

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90035

苹果酸—乳酸发酵对刺梨酒香气的影响

Effect of malolactic fermentation on volatile compounds of *Rosa roxburghii* Tratt wine

郭志君¹ 杨磊¹ 骆红霞¹ 周模美¹ 房玉林²GUO Zhi-jun¹ YANG Lei¹ LUO Hong-xia¹ ZHOU Mo-mei¹ FANG Yu-lin²

(1. 茅台学院, 贵州 仁怀 564500; 2. 西北农林科技大学, 陕西 咸阳 712100)

(1. Moutai Institute, Renhuai, Guizhou 564500, China;

2. College of Enology, Northwest A & F University, Xianyang, Shaanxi 712100, China)

摘要:目的: 降酸并改善刺梨酒风味。方法: 采用离子色谱法和顶空固相微萃取—气相色谱质谱法(HS-SPME/GC-MS)分析刺梨酒苹果酸—乳酸发酵前后有机酸含量和挥发性成分的变化, 并进行感官评定。结果: 苹果酸—乳酸发酵使刺梨酒中苹果酸含量降低 85.83%、乳酸含量升高 87.75%; 苹果酸—乳酸发酵后的刺梨酒中检测到 114 种挥发性物质, 主要为酯类 48 种(12 011.60 $\mu\text{g/L}$)、醇类 26 种(1 409.50 $\mu\text{g/L}$)、酸类 13 种(2 490.60 $\mu\text{g/L}$)、烷烃类 10 种(749.70 $\mu\text{g/L}$), 分别比苹果酸—乳酸发酵前提高了 10.81%, 15.49%, 58.23%, 22.90%; 气味活度值分析和感官评价表明苹果酸—乳酸发酵能提高刺梨酒的乳香和果香、降低植物气味和酸涩度, 总体评分提高。结论: 苹果酸—乳酸发酵可丰富刺梨酒香气、有效降低酸度、提升口感平衡度。

关键词: 刺梨酒; 苹果酸—乳酸发酵; 降酸; 挥发性成分; 有机酸

Abstract: Objective: The study aimed to analyze the influence of malolactic fermentation on the aroma and deacidification of *Rosa roxburghii* Tratt wine. **Method:** The organic acid content and volatile compounds were qualitatively and quantitatively detected by ion chromatography, HS-SPME/GC-MS and sensory evaluation. **Result:** The results showed that the malic acid content decreased by 85.83% during malolactic fermentation, with the lactic acid content increasing by 87.75%, 114 kinds of volatile compounds were detected during malolactic fermentation, including 48 kinds of esters (12 011.60 $\mu\text{g/L}$), 26 alcohols

(1 409.50 $\mu\text{g/L}$), 13 acids (2 490.60 $\mu\text{g/L}$) and 10 alkane (749.70 $\mu\text{g/L}$), which were increased by 10.81%, 15.49%, 58.23% and 22.90% respectively, compared to those before malolactic fermentation. The sensory analysis results indicated the malolactic fermentation could increase caramel and floral flavor, decrease plant odor and the acidity, and improve the overall scorement of *R. roxburghii* Tratt wine. **Conclusion:** Malolactic fermentation can enrich the aroma of *R. roxburghii* Tratt wine, reduce acidity and improve the balance of taste.

Keywords: *Rosa roxburghii* Tratt wine; malolactic fermentation; deacidification; volatile compounds; organic acids

刺梨(*Rosa roxburghii* Tratt)为蔷薇科多年生落叶灌木植物,具有防风固沙生态保护作用,同时含有较高的抗坏血酸、酚类等生物活性成分^[1],已成为贵州省乡村振兴特色产业之一,截至 2020 年,贵州省刺梨鲜果产量超 10 万 t^[2]。刺梨加工产品种类丰富,尤其刺梨酒一直是研发热点^[3],但由于刺梨果实含酸量高,发酵酒口感酸涩粗糙,风味欠佳。国内外学者在改善刺梨发酵酒风味方面进行了相关研究^[4-6],主要基于不同澄清材料选择、酵母菌种筛选、发酵工艺参数优化、水果复配等方法平衡口感。

苹果酸—乳酸发酵(malolactic fermentation, MLF)是一种有效的生物降酸方法,在乳酸菌的作用下将高酸感的苹果酸转化为低酸感的乳酸,增加酒体的圆润度,同时产生其他香气风味物质^[7],被广泛用于葡萄酒发酵过程以及酸度较高果汁的降酸处理^[8],MLF 对野生猕猴桃^[9]、蓝莓^[10]、樱桃^[11]、桑葚^[12]等果酒品质的影响已有报道,目前尚未有对刺梨酒进行 MLF 的相关报道。

有机酸种类含量、挥发性成分共同影响刺梨酒的口感风格和典型性,研究拟选用贵州省毕节刺梨顺序进行酒精发酵(AF)和 MLF,以单一酒精发酵为对照,采用离子色谱法和顶空固相微萃取—气相色谱质谱法(HS-

基金项目: 遵义市科技局—茅台学院联合项目(编号:遵市科合 HZ 字[2021]311 号);贵州省教育厅自然科学研究项目(编号:黔科合支撑[2021]—一般 115)

