

# 主成分分析法评价红树莓果醋的相对气味活度值

张强<sup>1</sup>, 辛秀兰<sup>2</sup>, 杨富民<sup>1</sup>, 陈亮<sup>2</sup>

(1. 甘肃农业大学食品科学学院, 甘肃兰州 730070) (2. 北京电子科技职业学院生物工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 应用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法 (HS-SPME-GC-MS) 分离鉴定树莓果醋酿造过程中的挥发性香气成分, 结合感觉阈值确定不同酿造阶段的相对气味活度值 (ROAV), 运用主成分分析 (PCA) 评价各香气成分对红树莓果醋总体风味的贡献, 进而确定关键风味化合物。研究表明: 红树莓原汁含有  $\beta$ -紫罗兰酮、大马士酮、右旋萜二烯、萜 4 种关键风味化合物; 酒精发酵后含有  $\beta$ -紫罗兰酮, 乙酸乙酯 2 种关键风味化合物; 醋酸发酵后含有  $\beta$ -紫罗兰酮,  $\alpha$ -紫罗兰酮 2 种关键风味化合物; 陈酿后含有  $\beta$ -紫罗兰酮、乙酸乙酯、 $\alpha$ -紫罗兰酮 3 种关键风味化合物; 主成分分析表明, 主成分 1 反映出微生物发酵以及陈酿过程对红树莓果醋整体风味的形成起到重要的作用, 主成分 2 反映出在红树莓果醋风味形成过程中芳香系化合物、羰基化合物的变异程度较大。

**关键词:** 红树莓; 果醋; 相对香气活度值; 关键风味化合物; 主成分分析

文章编号: 1673-9078(2015)11-332-338

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.050

## Evaluation of the Relative Odor Activity Value in Red Raspberry Fruit Vinegar by Principal Component Analysis

ZHANG Qiang<sup>1</sup>, XIN Xiu-lan<sup>2</sup>, YANG Fu-min<sup>1</sup>, CHEN Liang<sup>2</sup>

(1.College of Food Science and Technology, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

(2.College of Bioengineering, Beijing Polytechnic, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Volatile aromatic components produced during the brewing process of red raspberry vinegar were separated and identified by headspace-solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). This was combined with the odor threshold value to determine the relative odor activity value at different brewing stages. Principal Component Analysis (PCA) was then applied to evaluate the contribution of aromatic components to the overall flavor of raspberry vinegar in order to determine the key flavor of raspberry vinegar. Four key flavor compounds in red raspberry juice— $\beta$ -ionone, damascenone, D-limonene, and naphthalene, were found. After the alcohol fermentation stage,  $\beta$ -ionone and ethyl acetate were the two key flavor compounds produced. After the acetic acid fermentation stage,  $\beta$ -ionone and  $\alpha$ -ionone were the two key flavor compounds. After the aging stage,  $\beta$ -ionone, ethyl acetate, and  $\alpha$ -ionone were the three key flavor compounds. PCA showed that PC1 reflected the important role of microbial fermentation and aging in the formation of the overall flavor in red raspberry vinegar. PC2 showed that the aromatic compounds and carbonyl compounds changed significantly during the formation of flavor in red raspberry fruit vinegar.

**Key words:** fruit vinegar; key odor compounds; principal component analysis (PCA); red raspberry; relative odor activity value (ROAV)

树莓 (Raspberry), 又称覆盆子、托盘, 属蔷薇科 (*Rosaceae*) 悬钩子属 (*Rubus* L.), 是多年生落叶小灌木类<sup>[1]</sup>。自 20 世纪 90 年代以来, 树莓作为一种新兴产业迅速在我国崛起, 成为一股不可抵挡的热潮。树莓果实为聚合浆果, 柔嫩多汁, 香味浓郁, 风味独

收稿日期: 2015-01-05

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (21306002); 北京市教委科技计划面上项目 (KM201510858001); 公益性行业 (农业) 科研专项 (2011103037)

作者简介: 张强 (1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事小浆果深加工研究

通讯作者: 杨富民 (1961-), 男, 博士, 教授, 主要从事农产品加工及品质控制方面研究

特, 色泽鲜艳诱人, 具有很高的营养价值和保健作用, 被世人誉为“黄金水果”。

树莓果实纤维素含量较高, 有助于防治心脏病, 还可降低血液中的胆固醇, 可溶性纤维素也有助于防治糖尿病, 降低二氧化碳进入血液, 以维持血液中的葡萄糖水平。树莓还含有超氧化物歧化酶 (SOD), 黄酮、维生素 E 等抗衰老物质, 能够清除生物体内超氧化物阴离子自由基, 抗肿瘤, 抗病毒, 维护生物体内细胞正常的生理代谢和生化反应, 提高人体免疫力<sup>[2]</sup>。

