树莓果酒中游离态和键合态香气物质的鉴定及GC-O分析

董曼，任婧楠，杨子玉，台亚楠，邵晋辉，潘思轶，范刚

（环境食品学教育部重点实验室，华中农业大学食品科技学院，湖北武汉 430070）

摘要：采用 Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (SPME-GC-MS)研究了自然发酵和接种发酵树莓酒中的香气物质，并对其进行感官分析，GC-O 确定特征香气活性物质。结果表明，自然发酵、接种发酵树莓酒和模拟酒的香气轮廓相似，醇香最突出，但与树莓汁感官分析相差很大。发酵后，有 15 种香气物质消失，但产生了具有醇香味的酯类物质。自然发酵和接种发酵果酒中分别检出 19、18 种游离态香气物质，其中酯类最多；发现 3 和 5 种键合态香气物质，主要为苯系物。采用 GC-O 嗅闻技术分别从模拟酒、自然发酵和接种发酵果酒中检出到 10、21 和 17 种游离态香气活性物质，并鉴定出其中的 8 种、18 种和 14 种化合物，主要为乙酸乙酯、苯乙醇等。从自然发酵和接种发酵树莓果酒键合态组分中分别检出了 5 种和 8 种有气味的物质，并鉴定出了其中的 3 种和 4 种化合物，主要为庚酸、苯甲酸等。

关键词：树莓果酒；游离态香气物质；键合态香气物质；GC-O

文章篇号：1673-9078(2015)12-345-354 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.052

Identification of Free and Bound Aroma Compounds in Raspberry Wine by Gas Chromatography-olfactometry

DONG Man, REN Jing-nan, YANG Zi-Yu, TAI Ya-nan, SHAO Jin-hui, PAN Si-yi, FAN Gang

(Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry was used to analyze the type and content of free and bound aroma compounds in raspberry juice after spontaneous and inoculated fermentation. Sensory analysis was also performed. In addition, Gas chromatography-olfactometry (GC-O) was used to identify their volatiles. The results showed that volatiles in spontaneous and inoculated fermentation wines were similar to those in control wines, where alcohol was the most prominent mellow. However, obvious differences were detected in sensory analysis. After fermentation, 15 volatiles disappeared, but new aromatic esters were detected. GC-O analysis revealed that 10, 21, and 17 free aroma compounds were detected in control, spontaneous, and inoculated raspberry wines, respectively. Of these compounds, eight, 18 and 14 volatiles were identified as ethyl acetate and phenylethyl alcohol, respectively. There were five and eight volatiles found in bound state, while and 3 and 4 compounds were detected respectively, including heptanoic acid and benzenecarboxylic acid.

Key words: raspberry wine; free aroma compounds; bound aroma compounds; gas chromatography–olfactometry

树莓（Raspberries）是蔷薇科悬钩子属，色泽鲜艳，风味独特，营养丰富，被国际上誉为“世界水果之王”[1]。树莓香气物质质量仅占果实的十亿万分之几，却在树莓加工制品品质上发挥着极其重要的作用。在这些化合物中，游离态香气物质可以被人直接感受到，对果香起主要贡献；键合态香气物质作为风味前体，与糖或无味的糖苷结合在一起，经历酸解或者酶解后才被人感受到[2]。截止目前，树莓中已有 200 多种物质通过 GC-MS 检测出来，以萜烯类为主，还有醛、酮、酯、醇等成分[3]。据报道，树莓酮、α-紫罗兰酮、β-紫罗兰酮、芳樟醇、香叶醇、橙花醇、α-萜品醇、呋喃酮、己醛、β-罗勒烯、1-辛醇、β-蒎烯、2-甲基丙酸乙酯、庚醛和苯甲醛是树莓中的主要香气物质[4]。

树莓酒是树莓重要的加工产品之一，在酿造过程中，其香气物质会发生显著的变化，一方面是由于水果自身香气物质的逸散，另一方面是发酵过程中酵母

收稿日期：2015-02-11

基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金资助项目（2013PY097）；“十二五”国家科技支撑计划项目（2012BAD31B10-6）；国家自然科学基金资助项目（31101239）。

作者简介：董曼(1991-)，女，硕士，研究方向为风味化学

通讯作者：范刚(1982-)，男，博士，副教授，研究方向为果蔬加工化学

产生的香气物质，还有可能是水果中的键合态香气物质在发酵过程中由于酵母或果汁本身含有的葡萄糖苷酶或自身的酸性环境所导致的水解释放。目前，国内外有关树莓酒的研究主要集中在树莓酒酿造工艺、树莓酒酿造菌种筛选等方面，有关树莓果酒酿造过程中香气物质的变化研究很少。师艳秋研究了红树莓酒陈酿期间挥发性物质的变化，结果显示，红树莓汁在发酵过程中共产生了 33 种酯类化合物[5]。房玉林等比较了传统工艺和CO_2浸渍工艺酿造出来的树莓酒在香气成分上存在的差异，GC-MS 分析发现，陈酿过程中两种工艺酿造的果酒分别产生了 21 和 33 种呈香物质，只有 12 种物质相同，特征香气物质苯乙醇使果酒在风味上呈果香、茉莉香、紫罗兰香[6]。Duarte 等研究了 16 种不同酵母酿制的树莓酒在香气成分上的差异，UFLA FW 15 菌株所产生的香气物质含量最高，之后他们又采用 GC-MS、GC-FID、GC-PFPD 等多种检测方法筛选了 16 种树莓果酒酵母，得出结论，此菌株能产生高含量的香气物质和产酸能力弱，酿制的树莓果酒具有香甜、花香等香味较，较其他菌株更适合于树莓果酒的酿制[7~8]。任婧楠等针对树莓及其加工制品中香气物质的提取方法、香气活性物质的鉴定、加工贮藏过程中物质的变化以及树莓汁中糖苷键合态香气化合物进行了综述[9]。香气品质是影响树莓果酒品质的重要方面，然而目前有关树莓果酒发酵过程中香气物质的变化，尤其是键合态香气物质变化方面的研究却鲜有报道。本文以树莓为研究对象，研究了树莓果酒中的游离态和键合态香气物质，并采用 GC-O 嗅闻技术鉴定了树莓果酒中的香气活性物质。

1 材料与方法

1.1 试验材料

成熟赫尔特兹品种树莓果实采自湖北省天门市湖北金莓科技发展有限公司树莓种植园。树莓果实采摘后贮藏在-18 ℃的冰柜中待用。树莓果实样品的可溶性固形物达 9.2 °Brix，总酸为 1.57%，pH 2.92。

