

## 四种不同发酵基质柑橘果醋挥发性成分分析

王炳宇, 杨宇驰, 许立伟, 薛桂新\*

(延边大学 农学院, 吉林 延吉 133002)

**摘要:** 为了研究四种不同发酵基质柑橘果醋挥发性成分的差异, 分别以食用酒精发酵柑橘果醋(EACV)、酒醋连续发酵柑橘果醋(WVCV)、酒汁混合发酵柑橘果醋(WJCV)和酒水混合发酵柑橘果醋(WWCV)四种不同发酵基质的柑橘果醋为研究对象, 利用电子鼻和顶空-固相微萃取气质联用技术(HS-SPME-GC-MS), 分析不同发酵基质的柑橘果醋挥发性成分的种类和含量。结果表明, 四种柑橘果醋中共检测出138种挥发性成分, 包括酯类物质34种、醇类物质37种、酸类物质20种、醛类物质8种、酚酮类物质13种、烃类物质10种和其他类物质16种。挥发性成分总含量高低依次为: WVCV>WWCV>WJCV>EACV, 其中EACV保留了更多柑橘果汁的气味, 其他三种果醋风味更加浓郁。

**关键词:** 柑橘果醋; 发酵基质; 挥发性成分; 电子鼻; 顶空-固相微萃取气质联用

中图分类号: TS275.4

文章编号: 0254-5071(2021)10-0144-08

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2021.10.024

**引文格式:** 王炳宇, 杨宇驰, 许立伟, 等. 四种不同发酵基质柑橘果醋挥发性成分分析[J]. 中国酿造, 2021, 40(10): 144-151.

### Analysis of volatile components of citrus fruit vinegar with four different fermentation substrates

WANG Bingyu, YANG Yuchi, XU Liwei, XUE Guixin\*

(College of Agriculture, Yanbian University, Yanji 133002, China)

**Abstract:** In order to study the differences of volatile components in citrus fruit vinegar with four different fermentation substrates, using the citrus fruit vinegars with four different fermentation substrates as research objects, which were edible alcohol fermentation citrus fruit vinegar (EACV), liquor vinegar continuous fermentation citrus fruit vinegar (WVCV), mixed fermentation of liquor and juice citrus fruit vinegar (WJCV) and mixed fermentation of liquor and water citrus fruit vinegar (WWCV), the types and contents of volatile components in citrus fruit vinegar with different fermentation substrates were analyzed by electronic nose and HS-SPME-GC-MS. The results showed that 138 volatile compounds were detected in four citrus fruit vinegars, including esters 34, alcohols 37, acids 20, aldehydes 8, phenolic ketones 13, hydrocarbons 10 and other compounds 16. The total contents of volatile components in order were WVCV>WWCV>WJCV>EACV. EACV retained more flavor of citrus juice, while the other three vinegars were more intense.

**Key words:** citrus fruit vinegar; fermentation substrate; volatile component; electronic nose; HS-SPME-GC-MS

柑橘(*Citrus reticulata* Blanco)是世界第一大水果, 由于其特殊的颜色、香气和高营养价值而受到消费者的喜爱<sup>[1]</sup>。我国柑橘产量大, 柑橘收获期集中, 易造成堆积腐烂的现象, 且我国柑橘加工行业薄弱, 加工产品种类少, 综合利用价值低<sup>[2]</sup>。柑橘因含水量较高, 除了加工成果汁, 还适宜加工果醋。柑橘加工成果醋不仅能去除本身含有的柠檬苦素, 提高醋的品质, 还能缓解滞销, 降低经济损失<sup>[3-5]</sup>。

果醋中挥发性物质主要有酸类、酯类、醇类、醛类等, 这些物质决定着果醋的风味成分<sup>[6]</sup>。目前, 学者们对不同类型果醋挥发性成分的种类和含量进行了研究<sup>[7-9]</sup>, 对果醋发酵条件优化、菌种优化<sup>[10-11]</sup>也有一些报道。韦璐等<sup>[12]</sup>通过顶空固相微萃取气质联用技术检测香蕉果醋中的挥发性物质, 共检测出79种挥发性风味物质, 其中乙酸和酯类物质含量最高; 卜智斌等<sup>[13]</sup>利用液-液萃取和气相色谱-质谱法比较了骏枣果醋发酵后风味物质含量, 发现骏枣果醋果醋的

酯类物质和酸类物质相对含量最高; 高鹏岩等<sup>[14]</sup>先对苹果醋的发酵条件进行优化, 然后利用顶空固相微萃取气质联用技术对果醋的挥发性物质进行定性定量检测。发酵基质不同对果醋挥发性成分的影响也很大, 但至今报道得很少。

本研究利用电子鼻和顶空-固相微萃取气质联用技术(headspace solid phase micro extraction gas chromatography mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对不同发酵基质的柑橘果醋挥发性成分进行分析测定, 目的在于一方面了解柑橘果醋与其他果醋挥发性成分在种类和含量的差异, 另一方面比较柑橘果醋四种不同发酵基质挥发性成分的差异, 为柑橘果醋发酵基质的选择和提高柑橘果醋风味品质提供数据参考。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料与试剂

柑橘: 市售; 酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*): 意大

收稿日期: 2021-06-24

修回日期: 2021-08-06

基金项目: 柑橘醋产业化关键技术研究(2018222409000036)

