王丽, 李雪, 刘光宪, 等. 芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中挥发性香气物质的变化 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(13): 242−250. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080153

WANG Li, LI Xue, LIU Guangxian, et al. Analysis of Changes of Volatile Aroma Compounds in Asparagus-Kiwifruit Wine during Fermentation[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(13): 242−250. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080153

· 分析检测 ·

芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中挥发性香气物质的变化

王　丽[1,2], 李　雪[1,2], 刘光宪[1,2,*], 程文龙[1,2], 张　耀[1,2], 王国庆[3], 茅赛赛[4]

（1.江西省农业科学院农产品加工研究所, 江西南昌 330200;
2.国家红壤改良工程技术研究中心, 江西南昌 330200;
3.吉安井冈农业生物科技有限公司, 江西吉安 343099;
4.拓诚农业科技有限公司, 江西兴国 360732）

摘　要: 以芦笋副产物为原料，经榨汁与猕猴桃汁混合，发酵制备芦笋猕猴桃复合果酒，并采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用对芦笋猕猴桃复合果酒在发酵前期、中期、后期、后发酵、陈酿期中挥发性香气物质成分进行分析。整个发酵阶段共检测出 78 种挥发性香气物质，各发酵阶段中含量较高的挥发性香气物质均为酯类和醇类。其中，乙酯含量在总酯所占比例相对较大，分别为 54.72%、79.20%、72.92%、76.60% 和 70.14%。随着发酵的进行，挥发性香气物质种类呈逐渐下降并趋于平稳的趋势，质量浓度呈先上升后下降并趋于平稳的状态。乙酸异戊酯、己酸乙酯、苯乙酸甲酯、辛酸乙酯、苯乙酸乙酯、癸酸乙酯、异戊醇、异丁醇、苯乙醇和 2,4-二叔丁基苯酚为整个发酵阶段中共有的挥发性香气物质。采用气味活性值分析法得到 13 种特征香气物质，己酸乙酯和辛酸乙酯为整个发酵阶段中共有的特征香气物质，其中辛酸乙酯是在各发酵阶段中 OAV 值最大的化合物。发酵前期的主要特征香气物质为辛酸乙酯、苯乙醛；发酵中期和发酵后期的的主要特征香气物质为辛酸乙酯、己酸乙酯；后发酵和陈酿期的主要特征香气物质为辛酸乙酯、2-甲基丁基乙酸酯。该研究分析了芦笋猕猴桃复合果酒的特征风味，为其产业化开发提供理论参考。

关键词: 芦笋猕猴桃复合果酒, 发酵阶段, 挥发性香气物质, 固相微萃取-气相色谱-质谱

中图分类号: TS262.7　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2022)13−0242−09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021080153

本文网刊:

Analysis of Changes of Volatile Aroma Compounds in Asparagus-Kiwifruit Wine during Fermentation

WANG Li[1,2], LI Xue[1,2], LIU Guangxian[1,2,*], CHENG Wenlong[1,2], ZHANG Yao[1,2], WANG Guoqing[3], MAO Saisai[4]

（1.Institute of Agricultural Products Processing, Jiangxi Academy of Agricultural Sciences, Nanchang 330200, China;
2.National Engineering and Technology Research Center for Red Soil Improvement, Nanchang 330200, China;
3.Ji'an Jinggang Agricultural Biotechnology Products Limited, Ji'an 343099, China;
4.Tuo Cheng Agricultural Science Products Limited, Xingguo 360732, China）

Abstract: Asparagus-kiwifruit wine was prepared by mixed fermentation of squeezed asparagus byproducts and kiwifruit juice. The volatile aroma components of asparagus-kiwifruit wine in the early, middle, late, post-fermentation and aging stages were analyzed by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). A total of

收稿日期: 2021−08−16

基金项目: 国家红壤改良工程技术研究中心开放基金课题资助（2020NETRCRSI-4）; 中央引导地方科技发展资金（20211ZDF04022）; 吉安市重点科技计划（吉财教指 2020 83 号）; 宜春市重点研发计划项目（20211YFN4167）。

作者简介: 王丽（1989−）, 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: 294641397@qq.com。

*** 通信作者:** 刘光宪（1982−）, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: liugx178@163.com。

78 volatile aroma components were detected during the whole fermentation stage, and the most volatile aroma components in each fermentation stage were esters and alcohols. Among them, ethyl ester accounted for a relatively large proportion of the total ester, which was 54.72%, 79.20%, 72.92%, 76.60% and 70.14%, respectively. As the fermentation progressed, the types of volatile aroma substances gradually decreased and tended to stabilize, and the mass concentration first increased and then decreased and stabilized. Isoamyl acetate, ethyl caproate, methyl phenylacetate, ethyl octanoate, ethyl phenylacetate, ethyl decanoate, isoamyl alcohol, isobutanol, phenylethanol and 2,4-di-tert-butylphenol were common volatile aroma substances in the whole fermentation stage. 13 kinds of characteristic aroma substances were obtained by the method of odor activity value (OAV), and ethyl caproate and ethyl octanoate were the characteristic aroma substances shared in the whole fermentation stage, among which ethyl octanoate was the compound with the largest OAV value in each fermentation stage. The main characteristic aroma substances in the early stage of fermentation were ethyl octanoate and phenylacetaldehyde. The main characteristic aroma substances in the middle and late fermentation were ethyl octanoate and ethyl caproate. The main characteristic aroma substances during post fermentation and aging were ethyl octanoate and 2-methyl butyl acetate. This study analyzed the characteristic flavor of asparagus-kiwifruit wine, and provided a theoretical reference for the development of asparagus-kiwifruit wine.

