

# 谷胱甘肽添加 对贮藏猕猴桃酒香气成分的影响

戚一曼 程拯良 樊明涛\*

(西北农林科技大学食品科学与工程学院 陕西杨凌 712100)

**摘要:**在以徐香猕猴桃为原料酿造得到的猕猴桃酒中,分别添加 25 mg/L 和 50 mg/L 的谷胱甘肽,以不添加谷胱甘肽的猕猴桃酒为对照组,4 °C 条件下密封贮藏 6 个月后取样测定各样品的香气成分,分析贮藏后猕猴桃酒香气成分的变化以及添加谷胱甘肽对贮藏猕猴桃酒香气成分的影响。采用顶空固相微萃取(SPME)法进行猕猴桃酒香气成分提取,通过气相色谱-质谱(GC-MS)进行猕猴桃酒香气成分分析。结果表明:从猕猴桃酒中共检测出 42 种香气成分,主要包括醇类、酯类、酸类以及萜烯类和 C<sub>13</sub>-降异戊二烯衍生物。贮藏 6 个月后猕猴桃各类香气总量均产生逸散,然而与贮藏后的对照组样品相比,谷胱甘肽添加处理的猕猴桃酒特征香气保持效果更好,香气物质总量更高,25 mg/L 和 50 mg/L 的谷胱甘肽的添加分别可以降低 6.68% 和 46.24% 的香气损失,说明谷胱甘肽在猕猴桃酒贮藏阶段的添加更有益于猕猴桃酒的贮藏。

**关键词:**猕猴桃酒,谷胱甘肽,香气,影响

## Effect of glutathione addition on the aroma components of stored kiwi fruit wine

QI Yi-man, CHENG Zheng-gen, FAN Ming-tao\*

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

**Abstract:** Kiwi wine was elaborated with Xuxiang variety and added 25 mg/L and 50 mg/L glutathione into the wine samples separately among them wine samples without glutathione addition were used as a control. To analyse aroma changes and influence of glutathione addition in kiwi wine, all the samples were bottled and sealed storing at 4 °C condition, which were taken out 6 months later for aroma analysis. The aroma components were extracted by headspace solid phase micro-extraction (SPME) method and determined using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results showed that totally 42 individual aroma compounds were identified in kiwi wine samples, which were mainly classified as alcohols, esters, acids, terpenes and C<sub>13</sub>-norisoprenoids. Aroma of all kiwi wine samples were decreased after bottled 6 months. However, compared with the controlled stored kiwi wine, samples with glutathione treatment were superior to holding the typical aromatic compositions and total aroma contents protecting 6.68% and 46.24% aroma substances from disappearing when adding 25 mg/L and 50 mg/L glutathione respectively, indicating that glutathione addition was beneficial to kiwi wine during storage.

**Key words:** kiwi wine; glutathione; aroma; effect

中图分类号: TS262.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2017)08-0183-06

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2017.08.027

谷胱甘肽是一类由 L-谷氨酸、L-半胱氨酸和甘氨酸三种氨基酸经肽键缩合而成的一种三肽物质<sup>[1-2]</sup>,具有 γ-谷氨酰基和巯基两种活性基团。果汁和酒里面的谷胱甘肽对很多愉悦的香气成分具有保护作用,并且在一定程度上阻止了一些不好的香气成分的形成以及酒颜色发生褐变<sup>[3-6]</sup>。还原性谷胱甘肽(GSH)表示,GSH是目前硫醇中含巯基最丰富的小分子化合物<sup>[7]</sup>,在清除自由基或解毒后会被氧化

成没有生理活性的 GSSH<sup>[8]</sup>。谷胱甘肽在酒里面的含量受到发酵过程中酿酒酵母代谢的影响,作为一种通过酵母自溶释放的细胞内化合物,同时也可以从细胞外环境中吸收进细胞内,另外,谷胱甘肽也是发酵中非常具有潜力的氮源和硫源<sup>[9]</sup>。

香气成分是酒品质以及消费者接受度的一个关键指标<sup>[10]</sup>。香气成分种类繁多复杂,果酒的香气成分不仅受到原料本身以及酿造工艺的影响,而且还

收稿日期: 2016-10-18

作者简介: 戚一曼(1991-),女,博士研究生,研究方向:微生物发酵, E-mail: qiyiman@nwsuaf.edu.cn。

\* 通讯作者: 樊明涛(1963-),男,教授,研究方向:食品生物技术, E-mail: fanmt@nwsuaf.edu.cn。

基金项目: 农业部公益性行业专项(201503142-10)。

会在酒精发酵过程中酿酒酵母的初级和次级代谢时形成<sup>[11]</sup>。自从三肽化合物防止果汁褐变的作用被突出之后,谷胱甘肽作为一种果酒的抗氧化剂在果酒中添加成为可能<sup>[12]</sup>,另外还有报道称谷胱甘肽的添加对于酒的颜色和香气都有积极的作用<sup>[13-14]</sup>。

