

基于主成分分析对不同品种红枣发酵果醋品质的综合评价

齐亭亭¹, 张智锋^{1,2}, 杨新宇¹, 张若石², 张书颖², 任婧楠¹, 范 刚^{1,*}

(1.华中农业大学食品科学技术学院, 环境食品学教育部重点实验室, 果蔬加工与品质调控湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070; 2.重庆长青禾实业发展有限公司, 重庆 400030)

摘 要: 为了确定品质优良的红枣果醋加工品种, 构建了新疆若羌灰枣果醋、河北赞皇大枣果醋、山西滩枣果醋以及宁夏同心小圆枣果醋4个不同品种红枣果醋理化指标(可溶性固形物、总酸、透光率、色泽、总酚、总黄酮)、抗氧化性能以及挥发性风味成分数据库。通过对各个品质指标进行比较并结合主成分分析和感官评价可知, 山西滩枣果醋在总酸含量、总黄酮含量、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基清除能力、2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)阳离子自由基清除率、羟自由基清除率以及挥发性风味成分等方面显著高于其他3种红枣果醋, 其主成分分析的综合得分和感官评价得分均最高。因此, 山西滩枣最适合作为红枣果醋的发酵原料。研究成果可为红枣果醋的原料筛选和营养品质优化提供一定参考。

关键词: 红枣品种; 果醋; 抗氧化; 风味; 品质; 主成分分析

Comprehensive Quality Evaluation of Red Jujube Vinegars Made from Different Varieties Based on Principal Component Analysis

QI Tingting¹, ZHANG Zhifeng^{1,2}, YANG Xinyu¹, ZHANG Ruoshi², ZHANG Shuying², REN Jingnan¹, FAN Gang^{1,*}

(1. Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, Hubei Province Key Laboratory of Fruit & Vegetable Processing & Quality Control, College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Chongqing Changqinghe Industrial Development Co. Ltd., Chongqing 400030, China)

Abstract: In order to determine good jujube varieties for the production of vinegar, databases of soluble solids, total acid, transmittance, color, total phenols, total flavonoids, antioxidant properties and volatile flavor components were constructed for jujube vinegars made from four different varieties, Ruoqiang grey jujube from Xinjiang, Zanzhuang jujube from Hebei, Tanzao jujube from Shanxi, and Tongxin round jujube from Ningxia. By comparing quality indexes and combining the results of principal component analysis (PCA) and sensory evaluation, it was concluded that Tanzao jujube vinegar was significantly superior to the other three jujube vinegars in terms of total acid content, total flavonoid content, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging capacity, 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) cationic radical scavenging capacity, hydroxyl radical scavenging capacity, and volatile flavor components, and scored highest in both PCA and sensory evaluation. Therefore, Tanzao jujube was the most suitable raw material for jujube vinegar production. The results of this research provide a reference for raw material selection for and nutritional quality optimization of jujube vinegar.

Keywords: jujube variety; fruit vinegar; antioxidant; flavor; quality; principal component analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240423-211

中图分类号: TS275.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 24-0170-08

引文格式:

齐亭亭, 张智锋, 杨新宇, 等. 基于主成分分析对不同品种红枣发酵果醋品质的综合评价[J]. 食品科学, 2024, 45(24): 170-177. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240423-211. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 湖北省重点研发计划项目 (2022BBA0030)

第一作者简介: 齐亭亭 (1997—) (ORCID: 0009-0005-1449-1562), 女, 博士研究生, 研究方向为果蔬加工技术理论。

E-mail: 2478806019@qq.com

*通信作者简介: 范刚 (1982—) (ORCID: 0000-0002-9822-5421), 男, 教授, 博士, 研究方向为果蔬加工技术理论和风味化学。E-mail: fangang@mail.hzau.edu.cn

QI Tingting, ZHANG Zhifeng, YANG Xinyu, et al. Comprehensive quality evaluation of red jujube vinegars made from different varieties based on principal component analysis[J]. Food Science, 2024, 45(24): 170-177. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240423-211. <http://www.spkx.net.cn>

红枣是一种可食用的水果,而且据《本草纲目》记载红枣也是一种优质的中草药材。红枣中含有大量具有多种生理作用的功能物质,如多糖、多酚、黄酮、氨基酸、核苷酸、脂肪酸、膳食纤维等,被人体吸收后相互协调、相互作用,发挥抗氧化、增强免疫力、抗癌、抗炎、抗心血管疾病和神经保护作用^[1]。我国是红枣的原产国,红枣产量占全球产量的97%以上^[2]。根据2021年中国红枣产业数据分析报告的统计,从2010年至2019年我国红枣产量从422.49万t增加到了746.4万t,但随着国内红枣消费需求逐渐饱和,库存压力导致红枣价格持续下行,农户收益受到影响^[3]。因此,探索红枣深加工和高值化利用对红枣产业的发展具有重要意义。

红枣果醋是以红枣为原料经乙醇发酵和醋酸发酵两个阶段生产得到的健康饮品^[4-5]。红枣果醋不仅含有发酵过程中经微生物代谢作用产生的营养物质,而且保留了红枣本身所含有的生物活性组分^[6-7]。因此,红枣果醋的质量不仅与发酵过程有关,也与红枣本身含有的活性物质有关,而这些生物活性物质可能随红枣地理环境、品种、加工和储存条件的不同而存在差异^[8]。有研究发现,红枣品种是影响红枣活性物质、理化特性和抗氧化活性的主要因素^[8-10]。但是鲜少有研究探索红枣品种对红枣果醋综合品质的影响^[11],且尚鲜有研究用主成分分析(principal component analysis, PCA)法对不同品种红枣发酵的果醋品质进行综合评价。PCA通过将多个指标转化为少数几个关键综合指标,在保证数据信息损失最少的情况下达到降维简化的效果,从而基于PC得分构建综合得分模型,用于综合评价^[12]。该方法可以避免人为因素的干扰,广泛应用于食品品质的综合分析^[13-14]。