Key words: asparagus-kiwifruit wine; fermentation stage; volatile aroma components; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS)

芦笋具有较高的营养和药用价值，被誉为“蔬菜之王”[1]。在我国，芦笋主要以鲜销为主，精深加工比例较小。近年来，随着加工技术水平的提升，芦笋加工从传统食品向营养保健食品转型升级。加工产品由传统的酸味芦笋罐头[2]、芦笋混合发酵酒[3]、芦笋茶[4]、芦笋面条等向芦笋黑米酒[5]、芦笋酸乳[6]、芦笋发酵香肠[7] 等多种新型产品转变。在芦笋产业发展中，除了应重视丰富加工产品种类外，还需为副产物的综合利用寻找新的出路。在芦笋采收、加工过程中，产生的小笋、切断笋、芦笋老茎等副产物产量较大。这些副产物含有丰富的游离氨基酸[8]、皂苷类化合物[9−10]、多糖[11−12] 等，并具抗癌、提高免疫力、降血糖血脂、抗衰老和抗疲劳等功效[13−14]。

当前，部分学者开展了以可食用部分芦笋为主的皂苷类化合物、多糖等功能性成分的提取与优化[10,12,15] 研究工作，而芦笋副产物的加工及高值化利用研究较少，副产物基本上被丢弃，综合利用率不高，从而导致资源浪费及严重的环境污染[16]。因此，深入研究与开发芦笋副产物资源显得尤为重要。

果酒中的挥发性风味物质对其品质有着重要影响，目前针对果酒的研究主要集中在单一的水果或者两种水果混合发酵工艺研究及其挥发性成分分析，而对芦笋果酒发酵研究近乎空白。为了提高芦笋副产物资源的综合利用率，延长芦笋产业链，本研究以芦笋副产物和猕猴桃为原料，酵母发酵酿制芦笋猕猴桃复合果酒，对其发酵过程中挥发性风味物质进行分析鉴定及变化规律研究，并探索出不同发酵阶段特征香气物质的差异性，旨在为芦笋猕猴桃复合果酒的开发提供理论参考，为芦笋副产物的精深加工提供新途径。

1　材料与方法

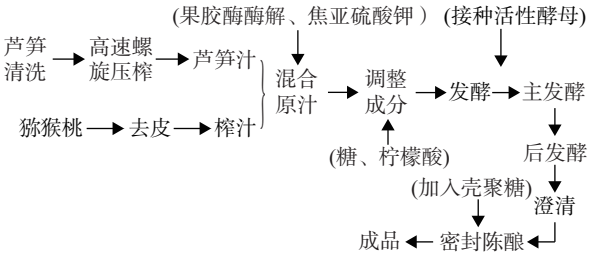
1.1　材料与仪器

芦笋副产物　南昌禄祺实业有限公司；江山徐香猕猴桃　购于南昌华润万家澄湖店；高活性酿酒酵母　安琪酵母股份有限公司；果胶酶（40000 U/g）食品级，厦门墨奕怀食品有限公司；焦亚硫酸钾　食品级，烟台帝伯仕自酿机有限公司；水溶性壳聚糖　食品级，浙江一诺生物科技有限公司；苯乙酸异戊酯　色谱纯，Sigma 公司。

7890A-5975C 气相色谱质谱联用仪　美国 Agilent 公司；57330-U 固相微萃取装置、50/30 μm 57348-U 固相微萃取针　美国 Supelco 公司；08-2T 恒温磁力搅拌器　上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司。

1.2　实验方法

1.2.1　芦笋猕猴桃复合果酒制作工艺



1.2.2　工艺操作要点

芦笋、猕猴桃混合原汁制备：猕猴桃含有大量的抗氧化物质，在发酵过程起到一定的护色作用，且猕猴桃果汁和芦笋汁两者颜色较为相近，混合发酵后对芦笋猕猴桃复合果酒的颜色影响较小。为此，本文以新鲜的小笋、切断笋、老茎等芦笋副产物和猕猴桃为原料，分别清洗干净，沥干水分，芦笋副产物用螺旋高速压榨机进行压榨，猕猴桃去皮切分后用料理机破碎榨汁，按照芦笋汁∶猕猴桃汁=3∶1 比例混合，加入 100 mg/L 焦亚硫酸钾和 0.2‰果胶酶酶解 2 h，并装入灭菌的 5 L 玻璃泡菜坛内。

调整成分：参考丁立孝等[17] 方法，将芦笋、猕猴桃混合原汁的糖度用白砂糖调整至 22%，pH 用柠檬酸调至 4.5。

主发酵：在发酵体系中添加 0.04% 活化后的酵母，水封，在 25~28 ℃ 下发酵，隔天搅拌 1 次。当无

气体产生, 可溶性固形物含量基本不变且用比重计测量读数小于 1.0 时, 表示主发酵结束[18], 发酵时间为 7 d。

后发酵: 采用虹吸法将主发酵结束后的上层酒液转入另一个灭菌的玻璃泡菜坛内, 水封, 15 ℃ 静置发酵 8 d。

陈酿: 在后发酵结束后的酒液中添加 1.5 g/L 的壳聚糖进行澄清 48 h。采用虹吸法将上层酒液转入另一个灭菌的 2.5 L 自动排气密封罐, 5 ℃ 存放 15 d。

1.2.3 挥发性香味物质 SPME-GC-MS 分析

1.2.3.1 样品制备 取 10 mL 样品置于 20 mL 萃取瓶中, 加入 20 μL 5 mg/mL 的苯乙酸异戊酯作内标, 密封, 置于 60 ℃ 水浴中, 磁力搅拌速度 500 r/min, 平衡 20 min 后, 将活化后的萃取头插入样品顶空部分, 萃取 30 min, 于 250 ℃ 解吸 5 min 后进行 GC-MS 数据采集与检测。

1.2.3.2 GC-MS 条件 GC 条件: 进样口温度 250 ℃, 气质接口温度 250 ℃, 载气流速 1.5 mL/min。升温程序: 初始温度 50 ℃, 保持 3 min, 以 5 ℃/min 升温到 100 ℃ 保持 2 min 后; 以 4 ℃/min 升温到 140 ℃ 保持 1 min 后; 以 4 ℃/min 升温到 180 ℃ 保持 2 min 后; 以 5 ℃/min 升温到 250 ℃ 保持 5 min。

