

发酵型和配制型山楂酒中主要呈香物质组成分析

谷佩珊¹, 陈亦新¹, 王春光¹, 朱雨萱¹, 常晓敏¹, 王思思², 朱保庆^{1,*}, 汪厚银^{2,*}
(1.北京林业大学生物科学与技术学院, 林业食品加工与安全北京市重点实验室, 北京 100083;
2.中国标准化研究院农业食品标准化研究所, 北京 100191)

摘要: 运用液液萃取-溶剂辅助风味蒸发 (liquid-liquid extraction-solvent assisted flavor evaporation, LLE-SAFE)、顶空固相微萃取 (headspace solid phase microextraction extraction, HS-SPME)、气相色谱-四极杆质谱 (gas chromatography-quadrupole-mass spectrometry, GC-Quadrupole-MS) 联用、气相色谱-静电场轨道阱质谱 (gas chromatography-orbitrap-mass spectrometry, GC-Orbitrap-MS) 联用、气相色谱-质谱嗅闻 (gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS) 方法对发酵型山楂酒圣八礼金标 (SBL-J) 和配制型山楂酒丰收 (FS) 中的呈香化合物进行鉴定, 结合感官分析结果、量化强度 (modified frequency, MF) 值和气味活性值 (odor activity value, OAV) 进行分析。结果表明: LLE-SAFE-GC-O-MS共鉴定出89种香气化合物, SBL-J和FS分别有29种和38种香气化合物的MF大于20%。HS-SPME-GC-Quadrupole-MS和HS-SPME-GC-Orbitrap-MS共检测到123种挥发性组分, SBL-J和FS中分别有29种和33种香气化合物的OAV大于1 (酯类大于0.1)。其中, 2-甲基丁酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、苯乙醇是2个样品中的共有重要香气化合物。本研究鉴定到山楂酒中的重要香气成分有2-甲基丁酸乙酯、异戊酸乙酯、(E,E)-2,4-己二烯酸乙酯和丁酸乙酯。

关键词: 山楂酒; 气相色谱-质谱嗅闻法; 气相色谱-静电场轨道阱质谱联用法; 气味活性值; 香气成分

Analysis of Major Aroma Compounds in Fermented and Prepared Hawthorn Wine

GU Peishan¹, CHEN Yixin¹, WANG Chunguang¹, ZHU Yuxuan¹, CHANG Xiaomin¹, WANG Sisi², ZHU Baoqing^{1,*}, WANG Houyin^{2,*}
(1. Beijing Key Laboratory of Forestry Food Processing and Safety, College of Biological Sciences and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;
2. Food and Agriculture Standardization Institute, China National Institute of Standardization, Beijing 100191, China)

Abstract: In this study, liquid-liquid extraction-solvent assisted flavor evaporation (LLE-SAFE), headspace solid phase microextraction extraction (HS-SPME), gas chromatography-quadrupole-mass spectrometry (GC-Quadrupole-MS), gas chromatography-orbitrap-mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O) were used in combination to identify the volatile components in a fermented hawthorn wine (SBL-J) and a prepared hawthorn wine (FS), and the results of sensory analysis, modified frequency (MF) and odor activity value (OAV) were used to determine the key aroma compounds. Totally 89 aroma compounds were identified by LLE-SAFE/GC-O-MS. In addition, 29 and 38 aroma compounds with MF values of more than 20% were found in SBL-J and FS, respectively. A total of 123 volatile components were detected by HS-SPME/GC-Quadrupole-MS and HS-SPME/GC-Orbitrap-MS and there were 29 and 33 aroma compounds with OAV of greater than 1 (0.1 for esters) identified in SBL-J and FS, respectively. 2-Methylbutyl acetate, ethyl hexanoate, ethyl octanoate and phenylethyl alcohol were the key aroma compounds in the two samples. To our knowledge,

收稿日期: 2022-09-05

基金项目: 北京林业大学科技创新计划项目 (2021ZY65); 2020年大学生创新创业项目 (G202010022093)

第一作者简介: 谷佩珊 (1997—) (ORCID: 0000-0001-5349-7821), 女, 硕士, 研究方向为食品风味化学。

E-mail: 2638743486@qq.com

*通信作者简介: 朱保庆 (1982—) (ORCID: 0000-0002-9767-6888), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术、感官分析与风味化学。E-mail: zhubaoqing@bjfu.edu.cn

汪厚银 (1974—) (ORCID: 0000-0002-0001-3384), 男, 副研究员, 硕士, 研究方向为感官分析标准化。

E-mail: houyinw@126.com

2-methylbutyl acetate, ethyl isovalerate, (*E,E*)-2,4-hexadienoic acid ethyl ester and ethyl butyrate, were identified for the first time as the key aroma components of hawthorn wine.

Keywords: hawthorn wine; gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry; gas chromatography-orbitrap-mass spectrometry; odor activity value; aroma compounds

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220905-046

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2023)14-0326-10

引文格式:

谷佩珊, 陈亦新, 王春光, 等. 发酵型和配制型山楂酒中主要呈香物质组成分析[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 326-335.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220905-046. <http://www.spkx.net.cn>

GU Peishan, CHEN Yixin, WANG Chunguang, et al. Analysis of major aroma compounds in fermented and prepared hawthorn wine[J]. Food Science, 2023, 44(14): 326-335. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220905-046. <http://www.spkx.net.cn>

山楂 (*Crataegus pinnatifida* Bge.) 是蔷薇科山楂属植物, 在我国山东、山西、辽宁等地都有种植, 是我国特有的药食同源水果^[1]。山楂果实富含营养, 具有开胃健脾、降血压、降血脂、活血化瘀等功效^[2]。我国山楂产量虽高, 但鲜食口感较酸, 因此常对其进行加工, 而山楂酒因其天然的营养成分和细腻的风味作为最有发展前景的产品之一^[3-5]。香气是包括果酒在内的食品感官品质的重要方面^[6], 目前关于山楂酒香气的研究较少^[7]。

气相色谱-四极杆质谱 (gas chromatography-quadrupole-mass spectrometry, GC-Quadrupole-MS) 联用法是一种鉴定果汁和果酒香气成分的常用方法, 如 Lin Yanxin 等^[8]在 6 种沼泽越橘酒中共检测到 99 种挥发性成分, 92 种挥发性成分的峰面积比在样品间存在显著差异; 庞惟俏等^[9]对大兴安岭野生蓝莓果酒及果汁进行分析, 分别鉴定出 45 种和 28 种挥发性成分。气相色谱-静电场轨道阱质谱 (gas chromatography-orbitrap-mass spectrometry, GC-Orbitrap-MS) 联用法是一种灵敏度极高的新型 GC-MS 技术, 具有高质量分辨率 (120 000 半峰全宽 (m/z 200) 以及高质量精度 (<3 mg/L)) 的优势, 并已经应用到果酒痕量香气组分定量研究中^[10-11]。

气相色谱嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 法是一种将嗅觉仪与 GC 相结合的方法, 与 MS 联用能够更有效地鉴定影响样品中呈香的关键物质。Zhu Jiancai 等^[12]通过热解吸系统结合 GC-MS-O 的方式对山楂果泥中的挥发性成分进行研究, 并结合香气活性值得到山楂果泥的特征香气化合物。气味活性值 (odor active value, OAV) 是香气化合物含量与阈值的比值, 通常认为单体化合物的 OAV 超过 1 则表示该化合物对样品的整体香气有贡献; 然而在葡萄酒等样品中, 也有学者认为 OAV 高于 0.1 的酯类化合物也具有香气贡献^[13]。

本研究采用液液萃取-溶剂辅助风味蒸发 (liquid-liquid extraction-solvent assisted flavor evaporation, LLE-SAFE) 结合 GC-O-MS 方法对山楂酒的特征香气化合

物进行鉴定, 并计算量化强度 (modified frequency, MF) 值; 采用顶空固相微萃取 (headspace solid phase microextraction extraction, HS-SPME) 对山楂酒中的挥发性成分进行提取, 分别采用 GC-Quadrupole-MS 和 GC-Orbitrap-MS 进行定性和定量分析, 并计算化合物的 OAV 确定其香气贡献。研究山楂酒的呈香物质, 对开发出品质优良、风味纯正的山楂酒产品具有重要参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

发酵型山楂酒 (SBL-J) 于 2020 年 6 月来自山东皇尊庄园山楂酒有限公司, 乙醇体积分数为 13%; 配制型山楂酒 (FS) 来自北京丰收葡萄酒有限公司, 乙醇体积分数为 14%。