本研究为筛选出最适宜酿造高质量红枣果醋的红枣品种,以新疆若羌灰枣、河北赞皇大枣、山西滩枣、宁夏同心小圆枣4个产地的红枣为原料发酵红枣果醋,对红枣果醋的总酸、可溶性固形物、透光率、色泽、总酚、总黄酮、抗氧化指标和挥发性风味成分进行测定。通过比较各品质指标并进行PCA,结合感官评分结果从而选择出最适宜发酵果醋的红枣品种,以期对红枣的加工利用和高品质果醋的研发提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新疆若羌灰枣(HZ)、河北赞皇大枣(DZ)、山西滩枣(TZ)、宁夏同心小圆枣(XZ)均于2022年4月分别购自大学生教育超市(产自新疆若羌县)、

河北省石家庄赞皇县枣园果业有限公司、山西省吕梁市临县克虎镇第二堡村、宁夏吴忠市同心县圣峰枣业种植专业合作社。HZ、DZ、TZ、XZ的水分质量分数分别为26.22%、23.41%、25.62%、22.75%;总糖质量分数分别为85.23%、80.19%、72.46%、79.65%;其发酵的果醋分别记为HV1、DV1、TV1、XV1。

果酒酵母SY 湖北安琪酵母股份有限公司;醋酸菌(沪酿1.01) 湖北省食用菌工程技术研究中心;纤维素酶(11 000 U/mL)、果胶酶(10 000 U/mL) 沧州夏盛酶生物技术有限公司。

葡萄糖、酚酞、无水碳酸钠、过硫酸钾、水杨酸、硫酸亚铁、过氧化氢、铁氰化钾、抗坏血酸、福林-酚、亚硝酸钠、硝酸铝、氯化铁、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠 国药集团化学试剂有限公司;酵母浸膏 上海罗思试剂有限公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯基(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)、芦丁 上海源叶生物科技有限公司;没食子酸、三氯乙酸 上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

LED-3超净工作台 苏州净化设备有限公司;HPX-9082MBE电热恒温培养箱 上海博迅实业有限公司;KYC-1102恒温培养摇床 上海新苗医疗器械制造有限公司;AR522CN电子天平 上海奥豪斯仪器有限公司;AR522CN温养破壁料理机 苏泊尔股份有限公司;LDZX-50KBS高压蒸汽灭菌锅 上海申安医疗器械厂;HH-S2s恒温水浴锅 江苏大地自动化仪器厂;PB-10 pH计 德国Sartorius公司;手持糖度计 上海力辰邦西仪器科技有限公司;ULTRASCAN PRO色差仪 美国HunterLab公司;6890N/5975B气相色谱-质谱(gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS)联用仪 美国Agilent公司;UV-1800紫外分光光度计 日本岛津公司;Allegra64R高速冷冻离心机 美国贝克曼库尔特有限公司;PAL-109酒精计 杭州齐威仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 红枣果醋的生产工艺流程及操作要点

工艺流程:红枣→清洗→榨汁→酶解处理→离心→调整糖度→灭菌→乙醇发酵→醋酸发酵→澄清→装瓶→杀菌→红枣果醋。

红枣果汁的制备:将4种红枣分别洗净去除果核,果肉和水按料液比1:3(g/mL)榨汁,加入0.2%的果胶酶和纤维素酶于55℃酶解2h,8 000 r/min离心10 min得到红枣果汁。成分调整:调节红枣果肉和水的比例,将

初始糖度(以可溶性固形物质量分数计)调至18%,在90℃条件下灭菌灭酶处理10 min。酵母菌活化:将果酒酵母SY加入到10倍体积的水(含5%蔗糖)中,37℃恒温水浴缓慢搅拌至糖水表面产生一层细腻的气泡即可使用。醋酸菌活化:制备液体培养基(葡萄糖1 g、酵母浸膏1 g、蒸馏水100 mL),121℃条件下灭菌20 min,无菌条件下加入无水乙醇2 mL,再接入1%经两次传代后的醋酸菌种子液,30℃培养72 h。乙醇发酵:温度28℃,酵母菌活化液接种量1%,红枣果汁静置无氧发酵7 d,得到红枣果酒(乙醇体积分数为5%~7%,可溶性固形物质量分数为6%~8%,总酸质量浓度为4.5~5 g/L,总SO₂质量浓度为65~70 mg/L)。醋酸发酵:温度30℃,醋酸菌活化液接种量10%,红枣果酒置于150 r/min摇床中有氧发酵7 d。澄清、杀菌:8 000 r/min离心10 min得到红枣果醋上清液(残留乙醇体积分数为0.1%~0.3%),经巴氏杀菌(85℃、30 min)得到成品。

1.3.2 基本理化指标的测定

参考GB 12456—2021《食品中总酸的测定》中的方法测定红枣果醋的总酸含量;参考GB/T 12143—2008《饮料通用分析方法》中的折光计法于室温测定红枣果醋的可溶性固形物含量;参考卢珍兰等^[15]的方法用酶标仪在750 nm波长处测定红枣果醋的透光率。由于国家暂未颁布关于枣醋的相关标准,所以将这些基本理化指标与Q/HDS 0004S—2023《企业标准 红枣醋饮料》进行对比分析。

1.3.3 红枣果醋色泽的测定

固定色差仪光源为D65/109,采用10 mm光程玻璃比色皿,对果醋的L*值(明暗度)、a*值(红绿值)、b*值(黄蓝值)进行测定,用黑板校正调零,白板作为空白对照,每个样品测3次,最后结果取平均值。

1.3.4 红枣果醋总酚含量的测定

参考钟武等^[16]的研究,采用福林-酚法并略作修改。精确称取没食子酸10.0 mg,用蒸馏水溶解并定容至100 mL,得到质量浓度为0.1 mg/mL的没食子酸标准溶液。精确移取0.0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、1.75 mL没食子酸标准溶液于8支具塞试管中,加入5.0 mL蒸馏水、1.25 mL福林-酚试剂,混匀静置6 min后加入4.0 mL体积分数20%的Na₂CO₃溶液,用蒸馏水定容至25 mL,45℃水浴锅中反应2 h后,在765 nm波长处测定吸光度。以标准溶液的质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。将样品稀释到合适浓度后在765 nm波长处测定吸光度,根据标准曲线计算样品中总酚的含量。