猕猴桃(*Actinidiachinensis* Planch)是猕猴桃科(*Actinidiaceae*)猕猴桃属(*Actinidia*)植物的果实。猕猴桃含有丰富的营养物质,如多种氨基酸、矿物质和微量元素,而且猕猴桃还含有大量的天然抗氧化物质,如多酚、维生素C、生育酚等<sup>[15]</sup>,另外,它还具有一定的医疗保健作用,如治疗烧伤<sup>[16]</sup>、降血脂、降血压、预防癌症等<sup>[17]</sup>。果酒贮藏过程中香气成分受到酒中成分以及贮藏条件影响而发生很多复杂化学变化,尤其是氧气的存在会使氧化还原电位升高,并且引起早熟,产生不愉悦的氧化味道<sup>[18]</sup>。近年来,猕猴桃产业发展迅速,越来越多的学者对猕猴桃酒进行了研究,但是针对贮藏后猕猴桃酒香气成分的变化以及香气成分的改良尚未有报道。本实验研究了添加谷胱甘肽对贮藏猕猴桃酒香气成分的影响,为保持贮藏猕猴桃酒的香气化合物提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

猕猴桃 品种是徐香,采于陕西省杨凌区猕猴桃种植基地;WLP775 酿酒酵母 美国常用酿酒酵母,由西北农林科技大学食品科学与工程学院提供;3-辛醇(GC 标准品 >98%)、亚硫酸(分析纯)、果胶酶(分析纯,纯度 >20 U/mg)、还原型谷胱甘肽(分析纯,纯度 >98%) 所有试剂均购买于杨凌鑫方试剂公司。

气相色谱-质谱联用仪 美国 Thermo Fisher Scientific 公司;Milli-Q 超纯水仪 美国 Millipore 公司;HH-S6 电热恒温水浴锅 北京科伟永兴生物科技;50/30  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB 自动固相微萃取进样器 Supelco 公司生产;DB-1701 毛细管柱 北京飞美斯分析科技有限公司;DH-420A 电热恒温培养箱 北京科伟永兴仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 猕猴桃酒的酿造和贮藏 猕猴桃酒酿造工艺:猕猴桃→挑选、清洗→破碎榨汁→果汁处理(60 mg/L  $\text{SO}_2$ , 150 mg/L 果胶酶)→装罐→接种(5% 酿酒酵母)→发酵→过滤→猕猴桃果酒。

选择成熟度较好,无腐烂发霉的猕猴桃,利用榨汁机打浆;打浆后的果汁经过果胶酶 16  $^{\circ}\text{C}$  处理 24 h,以备接入活化后的酿酒酵母进行酒精发酵;将保存于甘油管的酵母菌种以 2% 接种在 YPD 液体培养基 28  $^{\circ}\text{C}$  培养至浑浊后,进行平板划线,于 28  $^{\circ}\text{C}$  下培养至菌落清晰可见,挑取单菌落到 YPD 液体培养基中进行活化,于 28  $^{\circ}\text{C}$  下静置培养 18 h,将活化好的酵母菌按照 5% 的比例接种于猕猴桃果汁中,搅拌后发酵;发酵温度控制在 16  $^{\circ}\text{C}$ ,发酵时间 8 d,当可溶性固形物含量基本不变、还原糖含量低于 4 g/L 时完成酒精发酵;将酒精发酵后的得到的猕猴桃果酒均

分并装在不同丝口瓶中,添加谷胱甘肽后密封,以不添加谷胱甘肽的样品作为对照,之后放在 4  $^{\circ}\text{C}$  冷库中贮藏,待 6 个月后取样检测。XX 表示酒精发酵后猕猴桃酒样品,XX0-BS、XX25-BS、XX50-BS 分别代表不添加谷胱甘肽,添加 25 mg/L 和 50 mg/L 谷胱甘肽处理的猕猴桃酒 6 个月贮藏后样品。

1.2.2 猕猴桃酒香气成分萃取 参考叶萌祺<sup>[19]</sup>测定方法,略有改进。采用顶空固相微萃取法。取 5 mL 猕猴桃酒样品放于 15 mL 顶空瓶中,加入 1.0 g NaCl, 5  $\mu\text{L}$  163  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 3-辛醇作为内标物,在电子恒温水浴锅中加热 60  $^{\circ}\text{C}$  平衡 5 min 后,插入已活化好的固相微萃取器 60  $^{\circ}\text{C}$  顶空吸附 25 min,气相色谱进样口解析温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,解析时间 5 min,进行香气成分分析。

### 1.2.3 气相与质谱(GC-MS)分析条件

1.2.3.1 气相色谱条件 色谱柱:DB-1701 中极性毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ );不分流进样;柱温:40  $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min,以 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速度升至 80  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速度升至 250  $^{\circ}\text{C}$ ;载气为 He,流量为 1 mL/min;进样口温度为 260  $^{\circ}\text{C}$ ;检测器温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3.2 质谱条件 电子电离源(Electron ionization, EI),电子能量 70 eV;检测器电压为 350 V;离子源温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ ;扫描范围为 33~450 amu。

1.2.3.3 香气成分的定性定量 利用随机 Xcalibur 工作站 NIST2002 标准谱库自动检索各组分质谱数据,进行定性分析。各成分的含量采用内标法进行半定量分析,待测成分的质量浓度等于待测物峰面积与内标物 3-辛醇峰面积之比乘以内标物 3-辛醇的质量浓度。

1.2.4 香气贡献评价 各香气物质对猕猴桃酒整体的香气贡献采用气味活性值(odor activity value, OAV)进行评价,OAV 值是挥发性成分含量与其对应的香气阈值(odor activity threshold, OAT)之比。一般认为,OAV 大于 1 的成分为样品的主体呈香化合物,确定为特征香气<sup>[20]</sup>。各种香气成分的香气阈值,香气贡献以及香气成分的特征描述见表 2。

