

# 不同熏醅工艺对山西老陈醋香气成分的影响

李弘文<sup>1</sup>, 王旭苹<sup>2</sup>, 杨小兰<sup>1,\*</sup>

(1.山西大学生命科学学院, 山西 太原 030006; 2.华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510641)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术对蒸汽熏醅(120℃, 21 h)和传统炭火熏醅(80~90℃, 5 d) 2种山西老陈醋的香气成分动态分析。结果显示, 未熏醅醋中检出48种香气物质, 蒸汽熏醅后增加到83种, 而炭火熏醅后减少到46种, 其中杂环化合物在蒸汽熏醅21 h后增加了27种, 炭火熏醅5 d仅增加了2种。在2种熏醅工艺中, 随着熏醅时间延长, 酸、酯、酮类和醇类化合物总含量均呈现逐渐降低趋势, 与熏醅前比, 蒸汽熏醅21 h后分别降低了35.72%、68.14%、67.91%和57.87%, 炭火熏醅5 d分别降低了67.10%、76.00%、67.12%和71.84%; 总杂环和四甲基吡嗪含量均呈现增高趋势, 与熏醅前比, 蒸汽熏醅21 h后分别增高了21.58倍和56.07倍, 炭火熏醅5 d仅增高了0.09倍和0.39倍。蒸汽熏醅相比炭火熏醅不仅极大的缩短熏醅时间, 减少香气成分损失, 还可以显著提高杂环类香气的生成, 此工艺值得推广应用。

**关键词:** 山西老陈醋; 蒸汽熏醅工艺; 炭火熏醅工艺; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 香气成分

## Influence of Different Fumigation Processes on Aroma Compounds of Shanxi Aged Vinegar

LI Hongwen<sup>1</sup>, WANG Xuping<sup>2</sup>, YANG Xiaolan<sup>1,\*</sup>

(1. College of Life Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. School of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** This study evaluated the influence of different fumigation processes on aroma compounds of Shanxi aged vinegar. The aroma components of vinegars from steam fumigation (120℃ for 21 h) and traditional charcoal fumigation (80~90℃ for 5 days) were dynamically analyzed by headspace solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that 48 aroma compounds were identified before fumigation, and 83 compounds were detected after steam fumigation, while the number of compounds detected decreased to 46 after charcoal fumigation. Among them, the number of heterocyclic compounds detected in steam fumigated vinegar increased by 27 and by only 2 in charcoal fumigated vinegar. The amounts of acid, ester, ketone and alcohol compounds were gradually reduced by 35.72%, 68.14%, 67.91% and 57.87% after steam fumigation, and by 67.10%, 76.00%, 67.12% and 71.84% after charcoal fumigation, respectively. The amounts of total heterocyclic compounds and ligustrazine presented a gradual increase by 22.58 and 57.07 times after steam fumigation, and increased by only 9% and 39% after charcoal fumigation, respectively. Compared with charcoal fumigation, steam fumigation not only greatly shortened the fumigation time and reduced the loss of aroma components, but also facilitated the formation of heterocyclic aroma. The steam fumigation technology has a great potential for popularization and application.

**Key words:** Shanxi aged vinegar; steam fumigation; charcoal fumigation; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); aroma compounds

中图分类号: TS264.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)20-0090-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201520016

山西老陈醋的酿制技艺是国家级非物质文化遗产<sup>[1]</sup>, 熏醅是其独特的核心工序<sup>[2-3]</sup>。传统熏醅工艺是将发酵成熟醋醅放入陶缸中, 用地炕炭火加热(温度80~90℃), 每天依次倒缸, 熏至第5天醋醅变成黑褐色即可出缸, 结

束熏醅, 进行淋醋和陈化<sup>[4]</sup>。熏醅赋予了老陈醋独特的色泽和香味<sup>[3,5]</sup>。目前, 国内外对老陈醋熏醅的香气研究报道较少, 已有王爱莉等<sup>[5]</sup>报道了山西苦荞老陈醋在传统炭火熏醅过程中的香气生成规律, 共检出31种香气成分。

收稿日期: 2015-01-28

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31171748); 山西省科技攻关项目(20140321020-01)

作者简介: 李弘文(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术与功能食品。E-mail: lilingqion1221@126.com