MS 条件: EI 源, 离子源温度 230 ℃, 四级杆温度 150 ℃, 电离能量 70 eV, 扫描范围 35~550 Da。

1.2.3.3 定性定量方法 将样品中挥发性香味物质的测定结果与 WILEY8.0 和 NIST2014 中的谱库进行对比分析, 仅保留正反匹配度大于 80% 的物质(最大的匹配度为 100%)。以 5 mg/mL 苯乙酸异戊酯为内标物对样品中挥发性香味物质进行定量分析, 计算公式如下:

$$C_x = \frac{A_x \times m}{A \times V}$$

式中: C_x 和 A_x 分别为待测挥发性化合物的浓度(μg/L)和峰面积, m 和 A 分别为加入内标物的质量(μg)和峰面积, V 为样品的体积(L)。

1.2.3.4 主体挥发性香味物质的 OAV 分析 通过 OAV 对不同发酵阶段芦笋猕猴桃复合果酒的主体挥发性香味物质进行分析与评价, 计算公式如下:

$$OAV = \frac{C_i}{OT_i}$$

式中: C_i 为某种挥发性香味物质的含量(μg/L); OT_i 为该化合物的嗅觉阈值(μg/L)。

1.3 数据处理

采用 SPSS 18.0 和 Excel 2010 软件进行试验数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同发酵阶段芦笋猕猴桃复合果酒中挥发性香气物质分析

采用 SPEM-GC-MS 技术对芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中挥发性香味物质进行分析鉴定, 由表 1 可知, 共检测出 78 种挥发性香气物质, 包括 37 种酯类、20 种羰基类、12 种醇类、5 种烷烃类、2 种酚类、1 种萜烯类和 1 种酸类。

表 1 芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中挥发性香气成分及含量

Table 1 Volatile aroma components and content of asparagus-kiwifruit wine during fermentation

化合物名称	含量(μg/L)					阈值(μg/L)	气味描述
	发酵前期(1 d)	发酵中期(4 d)	发酵后期(7 d)	后发酵(15 d)	陈酿期(30 d)		
酯类							
乙酸乙酯	–	449.500	254.017	196.815	453.741	7500[19]	果香
乙酸异丁酯	–	73.421	56.354	–	–	1600[19]	果香, 苹果, 香蕉
丁酸乙酯	–	34.295	16.029	37.008	26.221	20[19]	草莓, 苹果
2-甲基-2-丙烯酸乙酯	11.727	–	–	–	–	/	/
2-甲基丁酸乙酯	1.476	–	–	–	3.708	1[19]	甜水果味
异戊酸乙酯	–	–	–	–	3.443	3[19]	香蕉, 甜水果味
甲酸己酯	–	22.669	–	–	18.502	/	/
乙酸异戊酯	5.258	1150.851	506.220	268.526	485.940	30[19]	果香, 香蕉, 甜味
2-甲基丁基乙酸酯	8.824	–	–	61.049	102.349	1.57[20]	苹果香, 香蕉香
己酸乙酯	14.812	516.763	145.357	72.823	151.764	5[19]	果香, 花香
乙酸己酯	–	26.438	10.208	5.475	6.962	1500[19]	果香, 梨香
苯乙酸甲酯	47.439	18.422	16.704	14.408	15.740	/	/
辛酸乙酯	111.781	1429.724	377.735	285.239	377.159	2[19]	花香, 菠萝香, 梨香
苯乙酸乙酯	87.149	58.291	31.172	17.701	13.924	70[21]	果香, 花香
乙酸苯乙酯	–	162.557	119.078	106.785	79.609	250[19]	果香, 花香
壬酸乙酯	–	4.884	–	–	–	1300[19]	香蕉, 葡萄
癸酸甲酯	42.679	42.365	–	–	–	1200[19]	果香, 蜂蜡香
辛酸丁酯	–	3.345	–	–	–	/	/
癸酸乙酯	100.352	1658.164	406.292	357.321	255.134	200[22]	果香, 脂肪味

续表 1

化合物名称	含量(μg/L)					阈值(μg/L)	气味描述
	发酵前期(1 d)	发酵中期(4 d)	发酵后期(7 d)	后发酵(15 d)	陈酿期(30 d)		
菠萝酯	–	–	18.982	–	–	/	/
辛酸3-甲基丁酯	–	21.501	–	–	–	/	/
癸酸丙酯	–	2.017	–	–	–	/	/
月桂酸甲酯	10.533	15.980	–	–	–	1500[22]	果香, 花香
苯乙酸戊酯	9.554	–	–	–	–	/	/
月桂酸乙酯	13.286	561.304	31.552	–	–	500[19]	甜味、花味, 果香
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯	11.180	–	–	12.432	7.151	/	/
癸酸3-甲基丁酯	–	5.946	–	–	–	/	/
二氢茉莉酮酸甲酯	132.332	–	–	–	–	/	/
肉豆蔻酸乙酯	3.682	67.104	–	–	–	2000[19]	花香, 肉桂香, 蜂蜡香
十四酸异丙酯	5.673	–	–	–	–	/	/
棕榈酸甲酯	7.249	9.131	7.593	–	–	/	/
顺-9-十六碳烯酸乙酯	–	19.749	–	–	–	/	/
棕榈酸乙酯	13.220	379.848	277.934	110.737	124.370	1500[19]	果香, 奶油味, 甜味
十三烷二酸环乙撑酯	15.078	–	–	–	–	/	/
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	–	18.581	–	–	–	/	/
亚油酸乙酯	–	15.396	–	–	–	/	/
硬脂酸乙酯	–	13.750	–	–	6.621	40[23]	/
小计	653.284	6781.996	2275.226	1546.319	2132.338		
醇类							
异丁醇	29.094	401.986	497.657	410.713	401.072	40000[19]	酒精味, 指甲油味
丁醇	–	–	23.790	–	–	150000[19]	中药, 酒精味
异戊醇	394.177	2626.337	3357.138	2256.349	2512.070	30000[19]	白兰地, 草香
正戊醇	12.507	–	–	–	–	80000[22]	果香, 香脂
2,3-丁二醇	–	628.089	164.339	151.326	228.611	150000[19]	黄油, 奶油
正己醇	52.366	–	20.922	22.435	18.918	8000[19]	生青味, 果香, 甜味
叶醇	–	7.485	–	–	2.573	400[21]	生青味
正辛醇	11.296	–	–	–	–	900[19]	柑橘, 玫瑰
癸醇	–	2.707	–	–	–	400[19]	橙花香
苯乙醇	33.871	573.196	249.039	487.117	373.602	10000[19]	玫瑰, 花粉, 蔷薇香
2-十二烯醛醇	3.301	–	–	–	–	/	/
9-癸烯醇	133.709	–	–	7.039	–	/	/
小计	670.321	4239.800	4312.885	3334.979	3536.846		
酸类							
乙酸	–	104.267	–	–	–	20000[22]	脂肪, 酸味
小计	–	104.267	–	–	–		
羰基类							
3-羟基-2-丁酮	30.421	–	–	–	–	/	/
乙缩醛	–	–	154.173	–	–	/	/
己醛	125.797	–	–	–	–	5[20]	青香、草香
庚醛	4.080	–	–	–	–	/	/
(*E*)-2-庚烯醛	28.530	–	–	–	–	/	/
苯甲醛	8.642	–	–	–	–	2000[24]	烘烤、杏仁
辛醛	5.756	–	–	–	–	15[23]	/
苯乙醛	52.299	–	–	–	–	1[24]	花香、蜂蜜味
E-2-辛烯醛	22.559	–	–	–	–	/	/
壬醛	10.997	–	–	–	–	15[19]	青香
癸醛	8.012	–	–	–	–	1000[22]	草香、柑橘
β-环柠檬醛	3.052	–	–	–	–	/	/
2-苯基巴豆醛	24.433	–	–	–	–	/	/
羟基香茅醛	10.267	–	–	–	–	/	/
(*E*,*E*)-2,4-癸二烯醛	4.644	–	–	–	–	/	/
香叶基丙酮	10.583	7.167	–	–	–	60[19]	花香

