

# 红枣醋不同发酵阶段香气成分的变化

曹淼<sup>1</sup>, 鲁周民<sup>2</sup>, 化志秀<sup>3</sup>, 操庆国<sup>1</sup>, 洪文龙<sup>1</sup>

(1. 江苏农林职业技术学院生物工程系, 江苏句容 212400)

(2. 西北农林科技大学林学院, 陕西省红枣工程技术研究中心, 陕西杨凌 712100)

(3. 江苏省句容中等专业学校, 江苏句容 212400)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取结合气质联用法, 研究了液态发酵枣醋在不同发酵阶段产物(初始枣汁、枣酒醪和枣醋)的香气成分。从三种产物中分别分离鉴定出 56、56、54 种香气成分, 各占总香气成分的 94.57%、97.37%、98.86%, 主要是烃类、酸类、酯类、醇类、醛酮类以及少量其他化合物。三种产物香气成分的种类总数差别不大, 但种类构成比例和相对含量差异较大。在酒精发酵阶段, 烃类、酮类物质明显增加, 酸类、醛类物质有所增加, 酯类、醇类物质基本不变; 在醋酸发酵阶段, 烃类、醇类、酮类物质降低, 酸类、酯类物质显著升高。枣醋的香气成分主要来源于酸类和酯类物质, 少量的烃类、醇类、酮醛类等物质也是枣醋香气成分不可或缺的一部分, 这些香气成分共同赋予枣醋特殊的风味和品质。

**关键词:** 枣醋; 香气; 发酵

文章编号: 1673-9078(2014)3-233-238

## Changes of Aroma Compounds of Jujube Vinegar at Different Fermentation Stages

CAO Miao<sup>1</sup>, LU Zhou-min<sup>2</sup>, HUA Zhi-xiu<sup>3</sup>, CAO Qing-guo<sup>1</sup>, HONG Wen-long<sup>1</sup>

(1. Department of Bioengineering, Jiangsu Polytechnic College of Agriculture and Forestry, Jurong 212400, China)

(2. College of Forestry, Northwest Agriculture and Forestry University, Shaanxi Center of Chinese Jujube Engineering and Technology, Yangling 712100, China) (3. Jiangsu Jurong Secondary Specialized School, Jurong 212400, China)

**Abstract:** Solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (SPME/GC-MS) technique was applied in isolation and identification of aroma compounds of the products in different liquid fermentation stages including the initial jujube juice, the jujube wine mash and the jujube vinegar. The results showed that 56, 56 and 54 kinds of aroma components were identified in the three stages, accounting for 94.57%, 97.37% and 98.86% of the total aroma, respectively. The main aroma components were hydrocarbons, acids, esters, alcohols, aldehydes, ketones, and a small amount of other compounds. The number of aroma components in three products showed little difference, but the component ratio and relative content were significantly different. In the alcohol fermentation process, hydrocarbons content increased significantly, the acids content increased slightly, and the ester and alcohol contents decreased. In the acetic fermentation process, the alcohols and aldehydes contents decreased while the contents of acids and esters increased significantly. These acids and esters were the main components of aroma compounds, and a small amount of hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones were also an indispensable part of the aroma. These aroma compounds endowed jujube vinegar the unique flavor and quality.

**Key words:** Jujube vinegar; aroma compounds; fermentation

枣(*Zizyphus jujuba* Mill.)是鼠李科(Rhamnaceae)枣属(*Zizyphus* Mill.)植物枣树的果实<sup>[1]</sup>,是我国特有

收稿日期: 2013-10-11

基金项目: 财政部以大学为依托的农业科技推广体系建设项目(XTG2010-15); 江苏农林职业技术学院校级科研项目(2013KJ008)

