

刺梨果醋发酵过程中理化特性和风味特征的变化

莫梅清, 曾健, 李洁雯, 魏悦佳, 江梓仪, 包爱明, 秦伟军, 高向阳

Changes in the Physicochemical Properties and Flavor Characteristics of *Rosa roxburghii* Tratt. Fruit Vinegar during Fermentation

MO Meiqing, ZENG Jian, LI Jiewen, WEI Yuejia, JIANG Ziyi, BAO Aiming, QIN Weijun, and GAO Xiangyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040015>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

莫梅清, 曾健, 李洁雯, 等. 刺梨果醋发酵过程中理化特性和风味特征的变化 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(4): 238–249. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040015

MO Meiqing, ZENG Jian, LI Jiewen, et al. Changes in Physicochemical Properties and Flavor Characteristics of *Rosa roxburghii* Tratt. Fruit Vinegar during Fermentation[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(4): 238–249. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040015

· 分析检测 ·

刺梨果醋发酵过程中理化特性和风味特征的变化

莫梅清^{1,2}, 曾健¹, 李洁雯¹, 魏悦佳³, 江梓仪¹, 包爱明^{2,4}, 秦伟军^{2,4}, 高向阳^{1,2,*}

(1. 华南农业大学食品学院广东省功能食品活性物重点实验室, 广东广州 510642;

2. 粤黔科技协作发酵食品重点实验室, 贵州安顺 561002;

3. 华南农业大学广州都柏林国际生命科学与技术学院, 广东广州 510642;

4. 贵州南山婆食品加工有限公司, 贵州安顺 561000)

摘要: 为探究刺梨果醋发酵过程中成分变化, 本文以刺梨为原料, 采用全液态发酵技术, 经酒精发酵和醋酸发酵制备果醋, 动态监测发酵过程中的理化特性, 并采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 和气味活性值 (Odor activity value, OAV) 分析挥发性风味成分。结果表明, 随着发酵时间的进行, 可溶性固形物、pH、总糖及还原糖均呈下降趋势, 而总酸和 V_C 含量持续增加, 由原汁到醋酸发酵结束分别从 1.86 g/100 mL 和 956.82 mg/100 mL 增加至 6.79 g/100 mL 和 1275.88 mg/100 mL。有机酸的含量不断变化, 草酸、奎宁酸、丙酮酸、抗坏血酸、乳酸、乙酸及富马酸呈现不同程度的显著增加 ($P < 0.05$), 而甲酸、柠檬酸、马来酸和琥珀酸含量变化小。共检测到 92 种挥发性物质, 结合 OAV 分析, 10 种挥发性物质被确定为刺梨果醋中 OAV ≥ 1 的关键香气物质, 即壬醛、乙醛、异丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乙醇、异戊醇、叶醇、芳樟醇及苯乙醇。其中, 丁酸乙酯和叶醇对刺梨果醋香气贡献最大, 是刺梨果醋具有青草香、青苹果香的特征风味物质。研究结果为有效控制发酵条件、揭示发酵刺梨果醋的理化特性和风味特征, 形成刺梨果醋品质评价方法、制定质量标准提供理论基础和实践指导。

关键词: 刺梨, 果醋发酵, V_C , 有机酸, 挥发性风味成分, 气味活性值

中图分类号: TS201.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)04-0238-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023040015

本文网刊:



Changes in Physicochemical Properties and Flavor Characteristics of *Rosa roxburghii* Tratt. Fruit Vinegar during Fermentation

MO Meiqing^{1,2}, ZENG Jian¹, LI Jiewen¹, WEI Yuejia³, JIANG Ziyi¹, BAO Aiming^{2,4},
QIN Weijun^{2,4}, GAO Xiangyang^{1,2,*}

(1. Functional Food Active Substance Key Laboratory of Guangdong Province, College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

2. Guangdong-Guizhou Science and Technology Collaboration Key Laboratory of Fermented Foods, Anshun 561002, China;

3. Guangzhou Dublin International College of Life Science and Technology, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

4. Guizhou Nanshanpo Food Processing Co., Ltd., Anshun 561000, China)

收稿日期: 2023-04-06

基金项目: 安顺市科技计划项目 (安市科平 (2023) 07 号 (粤黔协作))。

作者简介: 莫梅清 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果醋发酵与功能活性, E-mail: 1749912615@qq.com。

* 通信作者: 高向阳 (1966-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 发酵与功能食品化学, E-mail: gaoliangyang@scau.edu.cn。

Abstract: This paper investigated the compositional changes of *Rosa roxburghii* Tratt. fruit vinegar during fermentation. By using *Rosa roxburghii* Tratt. as raw material and using the whole liquid fermentation technique, fruit vinegar was prepared by fermenting alcoholic and acetic acids simultaneously. The physicochemical properties of the fermentation process were dynamically monitored. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and the odor activity value (OAV) were utilized to analyze volatile flavor components. As fermentation proceeded, soluble solids, pH, total sugars, and reduced sugars decreased, while total acid and V_C contents increased. From the original juice to the end of acetic acid fermentation, the total acid and V_C contents ranged from 1.86 g/100 mL and 956.82 mg/100 mL to 6.79 g/100 mL and 1275.88 mg/100 mL. Oxalic acid, quinic acid, pyruvic acid, ascorbic acid, lactic acid, acetic acid, and fumaric acid showed varying degrees of increasing ($P < 0.05$). By contrast, formic acid, citric acid, maleic acid, and succinic acid exhibited little variation. A total of 92 volatile compounds were detected in the *Rosa roxburghii* Tratt. fruit vinegar, and with the addition of OAV analysis, ten volatile compounds were identified as key aroma compounds, which included nonanal, acetaldehyde, ethyl isobutyrate, ethyl butyrate, ethyl 2-methylbutyrate, ethanol, isoamyl alcohol, leaf alcohol, linalool, and phenyl ethanol. Among these components, ethyl butyrate and leaf alcohol contributed most to the aroma of *Rosa roxburghii* Tratt. fruit vinegar. Green grass and green apples were characteristic aromas of this vinegar. The results of the study would provide a theoretical basis and practical guidance for the effective control of fermentation conditions, revealing the physicochemical characteristics and flavor features of fermented *Rosa roxburghii* Tratt. fruit vinegar, forming a method for quality evaluation of *Rosa roxburghii* Tratt. fruit vinegar, and formulating quality standards.

Key words: *Rosa roxburghii* Tratt.; vinegar fermentation process; V_C ; organic acid; volatile components; OAV

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt.)广泛分布在中国西南、中南及西北部海拔 1000~1600 m 地区的蔷薇科属落叶灌木野生果实^[1]。其富含营养物质和多种功能活性成分,其中维生素 C(V_C)、维生素 P(V_P)及超氧化物歧化酶(SOD)含量在所有果蔬中均最高,享有“三王水果”之美誉^[2-3]。刺梨作为贵州省扶贫的特色产业,已被用于加工制作食品、保健品、医药及日化品等^[3-8]。刺梨汁的主体香气物质为醇类、烯烃类及酯类化合物^[9],如 D-柠檬烯、愈创木烯、乙酸异戊酯等赋予刺梨具有花香、甜香、柠檬香及柑橘香气。但由于加工技术水平低,刺梨的活性物质和风味成分加工过程和贮藏期间损失严重^[10-12]。刺梨果汁加工中采用的脱涩处理会引起品质不稳定、风味缺失^[13]。鲜刺梨果或刺梨汁在工业中的保藏方式以低温冷冻为主,保鲜成本高,而加工刺梨果醋是提高这种季节性依赖水果价值并改善产品口感和延长消费的一种高效方式。

果醋发酵既保留发酵原料特有的活性成分,又能降低原料中令人不愉悦的气味,促进更多风味物质形成,产生大量的有机酸,使产品安全性提高,延长保质期。以刺梨制备果醋可以改善原汁口感酸涩问题,保留原果中的功能活性成分,尤其是 V_C 。Panda 等^[14]研究表明乳酸菌发酵增强刺梨汁液的功能特性,且有害物质经益生菌发酵后被分解或改变性质。李小红等^[15]通过响应面优化刺梨果醋发酵条件,确定接种量 11.7%、发酵时间 10 d、发酵温度 32 ℃、装液量 11.6% 为最佳工艺条件。石媛媛等^[16]研究发现,混菌协同发酵刺梨果醋的挥发性物质比单一菌种发酵更多,尤其酸类、酯类总质量有所增加,多酚、总黄酮、 V_C 和 SOD 均高于单菌发酵。目前,关于刺梨果醋的研究主要集中在发酵条件优化和发酵菌株方面,而缺乏对发酵过程中的理化特性和风味特征动态追

踪。探讨果醋发酵过程中成分变化规律可以有效地针对发酵条件进行调控,对制定刺梨果醋在风味特征方面的质量标准提供重要的信息,对生产更高经济价值的果醋具有重要意义。

本文监测了刺梨果醋发酵过程中的总酸、pH、可溶性固形物、 V_C 、总糖和还原糖、有机酸及挥发性风味成分的变化。进一步揭示刺梨果醋发酵过程中的理化特性和风味特征,为形成果醋品质评价提供理论依据和实践指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

安琪酵母 RW 安琪酵母股份有限公司;活性醋酸菌 济宁玉园生物科技有限公司;无水葡萄糖、硫酸 天津化学试剂有限公司;2,6-二氯酚 上海麦克林生化科技有限公司;以上试剂均为分析纯;草酸、丙酮酸、奎宁酸、柠檬酸、乳酸、乙酸、马来酸、甲酸、琥珀酸、抗坏血酸 均为色谱纯,上海源叶生物科技有限公司。

