

# 发酵型枸杞酒关键香气物质分析

刘雅冉<sup>1,2</sup>, 李俊龙<sup>1</sup>, 谷佩珊<sup>1</sup>, 李若彤<sup>1</sup>, 朱保庆<sup>1</sup>, 张柏林<sup>1,\*</sup>

(1.北京林业大学生物科学与技术学院食品科学系, 林业食品加工与安全北京市重点实验室, 北京 100083;

2.北京电子科技职业学院生物工程学院, 北京 100176)

**摘要:** 利用液液萃取-溶剂辅助蒸发-气相色谱-质谱嗅闻法结合气相色谱-四极杆质谱和气相色谱静电场轨道阱质谱解析枸杞酒中的挥发性香气组分, 并结合香气重构和感官定量描述性分析鉴定枸杞酒中的关键呈香组分。结果表明, 枸杞酒关键呈香组分主要由乙酯类化合物、其他酯类、C<sub>13</sub>-降异戊二烯类、挥发性酚类、醇类和其他类化合物组成。其中, 乙酯类化合物包括肉桂酸乙酯、乙酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯, 其他酯类包括乙酸异戊酯、乳酸异戊酯, C<sub>13</sub>-降异戊二烯类包括 $\beta$ -大马士酮和 $\beta$ -紫罗兰酮, 挥发性酚类包括4-乙基愈创木酚、丁香酚、2,4-二叔丁基苯酚, 醇类包括1-辛烯-3-醇、苯甲醇、苯乙醇和异戊醇, 其他类包括萘、甲硫基丙醇、辛酸和2-乙酰吡咯。本研究的开展明晰了枸杞酒的关键呈香组分和感官特性, 有助于丰富改善枸杞酒香气的基础理论, 为枸杞酒产品增香提质提供依据。

**关键词:** 枸杞酒; 香气物质; 气相色谱-静电场轨道阱质谱; 气相色谱-质谱嗅闻; 香气重构

## Analysis of Key Aroma Compounds in Fermented Goji Berry Wine

LIU Yaran<sup>1,2</sup>, LI Junlong<sup>1</sup>, GU Peishan<sup>1</sup>, LI Ruotong<sup>1</sup>, ZHU Baoqing<sup>1</sup>, ZHANG Bolin<sup>1,\*</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Forestry Food Processing and Safety, Department of Food Science,

College of Biological Sciences and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. College of Bioengineering, Beijing Polytechnic, Beijing 100176, China)

**Abstract:** The volatile aroma compounds of wine fermented from goji berries were evaluated by liquid-liquid extraction-solvent-assisted evaporation-gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (LLE-SAFE-GC-MS-O) combined with GC-quadrupole-MS (GC-qMS) and GC-Orbitrap-MS. The key aroma compounds were identified by aroma reconstitution and quantitative descriptive sensory analysis. The results showed that ethyl esters (ethyl cinnamate, ethyl acetate, ethyl 2-methylpropanoate, ethyl 2-methylbutanoate, ethyl 3-methylbutanoate, ethyl hexanoate, ethyl lactate, ethyl octanoate, and ethyl decanoate), other esters (isoamyl acetate and isoamyl lactate), C<sub>13</sub>-norisoprenoids ( $\beta$ -damascenone and  $\beta$ -ionone), volatile phenols (4-ethylguaiacol, eugenol, 2,4-di-*t*-butylphenol), alcohols (1-octen-3-ol, benzyl alcohol, phenylethyl alcohol and isopentyl alcohol) and other compounds (naphthalene, methionol, octanoic acid and 2-acetylpyrrole) contributed the major aroma attributes of goji berry wine. This finding will help to enrich and improve the theoretical basis of the aroma of goji berry wine and lay the foundation for aroma enhancement and quality improvement of goji berry wine.

**Keywords:** goji berry wine; aroma compounds; gas chromatography-orbitrap-mass spectrometry; gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry; aroma reconstitution

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230602-016

中图分类号: TS262.91

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 05-0126-11

引文格式:

刘雅冉, 李俊龙, 谷佩珊, 等. 发酵型枸杞酒关键香气物质分析[J]. 食品科学, 2024, 45(5): 126-136. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230602-016. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2023-06-02

基金项目: 2023年北京农学院省部级科研平台开放课题 (BUAOP202306); 北京电子科技职业学院院内重点课题 (2023X001-KXZ); 2016—2017年宁夏回族自治区重点研发计划项目-东西部科技合作重点项目“枸杞叶芽矿物质等功能特性研究及新产品开发”; 天然产物国家标准样品研制及产品技术开发技术研究项目 (SG030801)

第一作者简介: 刘雅冉 (1994—) (ORCID: 0000-0002-1254-2929), 女, 讲师, 博士, 研究方向为食品风味化学。

E-mail: liuyaran@bpi.edu.cn

\*通信作者简介: 张柏林 (1963—) (ORCID: 0000-0002-6746-493X), 男, 教授, 博士, 研究方向为林业食品加工与安全。

E-mail: zhangbolin888@163.com

LIU Yaran, LI Junlong, GU Peishan, et al. Analysis of key aroma compounds in fermented goji berry wine[J]. Food Science, 2024, 45(5): 126-136. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx.1002-6630-20230602-016. <http://www.spkx.net.cn>

枸杞, 是茄科 (Solanaceae)、枸杞属 (*Lycium*) 植物, 人们日常使用和药用的枸杞子大多是宁夏枸杞 (*Lycium barbarum* L.) 的果实, 宁夏枸杞也是唯一载入《中华人民共和国药典》(2020年版)的品种。自古以来, 枸杞作为一种传统的中药材使用了数千年, 被认为具有延年益寿的功效。目前, 从枸杞属植物的不同部位中分离鉴定出的化学组分超过355种<sup>[1]</sup>, 包括多糖、类胡萝卜素等多种活性成分<sup>[2]</sup>, 具有多种保健功效, 如抗氧化、抗衰老、抗糖尿病、抗癌、调节免疫等作用<sup>[3]</sup>。枸杞在储存过程中容易变质, 发酵枸杞酒是一种既能保持枸杞营养价值, 又能延长保质期的常见方法。目前对枸杞酒酿造的相关研究多集中在发酵工艺的研究, 包括原料的选择<sup>[4]</sup>、发酵工艺条件的调整<sup>[5-7]</sup>、陈酿条件的调整<sup>[8]</sup>。

香气是影响果酒产品和风格的重要因素, 在一定程度上决定了产品的市场价值和消费者的购买意愿。以往有关枸杞酒香气物质的研究大都通过香气活度值 (odor activity values, OAV) 确定主要呈香组分, 已经鉴定过枸杞酒中主要的香气化合物包括酯类、醇类、酸类、醛类、挥发性酚类、类异戊二烯化合物<sup>[4-6,8]</sup>。然而, 随着气相色谱-质谱嗅闻法 (gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, GC-MS-O) 的发展, OAV与GC-MS-O分析技术结合广泛用于解析果酒关键特征香气组分的鉴定, 更加能够靶向性的挖掘果酒中潜在的香气组分, 解析香气组分对果酒整体香气贡献的大小。同时, 联合香气重构技术进一步明确果酒的关键呈香物质, 目前, 该方法已广泛应用在樱桃酒<sup>[9]</sup>、黑加仑酒<sup>[10]</sup>、葡萄酒<sup>[11]</sup>等多种果酒中关键呈香物质的鉴定中。然而, 在有关枸杞酒呈香组分的研究中, 鲜少使用GC-MS-O分析技术明确枸杞酒的关键香气物质。

目前, 气相色谱-四极杆质谱 (GC-quadrupole-MS, GC-qMS) 是广泛应用于香气组分定性定量的分析手段。但是, 果酒中部分痕量挥发性香气组分对果酒香气也具有重要贡献, 它们的含量和阈值均相对较低, 使用GC-qMS无法对这些痕量挥发性香气组分进行准确定性定量。气相色谱-静电场轨道阱质谱 (gas chromatography-orbitrap-mass spectrometry, GC-Orbitrap-MS) 技术其分辨率可达到60 000 ( $m/z$  210, 半峰全宽), 质量精度可以达到 $10^{-6}$ , 灵敏度可以达到飞秒级, 具有很高的分辨率和灵敏度<sup>[12-13]</sup>, 在酒精饮料的挥发性组分鉴定分析中具有广阔的应用场景。目前, GC-Orbitrap-MS技术已经应用在果酒<sup>[14-17]</sup>、辣椒<sup>[18]</sup>等食品的挥发性组分检测分析中。

因此, 本研究尝试以商业化的枸杞酒 (干果枸杞酒和鲜果枸杞酒) 为材料, 利用GC-MS-O联合GC-qMS和

GC-Orbitrap-MS技术系统剖析枸杞酒中香气组成成分, 并结合香气重构技术鉴定枸杞酒的关键呈香组分, 旨在明确构成枸杞酒典型香气的主要呈香组分和风味轮廓。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

实验所用的枸杞酒来自于宁夏银川森淼枸杞科技开发有限公司于2018年酿造的鲜果枸杞酒和干果枸杞酒, 均使用*Saccharomyces cerevisiae* Red fruit进行发酵。收集样品后, 置于4℃条件下保存。

葡萄糖 (分析纯)、氢氧化钠、酒石酸、氯化钠、无水硫酸钠 北京化学试剂公司; 甲醇 (色谱级)、乙醇、二氯甲烷 上海安谱实验科技股份有限公司; 香气标准品和正构烷烃 美国Sigma-Aldrich公司。

### 1.2 仪器与设备

溶剂辅助风味蒸发装置 德国Glasbläserei Bahr公司; DC-12型氮吹仪 上海安谱科学仪器有限公司; 7890-5975 GC-MS联用仪 美国Agilent公司; CTC CombiPAL autosampler多功能自动进样器 瑞士CTC Analytic公司; DB-WAX (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国J&W Scientific公司; ODP2嗅辨仪 瑞士Brechtbühler公司; Trace 1300气相色谱仪、Q-exact Orbitrap质谱仪、TriPlus RSH自动进样器 美国Thermo Fisher Scientific公司。