作者简介: 王炳宇(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工。

\*通讯作者: 薛桂新(1964-), 女, 副教授, 硕士, 研究方向为农产品加工。

利AEB公司; 沪酿1.01醋酸菌为巴氏醋杆菌巴氏亚种 (*Acetobacter pasteurianus* subsp. *pasteurianus*): 上海酿造科学研究所; 白砂糖(食品级): 广东大华糖业有限公司; 95%食用酒精: 牡丹江白酒厂; 果胶酶(酶活30 000 U/g): 德国三颗星食品公司; 2-甲基-3-庚酮(色谱纯): 上海源叶生物科技有限公司; C<sub>7</sub>~C<sub>10</sub>正构烷烃(色谱纯): 美国Sigma公司。

## 1.2 仪器与设备

JA10003N分析天平: 民桥精密科学仪器有限公司; BSA124S-CW电子天平: 赛多利斯科学仪器有限公司; HHS电热恒温水浴锅: 江苏省医疗器械厂; TDZ5-WS高速离心机: 湖南湘仪实验仪器有限公司; PEN3型电子鼻: 德国AIRSENSE公司; 7890B-5977B气相色谱与质谱联用仪: 美国Agilent公司; 50/30 μm DVB/CAR on PDMS萃取头、HS-SPME顶空固相微萃取装置: 美国Supelco公司。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 柑橘果醋发酵工艺流程及操作要点

活化酵母菌 醋酸菌液  
↓ ↓  
柑橘→去皮→榨汁→过滤→调糖→酒精发酵→醋酸发酵→  
柑橘果醋→杀菌→柑橘果醋成品

操作要点:

柑橘: 选择无霉烂、成熟适度的果实。

去皮、榨汁、过滤: 柑橘去皮后将果肉榨汁, 用120目滤布过滤。

调糖: 在柑橘果汁中添加白砂糖, 调整糖度为20 °Bx。

活化酵母菌: 35~38 °C无菌蒸馏水中加入10%干酵母和0.2%白砂糖, 充分搅拌, 确保酵母完全溶解, 盖上保鲜膜在35~38 °C条件下水浴活化20~30 min。

酒精发酵: 在无菌条件下, 柑橘果汁中加入0.02%活化后的酵母, 然后室温(20~24 °C)条件下密封发酵至醋酸发酵所需要的酒精度。

醋母培养: 无菌环境中将醋酸菌接入醋酸菌活化培养基, 在30 °C条件下进行恒温培养至醋酸菌菌落数>10<sup>8</sup> CFU/mL。

醋酸发酵: 按10% (V/V)的接种量将醋酸菌液接种至酒精度为6%vol的柑橘果酒中, 32 °C条件下进行发酵, 每隔12 h取样测定总酸含量, 至两次测定结果不再增加时结束发酵。

柑橘果醋杀菌: 70 °C条件下杀菌30 min。

贮存: 在无菌的条件下进行灌装, 常温下贮存, 即得成品。

### 1.3.2 四种不同发酵基质的组成及其制备

柑橘果醋四种不同发酵基质的组成及其制备方法见表1。

表1 不同果醋的实验设计  
Table 1 Experimental design of different fruit vinegar

四种果醋名称	代号	发酵基质组成及制备
食用酒精发酵柑橘果醋	EACV	柑橘果汁中加食用酒精, 将整个发酵基质调成酒精浓度6%vol后接种醋酸菌液。
酒醋连续发酵柑橘果醋	WVCV	柑橘发酵至酒精度6%vol果酒时, 接种醋酸菌液开始发酵果醋。
酒汁混合发酵柑橘果醋	WJCV	柑橘发酵成12%vol果酒再用果汁稀释整个发酵基质酒精度为6%vol, 接种醋酸菌液。
酒水混合发酵柑橘果醋	WWCV	柑橘发酵成12%vol果酒再用水稀释整个发酵基质酒精度为6%vol, 接种醋酸菌液。

### 1.3.3 四种不同发酵基质的柑橘果醋嗅觉成分测定方法

柑橘果醋嗅觉成分测定以柑橘果汁(citrus juice, CJ)和柑橘果酒(citrus wine, CW)为参比, 参考董画等<sup>[9]</sup>的方法, 改动如下: 传感器清洗时间为260 s, 检测时间为100 s。对四种柑橘果醋的嗅觉成分进行测定, 电子鼻传感器名称及所对应的嗅觉成分如表2所示。

表2 电子鼻传感器名称及所对应的嗅觉成分

Table 2 Name of the electronic nose sensor and the corresponding olfactory components

序号	传感器名称	传感器响应的物质
X1	W1C	芳香类
X2	W5S	氮氧化合物
X3	W3C	氨基芳香成分
X4	W6S	氢气
X5	W5C	烷烃类芳香成分
X6	W1S	甲烷

续表

序号	传感器名称	传感器响应的物质
X7	W1W	硫化物
X8	W2S	醇类
X9	W2W	有机硫化物
X10	W3S	烷烃

### 1.3.4 四种柑橘果醋HS-SPME-GC-MS测定方法

HS-SPME条件: 取0.5 mL柑橘果醋样品于顶空瓶中, 50 °C条件下以250 r/min搅拌15 min, 然后在50 °C下用50/30 μm DVB/CAR on PDMS萃取头萃取30 min。

GC-MS条件: DB-wax毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样温度为260 °C; 程序升温为40 °C保持5 min, 以5 °C/min升至220 °C, 以20 °C/min升至250 °C, 保持2.5 min; 不分流进样。载气: 高纯氦气(He); 流量: 1 mL/min。

接口温度和离子源温度分别为260 °C和230 °C; 四级杆

温度为150℃;电离方式为电子电离(electron ionization, EI)源,电子能量70 eV;扫描质量范围20~400 m/z<sup>[6]</sup>。