续表 1

化合物名称	含量(μg/L)					阈值(μg/L)	气味描述
	发酵前期(1 d)	发酵中期(4 d)	发酵后期(7 d)	后发酵(15 d)	陈酿期(30 d)		
甲基-α-异紫罗酮	11.379	–	–	–	–	/	/
十一醛	3.749	–	–	–	–	/	/
氧杂环十六烯-2-酮	110.620	8.760	–	–	–	/	/
3-甲基环十五烯酮	8.824	–	–	–	–	/	/
小计	484.644	15.927	154.173	–	–		
酚类							
2,4-二叔丁基苯酚	44.221	35.304	30.835	36.185	27.772	200[25]	果香
2,6-二叔丁基对甲酚	–	–	–	–	6.167	/	/
小计	44.221	35.304	30.835	36.185	33.939		
烃类							
柠檬烯	22.741	22.032	13.414	16.425	9.157	200[22]	柠檬、花香
环庚烷	3.782	–	–	–	–	/	/
小计	26.523	22.032	13.414	16.425	9.157		
萜烯类							
桉叶油醇	3.566	–	–	–	–	0.2[25]	薄荷香
小计	3.566	–	–	–	–		

注: “–”表示未检测出该化合物; “/”表示未找到相关文献; 表2~表3同。

由表 2 可知, 发酵前期(1 d)、发酵中期(4 d)、发酵后期(7 d)、后发酵(15 d)、陈酿期(30 d)样品中分别检测出 51、38、24、21 和 26 种挥发性香味物质, 总质量浓度分别为 1882.559、11199.326、6786.553、4933.908、5712.280 μg/L。在芦笋猕猴桃复合果酒发酵期间, 挥发性香气物质的种类是逐渐下降并趋于平稳的状态, 质量浓度是呈先上升后下降并趋于平稳的状态。在整个发酵阶段中, 含量较高的挥发性香气物质均为酯类和醇类, 它们对芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中整体香气具有重大的贡献。该结果与有关猕猴桃酒挥发性香气物质的研究一致[20,25]。

2.1.1 各发酵阶段的芦笋猕猴桃复合果酒中酯类物质分析 酯类是构成发酵酒香气骨架的主要成分, 也是作为评价发酵酒的重要指标之一, 其主要来源于酿酒酵母的发酵产物及高级醇、脂肪酸在酶催化下发生酯化反应[26−27]; 并能赋予水果和花香味, 对增加酒体风味的多样性和愉悦性具有积极的作用[28]。在以红心火龙果[21]、猕猴桃[25]、葡萄[28] 等为原料所酿造的果酒均体现出酯类对酒体风味的有着重要贡献。

结果显示, 酯类是芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中种类最多的挥发性香味物质。在芦笋猕猴桃复合果酒发酵阶段的 5 个样品中分别检测出 20、27、15、13 和 17 种酯类挥发性香味物质, 总质量浓度分别为 653.284、6781.996、2275.226、1546.319 μg/L 和 2132.338 μg/L。酯类的含量变化呈先上升后下降并趋于平衡, 这是由于酵母菌进入发酵后期之后, 其活力变弱, 因此与发酵中期相比, 酒中的酯类含量有所下降[26]。由于芦笋猕猴桃复合果酒中乙醇含量较高, 在其发酵过程中, 乙酯含量在总酯中所占比例相对较大, 分别为 54.72%、79.20%、72.92%、76.60%、70.14%, 乙酯含量占比呈现先上升后趋于稳定状态, 这与酒中乙醇浓度随着发酵进行趋于平衡有关。

乙酸异戊酯、己酸乙酯、苯乙酸甲酯、辛酸乙酯、苯乙酸乙酯和癸酸乙酯为整个发酵阶段中共有的酯类化合物。在发酵中期, 癸酸乙酯(1658.164 μg/L)、辛酸乙酯(1429.724 μg/L)、乙酸异戊酯(1150.851 μg/L)和己酸乙酯(516.763 μg/L)的含量均高于其它发酵阶段; 在发酵前期, 苯乙酸乙酯(87.149 μg/L)和苯乙

表 2 芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中挥发性香气物质的种类及含量

Table 2 Volatile aroma types and content of asparagus-kiwifruit wine during fermentation