### 1.3 数据分析

采用 Graphpad prism6 作图,DPS 软件进行显著性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 猕猴桃酒香气成分分析

经过 GC-MS 分析,所有猕猴桃酒样品共检测出 42 种香气化合物(表 1),这些香气成分主要包括醇类 9 种、酯类 21 种、萜烯类和  $\text{C}_{15}$ -降异戊二烯类 3 种、脂肪酸类 5 种,其他化合物 4 种。XX 原酒香气化合物总量是 9512.42  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,贮藏后 XX0-BS、XX25-BS、XX50-BS 的香气化合物总量分别是 5397.89、5758.42 和 7893.89  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。贮藏后,与原酒相比,猕猴桃酒香气化合物总量均降低;但是,与贮藏后的对照酒样相比,添加谷胱甘肽的酒样香气总量更高一些,25 mg/L 和 50 mg/L 的谷胱甘肽的添加分别可以降低 6.68% 和 46.24% 香气的损失。

表1 徐香猕猴桃酒香气成分含量  
Table 1 Volatile compounds identified in Xuxiang kiwi wine

序号	化合物	含量(μg/L)			
		XX	XX0-BS	XX25-BS	XX50-BS
1	异丁醇	175.29 ± 23.42 <sup>a</sup>	86.93 ± 19.35 <sup>b</sup>	70.79 ± 7.15 <sup>b</sup>	105.19 ± 20.10 <sup>ab</sup>
2	正己醇	255.73 ± 24.39 <sup>a</sup>	165.72 ± 23.54 <sup>a</sup>	176.89 ± 29.89 <sup>a</sup>	219.54 ± 51.67 <sup>a</sup>
3	苯乙醇	982.95 ± 139.12 <sup>ab</sup>	653.62 ± 40.87 <sup>b</sup>	932.01 ± 46.64 <sup>ab</sup>	1453.75 ± 218.89 <sup>a</sup>
4	(Z)-3-己烯-1-醇	17.97 ± 0.23 <sup>a</sup>	15.73 ± 6.38 <sup>a</sup>	18.23 ± 4.10 <sup>a</sup>	13.90 ± 2.96 <sup>a</sup>
5	1-辛醇	35.98 ± 2.17 <sup>a</sup>	25.66 ± 2.15 <sup>a</sup>	27.92 ± 3.64 <sup>a</sup>	28.36 ± 2.24 <sup>a</sup>
6	苜醇	68.76 ± 5.66 <sup>a</sup>	72.92 ± 4.79 <sup>a</sup>	69.21 ± 5.95 <sup>a</sup>	65.57 ± 7.53 <sup>a</sup>
7	异戊醇	898.55 ± 47.89 <sup>a</sup>	592.91 ± 38.29 <sup>b</sup>	625.66 ± 27.35 <sup>b</sup>	567.92 ± 32.38 <sup>b</sup>
8	1-戊醇	56.21 ± 2.33 <sup>a</sup>	42.64 ± 3.97 <sup>a</sup>	nd	nd
9	2,3-丁二醇	22.95 ± 0.94 <sup>a</sup>	17.49 ± 2.82 <sup>a</sup>	16.92 ± 4.87 <sup>a</sup>	16.45 ± 3.41 <sup>a</sup>
	醇类总和(μg/L)	2514.39 ± 246.15 <sup>a</sup>	1673.62 ± 142.16 <sup>a</sup>	1937.63 ± 129.59 <sup>a</sup>	2470.68 ± 339.18 <sup>a</sup>
	百分比(%)	26	31	34	31
1	乙酸乙酯	294.51 ± 35.01 <sup>a</sup>	85.62 ± 23.98 <sup>b</sup>	198.52 ± 9.68 <sup>a</sup>	288.11 ± 26.70 <sup>a</sup>
2	乙酸异丁酯	25.91 ± 6.98 <sup>a</sup>	22.22 ± 5.09 <sup>a</sup>	19.87 ± 2.80 <sup>a</sup>	14.51 ± 3.61 <sup>a</sup>
3	乙酸异戊酯	195.58 ± 25.29 <sup>ab</sup>	148.32 ± 22.33 <sup>b</sup>	189.00 ± 25.98 <sup>ab</sup>	272.21 ± 26.01 <sup>a</sup>
4	乙酸己酯	69.42 ± 21.24 <sup>a</sup>	35.33 ± 6.72 <sup>a</sup>	41.31 ± 6.51 <sup>a</sup>	65.84 ± 7.84 <sup>a</sup>
5	乙酸苯乙酯	141.38 ± 13.90 <sup>ab</sup>	75.16 ± 14.69 <sup>b</sup>	85.40 ± 14.62 <sup>b</sup>	155.22 ± 22.85 <sup>a</sup>
6	正己酸乙酯	280.21 ± 12.65 <sup>a</sup>	183.42 ± 27.95 <sup>bc</sup>	127.77 ± 13.20 <sup>c</sup>	223.87 ± 24.88 <sup>ab</sup>
7	壬酸乙酯	362.54 ± 46.94 <sup>a</sup>	65.79 ± 9.55 <sup>c</sup>	187.29 ± 21.79 <sup>b</sup>	176.24 ± 27.99 <sup>bc</sup>
8	癸酸乙酯	333.63 ± 50.56 <sup>a</sup>	21.14 ± 3.26 <sup>b</sup>	22.98 ± 2.13 <sup>b</sup>	20.31 ± 0.42 <sup>b</sup>