发酵型山楂酒 (SBL-J) 配料: 敞口山楂汁、焦亚硫酸钾。

配制型山楂酒 (FS) 配料: 山楂、纯净水、食用酒精、白砂糖、红葡萄酒、食用添加剂 (柠檬酸、山梨酸钾、焦亚硫酸钾)。

甲醇、乙醇、二氯甲烷 (均为色谱纯) 美国 Honeywell 公司; 香气标准品 (色谱纯)、 $C_7 \sim C_{40}$ 正构烷烃标准品、4-甲基-2-戊醇 (内标) 美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 仪器与设备

嗅觉仪 (olfactory detection port, ODP) 瑞士 Brechbühler 公司; SAFE 装置 德国 Glasbläserei Bahr 公司; DC-12 型氮吹仪 上海安谱科学仪器有限公司; 7890A-5975C GC-MS 联用仪 美国 Agilent 科技有限公司; Trace 1300 气相色谱仪、Q-exact Orbitrap 质谱仪 美国 Thermo Scientific 公司; DB-WAX 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μ m) 美国 J&W Scientific 公司。

1.3 方法

1.3.1 感官分析

采用定量描述性分析方法, 评价小组由15名评价员组成。要求评价员嗅闻酒样的香气, 并对讨论得出的11种香气属性进行强度打分, 分别为山楂香、果香、甜香、蜂蜜香、酒精味、酱香、啤酒、甘草、烟熏、中药香、花香。打分采用10点标度法(0~9分, 0分代表感受不到香气, 9分代表香气十分强烈)。

1.3.2 GC-O嗅闻分析

LLE: 取样品各100 mL, 分别用50、30 mL和30 mL二氯甲烷进行3次萃取, 每次通过磁力搅拌(700 r/min) 10 min。采用分液漏斗合并有机相, 得到山楂酒香气提取液。

SAFE: 循环水浴及恒温水槽温度均设置为50 °C, 开启分子涡轮泵, 系统真空度达到 1×10^{-6} MPa时打开滴液漏斗旋塞, 使其缓慢滴入圆底蒸馏瓶中。SAFE装置收集瓶中提取液在室温下自然融化后, 加入10 g无水硫酸钠干燥, 4 °C冰箱静置12 h后过滤, 有机相通过氮吹浓缩至500 μ L, 获得挥发性成分浓缩液。

GC条件: 1) HP-INNOWAX极性色谱柱(60 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气(He)流速1.5 mL/min; 进样量1 μ L; 不分流; 升温程序: 进样口温度250 °C, 在柱温50 °C保持1 min, 以3 °C/min升至220 °C, 保持10 min。2) HP-5MS非极性色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气(He)流速1 mL/min; 进样量1 μ L; 不分流; 升温程序: 进样口温度250 °C, 柱温40 °C保持3 min, 以3 °C/min升至180 °C, 以9 °C/min升至280 °C, 保持5 min。

MS条件: 接口温度280 °C; 离子源温度230 °C; 四极杆温度150 °C; 电子电离源; 电子能量70 eV; 质量扫描范围 m/z 30~550。

ODP条件: 样品经色谱柱分离后1:1分别进入质谱和ODP进行检测; 嗅闻口温度220 °C; 湿润的空气以50 mL/min流入嗅闻口。

选取4名(3女1男, 22~24岁)有嗅闻经验的评价员组成评价小组。实验前, 对4位评价员展开香气识别记忆训练, 通过将49种单体标准品配制浓度超阈值3倍及以上的香水瓶^[14]进行香气识别和记忆。实验时, 4名评价员记录香气化合物从嗅探口感受到流出物开始和结束的时间, 并记录香气特征和强度, 强度用“1~11”进行打分。

定性分析: 香气物质的定性通过将该组分的保留指数与香气标准品的保留指数、香气描述、NIST 20标准谱库相匹配确定。

MF计算: 强度法与检测频率法结合, 每个样品在每个色谱条件下被4名评价员重复嗅闻2次, 依据每个化合物被评价的香气强度和频率计算MF^[15-16]。按下式计算:

$$MF/\% = \sqrt{F \times I}$$

式中: F 为某一化合物被嗅闻到的总频数/嗅闻总次数, 取值为百分数; I 为小组成员对某一化合物评价的香气强度之和/(最高分值 \times 嗅闻次数), 取值为百分数。

1.3.3 GC-Quadrupole-MS方法对山楂酒香气物质的定性定量分析

HS-SPME: SPME萃取头采用2 cm 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS, CTC CombiPAL autosampler多功能自动进样器实现自动化顶空固相微萃取。样品瓶在40 °C以500 r/min加热30 min。将已活化的萃取头插入到样品瓶顶空中, 40 °C吸附挥发物质30 min。再将萃取头插入GC进样口中, 热解吸8 min, 进样口温度250 °C。

GC-MS条件: 采用7890-5975 GC-MS联用仪, HP-INNOWAX色谱柱(60 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 进样口温度250 °C; 载气为高纯氦气(>99.999%); 流速1.0 mL/min; 不分流模式; 升温程序: 初始温度50 °C保持1 min, 以3 °C/min升温至220 °C, 保持5 min; 接口温度280 °C; 离子源温度230 °C, 电子电离源; 电离能量70 eV; 质量扫描范围30~350 u。

定性定量分析: 通过自动化质谱图解卷积和鉴定软件(AMDIS)计算得到保留指数和质谱信息, 将质谱分析结果结合NIST 20标准谱库匹配检索。在相同色谱条件下, 通过 $C_7 \sim C_{40}$ 正构烷烃混合物获得保留指数。通过内标标准曲线法进行定量分析, 有标准品的化合物分别建立标准曲线进行定量, 对于没有标准品的化合物, 通过其结构类似物进行半定量^[17]。

1.3.4 GC-Orbitrap-MS方法对山楂酒香气物质的定性定量分析

HS-SPME条件: 采用2 cm 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS萃取头, 采用TriPlus RSH自动进样器。样品在60 °C加热和搅拌平衡30 min后, 60 °C萃取30 min。将萃取头插入到GC进样口, 热解吸8 min, 进样口温度250 °C。

GC-Orbitrap-MS^[10]: 采用Trace 1300气相色谱仪与Q-exact Orbitrap质谱仪联用分析。DB-WAX毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 载气为高纯氦气(>99.999%); 流速1.0 mL/min; 不分流模式; 升温程序: 在40 °C保持5 min, 以3 °C/min升温至180 °C, 再以3 °C/min升温至250 °C, 保持10 min; 总运行时间64 min。电离能70 eV; 质量扫描范围33~300 u。

定性定量分析: 在相同色谱条件下, 通过 $C_7 \sim C_{40}$ 正构烷烃混合物获得保留指数。通过匹配香气物质中的保留时间和离子碎片, 与本研究小组建立的香气化合物检索数据库^[18](Food Flavor Laboratory, <http://foodflavorlab.cn/>)对比进行定性。使用TraceFinder软件(Thermo Fisher Scientific, Les Ulis, France)进行解卷积, 采用Xcalibur 4.1版(Thermo Fisher Scientific, Les Ulis, France)进行化合物定量分析。

1.3.5 OAV计算

化合物含量与阈值的比值即为OAV。本研究认为OAV大于0.1的酯类化合物和OAV大于1的其他类化合物对山楂酒整体香气具有一定贡献^[13]。

1.4 数据处理

采用<https://hiplot-academic.com/basic>网站绘制Venn图，其余实验数据分析及图表绘制均使用Microsoft Office Excel 2019软件。

2 结果与分析

2.1 感官分析结果

对于2款山楂酒样品进行定量描述性分析，根据图1可以看出发酵型山楂酒SBL-J和配制型山楂酒FS在山楂香和酒精味两个属性具有相似的强度。相比而言，SBL-J样品具有更强的果香，同时具有一些独特啤酒的香气；而FS样品具有较强的甜香和蜂蜜味，同时具有一些独特的花香、甘草、烟熏和中药味，增加了酒体香气的复杂度。

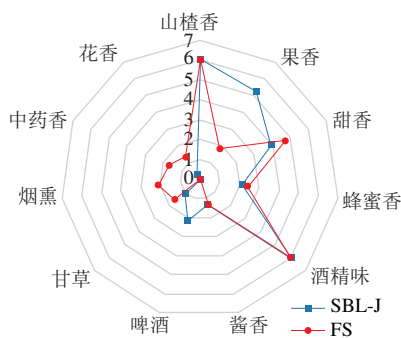


图1 山楂酒香气雷达图

Fig. 1 Radar chart of hawthorn wine aroma

2.2 GC-O-MS结果

表1 利用LLE-SAFE-GC-O鉴定山楂酒中香气活性化合物
Table 1 Odor-active compounds identified in hawthorn wine by LLE-SAFE-GC-O