1.2 主要试验仪器与试剂

Amberlite XAD-2 (20~60 目)为美国 Supelco 公司产品；β-D-葡萄糖苷酶、环己酮（色谱纯）、C_6-C_{20} 正构烷烃（色谱纯）为美国 Sigma-Aldrich 公司产品；所用试剂戊烷、乙酸乙酯、甲醇均为分析纯，为国药集团化学试剂有限公司。

Agilent 6890N- 5975B 型气相色谱-气质联用仪，美国安捷伦科技有限公司；固相微萃取装置及萃取纤维头（50/30 μm DVB/CAR/PDMS），美国 Supeleo 公司。

1.3 树莓果汁的制备

树莓果实采收后，使用离心式榨汁机榨汁，果汁分装在 300 mL 的玻璃瓶中，密封储藏在-18 ℃冰柜中备用。

1.4 自然发酵酿造树莓果酒的制备

从冰柜中取出树莓汁样品，在 30 ℃的水浴中迅速解冻，按照 1:1（树莓汁:水）的比例向树莓汁中加水稀释，加入白糖调节树莓汁的可溶性固形物含量达到 22 °Brix，用 0.1 M 的氢氧化钠将果汁的 pH 值调至 4.5，再加入偏重亚硫酸钾（50 mg/L），用纱布封口，在 20 ℃左右的环境中自然发酵。

1.5 接种发酵酿造的树莓果酒的制备

将 1 g 活性干酵母（安琪，中国）加入到 100 mL 4%的蔗糖溶液中，在 37 ℃下活化半小时，不断振荡摇匀，然后按照 4 mL/100mL 的量向经 1.4 方法处理过的树莓果汁中加入已活化好的酵母，用纱布封口，在 20℃左右的环境中发酵。

1.6 空白对照果酒的酿造

加入白糖调节水的可溶性固形物含量达到 22 °Brix，用 0.1 M 的柠檬酸将水的 pH 值调至 4.5，再加入偏重亚硫酸钾（50 mg/L）。将 1g 活性干酵母（安琪，中国）加入到 100 mL 4%的蔗糖溶液中，在 37 ℃下活化半小时，并不断振荡摇匀，然后按照 4 mL/100 mL 的量向对照液中加入已活化好的酵母，用纱布封口，在 20 ℃左右的环境中发酵。

1.7 Amberlite XAD-2 树脂的预处理

称取 60 g Amberlite XAD-2 树脂在索氏抽提器中分别用戊烷、乙酸乙酯和甲醇回流处理各 10 h，然后置于甲醇中备用。使用时将洗净的 Amberlite XAD-2 树脂以甲醇为溶剂湿法装柱，以 800 mL 蒸馏水洗柱（10 mL/min），以除去甲醇后即可使用[10]。

1.8 树莓汁、树莓果酒中游离态香气物质的提取

分别准确量取 10 mL 树莓鲜汁和树莓果酒于 25 mL 钳口顶空瓶中，加入 3.6g NaCl，以促进香气成分的挥发，并加入 50 μL 内标物环己酮（溶于乙醇，浓

度为 0.946 mg/mL），用聚四氟乙烯隔垫密封，将 SPME 萃取头通过隔垫插入顶空瓶，于磁力搅拌器上在 40 ℃加热平衡 15 min。平衡后，推出纤维头，使纤维头置于钳口瓶顶空吸附 40 min，随后将萃取头插入 GC-MS 进样口 2 cm，并推出纤维头，解析 5 min，进行 GC-MS 分析。

1.9 树莓汁中键合态香气物质的 Amberlite XAD-2 树脂吸附分离提取

将树莓果酒离心分离（4 ℃，10000 g）20 min，将上清液以约 3 mL/min 的流速流经处理好的 Amberlite XAD-2 树脂柱（50×1 cm），接着用 500 mL 的蒸馏水洗柱以除去果汁中的糖、酸等水溶性物质。然后用 350 mL 乙醚/戊烷（1:1）洗柱以去除游离态香气物质，接着用 350 mL 甲醇洗脱吸附在柱上的键合态香气物质，收集甲醇部分，在旋转蒸发器上减压浓缩（水浴温度为 35 ℃）至干，用 20 mL 柠檬酸-Na_2HPO_4 缓冲液（0.06 M，pH 5.0）溶解，再用 100 mL 乙醚/戊烷（1:1）分三次萃取以除去可能存在的游离态香气物质，剩下的水相即为键合态香气组分。

1.10 树莓汁中键合态香气物质的酶法水解

将上述所得的水相部分置于 50 mL 顶空瓶中，并分别添加 150 mg β-D-葡萄糖苷酶（2.2 U/mg），用聚四氟乙烯隔垫密封，在 40 ℃水浴锅中保温水解 48 h，之后用乙醚/戊烷（1:1）100 mL 分三次萃取酶解液，无水硫酸钠干燥，N_2 浓缩至 1.0 mL，加入 50 μL 环己酮（0.946 mg/mL 无水乙醇）作为内标物，供 GC-MS 分析。

1.11 树莓汁、树莓果酒感官分析

选择 10 名有 GC-O 嗅闻实践经验的实验员对树莓汁和树莓果酒样品进行感官分析。首先对树莓香（raspberry）、花香（floral）、醇香（alcohol）、草香（grassy）、辛香（spicy）、柑橘香（citrus-like）、酸味（sour）及木香（woody）8 种气味对应的特征植物进行嗅闻并能够基本辨别。分别吸取 5 mL 树莓汁、树莓酒等样品，然后将闻香纸（142×6 mm）的一端浸入到样品中约 2 cm，半分钟后拿出让小组成员进行嗅闻并打分。分数表示闻到的气味强度，1-很弱，3-弱，5-中等强度，7-强，9-很强。

1.12 GC-O 分析

色谱柱流出物以 2:1 的比例分别进入 ODP2 和 MS，设置 ODP 的加热温度为 180 ℃，尾吹气流量为 60 mL/min，同时对尾吹气进行加湿处理。选择熟悉树莓果酒且经过单体嗅闻训练的 3 名实验员进行嗅觉分析。待 SPME 萃取结束后，将萃取头插入 GC 进样口处解析，同时嗅闻人员使用 ODP2 配套的手柄来控制并记录香气的强度和持续时间，开始进行嗅觉分析，并描述嗅到的气味。强度分 4 个等级，且由 1 到 4 逐渐增强，1 分为很弱，2 分为较弱，3 分为中等强度，4 分强度最强。针对同一样品每位嗅闻人员做 3 次平行分析，且仅当每位嗅闻人员的 3 次平行分析中有 2 次重复时才被记录加以分析。