9	丁酸乙酯	195.43 ± 28.41 <sup>a</sup>	132.56 ± 10.42 <sup>ab</sup>	117.82 ± 12.74 <sup>b</sup>	167.65 ± 12.34 <sup>ab</sup>
10	反式-4-癸烯酸乙酯	22.19 ± 5.93	nd	nd	nd
11	月桂酸乙酯	37.39 ± 3.93	nd	nd	nd
12	棕榈酸乙酯	69.30 ± 8.46	nd	nd	nd
13	亚油酸乙酯	28.87 ± 2.03	nd	nd	nd
14	琥珀酸二乙酯	12.93 ± 0.86 <sup>a</sup>	16.20 ± 1.43 <sup>a</sup>	19.25 ± 0.93 <sup>a</sup>	19.39 ± 4.91 <sup>a</sup>
15	丁酸甲酯	1094.50 ± 343.06 <sup>a</sup>	681.59 ± 71.39 <sup>ab</sup>	322.65 ± 24.60 <sup>b</sup>	968.44 ± 19.98 <sup>ab</sup>
16	辛酸甲酯	28.99 ± 6.76	nd	nd	nd
17	苯甲酸甲酯	688.74 ± 65.17 <sup>b</sup>	510.41 ± 39.15 <sup>b</sup>	982.65 ± 39.77 <sup>b</sup>	1496.33 ± 223.30 <sup>a</sup>
18	己酸甲酯	nd	nd	nd	nd
19	丁酸丁酯	nd	nd	nd	nd
20	甲酸异戊酯	1668.72 ± 242.98 <sup>a</sup>	952.74 ± 64.91 <sup>b</sup>	916.80 ± 14.78 <sup>b</sup>	927.85 ± 118.64 <sup>b</sup>
21	辛酸戊酯	18.71 ± 0.67	nd	nd	nd
	酯类总和(μg/L)	5568.95 ± 920.83 <sup>a</sup>	2930.50 ± 300.87 <sup>b</sup>	3231.32 ± 189.52 <sup>b</sup>	4795.97 ± 519.45 <sup>ab</sup>
	百分比(%)	59	54	56	61
1	4-萜烯醇	37.82 ± 3.29 <sup>a</sup>	27.78 ± 4.83 <sup>ab</sup>	16.39 ± 2.32 <sup>b</sup>	32.94 ± 3.56 <sup>a</sup>
2	α-松油醇	18.84 ± 0.53 <sup>a</sup>	11.92 ± 2.61 <sup>a</sup>	16.97 ± 1.95 <sup>a</sup>	15.18 ± 2.87 <sup>a</sup>
3	β-大马士酮	22.45 ± 2.91 <sup>a</sup>	12.99 ± 2.93 <sup>a</sup>	16.22 ± 1.68 <sup>a</sup>	15.98 ± 2.17 <sup>a</sup>
	萜烯及降异戊二烯类总和(μg/L)	79.11 ± 6.73 <sup>a</sup>	52.69 ± 10.37 <sup>a</sup>	49.58 ± 5.95 <sup>a</sup>	64.10 ± 8.60 <sup>a</sup>
	百分比(%)	1	1	1	1
1	乙酸	55.77 ± 4.93 <sup>a</sup>	59.25 ± 14.96 <sup>a</sup>	47.25 ± 4.51 <sup>a</sup>	49.78 ± 5.86 <sup>a</sup>
2	己酸	124.25 ± 40.58 <sup>a</sup>	97.29 ± 8.59 <sup>a</sup>	97.26 ± 12.97 <sup>a</sup>	166.24 ± 26.54 <sup>a</sup>
3	辛酸	887.12 ± 38.24 <sup>a</sup>	471.80 ± 92.08 <sup>b</sup>	231.29 ± 40.15 <sup>c</sup>	174.13 ± 17.75 <sup>c</sup>
4	癸酸	93.19 ± 17.22 <sup>a</sup>	19.09 ± 4.41 <sup>b</sup>	17.35 ± 2.07 <sup>b</sup>	21.61 ± 5.66 <sup>b</sup>
5	丁酸	14.30 ± 5.09 <sup>a</sup>	13.50 ± 0.68 <sup>a</sup>	25.95 ± 2.71 <sup>a</sup>	26.40 ± 3.18 <sup>a</sup>
	酸类总和(μg/L)	1174.63 ± 106.06 <sup>a</sup>	660.93 ± 120.72 <sup>b</sup>	419.10 ± 62.41 <sup>b</sup>	438.16 ± 58.99 <sup>b</sup>
	百分比(%)	12	12	7	6
1	对乙烯基愈疮木酚	87.91 ± 6.68 <sup>a</sup>	37.20 ± 1.65 <sup>b</sup>	35.99 ± 3.16 <sup>b</sup>	76.12 ± 3.45 <sup>a</sup>
2	2,4-二叔丁基苯酚	23.36 ± 1.46 <sup>bc</sup>	13.59 ± 0.27 <sup>c</sup>	55.66 ± 6.43 <sup>a</sup>	28.40 ± 2.92 <sup>b</sup>
3	壬醛	19.67 ± 2.19 <sup>a</sup>	12.49 ± 2.23 <sup>a</sup>	nd	nd
4	2,3-二氢苯并呋喃	44.40 ± 5.62 <sup>a</sup>	16.87 ± 1.28 <sup>b</sup>	29.14 ± 2.84 <sup>b</sup>	20.46 ± 1.18 <sup>b</sup>
	其他类总和(μg/L)	175.34 ± 15.95 <sup>a</sup>	80.15 ± 5.43 <sup>c</sup>	120.79 ± 12.43 <sup>bc</sup>	124.98 ± 7.55 <sup>b</sup>
	百分比(%)	2	1	2	2