香气成分是评价食品质量及其典型性最重要的物质, 重点在于通过仪器分析确定与感官性状的关系,

到目前为止,已经从树莓原果中鉴定出的挥发性风味化合物包括酮、酸、醛、醇、萜类化合物等,但是这些分析的结果都是建立在各种挥发性化合物在食品风味体系中的含量或它们对应峰面积的百分含量的基础上,而大量研究表明物质含量与风味特征没有直接关系,不同物质的阈值差异很大,起到的嗅觉反应差别也很大,挥发性化合物对食品总体风味的贡献由其在食品风味体系中的浓度和感觉阈值共同决定<sup>[3,4]</sup>。

本研究应用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分离鉴定红树莓果醋酿造过程中的挥发性化合物,结合感觉阈值评价不同挥发性香气成分,运用主成分分析法(PCA)评价各香气成分对树莓果醋总体风味的贡献,进而确定关键风味化合物,为进一步研究树莓果醋酿造各阶段的风味特征提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料及菌种

红树莓:北京汇源果汁有限公司提供;果胶酶(40 u/mg):北京卫诺恩生物技术有限公司中国食品;果酒酵母 1399、醋酸杆菌 20056:中国发酵工业研究所(CICC);榨汁机 SG280C1:浙江苏泊尔股份有限公司;豪威斯 AR5120 型电子天平:北京天平医用厂;601 超级恒温水浴锅:江苏省金坛市医疗仪器厂;7890A/5975C 气相-质谱联用仪:美国 Agilent 公司,固相微萃取装置及 50/30  $\mu$ M DVB/CAR/PDMS 萃取头:上海安谱科学仪器有限公司。

### 1.2 工艺流程

原料挑选→清洗→破碎→酶解→灭酶、灭菌→酒精发酵→醋酸发酵→陈酿→澄清→过滤→灌装灭菌→成品

### 1.3 方法

#### 1.3.1 香气成分萃取

取 10 mL 红树莓液体样品置于 50 mL 的锥形瓶中,加入 4g NaCl,置于 45 °C 水浴中平衡 30 min,插入萃取针,顶空萃取 30 min 后,将萃取针插入 GC 进样口,将萃取针头解析 5 min。

#### 1.3.2 GC-MS 分析条件

#### 1.3.3 气相色谱条件

色谱柱 DB-5MS (30 m×250  $\mu$ m, 0.25  $\mu$ m); 进样口温度: 250 °C; 升温程序以 50 °C 保持 1 min, 以 5 °C/min 升到 80 °C, 保持 0 min, 以 10 °C/min 升到 220 °C, 保持 2 min; 载气: 高纯 He; 柱温 50 °C; 气体流量 1.0 mL/min。

#### 1.3.4 质谱条件

MS 四级杆温度 150 °C; 离子源温度 230 °C; 离子源: EI; 电子能量: 70 eV; 扫描范围: 35~625 amu。

#### 1.3.5 定性定量分析

扫描图谱与 NIST08.L 谱库对照进行鉴定,并用气相色谱峰面积归一化定量计算出各香气成分样品中的相对含量,为确定关键风味化合物,本研究只分析匹配度大于 60% 的组分。

### 1.4 风味成分评价方法

参考刘登勇的方法<sup>[5]</sup>,采用气味活度值(odor activity value, OAV)评价各化合物对样品总体风味的贡献,即

$$OAV = C/T \quad (1)$$

注: C 为物质浓度; T 为感觉阈值。

OAV<1, 说明该物质对总体风味无实际作用; OAV>1, 说明该物质可能对总体风味有直接影响; 在一定范围内, OAV 越大说明该物质对总体风味贡献越大。食品风味种类多,成分复杂,绝对定量难度大,因此,食品风味研究领域一般通过峰面积归一化法计算得到的挥发性化合物的相对浓度(Cr)代替绝对浓度进行分析,即

$$Cr \approx C \quad (2)$$

为方便分析,定义了一个新参数,相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV),各化合物的 ROAV 按下式计算

$$ROAV_i = \frac{OAV_i}{OAV_{max}} \times 100 \quad (3)$$

注: max 表示 OAV 最高的物质。

由(1)、(2)和(3)式得到

$$ROAV_i \approx \frac{C_i}{C_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i} \times 100 \quad (4)$$

