值的正负代表果酒色泽的红绿偏向, b 值正负反映果酒颜色的黄蓝偏向。如表 5 所示, 所有果酒的亮度都非常高, 其中长叶晚橙的亮度最高, L^* 值为 23.57, 其次是沃柑和梁平沙白柚, 大雅柑的亮度最低。4 种柑橘果酒的红色度差异不明显, 大雅柑最高, 长叶晚橙偏向负值, 说明其色泽轻微接近绿色。供试品种整体黄色度都偏高, 但长叶晚橙的黄色呈现程度最佳。综上所述, 长叶晚橙具有优良色泽, 其黄色度明显最高, 这可能是由于其所含的黄酮类化合物呈现黄色。

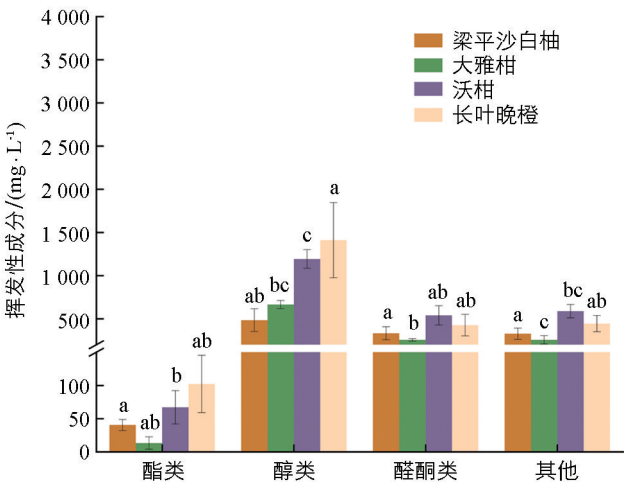


图 6 不同品种柑橘果酒中挥发性成分质量分数

表 5 不同品种柑橘果酒色泽

品种	L^*	a^*	b^*
梁平沙白柚	21.49±0.54a	0.05±0.18a	7.20±0.16ab
大雅柑	19.63±2.30a	0.45±1.23a	6.40±2.06ab
沃柑	21.54±0.68a	0.06±0.26a	6.08±0.44a
长叶晚橙	23.57±2.99a	-0.15±0.43a	16.69±1.05b

注：同列数据后小写字母不同表示差异有统计学意义($p<0.05$)。

3 结论与讨论

果酒的品质与发酵过程、菌株、发酵的温度、原料的糖酸含量和糖酸比密切相关,而原料是决定葡萄^[34-35]、樱桃^[36]、猕猴桃^[37]等多种果酒的首要因素。柑桔果实包含桔、柑、橙、柚、柠檬、金柑等,不同类型之间的颜色、理化品质和营养成分差异有统计学意义。邓秀新等^[38]对200多个品种进行记述,果实品质各具特色,颜色有黄、橙黄、橙红、朱红等,朱丽莎等^[39]分析甜橙中的脐橙、普通甜橙和血橙等25个品种,筛选出清家脐橙类黄酮含量较丰富、脐血橙酚酸物质含量较丰富。陈细羽等^[40]对7个杂柑(宽皮柑橘类)品种进行不同组织部位的营养功能成分测定,发现不同品种、不同部位的营养功能成分存在差异,沃柑具有较好潜力。本研究采用相同的发酵工艺,对不同基因来源的4个柑橘果酒理化、营养、功能、色泽等方面进行比较分析,发现4个品种果酒相互之间的酒精度、pH值、氨基酸含量差异有统计学意义,总酚、色泽差异无统计学意义,总黄酮、酯类、醇类和醛酮类部分品种间差异有统计学意义。梁平柚果酒可以获得较高的酒精度,而滴定酸和pH值显著低于其他品种,可以获得丰满醇厚酒体的果酒,与易鑫等^[41]研究结果一致。大雅柑果酒偏向橙红色,氨基酸总量和甜味氨基酸高于其他品种,差异有统计学意义;总酚和总黄酮含量均较高,抗氧化活性较强。沃柑的酒精度、含酸量、亮度、总酚和总黄酮均呈现较好的特征,挥发性物质组分赋予了沃柑果酒独享和突出的多种成分,如异戊醇(水果醇香),苯乙醇(玫瑰香味)、2-辛酮(苹果香气)、辛酸乙酯(白兰地酒香),2,4-二叔丁基苯酚(药香抗氧化)等,香味丰富,与其果实的优良品质一致^[40]。长叶晚橙果酒亮度和黄色程度最高,含有丰富的多酚,必需氨基酸、总黄酮显著高于其他品种,是一种理想的功能果酒,但酒精度比较低,可考虑更换发酵剂、调整发酵温度提升酒精度以加重酒体。本研究中酒精度均偏低,可能与发酵时间(10 d)偏长有关,付勋等^[42]研究发现,发酵7 d酒精度最高且综合评分最好。