作者简介: 郭志君,女,茅台学院副教授,硕士。

通信作者: 房玉林(1973—),男,西北农林科技大学教授,博士。

E-mail: fangyulin@nwsuaf.edu.cn

收稿日期: 2021-02-16

SPME/GC-MS)对刺梨酒中的有机酸和挥发性成分进行定性定量分析,结合香气活度值(OAV)和感官分析,探究 MLF 对刺梨酒的降酸效果、挥发性成分和口感的影响,以期达到降酸和改善刺梨酒风味的目的,为刺梨酒开发应用提供一定理论依据和参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

新鲜贵州省毕节刺梨、蔗糖:市售;

偏重亚硫酸钾:意大利 DAL CIN 公司;

澄清果胶酶 RCL:德国 AB Enzymes 公司;

酿酒酵母 ST:法国 Laffort 公司;

酒类酒球菌(Oenococcus oeni) Viniflora CH35:丹麦 Chr.hansen 公司;

有机酸标准品(纯度>99%)、4-辛醇:北京索莱宝科技有限公司;

乙醇、碳酸氢钠、2,6-二氯靛酚、偏磷酸:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

50/30 μm CAR/ PDMS/DVB 萃取纤维头:西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 仪器与设备

离子色谱仪:Dionex ICS-1500 型,美国 Thermo Scientific 公司;

阴离子分离柱(4 mm \times 250 mm):IonPACAS11-HC 型,美国 Thermo Scientific 公司;

保护柱(4 mm \times 50 mm):IonPAC[®] AG11-HC 型,美国 Thermo Scientific 公司;

气相色谱-质谱联用仪:7980A-5977B 型,美国 Agilent 公司;

多功能样品前处理平台:MPS XT 型,德国 Gerstel 公司。

1.3 方法

1.3.1 刺梨酒发酵工艺

原料挑选 \rightarrow 破碎压榨 \rightarrow 刺梨汁澄清 \rightarrow 成分调整 \rightarrow 酒精发酵 \rightarrow MLF \rightarrow 终止发酵 \rightarrow 酒样

操作要点:挑选成熟的无霉变鲜刺梨果进行清洗、压榨榨汁,过程中分次加入 100 mg/L 偏重亚硫酸钾,30 min 后加入果胶酶室温放置 3 h,6 $^{\circ}\text{C}$ 低温澄清 24 h 取清汁并用蔗糖调整其总糖度为 150 g/L,回温后接种已活化的酵母 200 mg/L 进行酒精发酵,控温 18~20 $^{\circ}\text{C}$,总糖小于 4 g/L 时发酵结束,1/2 酒样添加偏重亚硫酸钾 120 mg/L,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存(对照酒样);其余酒样添加酒类酒球菌 1 g/L 继续进行 MLF,控温 18~20 $^{\circ}\text{C}$,发酵结束时添加偏重亚硫酸钾 120 mg/L,4 $^{\circ}\text{C}$ 保存待测。

1.3.2 刺梨酒有机酸含量测定 草酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸和琥珀酸采用离子色谱法,参考 SN/T 4675.5—2016《出口葡萄酒中有机酸的测定 离子色谱法》稍做修改,配制 7 种有机酸混合标准溶液,混合标准

溶液中乳酸、乙酸、柠檬酸、琥珀酸的质量浓度分别为 1.0, 2.0,5.0,10.0,20.0 mg/L,苹果酸、酒石酸、草酸的质量浓度分别为 2.0,5.0,10.0,20.0,40.0 mg/L,酒样稀释后经 0.45 μm 水系滤膜过滤待测。柱温箱温度 35 $^{\circ}\text{C}$,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,KOH 淋洗液,多级梯度淋洗,淋洗液流速 0.8 mL/min,抑制电流 150 mA,进样量 25 μL 。保留时间定性,外标法定量。

抗坏血酸采用 2,6-二氯靛酚滴定法,按 GB 5009.86—2016《食品安全国家标准 食品中抗坏血酸的测定》执行。

1.3.3 刺梨酒中挥发性成分测定 参考郭志君等^[13]的方法。

1.3.4 香气活度值(OAV)计算 采用挥发性物质的含量与其阈值之比。阈值受溶剂及分析方法影响较大,目前并没有刺梨酒中香气阈值的文献报道,参考与刺梨酒酒精度相近溶液中的阈值^[14],首选低醇(9%~14%)酸性水溶液、其次为葡萄酒和水。一般认为,OAV \geq 1.0 的化合物单独对酒的香气有贡献,0.1 \leq OAV $<$ 1.0 对香气有重要修饰作用^[15]。

1.3.5 感官评价 采用 QDA 法^[16],由 10 位专业感官品评员(5 名男性和 5 名女性)对刺梨酒 MLF 前后的样品进行感官评价,获得评价的主要感官描述词,并对样本进行 5 点标度法打分,取平均分作感官评定雷达图。

1.4 数据分析

采用 Excel 和 SPSS 21.0 对试验数据进行处理,并进行差异显著性分析,以 $P<0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 MLF 对刺梨酒有机酸含量的影响