\*通信作者: 杨小兰(1956—), 女, 教授, 本科, 研究方向为食品生物技术。E-mail: 13934214833@163.com

另外,苗志伟<sup>[6]</sup>、袁仲<sup>[7]</sup>等分别从山西老陈醋成品中检出了23种和43种香气成分。由于传统炭火熏醅工艺存在一定缺陷:熏醅生产周期长,倒缸劳动强度大,敞口熏醅醋酸挥发损失大,明火生产安全性差且污染严重等<sup>[4]</sup>。为了改进提升传统熏醅工艺,已有生产企业引用了机械化不锈钢夹层蒸汽熏醅罐进行熏醅,但由于缺乏对山西老陈醋熏醅呈香机制的深入系统研究,导致熏醅工艺的实施具有盲目性,对机械化蒸汽熏醅工艺香气的研究还未见报道。因此,本研究采用顶空固相微萃取(headspace-solid-phase microextraction, HS-SPME)结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术对老陈醋机械化蒸汽熏醅(120℃, 0~21 h)与传统炭火熏醅(80~90℃, 0~5 d)工艺过程中的香气成分进行动态分析,旨在比较和评价2种熏醅工艺对熏醅香气质量的影响,为进一步优化改进山西老陈醋熏醅工艺及提升产品质量提供科学依据。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

山西老陈醋熏醅 山西紫林醋业有限公司;老陈醋传统地缸炭火熏醅(80~90℃)第0、3、5天的醋醅;老陈醋不锈钢夹层熏醅罐蒸汽熏醅(120℃)第7、14、21小时的醋醅。

### 1.2 仪器与设备

手动SPME进样器、75 μm碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)萃取纤维头、20 mL顶空进样瓶 美国Supelco公司;GC7890-5975C型GC-MS联用仪(配有Dean Switch装置) 美国Agilent公司;DF-101C型集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市英峪予华仪器厂;BS224S电子天平 北京塞多利斯仪器系统有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 香气的萃取方法<sup>[6]</sup>

将75 μm CAR/PDMS萃取头在GC的进样口老化至无杂峰,老化温度250℃,时间30 min。称取3.0 g熏醅样品放入20 mL干净的顶空进样瓶中,再加入1.5 g氯化钠,4 mL蒸馏水和搅拌子,加盖密封,然后放在40℃水浴锅中保持10 min,将SPME纤维头插入顶空瓶中,使之与醅液面保持1.0 cm的距离,萃取温度40℃,萃取时间40 min,磁力搅拌速率50 r/min。

#### 1.3.2 GC条件

色谱柱:RTX-WAX柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序<sup>[8]</sup>:起始温度32℃,以3℃/min升至120℃,再以10℃/min升至250℃,保持10 min;载气(He)流速1.0 mL/min;进样口温度250℃;解吸5 min;不分流。

#### 1.3.3 MS条件

电子电离源;电子能量70 eV;传输线温度280℃;离子源温度250℃;四极杆温度150℃;质量扫描范围 $m/z$  18~500;数据采集速率1.56 scans/s。

#### 1.3.4 定性与定量分析

在1.3.2节和1.3.3节GC-MS联用分析条件下,将1.3.1节HS-SPME法萃取了易挥发性成分的萃取头插入GC进样口,250℃解吸5 min后进行色谱扫描,对检测的挥发性成分与NIST 05质谱库进行对比解析,根据匹配度初步确定各易挥发成分的结构,再结合实际成分进行定性。所得各挥发性成分含量以峰面积表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 老陈醋不同工艺熏醅过程中挥发性成分的动态分析

研究<sup>[9-11]</sup>表明,食醋中的香气成分繁多复杂,它们在恰当的配比条件下赋予了食醋特殊的芳香。本研究采用HS-SPME结合GC-MS联用法测定了山西老陈醋2种不同的熏醅工艺(炭火熏醅80~90℃, 0~5 d;蒸汽熏醅120℃, 0~21 h)熏制的醋醅中挥发性成分,其结果如表1所示,共检测出99种挥发性成分,其中包括19种酯类、13种醇类、11种酸类、8种酮类、6种醛类、31种杂环类和11种其他类化合物。熏醅前的醋醅检出48种香气物质,蒸汽熏醅后增加到83种,而炭火熏醅后减少到46种。熏醅后香气成分种类变化最大的是杂环类化合物的显著增加,由表1可知,熏醅前的醋醅中仅检出了4种杂环类物质,炭火熏醅5 d后杂环类增加到6种,蒸汽熏醅21 h后杂环类增加到31种,表明熏醅能显著增加杂环类化合物的生成。其原因可能是老陈醋熏醅以美拉德反应为主<sup>[12]</sup>,老陈醋的原料高粱、豌豆和大麦含有丰富的多糖、氨基酸等<sup>[13]</sup>,为美拉德反应提供了前体物质<sup>[14-15]</sup>,在熏醅中可生成大量的美拉德反应产物,如杂环类化合物<sup>[16-17]</sup>,它们能赋予老陈醋独特香味<sup>[6,9]</sup>。酸、酯、醇、酮和醛类化合物的种类在熏醅前后的变化不大。