香气化合物	保留指数		香气描述	MF/%			
	HP-5MS	HP-INNOWAX		SBL-J ^a	SBL-J ^b	FS ^a	FS ^b
酯类							
甲酸乙酯	—	860.1	焦糖, 爆米花	—	10.66	—	—
异丁酸乙酯	782.4	1 003.6	果香, 奶油	26.92	53.30	—	—
丁酸乙酯	807.1	1 054.5	花香, 果香	15.99	20.64	—	—
2-甲基丁酸乙酯	870.2	1 074.5	果香, 奶油, 甜香	63.85	10.66	58.99	—
异戊酸乙酯	—	1 088.7	果香, 甜香, 焦糖	—	49.86	—	—
乙酸异戊酯	900.5	1 138.6	香蕉, 果香	28.45	74.62	—	—
己酸乙酯	1 016.8	1 234.1	果香, 蜂蜜, 甜香	9.97	27.70	27.70	16.85
2-甲基戊烷-3-乙酯	—	1 279.5	果香	—	18.46	—	—
丙酮酸乙酯	—	1 279.9	青草, 蜂蜜, 果香	—	26.11	—	15.99
2-羟基丙酸甲酯	—	1 331	山楂酒, 花香, 蜂蜜	—	—	—	36.15
乳酸乙酯	—	1 370.8	蜂蜜, 果香	—	42.97	—	—

续表1

香气化合物	保留指数		香气描述	MF/%			
	HP-5MS	HP-INNOWAX		SBL-J ^a	SBL-J ^b	FS ^a	FS ^b
辛酸乙酯	1 217.4	1 422.2	山楂, 蜂蜜, 山楂酒	—	29.19	9.23	44.59
癸酸乙酯	—	1 449.6	花香, 蜂蜜, 酒精	—	19.22	—	—
2-羟基-3-甲基戊酸甲酯	—	1 484.8	焦糖	—	—	—	9.23
(E,E)-2,4-己二烯酸乙酯	1 116.8	1 505.6	山楂, 中药, 青, 甜香	—	—	47.67	27.70
3-羟基丁酸乙酯	951.9	1 547.6	果香	—	17.68	15.99	—
4-酮基戊酸乙酯	—	1 606.8	花香	—	—	—	11.92
丁二酸二乙酯	1 202	1 661.9	臭味, 芝士	42.14	61.24	62.61	55.39
戊二酸二乙酯	—	1 768	李子, 果香	—	—	—	62.27
硫代乙酸乙酯	—	1 811.3	植物, 花香, 甜香	—	36.15	—	35.36
苹果酸二乙酯	1 290.7	2 038	蜂蜜, 山楂, 甜香, 绿色	17.68	16.85	49.86	68.36
三乙酸甘油酯	1 381.6	2 102.3	花香, 果香, 甜香	17.68	16.85	—	—
2-(乙酰氧基)-1-(羟甲基)乙酸乙酯	—	2 103.9	花香, 蜂蜜	—	8.43	—	—
2-羟基戊二酸二乙酯	—	2 205.7	甜香	—	36.93	—	—
2-羟基-3-苯丙酸乙酯	1 468.5	2 319.3	乌梅, 香料, 花香	—	28.45	47.67	—
酒石酸乙酯	1 378.7	2 364.7	山楂, 蜂蜜, 果香, 杏桃	—	—	9.97	17.68
丁二酸单乙酯	—	2 420.8	山楂酒, 土豆泥, 蒸煮	—	—	—	56.16
柠檬酸乙酯	—	2 525	山楂, 山楂酒	—	—	—	36.15
二甲氧基乙酸甲酯	836	—	果香	7.54	—	—	—
2-甲基乙酸丁酯	902.9	—	桃子	7.54	—	—	—
2-羟基-3-甲基丁酸乙酯	987.2	—	果香	8.43	—	—	—
(2E,4E)-2,4-己二烯酸丙酯	1 102.1	—	焦糊	—	—	7.54	—
甲基丁二酸乙酯	1 137.1	—	花香, 焦糖	17.68	—	—	—
癸酸乙酯	1 418.3	—	果香, 桃子, 杏桃	—	—	8.43	—
丁二酸乙基-3-甲基丁酯	1 461.9	—	奶油, 黄油, 山楂	17.68	—	—	—
反式-肉桂酸乙酯	1 491.5	—	花香	—	—	11.31	—
醇类							
正丙醇	—	1 085.2	果香, 甜香, 山楂酒	—	57.65	—	49.14
异丁醇	—	1 125.6	花香, 中药, 果香	—	64.62	—	26.11
正丁醇	—	1 174.4	果香, 甜香	—	35.36	—	49.86
异戊醇	762	1 225.5	油脂, 果香, 溶剂	57.65	69.80	—	55.39
正戊醇	—	1 259.6	果香	—	—	—	22.61
异己醇	—	1 314.8	坚果, 甜香, 烘烤	—	8.43	—	24.43
3-甲基戊醇	—	1 351.3	油脂, 溶剂	—	37.69	—	—
顺式-3-己烯-1-醇	—	1 384.8	甜香, 青草	—	9.97	—	66.89
2-乙基-1-己醇	1 049.6	1 476.2	奶酪, 芝士, 果香, 花香	7.54	—	17.68	9.23
辛醇	—	1 566.4	果香	—	17.68	—	—
2,3-丁二醇	—	1 568	甜香, 果香, 芝士	—	29.90	—	—
苯甲醇	1 052.5	1 879.6	薄荷, 甜香, 山楂, 果香	—	8.43	16.85	37.69
苯乙醇	1 134.4	1 920.5	花香, 甜香	87.26	37.69	51.95	28.45
反式-3-己烯醇	872.2	—	花香, 植物	—	—	25.28	—
正己醇	885.6	—	花香, 甜香	—	—	16.85	—
萜烯类							
D-柠檬烯	—	1 192.5	果香, 花香, 甜香	—	8.43	—	16.85
α-雪松醇	1 644.3	—	果香, 甜香	7.54	—	—	—
酸类							
乙酸	—	1 442.8	醋	—	67.63	—	61.93
异丁酸	—	1 575	奶酪, 芝士	—	—	—	7.54
正丁酸	—	1 624.4	芝士, 果香	—	54.62	—	60.54
甲基丙烯酸	—	1 686.7	咸香, 芝士	—	—	—	9.97
正己酸	—	1 844.1	蒸煮, 花香	18.46	—	—	9.23
乙基己酸	—	1 942.9	金属	—	—	—	8.43
反式-3-己烯酸	—	1 953.6	蜂蜜, 果香	—	—	—	29.91
正辛酸	—	2 057.8	蜂蜜, 果香, 芝士	—	9.97	—	48.41
2,4-己二烯酸	—	2 169.2	山楂, 花香	—	—	—	66.89
3,4-(二甲氧基)苯乙酸	1 540.7	2 225.3	蜂蜜, 玫瑰, 花香, 山楂	8.43	19.22	9.23	—

续表1

香气化合物	保留指数		香气描述	MF/%			
	HP-5MS	HP-INNOWAX		SBL-J ^a	SBL-J ^b	FS ^a	FS ^b
4-羟基丁酸	929.5	—	蒸煮味, 果香, 花香	18.46	—	51.40	—
正癸酸	1401	—	动物味, 皮毛味	19.22	—	—	—
醛类							
壬醛	—	1421.2	甜香, 青	—	8.43	—	—
苯甲醛	978	—	果脯	—	—	8.43	—
苯乙醛	1065.3	—	甜香	—	—	26.92	—
酮类							
反式-3-戊烯-2-酮	—	1160.7	酒精, 甜香	—	9.23	—	9.23
2,3-丁二醇酮	—	1321	甜香, 果香	—	16.85	—	—
2-壬酮	—	1415.6	青, 蜂蜜	—	18.46	—	—
4-羟基-4-甲基-2-丁酮	—	1469.7	粗粮, 蜂蜜	—	—	—	66.14
(3 <i>E</i> ,5 <i>E</i>)-3,5-庚二烯-2-酮	1009.4	1481.9	椰子, 果香, 蜂蜜, 甜香	—	—	45.38	61.24
苯环类							
萘	—	1795	咸香, 辛辣	—	37.69	—	—
对二甲苯	918.1	—	花香	23.54	—	—	—
呋喃类							
糠醛	854.4	1470.1	果香, 甜香	34.54	38.44	—	8.43
2-糠酸乙酯	1079.5	—	甜香, 花香	9.23	—	—	—
5-甲基-3-亚甲二氢-2(3 <i>H</i>)-呋喃酮	1093.6	1869.9	花香, 果香, 奶油	33.71	63.85	27.70	11.92
5-乙酰二氢-2(3 <i>H</i>)-呋喃酮	—	2128.5	山楂, 花香, 糖果	—	16.85	—	—
挥发性酚类							
丁香酚	1381.4	2216.6	酱香, 香料	—	9.97	25.28	—
4-乙基苯酚	1186.7	—	中药, 酱香, 溶剂	10.66	—	31.31	—
异香草醛	1425.7	—	甜香, 山楂	9.23	—	29.19	—
吡喃酮类							
麦芽酚	—	2017.7	花香	—	9.97	—	—
乙基麦芽酚	1229.2	2073.6	甜香, 山楂, 蜂蜜	27.70	19.22	—	—
硫化物类							
3-甲硫基丙醇	1002.7	1714.5	粗粮, 蒸煮, 植物	54.62	—	—	36.15
内酯类							
γ -丁内酯	—	1646.8	山楂, 甜香, 咸香	—	9.23	—	8.43
γ -戊内酯	1324.9	2255	蜂蜜, 甜香, 果香	38.44	—	26.92	56.16
γ -乙氧基丁内酯	1084.6	—	果香, 奶味, 椰子, 奶油	—	—	28.45	—
γ -壬内酯	1334.4	—	甜香	9.23	—	—	—