采用离子色谱法对刺梨酒中有机酸进行定性定量分析,测得刺梨酒中主要 8 种有机酸,分别为草酸、酒石酸、抗坏血酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸和琥珀酸,虽然抗坏血酸不含自由羟基属于己糖内酯化合物,但因其分子可游离出 H^+ 具有有机酸的性质,因此归为一类分析。由表 1 可知,经 MLF 刺梨酒总有机酸含量降低了 1.40 g/L;苹果酸含量由 6.21 g/L 降至 0.88 g/L,显著降低 85.83%;而乳酸含量由 0.55 g/L 增至 4.49 g/L,显著升高 87.75%,变化趋势与葡萄酒中的研究结果近似^[17]。具有生青味、酸涩的苹果酸经 MLF 脱缩转化为柔和、有乳香味的乳酸,有利于改善刺梨酒酸涩生青的口感。刺梨酒经过 MLF 乙酸含量升高 0.11 g/L,部分乙酸为乳酸菌代谢柠檬酸等物质产生,一定程度上有利于形成更多的酯类香气物质,丰富刺梨酒的果香,但含量过高则产生酸败风味。MLF 对其他有机酸含量无显著影响,检测到刺梨酒中的抗坏血酸含量仅为 0.34 g/L,远低于果实中的含量^[18],但高于彭小东等^[19]采用 HPLC 法测定的刺梨酒中 0.077 g/L 的抗坏血酸含量,主要因为抗坏血酸化学性质不稳定、易被氧化,在果酒酿造过程中极易损失,贮藏条件和检测方法对刺梨酒中抗坏血酸的含量有影响。

表 1 MLF 对刺梨酒有机酸含量的影响[†]

Table 1 Effect of MLF on organic acid of *Rosa roxburghii* Tratt wine g/L

组别	草酸	酒石酸	抗坏血酸	苹果酸	乳酸	乙酸	柠檬酸	琥珀酸
AF	6.99±0.15	0.78±0.01	0.34±0.08	6.21±0.11 ^a	0.55±0.01 ^b	0.28±0.01 ^b	ND	0.12±0.01
AF-MLF	6.90±0.12	0.76±0.01	0.33±0.19	0.88±0.06 ^b	4.49±0.09 ^a	0.39±0.01 ^a	ND	0.13±0.01

[†] 同列字母不同表示差异显著($P < 0.05$);ND 表示未检出(柠檬酸检出限为 0.50 g/L)。

2.2 MLF 对刺梨酒挥发性成分的影响

2.2.1 MLF 对挥发性成分种类和含量的影响 采用 HS-SPME/GC-MS 技术检测 MLF 后的刺梨酒 (AF-MLF) 的挥发性成分种类和含量,共鉴定出 114 种挥发性成分,其中包括酯类 48 种、醇类 26 种、酸类 13 种、醛酮类 10 种、烷烃类 10 种、其他化合物 7 种,结果见表 2。

酯类物质是刺梨酒中种类最多、含量最高的挥发性成分,占总挥发性物质含量的 70% 以上。酯类多数具有

水果香和花香^[24],并且阈值较低,是刺梨酒整体香气的重要组成部分。MLF 后共检出 48 种酯类,总含量为 12 011.60 $\mu\text{g/L}$,比对照提高 10.81%,主要包括辛酸乙酯、9-癸烯酸乙酯、乙酸异戊酯、癸酸乙酯、己酸乙酯、(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯、乙酸叶醇酯、乙酸苯乙酯、乙酸己酯、反式-肉桂酸乙酯等。与对照相比,仅在 MLF 后的酒样中检测到的酯类有 11 种,包括乙酸叶醇酯、DL-3-乙酰氧基丁酸乙酯、3-己烯酸乙酯、辛酸辛酯、肉桂酸异戊

表 2 MLF 对刺梨酒挥发性成分及香气活度值的影响[†]

Table 2 Effect of MLF on volatile components and odor activity value of *Rosa roxburghii* Tratt wine

种类	物质名称	阈值 ^[20-22] / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	物征描述 ^[23]	含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		OAV	
				AF	AF-MLF	AF	AF-MLF
酯类	辛酸乙酯	5 ^a	香蕉梨、菠萝、白兰地	3 947.80	4 640.90	789.56	928.18
	9-癸烯酸乙酯	100 ^d	果香、脂肪香	2 106.80	2 324.80	21.07	23.25
	乙酸异戊酯	30 ^a	香蕉味	1 107.20	1 034.50	36.91	34.48
	癸酸乙酯	200 ^a	葡萄、果香、脂香	827.60	899.00	4.14	4.50
	己酸乙酯	14 ^a	香蕉、青苹果	800.60	912.80	57.19	65.20
	(E)-3-己烯-1-醇乙酸酯	870 ^c	风信子、青果	454.60	102.20	0.52	0.12
	乙酸叶醇酯	31 ^c	青苹果	—	424.10	—	13.68
	乙酸苯乙酯	250 ^a	果香、玫瑰花香	360.00	417.30	1.44	1.67
	乙酸己酯	1 000 ^a	苹果味、香蕉	219.00	211.50	0.22	0.21
	反式-肉桂酸乙酯	165 ^c	花香、蜜香、脂香	208.20	344.40	1.26	2.09
	3-乙酰氧基丁烷-2-基乙酸酯	—	—	152.80	147.20	—	—
	月桂酸乙酯	500 ^a	脂肪味、果香	115.40	87.20	0.23	0.17
	4-己烯-1-醇乙酸酯	—	—	99.80	—	—	—
	DL-3-乙酰氧基丁酸乙酯	—	—	—	68.50	—	—
	3-辛烯酸乙酯	—	热带水果	60.00	64.40	—	—
	苯甲酸乙酯	53 ^c	花香、果香	33.60	40.70	0.63	0.77
	3-己烯酸乙酯	—	菠萝、甜香	—	56.40	—	—
	辛酸异戊酯	125 ^a	甜香、果香、肥皂、菠萝、椰子	28.60	31.90	0.23	0.26
	7-辛酸乙酯	—	—	24.20	28.80	—	—
	棕榈酸异丙酯	—	油脂	20.20	—	—	—
1-甲基乙酸己酯	890 ^c	果味	15.80	15.60	<0.10	<0.10	
辛酸辛酯	—	椰子、果香	—	28.20	—	—	
辛酸甲酯	200 ^d	蜡味、青味	10.60	15.20	<0.10	<0.10	
(Z)-4-癸烯酸乙酯	—	—	9.60	7.40	—	—	
反式-4-癸烯酸乙酯	—	绿色水果、干邑	9.60	6.60	—	—	
癸酸异戊酯	—	香蕉、水果、甜香、干邑	9.60	—	—	—	
棕榈酸乙酯	1 000 ^a	油脂、果味、奶油	8.00	11.70	<0.10	<0.10	
9-十六碳烯酸乙酯	—	—	8.00	2.00	—	—	
8-甲基壬酸异戊酯	—	—	7.60	—	—	—	