注: nd 表示酒样中未检测到该香气成分; 同一行中标有不同字母 表示有显著性差异( $p < 0.05$ )。

**2.1.1 醇类化合物** 醇类化合物是猕猴桃酒中主要的香气成分,醇类化合物是酒精发酵过程中酵母的重要次级代谢产物,主要是由糖代谢、氨基酸脱羧和脱氢产生<sup>[21]</sup>。相比于原酒,猕猴桃酒醇类香气化合物总量在贮藏6个月后会有一定程度的降低,但是添加谷胱甘肽的猕猴桃酒醇类香气损失更少。各酒样中相对含量较高的3种为苯乙醇、异戊醇和正己醇。异丁醇、异戊醇、苯乙醇和正丙醇,这些化合物是由酵母通过葡萄糖合成代谢途径及其对应的氨基酸(缬氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸和异亮氨酸)的分解代谢途径产生<sup>[22]</sup>。苯乙醇具有玫瑰香、蜂蜜香,异戊醇具有辛辣味、溶剂味,异丁醇具有酒精味、葡萄酒香,与贮藏后的对照酒样相比,谷胱甘肽添加对这3种香气化合物含量均有较好的保持效果。XX50-BS酒样中异丁醇和苯乙醇的含量与XX酒样中均无显著性差异,说明谷胱甘肽的添加在一定程度上减弱了贮藏带来的香气成分损失。谷胱甘肽对苯乙醇的保持效果可能是由于其的存在使酒的还原能力增强,大量的苯乙醛在乙醇脱氢酶的作用下形成了苯乙醇<sup>[23]</sup>,此结果与Webber等人研究结果一致<sup>[9]</sup>。谷胱甘肽的添加对于正己醇、(Z)-3-己烯醇影响不大,可能是由于它们的前体化合物乙酸己酯受到谷胱甘肽影响较小的原因。

**2.1.2 酯类化合物** 酯类化合物是猕猴桃酒中另外一类重要的香气成分,脂肪酸乙酯和乙酸酯是两类重要的酯类化合物,脂肪酸乙酯是酵母发酵过程中通过醇解酰基辅酶A、脂肪酸合成或者降解形成的;乙酸酯类化合物是乙酰辅酶A和高级醇反应,氨基酸或者碳水化合物降解形成的<sup>[24]</sup>。如表1所示,共检测到5种乙酸酯类化合物和9种乙酯类化合物。乙酸乙酯可以指示乳酸菌和醋酸菌的反应,当它的含量超过180 mg/L时,会果酒带来醋酸味影响酒的品质<sup>[9]</sup>。酒中溶解氧是影响酯水解速度的关键性因素,溶解氧可以加速酒内酯类的水解速度导致了酯类含量下降,降低酒品质<sup>[25]</sup>,添加谷胱甘肽对于猕猴桃酒贮藏阶段的酯类香气能起到一定的保护作用。添加谷胱甘肽对于猕猴桃酒中乙酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯、正己酸乙酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、苯甲酸甲酯这些香气化合物有较为显著的保护作用,其中50 mg/L谷胱甘肽添加的酒样效果更为明显。

**2.1.3 萜烯及C<sub>13</sub>-降异戊二烯类化合物** 萜烯及降异戊二烯类具有较浓郁的香气,较低的香气阈值,尽管这类香气化合物在酒中往往含量较低,但是它们能够对酒香气起到很大的贡献作用。4-萜烯醇、 $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -大马士酮这三种化合物在猕猴桃样中检出,贮藏过程中谷胱甘肽添加对其均有保护作用,但是未达到显著性差异。

**2.1.4 脂肪酸类化合物** 贮藏后脂肪酸类化合物也产生逸散,但是与对照酒样相比,经过贮藏后,谷胱甘肽添加使得猕猴桃酒样品中丁酸、己酸含量升高,其中50 mg/L谷胱甘肽的添加量对于己酸影响更为显著,另外,谷胱甘肽添加使得猕猴桃酒样品中辛酸含量降低,己酸具有奶酪香,辛酸具有腐败味,可见,

谷胱甘肽添加对于猕猴桃酒的良好风味具有一定的保护作用。谷胱甘肽的添加可能影响了酒精发酵的过程,因为挥发性脂肪酸主要来源于酒精发酵过程,在酵母代谢过程中,丙二酰辅酶A与乙酰辅酶A发生反应,主要生成含有4~18个碳原子的偶数直链饱和脂肪酸类化合物,而另外一些含量较少的不饱和脂肪酸和奇数碳原子的脂肪酸的合成与否与发酵条件相关<sup>[26]</sup>。

**2.1.5 各类化合物总量** 如表1所示,猕猴桃酒中各类香气化合物含量从高到低依次为:酯类、醇类、脂肪酸类、其他类化合物(包括挥发性酚类、醛类和吡喃类化合物)、萜烯类和C<sub>13</sub>-降异戊二烯衍生物。贮藏后猕猴桃酒样品XX0-BS相比于原酒样品XX的各类香气化合物均发生降低,然而,与贮藏后对照组的猕猴桃酒样(XX0-BS)相比,除了脂肪酸类化合物,添加谷胱甘肽的贮藏酒样(XX25-BS和XX50-BS)各类化合物总量更高,说明谷胱甘肽的添加在一定程度上减弱了贮藏带来的各类香气总量的损失。贮藏6个月后XX50-BS酒样品中总酯含量与刚刚发酵完得到的猕猴桃酒样品XX中总酯含量并无显著性差异,说明50 mg/L谷胱甘肽添加对于总酯类化合物的保护作用最为显著。