LB90T 糖度计 广州市速为电子科技有限公司;PHS-3C 精密 pH 计 上海仪分科学仪器有限公司;QP2010 Ultra 型气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 刺梨果醋制备的工艺流程 将新鲜成熟的刺梨果清洗干净→切块、榨汁、过滤、酶解→加白砂糖使糖度至 16%→加入 4.0% 活化酵母菌→I 阶段酒精发酵(30 ℃、7 d)→直接加入 5.0% 活性醋酸菌→II 阶段醋酸发酵(32 ℃、7 d)→灭菌→装罐→刺梨果醋。取不同发酵阶段的样液即未发酵的刺梨汁、酒精发酵第 7 d 及醋酸发酵第 3~7 d 的发酵样液,分别命名为原汁、果酒、II-3 d、II-4 d、II-5 d、II-6 d、II-7 d。

1.2.2 操作要点 鲜果处理: 清洗干净的鲜刺梨果切除果蒂, 去籽粒切成块, 榨汁过滤得到刺梨原汁。

酶解: 向刺梨原汁中加入 0.5% 果胶酶和 0.3% 纤维素酶, 55 °C 酶解 2 h, 酶解后巴氏灭菌, 冷却过滤, 得到的刺梨原汁待接种发酵。

酒精发酵: 用白砂糖和无菌水配制 5% 的糖水, 将酵母菌剂溶解其中并在 35 °C 下活化 40 min, 将活化好的菌液接入调糖度后的刺梨原汁中, 发酵容器严格密封, 并在发酵期间定期排气处理, 以糖度不再变化作为指标判断酒精发酵结束。

醋酸发酵: 称取合适重量的醋酸菌粉接入到一定装液量的果酒中, 用四层灭菌处理过的纱布封住瓶口, 每日 2 次彻底搅拌发酵液, 保证足够的氧气供应和醋酸菌的活性, 总酸含量不明显上升停止发酵。

1.2.3 刺梨发酵液理化指标测定

1.2.3.1 总酸测定 按 GB 12456-2021 食品中总酸的测定方法进行。

1.2.3.2 pH 测定 采用 PHS-3C 精密 pH 计测定。

1.2.3.3 可溶性固形物含量测定 采用手持便携式糖度计进行测定, 取不同发酵阶段刺梨发酵液滴在清洗校正后的糖度计棱镜面中央, 避免产生气泡, 闭合上方棱镜进行读数。

1.2.3.4 V_c 含量测定 按 GB 5009.86-2016 中 2.6-二氯酚酚滴定法进行。

1.2.3.5 总糖含量测定 按 GB/T 15672-2009《食用菌中总糖含量的测定》的酸水解苯酚-硫酸比色法进行。

1.2.3.6 还原糖含量测定 根据文献 [17], 使用 DNS 显色液测定还原糖含量, 标准曲线通过葡萄糖制得, 同时做试剂空白, 在 540 nm 处测定吸光度, 以葡萄糖浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘出标准曲线。本实验的标准曲线线性方程为 $y=2.781x-0.2044$ ($R^2=0.99$)。

1.2.4 有机酸含量测定 取不同阶段的刺梨发酵液经稀释后, 各取 2 mL, 10000 r/min 离心 3 min 后取上清液, 经 0.25 μm 水相滤膜过滤后参考 Liu 等^[18] 采用 HPLC 方法分析有机酸的含量, 并稍作修改。

色谱条件: 使用 DIKMA Spursil C_{18} 色谱柱 (250 \times 4.6 mm, 5 μm); 进样量为 10 μL ; 检测波长为 210 nm; 流动相 A 为 0.02 mol/L 磷酸二氢钾缓冲溶液 (pH2.5), 流动相 B 为甲醇。采用流动相 A: 流动相 B=95:5 (体积比) 比例等度洗脱 30 min, 流速为 0.5 mL/min。

1.2.5 挥发性风味成分分析

1.2.5.1 顶空固相微萃取 参照彭邦远等^[19] 的方法稍作改动。准确称取 5 mL 样品于 15 mL 顶空萃取瓶中, 加入 0.50 g NaCl, 再加入 10 μL 环己酮内标稀释液。将老化后 (250 °C, 60 min) 的 CAR/PDMS 萃取纤维头插入样品瓶顶空部分, 于 50 °C 顶空吸附

40 min 后, 将萃取头插入气相色谱进样口, 250 °C 解析 3 min, 并启动仪器采集数据。

1.2.5.2 GC-MS 条件 升温程序: 40 °C 保持 3 min, 以 5 °C/min 的速度加热到 230 °C, 保持 3 min。

质谱条件: 色谱柱: DB-WAX (30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 柱流量 1.00 mL/min, 分流比 5.0, 柱箱温度 40 °C, 进样口温度 240 °C, 离子源温度 230 °C, m/z 为 30~450, 离子化方式 EI。

1.2.5.3 定性定量分析 应用 GC-MS 内置的 NIST 11s.lib 谱库对检测到的挥发性成分进行鉴定, 选取匹配度 >80 的数据, 定量通过与内标物的峰面积比较, 得到香气成分含量, 即: 香气成分含量等于香气成分峰面积和内标物含量乘积与内标物峰面积之比。

1.2.5.4 OAV 分析 香气活力值 (OAV) 是表示某种香气成分对食品总体香气特征的贡献的指标。结合香气阈值计算 OAV 值及总结风味描述确定刺梨果醋特征风味组分。OAV 值 ≥ 1 , 表示该成分对香气贡献突出, 定义为特征风味物质。OAV 按下式计算:

$$OAV = \frac{C_i}{OT_i}$$

式中: C_i 为香气成分的质量浓度 ($\mu\text{g/L}$); OT_i 为香气化合物在水中的阈值 ($\mu\text{g/kg}$)。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Excel 2010 进行数据处理, Origin2018 绘制聚类热图和柱状图, 方差分析使用 IBM SPSS 25 软件 ($P<0.05$ 差异显著, $P<0.01$ 差异极显著)。所有实验重复次数均为 3 次, 结果表示为平均值 \pm 标准偏差。

2 结果与分析

2.1 刺梨果醋发酵过程中理化性质的动态变化

2.1.1 不同发酵阶段中总酸含量和 pH 的动态变化

总酸含量和 pH 是衡量果醋品质的重要理化指标。图 1 为不同发酵阶段刺梨发酵液的总酸含量和 pH 变化。随着发酵进行, 总酸含量先缓慢增加后迅速增大, 最后趋于稳定; pH 持续降低。在酒精发酵阶段, 原汁和果酒的总酸含量和 pH 变化无显著差异

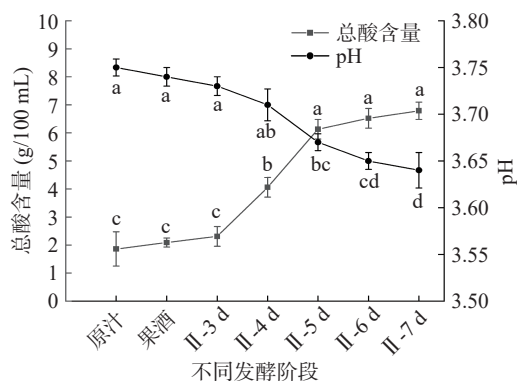


图 1 不同发酵阶段总酸含量和 pH 动态变化

Fig.1 Dynamic changes of total acid content and pH in different fermentation stages

($P>0.05$), 其中总酸含量由 1.86 g/100 mL 增至 2.09 g/100 mL。果酒体系的 pH 变化较小, 这是因为酵母菌主导的发酵主要代谢产物是乙醇, 产酸性物质很少^[20]。Wang 等^[21] 研究结果表明枸杞果酒和枸杞果汁的总酸含量和 pH 无显著变化, 与本研究结果一致。在醋酸发酵 0~3 d, 总酸含量由 2.09 g/100 mL 增加至 2.31 g/100 mL, 含量增加幅度小, 这是因为醋酸菌适应发酵基质较为缓慢, 此时产乙酸能力低^[22]。当醋酸菌发酵 3~6 d, 总酸含量显著增至 6.52 g/100 mL ($P<0.05$), 说明醋酸菌此时迅速生长、繁殖, 产酸率最高, 乙酸不断积累, 因此 pH 降低。6~7 d 时总酸含量为 6.79 g/100 mL, pH 为 3.64, 此时醋酸发酵已经基本结束。

2.1.2 不同发酵阶段中可溶性固形物含量的动态变化 可溶性固形物含量衡量饮料、酒、醋等果蔬加工产品品质的重要指标之一^[23]。对不同发酵阶段刺梨果醋的可溶性固形物含量进行测定, 结果见图 2。考察将刺梨原汁调糖至 16% 后开始发酵, 结果表明, 果醋可溶性固形物含量随发酵时间呈逐渐下降趋势, 与前人研究一致^[24]。经酒精发酵结束后, 可溶性固形物急剧显著下降至 8.4% ($P<0.05$), 说明酵母菌利用糖类物质转化成乙醇。在醋酸发酵阶段, 前期(0~3 d)可溶性固形物含量明显下降, 这是由于当氧气、糖源都充足时, 醋酸菌将果酒中的残糖分解成乙酸。3~6 d 时, 醋酸菌主要利用乙醇氧化成乙酸, 故此阶段可溶性固形物下降趋势平缓。6~7 d 的可溶性固形物由 7.6% 快速下降至 7.0%, 这可能是醋酸菌在产乙酸的同时维持生长代谢活动需消耗一定量的糖含量^[25]。当乙醇已全部被醋酸菌氧化成乙酸, 醋酸菌开始以糖类作为能源物质维持代谢活动及氧化糖类物质转化为乳酸和琥珀酸等有机酸^[26]。