续表 2

种类	物质名称	阈值 ^[20-22] / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		物征描述 ^[23]	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		OAV	
					AF	AF-MLF	AF	AF-MLF
	9-十八烯酸乙酯	—	—		7.20	—	—	—
	2-甲基丁基辛酸酯	—	—		7.00	6.40	—	—
	苯乙酸乙酯	155 ^c	花蜜、玫瑰、香脂		3.80	6.60	<0.10	<0.10
	2-糠酸乙酯	—	香脂、果香、花香		5.20	7.00	—	—
	癸酸甲酯	4.3~8.8 ^c	葡萄酒果香、花香		4.60	6.80	1.07	1.58
	乙酸戊酯	180 ^b	梨、香蕉		5.80	5.80	<0.10	<0.10
	壬酸乙酯	850 ^b	水果、玫瑰、朗姆酒		5.60	7.10	<0.10	<0.10
	3-苯丙酸乙酯	—	风信子、花蜜、果香		6.60	7.40	—	—
	反油酸乙酯	—	—		—	6.40	—	—
	丁二酸二乙酯	40 000 ^a	威士忌、水果、香蕉		3.60	6.20	<0.10	<0.10
	3-羟基十八酸乙酯	—	—		—	6.00	—	—
	2-烯酸乙酯	—	朗姆酒		3.00	2.20	—	—
	肉桂酸异戊酯	—	花香、可可、霉味		—	3.20	—	—
酯类	(Z)-戊-2-烯-1-基乙酸酯	—	—		—	2.70	—	—
	3-环己烯-1-醇乙酸酯	—	—		2.60	2.70	—	—
	月桂酸甲酯	—	香皂、奶油、蘑菇		2.60	—	—	—
	肉豆蔻酸异丙酯	—	淡脂肪味		2.60	1.00	—	—
	梨醇酯	—	甜水果、香蕉、茉莉花		1.80	—	—	—
	惕各酸乙酯	63~65 ^c	果味、浆果花香、焦糖		—	2.60	<0.10	<0.10
	乳酸异戊酯	—	果味、奶油、坚果		—	2.10	—	—
	辛酸苯乙酯	—	甜香、果香		1.40	1.50	—	—
	γ -棕榈内酯	—	—		1.20	1.00	—	—
	丙二醇甲醚醋酸酯	—	—		1.00	1.00	—	—
	茴香酸乙酯	—	香料、果香		1.00	—	—	—
	2-壬基乙酸酯	310 ^c	—		0.80	—	<0.10	—
	癸酸异丁酯	—	甜香、杏、烈酒		0.60	0.70	—	—
	3-羟基丁酸乙酯	20 000 ^a	葡萄、热带水果		0.40	0.40	<0.10	<0.10
	对甲氧基苯甲酸乙酯	—	香料、果香		—	1.50	—	—
醇类	苯乙醇	900 ^a	玫瑰、花香		440.40	13.70	0.49	<0.10
	紫苏醇	11 000 ^c	香料、紫罗兰		—	402.30	—	<0.10
	反式-3-己烯-1-醇	110 ^c	泥土、植物		250.80	—	2.28	—
	2-(4-亚甲基环己基)丙-2-烯-1-醇	—	—		77.60	17.10	—	—
	叶醇	1 000 ^a	新割青草、蔬菜		—	375.60	—	0.38
	2-亚甲基-环戊烷丙醇	—	—		74.20	178.70	—	—
	正辛醇	820 ^b	蜡、青桔、蘑菇		—	79.30	—	<0.10
	(1S,3S,4R,6R)-4,7,7-三甲基双环[4.1.0]庚烷-3-醇	—	—		56.00	—	—	—
	正壬醇	310 ^b	脂香、花香、灰味		48.00	—	0.15	—
	(3Z)-3,7-二甲基-3,6-辛二烯-1-醇	—	—		38.80	73.90	—	—
	顺-3-己烯-1-醇	1 000 ^a	青草、植物		44.40	—	<0.10	—
	葎澄茄油烯醇	—	—		26.80	44.90	—	—