1.3.5 红枣果醋总黄酮含量的测定

采用Al(NO₃)₃比色法测定^[17]。精确称取芦丁5.0 mg,用体积分数60%乙醇溶液溶解并定容至50 mL,得到质

量浓度为0.1 mg/mL的芦丁标准溶液。精确移取0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL芦丁标准溶液于6支具塞试管中,加入0.3 mL 5% NaNO₂溶液,混匀静置5 min后加入0.3 mL的体积分数10% Al(NO₃)₃溶液,静置5 min后加入4 mL 4% NaOH溶液,用体积分数60%乙醇溶液定容至10 mL,在510 nm波长处测定吸光度。以标准溶液的质量浓度为横坐标、吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。将样品稀释到合适浓度后在510 nm波长处测定吸光度,根据标准曲线方程计算样品中总黄酮的含量。

1.3.6 抗氧化指标的测定

参考Bai Hua等^[18]的方法测定红枣果醋的DPPH自由基清除能力和2,2'-联氮双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), ABTS)阳离子自由基清除率。

DPPH自由基清除能力:将1 mL样品加入5 mL DPPH自由基溶液中,黑暗静置30 min,于517 nm波长处测定吸光度,最终结果以抗坏血酸当量表示(单位mg/100 mL)。

ABTS阳离子自由基清除率:将2.6 mmol/L K₂S₂O₈和7.4 mmol/L ABTS阳离子自由基溶液以1:1(V/V)的比例混合,黑暗室温静置12 h后制成ABTS阳离子自由基工作液,然后用蒸馏水稀释溶液,使其在734 nm波长处的吸光度为0.70±0.02。将1 mL样品和5 mL ABTS阳离子自由基工作液混合并置于黑暗中10 min,在734 nm波长处测定吸光度A,用蒸馏水作参比在734 nm波长处测定吸光度A₀。ABTS阳离子自由基清除能力按下式计算:

$$\text{ABTS阳离子自由基清除率}/\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

参照李巧凤等^[19]的方法测定红枣果醋的Fe³⁺还原能力和羟自由基清除率。

1.3.7 挥发性风味成分分析

利用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)结合GC-MS对红枣果醋的风味成分进行分析^[20-21]。色谱条件:DB-wax色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm),进样口温度为250℃,进样方式为不分流,载气为高纯氦气(99.99%),流量1.0 mL/min。升温程序:起始温度40℃,保持5 min,以5℃/min速率升至130℃,保持2 min,再以3℃/min升温至220℃。质谱条件:电子电离源,电子能量为70 eV,离子源温度为230℃,传输线温度150℃,扫描范围m/z 33~550。

取5 mL红枣果醋于20 mL顶空瓶中,添加1.5 g NaCl,于45℃水浴平衡5 min,将活化好的SPME萃取头通过隔垫插入进样瓶中,萃取40 min后拔出萃取

头并置于250 ℃的GC-MS进样口中解吸5 min，进行挥发性风味物质分析。根据得到的挥发性风味物质总离子流图，通过GC-MS自带NIST谱库对挥发性风味物质进行检索，通过保留指数和保留时间进行定性分析，筛选匹配度大于80的化合物按照峰面积归一化法计算相对含量。

1.3.8 感官评价

感官评价表的制定参考Q/HDS 0004S—2023以及文献[22-23]的方法并稍作改动，感官评定小组由具有食品专业知识背景的8名成员组成（男女各半），对红枣果醋进行感官评定，分别从样品色泽、状态、香气、滋味4个方面进行评价，最终结果取平均值。感官评价标准如表1所示。

表 1 红枣果醋感官评价标准		
Table 1 Standards for sensory evaluation of red jujube vinegar		
指标	评分细则	评分
色泽 (25分)	红枣醋呈红橙色或琥珀色，色泽均匀，有光泽，无杂色	20~25
	红枣醋呈褐色，色泽较均匀，但颜色略偏深或偏淡，无杂色	11~19
	红枣醋呈深褐色，色泽不均匀，暗淡或有其他颜色	1~10
状态 (25分)	透明度高，澄清，无浑浊或沉淀现象，无霉花等浮膜	20~25
	透明度一般，略有沉淀或悬浮物	11~19
	透明度较差，沉淀或悬浮物较多，有片状浮膜	1~10
气味 (25分)	有明显的果香味和醋酸味，香味浓郁协调，无不良刺激性气味	20~25
	红枣果香和醋酸味良好，略有刺激性气味	11~19
	红枣果香和醋香较淡，且有刺激性酸臭味，霉味等异味严重	1~10
滋味 (25分)	酸甜可口，酸味纯正柔和，有枣香味，口感清爽顺滑，无苦味	20~25
	酸味适宜，稍微偏酸或偏甜，口感良好，无异味	11~19
	过酸或过甜，有苦味	1~10

1.4 数据统计与分析

实验重复3次，结果以 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用Origin 2018软件对作图，以SPSS 26.0分析软件对数据进行差异显著性分析。

2 结果与分析

2.1 不同品种红枣果醋基本理化指标的差异分析

如表2所示，4种红枣果醋的可溶性固形物含量和总酸含量均达到企业标准。4种红枣果醋之间的可溶性固形物质量分数和透光率差异均不显著（ $P>0.05$ ）；但不同品种红枣果醋的总酸质量浓度有差异，4种红枣果醋的总酸质量浓度顺序为TV1>XV1>HV1>DV1。总酸是果醋的重要品质评价指标，对于发酵果醋来说，总酸含量越高，发酵效果越好，果醋的酸味更明显，品质也就越佳^[24]。另外，酸性物质对微生物的繁殖和酶的活性具有抑制作用，可延长果醋的货架期。在4种红枣果醋中TV1的总酸质量浓度最高，说明该果醋的货架期最长。