作者简介: 曹淼(1987-),男,助教,主要从事食用农产品贮藏与加工技术、食品纳米技术研究。

通讯作者: 鲁周民(1966-),男,研究员,主要从事经济林产品保鲜贮藏与加工利用研究。

的经济果品之一。我国的枣资源丰富,栽培面积和产量均占世界总量的95%以上<sup>[2]</sup>。枣果不仅营养丰富、味道鲜美,且具有多种保健功效,是安神养血、补中益气、增强免疫力的常用中药,也是常见的优质补品之一。枣果中含有丰富的蛋白质、有机酸、维生素B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、Vc、VA、钙、磷、铁等营养成分,以及丰富的黄酮、总酚等抗氧化物质,还含有多种功能因子,如水溶性的酸性多糖(JDP-A)和(JDP-N)、环腺苷酸、皂苷类物质等<sup>[3]</sup>。枣中含糖量也相当高,一般超过

30%，其中还原糖质量分数占总糖质量分数的 70%以上<sup>[4]</sup>，有利于微生物发酵生产枣酒、枣醋等。

果醋以水果或果品加工下脚料为主要原料，经酒精发酵、醋酸发酵技术酿制而成的一种营养丰富、风味优良的酸味调味品。它具有水果和食醋的双重营养保健功能，已经成为一种广受关注的新型饮品。香气成分是体现醋特征的主要因素之一，香气成分的检测分析有利于果醋品质的鉴定和质量控制。醋的香气成分主要来源于原料及发酵过程和陈酿过程产生的各种酯类、酸类、醇类以及醛酮类等物质的协同作用。目前关于醋香气成分的研究主要集中于成品醋<sup>[5-8]</sup>，对醋在发酵过程中香气成分变化的研究报道还较少。本试验以清涧木枣为原料，通过打浆破碎，在存留全果肉状态下，用液态发酵法生产枣醋，采用气质联用技术（GC-MS）对红枣醋在不同发酵阶段产物（初始枣汁、枣酒醪和枣醋）的香气成分进行分离鉴定，并对其香气成分的种类和相对质量分数进行分析比较，旨在研究枣醋在发酵过程中香气成分的变化，为枣醋的生产提供理论和技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

材料：陕西省清涧县木枣（已失水软化，放于 2 ± 1 °C 备用）。原料含水率为 59.18%、总糖质量分数 33.70%、总酸质量分数 0.57%。

仪器与条件：手动固相微萃取（SPME）进样器，美国 Supelco 公司；50/30 μm DVB/CAR /PDMS 萃取头，美国 Supelco 公司，使用前先将固相微萃取的萃取头在气相色谱仪的进样口 250 °C 老化 1 h；TRACE

DSQ GC-MS 联用仪，美国 Finnigan 公司；DB-WAX（60 m×0.25 mm×0.25 μm）弹性石英毛细管柱。

程序升温 40 °C，保持 2.50 min，以 6 °C/min 升至 230 °C，保持 7 min；进样口 250 °C；传输线 230 °C；载气 He 气，流速 1 mL/min；不分流进样。电离方式 EI，70 eV；离子源温度 200 °C，质量扫描范围 35~400 amu；发射电流 100 μA，检测电压 1.40 kV。

### 1.2 试验方法

红枣选择→清洗→去核→打浆（加入枣重 2.5 倍的凉开水打浆）→酶解（果胶酶和纤维素酶按质量比 1:2 组成的混合酶，在温度 40 °C、酶用量 2400 mg/L 条件下酶解 4 h<sup>[9]</sup>）→灭菌（80 °C 灭菌 10 min）→加凉白开水调节可溶性固形物含量为 14%（取样离心待测）→接入酵母菌（0.75%）→酒精发酵（分装于自制的发酵罐中，放置在 31 °C 的生化培养箱中发酵 43 h）→离心（取样待测）→接入醋酸菌（0.05%）→醋酸发酵（通气发酵 6 d）→枣醋（取样待测）

分别量取样品 8 mL 于 15 mL 样品瓶中，加 NaCl 2 g，加盖密封，放入 30 °C 水浴中平衡 10 min；将老化好的固相微萃取器插在样品瓶上，吸附 40 min 后拔出，插入气相色谱仪进样口，于 250 °C 解析 3 min。