### 1.3 方法

1.3.1 液液萃取 (liquid-liquid extraction, LLE) -溶剂辅助蒸发 (solvent assisted flavor evaporation, SAFE) -GC-MS-O分析

#### 1.3.1.1 LLE-SAFE方法提取香气物质

用于GC-MS-O分析的样品, 使用LLE和SAFE提取浓缩挥发性香气化合物<sup>[11]</sup>。具体操作步骤如下: 在烧杯中先加入150 mL样品, 随后加入80 mL二氯甲烷作为萃取剂, 并加入NaCl至饱和, 在磁力搅拌器上搅拌萃取10 min后, 倒入分液漏斗中, 取下层有机相, 再用40 mL萃取剂重复萃取样品两次, 最后合并3次萃取的有机相和水相, 用于后续SAFE实验。在搭好SAFE装置之后, 恒温水浴锅和超级恒温水槽的温度设置为35℃, 在两个冷阱中加入液氮, 待系统的真空度达到 $1 \times 10^{-4}$  MPa时, 缓慢地打开液漏斗旋塞, 控制样品液的流速, 直至萃取完成。待SAFE装置收集瓶中的提取液在室温下自然融化后, 加入1.5 g无水硫酸钠干燥, 将其过滤后采用氮吹将有机相浓缩至1 mL, 用于后续GC-MS-O样品的分析。

### 1.3.1.2 GC-MS-O分析

采用香气提取物稀释分析 (aroma extract dilution analysis, AEDA) 法对枸杞酒的关键香气组分进行鉴定。首先, 由4名具有半年以上培训经验的闻香员对上述LLE-SAFE后的浓缩液进行嗅闻辨析, 确定香气区域; 然后将上述浓缩液按照1:1、1:2、1:4、1:8、1:16、1:32、1:64、1:128、1:256的比例逐步稀释, 将每个稀释后样品注入1  $\mu\text{L}$ 进样口, 由2名具有半年以上培训经验的闻香员在嗅闻口进行嗅闻, 直到闻香员嗅闻不到香气为止, 则保留该稀释因子值作为香气稀释因子 (flavor dilution, FD) 值。

GC-MS-O分析参考Fang Yu等<sup>[19]</sup>的方法进行分析。使用GC-MS联用仪结合ODP2嗅闻仪进行分析, 具体条件如下: 样品以1  $\mu\text{L}$ 的进样量注入进样口, 采用不分流的进样模式, 使用氦气作为载气 (纯度>99.999%), 流速1 mL/min。经过色谱柱的分离后, 样品以1:1的比例分别进入到嗅闻仪和质谱中进行检测。色谱的升温程序为: 初始温度40  $^{\circ}\text{C}$ , 保持2 min, 然后以4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至230  $^{\circ}\text{C}$ , 最后保持10 min。进样口和辅助加热器的温度250  $^{\circ}\text{C}$ , 质谱使用电子电离, 电离能量70 eV, 离子源温度230  $^{\circ}\text{C}$ , 质量扫描范围  $m/z$  30~350。

### 1.3.2 香气物质定性定量分析

采用GC-Orbitrap-MS和GC-qMS两种分析方法进行。

#### 1.3.2.1 GC-Orbitrap-MS方法

采用顶空固相微萃取 (headspace-solid phase micro-extraction, HS-SPME) 法对香气化合物进行富集提取<sup>[15]</sup>, HS-SPME的具体条件如下: 在15 mL顶空进样瓶中加入1.00 g NaCl, 再加入5 mL样品, 3种内标化合物各10  $\mu\text{L}$  (1.077 g/L 4-甲基-2-戊醇、0.590 g/L薄荷醇、0.133 g/L对氟苯甲醛), 并用带有聚四氟乙烯隔垫的盖子拧紧; 然后, 在加热台上60  $^{\circ}\text{C}$ 搅拌30 min, 然后使用活化后的50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS萃取头插入小瓶的顶部空间, 吸附30 min进行萃取; 萃取后, 取出萃取头, 立即插入GC进样口在250  $^{\circ}\text{C}$ 条件下解吸10 min。HS-SPME在TriPlus RSH自动进样器上进行。

GC-Orbitrap-MS方法参考Liu Yaran等<sup>[15]</sup>的方法进行分析。采用Trace 1300气相色谱仪和Q-Exactive Orbitrap质谱仪对香气化合物进行分析检测, 使用DB-WAX色谱柱, 设定GC-Orbitrap-MS的条件如下: 载气流速为1.2 mL/min的高纯氦气 (纯度>99.999%), 升温程序: 40  $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min, 然后以3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至180  $^{\circ}\text{C}$ , 最后以3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从180  $^{\circ}\text{C}$ 升温至250  $^{\circ}\text{C}$ 并保持10 min, 总时间为64 min; 离子源温度为280  $^{\circ}\text{C}$ , 电子电离, 电离能为70 eV, 质谱接口温度为230  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描范围为  $m/z$  33~300。

利用Liu Yaran等<sup>[15]</sup>建立的高分辨质谱数据库和标准曲线对痕量香气化合物进行定性定量分析。

#### 1.3.2.2 GC-qMS方法

利用HS-SPME法提取鉴定其他香气化合物<sup>[20]</sup>。HS-SPME使用CTC CombiPAL autosampler多功能自动进样器进行实验, 使用7890-5975 GC-MS联用仪对挥发性香气组分进行分析: 在20 mL自动顶空进样瓶中, 加入1 g NaCl、5 mL样品和10  $\mu\text{L}$ 内标 (4-甲基-2-戊醇, 1.008 g/L), 然后用带有聚四氟乙烯隔垫的盖子拧紧, 样品在恒温加热台上平衡30 min, 随后将萃取头插入顶空中萃取30 min, 使用DVB/CAR/PDMS萃取头进行萃取。随后将萃取头插入到气相色谱仪的进样口中, 进样口温度是250  $^{\circ}\text{C}$ , 解吸8 min。GC-qMS使用7890-5975 GC-MS联用仪进行分析, 使用HP-INNOWAX色谱柱对化合物进行分离, 使用氦气作为载气 (纯度>99.999%), 流速设置为1 mL/min, 采用不分流进样模式。色谱的升温程序如下: 初始温度为50  $^{\circ}\text{C}$ , 保持1 min, 随后以3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至220  $^{\circ}\text{C}$ , 保持5 min。进样口和辅助加热器的温度是250  $^{\circ}\text{C}$ , 质谱使用电子电离 (70 eV), 离子源温度是230  $^{\circ}\text{C}$ , 质量扫描范围  $m/z$  30~350。

参考Liu Yaran等<sup>[20]</sup>的方法对香气化合物进行定性定量分析。在12% (V/V) 的乙醇水溶液中加入6 g/L葡萄糖、2 g/L酒石酸, 用NaOH将pH值调至4, 然后将所有标准品母液混合, 并将混合液用混合基质稀释成连续的12个浓度水平, 建立香气物质标准曲线, 对香气化合物定量分析。

#### 1.3.3 香气重构实验

选用OAV>1或者FD>32的香气物质用于香气重构分析。根据枸杞酒的理化指标配制模拟酒溶液, 模拟酒溶液包含6 g/L酒石酸和2 g/L葡萄糖, 使用NaOH调整pH值至4, 用纯水定容, 添加各类香气物质。

#### 1.3.4 香气感官定量分析

定量描述性分析 (quantitative descriptive analysis, QDA) 品评小组的选拔及培训流程如图1所示, 面向北京林业大学生物学院招募约40名评价员, 根据GB/T 16291.11—2012《感官分析选拔、培训与管理评价员一般导则 第一部分: 优选评价员》对评价员进行初步筛选, 根据考核结果挑选10名优选评价员 (2男、8女, 年龄18~27岁) 进行为期2个月的定期培训 (2次/周, 2 h/次)。培训内容包括: 香气辨别训练、排序能力训练、参比样培训训练、强度标尺培训训练等。首先, 10名评价员进行香气辨别训练和排序能力训练, 训练结束后对评价员进行测试, 通过测试后开展后续培训。其次, 将枸杞酒样品提供给评价员, 要求评价员对枸杞酒进行独立品评并记录他们的描述词。接下来, 通过小组讨论, 确定枸杞酒的7个香气描述词, 包括枸杞香、杏桃香、蜂蜜香、焦糖香、甘草香、山楂香和甜瓜香。随

后,使用化合物标准品或者实物配制香气参比样,用于描述和评定每个香气描述词,经过小组讨论后,修正并挑选合适的香气参比样,最终的标准参比样得到了评价小组所有成员的一致同意。将配制的香气参比样加入到真实枸杞酒样中进行训练,在训练结束后进行三点检验对评价员的能力进行评估。最后,使用丁醇标尺对评价员的强度打分进行训练<sup>[21]</sup>,采用“0~9”丁醇标尺对应的浓度进行评分,训练结束后进行排序检验对评价员的打分能力进行评估。

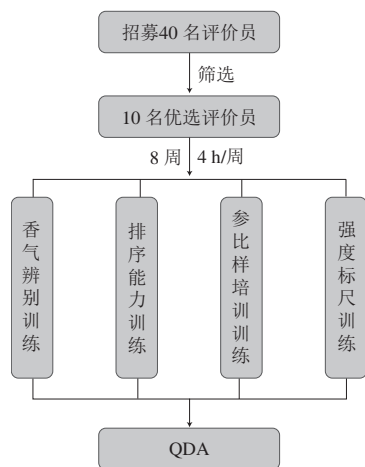


图1 QDA品评小组的选拔及培训流程

Fig. 1 Flow chart for the selection and training process of quantitative descriptive analysis panel