表 2 不同品种红枣果醋的基本指标			
Table 2 Basic indexes of red jujube vinegars made from different varieties			
红枣果醋	可溶性固形物 质量分数/%	总酸质量浓度/ (g/100 mL)	透光率/%
Q/HDS 0004S—2023	≥4.5	≥0.8	
HV1	6.25±0.05 ^a	4.33±0.09 ^b	83.47±0.29 ^a
DV1	6.15±0.05 ^a	4.17±0.01 ^c	83.45±0.28 ^a
TV1	6.15±0.05 ^a	4.83±0.01 ^a	83.56±0.19 ^a
XV1	6.25±0.05 ^a	4.74±0.09 ^a	82.27±1.13 ^a

注：同列不同字母表示显著差异（ $P<0.05$ ），表3、8同。

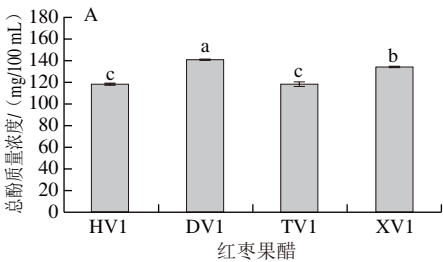
2.2 不同品种红枣果醋色泽的差异分析

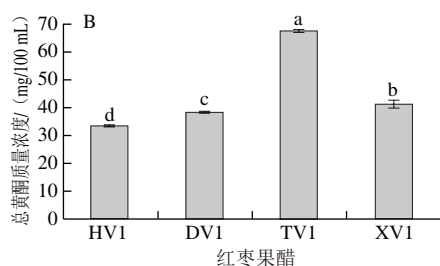
L^* 值为0~100表示从黑暗到明亮的变化^[11]。如表3所示，HV1、DV1以及TV1的 L^* 值与XV1有显著差异，其中TV1的 L^* 值最大，这可能与其内含物较少有关，意味着果醋可能更澄清透亮。4种红枣发酵果醋的红色色调值 a^* 均有显著差异，其大小顺序为TV1>DV1>HV1>XV1，不同品种红枣果醋 a^* 值变化范围为10.04~13.20。4种红枣发酵果醋的黄色色调值 b^* 值均有显著差异，其大小依次为DV1>HV1>XV1>TV1，不同品种红枣果醋的黄色色调值变化范围为20.53~28.55。TV1的 L^* 值和 a^* 值最大， b^* 值为较小的正值，说明该果醋澄清透亮，总体呈红橙色，更易于被消费者接受。

表 3 不同品种红枣果醋的色泽			
Table 3 Color values of red jujube vinegars made from different varieties			
红枣果醋	L^*	a^*	b^*
HV1	38.89±0.04 ^a	10.85±0.02 ^c	25.39±0.02 ^b
DV1	39.31±0.01 ^a	11.46±0.04 ^b	28.55±0.08 ^a
TV1	39.92±0.27 ^a	13.20±0.04 ^a	20.53±0.12 ^d
XV1	35.76±0.14 ^b	10.04±0.01 ^d	21.12±0.21 ^c

2.3 不同品种红枣果醋总酚、总黄酮的差异分析

由图1A可知，4种红枣果醋的总酚质量浓度在118.62~139.45 mg/100 mL之间，从高到低依次为DV1、XV1、HV1、TV1，其中HV1和TV1的总酚质量浓度差异不显著。如图1B所示，4种红枣果醋的总黄酮质量浓度具有显著差异，其中TV1的总黄酮质量浓度最高，为（67.50±0.50）mg/100 mL，大约是HV1的2倍。XV1、DV1、HV1的总黄酮质量浓度分别为（41.33±1.24）、（38.33±0.47）、（33.50±0.50）mg/100 mL，明显低于TV1。研究表明，红枣品种对发酵醋中的总酚和总黄酮含量产生了显著的影响。





相同指标不同字母表示显著差异 ($P < 0.05$)。下同。

图1 不同品种红枣果醋的总酚(A)和总黄酮(B)含量

Fig. 1 Total phenol (A) and total flavonoid (B) contents of red jujube vinegars made from different varieties

2.4 不同品种红枣果醋抗氧化性能的差异分析

如图2所示,样品的DPPH自由基清除能力为 $261.16 \sim 328.37 \mu\text{g/mL}$, Fe^{3+} 还原能力为 $324.50 \sim 640.00 \mu\text{g/mL}$ 。ABTS阳离子自由基清除率范围在 $34.56\% \sim 58.57\%$,羟自由基清除率范围在 $81.25\% \sim 89.00\%$ 。TV1的DPPH自由基清除能力、ABTS阳离子自由基清除率和羟自由基清除率最高, XV1的 Fe^{3+} 还原力最高。已有研究的相关性分析表明,总黄酮含量与抗氧化能力相关^[25]。蒋彤等^[26]的研究也表明,富含黄酮和多酚类等活性成分的广枣果皮醋对DPPH自由基的清除能力比苹果醋强。在本研究中,TV1的DPPH自由基清除能力、ABTS阳离子自由基清除率、羟自由基清除率在4种果醋中均为最高值,总黄酮含量在4种红枣果醋中也最高,所以其自由基清除能力与总黄酮含量呈正相关。4种红枣果醋的 Fe^{3+} 还原能力与总黄酮、总酚含量均没有呈现相关性,这可能与酚类化合物的结构类型有关,不同类型的酚类化合物具有不同的抗氧化能力,而且果醋中的活性成分多样复杂,其他植物化学物质(VC、色素)也有可能影响果醋的抗氧化能力。