本实验对检测结果根据匹配度、保留指数(retention index, RI)进行定性;采用2-甲基-3-庚酮进行半定量计算挥发性物质的浓度,计算公式如下:

$$X = \frac{A \times C}{A_0}$$

式中: X为挥发性物质的质量浓度, μg/L; A为挥发性物质的峰面积; C为2-甲基-3-庚酮的质量浓度, μg/L; A<sub>0</sub>为2-甲基-3-庚酮的峰面积。

### 1.3.5 数据处理

四种柑橘果醋挥发性成分的相关数据通过Excel 2019和SPSS 21软件进行统计分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 四种不同发酵基质的柑橘果醋主成分分析

柑橘果汁、柑橘果酒和四种柑橘果醋的电子鼻主成分分析(principal component analysis, PCA)结果见图1。结果表明,PC1和PC2方差累计贡献率为99.49%,保留了几乎所有的原始信息。柑橘果汁、柑橘果酒和柑橘果醋在PC1和PC2上均能很好的区分开,四种柑橘果醋也能很好的分开。EACV在PC1轴与柑橘果汁的距离较近,说明EACV比其他三种柑橘果醋更相近于柑橘果汁的气味。WJCV和WWCV在PC1轴与果酒气味更接近,WVCV气味介于EACV和WJCV、WWCV之间。样品在PC2轴距离较近,差异不大,说明样品嗅觉成分差异主要体现在第一主成分上。

通过SPSS对电子鼻传感器响应值进行主成分分析,得到主成分表达式:第一主成分=0.918X<sub>1</sub>+0.891X<sub>2</sub>+0.905X<sub>3</sub>-0.553X<sub>4</sub>+0.870X<sub>5</sub>+0.945X<sub>6</sub>+0.723X<sub>7</sub>+0.901X<sub>8</sub>+0.715X<sub>9</sub>-0.690X<sub>10</sub>;第二主成分=0.375X<sub>1</sub>-0.068X<sub>2</sub>+0.416X<sub>3</sub>+0.734X<sub>4</sub>+0.488X<sub>5</sub>+

0.319X<sub>6</sub>-0.620X<sub>7</sub>+0.434X<sub>8</sub>-0.668X<sub>9</sub>+0.647X<sub>10</sub>。由第一主成分公式可知,W1C、W3C、W1S和W2S四个传感器对第一主成分方差贡献率较大,结合表1可以看出,四种柑橘果醋的芳香类、氮氧化合物、氨基芳香成分、烷烃类芳香成分、甲烷和醇类对柑橘果醋的嗅觉成分贡献率较大。

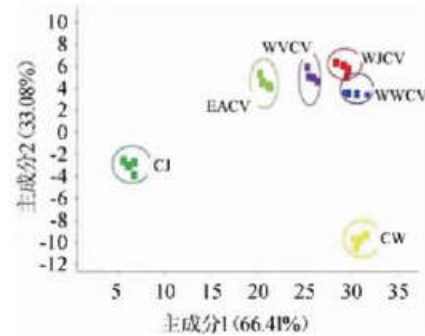


图1 四种柑橘果醋电子鼻主成分分析图

Fig. 1 PCA diagram of four citrus fruit vinegar electronic nose

### 2.2 四种不同发酵基质柑橘果醋挥发性成分种类和含量分析

四种柑橘果醋的主要挥发性成分结果见表3。由表3可知,四种柑橘果醋中共检测出138种挥发性成分,包括酯类物质34种、醇类物质37种、酸类物质20种、醛类物质8种、酚类物质13种、烃类物质10种和其他类物质16种。EACV检出挥发性物质52种,质量浓度为23 429.75 μg/L; WVCV检出85种,质量浓度为64 609.52 μg/L; WJCV检出66种,质量浓度为29 117.97 μg/L; WWCV检出60种,质量浓度为39 012.34 μg/L。挥发性风味物质的质量浓度高低顺序依次为:WVCV>WWCV>WJCV>EACV,这说明不同发酵基质果醋其挥发性成分种类和质量浓度均不同。

表3 四种柑橘果醋的挥发性成分  
Table 3 Volatile components of four citrus fruit vinegars

序号	化合物	保留时间/min	RI值	匹配度	挥发性物质质量浓度/(μg·L <sup>-1</sup> )				风味特征
					EACV	WVCV	WJCV	WWCV	
酯类物质									
1	乙酸甲酯	2.60	864.35	945	-	196.03±5.66	167.94±6.34	197.26±4.33	甜果味 <sup>[7]</sup>
2	丙酸丙酯	4.07	934.18	861	-	-	3.52±0.00	-	
3	乙酸异戊酯	9.07	1 118.50	889	9.01±0.01	356.95±5.33	433.84±5.78	668.26±9.01	香蕉味 <sup>[8]</sup>
4	正己酸乙酯	12.37	1 216.70	958	34.26±0.34	-	-	-	有水果香气味 <sup>[9]</sup>
5	十二酸乙酯	28.24	1 841.10	843	16.41±0.23	-	-	-	果香肥皂味 <sup>[10]</sup>
6	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	28.96	1 875.40	868	12.90±0.03	-	-	11.62±0.44	
7	磷酸三丁酯	29.92	1 921.90	866	3.01±0.00	-	-	-	
8	甘油单肉豆蔻酸酯	31.48	1 999.60	837	0.57±0.00	-	-	-	
9	邻苯二甲酸二丁酯	42.84	2 637.70	931	3.28±0.00	-	-	3.94±0.00	
10	乙酸异丁酯	5.78	1 010.80	827	7.16±0.00	54.27±1.11	53.33±2.13	74.06±1.12	
11	乙酸乙酯	3.17	891.35	912	3.75±0.00	1.86±0.00	10.55±0.41	1 292.00±12.23	
12	乙酸苯乙酯	27.52	1 807.20	888	12.44±0.12	100.50±3.67	173.53±1.98	203.23±2.43	蜜蜂玫瑰香味 <sup>[11]</sup>