正式的QDA感官实验在品评实验室中进行,每位评价员具有独立的空间,环境温度为25℃。枸杞酒和重枸液依次呈递,每个样品20 mL倒入透明的IOS品酒杯中,要求评价员按照“0~9”丁醇标尺对枸杞酒的香气属性(枸杞香、杏桃香、蜂蜜香、焦糖香、甘草香、山楂香和甜瓜香)进行打分。为避免感官疲劳,每个样品之间休息2 min。

#### 1.4 数据统计与分析

所有实验样品均进行3次重复测定。枸杞酒中香气物质的单因素方差分析(ANOVA)使用R语言“agricolae”包完成,香气物质OAV的哑铃图使用“ggplot”包完成。香气属性强度的雷达图使用Microsoft Excel 2019进行绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 基于LLE-SAFE-GC-MS-O法鉴定的关键呈香物质

为明确枸杞酒中的典型香气组分,本研究采用AEDA-GC-MS-O技术鉴定两种商业枸杞酒中的关键呈香物质,结果详见图2。两种枸杞酒(干果枸杞酒和鲜果枸杞酒)中共鉴定56个香气区域,其中43个香气区域能够鉴定出香气化合物,包括酯类、醇类、萜烯类、

C<sub>13</sub>-降异戊二烯类、酸类、醛类、呋喃类、苯环类、挥发性酚类、吡咯类、内酯类、硫化物类化合物,有13个香气区域无法鉴定具体化合物。在两种枸杞酒中一致的有16个香气区域,主要是“甜香”“果香”“蜂蜜香”的香气区域、还包括“醋香”“烤土豆香”“木香”“烘烤香”和“清香”,其中能够鉴定出的化合物有乙酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸异戊酯、异戊醇、己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸、甲硫基丙醇、萘、苯甲醇、苯乙醇、2-乙酰吡咯、 $\gamma$ -十一内酯、丁香酚和叔丁基对苯二酚。两种枸杞酒的香气区域存在一定差异,干果枸杞酒具有更多的“烘烤香”和“花香”等香气区域,而鲜果枸杞酒中则包含更多的“清香”和“奶酪”的香气区域。

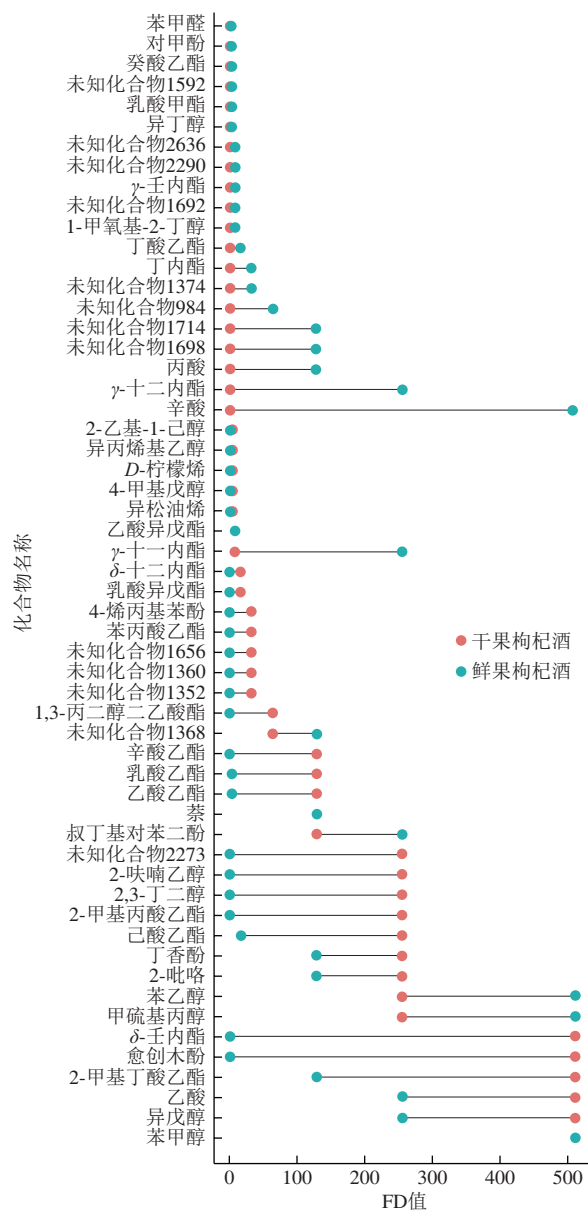


图2 干果枸杞酒和鲜果枸杞酒香气化合物FD值的哑铃图

Fig. 2 Dumbbell plot of FD values of aroma compounds in goji berry wine made from dried or fresh goji berries

为评价GC-MS-O鉴定到的香气物质对两款枸杞酒感官贡献的重要性,计算了每个香气区域的FD值。研究发现,干果枸杞酒中共有22个香气区域的 $FD \geq 64$ ,其中有6个香气区域的FD值达到512,包括“菠萝香”“果香”(2-甲基丁酸乙酯)、“溶剂香”“甜香”“菠萝香”“奶酪香”(异戊醇)、“醋酸香”(乙酸)、“蜂蜜香”(愈创木酚)、“甜香”“蜂蜜香”“果香”(苯甲醇)、“花香”“玫瑰香”“冰激凌香”( $\delta$ -壬内酯)。鲜果枸杞酒中共有18个香气区域的 $FD \geq 64$ ,仅有4个香气区域的FD值达到512,分别是“烤土豆香”(甲硫基丙醇)、“蜂蜜香”“甜香”“果香”(苯甲醇)、“蜂蜜香”(苯乙醇)和“蜂蜜香”“奶酪香”(辛酸)。

枸杞酒中能够贡献“果香”香气属性的化合物主要是酯类化合物,特别是乙酯类化合物,包括乙酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯、丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乳酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、苯丙酸乙酯。这些化合物中2-甲基丙酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯和己酸乙酯的FD值能达到256,说明这些化合物对枸杞酒的香气都具有重要的贡献作用除此之外,2,3-丁二醇在干果枸杞酒中的FD值达到256,是干果枸杞酒重要的香气物质。在鲜果枸杞酒中 $\gamma$ -十一内酯和 $\gamma$ -十二内酯均表现出“果香”的香气属性, $\gamma$ -十一内酯具有“果香”“蜂蜜香”“冰激凌香”的香气, $\gamma$ -十二内酯表现出“杏桃香”的香气属性,这两个化合物的FD值均达到256,是鲜果枸杞酒的重要香气物质。

两款枸杞酒中鉴定的贡献“甜香”“蜂蜜香”“焦糖香”和“干果香”的物质包括挥发性酚类(愈创木酚和丁香酚)、内酯类化合物( $\delta$ -壬内酯、 $\gamma$ -壬内酯和 $\delta$ -十二内酯)、醇类化合物(异戊醇、2-乙基-1-己醇、苯甲醇和苯乙醇)、癸酸乙酯、苯甲醛、2-吡咯、辛酸。干果枸杞酒中有8个“甜香”“蜂蜜香”“焦糖香”和“干果香”的香气区域FD值达到256及以上,能够鉴定出的化合物包括2种酚类化合物(愈创木酚和丁香酚)、3种醇类化合物(异戊醇、苯甲醇和苯乙醇)、2-吡咯和 $\delta$ -壬内酯。鲜果枸杞酒中仅有5个“甜香”“蜂蜜香”“焦糖香”和“干果香”的香气区域达到256及以上,包括3种醇类化合物(异戊醇、苯乙醇和苯甲醇)、辛酸和 $\gamma$ -十一内酯。以往的研究中,使用GC-MS-O技术常常能在不同果酒中鉴定到愈创木酚、丁香酚这类挥发性酚类化合物,许多学者认为,这些酚类化合物大都来源于橡木制品<sup>[22]</sup>。尽管在一些未经过橡木处理的果酒中也曾鉴定到挥发性酚类化合物,但其FD值并不高,未被

认为是果酒中关键的香气贡献物质<sup>[23-24]</sup>。由于本研究所使用的两款商业枸杞酒在酿造过程中并未使用橡木制品进行处理,因此可以推测枸杞酒中的挥发性酚类化合物可能来源于枸杞原料或者是微生物代谢产生。据报道,内酯类化合物在酿造过程中的化学或生物合成基质尚不清晰,少部分可能来源于原料,但大部分在酒精发酵阶段形成<sup>[25-27]</sup>。目前为止,枸杞原料中尚未报道含有内酯类化合物<sup>[28-29]</sup>,因此枸杞酒中这些内酯类化合物的产生途径还有待进一步研究证明。

“清香”“木香”也是两种商业枸杞酒中的香气属性,鉴定出的化合物包括异丁醇、异松油烯、乳酸乙酯、1-甲氧基-2-丁醇和萘。两种枸杞酒中鉴定出4个“烘烤香”“烟熏香”“草本香”的香气区域,其中能够鉴定出2种挥发性酚类化合物4-烷丙基苯酚和叔丁基对苯二酚。枸杞酒中的“溶剂味”是异戊醇和丙酸贡献的,其中异戊醇在干果枸杞酒和鲜果枸杞酒中FD值分别是512和256,丙酸在鲜果枸杞酒中的FD值是128,但对干果枸杞酒的香气没有贡献。除此之外,乙酸(醋酸香)也是两种枸杞酒的关键香气物质,在干果枸杞酒和鲜果枸杞酒中的FD值分别是512和256。甲硫基丙醇常贡献“烤土豆香”的香气属性<sup>[30]</sup>,在两种枸杞酒中的FD值均达到256及以上。据报道,在果酒酿造过程中,酵母能够利用蛋氨酸产生甲硫基丙醇<sup>[31]</sup>。有研究发现,具有“烤土豆香”的化合物能够增加冰葡萄酒中的“杏桃”“焦糖”和“热带水果”的香气属性<sup>[24]</sup>,因此可以推测本研究中的甲硫基丙醇可能通过香气物质的交互作用增强枸杞酒中的“果香”和“焦糖香”的香气属性。