续表 2

种类	物质名称	阈值 ^[20-22] / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	物征描述 ^[23]	含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		OAV	
				AF	AF-MLF	AF	AF-MLF
	2-庚醇	65 ^c	柑橘、柠檬	21.80	33.60	0.34	0.52
	9-癸烯-1-醇	—	淡玫瑰花、醛香	—	26.50	—	—
	3,7-二甲基-1-辛醇	—	皂感、皮革、青桔	—	25.10	—	—
	正己醇	8 000 ^a	果味醇香	19.80	24.50	<0.10	<0.10
	2,4-二甲基-4-辛醇	—	—	12.00	10.00	—	—
	T-依兰油醇	—	草本、香料、蜜香	10.60	18.20	—	—
	γ -桉叶油醇	—	清凉、蜡感	9.20	15.80	—	—
	(S)-3,7-二甲基-7-辛烯-1-醇	—	红玫瑰、果香、金属感	10.20	—	—	—
	反式-橙花叔醇	1 000 ^a	清香、花香、柑橘	5.80	14.80	<0.10	<0.10
醇类	2-乙基己醇	25 000 ^c	柑橘、花香	8.40	6.70	<0.10	<0.10
	2-癸烯-1-醇	—	蜡、柑橘、玫瑰	8.20	—	—	—
	马里醇	—	—	7.60	13.30	—	—
	金合欢醇	1 000 ^a	铃兰花香、甜香	—	10.10	—	<0.10
	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	—	—	5.80	8.70	—	—
	十九烷醇	—	—	3.60	4.40	—	—
	2,6-二甲基-4-丙基-4-庚醇	—	—	3.20	4.60	—	—
	3-甲硫基丙醇	2 500 ^a	洋葱、蔬菜	2.40	0.90	<0.10	<0.10
	月桂醇	1 000 ^b	泥土、皂、脂、蜜气味	2.40	1.50	<0.10	<0.10
	2,3-丁二醇	668 000 ^a	水果、奶油、黄油	2.00	3.20	<0.10	<0.10
	Z,e-9,12-十四二烯-1-醇	—	—	1.20	2.10	—	—
	辛酸	10 000 ^a	奶酪味,脂肪味	431.20	1 658.60	<0.10	0.17
	3-(2,2,4-三甲基环己-3-烯基)丙-2-烯酸	—	—	219.40	197.60	—	—
	十一烷酸	100 ^a	奶油、奶酪	—	235.00	—	2.35
	正癸酸	15 000 ^a	脂肪、腐臭	103.80	168.80	<0.10	<0.10
	9-癸烯酸	—	青果、脂肪	101.20	—	—	—
	硬脂酸	>16 000 ^a	淡油脂	79.00	66.70	<0.10	<0.10
	月桂酸	10 000 ^a	淡油脂、椰子油	62.00	61.60	<0.10	<0.10
酸类	亚油酸	>12 000 ^a	淡脂肪味	—	65.10	<0.10	<0.10
	十五烷酸	>500 ^a	蜡味	22.40	22.80	<0.10	<0.10
	花生酸	>20 000 ^c	—	6.80	5.10	<0.10	<0.10
	顺式-10-十七烯酸	—	—	5.60	—	—	—
	辛烯酸	—	油脂	5.00	—	—	—
	油酸	>2 200 ^a	淡油脂	—	3.70	<0.10	<0.10
	壬酸	>1 100 ^a	劣质奶酪、乳味	—	2.90	<0.10	<0.10
	肉豆蔻酸	>1 200 ^a	油脂、皂、椰子	2.20	1.20	<0.10	<0.10
	棕榈酸	>10 000 ^a	淡油脂	1.80	1.50	<0.10	<0.10
	4-辛酮	41~82 ^c	—	61.80	57.60	1.51	1.40
	2-异亚丙基-5-甲基十六烷-4-烯醛	—	—	—	23.40	—	—
醛酮类	4-烯醛	—	—	—	23.40	—	—
	癸醛	1.7 ^a	橘皮、桔花	26.40	13.40	15.53	7.88
	庚醛	2.8 ^c	清新、植物、酒脚	11.60	—	4.14	—