续表

序号	化合物	保留时间/ min	RI值	匹配 度	挥发性物质质量浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )				风味特征
					EACV	WVCV	WJCV	WWCV	
13	苯乙酸乙酯	26.89	1 778.10	808	-	13.89±0.11	22.60±0.99	20.89±1.11	
14	丁二酸二乙酯	24.50	1 671.70	944	-	-	21.70±0.04	35.04±1.34	
15	异氰酸甲酯	4.45	952.11	846	-	-	1.92±0.02	-	
16	乙酰乙酸甲酯	2.51	859.92	956	-	-	-	180.13±3.70	
17	酞戊二酸辛酯	10.08	1 148.20	865	-	0.85±0.00	-	-	
18	乙酸3-乙氧基丙酯	16.43	1 353.10	819	-	4.02±0.00	3.77±0.00	7.16±0.01	
19	N-(3-氧辛酰基)-L-高丝氨酸内酯	18.99	1 446.90	803	-	0.19±0.00	-	-	
20	苯甲酸乙酯	24.16	1 656.80	874	-	25.51±1.89	-	-	
21	顺-2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)-2-环己烯-1-醇乙酸酯	25.81	1 729.30	843	-	22.23±1.00	-	-	清新留兰香 <sup>[7]</sup>
22	N-(3-氧辛酰基)-L-高丝氨酸内酯	26.09	1 742.00	892	-	5.61±0.00	-	-	
23	丙二酸单乙酯	26.31	1 752.20	920	-	4.07±0.00	-	-	
24	4-戊烯-1-乙酸酯	13.18	1 243.10	812	-	-	2.19±0.00	1.66±0.00	
25	4-羟乙酰乙酸内酯	6.87	1 047.40	903	-	0.26±0.00	0.92±0.00	0.45±0.00	
26	乙酸2-甲基丁酯	9.05	1 118.20	861	-	-	68.91±3.11	93.85±1.34	
27	乙酸丙酯	4.74	965.82	907	-	-	-	40.74±2.08	
28	月桂酸乙酯	28.26	1 842.10	833	-	70.06±4.78	-	-	
29	4-羟基丁酸内酯	23.25	1 617.80	872	-	-	5.52±0.00	11.25±1.00	
30	甲氧基乙酸甲酯	16.16	1 343.40	883	-	-	1.83±0.00	-	
31	反式-2-辛烯酸乙酯	18.62	1 432.70	982	-	-	642.20±0.00	-	
32	戊二酸二甲酯	19.60	1 470.30	827	-	-	0.43±0.00	-	
33	丙酮酸丁酯	29.15	1 884.40	808	-	-	1.32±0.00	-	
34	4-乙酰氧基丁酸乙酯	25.56	1 718.30	828	-	-	13.95±1.03	18.86±2.01	
醇类物质									
1	乙醇	3.97	929.54	828	5.99±0.00	-	2.16±0.00	186.53±0.01	
2	3-乙基-3-戊醇	4.44	951.48	891	0.51±0.00	-	-	-	
3	甲醇	3.34	899.37	836	2.03±0.00	36.55±1.25	9.75±0.01	-	
4	3,5,5-三甲基己醇	5.46	1 000.00	883	0.64±0.00	1.43±0.00	-	-	
5	2-丙基-1-庚醇	8.27	1 094.60	916	50.85±2.09	3.89±0.00	9.34±0.01	2.98±0.00	
6	甲基异丁醇	8.69	1 107.70	810	1.59±0.00	-	-	-	
7	2-甲基-1-丁醇	12.53	1 222.10	905	9.54±1.09	190.44±11.00	114.59±9.89	145.54±9.76	
8	异戊醇	12.61	1 224.40	898	17.00±1.11	867.26±11.98	505.30±3.21	858.89±5.64	酒精味 <sup>[8]</sup>
9	2-甲基-2-己醇	21.56	1 548.10	870	0.11±0.00	-	-	-	
10	2-癸醇	22.65	1 592.60	869	14.60±1.78	6.79±0.01	4.15±0.00	12.88±1.01	
11	8-氯-1-辛醇	26.62	1 766.10	810	4.59±0.00	-	-	-	
12	苯乙醇	29.61	1 906.40	924	107.58±9.01	920.60±11.03	717.59±12.01	932.30±13.98	梅花香味 <sup>[9]</sup>
13	反式-橙花叔醇	32.23	2 038.20	930	30.49±1.34	87.14±3.45	53.73±2.19	56.93±5.10	花香味 <sup>[10]</sup>
14	2-(4-甲基-3-环己烯基)-2-丙醇	25.04	1 694.80	943	46.36±1.20	26.61±1.89	49.40±1.89	19.03±1.09	
15	2,4,4-三甲基戊醇	5.47	1 000.40	902	-	0.90±0.00	0.23±0.00	-	
16	2-甲基-2-己醇	8.28	1 095.10	852	-	-	1.14±0.00	-	
17	异丁醇	8.70	1 107.90	922	-	57.43±2.34	23.82±1.34	32.53±2.11	
18	6-甲基-2-庚醇	14.24	1 277.50	899	-	6.82±0.34	1.39±0.00	-	
19	2-甲基-2-丙醇	16.09	1 340.90	833	-	-	0.82±0.00	-	
20	8-氯-1-辛醇	19.53	1 467.50	878	-	-	2.77±0.00	-	
21	2-乙基己醇	20.09	1 488.80	804	-	-	3.44±0.00	-	
22	芳樟醇	21.48	1 544.80	964	60.81±5.12	57.56±2.89	63.89±6.40	32.78±3.09	