## 2.2 基于OAV分析鉴定关键呈香物质

通过上述的LLE-SAFE-GC-MS-O技术鉴定两种商业枸杞酒的关键香气物质,但该技术无法评估枸杞酒基质对香气物质呈香的影响,进一步利用HS-SPME技术联合GC-qMS和GC-Orbitrap-MS技术完成重要挥发性香气物质的定量分析,并计算相应的OAV。如表1所示,两种商业枸杞酒中共检测到173种香气化合物,其中使用GC-Orbitrap-MS检测到24种化合物,使用GC-qMS检测到149种香气化合物。通过查阅化合物的香气阈值并计算OAV<sup>[30]</sup>,共有29种香气化合物能够达到香气阈值(图3),包括酯类、醇类、类异戊二烯、酸类、挥发性酚类、内酯类、吡嗪类、硫化物。其中,干果枸杞酒中有27种香气化合物的OAV>1,鲜果枸杞酒中有23种香气化合物的OAV>1。

表1 枸杞酒中香气物质的含量

Table 1 Concentrations of aroma compounds in goji berry wine

香气物质	定量仪器	质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ )		显著性
		干果	鲜果	
<b>酯类</b>				
苯甲酸乙酯	GC-qMS	31.01 $\pm$ 9.94	16.09 $\pm$ 1.35	NS
苯乙酸乙酯	GC-qMS	6.55 $\pm$ 1.25	7.69 $\pm$ 0.44	NS
2-苯基乙酸乙酯	GC-qMS	89.58 $\pm$ 1.58	81.60 $\pm$ 3.41	NS
苯丙酸乙酯	GC-qMS	363.36 $\pm$ 142.99	235.99 $\pm$ 17.95	NS
肉桂酸乙酯	GC-qMS	29.16 $\pm$ 2.05	43.73 $\pm$ 2.89	**
甲酸乙酯	GC-qMS	118.33 $\pm$ 13.50	71.22 $\pm$ 12.81	*
乙酸甲酯	GC-qMS	135.75 $\pm$ 34.11	133.41 $\pm$ 5.18	NS
乙酸乙酯	GC-qMS	169 974.47 $\pm$ 22 205.61	157 566.96 $\pm$ 5 102.73	NS
丙酸乙酯	GC-qMS	611.39 $\pm$ 198.35	625.66 $\pm$ 58.99	NS
2-甲基丙酸乙酯	GC-qMS	79.16 $\pm$ 39.41	74.56 $\pm$ 12.55	NS
乙酸丙酯	GC-qMS	209.28 $\pm$ 66.44	297.51 $\pm$ 13.27	NS
乙酸异丁酯	GC-qMS	104.79 $\pm$ 45.32	120.51 $\pm$ 16.16	NS
丁酸乙酯	GC-qMS	292.13 $\pm$ 133.78	277.83 $\pm$ 41.33	NS
2-甲基丁酸乙酯	GC-qMS	83.25 $\pm$ 53.77	43.94 $\pm$ 7.67	NS
3-甲基丁酸乙酯	GC-qMS	15.10 $\pm$ 9.45	15.33 $\pm$ 1.92	NS
乙酸异戊酯	GC-qMS	557.86 $\pm$ 335.72	544.45 $\pm$ 70.31	NS
戊酸乙酯	GC-qMS	7.47 $\pm$ 0.87	6.00 $\pm$ 0.36	NS
丁烯酸乙酯	GC-qMS	8.38 $\pm$ 5.32	1.65 $\pm$ 0.69	NS
己酸甲酯	GC-qMS	3.31 $\pm$ 2.26	4.78 $\pm$ 0.18	NS
己酸乙酯	GC-qMS	338.23 $\pm$ 228.93	378.98 $\pm$ 38.93	NS
丁酸异戊酯	GC-qMS	0.43 $\pm$ 0.31	0.28 $\pm$ 0.02	NS
乙酸己酯	GC-qMS	0.92 $\pm$ 0.49	1.60 $\pm$ 0.20	NS
2-甲基丁酸异戊酯	GC-qMS	0.45 $\pm$ 0.29	0.14 $\pm$ 0.03	NS
3-己烯酸乙酯	GC-qMS	1.32 $\pm$ 0.77	0.95 $\pm$ 1.48	NS
己酸丙酯	GC-qMS	0.25 $\pm$ 0.14	0.30 $\pm$ 0.12	NS
庚酸乙酯	GC-qMS	1.19 $\pm$ 0.81	1.51 $\pm$ 0.14	NS
乳酸乙酯	GC-qMS	214 018.39 $\pm$ 12 015.31	171 389.21 $\pm$ 24 485.04	NS
2-己烯酸乙酯	GC-qMS	0.63 $\pm$ 0.20	4.38 $\pm$ 0.10	**
己酸异丁酯	GC-qMS	0.27 $\pm$ 0.18	0.31 $\pm$ 0.04	NS
辛酸甲酯	GC-qMS	3.23 $\pm$ 1.81	3.91 $\pm$ 0.28	NS
辛酸乙酯	GC-qMS	1 534.87 $\pm$ 206.70	1 186.26 $\pm$ 69.62	NS
己酸异戊酯	GC-qMS	1.66 $\pm$ 1.15	1.65 $\pm$ 0.10	NS
乙酸辛酯	GC-qMS	0.10 $\pm$ 0.02	0.12 $\pm$ 0.01	NS
辛酸丙酯	GC-qMS	1.63 $\pm$ 0.83	1.93 $\pm$ 0.05	NS
3-羟基丁酸乙酯	GC-qMS	375.36 $\pm$ 22.76	260.52 $\pm$ 22.77	**
壬酸乙酯	GC-qMS	6.58 $\pm$ 3.43	7.74 $\pm$ 0.19	NS
辛酸异丁酯	GC-qMS	3.71 $\pm$ 2.48	3.48 $\pm$ 0.07	NS
乳酸异戊酯	GC-qMS	936.56 $\pm$ 82.29	507.45 $\pm$ 22.16	**
(3E)-3-壬酸乙酯	GC-qMS	0.28 $\pm$ 0.11	0.34 $\pm$ 0.01	NS
癸酸甲酯	GC-qMS	5.09 $\pm$ 2.47	5.26 $\pm$ 0.20	NS
癸酸乙酯	GC-qMS	1 515.64 $\pm$ 494.73	1 268.90 $\pm$ 41.92	NS
辛酸异戊酯	GC-qMS	53.27 $\pm$ 24.12	44.01 $\pm$ 2.07	NS
丁二酸乙酯	GC-qMS	3 832.47 $\pm$ 3 323.77	5 038.32 $\pm$ 286.82	NS
9-癸酸乙酯	GC-qMS	4.94 $\pm$ 2.71	39.79 $\pm$ 1.46	**
癸酸丙酯	GC-qMS	3.03 $\pm$ 0.49	2.52 $\pm$ 0.20	NS
十一酸乙酯	GC-qMS	10.20 $\pm$ 4.67	10.24 $\pm$ 0.48	NS
癸酸异丁酯	GC-qMS	2.23 $\pm$ 0.69	1.54 $\pm$ 0.11	NS
戊二酸二乙酯	GC-qMS	0.24 $\pm$ 0.06	0.22 $\pm$ 0.01	NS
丁二酸乙酯	GC-qMS	0.70 $\pm$ 0.13	0.56 $\pm$ 0.03	NS
十二酸甲酯	GC-qMS	5.50 $\pm$ 2.79	3.89 $\pm$ 0.11	NS
十二酸乙酯	GC-qMS	171.22 $\pm$ 37.74	129.50 $\pm$ 5.41	NS