### 1.3 数据处理

利用随机 Xcalibur 工作站 NIST2002 标准谱库自动检索各组分，参考标准谱图<sup>[10]</sup>和文献<sup>[11, 12]</sup>对机检结果进行核对，按面积归一化法计算各组分含量。仅报道匹配度和纯度大于 800（最大值 1000）的鉴定结果。

## 2 结果与讨论

表 1 红枣醋不同发酵阶段香气成分种类及其含量

Table 1 Types and relative contents of aroma components of Chinese Jujube vinegar at different fermentation stages

| 种类  | 保留时间  | 香气成分              | 分子式  | 相对分子量 | 相对含量 |       |      |
|-----|-------|-------------------|--|-------|------|-------|------|
|     |       |                   |  |       | 初始枣汁 | 枣酒醪   | 枣醋   |
|     | 3.99  | 正己烷               | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>                                 | 86    | 2.61 | 1.94  | -    |
|     | 5.87  | 六甲基环三硅氧烷          | C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>  | 222   | 1.59 | 2.79  | 1.49 |
|     | 7.19  | 二氯甲烷              | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                                | 84    | -    | 10.01 | -    |
| 烃类及 | 7.45  | 苯                 | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                  | 78    | 0.24 | 0.31  | -    |
| 其衍生 | 7.50  | 2,4,5-三甲基-1,3-二恶烷 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                  | 116   | -    | -     | 3.27 |
| 物   | 8.48  | 八甲基环四硅氧烷          | C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>  | 296   | 0.79 | 0.95  | 0.38 |
|     | 9.16  | 三氯甲烷              | CHCl <sub>3</sub>  | 118   | 0.24 | 0.66  | -    |
|     | 9.66  | 甲苯                | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>                                  | 92    | 0.25 | 0.14  | -    |
|     | 10.21 | 1,2-二氯乙烷          | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>                  | 98    | -    | 0.08  | -    |
|     | 12.23 | 十甲基环戊硅氧烷          | C <sub>10</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> | 370   | 1.05 | 0.76  | 0.38 |