1.13 GC-MS 分析

Agilent 6890N 型气相色谱仪，气相色谱条件：毛细管柱为 HP-5（30 m×320 μm×0.25 μm），程序升温，起始温度 40 ℃，保持 12 min，以 3 ℃/min 升至 108 ℃，保持 2min，再以 5℃/min 升至 250 ℃，保持 5 min，进样量为 1.0 μL，进样口温度 250 ℃。

Agilent 5975B 型质谱仪，质谱条件：离子源温度 230 ℃，四极杆温度 150 ℃，离子化方式 EI，电子能量 70 eV，质量范围为 45~550AMU/sec。

1.14 香气物质的定性定量分析

定性分析采用气相色谱-质谱联用仪进行分析鉴定，运用 NIST05 谱库进行初步检索。利用 C_6~C_{20} 正构烷烃的保留时间计算出每种香气物质的保留指数，再结合文献的保留指数进行比对，确认各个香气物质的化学组成。

半定量分析采用内标法，内标物为环己酮（0.946 mg/mL 无水乙醇）。计算公式为：

$$\text{香气物质含量}（\mu g/L）=\frac{\text{香气物质峰面积}\times\text{内标物质量}（\mu g）}{\text{内标物峰面积}\times\text{树莓汁样品体积}（L）}$$

1.15 数据统计分析

树莓汁及果酒中游离态和键合态香气物质平行实验测定的平均值及标准偏差采用 Microsoft Office Excel 2003 进行计算，不同方法间的显著性分析采用 SPSS 13.0 软件进行一维方差分析。

2 结果与分析

2.1 自然发酵和接种发酵树莓酒的理化指标及色度

自然发酵和接种发酵树莓酒的理化指标及色度

分析如表 1 所示，自然发酵和接种发酵树莓酒总体理化指标差异不大，但在总 SO_2 残留上存在较大差异，接种发酵酒总 SO_2 残留量较低，其主要原因可能是由于接种发酵速度较快，产生的大量二氧化碳将更多的游离 SO_2 带出。两种酒与模拟酒在乙醇含量、还原糖、总糖等指标上也存在较大差异。

表 1 树莓果酒和树莓汁的理化指标及色度

Table 1 Compositions and color analysis of raspberry juice and wines

	树莓汁	模拟酒	树莓果酒	
			自然发酵	接种发酵
密度(20℃/20℃)	1.01	1.07	1	1
pH	2.92	3.39	4.42	4.75
乙醇/(%,*V/V*)	-	8.8	10.1	9.4
还原糖/(g/L)	28.9	24.6	0.26	0.28
总糖/(g/L)	42.48	28.26	1.41	1.24
总 SO_2/(mg/L)	-	103.52	89.38	28.22
色度				
L^*	27.41	99.63	62.57	83.35
A^*	22.68	-0.1	34.26	10.85
B^*	10.95	0.69	14.85	12.56

注：[a]柠檬酸；-：未检出。

2.2 树莓汁和树莓酒的感官分析

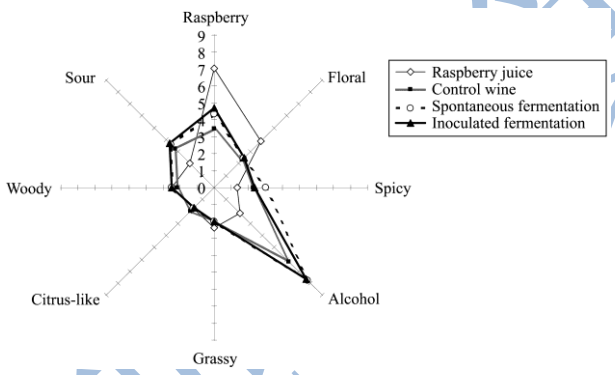


图 1 树莓汁和树莓果酒的感官分析

Fig.1 Sensory analyses of raspberry juices and wines

本文采用感官嗅闻方法研究了树莓汁和树莓酒在树莓香（raspberry）、花香（floral）、醇香（alcohol）、草香（grassy）、辛香（spicy）、柑橘香（citrus-like）、酸味（sour）及木香（woody）等 8 种气味上的差异。结果如图 1 所示。

由图可知，自然发酵、接种发酵树莓酒和模拟酒的香气轮廓相似，即以醇香（alcohol）最为突出，自然发酵和接种发酵果酒的醇香（alcohol）相差不大，且均比模拟酒的醇香（alcohol）强，两种果酒在酸味（sour）、树莓香（raspberry）上也均比模拟果酒的评分高。但这三种酒在草香（grassy）、柑橘香（citrus-like）、木香（woody）及花香（floral）上无明显差异。接种发酵果酒和模拟酒在辛香（spicy）上评分差别不大，但均低于自然发酵果酒。与树莓果汁相比，两种不同工艺发酵果酒的醇香（alcohol）、酸味（sour）及辛香（spicy）更加突出，但其树莓香（raspberry）及花香（floral）要弱些，在木香（woody）、草香（grassy）、柑橘香（citrus-like）上差别不大。由此可见，树莓汁经发酵后，水果中的特征香气损失严重，但生产了高强度的醇香（alcohol）。

2.3 树莓汁和树莓酒中的游离态香气物质

树莓汁和树莓酒中的游离态香气物质如表 2 所示，树莓鲜汁中共检出 19 种香气物质，总含量为 2477.28 μg/L，包括 13 种萜烯类物质，3 种酮类物质，2 种醛类物质和 1 种醇类物质。萜烯类物质含量最高，达 1213.1 μg/L，占总含量的 50%。鲜汁中含量最高的香气物质是 *β*-紫罗兰酮，占总含量的 24.8%，其次为 *α*-紫罗兰酮，占 24.7%，γ-紫罗兰酮也在鲜汁中检出，含量达 17.34 μg/L。