### 2.2 不同工艺熏醅过程中酸、酯、酮类和醇类总含量的变化规律

酸、酯、酮类和醇类化合物是老陈醋最主要的呈香呈味成分。未熏醋醅的香气以酸类含量( $134.23\times10^8$ )最大,占香气总量( $363.86\times10^8$ )的36.89%,其中以乙酸含量( $116.88\times10^8$ )最高,占总酸量的87.07%。未熏的醋醅中酯类( $101.55\times10^8$ )占香气总量的27.91%,居于第2位,其中以乙酸乙酯含量( $45.49\times10^8$ )最高,占总酯量的44.80%,它为食品提供果香和酒香<sup>[8]</sup>;其次为酮类含量( $67.46\times10^8$ )占香气总量的18.54%,其中以3-羟基-2-丁酮含量( $46.02\times10^8$ )最高,占总酮量的68.22%,它为食品提供甜香和奶香<sup>[6]</sup>;醇类

表 1 不同熏醋工艺各种类香气成分含量的变化  
Table 1 Changes in aroma compounds of fumigated vinegars by different fumigation processes

| 物质名称                  | 保留<br>时间/min | 匹配度 | 熏醋前    | 炭火熏醋/d |       | 蒸汽熏醋/h |        |        |
|-----------------------|--------------|-----|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
|                       |              |     |        | 3      | 5     | 7      | 14     | 21     |
| 乙酸乙酯                  | 2.623        | 90  | 45.49  | 12.83  | 11.45 | 8.37   | 10.96  | 7.78   |
| 丁二酸单乙酯                | 7.371        | 59  |        |        | 0.19  |        | 1.00   | 1.07   |
| 乙酸3-甲基丁酯              | 7.878        | 72  | 15.04  | 7.53   | 0.54  |        |        |        |
| 2-甲基丙酸3-甲基丁酯          | 10.500       | 78  |        | 0.16   |       | 0.61   |        |        |
| 己酸乙酯                  | 12.172       | 96  | 4.42   | 5.38   |       | 1.96   | 1.06   | 0.81   |
| 乙酸己酯                  | 13.920       | 90  | 1.04   | 0.62   |       | 0.55   | 0.15   | 0.17   |
| 庚酸乙酯                  | 16.510       | 95  | 0.59   | 0.58   | 0.69  | 0.42   |        |        |
| 2-羟基丙酸乙酯              | 17.114       | 83  | 21.11  | 2.70   | 6.14  | 9.20   | 7.33   | 5.37   |
| 丁二酸二乙酯                | 18.732       | 72  | 1.54   | 0.66   |       | 3.72   | 4.63   | 4.47   |
| 2-羟基己酸乙酯              | 25.670       | 72  | 4.98   | 3.16   | 2.45  | 5.04   | 5.55   | 3.03   |
| 苯丁酸乙酯                 | 29.004       | 59  |        |        |       |        | 0.63   |        |
| 癸酸乙酯                  | 29.576       | 98  | 0.75   | 0.17   | 0.29  | 0.63   | 0.58   | 0.37   |
| 苯甲酸乙酯                 | 30.126       | 76  | 0.30   |        |       |        |        |        |
| 丁二酸二乙酯                | 30.612       | 90  | 0.74   | 0.98   | 0.73  | 1.07   | 1.35   | 0.94   |
| 1,3-二乙酰氧基丙烷           | 32.004       | 45  | 0.63   | 1.92   | 1.32  | 3.19   | 3.43   | 3.78   |
| 苯乙酸乙酯                 | 32.942       | 91  | 0.49   | 0.41   |       | 0.45   | 0.42   | 0.30   |
| 乙酸苯乙酯                 | 33.471       | 90  | 1.98   | 1.22   |       | 3.79   | 3.88   | 2.99   |
| 苯丙酸乙酯                 | 34.615       | 89  | 1.66   | 0.65   | 0.19  | 0.06   | 0.07   | 0.22   |
| 十六酸乙酯                 | 39.103       | 98  | 0.79   | 0.63   | 0.38  | 1.82   | 1.23   | 1.05   |
| 乙醇                    | 3.389        | 86  | 14.75  | 6.97   |       | 15.54  |        |        |
| 3-甲基丁醇                | 11.579       | 86  | 13.91  | 2.52   | 2.13  | 2.91   | 3.39   | 2.40   |
| 戊醇                    | 13.273       | 90  | 0.44   | 0.06   | 0.89  |        | 0.97   |        |
| 4-甲基3-丁醇              | 16.790       | 59  | 0.38   | 0.06   | 1.08  | 0.18   | 0.48   | 0.42   |
| 己醇                    | 17.664       | 90  | 1.95   |        |       |        |        |        |
| 3-乙氧基-1-丙醇            | 18.495       | 91  | 0.38   |        | 1.41  |        | 0.81   | 0.82   |
| 3-甲基-2-丁醇             | 20.685       | 80  | 0.56   | 0.15   | 0.11  | 0.43   |        |        |
| 2,3-丁二醇名称             | 25.519       | 91  | 0.46   | 0.88   | 1.12  | 3.17   | 1.45   | 1.18   |
| 反-2,3-丁二醇             | 27.073       | 91  | 1.29   | 0.92   | 1.19  | 2.12   | 1.10   | 1.22   |