续表1

香气物质	定量仪器	质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ )		显著性
		干果	鲜果	
3-甲基癸酸丁酯	GC-qMS	24.90 $\pm$ 6.11	16.75 $\pm$ 1.10	NS
琥珀酸异戊基乙酯	GC-qMS	1.63 $\pm$ 0.36	1.02 $\pm$ 0.05	*
十三酸乙酯	GC-qMS	2.34 $\pm$ 0.95	2.92 $\pm$ 0.39	NS
十四酸乙酯	GC-qMS	4.74 $\pm$ 1.23	4.51 $\pm$ 0.28	NS
9-十四酸乙酯	GC-qMS	1.37 $\pm$ 0.42	1.59 $\pm$ 0.20	NS
3-羟基十二酸乙酯	GC-qMS	3.66 $\pm$ 1.05	3.45 $\pm$ 0.14	NS
棕榈酸乙酯	GC-qMS	113.94 $\pm$ 25.46	154.21 $\pm$ 7.39	NS
丁二酸单乙酯	GC-qMS	211.48 $\pm$ 18.90	151.12 $\pm$ 9.13	**
水杨酸甲酯	GC-qMS	2.60 $\pm$ 0.50	4.48 $\pm$ 0.33	**
水杨酸乙酯	GC-qMS	1.72 $\pm$ 0.42	3.44 $\pm$ 0.27	**
<b>醇类</b>				
1-丙醇	GC-qMS	112 294.03 $\pm$ 17 561.35	115 966.24 $\pm$ 2 936.16	NS
异丁醇	GC-qMS	41 951.22 $\pm$ 6 148.79	34 314.82 $\pm$ 927.64	NS
1-丁醇	GC-qMS	1 308.19 $\pm$ 199.86	1 231.01 $\pm$ 58.16	NS
异戊醇	GC-qMS	179 116.14 $\pm$ 27 391.21	11 569.55 $\pm$ 1 610.26	**
2-甲基丁醇	GC-qMS	80 178.36 $\pm$ 11 198.43	61 107.55 $\pm$ 1 396.19	*
4-甲基戊醇	GC-qMS	36.43 $\pm$ 3.02	30.50 $\pm$ 1.65	*
2-庚醇	GC-qMS	53.03 $\pm$ 44.48	23.04 $\pm$ 1.80	NS
3-甲基戊醇	GC-qMS	65.62 $\pm$ 8.57	50.68 $\pm$ 1.39	*
1-己醇	GC-qMS	489.18 $\pm$ 50.69	709.73 $\pm$ 9.22	**
3-乙氧基-1-丙醇	GC-qMS	1 234.57 $\pm$ 328.69	1 096.34 $\pm$ 68.16	NS
3-己烯-1-醇	GC-qMS	1.26 $\pm$ 0.29	1.62 $\pm$ 0.14	NS
3-辛醇	GC-qMS	3.10 $\pm$ 1.20	3.11 $\pm$ 0.14	NS
1-辛烯-3-醇	GC-qMS	11.80 $\pm$ 2.91	17.63 $\pm$ 0.86	*
1-庚醇	GC-qMS	9.48 $\pm$ 1.40	9.35 $\pm$ 0.58	NS
2-乙基-1-己醇	GC-qMS	26.26 $\pm$ 3.57	12.55 $\pm$ 0.31	**
2-壬醇	GC-qMS	6.29 $\pm$ 1.80	8.11 $\pm$ 0.66	NS
2,3-丁二醇	GC-qMS	20 651.44 $\pm$ 5 129.02	21 869.63 $\pm$ 6 488.25	NS
1-辛醇	GC-qMS	31.68 $\pm$ 7.25	42.22 $\pm$ 22.31	NS
2,3-丁二醇	GC-qMS	461 707.81 $\pm$ 232 521.71	292 375.91 $\pm$ 239 698.46	NS
反式-2-辛烯-1-醇	GC-qMS	0.21 $\pm$ 0.14	0.43 $\pm$ 0.02	NS
2-十一醇	GC-qMS	80.48 $\pm$ 29.40	87.78 $\pm$ 4.27	NS
1-癸醇	GC-qMS	4.76 $\pm$ 1.07	6.04 $\pm$ 0.34	NS
顺式-3-癸烯-1-醇	GC-qMS	nd	1.10 $\pm$ 0.32	NS
1-十二醇	GC-qMS	5.18 $\pm$ 1.03	4.98 $\pm$ 0.22	NS
苯甲醇	GC-qMS	659.91 $\pm$ 80.16	524.16 $\pm$ 45.20	NS
苯乙醇	GC-qMS	12 783.01 $\pm$ 1 184.45	11 091.93 $\pm$ 1 003.16	NS
<b>类异戊二烯</b>				
(+)-4-萹烯	GC-qMS	1.71 $\pm$ 1.09	1.98 $\pm$ 0.25	NS
柠檬烯	GC-qMS	2.90 $\pm$ 0.78	2.78 $\pm$ 0.10	NS
$\beta$ -罗勒烯	GC-qMS	1.81 $\pm$ 0.41	2.03 $\pm$ 0.05	NS
$\beta$ -顺式罗勒烯	GC-qMS	2.09 $\pm$ 0.37	2.52 $\pm$ 0.09	NS
橙花醚	GC-qMS	5.32 $\pm$ 1.76	4.58 $\pm$ 0.06	NS
茶螺烷	GC-qMS	3.57 $\pm$ 2.08	3.37 $\pm$ 0.16	NS
甲酸芳樟酯	GC-qMS	1.29 $\pm$ 0.93	2.71 $\pm$ 0.01	NS
冰片烯	GC-qMS	6.79 $\pm$ 2.36	9.07 $\pm$ 0.39	NS
$\alpha$ -紫罗兰酮	GC-qMS	7.88 $\pm$ 4.04	7.24 $\pm$ 0.20	NS
芳樟醇	GC-qMS	20.58 $\pm$ 5.05	26.78 $\pm$ 1.58	NS
紫罗烯	GC-qMS	3.64 $\pm$ 1.46	3.21 $\pm$ 0.14	NS
$\alpha$ -柏木烯	GC-qMS	0.26 $\pm$ 0.10	0.21 $\pm$ 0.02	NS
$\beta$ -环柠檬醛	GC-qMS	6.44 $\pm$ 2.49	8.37 $\pm$ 0.41	NS
环柠檬醛	GC-qMS	14.99 $\pm$ 4.40	15.72 $\pm$ 0.89	NS
$\alpha$ -松油醇	GC-qMS	6.78 $\pm$ 0.75	7.13 $\pm$ 0.50	NS
香茅醇	GC-qMS	2.85 $\pm$ 0.29	3.51 $\pm$ 0.18	*
橙花醇	GC-qMS	2.15 $\pm$ 0.43	2.56 $\pm$ 0.09	NS
异香叶醇	GC-qMS	nd	1.05 $\pm$ 0.03	NS
$\beta$ -大马士草酮	GC-qMS	196.92 $\pm$ 59.15	115.07 $\pm$ 7.77	NS

续表1

香气物质	定量仪器	质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ )		显著性
		干果	鲜果	
茴香醚	GC-qMS	17.58 $\pm$ 5.38	32.42 $\pm$ 2.65	*
香叶醇	GC-qMS	26.52 $\pm$ 0.74	27.80 $\pm$ 0.33	NS
反式香叶基丙酮	GC-qMS	0.15 $\pm$ 0.08	0.13 $\pm$ 0.01	NS
脱氢二氢- $\beta$ -紫罗兰酮	GC-qMS	7.59 $\pm$ 1.54	7.27 $\pm$ 0.36	NS
$\alpha$ -二氢萹蒲烯	GC-qMS	2.34 $\pm$ 0.70	6.31 $\pm$ 0.08	**
$\beta$ -紫罗兰酮	GC-qMS	3.62 $\pm$ 0.78	3.91 $\pm$ 0.20	NS
6,10-二甲基-5,9-癸二烯-2-醇	GC-qMS	2.61 $\pm$ 0.45	3.00 $\pm$ 0.12	NS
橙花叔醇	GC-qMS	2.55 $\pm$ 0.41	4.84 $\pm$ 0.24	**
卡达烯	GC-qMS	0.01 $\pm$ 0.00	1.57 $\pm$ 0.12	**
<b>酸类</b>				
乙酸	GC-qMS	763 292.30 $\pm$ 63 944.14	572 994.11 $\pm$ 139 701.02	NS
异丁酸	GC-qMS	1 764.74 $\pm$ 339.08	1 242.67 $\pm$ 46.32	NS
己酸	GC-qMS	2 559.09 $\pm$ 267.60	2 342.31 $\pm$ 73.13	NS
庚酸	GC-qMS	13.07 $\pm$ 1.02	12.80 $\pm$ 0.12	NS
辛酸	GC-qMS	2 564.29 $\pm$ 402.94	2 096.03 $\pm$ 94.08	NS
山梨酸	GC-qMS	164.74 $\pm$ 55.10	102.43 $\pm$ 11.81	NS
壬酸	GC-qMS	695.10 $\pm$ 966.73	136.16 $\pm$ 0.37	NS
癸酸	GC-qMS	519.93 $\pm$ 91.15	408.90 $\pm$ 30.58	NS
<b>苯环类</b>				
甲苯	GC-qMS	68.59 $\pm$ 12.37	40.58 $\pm$ 10.07	*
1,3-二甲苯	GC-qMS	103.55 $\pm$ 33.21	62.91 $\pm$ 8.06	NS
1,2,4-三甲基苯	GC-qMS	766.78 $\pm$ 594.43	768.26 $\pm$ 335.09	NS
苯乙烯	GC-qMS	2 410.49 $\pm$ 1 451.84	5 555.20 $\pm$ 1 630.86	NS
对甲基苯甲醛	GC-qMS	1.13 $\pm$ 0.24	1.41 $\pm$ 0.15	NS
萘	GC-qMS	1.30 $\pm$ 0.44	1.30 $\pm$ 0.13	NS
2-甲基萘	GC-qMS	0.34 $\pm$ 0.09	0.41 $\pm$ 0.03	NS
香豆满	GC-qMS	582.25 $\pm$ 47.61	5 548.07 $\pm$ 696.90	**
苯甲酸	GC-qMS	367.76 $\pm$ 35.82	186.29 $\pm$ 31.77	**
<b>挥发性酚类</b>				
2,4-二叔丁基苯酚	GC-qMS	51.04 $\pm$ 3.47	15.27 $\pm$ 9.80	*
苯酚	GC-Orbitrap-MS	14.53 $\pm$ 0.49	6.72 $\pm$ 0.14	**
4-乙基愈创木酚	GC-Orbitrap-MS	286.98 $\pm$ 9.33	1 033.74 $\pm$ 5.35	**
对甲酚	GC-Orbitrap-MS	6.35 $\pm$ 0.28	3.47 $\pm$ 0.16	**
间甲酚	GC-Orbitrap-MS	2.56 $\pm$ 0.02	1.61 $\pm$ 0.05	**
丁香酚	GC-Orbitrap-MS	104.86 $\pm$ 3.92	30.71 $\pm$ 0.65	**
4-乙基苯酚	GC-Orbitrap-MS	tr	20.65 $\pm$ 0.15	
<b>内酯类</b>				
$\gamma$ -己内酯	GC-Orbitrap-MS	16.44 $\pm$ 1.85	9.73 $\pm$ 1.68	NS
$\gamma$ -辛内酯	GC-Orbitrap-MS	tr	19.21 $\pm$ 13.54	
$\gamma$ -壬内酯	GC-Orbitrap-MS	tr	19.78 $\pm$ 0.01	
$\delta$ -壬内酯	GC-Orbitrap-MS	17.92 $\pm$ 1.16	10.07 $\pm$ 1.01	*
$\gamma$ -癸内酯	GC-Orbitrap-MS	0.89 $\pm$ 0.15	0.54 $\pm$ 0.10	NS
$\delta$ -癸内酯	GC-Orbitrap-MS	1.35 $\pm$ 0.01	tr	
$\delta$ -十一内酯	GC-Orbitrap-MS	tr	0.33 $\pm$ 0.45	
$\gamma$ -十二内酯	GC-Orbitrap-MS	0.95 $\pm$ 0.04	0.78 $\pm$ 0.10	NS
$\delta$ -十二内酯	GC-Orbitrap-MS	2.16 $\pm$ 1.74	tr	
<b>呋喃类</b>				
3-呋喃	GC-qMS	74.49 $\pm$ 13.89	56.82 $\pm$ 4.79	NS
5-甲基呋喃醛	GC-qMS	54.98 $\pm$ 39.76	17.75 $\pm$ 1.94	NS
2-丙酰呋喃	GC-qMS	1.49 $\pm$ 0.61	nd	