种类	发酵前期(1 d)		发酵中期(4 d)		发酵后期(7 d)		后发酵(15 d)		陈酿期(30 d)	
	数量	含量(μg/L)	数量	含量(μg/L)	数量	含量(μg/L)	数量	含量(μg/L)	数量	含量(μg/L)
酯类	20	653.284	27	6781.996	15	2275.226	13	1546.319	17	2132.338
醇类	8	670.321	6	4239.800	6	4312.885	6	3334.979	6	3536.846
酸类	–	–	1	104.267	–	–	–	–	–	–
羰基类	19	484.644	2	15.927	1	154.173	–	–	–	–
酚类	1	44.221	1	35.304	1	30.835	1	36.185	2	33.939
烷烃类	2	26.523	1	22.032	1	13.414	1	16.425	1	9.157
萜烯类	1	3.566	–	–	–	–	–	–	–	–
合计	51	1882.559	38	11199.326	24	6786.553	21	4933.908	26	5712.280

酸甲酯(47.439 μg/L)的含量均高于其它发酵阶段，并呈现逐渐下降并趋于稳定的状态。在发酵前期，主要的酯类是二氢茉莉酮酸甲酯、辛酸乙酯和癸酸乙酯，含量最高的为二氢茉莉酮酸甲酯(132.332 μg/L)，但在其它发酵阶段均未检测出该物质。在发酵中期、发酵后期、后发酵和陈酿期主要的酯类均为癸酸乙酯、辛酸乙酯、乙酸异戊酯及乙酸乙酯，这些酯类化合物赋予了芦笋猕猴桃复合果酒果香、花香及甜香[21]。其中，陈酿期中乙酸乙酯、乙酸异戊酯和辛酸乙酯的含量高于后发酵期。

2.1.2　各发酵阶段的芦笋猕猴桃复合果酒中醇类物质分析　醇类是酯类化合物的前驱物质，是赋予发酵酒醇甜和香味的主要来源之一[29]，其种类仅次于酯类。醇类化合物一方面是酵母通过糖分解代谢或脱羧反应而形成的代谢产物，另一方面是芦笋原料中蛋白质分解或微生物菌体蛋白水解成氨基酸，在发酵过程中，氨基酸发生脱氨、脱羧反应，并降解成各种醇类[30]。在芦笋猕猴桃复合果酒发酵阶段的 5 个样品中分别检测出 8、6、6、6 和 6 种醇类挥发性香味物质，总质量浓度分别为 670.321、4239.800、4312.885、3334.979 和 3536.846 μg/L，醇类的含量变化呈现先上升后下降并趋于平衡的状态。

异戊醇、异丁醇和苯乙醇为整个发酵阶段中共有的醇类化合物。在发酵后期，异戊醇(3357.138 μg/L)和异丁醇(497.657 μg/L)的含量最高。在各发酵阶段含量最高醇类均为异戊醇，其属于高级醇是杂醇油的主要成分，也是葡萄酒中重要的风味物质[31]，具有苹果白兰地香味和草香味[32]，在整个发酵过程中呈现先上升后下降并趋于稳定状态。异丁醇是一种具有酒精味和指甲油味的高级醇，其变化规律与异戊醇类似。在芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中的苯乙基类物质主要为苯乙醇，在发酵中期含量最高(573.196 μg/L)，它是莽草酸的衍生物，赋予酒浓郁的蔷薇香、玫瑰花香、茉莉花香等多种花香和果香[33]。有相关报道显示：异戊醇和苯乙醇是樱桃果酒[20,25] 和猕猴桃果酒[34] 主要醇类物质。2,3-丁二醇在发酵前期未检测到，其中发酵中期的含量最高(628.089 μg/L)，呈现先下降后缓慢上升的趋势，陈酿期的含量高于发酵后期和后发酵期。2,3-丁二醇具有黄油和奶油味，但阈值较大，对风味影响较小[19]。

2.1.3　各发酵阶段的芦笋猕猴桃复合果酒中其它香味物质分析　酸类化合物属于酵母发酵的次级代谢产物，可与醇类化合物反应生成酯类，因其阈值较高，对酒的风味贡献起到助香、协调和平衡的辅助作用[22]。结果显示，仅在芦笋猕猴桃复合果酒的发酵中期检测到 104.267 μg/L 的乙酸，乙酸在低浓度时具有浓郁的、令人愉快的醋香味，对酒的口感及风味有较好的修饰作用。在其它发酵阶段均未检测到酸类化合物。

羰基类化合物可通过醇类氧化形成，但多数是微生物发酵的代谢产物之一，其赋予酒水果香味。结果显示，在发酵前期、发酵中期及发酵后期分别检测到 19、2 和 1 种羰基类化合物，总质量浓度分别为 484.644、15.927 和 154.173 μg/L。羰基类化合物主要产生于发酵前期，可能是由于前期微生物代谢活跃，产生的种类及量较多。但这类物质的化学性质较为活泼，是一种不稳定的中间化合物，会在发酵过程中进一步发生氧化形成羧酸类化合物，使其含量降低[35]。为此，在后发酵及陈酿期均未检测到羰基类化合物。己醛是具有生青味的物质，仅在发酵前期中检测出，且是发酵前期含量(125.797 μg/L)最高的羰基类化合物。有研究表明己醛是红心火龙果汁中特征香气物质，但其酿制的果酒中并未含有该种化合物[21]。

较高浓度的苯酚类化合物能赋予酒类似药味的香气[36]。在芦笋猕猴桃复合果酒发酵阶段的 5 个样品中共检测出 2 种苯酚类物质，在整个发酵阶段均检测到 2,4-二叔丁基苯酚，其具有浓郁的果香味，在发酵前期含量最高(44.221 μg/L)。此外，2,6-二叔丁基对甲酚仅存在于陈酿期。在整个发酵阶段检测到 2 种烷烃类化合物，其中环庚烷仅在发酵前期存在，而柠檬烯存在于整个发酵阶段，其具有浓郁的柠檬和花香味，在发酵前期含量最高(22.741 μg/L)。虽然苯酚类和烷烃类化合物的种类和含量均较低，阈值较高，对风味贡献较低，但它们具有较为明显的香气特征，对芦笋猕猴桃复合果酒的主体香气具有一定的修饰作用。