注: 香气描述均为评价员在嗅闻过程中闻到的香气; a. HP-5MS非极性色谱柱检测; b. HP-INNOWAX极性色谱柱检测; —未检出。

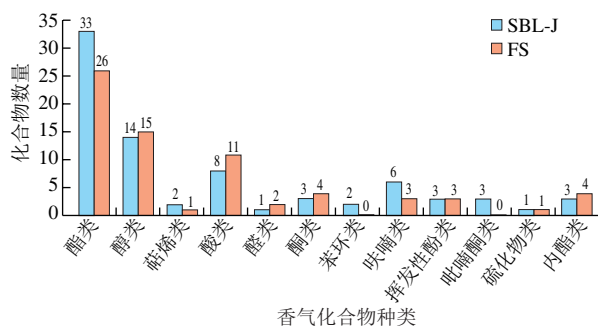
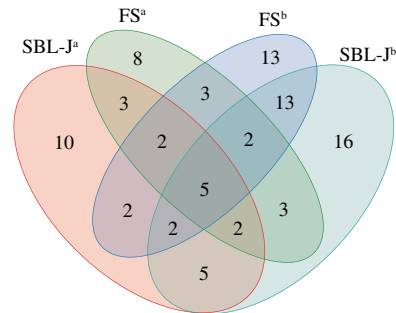


图2 利用LLE-SAFE-GC-O鉴定山楂酒中各类香气物质种类数量
Fig. 2 Number of aroma compounds identified in hawthorn wine by LLE-SAFE-GC-O

经过GC-O-MS分析, 共鉴定到89种化合物, 包括酯类36种、醇类15种、萜烯类2种、酸类12种、醛类3种、酮类5种、苯环类2种、呋喃类4种、挥发性酚

类3种、吡喃酮类2种、硫化物1种、内酯类化合物4种(表1和图2)。酯类化合物在两款样品中均为鉴定到数量最多的物质, 可以赋予果酒浓郁的果香^[19]; 其次是醇类和酸类, 而苯环类物质和吡喃酮类物质仅在SBL-J中被鉴定到。



a. HP-5MS非极性色谱柱嗅闻; b. HP-INNOWAX极性色谱柱嗅闻。

图3 不同色谱柱鉴定到的化合物Venn图

Fig. 3 Venn diagram of compounds identified using different chromatographic columns

根据表1和图3, SBL-J样品共鉴定到65种香气物质, 在HP-5MS和HP-INNOWAX色谱柱中分别鉴定到了31种和48种, 两种色谱柱鉴定出的物质中有14种保持一致; FS样品共鉴定到58种香气物质, 在HP-5MS和HP-INNOWAX色谱柱中分别鉴定到了28种和42种, 两种色谱柱鉴定出的物质中有12种保持一致。根据表1, 使用HP-INNOWAX色谱柱和HP-5MS色谱柱在2种山楂酒样品鉴定到的化合物有所区别, 相比而言, HP-INNOWAX色谱柱在2种山楂酒中均鉴定出更多的酯类、醇类、酸类、酮类化合物, 因此认为, HP-INNOWAX色谱柱对山楂酒样品挥发性物质的检测效果比HP-5MS色谱柱效果更佳, 可以检测到更多的物质。

SBL-J中有29种香气化合物的MF值大于20%, 由HP-5MS和HP-INNOWAX色谱柱各鉴定出12种和24种; 其中苯乙醇具有最大的MF值(87.26%), 被描述为花香、甜香味; 其次是乙酸异戊酯(74.62%), 被描述为香蕉、果香味。FS中有38种香气化合物的MF值大于20%, 由HP-5MS和HP-INNOWAX色谱柱分别分离出17种和27种; 其中MF值最高的是苹果酸二乙酯(68.36%), 被描述为甜香、山楂和绿色; 其次是顺式-3-己烯-1-醇(66.89%)和2,4-己二烯酸(66.89%), 分别被描述为甜香、青草味及山楂、花香味。在SBL-J样品中有更多的物质被嗅闻并描述为果香, 包括一些酯类如异丁酸乙酯、丁酸乙酯、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯, 这些酯类仅出现在SBL-J样品中, 同时具有较高的MF值, 对样品的整体香气有一定贡献, 是感官分析结果中SBL-J样品具有更强果香的原因之一。FS样品中被嗅闻到的中药味可能与MF值较高的(*E,E*)-2,4-己二烯酸乙酯和4-乙基苯酚有关, 这两种物质都被描述为中药味, 并且在FS样品中的MF值高于SBL-J样品。

有16种化合物在2种样品中的MF值均大于20%，包含酯类6种、醇类5种、酸类2种以及呋喃类、硫化物类、内酯类各1种，且大部分被描述为果香、甜香、蜂蜜。2-甲基丁酸乙酯（果香、奶油、甜香味）、苯乙醇（花香、甜香味）、3-甲硫基丙醇（粗粮、蒸煮、植物味）、5-甲基-3-亚甲二氢-2(3*H*)-呋喃酮（花香、果香、奶油味）、乙酸（醋味）、异戊醇（油脂、果香、溶剂味）、 γ -羧乙氧基- γ -丁内酯（蜂蜜、甜香、果香味）、丁二酸二乙酯（臭味、芝士味）等化合物的MF值较高，对于山楂酒香气有重要贡献。化合物呈香可能受浓度的影响^[20]，如乙酸乙酯在一定浓度下表现为果香味，浓度过高时则为指甲油味。丁二酸二乙酯在GC-O过程中被嗅闻到臭味和芝士味，而非相关文献中报告的果香和奶油味^[21-22]，可能是由于在样品中浓度过高产生令人不愉快的异味。

2.3 香气物质的定性定量分析

使用GC-Orbitrap-MS和GC-Quadrupole-MS两种方法对山楂酒进行鉴定，共鉴定到123种挥发性化合物（表2、图4）；其中107种在样品间存在显著性差异，推测是不同原料及加工工艺导致^[23]。如图4所示，2种样品中醇类、酸类、酯类的含量明显高于其他类别的组分，其中SBL-J中各类挥发性化合物含量为：醇类>酯类>酸类>其他类化合物；FS中各类挥发性化合物含量为：酯类>酸类>醇类>其他类化合物。SBL-J中香气物质含量最高的是异戊醇（150.04 mg/L），其次为苯乙醇（48.83 mg/L）。此外，乙酸乙酯、丁二酸二乙酯、2,4-己二烯酸、2,3-丁二醇、异丁醇、乙酸、乳酸乙酯的含量均超过了3 mg/L。FS中含量最高的物质为2,4-己二烯酸（64.16 mg/L）和乙酸乙酯（40.55 mg/L），异戊醇、乳酸乙酯、乙酸、丁二酸二乙酯、2,3-丁二醇、苯乙醇的含量也超过了3 mg/L。这与前人研究结果较为一致，张峻松等^[24]发现山楂酒主要成分为异戊醇（6.09%）、丁二酸二乙酯（3.26%）；高哲等^[7]发现丁二酸乙酯、苯乙醇、丁二酸二乙酯、2,3-丁二醇、乳酸乙酯等化合物为山楂酒主要香气化合物。虽然异戊醇、2,4-己二烯酸、异丁醇等化合物含量较高，但由于其较高的阈值导致OAV均小于1，对于样品整体香气的贡献较小。