| 2-辛醇                  | 27.569       | 53  | 0.18   | 0.06   | 0.12  | 0.31   |        |        |
| 丙二醇                   | 32.845       | 91  | 0.22   | 0.35   | 1.33  | 0.90   | 0.43   | 0.71   |
| 苯乙醇                   | 34.971       | 95  | 3.62   | 1.74   | 0.75  | 8.38   | 10.50  | 9.03   |
| 苯甲醇                   | 36.179       | 96  | 0.10   | 0.06   | 0.64  | 0.11   | 0.27   | 0.33   |
| 2,3-丁二酮               | 4.074        | 86  | 20.64  | 8.73   | 10.37 | 9.92   | 14.97  | 6.01   |
| 3,4-二甲基-2-戊酮          | 10.554       | 72  | 0.53   |        |       |        |        |        |
| 1-羟基-2-丁酮             | 14.209       | 78  |        |        |       |        |        | 0.14   |
| 3-羟基-2-丁酮             | 14.265       | 90  | 46.02  | 40.60  | 10.21 |        | 12.72  | 10.29  |
| 4-羟基-4-甲基-2-戊酮        | 17.783       | 53  |        | 0.50   | 0.81  |        | 2.14   | 2.32   |
| 2,5-己二酮               | 28.303       | 70  |        | 1.11   | 0.64  | 0.64   | 0.29   | 2.05   |
| 苯乙酮                   | 29.479       | 65  |        | 0.59   | 0.15  | 0.25   | 0.50   | 0.43   |
| 苯丙酮                   | 31.626       | 87  | 0.27   | 0.21   |       | 0.13   | 0.38   | 0.41   |
| 3-甲基丁醛                | 3.012        | 70  |        |        | 1.13  |        |        | 22.77  |
| 己醛                    | 9.599        | 83  |        |        |       |        | 1.55   | 0.86   |
| 壬醛                    | 19.218       | 96  | 0.21   | 0.34   | 0.30  | 0.37   | 0.37   | 0.53   |
| 苯甲醛                   | 24.321       | 97  | 3.75   | 4.79   | 1.54  | 6.76   | 14.18  | 77.72  |
| 苯乙醛                   | 29.187       | 93  | 0.54   | 0.61   | 0.70  | 0.64   | 1.44   | 0.55   |
| 5-甲基-2-苯基-2-己醛        | 37.129       | 93  |        |        |       |        | 0.40   | 0.34   |
| 乙酸                    | 21.236       | 94  | 116.88 | 136.75 | 41.04 | 133.28 | 66.64  | 68.81  |
| 丙酸                    | 25.249       | 98  | 3.74   | 4.96   | 0.49  | 5.02   | 3.15   | 2.99   |
| 2-甲基丙酸                | 26.544       | 90  | 2.87   |        |       |        |        |        |
| 戊酸                    | 28.972       | 69  | 0.12   |        |       |        |        |        |
| 3-甲基丁酸                | 30.331       | 72  | 9.26   | 11.32  | 1.81  | 8.78   | 10.27  | 9.21   |
| 3-甲基-2-丁烯酸            | 33.061       | 96  |        | 0.21   |       | 0.15   | 0.20   | 0.23   |
| 4-甲基戊酸                | 33.223       | 91  |        | 0.42   |       | 0.34   | 0.79   | 0.88   |
| 己酸                    | 33.924       | 90  |        | 1.07   | 0.22  | 2.19   | 2.89   | 2.40   |
| 庚酸                    | 35.489       | 93  | 0.13   | 0.25   |       | 0.24   | 0.27   | 0.19   |
| 辛酸                    | 36.848       | 93  | 0.31   | 0.56   | 0.12  | 0.56   | 0.42   | 0.31   |
| 苯甲酸                   | 40.776       | 95  | 0.92   | 1.58   | 0.48  | 1.92   | 1.87   | 1.26   |
| 三甲基恶唑                 | 10.834       | 95  |        | 0.53   | 0.47  | 3.84   | 4.71   | 4.08   |
| 甲基吡嗪                  | 13.478       | 38  |        |        |       |        | 0.95   | 1.01   |
| 乙基吡嗪                  | 16.466       | 94  |        |        |       |        | 0.39   | 0.40   |
| 2,5-二甲基吡嗪             | 17.030       | 91  |        |        |       |        | 0.28   | 0.30   |
| 2,6-二甲基吡嗪             | 17.178       | 91  |        |        |       |        | 0.35   | 0.39   |
| 4,5-二甲基-2-异丙基恶唑       | 17.297       | 53  |        |        |       |        | 0.30   | 0.31   |