转下页

接上页

|    |       |                |  |     |       |       |       |
|----|-------|----------------|--|-----|-------|-------|-------|
|    | 13.60 | D-柠檬烯          | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>                                | 136 | -     | 1.18  | -     |
|    | 15.08 | 苯乙烯            | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>                                  | 104 | 0.24  | 0.13  | -     |
|    | 23.19 | 十六甲基庚硅氧烷       | C <sub>16</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> | 532 | 0.43  | -     | -     |
|    | 11.61 | 丁醇-3-甲基醋酸      | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                  | 130 | -     | -     | 1.31  |
|    | 17.97 | 1,1-乙二醇二乙酸     | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>                  | 146 | -     | -     | 0.03  |
|    | 18.82 | 醋酸             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>                   | 60  | 20.49 | 21.66 | 41.59 |
|    | 20.52 | 蚁酸             | CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                 | 46  | 0.44  | 0.28  | -     |
|    | 21.23 | 丙酸             | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                   | 74  | 0.96  | 0.53  | -     |
|    | 21.88 | 2-甲基丙酸         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                   | 88  | 1.09  | 1.35  | 0.41  |
|    | 23.11 | 丁酸             | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                   | 88  | 1.17  | 0.57  | 0.14  |
|    | 23.95 | 3-甲基丁酸         | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>                  | 102 | 3.09  | 3.86  | 5.07  |
|    | 25.28 | 戊酸             | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>                  | 102 | 0.56  | 0.72  | 0.05  |
|    | 25.93 | 异巴豆酸           | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                   | 86  | -     | -     | 0.26  |
| 酸类 | 27.29 | 己酸             | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                  | 116 | 9.11  | 9.58  | 1.60  |
|    | 29.19 | 庚酸             | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                  | 130 | 2.38  | 2.32  | 0.35  |
|    | 29.45 | 反式-2-己烯酸       | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>                  | 114 | 0.29  | 0.30  | 0.04  |
|    | 31.00 | 辛酸             | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>                  | 144 | 2.85  | 2.43  | 0.53  |
|    | 31.29 | 环戊乙酸           | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                  | 128 | 0.21  | 0.29  | -     |
|    | 32.72 | 壬酸             | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>                  | 158 | 0.27  | 0.17  | -     |
|    | 32.99 | 反式-2-辛烯酸       | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                  | 142 | 0.58  | 0.60  | -     |
|    | 34.38 | N-癸酸           | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>                 | 172 | 1.14  | 0.72  | 0.03  |
|    | 37.21 | 苯甲酸            | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                   | 122 | 1.74  | 2.18  | 0.46  |
|    | 38.15 | 十二烷酸           | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>                 | 200 | -     | 0.15  | -     |
|    | 39.88 | 苯乙酸            | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                   | 136 | -     | -     | 0.41  |
|    | 5.34  | 乙酸异丙烯酯         | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                   | 100 | 0.73  | -     | -     |
|    | 5.53  | 醋酸甲酯           | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                   | 74  | 0.66  | 0.59  | 0.28  |
|    | 6.48  | 乙酸乙酯           | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                   | 88  | 4.07  | 5.01  | 25.59 |
|    | 9.00  | 2-甲基乙酸酯        | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                  | 116 | -     | -     | 0.45  |
|    | 9.56  | 丁酸乙酯           | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                  | 116 | -     | 0.15  | -     |
|    | 10.30 | 3-甲基丁酸乙酯       | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                  | 130 | -     | -     | 0.03  |
|    | 10.39 | 醋酸丁酯           | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                  | 116 | -     | 0.08  | -     |
|    | 13.28 | 己酸甲酯           | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                  | 130 | -     | 0.13  | -     |
|    | 21.53 | 2-羟基-4-甲基-戊酸乙酯 | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>                  | 160 | 0.11  | -     | 0.14  |
| 酯类 | 22.12 | 3-(甲硫基)丙酸乙酯    | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S                | 148 | -     | -     | 0.03  |
|    | 23.33 | 二甲基硅烷二醇二乙酸酯    | C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Si                | 92  | 0.32  | -     | -     |
|    | 23.35 | 苯甲酸甲酯          | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>                   | 136 | -     | 0.18  | -     |
|    | 24.22 | 丁二酸二乙酯         | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>                  | 174 | -     | -     | 0.14  |
|    | 25.39 | 乙酸苄酯           | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>                  | 150 | -     | -     | 1.53  |
|    | 26.46 | 苯乙酸乙酯          | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>                 | 164 | -     | -     | 0.53  |
|    | 27.45 | 十二烷酸乙酯         | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>                 | 228 | -     | -     | 0.09  |
|    | 28.33 | 苯丙酸乙酯          | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>                 | 178 | -     | -     | 0.05  |
|    | 34.27 | 棕榈酸乙酯          | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>                 | 284 | -     | -     | 0.03  |
|    | 34.72 | 9-十六碳烯酸乙酯      | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>                 | 282 | -     | -     | 0.09  |