显然,所有组分均满足 0<ROAV<100,且 ROAV 越大的组分对样品总体风味的贡献也越大。本研究认为 ROAV>1 的物质为所分析样品的主体风味成分,但 0.1<ROAV<1 的物质对样品总体风味具有重要的修饰作用。

### 1.5 数据分析软件

PCA 可以描述主要成分以及数据的趋势和可能的分类,是一种有效的数据分析工具,本文使用 SPSS18.0 软件对不同香气成分种类进行主成分分析,通过描述统计、差异性检验、主要风味化合物以及酿造过程的载荷图,寻找降维后主成分的相关含义<sup>[6]</sup>。

2 结果与分析

2.1 红树莓果醋酿造过程中的香气成分分析

表 1 红树莓果醋香气成分阈值分析

Table 1 Aromatic components threshold analysis of red raspberry vinegar

序号	保留时间	香气成分	分子式	1#	2#	3#	4#	阈值/( $\mu\text{g/L}$ )	香气描述 <sup>[7,8]</sup>
1	1.5553	乙酸乙酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0.2066	18.0894	2.7591	13.7224	5 <sup>[5]</sup>	水果香
2	7.5869	乙酸异戊酯	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	-	-	0.1757	1.0122	2 <sup>[4]</sup>	新鲜果香、甜香
3	12.2676	右旋萜二烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.01	-	-	0.1166	10 <sup>[14]</sup>	柠檬香
4	12.3013	柠檬烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	-	-	0.1605	-	10 <sup>[5]</sup>	柠檬香、橘香
5	12.4443	苯甲醇	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	-	0.386	0.1692	0.2204	10000 <sup>[7]</sup>	甜香、花香
6	12.8302	苯乙醛	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	-	0.397	0.5875	0.5047	4 <sup>[7]</sup>	蜜香味
7	14.3396	沉香醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	0.7837	-	-	-	620 <sup>[10]</sup>	木香、花香
8	14.4906	壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	0.4488	-	-	0.0897	1 <sup>[9]</sup>	青味、油脂味
9	14.8765	苯乙醇	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	6.1435	26.9349	41.6202	37.7563	86 <sup>[5]</sup>	樟脑、木香、风信子、 梔子香气
10	16.0178	2-茨酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	-	0.1788	-	0.2653	1150 <sup>[5]</sup>	樟脑香
11	16.3701	正辛酸	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	-	1.3215	-	-	3000 <sup>[14]</sup>	令人不快的酸味
12	16.5961	苯甲酸乙酯	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.8651	11.75	24.7613	17.3577	60 <sup>[7]</sup>	樱桃、葡萄香
13	17.1755	辛酸乙酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	-	1.3639	0.6066	0.5096	2 <sup>[14]</sup>	白兰地酒香
14	17.2253	萘	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	0.8788	-	-	-	6 <sup>[5]</sup>	樟脑丸味
15	17.3679	$\alpha$ -松油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	7.5614	1.4732	1.1957	1.2887	330 <sup>[7]</sup>	甜的紫丁香、铃兰香
16	18.1234	D-香茅醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	-	0.2268	0.3127	0.2631	40 <sup>[14]</sup>	花香、柑橘香、玫瑰香
17	18.417	苯并噻唑	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$	-	0.2408	-	-	80 <sup>[4]</sup>	
18	18.6351	苯乙酸乙酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	-	0.6286	1.2181	1.1531	650 <sup>[4]</sup>	花香、果香、可可香
19	18.8444	橙花醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	-	-	-	0.1494	300 <sup>[14]</sup>	甜花香、木香、柑橘香、 柠檬香
20	18.8528	香叶醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	-	-	0.097	-	40 <sup>[7]</sup>	温和、甜的玫瑰花气息
21	18.9701	乙酸苯乙酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$	0.4146	-	9.8501	8.952	250 <sup>[12]</sup>	花香、果香、木香、
22	19.9182	左旋乙酸冰片酯	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$	-	-	-	0.09	75 <sup>[3]</sup>	松木香、樟脑香
23	21.7637	丁香酚		-	-	-	0.081	6 <sup>[14]</sup>	丁香、辛香
24	21.8559	癸酸	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	-	-	0.2367	0.1442	10000 <sup>[7]</sup>	
25	22.2752	丁酸丁酯	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	0.2477	-	-	-	100 <sup>[7]</sup>	甜水果香、似菠萝、香蕉
26	22.4849	$\beta$ -大马士酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	1.1567	-	-	0.0685	0.002 <sup>[4]</sup>	玫瑰香
27	23.609	$\alpha$ -紫罗兰酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	4.4792	0.4202	0.4584	0.3061	0.4 <sup>[7]</sup>	甜香、果香、木香、 紫罗兰酮香
28	24.1459	香叶基丙酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$	0.1431	-	-	-	60 <sup>[14]</sup>	果香、蜡香、木香
29	24.8007	肉桂酸乙酯	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$	-	0.0842	-	0.1037	16 <sup>[7]</sup>	水果、树脂香
30	25.0686	$\beta$ -紫罗兰酮	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$	8.8495	0.8556	0.6159	0.5118	0.007 <sup>[7]</sup>	木香、花香
31	25.4215	丁位癸内酯	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	-	0.1329	-	-	100 <sup>[11]</sup>	牛奶、奶油香