萜烯类化合物通常是以糖苷的形式存在于果肉中，在微生物发酵过程中，经酶解作用下释放出来，形成游离状态且具有挥发性的风味物质。该类化合物阈值较低，且具有水果和花香味，即使在低浓度下对酒的风味仍有着较大贡献[37]。本实验中仅在发酵前期检测出桉叶油醇(3.566 μg/L)，该物质赋予芦笋猕猴桃复合果酒水果甜香味及薄荷香气。有研究显示，桉叶油醇普遍存在于猕猴桃果酒中[20,25]。

2.2　各发酵阶段的芦笋猕猴桃复合果酒特征香气分析

酒的主体风味、香气感官贡献率与各挥发性香气物质的浓度及其阈值密切相关，为进一步了解芦笋猕猴桃复合果酒发酵各阶段中主体挥发性香气物质成分，采用 OAV 法筛选出各发酵阶段的特征香气物质。OAV>1 的香气化合物对酒的风味特征有贡献，且 OAV 值越大，对风味特征贡献就越大；而 OAV<1 的香气化合物对酒整体风味起到一定的协调和修饰作用[38]。

由表 3 可知，在芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中，共得到 13 种特征香气物质，包括 10 种酯类、2 种醛类和 1 种萜烯类。5 个样品中分别检测出 8、6、4、6 和 8 种特征香气物质。己酸乙酯和辛酸乙酯为 5 个样品中共有的特征香气物质，其中辛酸乙酯是在各发酵阶段中 OAV 值最大的化合物，这些化合物属于中链脂肪酸乙酯，具有浓郁的果香和花香味，因阈值较低，使得 OAV 值大，对酒的香气有着较大

表 3 芦笋猕猴桃复合果酒发酵过程中特征香气成分 OAV 分析

Table 3 OAV analysis of aroma characteristics of asparagus-kiwifruit wine during fermentation

化合物名称	阈值(μg/L)	OAV					气味描述
		发酵前期(1 d)	发酵中期(4 d)	发酵后期(7 d)	后发酵(15 d)	陈酿期(30 d)	
丁酸乙酯	20[19]	–	1.715	<1	1.850	1.311	草莓, 苹果
2-甲基丁酸乙酯	1[19]	1.476	–	–	–	3.708	甜水果味
异戊酸乙酯	3[19]	–	–	–	–	1.148	香蕉, 甜水果味
乙酸异戊酯	30[19]	<1	38.362	16.874	8.951	16.198	果香, 香蕉, 甜味
2-甲基丁基乙酸酯	1.57[20]	5.620	–	–	38.885	65.190	苹果香, 香蕉香
己酸乙酯	5[19]	2.962	103.353	29.071	14.565	30.353	果香, 花香
辛酸乙酯	2[19]	55.890	714.862	188.867	142.619	188.579	花香, 菠萝香, 梨香
苯乙酸乙酯	70[21]	1.245	<1	<1	<1	<1	果香, 花香
癸酸乙酯	200[22]	<1	8.291	2.031	1.787	1.276	果香, 脂肪味
月桂酸乙酯	500[19]	<1	1.123	<1	–	–	甜味、花味, 果香
己醛	5[20]	25.159	–	–	–	–	青香、草香
苯乙醛	1[24]	52.299	–	–	–	–	花香、蜂蜜味
桉叶油醇	0.2[25]	17.83	–	–	–	–	薄荷香

贡献, 这说明果香和花香味是芦笋猕猴桃复合果酒的特征香气, 这与 Zhao 等[39] 研究结论一致。其次, 乙酸异戊酯和 2-甲基丁基乙酸酯的 OAV 较大, 有研究表示[40], 这些化合物是野生猕猴桃酒的特征香气物质。其中, 乙酸异戊酯是发酵中期、发酵后期、后发酵和陈酿期的特征香气物质; 2-甲基丁基乙酸酯是发酵前期、后发酵和陈酿期的特征香气物质。己醛、苯乙醛和桉叶油醇仅在发酵前期检测出, 也是发酵前期的主要特征香气成分, 赋予花香、青草和薄荷香。2-甲基丁酸乙酯具有甜水果味, 仅在发酵前期和陈酿期检测出, 虽含量较低, 但其阈值为 1 μg/L, 是发酵前期和陈酿期的特征香气物质。异戊酸乙酯仅在陈酿期检测出, 属于陈酿期的特征香气物质, 具有香蕉和甜水果味。癸酸乙酯属于中链脂肪酸乙酯, 其阈值较高(200 μg/L), 但其含量除在发酵前期含量较低外, 其它阶段含量均较高, 且 OAV 值>1, 赋予一定的果香和脂肪味。因此, 在芦笋猕猴桃复合果酒的不同发酵阶段的特征香气物质的成分存在一定的差异性。

3 结论

本文主要研究了芦笋猕猴桃复合果酒在发酵前期、发酵中期、发酵后期、后发酵、陈酿期中挥发性香味物质的变化规律。在发酵期间, 共检测出 78 种挥发性香气物质, 其种类是逐渐下降并趋于平稳的状态, 其质量浓度呈先上升后下降并趋于平稳的状态。各发酵阶段中含量较高的挥发性香气物质均为酯类和醇类, 该类化合物对酒的整体香气具有重大贡献。

从 OAV 法鉴定出 13 种特征香气物质, 主要为酯类化合物, 其中整个发酵阶段中共有的特征香气物质为己酸乙酯和辛酸乙酯, 赋予了芦笋猕猴桃复合果酒浓郁的果香和花香的特征香气。结果表明不同发酵阶段的特征香气物质成分存在一定的差异性, 产生差异性的内在机理还需进一步研究。该研究一方面能为芦笋猕猴桃复合果酒的品质分析提供理论参考, 另一方面也为芦笋副产物高值化综合利用提供新的途径。

参考文献

[1] 刘红艳, 张雷刚, 胡花丽, 等. 气调处理对绿芦笋抗氧化及抗病酶活性的影响[J]. 核农学报, 2017, 31(6): 1119−1127. [LIU H Y, ZHANG L G, HU H L, et al. Effects of controlled atmosphere treatment on the activities of antioxidant and disease resistance-related enzymes in green asparagus[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2017, 31(6): 1119−1127.]