## 2.2 香气贡献评价

根据已报道的香气物质的描述,并结合该物质的OAV得到每一种香气化合物对于酒样香气的贡献见表2。每一种香气化合物对于酒香气都有贡献作用,有的尽管OAV值小于1,但是也会对整体香气产生一定的影响<sup>[27]</sup>。在鉴定出的42种香气化合物中,有9种香气化合物OAV值大于1,它们分别是正己醇、苯乙醇、乙酸异戊酯、正己酸乙酯、丁酸乙酯、 $\beta$ -大马士酮、癸酸、对乙烯基愈疮木酚、壬醛,这些化合物均是构成猕猴桃酒香气的特征香气成分。 $\beta$ -大马士酮的OAV值显著大于其他化合物,它具有的水果香、花香、甜香对猕猴桃酒酒香具有重要贡献。与贮藏后对照组猕猴桃酒样相比,50 mg/L谷胱甘肽添加的酒样效果更好,它对于每一种特征香气化合物都有较好的保持效果。说明谷胱甘肽添加有利于贮藏猕猴桃酒中的特征香气化合物,一定程度减少了由于贮藏引起的特征香气化合物含量的降低。

## 3 结论

采用顶空固相微萃取法,通过GC-MS分析,采取定性和定量相结合的方法分析了谷胱甘肽添加对贮藏猕猴桃酒香气成分的影响。通过OAV值可以知道,正己醇、苯乙醇、乙酸异戊酯、正己酸乙酯、丁酸乙酯、 $\beta$ -大马士酮、癸酸、对乙烯基愈疮木酚、壬醛是构成猕猴桃酒主体香气的重要化合物。贮藏会使得猕猴桃酒香气发生逸散,而谷胱甘肽在贮藏过程中的添加可以减少香气化合物降低的程度,其对于酯类、醇类、其他化合物(包括挥发性酚类、醛类和吡喃类化合物)以及萜烯类和C<sub>13</sub>-降异戊二烯衍生物均有一定的保护作用,其中50 mg/L谷胱甘肽在猕猴桃酒中的添加对于酯类化合物的保护最为显著。总体来说,谷胱甘肽添加在猕猴桃酒贮藏过程中对

表2 徐香猕猴桃酒香气成分香气活性值(OAVs)及特征描述  
Table 2 Odor activity values(OAVs) and odor description of Xuxiang kiwi wine

序号	化合物	CAS号	化学式	阈值 ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>[26-28]</sup>	OAVs				特征描述 <sup>[28-30]</sup>
					XX	XX0-BS	XX25-BS	XX50-BS	
1	异丁醇	78-83-1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	75000	<1	<1	<1	<1	酒精味、葡萄酒香
2	正己醇	111-27-3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	110	2.32	1.51	1.61	2.00	花香、青草香
3	苯乙醇	100-51-6	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	82	11.99	7.97	11.37	17.73	玫瑰香、蜂蜜香
4	(Z)-3-己烯-1-醇	928-96-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	1000	<1	<1	<1	<1	青草味、脂肪味
5	1-辛醇	111-87-5	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	800	<1	<1	<1	<1	茉莉香、柠檬味
6	苯醇	100-51-6	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	200000	<1	<1	<1	<1	甜香味、水果香
7	异戊醇	123-51-3	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	60000	<1	<1	<1	<1	辛辣味、溶剂味
8	1-戊醇	71-41-0	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	1000	<1	<1	\	\	辛辣味、青草味
9	2,3-丁二醇	513-85-9	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150000	<1	<1	<1	<1	水果香
10	乙酸乙酯	141-78-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	12000	<1	<1	<1	<1	菠萝香、水果香、溶剂味
11	乙酸异丁酯	110-19-0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1605	<1	<1	<1	<1	柔和水果酯香味
12	乙酸异戊酯	123-92-2	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	30	6.52	4.94	6.30	9.07	水果香、梨的甜酸味
13	乙酸己酯	142-92-7	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	670	<1	<1	<1	<1	水果香、梨香、櫻桃香
14	乙酸苯乙酯	103-45-7	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1800	<1	<1	<1	<1	玫瑰花香、草莓香
15	正己酸乙酯	123-66-0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	8	35.03	22.93	15.97	27.98	青苹果香、白兰地香
16	壬酸乙酯	123-29-5	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	1300	<1	<1	<1	<1	果香、玫瑰香
17	癸酸乙酯	110-38-3	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	500	<1	<1	<1	<1	水果香、葡萄香
18	丁酸乙酯	105-54-4	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	20	9.77	6.63	5.89	8.38	酸果香、草莓香、果香
19	反式-4-癸烯酸乙酯	76649-16-6	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	500	<1	\	\	\	水果香、花香
20	月桂酸乙酯	106-33-2	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	3500	<1	\	\	\	花果香、水果奶油香
21	棕榈酸乙酯	628-97-7	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1500	<1	\	\	\	脂肪味、水果味、腐臭味
22	亚油酸乙酯	544-35-4	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Nf	\	\	\	\	\
23	琥珀酸二乙酯	123-25-1	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	1200	<1	<1	<1	<1	水果香
24	丁酸甲酯	623-42-7	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Nf	\	\	\	\	水果香
25	辛酸甲酯	111-11-5	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	200	<1	\	\	\	水果香、柑橘香
26	苯甲酸甲酯	93-58-3	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Nf	\	\	\	\	花香、蜂蜜香
27	己酸甲酯	106-70-7	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Nf	\	\	\	\	菠萝香
28	丁酸丁酯	109-21-7	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	100	\	\	\	\	菠萝香、香蕉香
29	甲酸异戊酯	110-45-2	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Nf	\	\	\	\	具李、梅及醚样气味
30	辛酸戊酯	638-25-5	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	Nf	\	\	\	\	水果香、花香
31	4-萜烯醇	562-74-3	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	250	<1	<1	<1	<1	甜香味、青草香
32	$\alpha$ -松油醇	98-55-5	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	1000	<1	<1	<1	<1	花香、甜香
33	$\beta$ -大马士酮	23726-93-4	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O	0.05	449.00	259.80	324.40	319.60	水果香、花香、甜香
34	乙酸	64-19-7	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	200000	<1	<1	<1	<1	刺激性气味、醋味
35	己酸	142-62-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	3000	<1	<1	<1	<1	奶酪香、脂肪味
36	辛酸	124-07-2	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	10000	<1	<1	<1	<1	脂肪味、腐败味
37	癸酸	334-48-5	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	6	15.53	3.18	2.89	3.60	脂肪味、腐败味
38	丁酸	107-92-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10000	<1	<1	<1	<1	奶酪香、腐败味
39	对乙烯基愈疮木酚	7786-61-0	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	40	2.20	<1	<1	1.90	香料味、咖喱味
40	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	200	<1	<1	<1	<1	石碳酸味
41	壬醛	124-19-6	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	15	1.31	<1	\	\	生青味
42	2,3-二氢苯并呋喃	496-16-2	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	Nf	\	\	\	\	Nf