表2 山楂酒中香气物质含量

Table 2 Contents of aroma compounds in hawthorn wine

香气物质	仪器 定量	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)		含量 差异	阈值/ ($\mu\text{g/L}$)	定量 方式
		SBL-J	FS			
酯类						
乙酸乙酯	a	25 486.83±1 550.85	40 545.44±2 039.18	***	32 550 ^[25]	1
丙酸乙酯	a	16.02±0.13	11.36±0.22	***	0.2 ^[26]	2
L-乳酸乙酯	a	203.25±9.30	1 283.36±126.35	***	1 400 ^[27]	2
乳酸乙酯	a	3 454.67±146.95	36 526.45±3 579.04	***	154 636 ^[28]	1
丁酸乙酯	a	63.72±3.66	82.25±1.85	**	400 ^[29]	1
反式-2-丁烯酸乙酯	a	27.47±3.34	11.27±4.59	**	—	2
DL-2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	a	117.25±4.86	70.75±9.89	**	126 ^[30]	1
丁二酸单乙酯	b	102.88±36.51	509.91±23.95	***	1 000 000 ^[31]	1
2-甲基丁酸乙酯	a	15.83±0.80	25.26±2.40	**	1.6 ^[31]	1

续表2

香气物质	仪器 定量	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)		含量 差异	阈值/ ($\mu\text{g/L}$)	定量 方式
		SBL-J	FS			
异戊酸乙酯	a	32.02±1.68	9.48±0.32	***	18 ^[32]	1
(<i>E,E</i>)-2,4-己二烯酸乙酯	a	TR	6.39±0.37	***	—	2
己酸乙酯	a	153.55±23.65	109.76±17.18	NS	14 ^[33]	1
2-己烯酸乙酯	a	1.10±0.02	5.83±0.60	NS	—	1
(<i>E,E</i>)-2,4-己二烯酸乙酯	a	49.89±32.61	1 776.84±50.15	***	560 ^[34]	2
2,4-己二烯酸乙酯	b	TR	244.80±11.15	***	—	2
庚酸乙酯	a	4.00±1.10	0.94±0.09	**	0.22 ^[35]	1
环己烷甲酸乙酯	a	TR	1.38±0.10	***	—	2
水杨酸乙酯	a	0.14±0.00	1.10±0.02	***	115 ^[34]	1
苯甲酸乙酯	b	2.75±0.19	11.62±0.37	***	575 ^[36]	2
辛酸乙酯	a	254.23±32.02	58.26±7.92	***	580 ^[35]	1
苯乙酸乙酯	a	32.21±2.23	6.98±0.32	***	40 ^[37]	1
壬酸乙酯	a	TR	5.16±0.95	***	850 ^[34]	1
3-苯基丙酸乙酯	a	1.24±0.03	4.30±0.02	***	200 000 ^[38]	1
肉桂酸乙酯	a	2.15±0.01	10.99±0.27	***	1.1 ^[39]	1
癸酸乙酯	a	22.73±2.04	10.74±0.17	***	200 ^[40]	1
9-癸酸乙酯	b	17.83±1.45	1.13±0.00	***	100 ^[41]	2
十四酸乙酯	a	16.04±2.18	26.14±4.64	*	30 ^[32]	2
碳酸二乙酯	a	TR	1 192.40±0.32	***	—	2
丁二酸单甲酯	a	452.58±39.77	139.49±15.34	***	—	2
2-甲基丁酸甲酯	a	5.48±0.09	7.49±0.67	**	—	2
丙二酸二乙酯	a	26.54±0.13	1 200.61±1.08	***	—	2
乙酸异戊酯	a	1 309.53±230.74	58.66±2.93	***	30 ^[42]	1
己酸甲酯	a	2.45±0.17	9.73±2.15	**	50 ^[43]	1
2,4-己二酸甲酯	b	TR	4.15±0.17	***	—	2
苹果酸二乙酯	a	148.19±44.11	1 363.27±16.24	***	10 000 ^[35]	2
丁二酸二乙酯	a	24 201.26±1 094.65	6 168.42±247.07	***	1 250 000 ^[44]	1
水杨酸甲酯	a	3.36±0.07	3.00±0.10	**	40 ^[45]	1
戊二酸二乙酯	a	54.08±0.56	312.46±0.21	***	—	2
辛酸甲酯	a	1.28±0.15	0.93±0.21	NS	200 ^[31]	1
乙酸苄酯	a	0.70±0.03	2.07±0.19	***	2 ^[46]	2
反式-肉桂酸甲酯	a	4.50±0.07	9.97±0.12	***	—	2
癸酸甲酯	a	6.81±0.02	TR	***	1 200 ^[47]	2
丁二酸乙基-3-甲基丁酯	b	46.66±5.04	TR	***	—	2
乙酸龙脑酯	b	11.28±0.06	8.98±1.10	*	75 ^[34]	2
醇类						
异丁醇	a	4 403.69±601.95	1 775.16±168.34	**	116 161 ^[25]	1
2,3-丁二醇	a	18 862.26±555.45	5 810.37±332.55	***	120 000 ^[27]	1
正戊醇	a	284.75±34.96	414.68±63.55	*	4 000 ^[48]	1
异戊醇	b	150 040.27±5 749.85	36 693.77±963.62	***	179 190 ^[25]	1
正己醇	b	TR	792.82±36.05	***	8 000 ^[46]	1
顺式-3-己烯-1-醇	b	TR	841.81±19.13	***	1 000 ^[29]	1
异己醇	a	147.34±15.58	1 815.43±195.99	***	50 000 ^[29]	1
苯甲醇	a	30.19±0.52	135.02±6.40	***	900 ^[35]	1
苯乙醇	a	48 826.68±2 118.64	5 495.36±327.14	***	564.2 ^[49]	1
2-乙基-1-己醇	b	22.41±0.77	23.19±3.32	NS	8 000 ^[50]	1
辛醇	b	6.90±0.46	12.21±0.60	***	120 ^[50]	1
顺-6-壬烯-1-醇	a	11.66±3.09	79.86±4.32	***	130 ^[51]	1
萜烯类						
D-柠檬烯	a	4.42±3.03	58.90±7.17	***	200 ^[52]	1
β -罗勒烯	a	76.67±9.88	94.05±24.76	NS	14 ^[53]	2
β -水芹烯	a	0.74±0.00	0.96±0.10	*	—	2
γ -蒎品烯	a	TR	0.50±0.06	***	—	2
对伞花烃	a	0.89±0.09	2.35±0.33	**	11.4 ^[46]	1
邻伞花烃	a	1.45±0.24	4.32±0.63	**	—	2
异松油	a	0.35±0.06	1.46±0.24	**	—	1