续表1

香气物质	定量仪器	质量浓度/( $\mu\text{g/L}$ )		显著性
		干果	鲜果	
联二呋喃	GC-qMS	1.47 $\pm$ 0.75	2.81 $\pm$ 0.17	*
糠醛	GC-Orbitrap-MS	tr	62.86 $\pm$ 35.54	
2-糠酸乙酯	GC-Orbitrap-MS	4.03 $\pm$ 0.42	4.30 $\pm$ 0.98	NS
糠醇	GC-Orbitrap-MS	2 019.39 $\pm$ 126.58	308.13 $\pm$ 0.22	**
<b>醛类</b>				
乙醛	GC-qMS	0.18 $\pm$ 0.12	0.89 $\pm$ 0.09	**
癸醛	GC-qMS	0.71 $\pm$ 0.32	1.01 $\pm$ 0.15	NS
苯甲醛	GC-qMS	6.00 $\pm$ 0.71	7.33 $\pm$ 0.55	NS
己醛	GC-Orbitrap-MS	4.30 $\pm$ 0.06	tr	
辛醛	GC-Orbitrap-MS	tr	0.31 $\pm$ 0.01	
<b>酮类</b>				
二异丁基酮	GC-qMS	41.56 $\pm$ 31.73	55.20 $\pm$ 6.15	NS
乙偶姻	GC-qMS	nd	6.36 $\pm$ 0.40	
3-十一酮	GC-qMS	1.05 $\pm$ 0.23	0.83 $\pm$ 0.00	NS
2-十一酮	GC-qMS	0.87 $\pm$ 0.19	4.25 $\pm$ 0.06	**
2-十三酮	GC-qMS	0.87 $\pm$ 0.15	0.51 $\pm$ 0.06	*
<b>吡嗪类</b>				
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	GC-Orbitrap-MS	0.001 $\pm$ 0.00	tr	
2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	GC-Orbitrap-MS	2.10 $\pm$ 0.08	1.45 $\pm$ 0.03	**
2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	GC-Orbitrap-MS	0.01 $\pm$ 0.00	tr	
2-乙酰基吡嗪	GC-Orbitrap-MS	1.22 $\pm$ 0.03	0.53 $\pm$ 0.02	**
<b>硫化物类</b>				
二氢-2-甲基-3(2H)-噻吩酮	GC-qMS	661.26 $\pm$ 118.49	707.73 $\pm$ 47.39	NS
3-甲硫基丙酸乙酯	GC-qMS	236.91 $\pm$ 33.48	173.05 $\pm$ 11.94	*
甲硫基丙醇	GC-qMS	1 671.17 $\pm$ 229.50	1 252.74 $\pm$ 182.72	NS
<b>吡咯类</b>				
2-乙酰吡咯	GC-qMS	414.54 $\pm$ 13.71	261.47 $\pm$ 52.52	NS

注：两种枸杞酒相比，\*\* $P < 0.01$ ；\* $P < 0.05$ ；NS.无显著差异；nd.未检测到；tr.化合物质量浓度未达到定量限。

在乙醇发酵过程中，酯类化合物是酵母代谢的重要产物之一，能够赋予果酒“果香”“甜香”等愉悦的香气属性<sup>[32]</sup>。在本研究的两种商业枸杞酒中，能够达到香气阈值种类最多的化合物是酯类化合物。研究发现，共有12种酯类化合物的OAV在两种枸杞酒中均大于1。在酯类化合物中，如图3所示，OAV最高的化合物是3个乙酯类化合物，分别是辛酸乙酯、2-己烯酸乙酯和3-甲基丁酸乙酯。其中，辛酸乙酯的OAV最高，在干果枸杞酒和鲜果枸杞酒中分别是307和275，2-己烯酸乙酯在鲜果枸杞酒中的OAV较高（OAV=219），2-甲基丁酸乙酯在干果枸杞酒中的OAV较高（OAV=83）。乙酯类化合物大多数是在发酵过程中通过羧酸类的酶促或非酶促酯化反应形成的<sup>[33]</sup>，是果酒中常见的关键香气物质。除此之外，肉桂酸乙酯、乙酸乙酯、2-甲基丙酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、乳酸乙酯、乳酸异戊酯和癸酸乙酯在两种商业枸杞酒中的OAV也均大于1。

肉桂酸乙酯和乳酸异戊酯在两种枸杞酒中OAV具有差异(图3), 肉桂酸乙酯在鲜果枸杞酒中OAV较大, 而乳酸异戊酯在干果枸杞酒中OAV较大。酯类化合物, 特别是乙酯类化合物, 是枸杞酒中的重要组分。在以往枸杞酒的研究中, 乙酯类化合物也具有较高的OAV<sup>[4-6,8]</sup>, 与本研究的结果基本一致。酯类化合物大多贡献“果香”和“甜香”香气属性, 赋予果酒令人愉悦的香气。

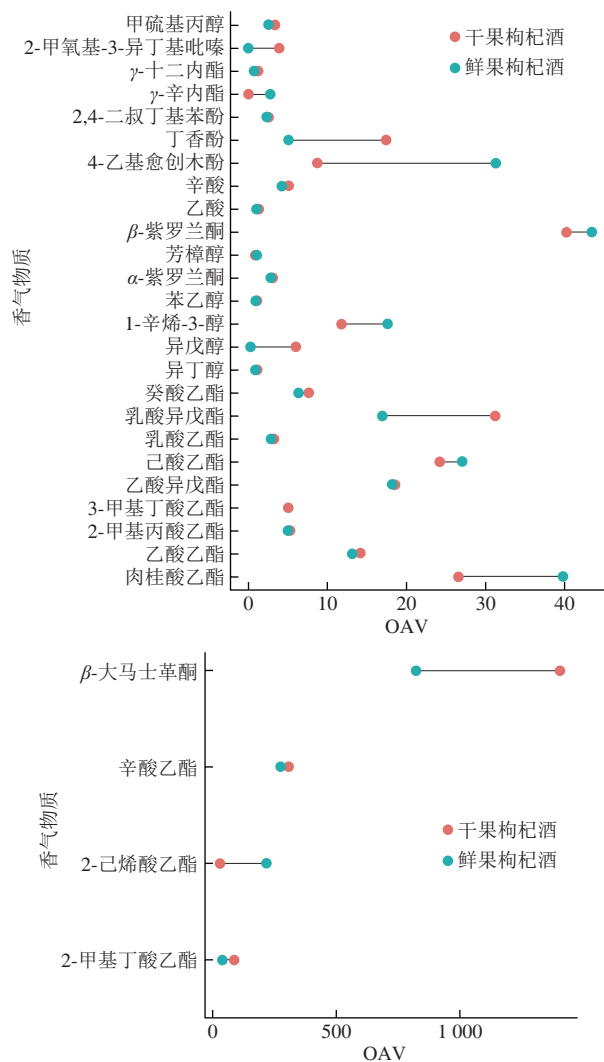


图3 干果枸杞酒和鲜果枸杞酒香气化合物OAV哑铃图

Fig. 3 Dumbbell plot of odor activity values of aroma compounds in goji berry wine made from dried or fresh goji berries

醇类化合物作为酵母氨基酸代谢的副产物, 常见于所有的乙醇发酵产品中<sup>[34]</sup>。醇类化合物的香气阈值较高, 往往能达到mg/L<sup>[35]</sup>, 因此在两种枸杞酒中, 仅有4种醇类化合物能够达到相应的香气阈值。其中1-辛烯-3-醇在两种枸杞酒中的OAV均大于1, 能够贡献“果香”“草本香”的香气属性<sup>[36]</sup>。异丁醇、异戊醇和苯乙醇在干果枸杞酒中能够达到香气阈值, 主要贡献“花香”“清香”和“指甲油”的香气属性<sup>[36]</sup>。

具有“花香”“丁香”“糖果”香气属性的丁香酚和4-乙基愈创木酚在两种枸杞酒中均能够达到香气阈值, 其中丁香酚在干果枸杞酒中的OAV较高, 4-乙基愈创木酚在鲜果枸杞酒中的OAV较高, 这类化合物可能是乙醇发酵过程中酚酸类化合物降解产生的<sup>[34]</sup>。内酯类化合物具有“椰子香”的香气属性<sup>[36]</sup>, γ-辛内酯在鲜果枸杞酒中达到香气阈值, 而γ-癸内酯在干果枸杞酒中达到香气阈值, 赋予枸杞酒“果香”和“甜香”的香气属性。挥发性酚类化合物和苯环类化合物主要包括4-乙基愈创木酚、丁香酚、萘和苯乙醇, 这些化合物主要贡献的也是“果香”和“甜香”的香气属性, 这些化合物大多也是在乙醇发酵过程中产生的<sup>[34]</sup>。