综上,4个品种果酒的特点鲜明,梁平柚(柚类)适宜酒体浓郁型果酒;大雅柑(甜橙、温州蜜柑、椪柑杂交后代)适宜颜色鲜美的功能性果酒;沃柑(橘橙、红橘杂交后代)功能性较强,适宜迷幻香味的果酒;长叶香橙(晚熟甜橙)可开发为低醇功能性果酒。鉴于果品品质与果酒品质的评价指标不一样,本研究选用优良品种和品质柑桔果实进行果酒探索,意在改变加工原料采用残次果或伤烂果的误区,用高质量的原料生产高品质的酒品。但本研究仅用相同工艺的果汁进行果酒制备试验,未进行发酵工艺、发酵菌株等比较试验,也未利用不同果实种类和果实不同部位之间的功能营养差异进行比较试验,今后将进一步细化研究,为柑桔果酒产业化提供理论支撑和更细分的品质依据。

参考文献:

- [1] 沈兆敏. 我国柑橘生产销售现状及发展趋势 [J]. 果农之友, 2021(3): 1-4.
- [2] 邓烈. 当前我国柑桔产销形势分析及产品结构调整建议 [J]. 中国果业信息, 2014, 31(6): 21-23.
- [3] 邓秀新. 柑橘学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2013: 36.
- [4] 单杨. 我国柑橘工业现状及发展趋势 [J]. 农业工程技术(农产品加工业), 2014(4): 13-17.
- [5] 雷世梅. 2020年中国进口的主要果汁统计简析 [J]. 中国果业信息, 2021, 38(5): 27-41.
- [6] 程绍南. 对我国柑桔加工业实施供给侧结构性改革的建议 [J]. 中国果业信息, 2016, 33(12): 15-18.
- [7] 单杨. 中国果品加工产业现状及发展趋势 [J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2012, 30(3): 1-12.
- [8] 梁艳玲, 陈麒, 伍彦华, 等. 果酒的研究与开发现状 [J]. 中国酿造, 2020, 39(12): 5-9.
- [9] 张潇坤, 谢晓良, 徐绍荣. 果酒价值认知与购买行为研究 [J]. 中国果树, 2022(8): 98-102.
- [10] 丁莹, 李亚辉, 蒲青, 等. 我国果酒行业发展现状及前景分析 [J]. 酿酒科技, 2019(4): 104-107.
- [11] 刘琨毅, 王琪, 郑佳, 等. 不同柑橘品种对柑橘果酒香气成分的影响 [J]. 食品工业科技, 2018, 39(10): 275-279, 284.
- [12] 安冬梅, 孙爱红, 孟长军. 柑橘果酒加工工艺初探 [J]. 北方园艺, 2010(4): 180-183.
- [13] 刘建, 吴华昌, 邓静, 等. 耙耙柑果酒发酵工艺研究 [J]. 酿酒科技, 2022(7): 44-51.
- [14] 丁雪梅, 张晓君, 赵云, 等. 蒽酮比色法测定可溶性糖含量的试验方法改进 [J]. 黑龙江畜牧兽医, 2014(23): 230-233.
- [15] 经骥源, 李婷, 曾凡坤, 等. 发酵剂对泡萝卜品质的影响 [J]. 食品科学, 2021, 42(22): 171-177.
- [16] 杨春霞, 王芳焕, 李延斌, 等. 枸杞中总酚含量的测定 分光光度法: T/NAIA 097—2021 [S]. 银川: 宁夏化学分析测