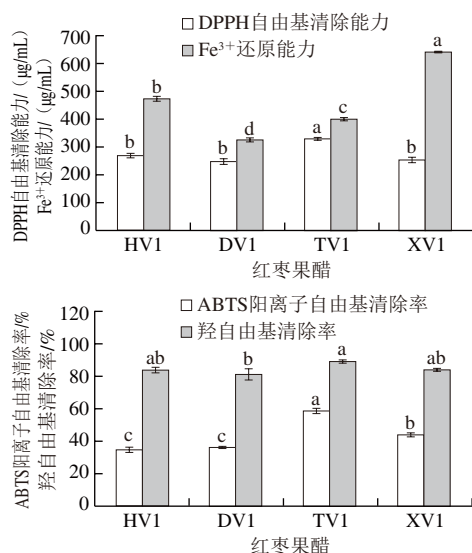


图2 不同品种红枣果醋的抗氧化活性

Fig. 2 Antioxidant activity of red jujube vinegars made from different varieties

2.5 不同品种红枣果醋挥发性风味成分的差异分析

挥发性风味成分是评价红枣果醋品质的重要指标。如表4所示,4种红枣果醋中共检测出29种挥发性风味物质,其中酸类10种、酯类7种、醇类7种、酮类1种、醛类2种、酚类1种、烃类1种。HV1、DV1、TV1、XV1中分别检测出19、16、21、14种挥发性风味物质,TV1中的挥发性风味物质最多。

酸性化合物是红枣果醋中主要的呈香和呈味物质,直接影响果醋的风味和品质^[27]。不同品种红枣果醋中各类风味成分的相对含量不同,从HV1、DV1、TV1、XV1中检测到的挥发性酸类化合物相对含量分别为 43.721% (9种)、 48.550% (9种)、 58.223% (8种)、 53.876% (6种),TV1的酸类化合物相对含量最高。乙酸是主要的酸性呈味物质,具有刺激性,可作为评价果醋发酵效果的重要指标,其含量与果醋发酵效果呈正相关关系^[28]。丁酸呈奶酪味,庚酸、壬酸、癸酸呈脂肪味,辛酸呈奶酪味和脂肪酸味,苯甲酸具有坚果或水果香味,月桂酸呈干果、月桂油味^[29]。

酯类化合物在果醋众多的芳香成分中发挥着重要作用,它们使果醋具有果香和花香特征,是评价果醋质量的关键指标^[30]。从HV1、DV1、TV1、XV1中检测到的酯类化合物相对含量分别为 12.502% (4种)、 10.320% (3种)、 10.078% (6种)、 7.520% (2种)。其中, HV1中的酯类化合物相对含量最高,TV1中的酯类化合物种类最多。4种红枣果醋中共有的酯类有乙酸乙酯和乙酸苯甲酯。在4种发酵果醋中乙酸乙酯含量最多,其次是乙酸苯乙酯、苯乙酸乙酯、壬酸乙酯。乙酸乙酯主要呈果香味,乙酸异戊酯、壬酸乙酯呈香蕉味,甲酸乙酯呈桃香,苯乙酸乙酯具有水果香气,乙酸苯甲酯可赋予果醋馥郁茉莉花香气,乙酸苯乙酯具有玫瑰花香以及草莓水果香^[29,31-33]。

HV1、DV1、TV1、XV1中的醇类化合物相对含量分别为 5.302% (5种)、 5.729% (4种)、 5.802% (4种)、 5.436% (3种)。只在TV1中检测到乙醇,乙醇是红枣果醋乙醇发酵阶段的产物,在醋酸发酵过程中作为底物参与发酵,发酵结束后有一定的残留^[34]。苯乙醇在4种红枣果醋中均占有较高的比例,TV1中的相对含量最高,其次为XV1、DV1、HV1,苯乙醇具有浓郁的玫瑰花香^[29]。异丁醇具有乙醇味,异戊醇具有苹果白兰地、辛辣味,含量过高时会导致口感苦涩,TV1中异戊醇的相对含量最低,仅为 0.165% 。十一醇具有蜡香及玫瑰花香,月桂醇呈紫罗兰的香气,苯甲醇呈花香气味^[29]。

除了酸类、酯类、醇类这些主要挥发性化合物外,红枣果醋中还含有一些醛类、酮类、酚类、烃类等风味

成分，这些物质也是果醋香气的重要组成部分，尤其是烯烃类挥发性物质由于阈值较低对风味有一定的贡献^[35]。其中乙醛呈青苹果、青草味^[32]，苯甲醛呈苦杏仁味^[29]，柠檬烯具有柠檬般的香味^[36]。

表4 不同品种红枣果醋中的挥发性风味成分
Table 4 Volatile flavor components of red jujube vinegars made from different varieties