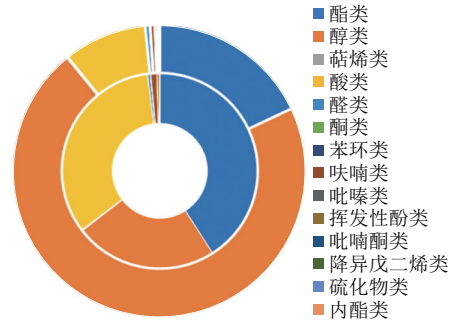
续表2

香气物质	仪器 定量	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)		含量 差异	阈值/ ($\mu\text{g/L}$)	定量 方式
		SBL-J	FS			
玫瑰醚	a	0.49±0.47	1.37±1.09	NS	0.2 ^[54]	1
反式玫瑰醚	a	0.29±0.09	1.46±1.17	NS	—	2
里那醇	a	7.53±1.66	66.79±7.24	***	25 ^[54]	1
4-松油烯醇	a	2.92±0.14	11.71±0.62	***	250 ^[55]	2
柠檬醛	a	47.15±0.88	74.93±6.29	**	—	1
α -松油醇	a	16.22±1.06	70.68±7.57	***	1 ^[53]	1
(+)-薄荷醇	a	0.41±0.01	TR	***	—	2
(-)-薄荷醇	a	0.48±0.07	TR	***	—	2
癸二烯醛	a	26.88±3.84	5.40±1.18	***	—	2
桃金娘烯醇	a	2.64±0.50	1.09±0.49	*	—	2
β -香茅醇	a	23.99±2.27	7.74±0.17	***	100 ^[29]	1
橙花醇	a	TR	1.11±0.01	***	0.5 ^[53]	1
乙酸香茅酯	a	0.69±0.09	0.76±0.01	NS	—	1
乙酸香叶酯	a	0.52±0.07	0.70±0.06	*	—	1
β -石竹烯	b	1.62±0.27	7.95±5.08	NS	—	2
酸类						
乙酸	a	4 099.69±290.95	7 260.47±1 459.55	*	200 000 ^[56]	2
正己酸	a	737.56±88.66	370.15±20.88	**	3 000 ^[50]	1
2,4-己二烯酸	a	21 543.29±6 664.30	64 160.89±3 024.22	***	—	2
苯甲酸	a	92.19±1.97	460.48±207.08	*	1 000 ^[57]	1
乙基己酸	a	35.08±2.88	617.13±39.59	***	—	2
正辛酸	a	1 794.03±68.76	665.03±52.61	***	500 ^[29]	1
正癸酸	a	462.88±10.29	7.07±1.51	***	15 000 ^[50]	1
醛类						
2-甲基戊醛	b	1 664.79±1.62	997.73±1.09	***	—	2
苯甲醛	b	50.84±2.13	76.39±3.98	***	2 000 ^[29]	1
正辛醛	a	2.40±0.36	1.69±0.62	NS	50 ^[53]	1
反式-2-辛烯醛	a	11.80±1.04	10.27±3.06	NS	3 ^[53]	1
苯乙醛	a	14.41±0.95	46.44±2.99	***	1 ^[29]	1
壬醛	a	3.46±1.25	11.14±1.98	**	122 ^[59]	1
酮类						
(3E,5E)-3,5-庚二烯-2-酮	b	TR	13.65±0.68	***	—	2
6-甲基-5-庚烯-2-酮	a	5.50±0.78	1.48±0.15	***	—	1
2-壬酮	a	3.45±0.78	0.27±0.13	**	41 ^[63]	1
1,4-甲基苯基-1-戊酮	b	27.91±0.50	22.70±6.40	NS	—	2
2,6,8-三甲基-4-壬酮	b	TR	1.24±0.15	***	—	2
苯环类						
邻二甲苯	a	0.49±0.01	2.15±0.10	***	0.38 ^[27]	1
苯乙烯	a	0.32±0.02	1.03±0.05	***	250 ^[54]	1
1,2,4-三甲苯	b	3.41±0.02	9.96±0.56	***	—	2
萘	a	0.11±0.01	0.74±0.05	***	—	1
1,2-二甲基-4-乙炔基苯	b	4.48±0.14	1.99±0.06	***	—	2
呋喃类						
糠醛	a	665.76±46.51	107.85±9.94	***	14 100 ^[59]	1
糠醇	a	66.10±4.94	67.12±12.83	NS	15 000 ^[60]	1
5-羟甲基糠醛	a	847.56±34.81	2 077.38±190.19	***	35 784 ^[61]	1
2-糠酸乙酯	a	10.39±0.68	18.10±1.43	**	16 000 ^[62]	1
吡嗪类						
2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	a	32.40±3.15	15.50±1.13	***	3 ^[62]	1
挥发性酚类						
苯酚	a	1.43±0.06	4.48±1.49	*	440 ^[50]	1
愈创木酚	a	2.02±0.05	2.99±0.67	NS	23 ^[63]	1
4-甲基愈创木酚	a	0.54±0.01	1.45±0.05	***	50 ^[54]	1
4-乙基苯酚	a	13.83±0.90	85.28±9.07	***	440 ^[50]	1
3-乙基苯酚	a	0.82±0.01	2.93±0.58	**	—	1
4-乙基愈创木酚	a	4.43±1.17	7.04±0.66	*	700 ^[54]	1

续表2

香气物质	仪器 定量	质量浓度/($\mu\text{g/L}$)		含量 差异	阈值/ ($\mu\text{g/L}$)	定量 方式
		SBL-J	FS			
2-甲氧基-4-乙炔基苯酚	a	344.74±10.26	308.87±46.39	NS	40 ^[65]	1
异丁香酚	a	0.34±0.00	4.10±0.01	***	10 ^[66]	1
丁香酚	a	21.15±0.13	40.70±7.03	**	6 ^[45]	1
2,4-二叔丁基苯酚	b	568.91±16.82	431.71±40.60	**	1 000 ^[51]	2
吡喃酮类						
麦芽酚	a	16.60±0.06	9.97±0.02	***	5 000 ^[67]	2
降异戊二烯类						
β -紫罗兰酮	a	0.15±0.00	0.54±0.09	**	8.4 ^[68]	1
大马酮	a	0.20±0.00	0.17±0.02	*	—	2
硫化物类						
3-甲硫基丙醇	a	613.30±38.22	54.29±8.04	***	1 000 ^[29]	1
内酯类						
γ -己内酯	a	12.91±0.68	14.08±1.38	NS	359 000 ^[69]	1
威士忌内酯	a	15.45±0.01	17.47±0.02	***	75 ^[54]	2
γ -壬内酯	a	0.02±0.01	10.26±0.05	***	21 ^[51]	1

注: a.通过GC-Orbitrap-MS定量; b.通过GC-Quadrupole-MS定量。定量方式1.已有标准品, 利用其标准曲线进行定量; 定量方式2.没有标准品, 利用其结构类似物进行半定量。TR.痕量; *. $P \leq 0.05$; **. $P \leq 0.01$; ***. $P \leq 0.001$; NS. $P > 0.05$ 。—未查到。



外圈及内圈分别为发酵型山楂酒SBL-J、配制型山楂酒FS的挥发性成分相对含量。

图4 山楂酒中不同种类挥发性成分相对含量比较

Fig. 4 Comparison of composition of volatile compounds in two hawthorn wines

2.4 OAV分析及关键香气化合物

表3表明, SBL-J和FS中各有29种和33种香气化合物的OAV大于1(酯类OAV大于0.1), 其中有27种物质同时存在于2种样品中。SBL-J中OAV最高的化合物为苯乙醇(86.54), 其次为丙酸乙酯(80.10)和乙酸异戊酯(43.65); FS中OAV最高的物质为 α -松油醇(70.68), 其次为丙酸乙酯(56.80)和苯乙醛(46.44)。虽然丙酸乙酯在2种样品中的含量均较低(11.36~16.02 $\mu\text{g/L}$), 但由于其阈值较低(0.2 $\mu\text{g/L}$), 仍具有较高的OAV, 对样品整体香气有重要贡献。苯乙醇在SBL-J中的OAV高于FS, 主要是由于苯乙醇属于发酵类香气物质, 有研究^[54]表明, 大部分的醇通过酵母Ehrlich途径产生。SBL-J中乙酸异戊酯的OAV更高, 同样是由于乙酸异戊酯主要来源于发酵过程^[54]。

大多OAV较高的挥发性化合物，其MF值同样也较高，两者保持较好的一致性。例如，OAV较高的异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、辛酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、苯乙醇、正辛酸、苯乙醛、丁香酚等，MF值均在20%以上。SBL-J和FS中各有7种和9种香气物质的MF值大于20%且OAV大于1（酯类大于0.1）：SBL-J中为2-甲基丁酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、苯乙醇、异戊酸乙酯、乙酸异戊酯、丁酸乙酯；而FS中为2-甲基丁酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、苹果酸二乙酯、苯乙醇、(E,E)-2,4-己二烯酸乙酯、正辛酸、苯乙醛、丁香酚。这些香气物质是山楂酒样品重要的特征风味物质。对比2种样品存在差异的特征风味物质能够发现，发酵型山楂酒SBL-J的特征风味物质除贡献花香和甜香的苯乙醇外，其余均是贡献果香的酯类化合物，与感官分析结果中SBL-J样品较高的果香得分相对应；配制型山楂酒FS的特征风味物质中(E,E)-2,4-己二烯酸乙酯贡献的中药味以及丁香酚贡献的酱香、香料味是2种样品感官分析过程中中药味、酱香味产生区别的重要原因。

表3 山楂酒关键香气化合物的OAV

Table 3 OAVs of the key aroma compounds in hawthorn wine

香气化合物	OAV		香气化合物	OAV	
	SBL-J	FS		SBL-J	FS
酯类			醇类		
乙酸乙酯	0.78	1.25	苯乙醇	86.54*	9.74*
丙酸乙酯	80.10	56.80	萜烯类		
L-乳酸乙酯	0.15	0.92	β-罗勒烯	5.48	6.72
乳酸乙酯	<0.1*	0.24	玫瑰醚	2.45	6.85
丁酸乙酯	0.16*	0.21	里那醇	0.30	2.67
DL-2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	0.93	0.56	α-松油醇	16.22	70.68
2-甲基丁酸乙酯	9.89*	15.79*	橙花醇	<0.1	2.22
异戊酸乙酯	1.78*	0.53	酸类		
己酸乙酯	10.97*	7.84*	正辛酸	3.59*	1.33*
(E,E)-2,4-己二烯酸乙酯	<0.1	3.17	醛类		
庚酸乙酯	18.18	4.27	反式-2-辛烯醛	3.93	3.42
辛酸乙酯	0.44*	0.1*	苯乙醛	14.41	46.44*
苯乙酸乙酯	0.81	0.17	苯环类		
肉桂酸乙酯	1.95	9.99	邻二甲苯	1.29	5.66
癸酸乙酯	0.11	<0.1*	吡嗪类		
9-癸酸乙酯	0.18	<0.1	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	10.80	5.17
十四酸乙酯	0.53	0.87	挥发性酚类		
乙酸异戊酯	43.65*	1.96	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	8.62	7.72
己酸甲酯	<0.1	0.19	丁香酚	3.53*	6.78*
苹果酸二乙酯	<0.1	0.14*			
乙酸苄酯	0.35	1.04			
乙酸龙脑酯	0.15	0.12			