[2] 李奇, 杨振东, 孙芝杨. 酸味芦笋罐头的生产工艺研究[J]. 中国调味品, 2014, 39(5): 79−82,90. [LI Q, YANG Z D, SUN Z Y. Study on the production processing of canned sour asparagus[J]. China Condiment, 2014, 39(5): 79−82,90.]

[3] 侍朋宝, 常学东, 蔡金星, 等. 芦笋混合发酵酒的研究[J]. 北方园艺, 2011(21): 141−143. [DAI P B, CHANG X D, CAI J X, et al. Study on the brewed wine with asparagus and other fruits[J]. Northern Horticulture, 2011(21): 141−143.]

[4] 许荣华, 乔支红, 朱莉, 等. 芦笋茶冲泡工艺及抗氧化活性的研究[J]. 农产品加工, 2016(7): 40−43,48. [XU R H, QIAO Z H, ZHU L, et al. Asparagus tea making process and evaluation antioxidant activity[J]. Farm Products Processing, 2016(7): 40−43,48.]

[5] 徐大好, 王传荣, 张安宁. 芦笋黑米酒的研制[J]. 中国酿造, 2003(6): 34−36. [XU D H, WANG C R, ZHANG A N. Research on the asparagus black rice wine[J]. China Brewing, 2003(6): 34−36.]

[6] 李华, 冀照君, 王华, 等. 凝固型冷冻芦笋酸乳的工艺优化[J]. 中国乳品工业, 2014, 42(2): 60−64. [LI H, YI Z J, WANG H, et al. Process optimization for technology of solidified yogurt with frozen asparagus[J]. China Dairy Industry, 2014, 42(2): 60−64.]

[7] 于军香. 芦笋发酵香肠的加工工艺研究[J]. 广东农业科学, 2011, 38(8): 88−90. [YU J X. Study on processing technology of asparagus fermented sausage[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2011, 38(8): 88−90.]

[8] HAYES P Y, JAHIDIN A H, LEHMANN R, et al. Steroidal saponins from the roots of *Asparagus racemosus*[J]. Phytochemistry, 2008, 69(3): 796−804.

[9] WANG L W, ZHAO B, HUANG Y X. Determination of dios-

genin in *Asparagus officinalis* byproduct by RP-HPLC[J]. Medicinal Plant, 2011, 2(1): 42−44.
[10] 贾毅伟, 张家荣, 陈果, 等. 芦笋老茎中总黄酮的提取及其抗氧化性能[J]. 南昌大学学报 (工科版), 2020, 42(2): 144−148,193. [JIA Y W, ZHANG J R, CHEN G, et al. Extraction and anti-oxidation property of total flavonoids from old stems of asparagus[J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2020, 42(2): 144−148,193.]
[11] 崔守富, 邵家威, 郝征红, 等. 超声波-微波联合提取绿芦笋中水溶性粗多糖的工艺优化[J]. 食品工业, 2020, 41(5): 72−76. [CUI S F, SHAO J W, HAO Z H, et al. Process optimization of ultrasonic-microwave combined extraction[J]. The Food Industry, 2020, 41(5): 72−76.]
[12] 王瑶, 吴茂玉, 王兆升, 等. 芦笋下脚料可溶性纤维的提取及其抗氧化性[J]. 食品工业, 2020, 41(2): 81−85. [WANG Y, WU M Y, WANG Z S, et al. Extraction of soluble dietary fiber from green asparagus waste and its antioxidant activity[J]. The Food Industry, 2020, 41(2): 81−85.]
[13] 崔云前, 袭祥雨, 周长生. 芦笋营养价值及新型加工技术的研究[J]. 食品科技, 2020, 45(7): 88−92. [CUI Y Q, XI X Y, ZHOU C S. Research progress on nutritional value and new processing technology of asparagus[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(7): 88−92.]
[14] 季宇彬, 汲晨锋. 芦笋多糖对肿瘤小鼠红细胞离子通道活性的影响[J]. 中国食品学报, 2014, 14(7): 27−31. [JI Y B, JI C F. Effect of asparagus polysaccharide on erythrocyte ion channel in tumor model mice[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(7): 27−31.]
[15] 窦勇博, 王成忠. 蒸汽爆破预处理白芦笋下脚料多糖提取工艺[J]. 包装工程, 2021, 42(3): 33−39. [DOU Y B, WANG C Z. Extraction of polysaccharides from white asparagus processing waste by steam explosion pretreatment[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3): 33−39.]
[16] 张明, 王瑶, 马超, 等. 芦笋老茎多糖体外抗氧化及降血糖作用研究[J]. 食品科技, 2020, 45(2): 219−224. [ZHANG M, WANG Y, MA C, et al. Antioxidant and hypoglycemic effects *in vitro* of asparagus old stem polysaccharide[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(2): 219−224.]
[17] 丁立孝, 胡晓文, 丁振. 芦笋保健酒工艺研究与开发[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(7): 82−84. [DING L X, HU X W, DING Z. Research and development of the asparagus health wine technology[J]. Food Research and Development, 2010, 31(7): 82−84.]
[18] 陈桂飞, 刘艳秋. 猕猴桃苹果梨复合果酒发酵特性的研究[J]. 中国酿造, 2020, 39(3): 198−201. [CHEN G F, LIU Y Q. Fermentation characteristics of *Actinidia chinensis* and *Pyrus ussuriensis* compound wine[J]. China Brewing, 2020, 39(3): 198−201.]
[19] KONG C L, LI A H, SU J, et al. Flavor modification of dry red wine from Chinese spine grape by mixed fermentation with *Pichia fermentans* and *S. cerevisiae*[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 109: 83−92.
[20] 王铁儒, 郭丽, 马曼, 等. SPME-GC-MS 与电子鼻结合分析不同酵母混菌发酵猕猴桃酒的挥发性香气物质[J]. 食品工业科技, 2021, 42(16): 119−128. [WANG T R, GUO L, MA M, et al. Analysis of volatile aroma compounds in kiwi wine co-fermentation with different yeasts by SPME-GC-MS combined with electronic nose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(16): 119−128.]
[21] 李凯, 王金晶, 李永仙, 等. 红心火龙果果酒特征香气分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(13): 217−223. [LI K, WANG J J, LI Y X, et al. Characteristic aroma components of red pitaya-wine[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(13): 217−223.]
[22] JIANG B, XI Z M, LUO M J, et al. Comparison on aroma compounds in Cabernet Sauvignon and Merlot wines from four wine grape-growing regions in China[J]. Food Research International, 2013, 51(2): 482−489.
[23] 蒲鹏飞. 非酿酒酵母与酿酒酵母的相互作用及其对海红果酒品质的影响 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2018. [PU P F. The interaction between non *Saccharomyces* and *Saccharomyces cerevisiae* and its effect on the quality of Haihong wine[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2018.]
[24] CAI J, ZHU B Q, WANG Y H. Influence of pre-fermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters[J]. Food Chemistry, 2014, 154: 217−229.
[25] 赵宁, 魏新元, 樊明涛, 等. SPME-GC-MS 结合电子鼻技术分析不同品种猕猴桃酒香气物质[J]. 食品科学, 2019, 40(22): 249−255. [ZHAO N, WEI X Y, FAN M T, et al. Analysis of volatile components of kiwifruit wines made from different cultivars using solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with electronic nose[J]. Food Science, 2019, 40(22): 249−255.]
[26] 韦璐, 杨昌鹏, 孙钦菊, 等. 香蕉果酒低温发酵过程中挥发性香气成分的变化[J]. 食品工业科技, 2020, 41(18): 231−238. [WEI L, YANG C P, SUN Q J, et al. Change of volatile flavor substances in fermentation process of banana wine produced by low temperature fermentation[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(18): 231−238.]
[27] 胡小琴, 刘伟, 许弯, 等. 不同酵母对脐橙果酒品质的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(5): 1−10, 25. [HU X Q, LIU W, XU W, et al. Effect of different yeasts on the quality of navel orange wine[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(5): 1−10, 25.]
[28] 毛建利, 李艳. 黑果腺肋花楸酒与赤霞珠葡萄酒香气物质对比分析[J]. 食品科学, 2019, 40(22): 270−276. [MAO J L, LI Y. Comparative analysis of aroma components of black chokeberry wine and Cabernet Sauvignon wine[J]. Food Science, 2019, 40(22): 270−276.]
[29] 周文杰, 张芳, 王鹏, 等. 基于 GC-MS/GC-O 结合化学计量学方法研究库尔勒香梨酒的特征香气成分[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 222−227. [ZHOU W J, ZHANG F, WANG P, et al. GC-MS/GC-O combined with chemometrics for the screening and identification of aroma characteristics of korlapear wine[J]. Food Science, 2018, 39(10): 222−227.]
[30] ZHANG S J, MIKAEL A P, LIU J, et al. Influence of pre-fermentation treatments on wine volatile and sensory profile of the new