风味成分	保留时间/min	相对含量/%				气味描述
		HV1	DV1	TV1	XV1	
乙酸	13.407	35.531±0.040 ^a	36.997±0.015 ^a	43.273±0.017 ^a	44.111±0.000 ^a	呈刺激性酸味 ^[28]
丁酸	22.094	0.409±0.003	—	—	—	奶酪味 ^[29]
戊酸	26.235	0.050±0.004 ^b	0.056±0.000 ^a	0.040±0.000 ^b	—	—
庚酸	33.070	0.233±0.000 ^c	0.297±0.000 ^b	0.480±0.017 ^a	0.208±0.005 ^d	脂肪味 ^[29]
辛酸	36.384	5.455±0.002 ^a	7.875±0.017 ^b	10.409±0.000 ^a	6.987±0.000 ^c	奶酪味、脂肪酸味 ^[29]
7-辛烯酸	38.900	—	0.057±0.003	—	—	—
壬酸	39.766	0.054±0.000 ^c	0.077±0.007 ^a	0.087±0.002 ^a	0.049±0.000 ^b	脂肪味 ^[29]
癸酸	41.378	1.922±0.002 ^c	3.104±0.000 ^b	3.747±0.000 ^a	2.453±0.014 ^c	脂肪味、木头味 ^[29]
苯甲酸	43.216	0.028±0.000 ^c	0.036±0.000 ^c	0.105±0.000 ^a	0.068±0.000 ^b	溶剂味 ^[29]
月桂酸	43.977	0.039±0.001 ^c	0.051±0.001 ^b	0.082±0.002 ^a	—	干果、月桂油 ^[29]
乙酸乙酯	1.959	11.927±0.056 ^a	10.043±0.000 ^b	7.550±0.000 ^c	7.496±0.094 ^c	果香 ^[29]
乙酸异戊酯	4.481	—	—	0.285±0.003	—	香蕉味 ^[29]
甲酸乙酯	4.650	—	—	0.229±0.000	—	桃香 ^[31]
壬酸乙酯	21.596	0.403±0.007	—	—	—	水果、香蕉 ^[32]
乙酸苯甲酯	26.820	0.032±0.002 ^c	0.029±0.000 ^a	0.034±0.000 ^a	0.024±0.000 ^a	茉莉花香 ^[33]
苯乙酸乙酯	28.333	0.140±0.005 ^c	0.248±0.001 ^b	0.447±0.004 ^a	—	水果香 ^[31]
乙酸苯乙酯	29.387	—	—	1.533±0.000	—	玫瑰花香、草莓水果香 ^[31]
乙醇	2.813	—	—	2.051±0.001	—	乙醇味 ^[29]
异丁醇	4.367	0.533±0.000	—	—	—	乙醇味、溶剂味 ^[29]
异戊醇	6.776	3.046±0.002 ^a	2.993±0.048 ^a	0.165±0.000 ^c	1.917±0.004 ^b	苹果白兰地、辛辣 ^[29]
十一醇	27.910	—	0.208±0.004	—	—	蜡香、玫瑰花香 ^[29]
月桂醇	27.999	0.144±0.001	—	—	—	紫罗兰香 ^[29]
苯甲醇	30.688	0.044±0.000 ^b	0.048±0.000 ^b	0.061±0.002 ^a	0.063±0.000 ^a	花香、甜香 ^[29]
苯乙醇	31.741	1.535±0.000 ^c	2.480±0.010 ^c	3.525±0.004 ^a	3.456±0.006 ^b	玫瑰花香 ^[29]
乙醛	1.506	—	—	—	0.374±0.000	青苹果、青草、刺激味 ^[32]
苯甲醛	19.561	—	—	0.404±0.004	—	苦杏仁 ^[29]
3-羟基-2-丁酮	8.675	—	—	0.086±0.004 ^b	0.116±0.003 ^a	—
4-乙基苯酚	39.681	0.028±0.002	—	—	—	—
(+)-柠檬烯	5.426	—	—	0.122±0.000 ^b	0.332±0.000 ^a	柠檬香 ^[36]

注：—未检出。同行不同字母表示显著差异（ $P<0.05$ ）。

2.6 不同品种红枣果醋的感官评价

如图3所示，在色泽方面，TV1的色泽评分最高，总体呈现琥珀色，以红色为主，辅以橙黄色；HV1、DV1、XV1的色泽评分数接近，XV1的色泽略偏红棕色；在状态方面，4种红枣果醋差别不大，均在18分左右；在滋味和气味方面，TV1评分明显高于其他发酵果醋。4种红枣果醋的感官评分由高到低为TV1（ 85.84 ± 0.16 ）分>HV1（ 81.04 ± 0.33 ）分>XV1（ 80.64 ± 0.02 ）分>DV1（ 79.49 ± 0.14 ）分，说明4种红枣果醋中以TZ为原料发酵制得的果醋最受欢迎。

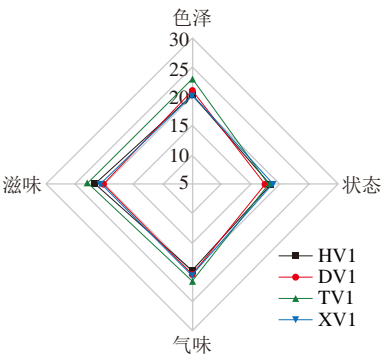


图3 不同品种红枣果醋感官评分结果
Fig. 3 Sensory scores of red jujube vinegars made from different varieties

2.7 不同品种红枣果醋综合品质的PCA

为了综合评价4种红枣果醋的最佳原料品种，对红枣果醋的品质指标进行分析评价，筛选出总酸、透光率、 L^* 值、 a^* 值、总黄酮、DPPH自由基清除能力、ABTS阳离子自由基清除率、酸类、酯类、醛酮类共10个重要指标进行PCA，结果如图4、表5所示。特征值大于1的PC有3个，累计方差贡献率达到98%。因此可选用前3个PC对不同品种红枣果醋综合品质进行评价。PC1包括总酸、总黄酮、DPPH自由基清除能力、ABTS阳离子自由基清除率、酸类、醛酮类，其方差贡献率为55.31%；PC2包括 L^* 、 a^* 、酯类，其方差贡献率为30.23%；PC3为透光率，其方差贡献率为12.46%。

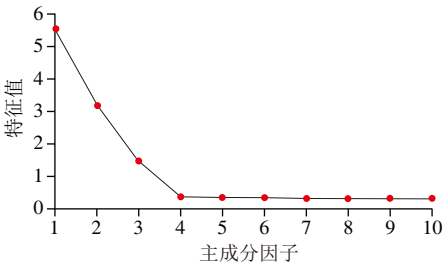


图4 不同品种红枣果醋指标因子碎石图
Fig. 4 Scree plot of PCA for quality indicators of red jujube vinegars made from different varieties

表5 PC的特征值及方差贡献率 Table 5 Eigenvalues and contribution rates of PCs			
PC	特征值	方差贡献率/%	累计方差贡献率/%
1	5.53	55.31	55.31
2	3.02	30.23	85.54
3	1.25	12.46	98.00

各指标变量的PC载荷与PC相对应的特征值开平方根的比值，即为特征向量。3个PC的特征向量和载荷如表6所示，各品质指标的标准化值如表7所示。以特征向量为权重，通过与相应品质指标的标准化值线性加权求和构建3个PC的函数表达式：

$$F_1=0.331X_1+0.221X_2+0.052X_3+0.279X_4+0.406X_5+0.338X_6+0.419X_7+0.391X_8-0.158X_9+0.359X_{10}$$
$$F_2=-0.246X_1-0.173X_2+0.564X_3+0.427X_4+0.153X_5+0.319X_6+0.031X_7-0.105X_8+0.436X_9-0.285X_{10}$$
$$F_3=0.400X_1+0.708X_2+0.023X_3-0.096X_4-0.100X_5+0.041X_6-0.059X_7-0.301X_8+0.470X_9-0.054X_{10}$$