注：1：标注文献序号的化合物感觉阈值来自这些文献；2：1#为红树莓原汁、2#为酒精发酵后、3#为醋酸发酵后、4#为陈酿后，下同。

根据鉴定结果，检出组分包括脂肪烃、羰基化合物、杂环化合物、芳香系化合物、萜类化合物等。其

中, 饱和烷烃类物质一般不产生明显嗅感, 检出的成分中含有部分硅氧环状化合物, 可能是进样口垫片损耗, 萃取头或色谱柱材料流失而导致的, 本研究在于确定关键风味化合物, 故此处不做详细分析。

由表 1 可见, 树莓原汁风味化合物相对含量较高的是  $\beta$ -紫罗兰酮、 $\alpha$ -松油醇、苯乙醇、 $\alpha$ -紫罗兰酮, 相对含量分别为 8.85%、7.56%、6.14%、4.48%; 酒精发酵后相对含量较高的是苯乙醇、乙酸乙酯、苯甲酸乙酯, 相对含量分别为 26.93%、18.09%、11.75%; 醋酸发酵后相对含量较高的是苯乙醇、苯甲酸乙酯、乙酸苯乙酯, 相对含量分别为 41.62%、24.76%、9.85%; 陈酿后相对含量较高的是苯乙醇、苯甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸苯乙酯, 相对含量分别为 37.76%、17.36%、13.72%、8.95%。不同挥发性风味化合物的香气阈值差异较大, 癸酸、苯甲醇的香气阈值较高达到 10000  $\mu\text{g/L}$ , 而  $\beta$ -紫罗兰酮、大马士酮的香气阈值较低为分

别为 0.007  $\mu\text{g/L}$ 、0.002  $\mu\text{g/L}$ 。

苯乙醇香味独特, 具有玫瑰香、茉莉花香等多种风味, 是糖果香料中重要的头香物质; 乙酸乙酯具有香蕉、苹果和菠萝的香气, 是水果、酒类香料中重要的体香物质;  $\alpha$ -松油醇具有紫丁香味, 是水果, 鲜花中天然的呈香物质;  $\beta$ -紫罗兰酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮是野生覆盆子中天然的香气成分, 是浆果香精中重要的变调剂。

在鉴定的 4 个样品中共同物质共有六种, 包括乙酸乙酯、苯乙醇、 $\alpha$ -松油醇、苯甲酸乙酯、 $\beta$ -紫罗兰酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮, 在树莓果醋酿造的过程中  $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -紫罗兰酮、 $\alpha$ -紫罗兰酮的相对含量逐渐降低, 乙酸乙酯、苯乙醇、苯甲酸乙酯均有不同程度的升高, 说明在树莓原汁在发酵的过程中, 酯类的形成是树莓果醋形成独特风味的重要香气成分。

表 2 树莓果醋酿造过程中关键风味化合物的分析

Table 2 Analysis of key flavor compounds in the raspberry vinegar brewing process