注：*.化合物在该样品GC-O过程中被嗅闻到。

3 结论

采用定量描述性分析对发酵型和配制型山楂酒进行感官分析，并采用LLE-SAFE方法对发酵型和配制型山楂酒中挥发性组分富集提取，通过GC-O-MS在两样品

中分别鉴定到65种和58种。发酵型山楂酒SBL-J中MF值较大的化合物包括苯乙醇、乙酸异戊酯；配制型山楂酒FS中包括苹果酸二乙酯、顺式-3-己烯-1-醇、2,4-己二烯酸等。通过GC-Orbitrap-MS和GC-Quadrupole-MS两种方法进行香气组分的定性和定量，共鉴定到123种挥发性化合物。结合MF值与OAV分析发现SBL-J和FS中各有7种和9种香气成分的MF值大于20%且OAV大于1（酯类大于0.1），这些香气成分是山楂酒的重要呈香物质。本研究结果有助于山楂酒香气深入解析和定向调控等工作的开展。

参考文献：

- [1] 张倩茹, 尹蓉, 梁志宏, 等. 山楂功能性成分及其开发利用研究进展[J]. 农产品加工, 2020, 21(11): 94-97. DOI:10.16693/j.cnki.1671-9646(X).2020.11.024.
- [2] 成冬冬, 迟玉洁, 甄晨瑞, 等. 山楂酒的研究现状及前景分析[J]. 食品科技, 2021, 46(10): 59-63. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2021.10.010.
- [3] 高哲, 苏丹丹, 褚璧婷, 等. 干红山楂酒香气成分变化规律研究[J]. 酿酒科技, 2019(8): 27-32. DOI:10.13746/j.njkj.2019028.
- [4] HAN Y Y, DU J H, SONG Z L. Effects of the yeast endogenous β-glucosidase on hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bunge) wine ethyl carbamate and volatile compounds[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 103(1): 104084-104095. DOI:10.1016/j.jfca.2021.104084.
- [5] LIU S W, ZHANG X, YOU L, et al. Changes in anthocyanin profile, color, and antioxidant capacity of hawthorn wine (*Crataegus pinnatifida*) during storage by pretreatments[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 95: 179-186. DOI:10.1016/j.lwt.2018.04.093.
- [6] 刘子豪, 王笑园, 傅婉, 等. SPME-GC-MS与SPME-GC-O协同鉴定菇娘果关键香气成分[J]. 食品科学, 2022, 43(20): 296-303. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210726-306.
- [7] 高哲, 潘玉雷, 王贞强, 等. 山楂红酒香气成分的GC/MS分析[J]. 酿酒科技, 2013(8): 95-97. DOI:10.13746/j.njkj.2013.08.029.
- [8] LIN Y X, LIU Y R, MAARIA K, et al. Sensory and chemical characterization of Chinese bog bilberry wines using check-all-that-apply method and GC-Quadrupole-MS and GC-Orbitrap-MS analyses[J]. Food Research International, 2022, 151: 110809. DOI:10.1016/J.FOODRES.2021.110809.
- [9] 庞惟俏, 姜雪, 郭德军. 野生蓝莓果汁及其发酵果酒挥发性成分分析[J]. 中国酿造, 2017, 36(1): 180-185. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2017.01.038.
- [10] LIU Y R, QIAN X, XING J T, et al. Accurate determination of 12 lactones and 11 volatile phenols in nongrape wines through headspace-solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with high-resolution gas chromatography-orbitrap mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(6): 1971-1983. DOI:10.1021/acs.jafc.1c06981.
- [11] BELARBI S, VIVIER M, ZAGHOUBANI W, et al. Comparison of new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices[J]. Food Chemistry, 2021, 359: 129932. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2021.129932.
- [12] ZHU J C, XIAO Z B. Characterization of odor-active volatiles in hawthorn puree using thermal desorption system coupled with gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and GC-flame photometric detector[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66: 12296-12305. DOI:10.1021/acs.jafc.8b04636.

- [13] FERREIRA V. Volatile aroma compounds and wine sensory attributes[M]//REYBOLDS A. Managing wine quality. Woodhead Publishing Limited, 2010: 3-28. DOI:10.1533/9781845699284.1.3.
- [14] XIANG X F, LAN Y B, GAO X T, et al. Characterization of odor-active compounds in the head, heart, and tail fractions of freshly distilled spirit from Spine grape (*Vitis davidii* Foex) wine by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Research International, 2020, 137: 109388. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109388.
- [15] KORTESNIEMI M, ROSENVALD S, LAAKSONEN O, et al. Sensory and chemical profiles of finnish honeys of different botanical origins and consumer preferences[J]. Food Chemistry, 2017, 246: 351-359. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.10.069.
- [16] 缪成鹏, 祁新春, 魏如腾, 等. 自然干化赤霞珠葡萄酒的生产及风味特征分析[J]. 酿酒科技, 2019(8): 79-83; 88. DOI:10.13746/j.njkj.2019066.
- [17] 蔡建, 朱保庆, 兰义宾, 等. 蛇龙珠与卡曼娜葡萄酒主要呈香物质鉴定[J]. 中国酿造, 2014, 33(5): 90-96. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2014.05.021.
- [18] Food Flavor Laboratory of Beijing Forestry University. Flavor compound information sharing system[DB/OL]. <http://foodflavorlab.cn/2021-3-31/2022-2-18>.
- [19] LEDAUPHIN J, SAINT-CLAIR JF, LABLANQUIE O, et al. Identification of trace volatile compounds in freshly distilled calvados and cognac using preparative separations coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(16): 5124. DOI:10.1021/jf040052y.
- [20] WOLINS L, AMERINE M A, ROESSLER E B. Wines: their sensory evaluation[J]. Journal of the American Statistical Association, 1985, 80: 484. DOI:10.2307/2287929.
- [21] 刘玮, 陈亮, 吴志明, 等. 不同酵母发酵的桑葚果酒香气成分的分析[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(24): 212-217. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2013.24.057.
- [22] 范玉婷, 王学英. 宁夏贺兰山东麓两种葡萄酒香气特征及成分关联分析[J]. 现代盐化工, 2019, 46(5): 5-7. DOI:10.19465/j.cnki.2095-9710.2019.05.003.
- [23] TUFARIELLO M, CAPONE S, SICILIANO P. Volatile components of *Negroamaro* red wines produced in Apulian Salento area[J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 2155-2164. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.11.122.
- [24] 张峻松, 张文叶, 毛多斌. 干红山楂果酒风味物质的研究[J]. 酿酒, 2003, 30(5): 44-46. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2003.05.016.
- [25] ZHU L, WANG X L, SONG X B, et al. Evolution of the key odorants and aroma profiles in traditional Laowuzeng baijiu during its one-year ageing[J]. Food Chemistry, 2020, 310: 125898. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125898.
- [26] GUTH H. Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(8): 3027-3032. DOI:10.1021/jf970280a.
- [27] YAO Y, CHEN K, YANG X Y, et al. Comparative study of the key aromatic compounds of *Cabernet Sauvignon* wine from the Xinjiang region of China[J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2021, 58(6): 2109-2120. DOI:10.1007/s13197-020-04720-y.
- [28] CAI J, ZHU B Q, WANG Y H, et al. Influence of pre-fermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters[J]. Food Chemistry, 2014, 154: 217-229. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.01.003.
- [29] PEINADO R A, MORENO J, BUENO J E, et al. Comparative study of aromatic compounds in two young white wines subjected to pre-fermentative cryomaceration[J]. Food Chemistry, 2004, 84(4): 585-590. DOI:10.1016/S0308-8146(03)00282-6.
- [30] MORENO J A, ZEA L, MOYANO L, et al. Aroma compounds as markers of the changes in sherry wines subjected to biological ageing[J]. Food Control, 2005, 16(4): 333-338. DOI:10.1016/j.foodcont.2004.03.013.
- [31] PINO J A, TOLLE S, GÖK R, et al. Characterisation of odour-active compounds in aged rum[J]. Food Chemistry, 2012, 132(3): 1436-1441. DOI:10.1016/j.foodchem.2011.11.133.
- [32] ESCUDERO A, CAMPO E, FARIÑA L, et al. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(11): 4501-4510. DOI:10.1021/jf0636418.
- [33] ZHENG L Y, SUN G M, LIU Y G, et al. Aroma volatile compounds from two fresh pineapple varieties in China[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2012, 13(6): 7383-7392. DOI:10.3390/ijms13067383.
- [34] VAN GEMERT L J. Odor thresholds compilations of odor threshold values in air, water and other media[M]. 2nd ed. Oliemans Punter & Partners, 2011.
- [35] ZEA L, MOYANO L, MORENO J. Discrimination of the aroma fraction of sherry wines obtained by oxidative and biological ageing[J]. Food Chemistry, 2001, 75(1): 79-84. DOI:10.1016/S0308-8146(01)00190-X.
- [36] XIAO Q, ZHOU X, XIAO Z B, et al. Characterization of the differences in the aroma of cherry wines from different price segments using gas chromatography-mass spectrometry, odor activity values, sensory analysis, and aroma reconstitution[J]. Food Science and Biotechnology, 2017, 26(2): 331-338. DOI:10.1007/s10068-017-0045-y.
- [37] WANG X C, LI A H, DIZY M, et al. Evaluation of aroma enhancement for "ecolly" dry white wines by mixed inoculation of selected *Rhodotorula mucilaginosa* and *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Food Chemistry, 2017, 228: 550-559. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.01.113.
- [38] FRANCIS I L, NEWTON J L. Determining wine aroma from compositional data[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2008, 11(2): 114-126. DOI:10.1111/j.1755-0238.2005.tb00283.x.
- [39] GÓMEZ-MÍGUEZ M, CACHO J F, FERREIRA V, et al. Volatile components of zalema white wines[J]. Food Chemistry, 2007, 99(4): 1464-1473. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.11.045.
- [40] GAMBETTA J M, BASTIAN S, COZZOLINO D, et al. Factors influencing the aroma composition of chardonnay wines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(28): 6512-6534. DOI:10.1021/jf501945s.
- [41] ZHU W Q, ZHANG B Q, LI Y, et al. Acidic electrolyzed water efficiently improves the flavour of persimmon (*Diospyros kaki* L. cv. Mopan) wine[J]. Food Chemistry, 2016, 197: 141-149. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.10.106.
- [42] SELLI S, CANBAS A, CABAROGLU T, et al. Aroma components of cv. Muscat of Bornova wines and influence of skin contact treatment[J]. Food Chemistry, 2006, 94(3): 319-326. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.11.019.
- [43] DU X F, FINN C E, QIAN M C. Volatile composition and odour-activity value of thornless 'black diamond' and 'marion' blackberries[J]. Food Chemistry, 2010, 119(3): 1127-1134. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.08.024.
- [44] LIU M M, ZENG Z R, XIONG B. Preparation of novel solid-phase microextraction fibers by sol-gel technology for headspace solid-phase microextraction-gas chromatographic analysis of aroma compounds