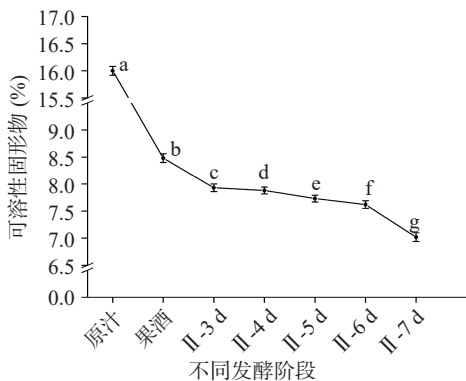


图 2 不同发酵阶段可溶性固形物含量动态变化
Fig.2 Dynamic changes of soluble solids content in different fermentation stages

2.1.3 不同发酵阶段中 V_C 含量的动态变化 刺梨原汁由于其丰富的 V_C 而受到广大消费者的喜爱。对刺梨果醋发酵过程中 V_C 含量进行测定, 结果如图 3 所示。经发酵处理, 刺梨原汁 V_C 含量显著提高, 而未经发酵处理的刺梨原汁 V_C 含量缓慢下降。

在醋酸发酵 0~6 d, V_C 含量持续上升, 第 6 d 达到峰值为 1342.35 mg/100 mL ($P<0.05$), 增加了 35.43%, 之后略有降低, 降至 1275.88 mg/100 mL。V_C 含量下降推测是由于醋酸菌代谢活动趋向停止, 且 V_C 结构不稳定, 极易氧化被降解。V_C 含量增加可能是微生物代谢活动引起 V_C 富集^[27]。Özdemir 等^[28] 研究表明玫瑰果醋中的 V_C 含量在醋酸发酵过程中显著增加, 这与本研究结果一致。Ghosh 等^[29] 研究提到酵母在发酵中利用维生素, 而醋酸菌在发酵期间会产生维生素。一些醋酸菌属是直接生产维生素 C 的潜在微生物, 由于其对碳水化合物和糖醇可以高效氧化, 如内源性 G.oxydans 酶经氧化伴随微生物反应可将山梨糖醇转化为 V_C^[30]。此外, 由于发酵能提高果蔬汁中活性成分的化学稳定性, 如发酵体系内产生的酸性环境可以使 V_C 保持稳定结构^[31]。总体上, 刺梨原汁通过发酵技术生产果醋具有高 V_C 含量, 保持较高的生物活性, 增加了刺梨果醋产品价值。

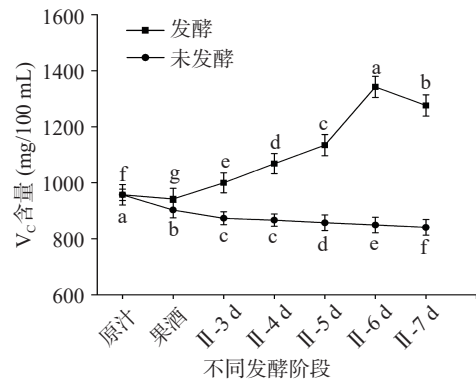


图 3 不同发酵阶段 V_C 含量动态变化
Fig.3 Dynamic changes of V_C content in different fermentation stages

2.1.4 不同发酵阶段中总糖和还原糖含量的动态变化 微生物生命活动需要提供碳源。总糖和还原糖作为重要指标, 影响醋发酵过程中微生物生长和代谢产物积累。刺梨原汁中含糖量很少, 需补加白砂糖作为碳源为微生物代谢提供能源物质。由图 4 可知, 随着发酵时间延长, 总糖和还原糖含量呈不断下降趋势。

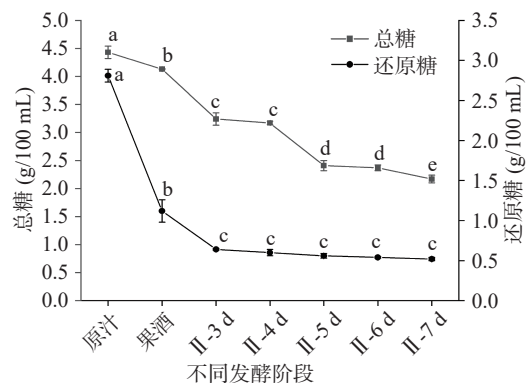


图 4 不同发酵阶段总糖和还原糖含量动态变化
Fig.4 Dynamic changes of total sugar and reducing sugar content in different fermentation stages

势,与前人研究结果一致^[32-33]。刺梨原汁刺梨果酒的总糖含量分别为 4.43 和 4.13 g/100 mL,二者有显著差异($P<0.05$),降低了 6.78%。而还原糖含量急剧减少,从 2.81 g/100 mL 降至 1.12 g/100 mL,显著降低了 48.62%($P<0.05$),这是酵母菌会不断消耗发酵液中糖类物质用于自身的繁殖同时转化为乙醇引起的。在醋酸发酵阶段,由于醋酸菌生长繁殖不但需要消耗糖类物质,而且乙酸、乙醇等产物的生产也需要通过糖类物质的转化,因此总糖利用率明显增长^[34]。在醋酸发酵结束,刺梨果醋总糖和还原糖含量分别为 2.17 和 0.52 g/100 mL。

2.2 不同发酵阶段中有机酸含量的动态变化

有机酸种类与含量对果醋的酸味特征及产品感官特性具有至关重要的影响。对刺梨果醋过程中有机酸进行动态监测,结果见表 1 和图 5。由表 1 可知,刺梨原汁和刺梨果酒中主要有有机酸均为乳酸和丙酮酸,分别占其有机酸总含量的 61.96% 和 58.52%,说明经酒精发酵二者主体有机酸相比基本未发生变

化。醋酸发酵结束后(7 d),发酵样品中主要有有机酸为丙酮酸、奎宁酸、乳酸及乙酸,占总有机酸含量的 76.93%。

在整个发酵过程中,有机酸的含量不断变化。乙酸在醋酸发酵期间含量变化较大,这是因为醋酸菌大量生长,不断将乙醇氧化转化为乙酸,使乙酸大量积累,使其含量从 3.14 mg/mL 增加至 14.96 mg/mL。乙酸含量乳酸在整个醋酸发酵期间呈上升趋势,在第 6 d 含量达到峰值 26.97 mg/mL 后略下降,说明酒精发酵过程中的苹果酸-乳酸发酵代谢使果酒中的丙酮酸和乳酸积累,同时有一部分糖发酵不完全从而转化为乳酸,使得乳酸含量相对增加^[35-36]。此外,不同发酵阶段的丙酮酸含量均较高。与原汁相比,发酵第 7 d 结束后丙酮酸含量高达 39.53 mg/mL,这主要是因为糖在发酵过程中会进一步代谢,导致丙酮酸积累。丙酮酸为有机酸形成途径的重要中间体,由糖酵解途径和单磷酸己糖途径产生,也可通过丙酸和丁酸发酵过程中的连续反应生成乙酸、丙酸和丁酸^[37]。与果酒相比,抗坏血酸含量呈动态变化,发酵结束时含量明显升高。柠檬酸含量在第 6 d 时达到峰值(0.22 mg/mL)后大幅度降低(0.06 mg/mL),可能是当柠檬酸含量积累到一定量时加快了三羧酸循环生成琥珀酸、苹果酸等有机酸的进程,或随着发酵进行发生了酯化反应^[38],部分非挥发性酸含量开始降低。马来酸、富马酸和琥珀酸有机酸含量变化不明显。

2.3 不同发酵阶段中挥发性成分的分析

2.3.1 挥发性成分含量和种类的变化分析

不同发酵阶段的刺梨挥发性成分的总离子流图(TIC)如图 6 所示。从原汁到果酒、从醋酸发酵第 3 d 连续发酵到第 7 d,共 7 个不同发酵阶段的刺梨发酵样品。醋酸连续发酵 5 d 的离子图轮廓大致相同,但挥发性成分的丰度有着明显的变化。原汁、果酒与醋酸阶段的离子图轮廓存在差异。

根据官能团对各类物质进行分类,结果如表 2 所示。7 个样品共检测出 92 种挥发性物质。其中共

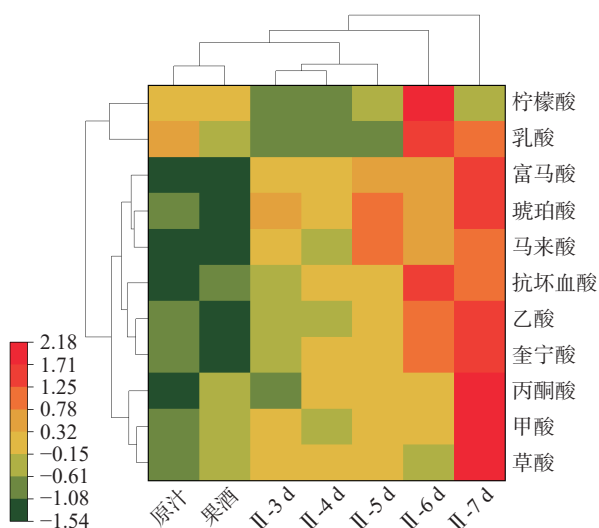


图 5 不同发酵阶段有机酸含量动态变化热图

Fig.5 Heat map of dynamic changes of organic acid content in different fermentation stages