续表 2

种类	物质名称	阈值 ^[20-22] / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	物征描述 ^[23]	含量/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)		OAV	
				AF	AF-MLF	AF	AF-MLF
醛酮类	2, 5-二甲基-4-甲氧基-3-(2H)-呋喃酮	16 ^a	焦糖、可可、咖啡	9.80	2.90	0.61	0.18
	2-(2-甲基亚丙基)-环己酮	—	—	—	10.60	—	—
	苯甲醛	3 000~3 500 ^b	甜香、杏仁、果香	—	2.00	—	<0.10
	6-(2-羟乙基)双环[3.2.1]辛烷-3-酮	—	—	4.80	—	—	—
	α -紫罗兰酮	10.6 ^c	甜香、木香、紫罗兰、热带水果	3.00	4.10	0.28	0.39
	2-甲基四氢噻吩-3-酮	—	硫、浆果	2.60	—	—	—
	(Z)-9-十六碳烯醛	—	—	—	3.10	—	—
	6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮	—	玫瑰叶、花、绿木兰、水果	2.60	1.70	—	—
	1,3,7,7-四甲基-2-氧杂双环[4.4.0]-5-萜烯-9-酮	—	—	2.20	6.50	—	—
	(Z)-十八碳-9-烯醛	—	—	1.20	—	—	—
	苯乙烯	125 ^a	花香、香脂	267.80	301.60	2.14	2.41
	4-甲氧基苯乙烯	—	甜香	192.20	357.10	—	—
	2,4,6-三甲基辛烷	—	—	55.00	—	—	—
	2,4-二乙酰氧戊烷	—	—	16.40	18.30	—	—
	烷烃类	γ -松油烯	1 000 ^c	柑橘、热带草本植物	12.20	35.30	<0.10
3,4-二甲氧基苯乙烯		—	绿花、草、果皮	8.60	15.50	—	—
α -二去氢菖蒲烯		—	木味	7.60	14.00	—	—
1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯		—	—	—	4.10	—	—
己基环己烷		—	—	5.20	—	—	—
5-丁基壬烷		—	—	4.00	—	—	—
2,6,10-三甲基十三烷		—	—	4.00	—	—	—
庚基环己烷		—	—	2.00	1.60	—	—
6-甲基十一烷		—	—	1.60	—	—	—
角鲨烯		—	花香	1.00	1.50	—	—
角鲨烷		—	—	0.40	0.70	—	—
3-(乙酰氧基)丙酸酐		—	—	34.60	40.60	—	—
2,3-二氢苯并呋喃		—	—	97.40	39.20	—	—
α -沉香呋喃		—	—	11.00	18.50	—	—
其他		榄香素	—	香料、花香	1.60	2.00	—
	二辛醚	—	—	15.40	—	—	—
	4-烯丙基苯甲醚	6 300 ^d	草药、香料	—	6.40	—	<0.10
	二氢沉香呋喃	—	—	—	5.50	—	—
	2-甲氧基-5-丙-2-烯基苯酚	—	香料、花香	—	4.20	—	—
挥发性物质种类合计				113.00	114.00		
挥发性物质含量合计				13 809.20	16 903.10		

† a 为化合物在低醇(9%~14%)酸性水溶液中的阈值;b 为化合物在葡萄酒中的阈值;c 为化合物在水中的阈值;d 为其他;— 为未检测到。

酯、乳酸异戊酯等,主要表现出甜香、奶油香、椰子香等;经过 MLF 刺梨酒中的(*E*)-3-己烯-1-醇乙酸酯、乙酸己酯含量明显降低,这些物质具有植物、青果味,而具有香蕉、菠萝成熟果香的辛酸乙醇含量则升高 14.00%。说明 MLF 可提高刺梨酒中酯类物质的种类和含量,总体向果香和奶油香发展,与葡萄酒中的研究结果^[25]相似。

醇类物质占刺梨酒总挥发性化合物含量的 8% 左右,多数醇类由酵母代谢氨基酸产生,香气类型较为丰富,低浓度常具有清香、较高浓度易产生刺激性气味。在 MLF 后的酒样中检测到 26 种醇类,总含量为 1 409.50 $\mu\text{g/L}$,比对照增加 218.30 $\mu\text{g/L}$,但总体占比降低 0.29%。具有香料紫罗兰气味的紫苏醇、正辛醇等仅在 MLF 后的酒样中检测到,而具有植物、青草气味的反式-3-己烯-1-醇仅在对照酒样中检测到,但 MLF 的酒样中也检测到 375.60 $\mu\text{g/L}$ 具有青草味的叶醇,具有玫瑰花香气的苯乙醇由 440.40 $\mu\text{g/L}$ 降至 13.70 $\mu\text{g/L}$,说明 MLF 改变了刺梨酒中挥发性醇类物质的种类,但整体香气类型变化不明显,而总体高级醇占比下降对提高刺梨酒安全性有一定益处^[26]。

刺梨酒中酸类物质含量经 MLF 后由 1 040.40 $\mu\text{g/L}$ 增至 2 490.60 $\mu\text{g/L}$,13 种酸类化合物中十一烷酸、亚油酸、油酸和壬酸仅在 MLF 后的酒样中检测到,虽然这些高级饱和脂肪酸多数具有油脂、酸败气味,但因阈值较高,对刺梨酒影响有限。具有奶酪味的辛酸在 MLF 后由 431.20 $\mu\text{g/L}$ 增加至 1 658.60 $\mu\text{g/L}$,丰富了刺梨酒的奶酪气息。

刺梨酒 MLF 后烷烃类化合物种类由 13 种减少到 10 种,但含量提高了 171.70 $\mu\text{g/L}$,特别是具有花香、甜香的苯乙烯和 4-甲氧基苯乙烯增加了 198.70 $\mu\text{g/L}$;醛酮类和其他物质含量占挥发性成分的 2% 左右,刺梨酒 MLF 前后总含量变化不大,但具有清新植物气味的庚醛在 MLF 后未检测到,出现具有香料气味的 4-烯丙基苯甲醚、二氢沉香呔喃和 2-甲氧基-5-丙-2-烯基苯酚。

2.2.2 MLF 对 OAV 的影响 一般认为挥发性化合物含量大于其气味阈值,即 $\text{OAV} \geq 1$,化合物产生的香气才可在气味中独立识别。由表 2 可知,MLF 后刺梨酒的主要呈香物质($\text{OAV} \geq 1$)共有 13 种,其中辛酸乙酯($\text{OAV} = 928.18$)是刺梨酒最主要的香气物质,其他贡献度大小依次为己酸乙酯(65.20) > 乙酸异戊酯(34.48) > 9-癸烯酸乙酯(23.25) > 乙酸叶醇酯(13.68) > 癸醛(7.88) > 癸酸乙酯(4.50) > 苯乙烯(2.41) > 十一烷酸(2.35) > 反式-肉桂酸乙酯(2.09) > 乙酸苯乙酯(1.67) > 癸酸甲酯(1.58) > 4-辛酮(1.40),其中具有青苹果、黄瓜香气的乙酸叶醇酯和奶酪香气的十一烷酸仅在 MLF 后的酒样中检测到,具有植物、泥土气味的庚醛(4.14)和反式-3-己烯-1-醇(2.28)则只在对照酒样中检测到,说明 MLF 提高了刺梨酒果花香,特别是奶油乳酪香气,同时减少了生青气息,但依然保留了刺梨酒独特的清新果味。对刺梨酒香气具有重