自然发酵和接种发酵树莓酒中共检出 27 种游离态香气物质。自然发酵树莓酒中共检出 19 种香气物质，总含量达 123106 μg/L，包括 10 种酯类物质，4 种醇类物质，3 种酮类物质和 2 种萜烯类物质。接种发酵果酒中共检出 18 种香气物质，总含量达 18767μg/L，包括 9 种酯类物质，4 种萜烯类物质，3 种烃类物质，1 种醇类物质和 1 种醛类物质。模拟果酒中共检出 8 种香气物质，总含量为 16 647μg/L，包括 4 种酯类物质，2 种醇类物质和 2 种酸类物质。

表 2 树莓果酒和树莓汁中的游离态香气物质

Table 2 Free aroma compounds in the raspberry juices and wines

化合物	保留时间 RT	保留指 RI	含量/(μg/L)			
			树莓汁	模拟果酒	自然发酵	接种发酵
乙酸乙酯	4.578	628	n.d.	1653±626	3888±1487	1865±564
1-戊醇	4.991	737	n.d.	11501±3897	40464±3120	n.d.
乙酸戊酯	5.426	747	n.d.	n.d.	n.d.	4573±176

转下页

接上页

甲酸异戊酯	6.399	775	n.d.	n.d.	15292	n.d.
乙酸异戊酯	10.604	874	n.d.	425±57	983±83	598±158
苯甲醛	12.309	913	1.81±0.25	n.d.	n.d.	585±101
α-蒎烯	14.003	948	286.02±53.42	n.d.	n.d.	n.d.
反式-2-己烯醛	14.827	966	9.97±1.17	n.d.	n.d.	n.d.
己酸乙酯	16.441	999	n.d.	n.d.	9910±2309	n.d.
α-水芹烯	17.562	1022	89.92±21.35	n.d.	n.d.	n.d.
D-柠檬烯	17.74	1026	263.34±69.73	n.d.	979±289	262±121
β-水芹烯	18.724	1046	45.65±17.26	n.d.	n.d.	n.d.
苯乙醇	18.529	1042	n.d.	649±497	7779±7232	8369±3289
β-萜品烯	18.775	1047	54.41±14.38	n.d.	n.d.	n.d.
β-月桂烯	19.021	1048	5.06±2.58	n.d.	n.d.	n.d.
苯甲醇	19.084	1053	n.d.	n.d.	27.4	n.d.
γ-萜品烯	19.273	1057	31.49±15.67	n.d.	n.d.	n.d.
苯甲酸乙酯	24.852	1172	n.d.	n.d.	11011±5461	799.79±57.6
丁二酸二乙酯	25.407	1184	n.d.	n.d.	1339±731	384.98±35.4
辛酸	25.905	1194	n.d.	200±176	n.d.	n.d.
辛酸乙酯	26.105	1198	n.d.	1581±147	23038±5298	508±93
γ-芹子烯	32.525	1342	n.d.	n.d.	n.d.	59.52±12.6
香橙烯	32.548	1342	n.d.	n.d.	n.d.	53.12±11.5
辛酸庚酯	32.8	1348	n.d.	n.d.	30.5	n.d.
β-紫罗兰酮	33.109	1355	614.84±88	n.d.	108	n.d.
正十五烷	33.83	1372	n.d.	n.d.	n.d.	102.82±28.3
癸酸	34.368	1385	n.d.	256	n.d.	n.d.
癸酸乙酯	34.86	1396	n.d.	382±82	6545±1679	299±69
长叶烯	35.26	1405	n.d.	n.d.	342±78	30±12
α-紫罗兰酮	36.24	1430	611.36±76	n.d.	535±389	n.d.
二氢-β-紫罗兰酮	36.66	1440	n.d.	n.d.	208±111	n.d.
石竹烯	36.765	1443	141.56±61.58	n.d.	n.d.	n.d.
反-5-甲基-3-甲基乙烯基-环己烯	36.845	1444	132.12±52.81	n.d.	n.d.	n.d.
m-盖-4,8-二烯	36.851	1445	136.82±58.37	n.d.	n.d.	n.d.
1,5,5-三甲基-6-亚甲基-环己烯	37.475	1460	8.53±4.08	n.d.	n.d.	n.d.
异松油烯	37.526	1461	7.21±3.95	n.d.	n.d.	n.d.
γ-紫罗兰酮	37.584	1463	17.34±14	n.d.	n.d.	n.d.
p,α-二甲基苯甲醇	37.669	1465	8.86±5.63	n.d.	n.d.	n.d.
荜烯	38.282	1480	11.31±6.32	n.d.	n.d.	n.d.
正十六烷	40.296	1531	n.d.	n.d.	n.d.	150.03±28.6
月桂酸乙酯	42.768	1595	n.d.	n.d.	313±100	32±6
3-甲基-1-戊烯-3-醇	42.888	1598	n.d.	n.d.	315±76	n.d.
十七烷	45.417	1672	n.d.	n.d.	n.d.	92.10±12.3
十六酸乙酯	52.981	1994	n.d.	n.d.	n.d.	4.4±1.4

注：保留指数 RI，HP-5 MS 色谱柱上的保留指数；n.d.，未检出。

酯类物质是自然发酵和接种发酵树莓酒中含量最高的香气物质，总含量分别达 72349 和 9064 μg/L，占总含量的 58.8%和 48.3%。自然发酵果酒中辛酸乙酯含量最高，占总含量的 18.7%，其次为甲酸异戊酯

（12.4%）、苯甲酸乙酯（8.9%）等。接种发酵果酒中含量最高的物质是苯乙醇，含量达 8369μg/L，占总含量的 44.6%，其次为乙酸戊酯（24.4%）、乙酸乙酯（9.9%）等。两种果酒中共有 10 种相同组分，分别为乙酸乙酯、乙酸异戊酯、D-柠檬烯、苯乙醇、苯甲酸乙酯、丁二酸二乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、长叶烯及月桂酸乙酯。模拟酒中也检出 8 中香气物质，其中乙酸乙酯、乙酸异戊酯、苯乙醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯等也自然发酵和接种发酵果酒中检出，1-戊醇仅在自然发酵果酒中检出，辛酸和癸酸没有在两种果酒中检出。师艳秋等除了从树莓果酒中检出以上酯类物质外，还检测出了辛酸、癸酸等酸类物质，这些物质为树莓果酒提供了醉人的气息[11]。

酯类物质构成了果酒香气的头香成分，尤其是乙基酯类物质，是果酒中重要的特征香气物质。本文从两种不同工艺果酒中共检出八种乙基酯类物质，分别为乙酸乙酯、己酸乙酯、苯甲酸乙酯、丁二酸二乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、月桂酸乙酯及十六酸乙酯，这些物质的含量取决于发酵菌株、发酵温度、通风、糖含量等条件[7]，大多数乙基酯类物质具有成熟风味（mature）和水果香气（fruity），赋予酒类水果（fruity）和花香味（floral）[12]。