- 试协会, 2021.
- [17] 李东香, 关荣发, 黄海智, 等. 3 种新疆沙棘黄酮的提取优化及抗氧化活性对比 [J]. 中国食品学报, 2023, 23(4): 157-167.
- [18] 杨艳丽, 杨宇航, 王璐瑶, 等. 低度柠檬酒在发酵过程中的品质变化 [J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(17): 108-115.
- [19] 马姗婕, 徐维盛, 王鑫, 等. 果酒中功效成分研究 [J]. 现代预防医学, 2015, 42(14): 2543-2545, 2552.
- [20] 任鸿均. 重要的食品添加剂——柠檬酸 [J]. 化工科技市场, 2002, 25(7): 23-25.
- [21] 杨波, 张婷, 罗瑞明, 等. 沙葱发酵过程中氨基酸组成与含量变化对其营养与风味的影响 [J]. 食品科技, 2014, 39(11): 74-79.
- [22] 刘婧琳, 郭玉蓉. 4 种工艺苹果酒中的游离氨基酸及其呈味特征 [J]. 陕西农业科学, 2015, 61(10): 27-30, 46.
- [23] 贾孟军, 刘雅洁, 吕月标, 等. 新疆地产葡萄酒和果酒总酚与其抗氧化活性的相关性研究 [J]. 酿酒科技, 2015(7): 41-45, 50.
- [24] HE W J, LAAKSONEN O, TIAN Y, et al. Phenolic Compound Profiles in Finnish Apple (*Malus × Domestica* Borkh.) Juices and Ciders Fermented with *Saccharomyces Cerevisiae* and *Schizosaccharomyces Pombe* Strains [J]. Food Chemistry, 2022, 373(Pt B): 131437.
- [25] 闵卓, 蒋媛, 贾伟豪, 等. 不同原料苹果酒的酿造特性研究 [J]. 中国酿造, 2022, 41(9): 61-67.
- [26] 张晓晴, 吕真真, 刘慧, 等. 不同品种桃果酒品质特性与酿酒适宜性评价 [J]. 果树学报, 2021, 38(8): 1368-1380.
- [27] 张晶, 左勇, 谢光杰, 等. 发酵条件对猕猴桃果酒中多酚含量的影响 [J]. 食品工业科技, 2017, 38(9): 160-163, 167.
- [28] 陈玲, 余昆, 崔振华. 枸杞果酒发酵过程中黄酮与多糖含量的变化动力学及其发酵条件优化 [J]. 酿酒, 2015, 42(6): 65-68.
- [29] 罗佳丽, 王孝荣, 王雪莹, 等. 不同果酒酵母发酵血橙果酒的发酵规律及香气成分的比较 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(5): 155-159.
- [30] 杨旭, 陈亮, 辛秀兰, 等. 果汁发酵和带渣发酵蓝靛果酒香气成分分析 [J]. 食品科学, 2014, 35(12): 115-119.
- [31] SELLI S, CANBAS A, VARLET V, et al. Characterization of the most Odor-Active Volatiles of Orange Wine Made from a Turkish Cv. Kozan (*Citrus sinensis* L. Osbeck) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(1): 227-234.
- [32] 杜妹玲, 张秀玲, 范丽莉, 等. 蓝靛果酒带渣发酵工艺的优化及其香气分析 [J]. 食品工业科技, 2020, 41(5): 136-144, 150.
- [33] AUGUSTO P E D, IBARZ A, CRISTIANINI M. Effect of High Pressure Homogenization (HPH) on the Rheological Properties of Tomato Juice: Creep and Recovery Behaviours [J]. Food Research International, 2013, 54(1): 169-176.
- [34] ZHANG K K, CHEN L, WEI M Y, et al. Metabolomic Profile Combined with Transcriptomic Analysis Reveals the Value of UV-C in Improving the Utilization of Waste Grape Berries [J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130288.
- [35] HUANG Y K, XU M, LI J F, et al. Ex Vivo to in Vivo Extrapolation of Syringic Acid and Ferulic Acid as Grape Juice Proxies for Endothelium-Dependent Vasodilation: Redefining Vasoprotective Resveratrol of the French Paradox [J]. Food Chemistry, 2021, 363: 130323.
- [36] 刘慧, 刘杰超, 李佳秀, 等. 不同品种樱桃酒品质分析与综合评价 [J]. 果树学报, 2017, 34(7): 895-904.
- [37] TOWANTAKAVANIT K, PARK Y S, GORINSTEIN S. Quality Properties of Wine from Korean Kiwifruit New Cultivars [J]. Food Research International, 2011, 44(5): 1364-1372.
- [38] 邓秀新. 中国柑橘品种 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2023.
- [39] 朱丽莎, 张静, 张耀海, 等. 不同品种甜橙类酚类物质检测及含量差异性研究 [J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(10): 216-224.
- [40] 陈细羽, 张念, 彭怡霖, 等. 基于多种指标对不同品种杂柑进行果实评价 [J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(11): 221-231.
- [41] 易鑫, 谈安群, 欧阳祝, 等. 植物乳杆菌混菌发酵对梁平柚果酒理化性质及风味影响 [J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(11): 180-187.
- [42] 付勋, 谭鹏昊. 玫瑰香橙果酒主发酵工艺研究 [J]. 中国酿造, 2016, 35(8): 181-184.