表 1 不同发酵阶段有机酸含量动态变化

Table 1 Dynamic changes of organic acid content in different fermentation stages of the same fermentation stage

有机酸含量 (mg/mL)	不同发酵阶段						
	原汁	果酒	II-3 d	II-4 d	II-5 d	II-6 d	II-7 d
草酸	1.02±0.01 ^e	1.82±0.02 ^c	2.08±0.05 ^b	2.10±0.01 ^b	2.10±0.03 ^b	1.43±0.02 ^d	5.33±0.06 ^a
奎宁酸	7.92±0.08 ^f	6.53±0.10 ^g	11.4±0.11 ^e	12.67±0.14 ^d	14.01±0.07 ^c	17.69±0.09 ^b	19.53±0.09 ^b
甲酸	0.20±0.05 ^d	0.28±0.01 ^c	0.36±0.02 ^{bc}	0.32±0.02 ^b	0.36±0.01 ^{bc}	0.36±0.01 ^{bc}	0.80±0.04 ^a
丙酮酸	19.13±0.17 ^f	24.04±0.08 ^d	22.63±0.25 ^e	27.37±0.15 ^c	27.35±0.13 ^c	28.00±0.18 ^b	39.53±0.23 ^a
抗坏血酸	8.04±0.11 ^g	9.42±0.08 ^f	9.99±0.19 ^e	10.68±0.18 ^d	11.34±0.11 ^c	13.42±0.16 ^a	12.75±0.09 ^b
乳酸	19.63±0.11 ^c	12.57±0.10 ^d	5.48±0.18 ^g	6.23±0.16 ^f	8.62±0.18 ^e	26.97±0.11 ^a	24.26±0.11 ^b
乙酸	5.14±0.02 ^f	3.14±0.02 ^g	5.61±0.08 ^c	6.70±0.03 ^d	8.69±0.04 ^c	12.82±0.02 ^b	14.96±0.03 ^a
柠檬酸	0.09±0.01 ^b	0.10±0.01 ^b	0.04±0.02 ^d	0.04±0.02 ^d	0.07±0.02 ^c	0.22±0.01 ^a	0.06±0.01 ^{cd}
马来酸	0.04±0.00 ^d	0.06±0.00 ^d	0.14±0.01 ^b	0.10±0.01 ^c	0.18±0.00 ^a	0.15±0.02 ^b	0.19±0.01 ^a
富马酸	1.32±0.04 ^e	1.11±0.02 ^f	5.24±0.03 ^d	6.24±0.02 ^e	7.26±0.03 ^b	7.35±0.05 ^b	10.27±0.03 ^a
琥珀酸	0.03±0.01 ^d	0.02±0.01 ^d	0.06±0.02 ^{bc}	0.05±0.01 ^c	0.07±0.00 ^{ab}	0.06±0.01 ^{bc}	0.08±0.02 ^a

注:表中不同字母的表示 $P<0.05$ 时同一指标下不同发酵阶段样品的显著性差异。

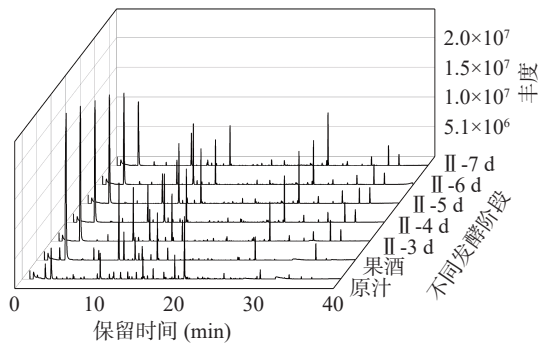


图 6 刺梨果醋不同发酵阶段的 TIC 图

Fig.6 TIC Diagram of different fermentation stages of *Rosa roxburghii* Tratt. vinegar

分为 5 大类, 包括 12 种醛类、33 种酯类、25 种醇类、10 种酮类和 12 种其他类物质(主要为酸类、萜烯类、呋喃类、酚类)。对各类挥发性物质数量和相对百分含量进行分析, 由图 7a 可知, 在刺梨果醋不同的发酵阶段, 样品挥发性物质数量均比较接近, 醇类物质和酯类物质数量最丰富。其中, 醇类物质的数量在醋酸发酵第 4 d 最多, 为 19 种; 酯类物质在第 6 d 最多, 为 16 种; 醛类物质在第 7 d 最多, 为 8 种。此外由图 7b 可知, 刺梨果酒和醋酸连续发酵 5 d 的阶段, 醇类物质含量占比均达到了 70% 以上, 占据绝对优势; 刺梨原汁中含量最丰富的为酮类物质(35%), 其次为醇类物质和醛类物质, 含量均为 22%。

表 2 刺梨果醋不同发酵阶段的挥发性成分

Table 2 Volatile components of different fermentation stages of *Rosa roxburghii* Tratt vinegar

化合物	含量(μg/L)						
	原汁	果酒	II-3 d	II-4 d	II-5 d	II-6 d	II-7 d
醛类							
壬醛	4.02±0.08 ^f	1.78±0.14 ^e	2.65±0.21 ^e	2.30±0.07 ^d	0.94±0.06 ^c	0.55±0.04 ^b	1.20±0.04 ^a
乙醛	-	-	8.25±0.10 ^a	-	0.85±0.03 ^b	0.91±0.14 ^b	0.42±0.04 ^c
癸醛	2.64±0.04 ^b	0.41±0.16 ^e	2.89±0.04 ^a	0.80±0.07 ^c	0.89±0.03 ^c	0.62±0.04 ^d	0.29±0.01 ^e
正戊醛	4.66±0.14 ^a	-	-	-	-	-	-
苯甲醛	-	-	2.83±0.04 ^a	0.31±0.17 ^b	0.25±0.10 ^b	0.34±0.01 ^b	0.33±0.01 ^b
5-羟甲基糠醛	-	-	-	0.21±0.04 ^a	-	-	-
异丁醛	-	-	0.60±0.35 ^a	-	-	-	-
2-甲基丁醛	0.86±0.08 ^a	-	0.96±0.21 ^a	-	-	-	-
正己醛	0.52±0.21 ^a	-	0.36±0.38 ^a	-	-	-	-
正辛醛	1.72±0.33 ^a	-	1.45±0.07 ^a	-	-	-	-
十二醛	-	-	-	0.11±0.03 ^a	0.11±0.04 ^a	0.03±0.01 ^b	-
2,4-二甲基苯甲醛	-	2.90±0.28 ^a	-	-	-	-	-
酯类							
乙酸甲酯	0.98±0.20 ^a	-	-	-	-	-	-
乙酸乙酯	29.37±4.95 ^a	12.84±1.02 ^b	0.78±0.03 ^c	0.10±0.04 ^c	0.16±0.07 ^c	0.10±0.06 ^c	0.15±0.02 ^c
乙酸异戊酯	-	7.81±0.38 ^a	-	0.21±0.13 ^b	-	-	-
2-甲基丙酸乙酯	-	0.06±0.03 ^a	-	-	-	-	-
2-甲基丁基乙酸酯	10.80±1.84 ^a	-	-	-	-	-	-
己酸乙酯	-	-	1.39±0.08 ^b	2.37±0.07 ^a	1.10±0.14 ^c	0.17±0.04 ^{de}	0.26±0.03 ^d
庚酸乙酯	-	-	-	0.24±0.03 ^a	-	-	-
乙酸糠酯	-	1.12±0.16 ^a	-	-	-	-	-
乙酸异丁酯	-	0.30±0.07 ^a	-	-	-	-	-
乙酸丁酯	1.44±0.17 ^a	-	-	-	-	-	-
辛酸乙酯	14.37±1.34 ^a	9.59±1.48 ^b	-	10.82±0.83 ^b	0.25±0.04 ^c	0.07±0.04 ^c	0.06±0.05 ^c
异丁酸乙酯	-	-	0.42±0.11 ^a	-	0.04±0.02 ^b	-	0.06±0.01 ^b
丁酸乙酯	3.45±0.34 ^b	0.47±0.10 ^{cd}	6.75±0.33 ^a	-	0.49±0.06 ^{cd}	0.43±0.16 ^{cd}	1.00±0.44 ^c
2-甲基丁酸乙酯	1.26±0.27 ^a	-	-	-	-	-	0.06±0.02 ^b
乳酸乙酯	-	-	0.60±0.24 ^a	-	0.04±0.01 ^b	0.07±0.02 ^b	0.07±0.01 ^b
异丁酸戊酯	-	-	-	-	-	-	0.04±0.02 ^a
异己酸乙酯	-	-	0.48±0.06 ^a	-	0.11±0.06 ^b	0.05±0.05 ^{bc}	-
戊酸乙酯	-	-	0.60±0.06 ^a	-	0.16±0.06 ^b	0.10±0.07 ^b	0.11±0.01 ^b
乙酸己酯	-	22.01±1.51 ^a	-	-	-	-	-
乙酸仲戊酯	3.22±0.14 ^a	-	-	-	-	-	-
己酸甲酯	0.52±0.18 ^a	-	-	-	-	-	-
正己酸乙酯	8.28±0.23 ^a	-	-	-	-	-	-
辛酸甲酯	2.24±0.24 ^a	-	-	-	-	-	-
2-糠酸乙酯	1.95±0.27 ^a	0.47±0.17 ^b	-	0.49±0.01 ^b	0.22±0.04 ^{bc}	0.15±0.02 ^c	0.07±0.01 ^c