- in beer[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1065(2): 287-299. DOI:10.1016/j.chroma.2004.12.073.
- [45] GARCIA C V, QUEK S Y, STEVENSON R J, et al. Characterisation of bound volatile compounds of a low flavour kiwifruit species: *Actinidia eriantha*[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(2): 655-661. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.02.148.
- [46] ZHANG S J, MIKAEL P, LIU J, et al. Influence of pre-fermentation treatments on wine volatile and sensory profile of the new disease tolerant cultivar solaris[J]. *Molecules*, 2015, 20(12): 21609-21625. DOI:10.3390/molecules201219791.
- [47] LIU S X, LIU E C, ZHU B Q, et al. Impact of maceration time on colour-related phenolics, sensory characteristics and volatile composition of mulberry wine[J]. *Journal of the Institute of Brewing*, 2018, 124(1): 45-56. DOI:10.1002/jib.476.
- [48] BUTTERY R G, TURNBAUGH J G, LING L C. Contribution of volatiles to rice aroma[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1988, 36(5): 1006-1009. DOI:10.1021/jf00083a025.
- [49] LI Z H, DONG L, JIN J, et al. Characterization and evaluation of aroma quality in Doubanjiang, a chinese traditional fermented red pepper paste, using aroma extract dilution analysis and a sensory profile[J]. *Molecules*, 2019, 24(17): 3107. DOI:10.3390/molecules24173107.
- [50] JIANG B, XI Z M, LUO M J, et al. Comparison on aroma compounds in *Cabernet Sauvignon* and merlot wines from four wine grape-growing regions in China[J]. *Food Research International*, 2013, 51(2): 482-489. DOI:10.1016/j.foodres.2013.01.001.
- [51] PINO J A, QUERIS O. Analysis of volatile compounds of mango wine[J]. *Food Chemistry*, 2010, 125(4): 1141-1146. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.09.056.
- [52] BRENNA E, FUGANTI C, SERRA S. Enantioselective perception of chiral odorants[J]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2003, 14(1): 1-42. DOI:10.1016/S0957-4166(02)00713-9.
- [53] FERREIRA V, LÓPEZ R, CACHO J F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000, 80(11): 1659-1667. DOI:10.1002/1097-0010(20000901)80:11%3c1659::aid-jsfa693%3e3.0.co;2-6.
- [54] WATERHOUSE A, SACKS G L, JEFFERY D W. Understanding wine chemistry[M]. John Wiley & Sons, 2016: 40-277. DOI:10.1002/9781118730720.
- [55] LYU J, MA Y, XU Y, et al. Characterization of the key aroma compounds in Marselan wine by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission tests[J]. *Molecules*, 2019, 24(16): 2978. DOI:10.3390/molecules24162978.
- [56] 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(1): 85-99. DOI:10.1016/j.foodres.2014.02.002.
- [57] SÁNCHEZ-PALOMO E, ALONSO-VILLEGAS R, DELGADO J A, et al. Improvement of verdejo white wines by contact with oak chips at different winemaking stages[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 79: 111-118. DOI:10.1016/j.lwt.2016.12.045.
- [58] CULLERÉ L, CACHO J, FERREIRA V. An assessment of the role played by some oxidation-related aldehydes in wine aroma[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(3): 876-881. DOI:10.1021/jf062432k.
- [59] GAO W J, FAN W L, XU Y. Characterization of the key odorants in light aroma type chinese liquor by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission studies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(25): 5796-5804. DOI:10.1021/jf501214c.
- [60] SIMÓN B F D, CADAHÍA E, JALLOCHA J. Volatile compounds in a spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French, and American oak wood[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(26): 7671-7678. DOI:10.1021/jf030287u.
- [61] SAISON D, SCHUTTER D, UYTENHOVE B, et al. Contribution of staling compounds to the aged flavour of lager beer by studying their flavour thresholds[J]. *Food Chemistry*, 2009, 114(4): 1206-1215. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.10.078.
- [62] JAVED H U, WANG D, ANDALEEB R, et al. Drying treatments change the composition of aromatic compounds from fresh to dried centennial seedless grapes[J]. *Foods*, 2021, 10(3): 559. DOI:10.3390/foods10030559.
- [63] PARKER M, BALDOCK G, HAYASAKA Y, et al. Seeing through smoke[J]. *Wine and Viticulture Journal*, 2013, 28: 42-46.
- [64] 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. DOI:10.1021/jf3043874.
- [65] SÁNCHEZ-PALOMO E, TRUJILLO M, RUIZ A G, et al. Aroma profile of malbec red wines from La Mancha region: chemical and sensory characterization[J]. *Food Research International*, 2017, 100: 201-208. DOI:10.1016/j.foodres.2017.06.036.
- [66] SAENZ-NAVAJAS M P, AVIZCURI J M, BALLESTER J, et al. Sensory-active compounds influencing wine experts' and consumers' perception of red wine intrinsic quality[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 60(1): 400-411. DOI:10.1016/j.lwt.2014.09.026.
- [67] MAYR C M, CAPONE D L, PARDON K H, et al. Quantitative analysis by GC-MS/MS of 18 aroma compounds related to oxidative off-flavor in wines[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2015, 63(13): 3394-3401. DOI:10.1021/jf505803u.
- [68] CZERNY M, CHRISTLBAUER M, CHRISTLBAUER M, et al. Re-investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions[J]. *European Food Research and Technology*, 2008, 228(2): 265-273. DOI:10.1007/s00217-008-0931-x.
- [69] QIAN X, LAN Y B, HAN S, et al. Comprehensive investigation of lactones and furanones in icewines and dry wines using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109650. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109650.