	1#香气成分	ROAV 值	2#香气成分	ROAV 值	3#香气成分	ROAV 值	4#香气成分	ROAV 值
关键风味化合物	$\beta$ -紫罗兰酮	100	$\beta$ -紫罗兰酮	100	$\beta$ -紫罗兰酮	100	$\beta$ -紫罗兰酮	100
	大马士酮	45.75	乙酸乙酯	2.69	$\alpha$ -紫罗兰酮	1.3	乙酸乙酯	3.75
	右旋萜二烯	2.01					$\alpha$ -紫罗兰酮	1.05
	茶	1.01						
修饰风味化合物	$\alpha$ -紫罗兰酮	0.89	$\alpha$ -紫罗兰酮	0.86	乙酸乙酯	0.63	乙酸异戊酯	0.69
	2-甲基茶	0.81	辛酸乙酯	0.56	苯乙醇	0.55	苯乙醇	0.6
			苯乙醇	0.26	苯甲酸乙酯	0.47	苯甲酸乙酯	0.4
			苯甲酸乙酯	0.16	辛酸乙酯	0.34	辛酸乙酯	0.35
					苯乙醛	0.17	苯乙醛	0.17
					乙酸异戊酯	0.1		
潜在风味化合物	壬醛	<0.01	苯乙醛	<0.01	柠檬烯	<0.01	右旋萜二烯	<0.01
	苯乙醇	<0.01	D-香茅醇	<0.01	D-香茅醇	<0.01	D-香茅醇	<0.01
	辛酸乙酯	<0.01	肉桂酸乙酯	<0.01	癸酸	<0.01	左旋乙酸冰片酯	<0.01
	苯甲酸乙酯	<0.01	丁位癸内酯	<0.01	香叶醇	<0.01	橙花醇	<0.01
	苯乙醛	<0.01	苯乙酸乙酯	<0.01	苯甲醇	<0.01	苯乙酸乙酯	<0.01
	柠檬烯	<0.01	苯并噻唑	<0.01	苯乙酸乙酯	<0.01	2-茨酮	<0.01
	乙酸异戊酯	<0.01	$\alpha$ -松油醇	<0.01			苯甲醇	<0.01
	乙酸乙酯	<0.01	2-茨酮	<0.01			癸酸	<0.01
	D-香茅醇	<0.01	正辛酸	<0.01				
	$\alpha$ -松油醇	<0.01	苯甲醇	<0.01				
	沉香醇	<0.01						
	乙酸苯乙酯	<0.01						
	丁酸丁酯	<0.01						

## 2.2 树莓果醋酿造过程中的关键风味化合物

## 分析

由表 2 得出, 树莓原汁有 4 种关键风味化合物, 分别为  $\beta$ -紫罗兰酮、大马士酮、右旋萜二烯、萘; 酒精发酵后有 2 种关键风味化合物, 分别为  $\beta$ -紫罗兰酮, 乙酸乙酯; 醋酸发酵后有 2 种关键风味化合物  $\beta$ -紫罗兰酮,  $\alpha$ -紫罗兰酮; 陈酿后有 3 种关键风味化合物  $\beta$ -紫罗兰酮、乙酸乙酯、 $\alpha$ -紫罗兰酮。除了这些关键风味化合物还有其他一些修饰风味的化合物, 包括苯乙醇、辛酸乙酯、苯甲酸乙酯、苯乙醛等, 还有很多具潜在呈香的风味化合物包括乙酸异戊酯、 $\alpha$ -松油醇、

苯乙酸乙酯、2-茨酮、苯甲醇等。

树莓果醋酿造过程中, 除了共有一种  $\beta$ -紫罗兰酮关键风味化合物外, 其余关键风味化合物各有差异,  $\beta$ -紫罗兰酮阈值只有 0.007  $\mu\text{g/L}$ , 但在整个果醋酿造过程中 ROAV 值都是最高的, 是树莓中特有的香气成分, 果醋酿造过程对树莓特有的紫罗兰味并没有太大影响。苯乙醇, 苯甲酸乙酯相对含量高, ROAV 值小于 1, 但却是在四个样品中起修饰风味的重要化合物, 由此也证明了树莓果醋酿造过程中挥发性香气成分的相对含量与是否为关键风味化合物无直接联系。

## 2.3 树莓果醋风味化合物统计分析

表 3 不同挥发性香气成分的变化分析

Table 3 Analysis of changes in different volatile aroma components

	萜类化合物/% /种类	芳香系化合物/% /种类	酯类/% /种类	羰基化合物/% /种类	烯烃/% /种类	烷烃/% /种类
原汁	34.0951/12	17.4789/15	0.6683/4	0.9566/4	2.7001/6	1.7818/5
酒精发酵后	3.8687/7	42.7305/13	19.81/4	3.7779/3	0.3179/2	0.1693/2
醋酸发酵后	3.3344/8	82.2211/13	4.1651/5	0.5181/3	0.3441/2	0.7625/4
陈酿后	3.737/11	67.6398/14	15.7252/7	0.2339/2	0.298/2	0.1551/3