要修饰作用($0.1 \leq \text{OAV} < 1.0$)的物质检测到 10 种,其中辛酸和叶醇仅在 MLF 的酒样中检测到,对刺梨酒香气的影响与主要呈香物质基本一致。

2.3 MLF 对刺梨酒感官评价的影响

采用 QDA 法对 MLF 前后的刺梨酒进行感官评定,结果见图 1。由图 1 可知,刺梨酒 MLF 前后的共同主要味感描述为果香、花香、植物香、乳香、酸味、苦涩味。对照酒样以果香、花香、植物香、酸味、苦涩味为主;MLF 后的刺梨酒以果香、花香、乳香、酸味为主。相较于仅进行酒精发酵的刺梨酒,MLF 后刺梨酒花香、植物香减弱、果香乳香增加、酸味减弱、苦涩味稍减弱,口感平衡度提升,风味轮廓发生变化,经过 MLF 的酒样的整体评分高于对照组。

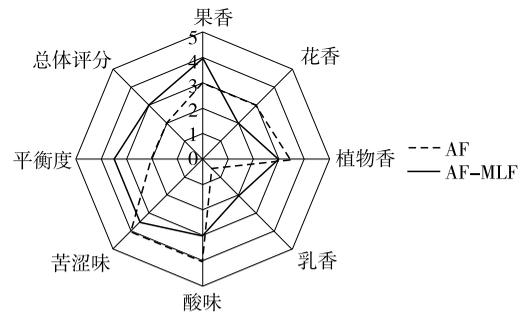


图 1 MLF 对刺梨酒感官评定雷达图

Figure 1 Radar chart of sensory evaluation of *Rosa roxburghii* Tratt wine by malolactic fermentation

3 结论

研究采用离子色谱法测定出刺梨酒中有 8 种有机酸,苹果酸—乳酸发酵使刺梨酒中苹果酸含量显著降低 85.83%、乳酸含量显著升高 87.75%、乙酸含量增加 0.11 g/L,对草酸、酒石酸、柠檬酸和琥珀酸含量无显著影响;采用 HS-SPME/GC-MS 鉴定出苹果酸—乳酸发酵后的刺梨酒中有 114 种、16 903.10 $\mu\text{g/L}$ 挥发性成分,其中酯类、醇类和酸类共占 94.13%,为主要挥发性成分,苹果酸—乳酸发酵后挥发性物质的种类和总含量均高于对照酒样,仅在苹果酸—乳酸发酵的酒样中检测到的成分主要有乙酸叶醇酯、DL-3-乙酰氧基丁酸乙酯、3-己烯酸乙酯、辛酸辛酯、肉桂酸异戊酯、乳酸异戊酯、紫苏醇、正辛醇、十一烷酸、亚油酸、油酸、壬酸、4-烯丙基苯甲醚、二氢沉香呔喃等;经香气活度值法分析辛酸乙酯是苹果酸—乳酸发酵后刺梨酒的最主要呈香物质,乙酸叶醇酯和十一烷酸赋予刺梨酒奶油乳酪香气;感官分析表明,苹果酸—乳酸发酵增加了刺梨酒的果香和乳香,降低植物气息、酸味和苦涩感。综上所述,苹果酸—乳酸发酵可通过降低刺梨酒苹果酸含量、增加乳酸含量和具有果香、乳香气味的挥发性物质含量和种类,改善刺梨酒风味、有效降低酸味、提高总体质量。关于刺梨酒苹果酸—乳酸发酵的菌种选择、接种方式、贮藏后的变化情况还需进一步研究。