表 6 PC的特征向量和载荷
Table 6 Eigenvectors and loadings of PCs

变量	品质指标	PC1		PC2		PC3	
		特征 向量	载荷	特征 向量	载荷	特征 向量	载荷
X_1	总酸	0.331	0.778	-0.246	-0.428	0.400	0.446
X_2	透光率	0.221	0.519	-0.173	-0.300	0.708	0.790
X_3	L^*	0.052	0.122	0.564	0.981	0.023	0.026
X_4	a^*	0.279	0.656	0.427	0.743	-0.096	-0.107
X_5	总黄酮	0.406	0.955	0.153	0.266	-0.100	-0.112
X_6	DPPH自由基清除能力	0.338	0.795	0.319	0.555	0.041	0.046
X_7	ABTS阳离子自由基清除率	0.419	0.986	0.031	0.054	-0.059	-0.066
X_8	酸类	0.391	0.919	-0.105	-0.183	-0.301	-0.336
X_9	酯类	-0.158	-0.371	0.436	0.758	0.470	0.525
X_{10}	醛酮类	0.359	0.844	-0.285	-0.496	-0.054	-0.060

表 7 不同品种红枣果醋品质指标标准化结果
Table 7 Standardized results of quality indexes of red jujube vinegars made from different varieties

变量	品质指标	红枣果醋			
		HV1	DV1	TV1	XV1
X_1	总酸	-0.138	-1.498	0.910	0.726
X_2	透光率	0.556	-1.591	0.622	0.414
X_3	L^*	0.248	0.493	0.853	-1.593
X_4	a^*	-0.443	0.060	1.494	-1.111
X_5	总黄酮	-0.845	-0.495	1.618	-0.278
X_6	DPPH自由基清除能力	-0.367	-0.416	1.571	-0.788
X_7	ABTS阳离子自由基清除率	-0.880	-0.710	1.529	0.061
X_8	酸类	-1.279	-0.441	1.237	0.483
X_9	酯类	1.298	0.118	-0.015	-1.401
X_{10}	醛酮类	-0.922	-0.922	0.922	0.922

以3个PC的贡献率为加权系数,构建出不同品种红枣果醋PCA的综合评价函数: $F=0.553F_1+0.302F_2+0.125F_3$ 。根据综合评价函数计算出4种红枣果醋的模型评价得分 F ,结果如表8所示。 F 值大小排序为TV1>HV1>XV1>DV1。感官评价得分与模型评价得分排序一致,说明该品质评价模型具有一定的可靠性。因此,TZ作为发酵原料所制得的果醋综合品质最好。

表 8 不同品种红枣果醋评价得分
Table 8 Evaluation scores of red jujube vinegars made from different varieties

红枣果醋	F_1	F_2	F_3	F	排名	感官评价得分	排名
HV1	-1.906	0.579	1.553	-0.699	2	81.04±0.33 ^b	2
DV1	-1.966	1.077	-1.407	-0.955	4	79.49±0.14 ^c	4
TV1	3.546	1.185	0.064	2.374	1	85.84±0.16 ^d	1
XV1	0.326	-2.841	-0.210	-0.721	3	80.64±0.02 ^b	3

3 结 论

本研究对4种不同品种红枣果醋的理化指标、总酚、总黄酮、抗氧化性能和挥发性风味物质等品质指标进行测定,比较不同品种红枣果醋的品质差异并进行PCA,结合感官评价结果筛选出品质最优的红枣品种作为酿造红枣果醋的发酵原料。研究发现,TV1在总酸质量浓度、总黄酮质量浓度、DPPH自由基清除能力、ABTS阳离子自由基清除率、羟自由基清除率以及挥发性风味成分含量等方面高于其他3种红枣发酵果醋,其感官综合评分最高。TV1的可溶性固形物含量、透光率和色泽与其他3种红枣发酵果醋没有显著差异($P>0.05$),总酚含量和 Fe^{3+} 还原力相对较低。通过PCA法构建模型评价函数 $F=0.553F_1+0.302F_2+0.125F_3$,由模型评价 F 值大小排序为TV1>HV1>XV1>DV1,感官评价得分与模型评价得分排序一致,说明PCA法构建的品质评价模型具有一定的可靠性。综上所述,TZ为酿造红枣果醋的最佳原料。

参考文献:

[1] LU Y, BAO T, MO J L, et al. Research advances in bioactive components and health benefits of jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) fruit[J]. Journal of Zhejiang University Science B, 2021, 22(6): 431-449. DOI:10.1631/jzus.B2000594.

[2] 徐怀德,雷宏杰,李梅,等.我国红枣产业发展现状[J].中国农村科技,2022(4):49-52. DOI:10.3969/j.issn.1005-9768.2022.04.013.

[3] 余文静,石晶.新疆红枣产业发展现状与前景[J].农业展望,2022,18(11):103-108. DOI:10.3969/j.issn.1673-3908.2022.11.016.

[4] OUSAAID D, LAAROUSSI H, BAKOUR M, et al. New insights into phytochemical content and antioxidant activities of Moroccan fruit vinegars[J]. Chemistry Africa, 2022, 5(5): 1287-1294. DOI:10.1007/s42250-022-00427-z.

[5] 王倩,尹玉茜,冯政华,等.基于电子舌探究超声催陈对木枣果醋品质的影响[J].食品与发酵工业,2024,50(1):177-182. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.035207.

[6] LI G F, YAN N, LI G Q, et al. Optimization of the process for green jujube vinegar and organic acid and volatile compound analysis during brewing[J]. Foods, 2023, 12(17): 3168. DOI:10.3390/foods12173168.

[7] BEN HAMMOUDA M, MAHFOUDHI A, GHARSALLAH H, et al. Traditional homemade Tunisian vinegars: phytochemical profile, biological, physicochemical and microbiological properties[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 152: 112293. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112293.