注: Nf 表示未查找到香气的阈值, “\”表示未得到 OAV 值。

于香气化合物起到积极的保护作用,较好的保持了果酒的特征香气成分,有益于猕猴桃酒的贮藏,在猕猴桃酒贮藏方面的应用具有一定潜力。

参考文献

[1]汤亚杰,徐小玲,李冬生.发酵法生产谷胱甘肽的研究进展[J].食品与发酵工业,2007,33(1):75-79.  
[2]郑建仙.功能型食品[M].北京:中国轻工业出版社,1995.  
[3]Hosry L, Auezova L, Sakr A, et al. Browning susceptibility of

white wine and antioxidant effect of glutathione [J]. International Journal of Food Science & Technology 2009, 44(12): 2459-2463.  
[4] Kritzinger E C. Winemaking practices affecting glutathione concentrations in white wine [D]. Stellenbosch: Stellenbosch University 2012.  
[5] Sonni F, Clark A C, Prenzler P D, et al. Antioxidant action of glutathione and the ascorbic acid/glutathione pair in a model white wine [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2011, 59(8): 3940-3949.

- [6] Vaimakis V, Roussis I G. Must oxygenation together with glutathione addition in the oxidation of white wine [J]. Food Chemistry, 1996, 57(3): 419-422.
- [7] WU G, FANG Y Z, YANG S, et al. Glutathione metabolism and its implications for health [J]. The Journal of Nutrition, 2004, 134(3): 489-492.
- [8] 宋冬梅. GSH 合成酶系基因的原核表达及酶法合成 GSH [D]. 长春: 吉林农业大学, 2013.
- [9] Webber V, Dutra S V, Spinelli F R, et al. Effect of glutathione addition in sparkling wine [J]. Food Chemistry, 2014, 159: 391-398.
- [10] Martínez - Pinilla O, Guadalupe Z, Ayestarán B, et al. Characterization of volatile compounds and olfactory profile of red minority varietal wines from La Rioja [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2013, 93(15): 3720-3729.
- [11] Styger G, Prior B, Bauer F F. Wine flavor and aroma [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2011, 38(9): 1145-1159.
- [12] Singleton V L, Salgues M, Zaya J, et al. Caftaric acid disappearance and conversion to products of enzymic oxidation in grape must and wine [J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1985, 36(1): 50-56.
- [13] Dubourdieu D, Lavigne-Cruege V. The role of glutathione on the aromatic evolution of dry white wine [J]. Vinideanet, 2004, 2: 1-9.
- [14] Papadopoulou D, Roussis I G. Inhibition of the decrease of volatile esters and terpenes during storage of a white wine and a model wine medium by glutathione and N-acetylcysteine [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2008, 43(6): 1053-1057.
- [15] Bursal E, Gülçin I. Polyphenol contents and *in vitro* antioxidant activities of lyophilised aqueous extract of kiwifruit (*Actinidiadelicosa*) [J]. Food Research International, 2011, 44(5): 1482-1489.
- [16] Hafezi F, Rad H E, Naghibzadeh B, et al. *Actinidiadelicosa* (kiwifruit) a new drug for enzymatic debridement of acute burn wounds [J]. Burns, 2010, 36(3): 352-355.
- [17] 楼丽君, 吕定量, 胡增仁, 等. 猕猴桃根抗肝癌的实验研究 [J]. 中华中医药学刊, 2009, 27(7): 1509-1511.
- [18] 邓开野, 黄小红, 白卫东, 等. 贮藏条件对荔枝酒香气成分的影响 [J]. 食品科学, 2013, 34(12): 304-307.
- [19] 叶萌祺. 苹果酒酿造过程香气物质调控及 FT-NIRS 分析方法研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015: 81-92.
- [20] Peng C T, Wen Y, Tao Y S, et al. Modulating the formation of Meili wine aroma by prefermentative freezing process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(7): 1542-1553.
- [21] 何兰兰, 张妮, 于海燕. 基于气相色谱-质谱联用对樱桃酒香气分析 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(21): 141-148.
- [22] Tao Y, Li H, Wang H, et al. Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli County (China) [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(8): 689-694.
- [23] Etschmann M, Bluemke W, Sell D, et al. Biotechnological production of 2-phenylethanol [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(1): 1-8.