disease tolerant cultivar solaris[J]. Molecules, 2015, 20(12): 21609−21625.

[31] LAURE R, CLARK A C, SCHMIDTKE L M, et al. A robust method for quantification of volatile compounds within and between vintages using headspace-solid-phase micro-extraction coupled with GC-MS-application on Semillon wines[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 660(1-2): 149−157.

[32] 王咏梅, 史红梅, 陈迎春, 等. 不同冷浸渍时间对贵人香葡萄酒品质影响的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(6): 68−73. [WANG Y M, SHI H M, CHEN Y C, et al. Influence of different maceration time on sensory properties of Italianrieslingwines[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(6): 68−73.]

[33] 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, 35. [WEI L, SUN Q J, YANG C P, et al. The change of volatile flavor substances in the processing of continuous immobilization of banana vinegar[J]. Food Machinery, 2021, 37(3): 22−28, 35.]

[34] 王轩, 周健, 明红梅, 等. 樱桃果酒酿酒酵母的筛选及香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(3): 124−130. [WANG X, ZHOU J, MING H M, et al. Screening of *Saccharomyces cerevisiae* for the fermentation of cherry fruit wine and its aroma components analysis[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(3): 124−130.]

[35] PETROPULOS V I, BOGEVA E, STAFILOV T, et al. Study of the influence of maceration time and oenological practices on the aroma profile of Vranec wines[J]. Food Chemistry, 2014, 165(3): 506−514.

[36] LOSADA M M, ANDRÉS J, CACHO J, et al. Influence of some prefermentative treatments on aroma composition and sensory evaluation of white Godello wines[J]. Food Chemistry, 2011, 125(3): 884−891.

[37] CAI J, ZHU B Q, WANG Y H, et al. Influence of prefermentation cold maceration treatment on aroma compounds of Cabernet Sauvignon wines fermented in different industrial scale fermenters[J]. Food Chemistry, 2014, 154(2): 217−229.

[38] SÁNCHEZ-PALOMO E, TRUJILLO M, GARCÍA-RUIZ A, et al. Aroma profile of Malbec red wines from La Mancha region: Chemical and sensory characterization[J]. Food Research International, 2017, 100(Pt 1): 201−208.

[39] ZHAO N, ZHANG Y Z, LIU D, et al. Free and bound volatile compounds in 'Hayward' and 'Hort16A' kiwifruit and their wines[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(5): 875−890.

[40] 陈红梅, 王沙沙, 尹何南, 等. 不同工艺处理对野生猕猴桃酒品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(4): 233−240. [CHEN H M, WANG S S, YIN H N, et al. Effects of different fermentation methods on the quality of wines made from wild kiwifruit[J]. Food Science, 2018, 39(4): 233−240.]