Duarte 等[7]研究了不同酵母对树莓果酒香气的影响，他们也发现乙基酯类物质是树莓果酒中含量最丰富的香气物质，共发现 10 种乙基种类物质，分别为丙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、丙酮酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、3-羟基丁酸乙酯、癸酸乙酯、丁二酸二乙酯及苹果酸二乙酯等，并检测出除酯类和酸类物质外的 *α*-紫罗兰酮和 *β*-紫罗兰酮。与本文检测到的乙基酯类物质相比，只有 4 种相同组分，原因可能跟所使用的树莓品种、发酵条件及加糖量等因素有关。

辛酸乙酯具有玫瑰花、橙子和花果香气，是白兰地酒特有的香味。其香气阈值为 5 μg/L[13]，本文中在自然发酵果酒中检出的含量 23038 μg/L，明显高于阈值，且含量分别为接种发酵果酒和模拟酒中的 45 和 14.6 倍，由此可见，其对果酒的特征香气具有重要的贡献。辛酸乙酯容易在酸性条件下发生水解反应，在后发酵过程中含量降低[14]。甲酸异戊酯具有新鲜和苹果味（fresh，apple-like），是苹果中的特征香气活性物质，其在空气中的香气阈值还未见报道，该种物质仅在自然发酵果酒中检出。苯甲酸乙酯具有冬青油和水果香气，仅在自然发酵果酒和接种发酵果酒中被检测出。己酸乙酯只在自然发酵果酒中检出，这种物质具有水果和青苹果香气（fruity，green apple）[15]，其香气阈值为 14μg/L[13]。乙酸异戊酯是白酒中重要的香气物质，也是香蕉的特征香气物质，在两种果酒和模拟酒中均被检出，因此可以认为这些物质是酵母在代谢过程中产生的。丁二酸二乙酯在自然发酵和接种发酵果酒中的含量分别为 1339 和 384.9 μg/L，其在已经报道过的树莓果酒中的含量 60 μg/L 左右[7]。乙酸乙酯是酒精发酵中产生的主要酯类物质，本实验中该物质在接种果酒、发酵果酒和模拟果酒中均被检测出来，而树莓汁中无此成分，与此结论相符。酯的种类和数量对酒的香味和风格具有重要影响。

自然发酵果酒中共发现 4 种醇类物质，分别为 1-戊醇、苯乙醇、苯甲醇及 3-甲基-1-戊烯-3-醇。总含量为 48585 μg/L，占总含量的 39.5%，其中 1-戊醇含量最高，占 32.9%。在模拟酒中也发现了含量很高的 1-戊醇，未在接种发酵果酒中检出。苯乙醇在三种酒中均被检出，且含量均较高，但均低于其香气阈值 10000 μg/L。这种物质有一种类似于花香的芳香气味，是许多花中的特征香气物质，在果酒中，是酵母在发酵过程中的初级代谢产物，也被认为是柑橘果酒中的特征香气活性物质[16]。葡萄酒中苯乙醇的含量与酿造是添加的氨基酸的量存在直接关系[17]。苯甲醇是自然发酵酒中检出的另外一种醇类物质，但未在接种发酵酒和模拟酒中检出，其含量较低，只有 27.4μg/L，这种物质在其他品种树莓果实中被发现[18]，但在本品种树莓中未检出。

β-紫罗兰酮、*α*-紫罗兰酮和二氢-*β*-紫罗兰酮三种 C_{13} 降异戊二烯类物质只在自然发酵果酒中检出，*β*-紫罗兰酮和 *α*-紫罗兰酮在树莓汁中也被检出，是树莓的特征香气物质，二氢-*β*-紫罗兰酮在其他树莓品种也被检出[18]。自然发酵果酒中 *β*-紫罗兰酮和 *α*-紫罗兰酮的含量在发酵过程中均有不同程度的损失。

只有 D-柠檬烯和长叶烯两种萜烯类物质在自然发酵果酒中也被发现，但未在模拟酒中检出。除了这两种萜烯类物质外，接种发酵果酒中还发现 γ-芹子烯和香橙烯两种物质，树莓鲜汁中也检测出 D-柠檬烯。模拟酒中未检出任何萜烯类物质，由此可见，这类物质不能由酵母代谢产生，只能由糖基前体物质通过酸解或酶解产生[19]，或者是果实原料有的香气物质。萜烯类物质在发酵的过程中容易挥发、被其他物质氧化、或者发生化学反应，从而释放出来或者转变成其他物质从而使物质含量降低甚至消失不见。另外，萜烯在水中溶解度很小，有较强疏水性和易挥发性，因此会很快从水中释放出去。

除上述物质外，接种发酵果酒中还检出苯甲醛，但未在自然发酵和模拟酒中发现，这种物质也是树莓汁的特征香气物质，其中树莓汁中也被检出。苯甲醛

不仅对树莓呈香具有重要作用，还对灰霉病的致病菌产生抑制作用[9]。另外还有三种烃类物质只在接种发酵果酒中被检出。

与树莓鲜汁相比，果汁发酵后，共有 15 种香气物质消失了，包括 α-蒎烯、反式-2-己烯醛、β-水芹烯、石竹烯等特征香气物质，只有苯甲醛、β-紫罗兰酮、α-紫罗兰酮及 D-柠檬烯在自然发酵或接种发酵果酒中检出。α-蒎烯可以通过细胞液里的甲羟戊酸合成；加入 1-脱氧-D-木酮糖和甲羟戊酸酯后可以检测到 α-紫罗兰酮、β-紫罗兰酮，该类香气物质合成途径研究对果汁香气释放具有重大意义[20]。

由此可见，树莓果酒在酿造过程中，其特征香气物质损失严重，与感官分析结果一致。

酯类和醇类对发酵酒的香气具有重大贡献，这些物质主要由酵母利用糖发酵产生[17]。与树莓鲜汁相比，发酵后的果酒产生了更多的香气成分，赋予果酒愉快的花果香味。两种树莓果酒和模拟酒中的游离态香气物质以酯类为主，这与其他文献报道的树莓果酒以酯类化合物为主是一致的。