参考文献

- [1] XU J, VIDYARTHI S K, BAI W, et al. Nutritional constituents, health benefits and processing of *Rosa roxburghii*: A review[J]. *J Funct Food*, 2019, 60: 103456.
- [2] 唐健波, 吕都, 潘牧, 等. 微波辅助提取刺梨多糖工艺优化及抗肿瘤活性研究[J]. *食品与机械*, 2021, 37(9): 160-167.
TANG Jian-bo, LU Du, PAN Mu, et al. Optimization on microwave-assisted extraction of *Rosa Roxburghii* Tratt polysaccharide and its antitumor activity[J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(9): 160-167.
- [3] 王怡, 李贵荣, 朱毅. 刺梨食品研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(18): 213-218.
WANG Yi, LI Gui-rong, ZHU Yi. Research progress of *Rosa roxburghii* food[J]. *Food Research and Development*, 2019, 40(18): 213-218.
- [4] 王宏, 李登, 黄星源, 等. 响应面法优化刺梨果酒发酵工艺研究[J]. *中国酿造*, 2021, 40(6): 124-128.
WANG Hong, LI Deng, HUANG Xing-yuan, et al. Optimization fermentation technique of *Rosa roxburghii* fruit wine by response surface methodology[J]. *China Brewing*, 2021, 40(6): 124-128.
- [5] 刘晓柱, 张远林, 李银凤, 等. 高产 β -葡萄糖苷酶酵母菌的诱变选育及对刺梨果酒香气特性的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(19): 118-125.
LIU Xiao-zhu, ZHANG Yuan-lin, LI Yin-feng, et al. Breeding of high yield β -glucosidase yeast by mutagenesis and its effect on the aroma characteristics of *Rosa roxburghii* Tratt wine[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(19): 118-125.
- [6] 况光仪. 加强型刺梨酒的生产[J]. *酿酒科技*, 2004(3): 71-72.
KUANG Guang-yi. Enhanced processing of thorn pear wine[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2004(3): 71-72.
- [7] BARTOWSKY E J, COSTELLO P J, CHAMBERS P J. Emerging trends in the application of malolactic fermentation[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2015, 21: 663-669.
- [8] 付依依, 王永霞, 宋惠月, 等. 沙棘原浆苹果酸-乳酸发酵过程中理化指标及抗氧化能力的变化[J/OL]. *食品与发酵工业*. [2022-02-10]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.029455>.
FU Yi-yi, WANG Yong-xia, SONG Hui-yue, et al. Changes in physical and chemical indicators and antioxidant capacity of sea buckthorn puree during malic acid-lactic acid fermentation[J/OL]. *Food and Fermentation Industries*. [2022-02-10]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.029455>.
- [9] 张占洋. 酒球菌在野生猕猴桃酒中降酸作用的初步研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2013: 1.
ZHANG Zhan-yang. Study on deacidification on wild kiwi wine by *O. oeni*[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2013: 1.
- [10] 陈昱琦. 植物乳杆菌和接种方式对蓝莓酒苹果酸乳酸发酵及感官品质的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2020: 1.
CHEN Yu-qi. Effects of *Lactobacillus plantarum* and inoculation methods on malolactic fermentation and sensory quality of blueberry wine[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2020: 1.
- [11] 车长远, 董雪, 张沁芳, 等. 3 种酒类酒球菌发酵性能研究及其对樱桃酒品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(7): 157-162.
CHE Chang-yuan, DONG Xue, ZHANG Qin-fang, et al. Comparison of fermentative performances of three *Oenococcus oeni* strains and their influences on the quality of cherry wines[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2017, 43(7): 157-162.
- [12] 吴梦. 发酵型桑椹酒酚类物质、抗氧化能力及澄清效果的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019: 1.
WU Meng. Study on phenolic substances, antioxidant capacity and clarification effect of fermented mulberry wine[D]. Zhengjiang: Jiangsu University, 2019: 1.
- [13] 郭志君, 龚琴飞, 江璐. SPME/GC-MS 分析红枣刺梨发酵果酒中挥发性成分[J]. *农产品加工*, 2021(17): 70-73.
GUO Zhi-jun, GONG Qin-fei, JIANG Lu. Analysis of volatile components in gujube *Rosa roxburghii* Tratt Wine by SPME/GC-MS[J]. *Farm Products Processing*, 2021(17): 70-73.
- [14] ROCHA S M, RODRIGUES F, COUTINHO P, et al. Volatile composition of Baga red wine assessment of the identification of the would-be impactodourants[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 513(1): 257-262.
- [15] 陈思奇, 孟满, 杜勃峰, 等. 混菌发酵刺梨果渣风味组分及香气特征的变化分析与评价[J]. *中国酿造*, 2019, 38(10): 60-66.
CHEN Si-qi, MENG Man, DU Bo-feng, et al. Analysis and evaluation on the changes of flavor components and aroma characteristics of multi-strain mixed fermentation of *Rosa roxburghii* Tratt pomace[J]. *China Brewing*, 2019, 38(10): 60-66.
- [16] 戴前颖, 叶颖君, 李明迦, 等. 定量描述分析法和 Flash Profile 法在祁门红茶香气评价中的应用[J]. *食品科学*, 2021, 42(22): 224-231.
DAI Qian-ying, YE Ying-jun, LI Ming-jia, et al. Application of quantitative descriptive analysis and flash profile in Keemun black tea aroma evaluation [J]. *Food Science*, 2021, 42(22): 224-231.
- [17] 杨春霞, 苟春林, 单巧玲. 葡萄酒酿造过程中有机酸变化规律研究[J]. *中国酿造*, 2017, 36(4): 83-86.
YANG Chun-xia, GOU Chun-lin, SHAN Qiao-ling. Organic acids variation in wine brewing process[J]. *China Brewing*, 2017, 36(4): 83-86.
- [18] 安华明, 刘明, 杨曼, 等. 刺梨有机酸组分及抗坏血酸含量分析[J]. *中国农业科学*, 2011(10): 2 094-2 100.
AN Hua-ming, LIU Ming, YANG Man, et al. Analysis of main organic acid compositions in *Rosa roxburghii* Tratt[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2011(10): 2 094-2 100.
- [19] 彭小东, 李红洲, 陈大鹏, 等. 高效液相色谱法测定刺梨果酒中维生素 C 含量[J]. *酿酒科技*, 2018(6): 122-125.
PENG Xiao-dong, LI Hong-zhou, CHEN Da-peng, et al. Determination of vitamin C content in *Rosa roxburghii* wine with HPLC[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2018(6): 122-125.

(下转第 233 页)