续表 2

化合物	含量($\mu\text{g/L}$)						
	原汁	果酒	II -3 d	II -4 d	II -5 d	II -6 d	II -7 d
癸酸乙酯	—	1.48±0.33 ^a	—	0.14±0.03 ^b	—	—	—
苯甲酸乙酯	—	—	1.20±0.14 ^b	2.69±0.21 ^a	1.14±0.10 ^b	0.57±0.17 ^c	0.35±0.04 ^c
丁二酸二乙酯	—	—	1.02±0.01 ^a	0.38±0.07 ^c	0.58±0.03 ^b	0.45±0.00 ^c	0.4±0.04 ^c
乙酸苯乙酯	—	2.31±0.16 ^a	1.87±0.31 ^a	2.06±0.52 ^a	—	—	—
肉桂酸乙酯	—	—	2.53±0.03 ^a	1.75±0.3 ^b	1.79±0.01 ^b	1.07±0.08 ^c	0.82±0.08 ^c
十六酸乙酯	—	0.24±0.01 ^a	—	0.24±0.03 ^a	—	—	0.08±0.05 ^b
3-羟基己酸乙酯	—	—	—	—	—	0.09±0.07 ^a	—
苯乙酸乙酯	—	—	1.08±0.07 ^a	—	0.36±0.1 ^b	0.28±0.08 ^b	0.24±0.01 ^b
甲酸庚酯	—	—	—	—	0.18±0.08 ^a	—	—
醇类							
甲醇	—	—	—	—	0.27±0.08 ^a	—	—
乙醇	76.61±3.34 ^d	323.25±5.06 ^a	183.25±6.15 ^b	173.33±7.69 ^b	97.87±4.55 ^c	67.19±12.6 ^d	50.79±0.95 ^c
异丁醇	—	8.46±0.48 ^a	4.82±0.71 ^b	3.07±1.19 ^c	1.30±0.13 ^d	0.69±0.21 ^d	0.38±0.06 ^d
异戊醇	0.80±0.18 ^c	72.78±2.83 ^a	58.73±0.86 ^b	33.82±13.9 ^c	16.42±2.5 ^d	10.11±0.47 ^{de}	0.64±0.17 ^c
2-甲基-1-戊醇	—	—	—	—	0.09±0.05 ^b	—	8.33±0.30 ^a
5-甲基-2-己醇	4.43±0.42	—	—	—	—	—	—
丙醇	—	2.19±0.10 ^a	1.27±0.21 ^c	1.54±0.16 ^b	—	—	—
正己醇	9.14±0.51 ^a	4.20±0.11 ^b	3.49±0.38 ^b	2.09±0.48 ^c	1.32±0.31 ^{cd}	0.95±0.24 ^d	0.64±0.01 ^d
叶醇	29.43±3.80 ^c	35.56±2.04 ^b	62.65±2.98 ^a	25.93±0.40 ^c	19.02±0.06 ^d	15.55±0.61 ^{cd}	12.66±0.48 ^d
正庚醇	0.80±0.08 ^a	—	—	—	—	—	—
2-丙基-1-戊醇	—	0.24±0.03 ^a	—	—	—	—	—
2-乙基己醇	2.76±0.44 ^a	—	0.96±0.10 ^b	0.24±0.04 ^c	0.25±0.03 ^c	0.17±0.06 ^c	0.17±0.04 ^c
2-壬醇	0.92±0.10 ^b	0.41±0.01 ^c	0.96±0.25 ^{ab}	0.31±0.07 ^c	0.22±0.01 ^c	0.22±0.14 ^c	1.25±0.14 ^a
2,3-丁二醇	—	—	7.11±0.01 ^a	1.08±0.18 ^b	1.07±0.07 ^b	1.07±0.03 ^b	0.81±0.04 ^c
正辛醇	4.71±0.08 ^a	1.24±0.04 ^b	0.54±0.18 ^d	0.94±0.07 ^c	0.45±0.13 ^{de}	0.24±0.11 ^{df}	0.13±0.03 ^f
糠醇	—	1.07±0.08 ^b	8.55±0.30 ^a	1.33±0.01 ^b	1.28±0.27 ^b	1.34±0.59 ^b	1.18±0.20 ^b
α -松油醇	1.55±0.14 ^a	0.24±0.04 ^c	0.54±0.04 ^b	0.24±0.00 ^c	0.2±0.08 ^c	0.14±0.01 ^c	0.10±0.02 ^c
正癸醇	0.69±0.21 ^a	0.47±0.18 ^a	—	0.17±0.06 ^b	—	—	—
香茅醇	12.64±0.11 ^a	0.24±0.01 ^{cd}	0.42±0.04 ^b	0.28±0.13 ^{bc}	0.20±0.06 ^{cd}	0.10±0.04 ^d	0.11±0.04 ^{cd}
正戊醇	—	—	—	—	0.13±0.04 ^a	0.05±0.01 ^b	0.06±0.01 ^b
芳樟醇	0.98±0.08 ^a	0.65±0.00 ^b	0.54±0.16 ^b	—	0.13±0.01 ^c	0.10±0.03 ^c	—
3,6-亚壬基-1-醇	—	—	0.60±0.13 ^a	0.20±0.07 ^b	0.20±0.10 ^b	0.33±0.01 ^b	0.26±0.01 ^b
苯甲醇	—	—	5.36±0.01 ^a	—	1.25±0.03 ^b	1.00±0.11 ^c	0.90±0.17 ^c
苯乙醇	1.38±0.06 ^c	18.17±0.06 ^c	85.90±0.04 ^a	21.95±1.99 ^b	18.12±0.75 ^c	15.48±0.55 ^d	13.09±1.41 ^d
香叶醇	2.01±0.06 ^a	—	—	—	—	—	—
酮类							
3-羟基-2-丁酮	0.52±0.10 ^b	—	4.82±0.27 ^a	—	0.34±0.01 ^b	0.28±0.03 ^b	0.42±0.04 ^b
6-甲基-2-庚酮	—	—	1.14±0.03 ^a	—	—	—	—
苯乙酮	—	—	0.36±0.03 ^a	—	0.09±0.06 ^b	0.07±0.01 ^b	0.04±0.01 ^{bc}
香叶基丙酮	—	—	—	0.14±0.03 ^b	0.36±0.08 ^a	0.09±0.01 ^b	—
2-庚酮	7.87±0.31 ^a	—	—	—	—	—	—
2H-吡喃-2,6-二酮	—	—	—	0.03±0.00 ^a	—	—	—
4-羟基-2-戊酮	1.26±0.07 ^a	—	—	—	—	—	—
4-羟基-3-甲基苯乙酮	0.98±0.11 ^d	—	—	5.20±0.11 ^a	4.03±0.03 ^b	—	2.95±0.42 ^c
3-乙酰基-2-丁酮	2.18±0.16 ^a	—	—	—	—	—	—
β -紫罗兰酮	0.57±0.06 ^a	—	—	—	—	—	—
其他类							
辛酸	6.32±0.31 ^a	—	—	—	—	—	—
丁酸	—	—	—	—	—	0.09±0.00 ^a	0.08±0.01 ^a
2-甲基丁酸	—	—	—	—	—	0.09±0.00 ^a	—
(+)-柠檬烯	37.07±0.08 ^a	0.24±0.04 ^c	0.48±0.04 ^b	—	—	—	—
甲基丁香酚	3.33±0.17 ^a	—	—	—	—	—	—
γ -松油烯	1.49±0.37 ^a	—	—	—	—	—	—

续表 2

化合物	含量(μg/L)						
	原汁	果酒	II -3 d	II -4 d	II -5 d	II -6 d	II -7 d
苯并噻唑	-	-	0.66±0.03 ^a	-	0.07±0.00 ^b	0.07±0.01 ^b	0.06±0.00 ^b
4-乙基苯酚	-	-	0.60±0.00 ^a	-	0.07±0.01 ^b	-	-
2,4-二叔丁基苯酚	2.93±0.24 ^e	12.01±0.01 ^b	28.07±0.08 ^a	10.58±0.18 ^c	6.91±0.07 ^d	4.33±0.17 ^f	5.22±0.04 ^e
2,3-二氢苯并呋喃	2.36±0.03 ^e	1.42±0.04 ^f	18.98±0.62 ^a	6.63±0.18 ^b	5.03±0.03 ^e	4.83±0.41 ^c	3.48±0.04 ^d
丁香酚	-	-	-	-	-	0.07±0.00 ^a	0.06±1.56 ^a
(+)-苾烯	11.9±0.83 ^a	-	-	-	-	-	-