续表

序号	化合物	保留时间/ min	RI值	匹配 度	挥发性物质质量浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )				风味特征
					EACV	WVCV	WJCV	WWCV	
23	2-丙基-1-庚醇	22.69	1 594.00	924	-	3.95±0.00	5.12±0.01	6.36±0.19	
24	3-甲基-1-己醇	30.88	1 969.50	806	-	-	3.27±0.00	-	
25	3-甲基-2-丁醇	32.39	2 046.40	891	-	8.15±0.19	2.88±0.08	-	
26	丙醇	6.69	1 041.60	811	-	-	-	0.17±0.00	
27	3-辛醇	14.24	1 277.30	899	-	-	-	1.65±0.00	
28	(2S,3S)-(+)-2,3-丁二醇	16.16	1 343.40	844	-	-	-	1.97±0.00	
29	4-甲基-3-庚醇	7.23	1 059.60	829	-	0.06±0.00	-	-	
30	D-(+)-阿糖醇	8.58	1 104.40	830	-	0.31±0.00	-	-	
31	3-戊醇	16.08	1 340.40	851	-	1.13±0.00	-	-	
32	2,3-丁二醇	16.55	1 357.40	821	-	2.22±0.00	-	-	
33	4-甲基-3-庚醇	19.26	1 457.30	892	-	0.01±0.00	-	-	
34	2,2-二甲基-5-己烯-3-醇	19.53	1 467.50	800	-	4.64±0.00	-	-	
35	2-乙基己醇	20.08	1 488.60	862	-	5.54±0.00	-	-	
36	L-香芹醇	28.70	1 863.20	838	-	16.96±0.89	-	-	
37	10-氯-1-癸醇	34.82	2 175.30	826	-	20.37±1.45	-	-	
酸类物质									
1	丙戊酸	16.23	1 345.90	929	0.22±0.00	-	-	0.73±0.00	
2	乙酸	18.03	1 410.50	923	20 024.19±289.78	21 138.72±249.01	17 012.26±261.11	22 475.14±213.08	醋酸气味 <sup>[21]</sup>
3	异丁酸	21.94	1 563.70	927	22.89±1.11	80.69±4.09	56.59±2.00	40.26±2.89	脂肪香味 <sup>[22]</sup>
4	丁酸	23.37	1 622.90	957	38.83±2.89	47.83±1.98	37.00±1.00	55.42±1.78	臭味 <sup>[22]</sup>
5	异戊酸	24.36	1 665.60	893	58.39±3.09	727.22±10.98	477.72±7.01	186.57±5.89	汗味 <sup>[22]</sup>
6	2-甲基丁酸	24.38	1 666.30	933	64.26±5.22	731.92±15.09	-	-	干酪果香味 <sup>[21]</sup>
7	L-丙氨酰甘氨酸	0.22	751.06	999	0.51±0.01	-	-	-	
8	琥珀酸	6.86	1 047.20	881	-	1.54±0.00	-	-	
9	曲酸	7.85	1 080.60	915	-	1.48±0.00	-	-	
10	甲氧基乙酸	16.15	1 343.10	887	-	1.54±0.00	-	-	
11	D-(-)-柠檬酸	17.09	1 376.40	977	-	1.38±0.00	-	-	
12	十三烷二酸	18.91	1 443.90	935	-	7.85±0.00	-	-	
13	丙酸	21.18	1 532.50	848	-	112.94±6.09	44.18±2.89	44.43±3.78	脂肪香味 <sup>[21]</sup>
14	2-(3-吡啶)-4-甲基噻唑-5-羧酸	27.02	1 784.10	910	-	203.85±10.98	-	-	
15	正己酸	28.25	1 841.50	943	-	138.16±5.09	25.75±1.33	19.47±1.98	奶酪脂肪味 <sup>[21]</sup>
16	辛酸	32.58	2 056.30	952	-	324.27±10.87	34.65±0.00	63.63±3.09	腐败的奶酪味 <sup>[21]</sup>
17	1,3-丙酮二羧酸	38.00	2 354.50	846	-	2.61±0.00	-	-	
18	N-甲基氨基乙酸	1.68	820.68	929	-	-	65.10±1.93	-	辛辣和涩味 <sup>[21]</sup>
19	甘氨酸苯基丙氨酸	23.75	1 639.40	850	-	-	-	5.14±0.19	
20	N-异戊酰氨基乙酸	17.72	1 398.70	821	-	-	-	0.29±0.00	
醛类物质									
1	2-甲基丁醛	3.51	907.39	802	0.57±0.00	-	2.51±0.00	-	
2	壬醛	17.18	1 379.40	829	6.62±0.12	6.04±0.10	8.83±0.04	-	
3	丁醛	18.64	1 433.60	982	672.31±9.87	759.22±9.33	-	845.33±10.98	可可味 <sup>[21]</sup>
4	苯甲醛	20.60	1 508.90	959	24.11±1.01	61.44±1.76	58.67±0.21	105.97±4.99	苦杏仁味 <sup>[21]</sup>
5	乙醛	1.99	835.23	905	-	310.68±7.55	-	464.61±7.55	青苹果味 <sup>[21]</sup>
6	异戊醛	3.58	910.97	837	-	1.18±0.00	-	-	
7	环己基甲醛	23.28	1 619.30	847	-	6.13±0.09	-	-	
8	正戊醛	3.59	911.18	824	-	-	0.47±0.00	-	