表 4 树莓果醋 GC-MS 成分统计分析

Table 4 GC-MS data analysis of red raspberry vinegar constituents

香气成分	萜类/%	芳香系化合物/%	酯类/%	烷烃/%	烯烃/%	羰基化合物/%	其他/%
平均值	1.19	3.82	2.02	0.20	0.33	0.46	0.89
变异系数	1.80	2.36	2.40	0.97	0.81	1.51	1.81
P 值	0.002**	0.003**	0.078	0.002**	0.002**	0.042*	0.136

注: \*差异显著 ( $P < 0.05$ ); \*\*差异极显著 ( $P < 0.01$ )。

在树莓果醋酿造过程中相对含量较高的挥发性风味物质由原汁的萜类和芳香系化合物逐步变为酯类化合物和芳香系化合物, 挥发性风味的动态变化以及相对含量的不同比例导致了样品不同阶段风味的差异性。

由表 3 可知, 不同挥发性成分在红树莓果醋制作工艺过程中都有不同程度变化, 红树莓原汁挥发性成分相对含量较高的为萜类化合物、芳香系化合物, 分别为 34.1%、17.48%; 酒精发酵后相对含量较高的为芳香系化合物、酯类, 分别为 42.73%、19.81%; 醋酸发酵后相对含量较高的为萜类化合物, 分别为 82.22%; 陈酿后相对含量较高的为芳香系化合物、酯类, 分别为 67.64%、15.48%。

由表 4 可知, 不同挥发性成分相对含量差异较大, 芳香系化合物、酯类、萜类相对含量较高分别为 3.82%、2.02%、1.19%, 其余组分相对含量较低。酯类, 芳香系化合物的变化较大, 变异系数分别为 2.40、

2.36; 烷烃和烯烃的变化较小, 变异系数分别为 0.97、0.81。挥发性香气成分经差异性检验后表明, 萜类、芳香系化合物、烷烃、烯烃差异极显著, 羰基化合物差异显著, 酯类及其他类无显著差异。

红树莓果汁在制作过程中挥发性香气成分发生很大变化, 尤其是萜类化合物、在发酵及陈酿过程中大幅度减少, 烯烃类也有小幅度减少, 而构成红树莓头香、体香的主要成分是萜类化合物, 在发酵过程中  $\beta$ -紫罗兰酮始终是各阶段的关键风味化合物。由于萜类、烯类化合物中含有不同数目的不饱和双键, 随着发酵程度的增强, 这种不饱和双键容易发生氧化、聚合、异构化、重排等, 导致相对含量降低, 并没有影响到对关键风味化合物的改变<sup>[1]</sup>。酯类化合物挥发性低于烯类, 在发酵过程中糖逐步转化为乙醇, 乙酸, 同时生成高级醇、酯、醛、甘油等代谢产物, 酯可以产生明显的香气。酯的形成量主要取决于酵母菌株, 因此在酒精发酵后酯类物质的相对含量最高。酯的种

类和数量不同, 决定了果醋的香味和风格, 此外酯的组成和分布也对果醋的口感起着重要的作用。芳香系化合物种类多, 相对含量高, 能够使红树莓果醋整体风味变得柔和、浓郁、协调, 对风味化合物起到重要的修饰作用<sup>[12-13]</sup>。