2.4 树莓汁和树莓酒中的键合态香气物质

本文采用 Amberlite XAD-2 树脂吸附洗脱法提取树莓果酒中的键合态香气物质，然后经过 β-D-葡萄糖苷酶水解释放，如表 3 所示。

表 3 树莓果酒和树莓汁中的键合态香气物质

Table 3 Bound aroma compounds in the raspberry juices and wines

化合物	保留时间 RT	保留指数 RI	含量/(μg/L) 果汁	自然发酵	接种发酵
庚酸	7.088	747	n.d.	4.0±2.8	n.d.
3-甲基-2-己醇	11.139	887	3.9 ±1.28	n.d.	n.d.
1-戊硫醇	11.225	889	3.0 ±1.65	n.d.	n.d.
3,7,11-三甲基-3-十二醇	11.963	906	25.5 ±9.46	n.d.	n.d.
1,2-乙二硫醇	17.342	1018	1.3 ±0.63	n.d.	n.d.
苯甲醇	18.937	1051	40.4 ±9.07	167.3±122.6	74.2±80.2
1-辛醇	20.277	1077	1.1 ±0.87	n.d.	n.d.
苯乙醇	22.165	1116	22.7 ±6.73	n.d.	n.d.
香芹醇	22.223	1117	2.7 ±1.02	n.d.	n.d.
苯甲酸	26.434	1205	2860.3 ±132.45	109.7±56.9	163.0±62.9
2-羧基苯甲醛	27.979	1239	n.d.	n.d.	5.0±0.2
4-羟基-3-甲基苯乙酮	31.429	1316	2.9 ±1.20	n.d.	n.d.
丁香酚	33.501	1364	8.2 ±2.36	n.d.	5.6±0.7
3-烯丙基-6-甲氧基苯酚	33.65	1368	n.d.	n.d.	0.2±0.3
异香兰素	35.349	1408	2.0 ±0.68	n.d.	n.d.
丙烯基乙基愈疮木酚	35.583	1413	6.7 ±2.46	n.d.	n.d.
反式肉桂酸	36.797	1443	6.2 ±3.16	n.d.	n.d.
α-甲基苯甲醇	37.426	1459	7.9 ±3.43	n.d.	n.d.
4'-羟基苯乙酮	38.559	1487	3.0 ±1.32	n.d.	n.d.
2,4-二甲氧基苯甲醇	38.811	1493	17.9 ±6.48	n.d.	n.d.
1-十五醇	42.662	1592	16.5 ±4.78	n.d.	n.d.
异胡薄荷醇	50.89	1872	3.0 ±0.87	n.d.	n.d.
p-薄荷-8(10)-烯-9-醇	52.046	1937	7.1 ±2.67	n.d.	n.d.

注：保留指数 RI，HP-5 MS 色谱柱上的保留指数；n.d.，未检出。

树莓果汁中共提取得到 20 种键合态香气物质，包括 11 种苯系物，6 种醇类物质及 3 种萜烯类物质，总含量达 3042 μg/L，其中苯系物含量最高，达 2978 μg/L，占总含量的 97.9%，是该树莓中主要的键合态香气物质种类。自然发酵果酒中共发现 3 种键合态香气物质，总含量达 281 μg/L，包括 2 种苯系物和 1 种脂肪酸类物质。接种发酵果酒中共检出 5 种键合态香气物质，总含量达 248 μg/L，所检出的 5 种物质均为苯系物。

两种果酒中只有苯甲醇和苯甲酸两种物质相同，

这两种物质在树莓果汁中也存在，其含量在发酵后有所增加。苯甲醇在该品种树莓中也被检出以键合态的形式存在，这种物质在很多其他植物中也被检出以键合态的形式存在，和丁香酚一样，这些物质被有些学者认为是植物中糖苷键合态香气物质的普遍成分[19]。苯甲酸是本文中检出的树莓鲜汁中含量最高的苯系物，占总含量的 94%。苯甲酸也是黑莓中主要的键合态香气物质，且含量很高，达到 960 μg/L，占黑莓键合态香气总量的 15%[21]。庚酸只在自然发酵键合态组分中被发现，在果汁和接种发酵果酒中均未发现。2-羧基苯甲醛和 3-烯丙基-6-甲氧基苯酚只在接种发酵果酒中检出。丁香酚未在自然发酵果酒中检出，但在接种发酵果酒中被发现，且其含量比树莓汁中的低。

与树莓果汁相比，两种不同工艺树莓酒中的键合态香气物质在含量和种类上均较少，原因主要是其在酿造过程中，键合态香气物质在酵母产生的 *β*-D-葡萄糖苷酶或其自身的酸性条件下发生了水解释放。同时，这也表明键合态香气物质在树莓果酒总香气含量上扮演角色有限。

2.5 树莓果酒中的特征香气活性物质鉴定

表 4 树莓果酒中的游离态香气活性物质

Table 4 Free aroma active compounds in the raspberry wine

序号	保留指数 RI	鉴定方式	化合物	气味描述	气味强度		
					模拟果酒	自然发酵	接种发酵
1	<800	MS，RIL，Odor	乙酸乙酯	菠萝味，花香	2	3	2
2	<800	MS，RIL，Odor	1-戊醇	酯香，醇香	2	4	0
3	<800	MS，RIL，Odor	乙酸戊酯	酸味，醇香	0	0	3
4	<800	MS，RIL，Odor	甲酸异戊酯	醇香，甜味	0	2	0
5	<800		未知	酸刺鼻，苦味	2	3	3
6	874	MS，RIL，Odor	乙酸异戊酯	甘草味，刺鼻	2	3	3
7	960	MS，RIL，Odor	苯甲醛	花香	0	0	2
8	999	MS，RIL，Odor	正己酸乙酯	果香	0	3	0
9	1026	MS，RIL，Odor	D-柠檬烯	柠檬味	0	2	1
10	1042	MS，RIL，Odor	苯乙醇	醇香	2	2	2
11	1053	MS，RIL，Odor	苯甲醇	花香，薄荷香	0	3	0
12	1172	MS，RIL，Odor	苯甲酸乙酯	硫磺味	0	2	2
13	1184	MS，RIL，Odor	丁二酸二乙酯	爆米花香，酯香	0	3	2
14	1194	MS，RIL，Odor	辛酸	腐臭、脂肪味	2	0	0
15	1198	MS，RIL，Odor	辛酸乙酯	清甜的醇香	2	2	1
16	1249		未知	硫磺味	0	2	2
17	1342	MS，RIL，Odor	香橙烯	酸味	0	0	1
18	1348	MS，RIL，Odor	辛酸庚酯	青香	0	1	0
19	1385	MS，Odor	癸酸	哈喇味，油脂味	3	0	0
20	1396	MS，RIL，Odor	癸酸乙酯	椰子香	2	3	2
21	1405	MS，Odor	长叶烯	刺鼻气味	0	3	1
22	1430	MS，RIL，Odor	*α*-紫罗兰酮	紫罗兰酮香，花香	0	2	0
23	1440	MS，RIL，Odor	二氢-*β*-紫罗兰酮	紫罗兰酮香，花香	0	2	0
24	1488	MS，RIL，Odor	*β*-紫罗兰酮	树莓味，紫罗兰酮香，花香	0	2	0
25	1595	MS，RIL，Odor	月桂酸乙酯	花生香	0	3	1
26	1585		未知	酸味	0	3	2
27	1994	MS，Odor	十六酸乙酯	硫磺味	0	0	2