在本研究中发现, 枸杞酒中含有高OAV的C<sub>13</sub>-降异戊二烯类化合物, 包括β-大马士酮、β-紫罗兰酮和α-紫罗兰酮。这3种C<sub>13</sub>-降异戊二烯类化合物在两种枸杞酒中均能达到香气阈值, 其中β-大马士酮和α-紫罗兰酮在干果枸杞酒中的OAV较高, β-紫罗兰酮在鲜果枸杞酒中的OAV较高。如图3所示, β-大马士酮的阈值相对较低, 因此枸杞酒中该化合物的OAV远高于其他化合物, 赋予枸杞酒“甜香”的香气属性。C<sub>13</sub>-降异戊二烯类化合物主要来源于类胡萝卜素的降解<sup>[37]</sup>, 其中一部分来源于类胡萝卜素, 如β-类胡萝卜素和新黄质的直接降解, 还有一部分可能来源于以糖苷态形式存在的类胡萝卜素, 在发酵过程中释放出结合态的C<sub>13</sub>-降异戊二烯类, 然后在酶或者酸的水解作用下生成C<sub>13</sub>-降异戊二烯类。枸杞中含有丰富的类胡萝卜素<sup>[2]</sup>, 在发酵过程中可以降解产生大量的C<sub>13</sub>-降异戊二烯类。以往的研究结果也表明, C<sub>13</sub>-降异戊二烯类是枸杞酒的关键香气物质<sup>[4,6]</sup>, 这类化合物主要赋予枸杞酒“果香”的香气属性。

除上述化合物之外, 甲硫基丙醇和辛酸在两种枸杞酒中也均能达到香气阈值, 干果枸杞酒中两种化合物的OAV分别是3和5, 鲜果枸杞酒中两种化合物的OAV分别是4和3。乙酸和2-异丁基-3-甲氧基吡嗪在干果枸杞酒中也能达到香气阈值, OAV分别是1和4, 分别贡献枸杞酒“醋酸”和“青椒”的香气属性。

### 2.3 香气重构分析

综上所述, 干果枸杞酒中共有22种FD≥64的化合物、27种OAV>1的化合物, 将这些化合物合并后, 除乙酸外干果枸杞酒中共有35种关键呈香组分, 由于2-己烯酸乙酯、α-紫罗兰酮、1,3-丙二醇二乙酸酯和叔丁基对苯二酚无法购买到香气标准品, 愈创木酚无法达到定量限, 在干果重构液中共加入30种香气物质(表2); 鲜果枸杞酒中共有18种FD≥64的化合物、23种OAV>1的化合物, 合并后, 除乙酸外鲜果枸杞酒中共有32种关键呈香组分, 由于2-己烯酸乙酯、α-紫罗兰酮和叔丁基对苯二酚无法购买到香气标准品, 丙酸无法达到定量限, 在鲜果重构液中共加入28种香气物质(表2)。



表2 重构实验中目标香气化合物的添加量  
Table 2 Concentrations of target aroma compounds included in aroma reconstitution test

香气化合物	干果枸杞酒				鲜果枸杞酒			
	质量浓度/ ( $\mu\text{g/L}$ )	定量 仪器	OAV> 1 <sup>a</sup>	FD> 64 <sup>b</sup>	质量浓度/ ( $\mu\text{g/L}$ )	定量仪器	OAV> 1 <sup>a</sup>	FD> 64 <sup>b</sup>
<b>酯类</b>								
3-甲基丁酸乙酯	15.10	GC-qMS	√		15.33	GC-qMS	√	
肉桂酸乙酯	29.16	GC-qMS	√		43.73	GC-qMS	√	
2-甲基丙酸乙酯	79.16	GC-qMS	√	√	74.56	GC-qMS	√	
2-甲基丁酸乙酯	83.25	GC-qMS	√	√	43.94	GC-qMS	√	√
己酸乙酯	338.23	GC-qMS	√	√	378.98	GC-qMS	√	
乙酸异戊酯	557.86	GC-qMS	√		544.45	GC-qMS	√	
乳酸异戊酯	936.56	GC-qMS	√		507.45	GC-qMS	√	
癸酸乙酯	1 515.64	GC-qMS	√		1 268.90	GC-qMS	√	
辛酸乙酯	1 534.87	GC-qMS	√	√	1 376.54	GC-qMS	√	
乙酸乙酯	169 974.47	GC-qMS	√	√	157 566.96	GC-qMS	√	
乳酸乙酯	214 018.39	GC-qMS	√	√	171 389.22	GC-qMS	√	
<b>醇类</b>								
1-辛烯-3-醇	11.80	GC-qMS	√		17.63	GC-qMS	√	
苯甲醇	659.91	GC-qMS		√	524.16	GC-qMS		√
苯乙醇	12 783.01	GC-qMS	√	√	11 091.93	GC-qMS		√
异戊醇	179 116.14	GC-qMS	√	√	11 569.55	GC-qMS		√
2,3-丁二醇	461 707.82	GC-qMS		√	—	—	—	—
异丁醇	41 951.22	GC-qMS	√		—	—	—	—
<b>类异戊二烯</b>								
反式- $\beta$ -紫罗兰酮	3.62	GC-qMS	√		3.91	GC-qMS	√	
$\beta$ -大马士革酮	196.92	GC-qMS	√		115.07	GC-qMS	√	
芳樟醇	—	—	—	—	26.78	GC-qMS	√	
<b>酸类</b>								
辛酸	2 564.29	GC-qMS	√		2 096.03	GC-qMS	√	√
<b>苯环类</b>								
萘	1.30	GC-qMS		√	1.30	GC-qMS		√
<b>挥发性酚类</b>								
2,4-二叔丁基苯酚	51.04	GC-qMS	√		15.27	GC-qMS	√	
丁香酚	104.85	GC-Orbitrap	√	√	30.70	GC-Orbitrap	√	√
4-乙基愈创木酚	286.98	GC-Orbitrap	√		1 033.74	GC-Orbitrap	√	
<b>内酯类</b>								
$\gamma$ -癸内酯	0.88	GC-Orbitrap	√		—	—	—	—
$\delta$ -壬内酯	17.91	GC-Orbitrap		√	—	—	—	—
$\gamma$ -十一内酯	—	—	—	—	1.60	GC-Orbitrap		√
$\gamma$ -十二内酯	—	—	—	—	2.40	GC-Orbitrap		√
$\gamma$ -辛内酯	—	—	—	—	2.74	GC-Orbitrap		√
<b>咪唑类</b>								
糠醇	2 019.38	GC-Orbitrap		√	—	—	—	—
<b>吡嗪类</b>								
2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	3.86	GC-Orbitrap	√		—	—	—	—
<b>硫化物类</b>								
甲硫基丙醇	1 671.17	GC-qMS	√	√	1 252.74	GC-qMS	√	√
<b>吡咯类</b>								
2-乙酰吡咯	414.55	GC-qMS		√	261.48	GC-qMS		√

注: a. √表示化合物的OAV>1, —表示化合物的OAV未达到1; b. √表示化合物的FD>64, —表示化合物的FD未达到64。

为证实利用GC-MS-O和OAV鉴定到的香气物质的贡献,使用上述枸杞酒中鉴定的FD $\geq$ 64或OAV>1的化合物配制重构溶液。根据枸杞酒的理化指标配制相应的模拟溶液,并按照表2中的含量添加香气物质,配制成干果

枸杞酒的重构液和鲜果枸杞酒的重构液。由前期建立的感官评价小组对枸杞酒的7个香气属性“枸杞香”“甜瓜香”“山楂香”“杏桃香”“焦糖香”“蜂蜜香”和“甘草香”。图4的结果显示,两款枸杞酒和相应重构液的“山楂香”“杏桃香”“焦糖香”“蜂蜜香”和“甘草香”香气强度趋势较为一致,两种枸杞酒均表现出较强的“蜂蜜香”,干果枸杞酒的“焦糖香”更加突出,而鲜果枸杞酒的“杏桃香”香气强度较高。此外,两个枸杞酒的“枸杞香”和“甜瓜香”强度较高,但与重构液的香气强度表现不一致。此外,在13个香气区域无法进行化合物的鉴定,其中包括了未知化合物1368、未知化合物1698和未知化合物1714等FD值超过128的关键化合物,而且在本研究中采用水醇溶液作为模拟基质,这些可能导致枸杞酒与重构溶液的香气强度存在差异。针对这些未定性的痕量、低阈值的化合物,可能需要不同的仪器分析设备进行定性定量分析。

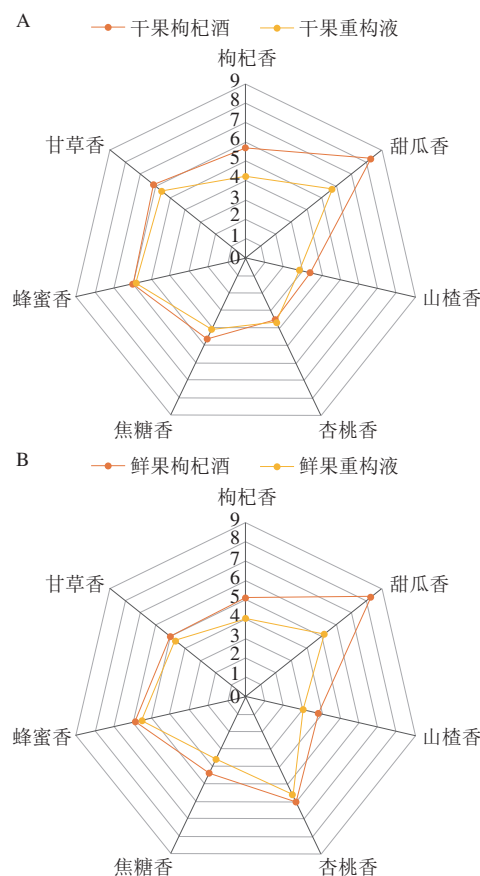


图4 枸杞酒及其相应重构溶液的定量感官分析  
A.干果枸杞酒; B.鲜果枸杞酒。

Fig. 4 Radar plots of aroma attributes in goji berry wine and aroma reconstitution samples