注: 表中“-”表示未检出, 表中不同小写字母表示同一物质下不同发酵阶段样品之间显著性差异水平($P < 0.05$)。

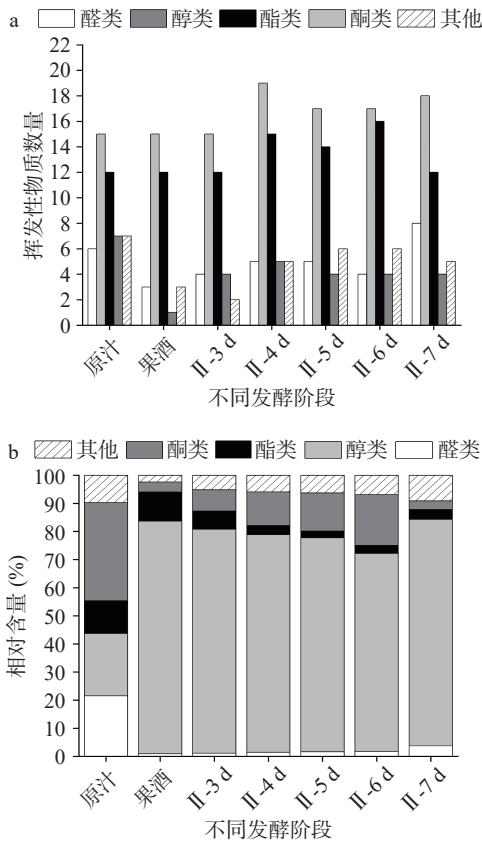


图 7 刺梨果醋发酵不同发酵阶段的挥发性物质数量和相对含量

Fig.7 Quantity and relative content of volatile substances of different fermentation stages of *Rosa roxburghii* Tratt. Vinegar

注: a 为挥发性物质数量; b 为挥发性物质相对含量。

醛类物质含量整体上随着发酵进行逐渐下降。与刺梨原汁相比, 刺梨果醋和刺梨果酒中醛类相对含量分别为 4% 和 1%。刺梨果醋中主要的醛类物质为壬醛, 其次是乙醛和苯甲醛, 含量分别为 1.2、0.42、0.33 μg/L, 这些醛类物质赋予了刺梨果醋带有甜橙油和蜜蜡香^[39-40], 其他醛类含量均很低。酯类物质含量在发酵过程中整体呈现上升后稍下降趋势, 到发酵结束时丁酸乙酯含量最高, 其可以赋予刺梨果醋良好风味。主要酯类物质为丁酸乙酯、苯甲酸乙酯、肉桂酸乙酯, 发酵结束后, 含量分别为 1.0、0.35、0.32 μg/L, 其中肉桂酸乙酯仅在醋酸发酵阶段中产生。酯类物质大多具有花果香味, 赋予产品具有玫瑰般愉悦的香味^[41-42]。醇类物质种类数量仅次于酯类物质, 是刺梨果醋风味的重要香气成分。在发酵过程中主要醇类物质为乙醇、苯乙醇及叶醇, 发酵结束时含量分别为 50.79、13.09、12.66 μg/L。由于醋酸菌利用乙醇不完全, 乙酸转化率低, 果醋中残存乙醇含量稍高。刺梨果醋中检测出酮类物质的含量均较低, 其中 4-羟基-3-甲基苯乙酮含量在刺梨果醋最高 (2.95 μg/L), 其次为 3-羟基-2-丁酮 (0.42 μg/L)。3-羟基-2-丁酮含量随发酵进行呈现先增加后下降的趋势, 由 0.52 μg/L (原汁) 增至 4.82 μg/L (II -3 d), 说明 3-羟基-2-丁酮主要在醋酸发酵阶段产生。其他酸类物质有辛酸、丁酸及 2-甲基丁酸, 其中辛酸仅在原汁中检测到, 说明发酵降低或减少了刺梨原汁强烈的酸涩感, 提升刺梨果醋品质。

表 3 刺梨果醋发酵过程中挥发性化成分气活度值

Table 3 Odor activity value and flavor characteristics of volatile compounds in different fermentation stages of *Rosa roxburghii* Tratt vinegar

化合物	阈值 (μg/kg) ^[44]	气味描述 ^[9,39,45]	OAV值						
			原汁	果酒	II -3 d	II -4 d	II -5 d	II -6 d	II -7 d
壬醛	2.5	玫瑰、柑橘和油脂味	1.61	0.71	1.06	0.92	0.38	0.22	0.48
乙醛	2.7	花香、青苹果	-	-	3.06	-	0.31	0.34	0.16
癸醛	>3	花香	>0.88	>0.14	>0.96	>0.27	>0.30	>0.21	>0.10
正戊醛	850	苦杏仁味	0.01	-	-	-	-	-	-
异丁醛	1.5	微带坚果气味	-	-	0.40	-	-	-	-
2-甲基丁醛	1	杏仁味	0.86	-	0.96	-	-	-	-
正己醛	50	苹果香、脂肪味	0.01	-	0.01	-	-	-	-
正辛醛	1.87	柑橘、甜橙香	0.92	-	0.78	-	-	-	-
乙酸甲酯	510	葡萄酒香	0.002	-	-	-	-	-	-

续表 3

化合物	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) ^[44]	气味描述 ^[9,39,45]	OAV值						
			原汁	果酒	II -3 d	II -4 d	II -5 d	II -6 d	II -7 d
乙酸乙酯	880	芳香,白兰地酒香	0.03	0.01	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00
乙酸异戊酯	18	苹果、香蕉、梨香	-	0.43	-	0.01	-	-	-
2-甲基丙酸乙酯	0.089	-	-	0.67	-	-	-	-	-
2-甲基丁基乙酸酯	5	苹果、香蕉、梨香	2.16	-	-	-	-	-	-
己酸乙酯	2.2	水果香、菠萝香	-	-	0.35	0.59	0.28	0.04	0.07
乙酸异丁酯	25	花果香、草木香	-	0.01	-	-	-	-	-
乙酸丁酯	58	苹果香蕉味	0.02	-	-	-	-	-	-
辛酸乙酯	19.3	香蕉、苹果香	0.74	0.50	-	0.56	0.01	0.004	0.003
异丁酸乙酯	0.11	苹果、柑橘、菠萝香	-	-	3.82	-	0.36	-	0.55
丁酸乙酯	0.053	苹果、黄油、奶酪香	65.09	8.87	127.36	-	9.25	8.11	18.87
2-甲基丁酸乙酯	0.013	青苹果、草莓香	96.92	-	-	-	-	-	4.62
异丁酸戊酯	43	-	-	-	-	-	-	-	-
异己酸	1.9	花卉味	-	-	0.25	-	0.06	0.03	-
戊酸乙酯	5.8	草本、水蜜桃味	-	-	0.10	-	0.03	0.02	0.02
乙酸己酯	670	苹果香、梨香	-	0.03	-	-	-	-	-
乙酸仲戊酯	15	果香	0.21	-	-	-	-	-	-
己酸甲酯	70	菠萝味	0.01	-	-	-	-	-	-
正己酸乙酯	5	菠萝水果香	1.66	-	-	-	-	-	-
辛酸甲酯	200	橙子味、葡萄酒香	0.01	-	-	-	-	-	-
癸酸乙酯	5	白兰地酒香、梨香	-	0.30	-	0.03	-	-	-
苯甲酸乙酯	55.56	甘菊、芹菜及花果香	-	-	0.02	0.05	0.02	0.01	0.01
乙酸苯乙酯	249.59	蜂蜜香、玫瑰味	-	0.01	0.01	0.01	-	-	-
肉桂酸乙酯	48	肉桂味、花果香	-	-	0.05	0.04	0.04	0.02	0.02
十六酸乙酯	2000	蜡味	-	0.00	-	0.00	-	-	0.00
乙醇	8.027	刺鼻气味	9.54	40.27	22.83	21.59	12.19	8.37	6.33
异丁醇	33	苹果香、葡萄酒香	-	0.26	0.15	0.09	0.04	0.02	0.01
异戊醇	4	烧焦味、辛辣味	0.20	18.20	14.68	8.46	4.11	2.53	0.16
2-甲基-1-戊醇	830	-	-	-	-	-	0.00	-	0.01
正己醇	5.6	香蕉香	1.63	0.75	0.62	0.37	0.24	0.17	0.11
叶醇	3.9	绿叶青香、果香	7.55	9.12	16.06	6.65	4.88	3.99	3.25
正庚醇	23	坚果味、可可香	0.03	-	-	-	-	-	-
2-丙基-1-戊醇	5.6	-	-	0.04	-	-	-	-	-
2-壬醇	58	黄瓜味	0.02	0.01	0.02	0.01	0.004	0.004	0.02
正辛醇	125.8	苦杏仁、脂肪、花香	0.04	0.01	0.005	0.01	0.004	0.002	0.001
正癸醇	5	坚果味、青草	0.14	0.09	-	0.03	-	-	-
香茅醇	62	柑橘、玫瑰香	0.20	0.004	0.01	0.005	0.003	0.002	0.002
芳樟醇	0.22	浓郁带甜的木青香	4.45	2.95	2.45	-	0.59	0.45	-
苯乙醇	45	花香、玫瑰花香味	0.03	0.40	1.91	0.49	0.40	0.34	0.29
香叶醇	1.1	甜玫瑰香气	1.83	-	-	-	-	-	-
3-羟基-2-丁酮	14	黄油、青椒味	0.04	-	0.34	-	0.02	0.02	0.03
6-甲基-2-庚酮	8.1	醚味	-	-	0.14	-	-	-	-
苯乙酮	25	杏仁味、肉香	-	-	0.01	-	0.004	0.003	0.002
2-庚酮	23	坚果味、水果香	0.34	-	-	-	-	-	-
β -紫罗兰酮	3.5	花卉、紫罗兰香	0.16	-	-	-	-	-	-
辛酸	1.5	奶酪、青草、脂肪香	4.21	-	-	-	-	-	-
(+)-柠檬烯	34	柑橘、薄荷	1.09	0.01	0.01	-	-	-	-
甲基丁香酚	68	丁香、康乃馨香	0.05	-	-	-	-	-	-
γ -松油烯	1000	苦涩味、柑橘香	0.00	-	-	-	-	-	-
4-乙基苯酚	13	香醋香、咖啡香	-	-	0.05	-	0.01	-	-
2,4-二叔丁基苯酚	500	-	0.01	0.02	0.06	0.02	0.01	0.01	0.01
丁香酚	0.2	丁香花味	-	-	-	-	-	0.35	0.30
(+)-苜蓿烯	6	薄荷气味	1.98	-	-	-	-	-	-