转下页

接上页

|    |       |                       |  |     |      |      |      |
|----|-------|-----------------------|--|-----|------|------|------|
|    | 35.09 | 邻苯二甲酸二甲酯              | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> | 194 | -    | -    | 0.10 |
|    | 39.78 | 邻苯二甲酸二丁酯              | C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> | 278 | 0.17 | -    | 0.20 |
|    | 7.31  | 乙醇                    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O                | 46  | 5.10 | 5.57 | 3.41 |
|    | 10.98 | 2-甲基丙醇                | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O               | 74  | 2.52 | 3.27 | 0.13 |
|    | 13.72 | (S)-2-甲基丁醇            | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | 88  | 1.57 | 2.31 | -    |
|    | 13.78 | 3-甲基丁醇                | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | 88  | -    | -    | 1.49 |
|    | 17.23 | 己醇                    | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | 102 | 1.16 | 0.12 | -    |
|    | 18.14 | 3-辛醇                  | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | 130 | 0.52 | -    | -    |
| 醇类 | 19.42 | 辛烯-3-醇                | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 128 | 1.90 | 1.45 | -    |
|    | 20.31 | 2-乙基己醇                | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O               | 130 | 0.76 | 0.59 | 0.11 |
|    | 22.05 | [S-(R*,R*)]-2,3-丁二醇   | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 90  | -    | -    | 0.04 |
|    | 22.77 | 2-(2-乙氧基乙氧基)乙醇        | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>  | 134 | 0.13 | -    | -    |
|    | 28.03 | 苯甲醇                   | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O                | 108 | -    | 0.32 | 2.41 |
|    | 28.69 | 苯乙醇                   | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O               | 122 | -    | -    | 0.04 |
|    | 29.98 | 乙基苯乙基乙醇               | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 150 | -    | -    | 0.05 |
|    | 5.37  | 丙酮                    | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O                | 58  | -    | 0.52 | -    |
|    | 8.13  | 2,3-丁二酮               | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 86  | 0.79 | -    | -    |
|    | 8.16  | 2-戊酮                  | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 86  | -    | 1.27 | 0.07 |
|    | 8.61  | 2-甲基-3-戊酮             | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100 | -    | 0.37 | -    |
|    | 10.60 | 2-己酮                  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100 | -    | 0.63 | -    |
|    | 11.79 | 3-戊烯-2-酮              | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O                | 84  | 0.15 | 0.10 | 0.04 |
|    | 13.17 | 2-庚酮                  | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O               | 114 | 0.19 | 1.23 | -    |
| 酮类 | 14.98 | 3-辛酮                  | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 128 | 0.30 | 0.29 | -    |
|    | 15.76 | 3-羟基-2-丁酮             | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 88  | 1.25 | 1.40 | 0.84 |
|    | 16.96 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮         | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | 126 | 0.22 | 0.15 | -    |
|    | 18.19 | 2-壬酮                  | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O               | 142 | -    | 0.37 | -    |
|    | 22.65 | 1-(2-甲基-1-环戊烯-1-基)-乙酮 | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O               | 124 | -    | 0.09 | -    |
|    | 22.87 | 3,5,5-三甲基-2-环己烯酮      | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O               | 138 | -    | -    | 0.07 |
|    | 24.95 | 2(3H)-5-乙基二氢-咪喃酮      | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 114 | -    | 0.09 | -    |
|    | 30.84 | 2(3H)-二氢-5-戊基-咪喃酮     | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  | 156 | -    | -    | 0.05 |
|    | 4.37  | 乙醛                    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O                | 44  | 0.30 | -    | 0.47 |
|    | 6.21  | 丁醛                    | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O                | 72  | 0.56 | -    | -    |
|    | 6.86  | 2-甲基丁醛                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 86  | 0.30 | -    | -    |
|    | 6.95  | 3-甲基丁醛                | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 86  | 7.19 | 0.38 | -    |
|    | 8.20  | 戊醛                    | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 86  | 1.09 | -    | -    |
|    | 9.61  | (E)-2-丁烯醛             | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O                | 70  | -    | -    | 0.04 |
| 醛类 | 10.60 | 己醛                    | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100 | 0.69 | -    | -    |
|    | 10.70 | 2,5-二甲基[1,3]二氧六环-4-甲醛 | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>  | 144 | -    | -    | 0.29 |
|    | 14.08 | 2-己烯醛                 | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O               | 98  | 0.54 | -    | -    |
|    | 19.13 | 反式-2-辛烯醛              | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | 126 | 0.25 | -    | -    |
|    | 21.29 | 甲醛                    | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                | 106 | -    | -    | 1.52 |
|    | 27.10 | 2,5-二甲基苯甲醛            | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O               | 134 | -    | -    | 0.13 |