[8] 张婷婷,贾珊,马欢,等.红枣多糖结构鉴定及生物活性研究进展[J/OL].食品科学. https://link.cnki.net/urlid/11.2206.TS.20240529.1332.006.

[9] CHEN K, FAN D Y, FU B, et al. Comparison of physical and chemical composition of three Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) cultivars cultivated in four districts of Xinjiang region in China[J]. Food Science and Technology, 2019, 39(4): 912-921. DOI:10.1590/fst.11118.

[10] KOU X H, CHEN Q, LI X H, et al. Quantitative assessment of bioactive compounds and the antioxidant activity of 15 jujube cultivars[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 1037-1044. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.10.110.

- [11] 张莹, 孟园, 马艳蕊, 等. 不同品种红枣酿醋的品质差异分析[J]. 食品工业科技, 2024, 45(20): 300-311. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2023120287.
- [12] 曹勇, 许秀颖, 蔡丹, 等. 玉米籽粒后熟品质性状主成分分析与综合评价[J]. 食品科学, 2024, 45(11): 1-7. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230724-264.
- [13] 杨娅, 吴康云, 黄冬福, 等. 基于主成分分析对不同地区辣椒品质的综合评价[J/OL]. 食品工业科技. <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023120036>.
- [14] 陈菊, 陆敏, 黄正连, 等. 基于主成分和聚类分析贵州黔东南红酸汤品质的综合评价[J]. 中国酿造, 2023, 42(6): 146-150. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2023.06.024.
- [15] 卢珍兰, 庞永慧, 庞倩, 等. 响应面法优化百香果果醋澄清的酶解工艺[J]. 中国调味品, 2023, 48(4): 137-142. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2023.04.024.
- [16] 钟武, 王腾腾, 张娜威, 等. 带皮发酵对‘金艳’猕猴桃果醋品质的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(22): 74-81. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190917-218.
- [17] MENG F B, LEI Y T, LI Q Z, et al. Effect of *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus acidophilus* fermentation on antioxidant activity and metabolomic profiles of loquat juice[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 171: 114104. DOI:10.1016/j.lwt.2022.114104.
- [18] BAI H, WANG S, WANG Z M, et al. Investigation of bioactive compounds and their correlation with the antioxidant capacity in different functional vinegars[J]. Food Research International, 2024, 184: 114262. DOI:10.1016/j.foodres.2024.114262.
- [19] 李巧凤, 熊汉国, 熊舟翼. 甜柿果醋发酵工艺优化及抗氧化研究[J]. 中国调味品, 2020, 45(6): 14-19. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2020.06.004.
- [20] CAI W C, TANG F X, GUO Z, et al. Effects of pretreatment methods and leaching methods on jujube wine quality detected by electronic senses and HS-SPME-GC-MS[J]. Food Chemistry, 2020, 330: 127330. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127330.
- [21] 刘艳全, 张甜, 丁真真, 等. 榧柠果醋的制备工艺优化及风味成分分析[J]. 中国调味品, 2023, 48(10): 134-138. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2023.10.022.
- [22] 田璐, 汪立平. 利用柿子皮混菌发酵制备果醋及品质分析[J]. 食品科学, 2016, 37(19): 197-203. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201619033.
- [23] 李玲, 依明·杂哈甫, 马建宝, 等. 阿育魏实果醋发酵工艺优化及其抗氧化活性研究[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(8): 245-252. DOI:10.19804/j.issn1006-2513.2023.08.031.
- [24] 于怀龙. 桑椹品种筛选及其发酵果醋关键技术研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- [25] 吐尔逊阿依·达吾提, 李悦, 刘梦文, 等. 新疆不同产地药桑葚总黄酮含量及其抗氧化活性[J]. 卫生研究, 2024, 53(3): 465-471. DOI:10.19813/j.cnki.weishengyanjiu.2024.03.018.
- [26] 蒋彤, 吕新林, 李祥澈, 等. 广枣皮果醋和苹果醋的功能成分、抗氧化及抑制 α -葡萄糖苷酶活性比较研究[J]. 中国中药杂志, 2020, 45(5): 1180-1187. DOI:10.19540/j.cnki.cjcmm.20191220.201.
- [27] 宋鹏辉. 板栗红枣果醋的研制及其成分分析[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2019.
- [28] 韩妍, 仲美桥, 史玉, 等. 三种产地柿子醋挥发性物质和有机酸成分分析[J]. 中国调味品, 2022, 47(7): 171-176. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2022.07.032.
- [29] 马腾臻, 宫鹏飞, 史肖, 等. 红枣发酵酒香气成分分析及感官品质评价[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 247-253. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200131-293.
- [30] 邢晓莹, 于迪, 乔羽, 等. 山楂果醋混合菌种发酵工艺及香气成分的HS-SPME/GC-MS分析[J]. 中国调味品, 2021, 46(1): 146-152. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2021.01.030.
- [31] 朱晓春, 孙优兰, 蒋力力, 等. 赤水晒醋的挥发性香气特征及氨基酸分析[J]. 中国调味品, 2024, 49(5): 166-170; 182. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2024.05.028.
- [32] 李爱华, 王凌云, 粟俊, 等. 混合酵母发酵对刺葡萄酒香气成分气味活性的调整作用[J]. 食品科学, 2020, 41(6): 72-78. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190127-349.
- [33] 怀欲晓, 孙泽荟, 李文, 等. 菠萝百香果复合低醇果酒发酵工艺及香气成分分析[J]. 酿酒, 2024, 51(3): 87-92. DOI:10.3969/j.issn.1002-8110.2024.03.021.
- [34] 郝红梅, 张生万, 郭彩霞, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析山楂果醋易挥发成分[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 138-141. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201602024.
- [35] 吴涵, 施文正, 王逸鑫, 等. 腌制对鱼肉风味物质及理化性质影响研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(2): 285-291, 297. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.024947.
- [36] 张悦, 邵晨阳, 吕海鹏, 等. 不同季节烘青绿茶中的挥发性成分与关键香气活性成分分析[J]. 食品科学, 2024, 45(21): 213-221. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20240221-103.