注：MS：通过质谱鉴定；RIL：通过与保留指数的文献值比较鉴定；Odor：通过气味进行鉴定。

GC-O 指用气相色谱把气体样品分离，结合嗅闻对样品香气成分进行定性和定量分析[9]。本文采用 GC-O 嗅闻技术分析了自然发酵、接种发酵和模拟酒中的特征香气活性物质。结果如表 4 所示，模拟酒、

自然发酵和接种发酵果酒中分别检出了 10 种、21 种和 17 种有气味的物质，并鉴定出了其中的 8 种、18 种和 14 种化合物。其中，有 6 种香气活性物质是 3 种树莓果酒共有的，分别是乙酸乙酯、乙酸异戊酯、苯乙醇、辛酸乙酯、癸酸乙酯和 1 种呈现酸刺鼻的未知的物质（NO.4）。模拟果酒中香气强度最高的是正癸酸，自然发酵果酒中 1-戊醇是香气强度最高的化合物，乙酸戊酯、乙酸异戊酯和 RI<800（NO.4）的未知化合物是接种发酵果酒中香气强度最高的化合物。这些物质是重要的香气物质，对树莓果酒的整体香气做出极大的贡献。

另外，模拟果酒中独有的香气活性物质共 2 种，分别是辛酸和正癸酸；自然发酵果酒中独有的香气活性物质共 7 种，分别是甲酸异戊酯、正己酸乙酯、苯甲醇、辛酸庚酯、*α*-紫罗兰酮、二氢-*β*-紫罗兰酮和 *β*-紫罗兰酮；接种发酵果酒中独有的香气活性物质共有 4 种，分别是乙酸戊酯、苯甲醛、香橙烯和十六酸乙酯。与 Duarte 等[7]嗅闻实验结果保持高度的一致性。

2.6 树莓果酒中键合态香气活性物质鉴定

如表 5 列出了 2 种树莓果酒中的键合态香气活性物质，分别检出了 5 种和 8 种有气味的物质，并鉴定出了其中的 3 种和 4 种化合物。其中，有 4 种香气活性物质是 2 种树莓果酒共有的，分别是苯甲醇、苯甲酸和 2 种未知的物质（NO.2；NO.9）。自然发酵果酒中苯甲酸是香气强度最高的化合物，苯甲酸也是接种发酵果酒中香气强度最高的化合物。

另外，自然发酵果酒中独有的香气活性物质只有 1 种，就是庚酸；接种发酵果酒中独有的香气活性物质共有 4 种，分别是 2-羧基苯甲醛、丁香酚和 2 种未知化合物（NO.1；NO.7）。目前，国内外研究者对于树莓果酒中的游离态香气物质研究较多，而有关树莓中键合态香气物质的研究只有 Pabst 的 1 篇文献报道[22]，针对其键合态香气物质还需要多加探索。

表 5 树莓果酒中键合态香气活性物质

Table 5 Bound aroma active compounds in the raspberry wine

序号	保留指数 RI	鉴定方式	化合物	气味描述	气味强度	
					自然发酵	接种发酵
1	<800		未知	醇味	0	2
2	<800		未知	橡胶味	2	2
3	<800	MS，RIL，Odor	庚酸	腐败脂肪味	2	0
4	1051	MS，RIL，Odor	苯甲醇	花香，薄荷香	2	2
5	1205	MS，RIL，Odor	苯甲酸	糊味，硫味	3	3
6	1239	MS，RIL，Odor	2-羧基苯甲醛	汽油味	0	1
7	1329		未知	松油味	0	2
8	1364	MS，RIL，Odor	丁香酚	花香，辛香	0	2
9	1532		未知	麦香，果香	2	2

注：MS：通过质谱鉴定；RIL：通过与保留指数的文献值比较鉴定；Odor：通过气味进行鉴定。

3 结论

3.1 本节采用 SPME-GC-MS 法研究了自然发酵和接种发酵两种不同工艺酿造的树莓酒中的游离态和键合态香气物质，并采用 Amberlite XAD-2 树脂吸附洗脱分离的方法研究了两种树莓酒中的键合态香气物质，并对树莓果酒和果汁进行了感官分析，采用 GC-O 分析方法确定了树莓果酒中游离态和键合态特征香气活性物质。

3.2 自然发酵、接种发酵树莓酒和模拟酒的香气轮廓相似，即以醇香（alcohol）最为突出，但与树莓汁的感官分析结果相差很大。树莓汁经发酵后，水果中的特征香气损失严重，但生产了高强度的醇香味。

3.3 自然发酵树莓酒中共检出 19 种香气物质，总含量达 123106 μg/L，包括 10 种酯类物质，4 种醇类物质，3 种酮类物质和 2 种萜烯类物质。接种发酵果酒中共检出 18 种香气物质，总含量达 18767 μg/L，包括 9 种酯类物质，4 种萜烯类物质，3 种烃类物质，1 种醇类物质和 1 种醛类物质。与树莓鲜汁相比，果汁发酵后，共有 15 种香气物质消失了，包括 *α*-蒎烯、反式-2-己烯醛、*β*-水芹烯、石竹烯等特征香气物质，只有苯甲醛、*β*-紫罗兰酮、*α*-紫罗兰酮及 D-柠檬烯在自然发酵或接种发酵果酒中检出。由此可见，树莓果酒在酿造过程中，其特征香气物质损失严重，与感官分析结果一致。