| 2-乙基-5-甲基吡嗪           | 18.991       | 97  |        |        |       |        | 0.22   | 0.30   |
| 三甲基吡嗪                 | 19.563       | 94  |        |        |       | 0.33   | 6.07   | 7.34   |
| 1-乙基吡嗪                | 20.426       | 38  |        |        |       |        | 0.21   | 0.20   |
| 糠醛                    | 22.001       | 97  | 16.53  | 19.50  | 16.57 | 22.08  | 252.28 | 277.98 |
| 四甲基吡嗪                 | 22.638       | 96  | 0.56   | 1.23   | 0.78  | 20.12  | 30.66  | 31.96  |
| 甲基糠基硫醚                | 23.091       | 95  |        |        |       |        | 0.38   | 1.04   |
| 咪唑-2-甲酸               | 23.577       | 80  |        |        |       | 0.65   | 0.63   | 0.70   |
| 2-乙酰基呋喃               | 23.739       | 91  | 0.20   |        |       | 4.08   | 6.90   | 8.26   |
| 2-丁基呋喃                | 24.494       | 64  |        | 0.23   | 0.22  | 1.78   | 1.90   | 2.13   |
| 乙酸糠酯                  | 25.368       | 96  |        |        |       |        | 1.48   | 1.28   |
| 5-甲基糠醛                | 26.566       | 96  |        |        | 0.71  | 17.01  | 28.85  | 33.02  |
| 呋喃基丙酮                 | 26.717       | 87  |        |        |       | 1.00   | 2.02   | 2.67   |
| 1-乙酰基吡啶               | 27.72        | 96  |        |        |       | 0.25   | 0.33   | 0.36   |
| 1-乙基-2-噻基吡咯           | 27.936       | 87  |        |        |       | 0.15   | 0.29   | 0.33   |
| 2-呋喃甲醇                | 30.105       | 97  |        | 0.32   |       | 2.03   | 1.30   | 1.04   |
| 2-噻吩甲醛                | 30.752       | 94  |        |        |       | 0.28   | 0.39   | 0.38   |
| 糠偶酰                   | 32.683       | 64  |        |        |       |        | 0.35   | 0.28   |
| 1,2-二氢-3-噻基-1,2,4-三氮唑 | 33.708       | 40  | 0.03   |        |       | 0.25   | 0.36   | 0.24   |
| 2,5-二氢-3,5-二甲基-呋喃酮    | 33.816       | 86  |        |        |       | 0.09   | 0.24   | 0.35   |
| 2-呋喃基丙醛               | 34.064       | 99  |        |        |       |        | 0.63   | 0.63   |
| 3,4-二甲基-1H-吡咯-2-甲醛    | 34.168       | 64  |        |        |       | 0.82   | 1.04   | 1.08   |
| 4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮    | 34.841       | 94  |        |        |       |        |        | 9.03   |
| 2-乙酰基吡咯               | 35.769       | 95  |        | 0.16   | 0.15  | 1.52   | 2.21   | 2.52   |
| 2-噻基吡咯                | 36.460       | 95  |        |        |       | 0.61   | 0.99   | 1.32   |
| 1-甲基-2-噻基吡咯           | 37.377       | 90  |        |        |       | 0.23   | 0.25   | 0.21   |
| 苯乙烯                   | 13.186       | 91  |        |        |       |        | 0.38   | 0.30   |
| 二甲基三硫醚                | 18.247       | 97  |        |        |       |        | 1.57   | 0.23   |
| 烯丙基甲基硫醚               | 29.004       | 86  |        |        |       |        |        | 0.73   |
| 3-甲硫基丙醇               | 31.507       | 81  |        |        |       |        | 0.57   | 0.65   |
| 4-乙基间苯二酚              | 31.766       | 81  |        |        |       |        | 0.48   | 0.50   |
| 3-甲基-1,2-环戊二酮         | 33.611       | 95  |        |        |       |        | 0.20   | 0.22   |
| 甲基环戊烯醇酮               | 33.622       | 93  |        | 0.09   |       | 0.16   |        |        |
| 2-甲氧基苯酚               | 34.161       | 96  |        | 0.31   | 0.58  | 0.55   | 1.09   |        |
| $\alpha$ -乙缩醛-苯基甲醛    | 35.241       | 96  |        |        |       |        | 0.69   |        |
| 2-甲氧基-4-甲基苯酚          | 35.586       | 97  |        | 0.15   | 0.11  | 0.20   | 0.19   | 0.16   |
| 2-甲氧基-4-乙基苯酚          | 36.557       | 93  |        | 0.55   | 0.41  | 0.81   | 0.81   | 0.64   |