### 3 结论

本研究以商业化的枸杞酒为材料,利用GC-MS-O结合GC-qMS和GC-Orbitrap-MS联用技术,系统剖析了枸杞

酒中的关键呈香组分, 研究表明: 干果枸杞酒中 $FD \geq 64$ 的关键呈香组分有22种化合物,  $OAV > 1$ 的香气物质有27种; 鲜果枸杞酒中的关键呈香组分有18种化合物,  $OAV > 1$ 的香气物质有23种。通过香气重构技术和感官定量分析基本证实了干果枸杞酒和鲜果枸杞酒的关键呈香物质分别是30种和28种, 但是“枸杞香”和“甜瓜香”香气强度显著低于原酒, 还有待进一步研究。本研究的开展对枸杞酒中的关键呈香组分进行了鉴定, 同时解析了枸杞酒的香气轮廓, 为枸杞酒香气品质的提升提供了方向, 同时有助于枸杞酒的真伪鉴别, 为枸杞酒相关标准的制定提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] KULCZYŃSKI B, GRAMZA MICHALOWSKA A. Goji Berry (*Lycium barbarum*): composition and health effects: a review[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2016, 66: 67-75. DOI:10.1515/pjfn-2015-0040.
- [2] GENG J Y, ZHAO L, ZHANG H L. Formation mechanism of isoprene compounds degraded from carotenoids during fermentation of goji wine[J]. Food Quality and Safety, 2021, 5: fyaa033. DOI:10.1093/fqsafe/fyaa033.
- [3] WANG S, SUH J H, ZHENG X, et al. Identification and quantification of potential anti-inflammatory hydroxycinnamic acid amides from wolfberry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(2): 364-372. DOI:10.1021/acs.jafc.6b05136.
- [4] REN J, WANG S Y, YAN N, et al. The impact of over-maturation on the sensory and nutritional quality of Gouqi (Chinese wolfberry) wine[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2018, 124(1): 57-67. DOI:10.1002/jib.469.
- [5] OUYANG X Y, YUAN G S, REN J, et al. Aromatic compounds and organoleptic features of fermented wolfberry wine: effects of maceration time[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(10): 2234-2248. DOI:10.1080/10942912.2016.1233435.
- [6] YUAN G S, REN J, OUYANG X Y, et al. Effect of raw material, pressing and glycosidase on the volatile compound composition of wine made from goji berries[J]. Molecules, 2016, 21(10): 1324. DOI:10.3390/molecules21101324.
- [7] 赵苗苗, 赵智慧, 董建方, 等. 枸杞酒酿酒酵母的选育及其产香性能分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(18): 155-161. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.030665.
- [8] NIU M C, HUANG J, JIN Y, et al. Volatiles and antioxidant activity of fermented Goji (*Lycium Chinese*) wine: effect of different oak matrix (barrel, shavings and chips)[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(Suppl 2): 2057-2069. DOI:10.1080/10942912.2017.1362649.
- [9] NIU Y, WANG P, XIAO Z, et al. Evaluation of the perceptual interaction among ester aroma compounds in cherry wines by GC-MS, GC-O, odor threshold and sensory analysis: an insight at the molecular level[J]. Food Chemistry, 2019, 275: 143-153. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.09.102.
- [10] KELANNE N M, SIEGMUND B, METZ T, et al. Comparison of volatile compounds and sensory profiles of alcoholic black currant (*Ribes nigrum*) beverages produced with *Saccharomyces*, *Torulasporea*, and *Metschnikowia* yeasts[J]. Food Chemistry, 2022, 370: 131049. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131049.
- [11] LAN Y, XIANG X, QIAN X, et al. Characterization and differentiation of key odor-active compounds of 'Beibinghong' icewine and dry wine by gas chromatography-olfactometry and aroma reconstitution[J]. Food Chemistry, 2019, 287: 186-196. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.02.074.
- [12] MOL H G J, TIENSTRA M, ZOMER P. Evaluation of gas chromatography-electron ionization-full scan high resolution Orbitrap mass spectrometry for pesticide residue analysis[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 935: 161-172. DOI:10.1016/j.aca.2016.06.017.
- [13] PETERSON A C, MCALISTER G C, QUARMBY S T, et al. Development and characterization of a GC-Enabled QLT-Orbitrap for high-resolution and high-mass accuracy GC/MS[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(20): 8618-8628. DOI:10.1021/ac101757m.
- [14] LIN Y X, LIU Y R, LIU S X, et al. Sensory and chemical characterization of Chinese bog bilberry wines using Check-all-that-apply method and GC-Quadrupole-MS and GC-Orbitrap-MS analyses[J]. Food Research International, 2022, 151: 110809. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110809.
- [15] LIU Y R, QIAN X, XING J T, et al. Accurate determination of 12 lactones and 11 volatile phenols in nongrape wines through headspace-solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with high-resolution gas chromatography-orbitrap mass spectrometry (GC-Orbitrap-MS)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70(6): 1971-1983. DOI:10.1021/acs.jafc.1c06981.
- [16] 谷佩珊, 陈亦新, 王春光, 等. 发酵型和配制型山楂酒中主要呈香物质组成分析[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 326-335. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220905-046.
- [17] 王磊, 王春光, 刘雅冉, 等. HS-SPME-GC-Orbitrap-MS法测定果酒中的醛酮类和呋喃类化合物[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 353-361. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20221102-013.
- [18] RIVERA-PÉREZ A, LÓPEZ-RUIZ R, ROMERO-GONZÁLEZ R, et al. A new strategy based on gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS-Q-Orbitrap) for the determination of alkenylbenzenes in pepper and its varieties[J]. Food Chemistry, 2020, 321: 126727. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.126727.
- [19] FANG Y, QIAN M. Aroma compounds in Oregon Pinot Noir wine determined by aroma extract dilution analysis (AEDA)[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2005, 20(1): 22-29. DOI:10.1002/ffj.1551.
- [20] LIU Y R, WANG S Y, REN J, et al. Characterization of free and bound volatile compounds in six *Ribes nigrum* L. blackcurrant cultivars[J]. Food Research International, 2018, 103: 301-315. DOI:10.1016/j.foodres.2017.10.038.
- [21] ATANASOVA B, LANGLOIS D, NICKLAUS S, et al. Evaluation of olfactory intensity: comparative study of two methods[J]. Journal of Sensory Studies, 2004, 19(4): 307-326. DOI:10.1111/j.1745-459X.2004.tb00150.x.
- [22] SARRAZIN E, DUBOURDIEU D, DARRIET P. Characterization of key-aroma compounds of botrytized wines, influence of grape botrytization[J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 536-545. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.08.026.
- [23] BOWEN A J, REYNOLDS A G. Odor potency of aroma compounds in riesling and Vidal blanc table wines and icewines by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(11): 2874-2883. DOI:10.1021/jf203314j.
- [24] MA Y, TANG K, XU Y, et al. Characterization of the key aroma compounds in Chinese Vidal icewine by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, aroma recombination, and omission tests[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(2): 394-401. DOI:10.1021/acs.jafc.6b04509.

- [25] ALLAMY L, DARRIET P, PONS A. Molecular interpretation of dried-fruit aromas in Merlot and Cabernet Sauvignon musts and young wines: impact of over-ripening[J]. Food Chemistry, 2018, 266: 245-253. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.06.022.
- [26] LEE S M, LIM H J, CHANG J W, et al. Investigation on the formations of volatile compounds, fatty acids, and  $\gamma$ -lactones in white and brown rice during fermentation[J]. Food Chemistry, 2018, 269: 347-354. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.07.037.
- [27] PONS A, MOUAKKA N, DELIERE L, et al. Impact of *Plasmopara viticola* infection of Merlot and Cabernet Sauvignon grapes on wine composition and flavor[J]. Food Chemistry, 2018, 239: 102-110. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.06.087.
- [28] KIM J S, CHUNG H Y. GC-MS analysis of the volatile components in dried boxthorn (*Lycium chinensis*) fruit[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2009, 52(5): 516-524. DOI:10.3839/jksabc.2009.088.
- [29] LU J, LI H, QUAN J, et al. Identification of characteristic aroma volatiles of Ningxia goji berries (*Lycium barbarum* L.) and their developmental changes[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(Suppl 1): S214-S227. DOI:10.1080/10942912.2017.1295254.
- [30] ZHU J C, XIAO Z B. Characterization of odor-active volatiles in hawthorn puree using thermal desorption system coupled to gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry and GC-flame photometric detector[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(46): 12296-12305. DOI:10.1021/acs.jafc.8b04636.
- [31] HERNÁNDEZ-ORTE P, IBARZ M J, CACHO J, et al. Effect of the addition of ammonium and amino acids to musts of Airen variety on aromatic composition and sensory properties of the obtained wine[J]. Food Chemistry, 2005, 89(2): 163-174. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.02.021.
- [32] LYTRA G, TEMPERE S, REVEL G D, et al. Impact of perceptive interactions on red wine fruity aroma[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(50): 12260-12269. DOI:10.1021/jf302918q.
- [33] SAERENS S M G, DELVAUX F R, VERSTREPEN K J, et al. Production and biological function of volatile esters in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Microbial Biotechnology, 2010, 3(2): 165-177. DOI:10.1111/j.1751-7915.2009.00106.x.
- [34] WATERHOUSE A L, SACKS G L, JEFFREY D W. Understanding wine chemistry[M]. Davis: John Wiley & Sons, 2017.
- [35] RAYNE S, FOREST K. Estimated carboxylic acid ester hydrolysis rate constants for food and beverage aroma compounds[J]. Nature Precedings, 2011: 1-18. DOI:10.1038/npre.2011.6471.1.
- [36] 朱保庆, 刘雅冉, 李娜, 等. 香气化合物信息[DB/OL]. 北京: 北京林业大学风味实验室, 2021. <http://foodflavorlab.cn/>.
- [37] MENDES-PINTO M M. Carotenoid breakdown products the norisoprenoids in wine aroma[J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 2009, 483(2): 236-245. DOI:10.1016/j.abb.2009.01.008.