## 2.4 红树莓果醋挥发性风味主成分分析

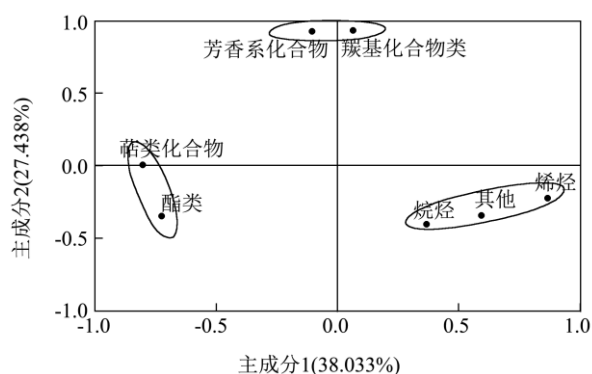


图1 不同挥发性成分的主成分分析

Fig.1 Principal component analysis of different volatile components

将红树莓果醋发酵过程中挥发性香气成分按照萜类化合物、酯类、芳香系化合物、羰基化合物类、烷烃、烯烃、其他分成7大类化合物, 提取特征值大于1的为成分1。由图1可知 GC-MS 数据经过 PCA 后, 得到两个主成分, 总贡献率达到 65.57%。不同种类的挥发性成分在 PCA 图上有很好的分类, 萜类化合物、酯类为第一类, 芳香系化合物、羰基化合物为第二类, 烷烃、烯烃、其他为第三类。主成分1的贡献率达到 38.033%, 烯烃有很高的正相关; 萜类、酯类有很高的负相关, 主要反映红树莓果醋特征风味化合物在酿造过程的影响。主成分2的贡献率达到 27.438%, 羰基化合物、芳香系化合物有很高的正相关, 主要反映红树莓果醋起修饰风味化合物在酿造过程的影响。

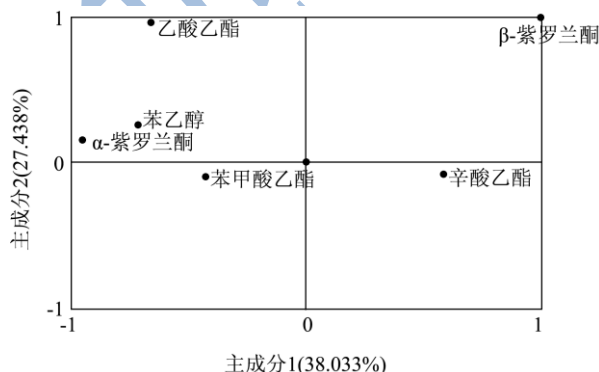


图2 关键风味化合物的主成分图

Fig.2 Key flavor compounds PC

由图2可知  $\beta$ -紫罗兰酮与主成分1有很高的正相

关,  $\alpha$ -紫罗兰酮、苯乙醇、乙酸乙酯与主成分1有很高的负相关,  $\beta$ -紫罗兰酮、乙酸乙酯与主成分2有很高的正相关, 说明  $\beta$ -紫罗兰酮、乙酸乙酯、 $\alpha$ -紫罗兰酮、苯乙醇在红树莓酿造过程中起主体香味作用, 对红树莓果醋风味的形成有很高的贡献。由图3可知醋酸发酵后、陈酿后与主成分1有很高的正相关、酒精发酵后与主成分1有很高的负相关, 可以反映出在酿造过程中对红树莓果醋阶段性整体风味变化程度较大。

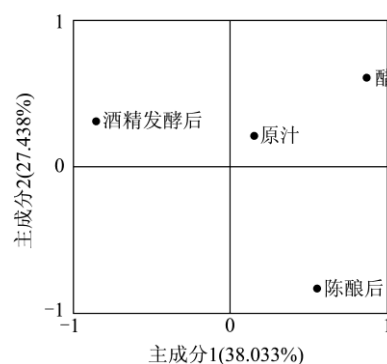


图3 不同酿造阶段的主成分图

Fig.3 Different brewing stages PC

由图1、图2、图3综合分析表明: 主成分1为红树莓果醋整体风味化合物在酿造过程中的变化, 说明微生物发酵以及陈酿过程对红树莓果醋整体风味的形成起到重要的作用, 主成分2为变异系数较大的挥发性风味化合物, 说明在红树莓果醋风味形成过程中芳香系化合物、羰基化合物的变异程度最大。

## 3 结论

3.1 随着人民生活水平不断提高, 红树莓深加工产品具有较高的营养价值和保健作用, 具有良好的市场开拓前景, 香气是评价产品品质的重要指标, 因此对红树莓果醋的风味研究具有很高的价值。由于存在上万种的香气成分, 每种风味化合物的感官阈值很难确定, 所以能够确定关键风味化合物的参考依据不够完全。

3.2 本研究采用 ROAV 法, 参考现有掌握的资料, 对红树莓果醋的关键风味化合物进行确定, 结果表明树莓原汁有4种关键风味化合物, 分别为  $\beta$ -紫罗兰酮、大马士酮、右旋萜二烯、萘; 酒精发酵后有2种关键风味化合物, 分别为  $\beta$ -紫罗兰酮, 乙酸乙酯; 醋酸发酵后有2种关键风味化合物  $\beta$ -紫罗兰酮,  $\alpha$ -紫罗兰酮; 陈酿后有3种关键风味化合物  $\beta$ -紫罗兰酮、乙酸乙酯、 $\alpha$ -紫罗兰酮。此外, 一些修饰性风味化合物苯乙醛、苯乙醇等, 潜在风味化合物乙酸异戊酯、 $\alpha$ -松油醇等, 对红树莓果醋的整体风味都有很好的调和作用, 是必不可少的挥发性香气成分。通过主成分分析表明, 主