3.4 自然发酵果酒中共发现 3 种键合态香气物质，总含量达 281 μg/L，包括 2 种苯系物和 1 种脂肪酸类物质。接种发酵果酒中共检出 5 种键合态香气物质，总

含量达 248 μg/L，所检出的 5 种物质均为苯系物。与树莓果汁相比，两种不同工艺树莓酒中的键合态香气物质在含量和种类上均较少，其键合态香气物质在酵母产生的 β-D-葡萄糖苷酶或其自身的酸性条件下发生了水解释放。

3.5 采用 GC-O 嗅闻技术分别从模拟酒、自然发酵和接种发酵果酒中检出到 10、21 和 17 种游离态香气活性物质，并鉴定出了其中的 8 种、18 种和 14 种化合物。主要为乙酸乙酯、乙酸异戊酯、苯乙醇、辛酸乙酯等。从自然发酵和接种发酵树莓果酒键合态组分中分别检出了 5 种和 8 种有气味的物质，并鉴定出了其中的 3 种和 4 种化合物，主要为庚酸、苯甲醇、苯甲酸、丁香酚等。

参考文献

[1] 王家利.气相色谱-质谱法分析比较不同酵母发酵红树莓果酒的香气成分[J].食品科学,2014,35(6):107-112
WANG Jia-li. Comparative analysis by gas chromatography-mass spectrometry of aromatic composition of red raspberry wines fermented by different yeast starters [J]. Food Science, 2014, 35(6): 107-112

[2] 任婧楠,荣茂,彭勋,等.树莓汁中键合态香气物质的酸解[J].食品科学,2013,34(13):101-104
REN Jing-nan, RONG Mao, PENG Xun, et al. Acidic hydrolysis of bound aroma compounds in raspberry juice [J]. Food Science, 2013, 34(13): 101-104

[3] APREA E, BIASIOLI F, CARLIN S, et al. Investigation of volatile compounds in two raspberry cultivars by two headspace techniques: Solid-phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (SPME/GC-MS) and proton-transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57, 4011−4018

[4] DE ANCOS B, IBAÑEZ E, REGLERO G, et al. Frozen storage effects on anthocyanins and volatile compounds of raspberry fruit [J]. Food Chemistry, 2000, 48: 873-879

[5] 师艳秋.红树莓酒发酵工艺的条件优化和陈酿期间挥发性物质的变化研究[D].西安:陕西师范大学,2008
SHI Yang-qiu. Study of processing condition during fermentation in Red Raspberry wine and the change of volatile substances during aging [D]. Xi An: Shanxi Normal University, 2008

[6] 房玉林,赵现华,张昂,等.不同酿造工艺对树莓干酒香气成分的影响[J].西北农林科技大学学报:自然科学版,2008,11:3-4
FANG Yu-lin, ZHAO Xian-hua, ZHANG Ang, et al. Effect of different brewing technologies on Aroma components of raspberry dry wine [J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2008, 11: 3-4

[7] DUARTE W F, DIAS D R, OLIVEIRA J M, et al. Characterization of different fruit wines made from cacao, cupuassu, gabiroba, jabuticaba and umbu[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43: 1564− 1572

[8] DUARTE W F, DRAGONE G, DIAS D R, et al. Fermentative behavior of Saccharomyces strains during microvinification of raspberry juice (*Rubus idaeus* L.) [J]. International Journal of Food Microbiology, 2010, 143: 173-182

[9] 任婧楠, 潘思轶, 王可兴, 范刚.树莓及其加工制品中香气化合物的研究进展[J].食品科学,2013,34(11): 363-368
REN Jing-nan, PAN Si-yi, WANG Ke-xing, et al. Advances in the study of aroma compounds in raspberry and processed products [J]. Food Science, 2013, 34(11): 363-368

[10] GUNATA, Y Z, BAYONOVE C, BAUMES R, et al. Stability of free and bound fractions of some aroma components of grape cv Muscat during the wine processing [J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1985, 37: 112-114

[11] 师艳秋,辛秀兰,邵威平,等.红莓发酵酒香气成分的 GC-MS 分析[J].食品科学,2007,28(12): 420-422
SHI Yan-qiu, XIN Xiu-lan, SHAO Wei-ping, et al. Analysis of aroma components in red raspberry wine by GC-MS [J]. Food Science, 2007, 28(12): 420-422

[12] SWIEGERS J H, BARTOWSKY E J, HENSCHKE P A, et al. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavor [J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2005, 11, 139- 173

[13] FERREIRA V, LOPEZ 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: 1659-1667

[14] 王家利,杨晓清,陈亮,陶伯旭,辛秀兰.红树莓果与发酵酒香气成分变化[J].中国酿造,2013,32(3):61-66
WANG Jia-li, YANG Xiao-qing, CHEN Liang, et al. Red raspberry fruit and wine aroma composition change [J]. China Brewing, 2013, 32(3): 61-66

[15] SIEBERT T E, SMYTH H E, CAPONE D L, et al. Stable isotope dilution analysis of wine fermentation products by HS-SPME-GC-MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2005, 381: 937-947

[16] SELLI S, CANBAS A, VARLET V, et al. Characterization of the most odor-active volatiles of orange wine made from a Turkish cv. Kozan (Citrus sinensis L. Osbeck) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56: 227-234

[17] GARDE-CERDAN T, ANCIN-AZPILICUETA C. Effect of the addition of different quantities of amino acids to nitrogen-deficient must on the formation of esters, alcohols, and acids during wine alcoholic fermentation [J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41: 501-510

[18] APREA E, CARLIN S, GIONGO L, et al. Characterization of 14 raspberry cultivars by solid-phase microextraction and relationship with gray mold susceptibility [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 1100-1105

[19] FAN Gang, LU Wei, Yao Xiao-lin, et al. Effect of fermentation on free and bound volatile compounds of orange juice[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2009, 24: 219-225

[20] HAMPEL D, SWATSKI A, MOSANDL A. Biosynthesis of monoterpenes and norisoprenoids in raspberry fruits (Rubus idaeus L.): the role of cytosolic mevalonate and plastidial methylerythritol phosphate pathway [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55: 9296-9304

[21] MERET M, BRAT P, MERTZ C, et al. Contribution to aroma potential of Andean blackberry (Rubus glaucus Benth.) [J]. Food Research International, 2011, 44: 54-60

[22] PABST A, BARRON D, ETIEVANT P, et al. Studies on the enzymic hydrolysis of bound aroma constituents from raspberry fruit pulp [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39 (1): 173-175

现代食品科技