注:“-”表示无法计算OAV。

2.3.2 挥发性成分 OAV 分析 结合香气嗅觉阈值和 OAV 理论进一步确定了风味物质。刺梨果醋香气物质的贡献取决于风味物质种类、含量及其 OAV 值。结果表明,得出刺梨醋发酵过程中 61 种挥发性风味组分的嗅觉阈值以及香气活力值见表 3 所示。原汁中共确定 13 种特征风味物质,分别是壬醛、2-甲基丁基乙酸酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、正己酸乙酯、乙醇、正己醇、叶醇、芳樟醇、香叶醇、辛酸、(+)-柠檬烯及(+)-蒎烯。刺梨果醋发酵过程中确定了壬醛、乙醛、异丁酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乙醇、异戊醇、叶醇、芳樟醇及苯乙醇共 10 种特征风味物质。醇类和酯类物质的 OAV 值多数大于 1,风味贡献程度大,尤其是乙醇、异戊醇、叶醇及丁酸乙酯,是刺梨果醋重要的香气物质。丁酸乙酯和叶醇的 OAV 值最高,为刺梨果醋贡献绿叶青香、果香味;酯类物质大多具有花香和水果香味,可以赋予刺梨醋良好的香味。结合前人结果表明,刺梨原汁主要香气物质为酯类、烯类以及其他物质,其中烃类化合物主要是萜烯类物质,是刺梨原汁具有花香、甜香以及柠檬香和柑橘香气的重要来源^[9,19]。刺梨果醋主要香气成分为酯类物质和醇类物质,如癸酸乙酯、辛酸乙酯及异戊醇等,这些物质大部分都具有各自明显的气味特征和较低阈值,是刺梨果醋的香气重要贡献香气成分^[43]。

3 结论

本研究对刺梨果醋的发酵过程进行了理化特性、有机酸以及挥发性风味成分的动态监测和表征,从而全面了解了其发酵过程中的理化和风味特征。在整个发酵期间,可溶性固形物、pH、总糖以及还原糖都持续减少,而总酸含量、V_C 含量以及有机酸含量则呈上升趋势。因此,发酵刺梨果醋具有提高 V_C 含量,保持其功能活性,并增加了刺梨果醋产品的营养价值。可见发酵是实现刺梨果高值化的加工方式之一。原汁和果醋的主要有机酸种类和含量有明显差异。有机酸对果醋产品的口感风味特征具有决定性作用。了解刺梨果醋中不同有机酸在发酵过程中种类和含量变化规律,对提高果醋产品质量和口感至关重要。采用 HS-SPME-GC-MS 共检测到 92 种挥发性物质,其中醛类 12 种、酯类 33 种、醇类 25 种、酮类 10 种和其他类物质 12 种。根据 OAV 值分析,刺梨果醋主要香气成分是醇类和酯类物质,赋予其浓郁的果香味和绿叶清新香味。由此可知,发酵可改善刺梨原汁酸涩的口感,丰富其风味特征,从而增加刺梨醋的经济价值和推动其果醋产品市场。有关刺梨果醋发酵过程中理化特性和风味特征的结果可以为有效控制刺梨果醋发酵条件和形成产品的质量提供标准提供参考。此外,刺梨果醋风味物质和有机酸在陈酿过程中的也会发生明显变化,并且会受到储存时间和外部环境等因素影响产品整体风味品质。在下一步研究将考察刺梨醋在陈酿过程中风味成分和

有机酸的变化,确定其变化特征,进一步为提高刺梨果醋质量标准和识别产品的质量具有重要作用。

参考文献

- [1] CHEN G J, KAN J Q. Characterization of a novel polysaccharide isolated from *Rosa roxburghii* Tratt. fruit and assessment of its antioxidant *in vitro* and *in vivo* [J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2018, 107(1): 166–174.
- [2] XU J W, VIDYARTHI S K, BAI W B, et al. Nutritional constituents, health benefits and processing of *Rosa roxburghii* Tratt.: A review [J]. Journal of Functional Foods, 2019, 60(1): 103456–103465.
- [3] WANG L T, LÜ M J, AN J Y, et al. Botanical characteristics, phytochemistry and related biological activities of *Rosa roxburghii* Tratt. fruit, and its potential use in functional foods: A review [J]. Food & Function, 2021, 12(1): 1432–1451.
- [4] 唐玲,陈月玲,王电,等.刺梨产品研究现状和发展前景[J].食品工业,2013,34(1): 175–178. [TANG L, CHEN Y L, WANG D, et al. The research status and the development prospect of *Rosa roxburghii* Tratt. products [J]. Food Industry, 2013, 34(1): 175–178.]
- [5] 吴德智,彭龙,李安,等.响应曲面法优化五味子刺梨复合功能果酱的工艺研究[J].中国调味品,2017,42(7): 106–112. [WU D Z, PENG L, LI A, et al. Study on process optimization of schisandra chinensis and Roxburgh rose compound functional jam by response surface methodology [J]. China Condiment, 2017, 42(7): 106–112.]
- [6] 许粟,姚绍炉,刘宇泽,等.响应面优化淀粉型刺梨凝胶软糖配方工艺[J].食品工业科技,2022,43(17): 240–247. [XU S, YAO S L, LIU Y Z, et al. Optimization of preparation processing of starchy roxburgh rose gel soft sweet by response surface analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(17): 240–247.]
- [7] 康志娇,张明,陈华国,等.刺梨渣制备刺梨果醋的工艺优化[J].贵州农业科学,2013,41(8): 170–172. [KANG Z J, ZHANG M, CHEN H G, et al. Optimization on the production technology of roxburgh rose vinegar based on *Rosa roxburghii* Tratt. blag [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2013, 41(8): 170–172.]
- [8] 谢勇,张榕,施伽,等.刺梨凝固型酸奶的发酵工艺研究[J].中国酿造,2017,36(10): 181–185. [XIE Y, ZHANG R, SHI J, et al. Optimization of the fermentation process of *Rosa roxburghii* Tratt. set yogurt [J]. China Brew, 2017, 36(10): 181–185.]
- [9] 张丹,韦广鑫,曾凡坤.贵州不同产地无籽刺梨的基本营养成分及香气物质比较[J].食品科学,2016,37(22): 166–172. [ZHANG D, WEI G X, ZENG F K. Proximate nutritional composition and volatile aroma compounds of *Rosa sterilis* S. D. shi fruits from different growing areas of guizhou province [J]. Food Science, 2016, 37(22): 166–172.]
- [10] 王雪雅,丁筑红,梁芳,等.热处理条件对刺梨果汁风味物质和营养成分的影响研究[J].食品工业科技,2016,37(15): 107–111. [WANG X Y, DING Z H, LIANG F, et al. Effects of heating treatment on the flavor compounds and the quality change of the *Rosa roxburghii* Tratt. juice [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(15): 107–111.]
- [11] 李靖,王嘉祥,陈欢,等.超高压与热杀菌对刺梨汁贮藏期品质影响的比较[J].食品科学,2022,43(15): 101–108. [LI J, WANG J X, CHEN H, et al. Comparison of the effects Ultra-High pressure and thermal processing on quality changes of *Rosa rox-*