注：各香气成分含量以（峰面积 $\times 10^8$ ）表示。下表同。

( $38.24 \times 10^8$ ) 占香气总量的10.51%, 其中以乙醇含量( $14.75 \times 10^8$ )最高, 占总醇量的38.57%。2种工艺熏醅过程中酸、酯、酮和醇类化合物总含量的变化规律如表2和图1所示。无论传统炭火熏醅还是蒸汽熏醅工艺, 随着熏醅时间的延长, 总酸含量均呈先升高后降低的趋势(图1A)。与熏醅前相比, 蒸汽熏醅7 h后总酸含量( $152.48 \times 10^8$ )升高了13.60%, 熏醅21 h后( $86.28 \times 10^8$ )降低了35.72%; 炭火熏醅3 d后总酸含量( $157.12 \times 10^8$ )升高了17.05%, 熏醅5 d后( $44.16 \times 10^8$ )降低了67.10%; 酯、酮和醇类总含量在2种工艺熏醅过程中均呈现逐渐降低的趋势(图1B、C和D)。蒸汽熏醅21 h后, 酯、酮和醇类总含量( $32.35 \times 10^8$ 、 $21.65 \times 10^8$ 和 $16.11 \times 10^8$ )比熏醅前分别降低了68.14%、67.91%和57.87%; 炭火熏醅5 d后, 酯、酮和醇类总含量( $24.37 \times 10^8$ 、 $22.18 \times 10^8$ 和 $10.77 \times 10^8$ )比熏醅前分别降低了76.00%、67.12%和71.84%。已有韩庆辉等<sup>[18]</sup>的研究报道了凉州熏醅在传统炭火熏醅中, 总酯和总醇含量随着熏醅时间的延长呈现逐渐降低趋势, 本实验结果与此相一致。分析其原因, 可能是因为这些化合物在熏醅高温条件下分解、挥发或转化所致<sup>[9,18-20]</sup>。