转下页



接上页

|    |       |                               |                   |     |      |      |      |
|----|-------|-------------------------------|-------------------|-----|------|------|------|
|    | 31.66 | 2-羟基-4,6-二甲基-4-(苯甲氧基)-<br>苯甲醛 | $C_{16}H_{16}O_3$ | 256 | -    | -    | 0.14 |
| 酚类 | 30.19 | 苯酚                            | $C_6H_6O$         | 94  | 0.15 | -    | -    |
|    | 3.68  | 二氧化碳                          | $CO_2$            | 44  | 3.39 | 2.50 | 0.38 |
| 其他 | 13.54 | 柠檬油精                          | $C_{10}H_{16}$    | 136 | -    | -    | 0.06 |
|    | 25.37 | 甲氧基苯基胍                        | $C_8H_9NO_2$      | 151 | 3.68 | 1.55 | -    |

注：“-”为未检出。

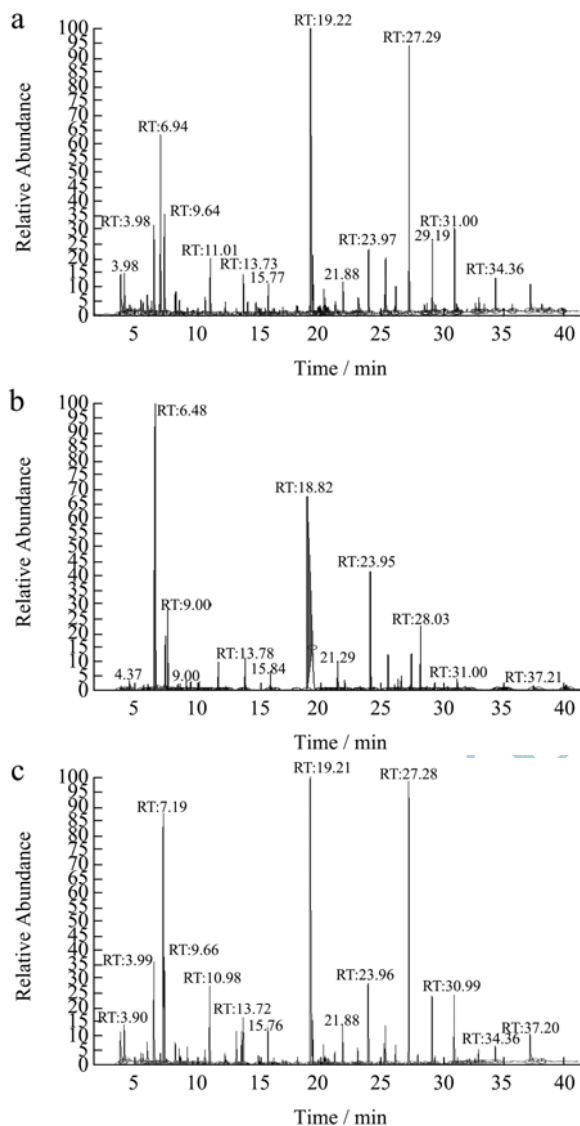


图1 红枣醋不同发酵阶段香气成分的GC/MS离子图  
Fig.1 Total ion chromatogram of GC/MS for aroma components of Chinese Jujube vinegar at different fermentation stages

注: a: 初始枣汁; b: 枣酒醪; c: 枣醋。

采用固相微萃取与气相色谱质谱联用技术,测定了液态发酵红枣醋的三个阶段产物(初始枣汁、枣酒醪、枣醋)的香气成分。图1为红枣醋不同发酵阶段香气成分的GC/MS离子图。表1为红枣醋不同发酵阶段产物的香气成分及相对含量。