续表

序号	化合物	保留时间/ min	RI值	匹配 度	挥发性物质质量浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )				风味特征
					EACV	WVCV	WJCV	WWCV	
酚酮类物质									
1	3-羟基-2-丁酮	14.89	1 298.60	897	46.21±0.56	179.71±3.09	208.12±9.02	141.72±4.55	焦糖味 <sup>[24]</sup>
2	丙酮	17.13	1 377.70	847	172.74±7.09	225.94±6.89	88.67±3.89	66.41±1.22	
3	2-壬酮	35.85	2 231.80	808	3.27±0.00	-	-	-	
4	2,6-二叔丁基对甲酚	29.57	1 904.60	900	107.25±4.09	916.97±10.01	715.09±7.02	930.50±7.66	辛辣味 <sup>[24]</sup>
5	2,3-丁二酮	4.76	966.88	904	-	1.99±0.00	2.07±0.00	-	
6	2-甲基-5-(1-甲基乙烯基)环己酮	22.83	1 599.60	924	-	40.04±0.29	-	-	
7	4-甲基苯丁酮	28.13	1 835.80	855	-	1.40±0.00	-	0.89±0.00	
8	2-羟基-5-甲基苯乙酮	35.56	2 215.70	849	-	15.87±0.04	-	-	
9	2-十五烷酮	35.85	2 231.80	846	-	13.80±0.09	-	12.31±1.00	
10	2,4-二叔丁基苯酚	37.15	2 304.90	907	-	33.35±1.09	22.78±1.21	30.46±0.97	
11	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	34.99	2 184.60	921	-	196.85±4.76	39.27±0.89	43.38±1.11	丁香味 <sup>[24]</sup>
12	4,6-二叔丁基间苯二酚	44.58	2 739.20	831	-	21.78±1.09	14.44±1.00	-	
13	反式香芹酚	28.07	1 833.30	871	-	-	-	19.24±1.34	
烃类物质									
1	正己烷	1.81	826.58	892	150.37±1.32	-	-	-	甜橙 <sup>[27]</sup>
2	右旋萜二烯	10.78	1 168.50	947	45.76±2.01	-	17.45±1.34	-	柠檬香气 <sup>[27]</sup>
3	2-溴-2-甲基丁烷	15.69	1 326.90	814	1.05±0.00	-	-	-	
4	十一烷	20.07	1 488.30	822	8.94±0.07	-	-	-	
5	1-石竹烯	22.36	1 580.50	863	12.92±0.67	-	-	-	丁香花味 <sup>[28]</sup>
6	萜品烯	12.25	1 212.70	847	5.38±0.09	-	-	-	
7	十甲基环五硅氧烷	10.91	1 172.50	875	-	11.22±0.21	8.35±0.23	8.55±0.89	刺激性气味 <sup>[28]</sup>
8	1,2,4-三甲基苯	15.35	1 314.80	853	-	7.81±0.11	-	-	
9	1-异丙烯基-3-甲基苯	18.34	1 422.20	903	-	12 447.99±56.98	-	-	
10	4,7-二甲基十一烷	17.37	1 386.30	820	-	-	-	17.35±1.11	
其他类物质									
1	亚氨基脲	15.22	1 310.20	918	3.95±0.00	30.77±1.67	0.98±0.00	1.53±0.10	
2	四甲基胍	18.49	1 428.00	839	1 268.14±12.89	-	-	-	
3	月桂胺	25.09	1 697.10	886	1.90±0.00	-	-	-	
4	棕榈胺	4.45	951.90	880	-	3.22±0.10	-	-	
5	甲氧基苯基脲	27.02	1 784.30	811	223.14±10.34	226.47±9.34	196.37±7.89	211.96±10.00	霉味 <sup>[26]</sup>
6	氟啶唑	30.41	1 946.10	871	7.18±0.23	-	-	8.93±0.01	
7	2,5-二甲氧基-4-异丙基噻吩乙胺	41.02	2 531.20	892	3.17±0.00	-	-	-	
8	异丁酸酐	6.77	1 044.20	824	-	1.55±0.00	-	-	
9	2-乙基四氢呋喃	13.47	1 252.40	816	-	1.25±0.00	-	-	
10	双甘氨酸	17.17	1 379.20	823	-	5.67±0.10	-	-	
11	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	18.51	1 428.80	861	-	1 176.11±23.89	6 758.71±54.73	8 046.71±78.09	
12	乙酸铵	18.10	1 412.90	838	-	21 114.06±76.89	-	-	
13	1,1,5-三甲基-1,2-二氢萘	25.90	1 733.30	872	-	14.22±1.67	-	-	
14	2,3-二氢苯并呋喃	38.42	2 379.50	877	-	68.10±7.55	10.79±0.11	13.65±0.43	
15	2,5-二甲氧基-4-异丙基噻吩乙胺	41.02	2 531.20	941	-	3.63±0.00	4.40±0.14	-	
16	乙酰胆碱	17.10	1 376.70	856	-	-	2.00±0.00	0.82±0.00	