- burghii* Tratt. Juice during Storage[J]. Food Science, 2022, 43(15): 101-108.]
- [12] 朱志红, 伍柏坚, 郑荣波, 等. 刺梨及果脯的维生素 C 分析研究[J]. 饮料工业, 2021, 24(2): 40-44. [ZHU Z H, WU B J, ZHEN R B, et al. Analysis of vitamin c of *Rosa roxburghii* Tratt. and candied fruits [J]. Beverage Industry, 2021. 24 (2): 40- 44.
- [13] 张瑜, 罗昱, 刘芳舒, 等. 不同脱苦涩处理刺梨果汁风味品质分析[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 115-119. [ZHANF Y, LUO Y, LIU F S, et al. Flavor quality of *Rosa roxburghii* Juice with different treatments for the removal of bitter and astringent tastes[J]. Food Science, 2016, 37(4): 115-119.]
- [14] PANDA S K, BEHERA S K, QAKU X W, et al. Quality enhancement of *Rosa roxburghii* Tratts. (*Opuntia* sp.) juice through probiotic fermentation using *Lactobacillus fermentum* - ATCC 9338 [J]. Food Science and Technology, 2017, 75(1): 453-459.
- [15] 李小红, 阳如诗, 魏韶, 等. 响应面法优化刺梨果醋的发酵条件[J]. 中国调味品, 2018, 43(3): 63-67,74. [LI X H, YANG R S, WEI S, et al. Optimization of fermentation conditions for *Rosa roxburghii* vinegar by response surface methodology[J]. China Condi- ment, 2018, 43(3): 63-67,74.]
- [16] 石媛媛, 胡萍, 张璐, 等. 乳酸菌强化发酵对刺梨果醋风味品质的影响[J]. 食品与发酵科技, 2022, 58(2): 22-30. [SHI Y Y, HU P, ZHANG J, et al. Effect of lactic acid bacteria enhanced fermentation on flavor and quality of *Rosa roxburghii* Tratt. fruit vinegar[J]. Food and Fermenting Science and Technology, 2022, 58(2): 22-30.]
- [17] 谷晓东, 李素萍, 杨柳青, 等. 红谷黄酒发酵过程中微生物多样性与理化指标、挥发性风味的相关性分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(23): 133-143. [GU X D, LI S P, YANG L Q, et al. Cor- relation analysis between microbial diversity and physicochemical indexes, volatile flavor during the fermentation of Red Millet Huangjiu[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(23): 133-143.]
- [18] LIU Q, TANG G Y, ZHAO C N, et al. Antioxidant activities, phenolic profiles, and organic acid contents of fruit vinegars[J]. *Antioxidants*, 2019, 8(4): 78-91.
- [19] 彭邦远, 张洪礼, 孙小静, 等. 热处理刺梨汁香气物质的 SPME-GC-MS 检测与主成分分析[J]. 食品科学, 2018, 39(6): 230-236. [PENG B Y, ZHANG H L, SUN X J, et al. Analysis of volatile aroma compounds of heated *Rosa roxburghii* Tratt. juice by solid-phase microextraction combined with Gas Chromatography- Mass spectrometry and principal component analysis[J]. Food Science, 2018, 39(6): 230-236.]
- [20] 张晶, 左勇, 谢光杰, 等. 桑椹果酒主发酵过程中主要理化指标的变化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(14): 18-22,28. [ZHANG J, ZUO Y, XIE G J, et al. Dynamic changes of main physical and chemical indexes during main fermentation process in mulberry wine[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(14): 18-22,28.]
- [21] WANG D H, WANG M Y, CAO L W, et al. Changes and correlation of microorganism and flavor substances during persimmon vinegar fermentation, Food Bioscience, 2022, 46(1), 101565-101574.
- [22] 王印壮, 段定定, 丁玉峰, 等. 葡萄糖素发酵过程中代谢产物的动态变化[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 98-104. [WANG Y Z, DUAN D D, DING Y F, et al. Dynamic changes of metabolites during grape Jiaosu fermentation[J]. Food Science, 2022, 43(18): 98-104.]
- [23] 李俊芳, 马永昆, 张荣, 等. 不同果桑品种成熟桑椹的游离氨基酸主成分分析和综合评价[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 132-137. [LI J F, MA Y K, ZHANG R, et al. Principal components analysis and comprehensive evaluation of free amino acids in ripe fruits of different mulberry varieties[J]. Food Science, 2016, 37 (14): 132-137.]
- [24] 于海燕, 钱新华, 陈臣, 等. 黄桃酒发酵过程中风味物质的变化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(14): 87-93. [YU H Y, QIAN X H, CHEN C, et al. Changes of flavor compounds of yellow peach wine during the fermentation process[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(14): 87-93.]
- [25] BUDAK N H, ÖZDEMİR N, GÖKİRMAKLI Ç, et al. The changes of physicochemical properties, antioxidants, organic, and key volatile compounds associated with the flavor of peach (*Prunus cerasus* L. Batsch) vinegar during the fermentation process[J]. Journal of Food Biochemistry, 2022, 46(6): 13978-13990.
- [26] 韩颖, 王茜, 侯晨梓, 等. 红茶菌发酵荞麦浆醋饮的工艺优化及品质分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(16): 167-175. [HAN Y, WANG Q, HOU C Z, et al. Optimization of fermentation process and quality analysis of buckwheat vinegar fermented by kombucha [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(16): 167-175.]
- [27] 施帅, 宋慧, 马利华. 乳酸菌发酵对玫瑰花营养成分及其抗氧化性[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 168-170. [SHI S, SONG H, MA L H. Lactobacillus fermentation on nutritional and antioxidant activity of rose[J]. The Food Industry, 2019, 40(10): 168-170.]
- [28] ÖZDEMİR N, PASHAZADEH H, ZANNOU O, et al. Phyto- chemical content, and antioxidant activity, and volatile compounds associated with the aromatic property of the vinegar produced from rosehip fruit (*Rosa canina* L.) [J]. LWT, 2022, 154(1): 112716-112726.
- [29] GHOSH S, CHAKRABORTY R, CHATTER J A, et al. Opti- mization of media components for the production of palm vinegar using response surface methodology[J]. Journal of the Institute of Brewing, 120(4), 550-558.
- [30] LYNCH K M, ZANNINI E, WILKINSON S, et al. Physiolo- gy of acetic acid bacteria and their role in vinegar and fermented beverages[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(3): 587-625.
- [31] 朱丹实, 吴逗逗, 沈雨思, 等. 多菌种混合发酵果蔬汁的研究进展[J]. 中国食品学报, 2021, 21(10): 343-352. [ZHU D S, WU D H, SHEN Y S, et al. Research progress on mixed fermentation of multiple strains for fruits and vegetables juice[J]. Journal of Chi- nese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(10): 343-352.]
- [32] 汪洪, 张林祥, 黄炳文, 等. 多次分割-补料法对玫瑰醋发酵过程与产品品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(1): 101-108. doi:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.031712. [WANG H, ZHANG L X, HUANG B W, et al. Effect of multiple fed-batch method on the fermentation process and product quality of rosy vinegar[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49 (1): 101-108. doi: 10.13995/ j.cnki.11-1802/ts.031712.]
- [33] 张奶英, 刘书亮, 杨勇, 等. 四川麸醋发酵过程中理化指标与微生物菌相的动态分析[J]. 食品工业科技, 2014, 35(11): 174-178. [ZHANG N Y, LIU S L, YANG Y, et al. Dynamic analysis of physicochemical indexes and microbes in fermentation process of Sichuan bran vinegar[J]. Science and Technology of Food Indus- try, 2014, 35(11): 174-178.]
- [34] 任二芳, 牛德宝, 郭海蓉, 等. 固定化共生发酵红茶菌饮料工艺的研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(12): 193-196,210. [REN

- E F, NIU D B, GUO H R, et al. Study on the preparation process of Kombucha beverage of symbiosis fermentation by immobilized cell technology[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2015, 36(12): 193-196,210.]
- [35] 于杰,韩菁,张卓睿,等. 桉叶唐棣果醋发酵工艺优化及有机酸和挥发性成分分析[J]. *中国酿造*, 2021, 40(8): 145-149. [YU J, HAN J, ZHANG Z R, et al. Optimization of fermentation technology and analysis of organic acids and volatile components of amelanchier alnifolia fruit vinegar[J]. *China Brewing*, 2021, 40(8): 145-149.]
- [36] 向进乐,罗磊,马丽苹,等. 木瓜酒和木瓜醋发酵工艺及其有机酸组成分析[J]. *食品科学*, 2016, 37(23): 191-195. [XIANG J L, LUO L, MA L P, et al. Fermentation and organic acid composition of wine and vinegar from chaenomeles sinensis fruits[J]. *Food Science*, 2016, 37(23): 191-195.]
- [37] SHUKLA S, CHOI T B, PARK H, et al. Determination of non-volatile and volatile organic acids in Korean traditional fermented soybean paste (Doenjang)[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(8-9): 2005-2010.
- [38] 汤林月,原江锋,赖钰婷,等. 微波催陈对黑米酒中酚类、有机酸类和酯类含量的影响[J]. *食品与机械*, 2022, 38(7): 7-12,20. [TANG L Y, YUAN J F, LAI Y T, et al. Effects of microwave aging on the content of phenols, organic acids and esters in black rice wine[J]. *Food and Machinery*, 2022, 38(7): 7-12,20.]
- [39] 陈小爱,蔡惠钿,刘静宜,等. 基于电子鼻、GC-MS 和 GC-IMS 技术分析老香黄发酵期间的挥发性成分变化[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(12): 70-80. [CHEN X A, CAI H D, LIU J Y, et al. Analysis of volatile components in Laoxianghuang during fermentation by Electronic Nose, GC-MS and GC-IMS[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(12): 70-80.]
- [40] 陈旭峰,朱丹,郭宏萍,等. 山西老陈醋酿造过程中理化指标动态变化及新淋醋品质分析[J]. *中国酿造*, 2021, 40(12): 52-57. [CHEN X F, ZHU D, GUO H P, et al. Dynamic change of physicochemical indexes in brewing process of Shanxi aged vinegar and quality of new leaching vinegar[J]. *China Brewing*, 2021, 40(12): 52-57.]
- [41] MA Y, TANG K, XU Y, et al. Characterization of the key aroma compounds in Chinese Vidal Ice wine by Gas Chromatography-Olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission tests[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(2): 394-401.
- [42] DUMITRIU G D, NIEVES L D L, ZAMFIR C I, et al. Volatile and phenolic composition of red wines subjected to aging in oak cask of different toast degree during two periods of time[J]. *Food Science and Technology*, 2017, 86(1): 643-651.
- [43] 徐廷. 刺梨果醋饮料的研制及其发酵过程中的品质变化[D]. 恩施:湖北民族学院, 2018. [Development of *Roxburgh rose*(*Rosa roxburghii* Tratt.) fruit vinegar beverage and its quality change during fermentation[D]. Enshi: Journal of Hubei Minzu University, 2018.]
- [44] GEMERT L J V. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[J]. Utrecht,2003:485.
- [45] PANG X L, YU W S, CAO C D, et al. Comparison of potent odorants in raw and ripened Pu-Erh Tea infusions based on odor activity value calculation and multivariate analysis: Understanding the role of pile fermentation[J]. *Agriculture and Food Chemistry*, 2019, 67(13): 139-149.