由图1和表1可知,初始枣汁中共检测出56种挥发性成分,包括9种烃类(7.44%),16种酸类(46.37%),6种酯类(6.06%),8种醇类(13.66%),6种酮类(2.95%),8种醛类(10.92%),1种酚类(0.15%),2种其他类(7.07%);相对含量高于1%的有23种,主要是醋酸(20.49%)、己酸(9.11%)、3-甲基丁醛(7.19%)、乙醇(5.1%)、乙酸乙酯(4.07%)。枣酒醪中共检测出56种挥发性成分,包括11种烃类(18.95%),17种酸类(47.71%),6种酯类(6.14%),7种醇类(13.63%),12种酮类(6.51%),1种醛类(0.38%),2种其他类(4.05%);相对含量高于1%的有21种,主要是醋酸(21.66%)、二氯甲烷(10.01%)、己酸(9.58%)、乙醇(5.57%)、乙酸乙酯(5.01%)。枣醋中共检测出54种挥发性成分,其中包括4种烃类(5.52%),14种酸类(50.97%),16种酯类(30.59%),8种醇类(7.68%),4种酮类(1.07%),6种醛类(2.59%),2种其他类(0.44%);相对含量高于1%的有12种,主要是醋酸(41.59%)、乙酸乙酯(25.59%)、3-甲基丁酸(5.07%)。三种产物的香气成分种类总数差别不大,但其种类和相对含量有较大的差异。

在酒精发酵阶段,烃类物质明显增加(初始枣汁7.44%,枣酒醪18.95%),可能与发酵时发生了复杂的化学反应有关;酸类物质有所增加(初始枣汁46.37%,枣酒醪47.71%);酯类、醇类物质基本不变(分别是初始枣汁6.06%、13.66%,枣酒醪6.14%、13.63%),可能与仪器条件下醇类物质不易检出有关,因为我们已报道经液态酒精发酵后酒精度可达9.63%<sup>[13]</sup>;酮类物质明显增加(初始枣汁2.9%,枣酒醪6.51%);醛类物质明显减少(初始枣汁10.92%,枣酒醪0.38%)。

在醋酸发酵阶段,烃类物质明显减少(枣酒醪18.95%,枣醋5.52%),可能在醋酸发酵过程中大量通气导致烃类被带出;酸类物质明显增加,(枣酒醪47.71%,枣醋50.97%),主要是由于醋酸发酵阶段产酸的原因;醇类物质明显减少(枣酒醪13.63%,枣醋7.68%),酯类物质明显增加(枣酒醪6.14%,枣醋29.28%),是醋酸发酵过程中微生物的作用以及醇类和酸类的酯化反应造成的<sup>[14]</sup>;酮类物质减少(枣酒醪

6.51%，枣醋 1.07%)，可能是由于在醋酸发酵过程中通气导致大量酮类被氧化；醛类物质增加（枣酒醪 0.38%，枣醋 2.59%），有可能是醇类物质氧化生成醛类。

在发酵过程中香气成分的种类构成比例和相对含量发生了显著的变化，有些物质减少甚至消失，有些香气成分增加，并生成了大量的新的香气成分。醋的香气成分主要来源于原料及发酵过程和陈酿过程产生的各种酯类物质，酸类物质也是醋的一种特征物质，赋予醋特殊的风味和品质。在枣醋发酵过程中，醋酸含量和乙酸乙酯含量极显著增加，乙酸乙酯具有清逸的果香，这赋予枣醋特殊的醋香，在醋酸发酵阶段还生成了丁二酸二乙酯（具有淡而舒适的葡萄香气）、乙酸苜酯（有浓郁的茉莉花香气，并带有果香香调）、苯乙酸乙酯（浓烈而甜的蜂蜜香气）、十二烷酸乙酯（带花生香气）、棕榈酸乙酯（微弱蜡香、果爵和奶油香气）等酯类，这些酯类共同赋予枣醋特殊的香气。