成分 1 为红树莓果醋整体风味化合物在酿造过程中的变化,说明微生物发酵以及陈酿过程对红树莓果醋整体风味的形成起到重要的作用,主成分 2 为变异系数较大的挥发性风味化合物,说明在红树莓果醋风味形成过程中芳香系化合物,羰基化合物的变异程度最大。

3.3 目前,在食品风味领域的研究中,国外的文献报道中采用 OAV 法、PCA 法分析食品中挥发性香气成分已经成为一种必要手段,为研究挥发性香气的风味特征以及作用机制提供了一种行之有效的方法,但在国内的研究中运用的还不够广泛,需要相关研究人员的进一步开发和利用。

### 参考文献

- [1] 张家瑞.大孔树脂纯化覆盆子黄酮的研究[J].现代食品科技.2013,29(4):817-821  
ZHANG Jia-rui. Purification of raspberry flavonoids using macro-porous resin [J]. Modern Food Science and Technology. 2013, 29(4): 817-821
- [2] 朱会霞.覆盆子黄酮抗氧化活性研究[J].现代食品科技.2012,28(10):1302-1305.  
ZHU Hui-xia. Study on the antioxidant activity of raspberry flavones [J]. Modern Food Science and Technology. 2012, 28(10): 1302-1305
- [3] Xiaofen Du, Micheal Qian. Flavor chemistry of small fruits: blackberry, raspberry, and blueberry [EB/OL]. American Chemical. 2010: 27-32
- [4] M Vilanova, E Campob, A Escudero, Et al. Volatile composition and sensory properties of vitis vinifera red cultivars from north west spain: correlation between sensory and instrumental analysis [J]. Analytica Chimica Acta. 2012(720): 104-111
- [5] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学.2008,29(7): 370-374  
LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. “ROAV” method: a new method for determining key odor compounds of rugao ham [J] Food Science, 2008, 29(7): 370-374
- [6] Anja N Birch, Mikael A Petersen, Nils Arneborg, et al. Influence of commercial baker's yeasts on bread aroma profiles [J]. Food Research International. 2013(52): 160-166
- [7] 孙宝国.食用调香术[M].第二版.北京:化学工业出版社, 2010:96-147  
SUN Bao-guo. Edible flavouring technique [M]. The second edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 96-147
- [8] Ray Marsili. Flavor, Fragrance and odor analysis second edition [M].第二版.北京:中国轻工业出版社.2013:146-223
- [9] Anja N. Birch, Mikael A. Petersen, Ase S,Et al. The aroma profile of wheat bread crumb influenced by yeast concentration and fermentation temperature [J]. LWT - Food Science and Technology. 2013(50): 480-488
- [10] 李桦,李佳,王华等.昌黎原产地域赤霞珠干红葡萄酒香气成分研究[J].西北农林科技大学学报.2007,35(6):94-97  
LI Hua, LI Jia, WANG Hua, et al. Study on aroma components in cabernet sauvignon wines from Changli original producing area [J]. Journal of Northwest A & F University. 2007, 35(6): 94-97
- [11] 许喜林,朱玲,边金勇,等.荔枝果酒香气成分的研究[J].酿酒科技,2009,5:42-44  
XU Xi-lin, ZHU Lin, BIAN Jin-yong, et al. Study on the flavoring compositions of litchi wine [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2009,5: 42-44
- [12] 周元,黄浩,傅虹飞.酵母菌株对猕猴桃果酒香气成分的影响[J].现代食品科技,2014,30(12):263-270  
ZHOU Yuan, BEN Hao, FU Hong-fei. Effects of saccharomyces cerevisiae strains on the aromatic composition of kiwifruit wine [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(12): 263-270
- [13] Whasley F, Duarte, Disney R, et al. Raspberry wine: Yeast selection, sensory evaluation and instrumental analysis of volatile and other compounds [J]. Food Research International. 2010, 43: 2303-2314
- [14] John C Leffingwell, Diane Leffingwell. GRAS flavor chemicals-detection thresholds [J]. Perfumer Flavorist. 1991, 16: 2-19