- [24] Perestrelo R, Fernandes A, Albuquerque F F, et al. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 563(1): 154-164.
- [25] 李建东. 低度白酒货架期水解机理的探讨及相关技术装备的设计 [J]. 酿酒科技, 2007, 2007(8): 125-126.
- [26] Berger R G, Christoph N, Bauer-Christoph C. Flavours and Fragrances [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 219-239.
- [27] 陶永胜, 彭传涛. 中国霞多丽干白葡萄酒香气特征与成分关联分析 [J]. 农业机械学报, 2012, 43(3): 130-139.
- [28] 杨婷, 祝霞, 赵宾宾, 等. 不同酿酒酵母对甜瓜酒香气品质的影响分析 [J]. 食品科学, 2015, 36(14): 145-150.
- [29] Welke J E, Zanus M, Lazzarotto M, et al. Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine [J]. Food Research International, 2014, 59: 85-99.
- [30] 何英霞, 蒋玉梅, 李霁昕, 等. 不同酶和酵母对干红葡萄酒香气影响的差异分析 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(1): 325-332.
- [18] 邓开野, 黄小红, 白卫东, 等. 贮藏条件对荔枝酒香气成分的影响 [J]. 食品科学, 2013, 34(12): 304-307.
- [19] 叶萌祺. 苹果酒酿造过程香气物质调控及 FT-NIRS 分析方法研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015: 81-92.
- [20] Peng C T, Wen Y, Tao Y S, et al. Modulating the formation of Meili wine aroma by prefermentative freezing process [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(7): 1542-1553.
- [21] 何兰兰, 张妮, 于海燕. 基于气相色谱-质谱联用对樱桃酒香气分析 [J]. 食品工业科技, 2013, 34(21): 141-148.
- [22] Tao Y, Li H, Wang H, et al. Volatile compounds of young Cabernet Sauvignon red wine from Changli County (China) [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(8): 689-694.
- [23] Etschmann M, Bluemke W, Sell D, et al. Biotechnological production of 2-phenylethanol [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(1): 1-8.
- [24] Perestrelo R, Fernandes A, Albuquerque F F, et al. Analytical characterization of the aroma of Tinta Negra Mole red wine: Identification of the main odorants compounds [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 563(1): 154-164.
- [25] 李建东. 低度白酒货架期水解机理的探讨及相关技术装备的设计 [J]. 酿酒科技, 2007, 2007(8): 125-126.
- [26] Berger R G, Christoph N, Bauer-Christoph C. Flavours and Fragrances [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 219-239.
- [27] 陶永胜, 彭传涛. 中国霞多丽干白葡萄酒香气特征与成分关联分析 [J]. 农业机械学报, 2012, 43(3): 130-139.
- [28] 杨婷, 祝霞, 赵宾宾, 等. 不同酿酒酵母对甜瓜酒香气品质的影响分析 [J]. 食品科学, 2015, 36(14): 145-150.
- [29] Welke J E, Zanus M, Lazzarotto M, et al. Quantitative analysis of headspace volatile compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography and their contribution to the aroma of Chardonnay wine [J]. Food Research International, 2014, 59: 85-99.
- [30] 何英霞, 蒋玉梅, 李霁昕, 等. 不同酶和酵母对干红葡萄酒香气影响的差异分析 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(1): 325-332.

(上接第 182 页)

Research and Technology, 2007, 224(3): 343-347.

[19] Naylin N, Taing O, Hashinaga F, et al. Antioxidant Activity of Sugar-Tolerant Yeast *Zygosaccharomyces rouxii* [J]. Food Biotechnology, 2007, 19(2): 107-120.

[20] Rojo M C, López F N A, Lerena M C, et al. Effects of pH and sugar concentration in *Zygosaccharomyces rouxii* growth and time for spoilage in concentrated grape juice at isothermal and non-isothermal conditions [J]. Food Microbiology, 2014, 38(4): 143-150.

[21] Membré J M, Kubaczka M, Chéné C. Combined effects of pH

and sugar on growth rate of *Zygosaccharomyces rouxii*, a bakery product spoilage yeast [J]. Applied & Environmental Microbiology, 1999, 65(11): 4921-4925.

[22] 王虎玄, 胡仲秋, 牛晨, 等. 糖度与酸度对鲁氏接合酵母生长的影响 [J]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 279-284.

[23] Vermeulen A, Daelman J, Van S J, et al. Screening of different stress factors and development of growth/no growth models for *Zygosaccharomyces rouxii* in modified Sabouraud medium mimicking intermediate moisture foods (IMF) [J]. Food Microbiology, 2012, 32(2): 389-396.