### 3 结论

3.1 从发酵过程的三种产物初始枣汁、枣酒醪、枣醋中分别检测出 56、56、54 种香气成分，分别占总香气成分的 94.57%、97.37%、98.86%。这三种产物香气成分的种类构成比例和相对含量发生了显著的变化，有些物质减少甚至消失，有些物质增加，并生成了大量的新的香气成分。这些香气成分的协同作用赋予了三种产物特有的风味。

3.2 枣醋的香气特征不仅取决于香气成分的种类和相对含量，还与感觉阈值和相互协同作用等有关，要鉴定其特征香气必须通过人体嗅觉感官分析和化学分析相结合。要研究发酵过程中枣醋香气成分的变化也是一个极为复杂的过程，本试验仅初步研究了枣醋发酵过程中三个阶段产物的香气成分，对枣醋具体的特征香气及形成机理还有待进一步研究。

### 参考文献

- [1] 梁洪.中国红枣及红枣产业的发展现状、存在问题和对策的研究[D].西安:陕西师范大学,2006  
LIANG Hong. Research on the Development Status, Existing Problems and Solutions to the Industry of the Chinese Jujube [D]. Xian: Shaanxi Normal University, 2006
- [2] 刘坤,鲁周民,包蓉,等.红枣薄层干燥数学模型研究[J].食品科学,2011,32(15):80-83  
LIU Kun, LU Zhou-min, BAO Rong, et al. Mathematical Modeling of Thin-layer Drying of Red Dates (*Ziziphus jujuba* Mill) [J]. Food Science, 2011, 32(15): 80-83
- [3] Gao Q H, Wu C S, Wang M. The jujube (*Ziziphus Jujuba* Mill.) fruit: A review of current knowledge of fruit composition and health benefits [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 619(14): 3351-3363
- [4] Li J, Fan L, Ding S, et al. Nutritional composition of five cultivars of Chinese jujube [J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 454-460
- [5] Callejón R M, Torija M J, Mas A, et al. Changes of volatile compounds in wine vinegars during their elaboration in barrels made from different woods [J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 561-571
- [6] Wang A L, Song H L, Ren C Z, et al. Key aroma compounds in Shanxi aged tartary buckwheat vinegar and changes during its thermal processing [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2012, 27(1): 47-53
- [7] Ubeda C, Callejón R M, Hidalgo C, et al. Determination of major volatile compounds during the production of fruit vinegars by static headspace gas chromatography-mass spectrometry method [J]. Food Research International, 2011, 44(1): 259-268
- [8] Truta D M, Tofana M, Socaci S. The influence of two extraction methods of basil volatile compounds on the aroma profile of apple vinegar [J]. Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, 2010, 16(2): 159-162
- [9] 鲁周民,张丽,尹蓉,等.酶解条件对红枣汁主要成分的影响[J].农业工程学报,2009,24(1):300-302  
LU Zhou-min, ZHANG Li, YIN Rong, et al. Effects of the Enzymolysis Conditions on Primary Nutrition Components of Jujube Juice [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 24(1): 300-302
- [10] 中国质谱学会有机专业委员会.香料质谱图集[M].北京:科学出版社,1992  
Organic professional committee of the Chinese society of mass spectrometry. Atlas of Spices Mass Spectrometry [M]. Beijing: Science Press, 1992
- [11] 刘邻渭.食品化学[M].北京:中国农业出版社,2003  
LIU Lin-wei. Food Chemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2003
- [12] 何坚,孙宝国.香料化学与工艺学[M].北京:化学工业出版社,1995  
HE Jian, SUN Bao-guo. Spices Chemistry and Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1995
- [13] 化志秀,鲁周民,芦艳,等.红枣汁酒精发酵工艺参数的优化[J].食品科学,2013,34(1):175-179  
HUA Zhi-xiu, LU Zhou-min, LU Yan, et al.

Optimization of Process Parameters for Alcoholic Fermentation of Jujube Juice [J]. Food Science, 2013, 34 (1): 175-179

Gholami M. Biosynthesis of flavour compounds in Muscat cordor blanc grape berries [J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 1995, 1: 19-24

现代食品科技