注:-表示未检出。

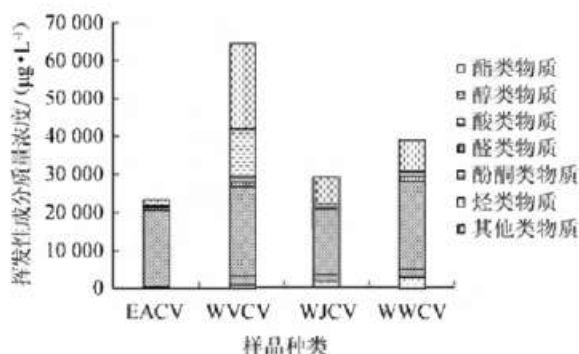


图2 四种柑橘果醋中挥发性成分的质量浓度

Fig. 2 Mass concentration of volatile components in four citrus fruit vinegars

### 2.2.1 四种柑橘果醋中酸类化合物分析

由图2和表3可知,四种柑橘果醋挥发性风味物质中酸类化合物均含量最高,是决定果醋风味的重要化合物。EACV、WVCV、WJCV、WWCV酸类物质分别检出7种、15种、8种、10种酸类化合物,质量浓度分别为20 209.29  $\mu\text{g/L}$ 、23 522.00  $\mu\text{g/L}$ 、17 753.25  $\mu\text{g/L}$ 、22 891.08  $\mu\text{g/L}$ 。四种柑橘果醋酸类物质浓度高低依次为WVCV>WWCV>EACV>WJCV。由此可见,四种柑橘果醋的酸类物质质量浓度占比较大,对果醋风味贡献较大。

### 2.2.2 四种柑橘果醋中醇类化合物分析

果醋中的醇类物质一部分来自于自身的发酵基质,另一部分则是醋酸菌在发酵过程中微生物代谢水解产生的,丰富了果醋的味道<sup>[9]</sup>。由图2和表3可知,EACV、WVCV、WJCV、WWCV醇类物质分别检出15种、24种、20种、14种,质量浓度分别为352.69  $\mu\text{g/L}$ 、2 326.76  $\mu\text{g/L}$ 、1 574.78  $\mu\text{g/L}$ 、2 290.54  $\mu\text{g/L}$ 。四种柑橘果醋醇类物质质量浓度高低依次为WVCV>WWCV>WJCV>EACV。由此可见,WVCV、WJCV和WWCV中的醇类物质种类和质量浓度远高于EACV,醇香风味更加丰厚。

### 2.2.3 四种柑橘果醋中酯类化合物的分析

酯类物质是乙酰辅酶A与氨基酸反应生成的高级醇的反应产物,是果醋中的特殊性香气成分<sup>[9]</sup>。由图2和表3可知,EACV酯类物质检出10种,质量浓度为102.79  $\mu\text{g/L}$ ;WVCV酯类物质检出15种,质量浓度为856.30  $\mu\text{g/L}$ ;WJCV酯类物质检出19种,质量浓度为1 629.97  $\mu\text{g/L}$ ;WWCV酯类物质检出17种,质量浓度为2 860.40  $\mu\text{g/L}$ 。四种柑橘果醋酯类物质质量浓度高低依次为WVCV>WJCV>WWCV>EACV。由此可见,EACV中醇类物质种类和质量浓度均低于WVCV、WJCV和WWCV,这说明EACV的酯类风味不如其他三种柑橘果醋丰富浓厚。

### 2.2.4 四种柑橘果醋中醛类化合物的分析

由图2和表3可知,EACV醛类物质检出4种,质量浓度为703.61  $\mu\text{g/L}$ ;WVCV醛类物质检出6种,质量浓度为

1 144.69  $\mu\text{g/L}$ ;WJCV醛类物质检出4种,质量浓度为7048  $\mu\text{g/L}$ ;WWCV醛类物质检出3种,质量浓度为1 415.91  $\mu\text{g/L}$ 。四种柑橘果醋醛类物质质量浓度高低依次为WVCV>WJCV>EACV>WWCV。四种柑橘果醋中检测出的醛类物质的种类及质量浓度均较少。

### 2.2.5 四种柑橘果醋中酚酮类、烃类及其他类化合物的分析

由表3可知,四种柑橘果醋酚酮类物质分别检出4、11、7和8种,其中EACV的酚酮类物质含量及种类低于其他三种柑橘果醋,且WVCV、WJCV和WWCV中酚酮类化合物含量及种类均有所不同,WVCV的酚酮类化合物种类及含量最高,挥发性风味更加丰富。

烃类及其他类物质多数是醋酸菌代谢产生的中间产物,少数为原料本身的化合物,几乎都属于单链烷烃无味或带有刺激性气味对柑橘果醋醋体影响不大<sup>[9]</sup>。

## 3 讨论

实验结果表明,不同的发酵基质对柑橘果醋挥发性风味物质的种类及含量具有较大的差异,其差异的原因是否与其他因素有关,还有待于后续的研究。

其次,WVCV、WJCV和WWCV的挥发性物质种类及含量均高于EACV,而前者三种果醋均具有酵母发酵的过程,酵母发酵阶段可能会增加一些芳香类物质,如醇类物质、酯类物质等,使果醋挥发性风味更加丰富。

四种不同发酵基质的柑橘果醋其风味也各不相同,实验结果表明,EACV虽然挥发性成分的种类及含量不及其他三种柑橘果醋,但是其气味与柑橘果汁更为接近,其他三种柑橘果醋只有正常果醋的酸味而鲜有柑橘果汁的气味。

## 4 结论

四种柑橘果醋中共检测出138种挥发性风味物质,包括酯类、醇类、酸类、醛类、酚酮类、烃类和其他类物质;发酵基质不同的四种柑橘果醋总挥发性成分种类和质量浓度均不同,其质量浓度高低顺序依次为:WVCV>WWCV>WJCV>EACV。

四种发酵基质不同的柑橘果醋其酸类、醇类、酯类、醛类、酚类、酮类、烃类和其他类物质种类和质量浓度也不同,酸类物质质量浓度占比较大,对果醋风味贡献较大。其中,酸类物质质量浓度高低依次为WVCV>WWCV>EACV>WJCV;醇类物质质量浓度高低依次为WVCV>WWCV>WJCV>EACV;酯类物质质量浓度高低依次为WVCV>WJCV>WWCV>EACV;醛类物质质量浓度高低依次为WVCV>WJCV>EACV>WJCV;酚、酮类、烃类及其他类化合物质量浓度也不同。

## 参考文献:

[1] 赵晓春. 加强产业化建设,做强中国果业[J]. 中国果业信息, 2017, 34 (1): 7.  
[2] 沈兆敏. 世界柑橘产销现状及做强我国柑橘产业的建议[J]. 果农之友,

- 2020(3):1-3.
- [3] 王松林,彭荣,崔榕,等.类柠檬苦素生物转化与脱苦研究进展[J].食品科学,2015,36(9):279-283.
- [4] 晏敏,周宇,贺肖寒,等.柑橘籽中柠檬苦素及类似物的生物活性研究进展[J].食品与发酵工业,2018,44(2):290-296.
- [5] 杨馨悦,杨宇驰,周秀娟,等.柑橘果醋发酵条件的优化及其成分分析[J].中国调味品,2020,45(10):75-79.
- [6] 孙优兰,黄永光,唐东亚,等.基于香气活性值及感官属性对金银花尾酒酿造风味食醋特征的分析[J].食品与发酵工业,2019,45(15):233-242.
- [7] 严宝冬,朱丹,牛广财,等.黑加仑果醋香气成分的GC/MS分析[J].中国调味品,2012,37(6):92-94.
- [8] AL-DALALI S, ZHENG F, LI H, et al. Characterization of volatile compounds in three commercial Chinese vinegars by SPME-GC-MS and GC-O [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2019, 112: 108264.
- [9] GONZALEZ VIEJO C, FUENTES S, TORRICO D D, et al. Chemical characterization of aromas in beer and their effect on consumers liking[J]. *Food Chem*, 2019, 293: 479-485.
- [10] 孙娜.三种发酵方式柑橘果醋品质及细菌微生物多样性的研究[D].延吉:延边大学,2020.
- [11] 王丹,赵康云,薛虎贵,等.啤酒糟苹果醋不同发酵阶段挥发性香气成分及抗氧化性变化分析[J].中国酿造,2020,39(9):136-141.
- [12] 韦璐,孙钦菊,杨昌鹏,等.香蕉果醋连续固定化发酵过程中挥发性香气成分含量变化[J].食品与机械,2021,37(3):22-28.
- [13] 卜智斌,徐玉娟,温靖,等.骏枣果醋发酵过程中营养品质变化及风味成分分析[J].中国酿造,2020,39(10):84-89.
- [14] 高鹏岩,刘瑞山,张晓娟,等.酵母对苹果汁发酵果醋不同阶段风味影响的分析[J].中国调味品,2019,44(7):20-24.
- [15] 董画,何雨,薛桂新.电子鼻技术对山葡萄酒酒龄的识别[J].中国酿造,2018,37(10):87-92.
- [16] 郝红梅,张生万,郭彩霞,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析山楂果醋易挥发成分[J].食品科学,2016,37(2):138-141.
- [17] 郝玉洁.诺丽果控温发酵过程的研究及产物对急性酒精性肝损伤的预防[D].无锡:江南大学,2018.
- [18] 杨辉,王婷婷,赵敏,等.非酿酒酵母发酵海红果酒的特性研究[J].陕西科技大学学报,2021,39(1):52-57.
- [19] 马娜,王星晨,孔彩琳,等.胶红酵母与酿酒酵母共发酵对干红葡萄酒香气与色泽的影响[J].食品科学,2021,42(2):97-104.
- [20] 柳蓝,李紫琳,吕志红,等.儿童嗅觉心理物理测试的研究现状[J].中华耳鼻咽喉头颈外科杂志,2020,55(6):645-648.
- [21] 杨雪,李明月,张雪楠,等.皂土对樱桃发酵酒品质的影响[J].食品工业,2021,42(1):20-23.
- [22] 李红娟,孔维府,周新明,等.蛇龙珠新品系葡萄酒香气成分分析及评价[J].中国酿造,2020,39(12):164-170.
- [23] 杨辉,王婷婷,赵敏,等.非酿酒酵母发酵海红果酒的特性研究[J].陕西科技大学学报,2021,39(1):52-57.
- [24] 刘琦.不同酿造因子对‘贵人香’干白葡萄酒挥发性香气化合物的影响研究[D].兰州:甘肃农业大学,2019.
- [25] 沙坤.新疆风干牛肉质量特征及风味形成机制的研究[D].北京:中国农业科学院,2015.
- [26] 章之柱,尹金彦,孟洋,等.桑葚果园中酿酒酵母的分离鉴定及特性研究[J].食品与发酵工业,2020,46(14):148-155.
- [27] 谢苏燕.东北地区主栽山葡萄品种酿造烈酒的品质评价[D].北京:中国农业科学院,2020.
- [28] 许青莲,郭训练,蒋子敬,等.HS-SPME-GC-MS结合智鼻对不同产地苦荞茶香气成分分析与鉴别[J].食品与发酵工业,2017,43(8):233-239.
- [29] 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]. *Anal Chim Acta*, 2006, 563(1): 154-164.
- [30] 海金萍,刘钰娜,邱松山.三华李果酒发酵工艺的优化及香气成分分析[J].食品科学,2016,37(23):222-229.