表2 不同熏醅工艺酸、酯、酮类和醇类香气成分总含量的变化分析  
Table 2 Changes in total contents of acids, esters, ketones and alcohols during fumigation by different fumigation processes

| 物质类别 | 未熏醅           | 炭火熏醅/d             |                    |                    | 蒸汽熏醅/h             |                    |  |
|------|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
|      |               | 3                  | 5                  | 7                  | 14                 | 21                 |  |
| 总酸   | 134.23<br>(0) | 157.12<br>(17.05%) | 44.16<br>(-67.10%) | 152.48<br>(13.60%) | 86.50<br>(-35.72%) | 86.28<br>(-35.72%) |  |
| 总酯   | 101.55<br>(0) | 39.60<br>(-61.00%) | 24.37<br>(-76.00%) | 40.88<br>(-59.74%) | 42.27<br>(-58.38%) | 32.35<br>(-68.14%) |  |
| 总酮   | 67.46<br>(0)  | 51.74<br>(-23.30%) | 22.18<br>(-67.12%) | 10.94<br>(-83.78%) | 31.00<br>(-54.05%) | 21.65<br>(-67.91%) |  |
| 总醇   | 38.24<br>(0)  | 13.77<br>(-63.99%) | 10.77<br>(-71.84%) | 34.05<br>(-10.96%) | 19.40<br>(-49.27%) | 16.11<br>(-57.87%) |  |

注: 括号内数字表示与未熏醅相比, 各类别香气物质总含量增减的比例, 表3同。

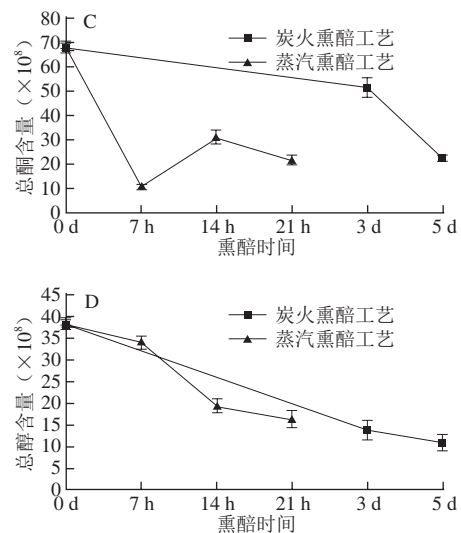
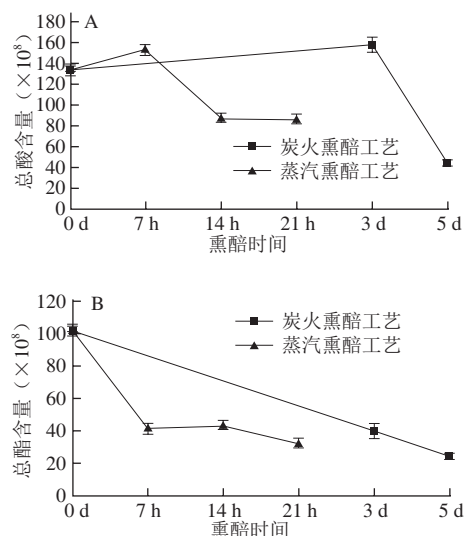


图1 不同工艺熏醅过程中酸(A)、酯(B)、酮(C)类和醇(D)类总含量的变化规律

Fig.1 Variations in total contents of acids, esters, ketones and alcohols during fumigation by different fumigation processes

2种熏醅工艺对酸、酯、醇类和酮类香气总含量的影响: 与炭火熏醅5 d相比, 蒸汽熏醅21 h酯、醇类和酸类总含量分别提高了32.75%、49.58%和95.38%, 总酮含量与炭火熏醅5 d相近, 表明蒸汽熏醅不仅能显著缩短熏醅时间, 还能有效减少香气成分的损失。分析其原因可能是蒸汽熏醅设备采用的不锈钢夹层罐360° 旋转密闭翻醅, 减少了醅醅中挥发性香气成分的损失, 而传统炭火熏醅设备采用敞口缸每日翻醅造成了香气成分挥发逸散。

2.3 不同工艺熏醅过程中总杂环类和四甲基吡嗪含量的变化规律

表3 不同熏醅工艺总杂环类和四甲基吡嗪含量的变化分析  
Table 3 Changes in the contents of total heterocyclic compounds and ligustrazine during fumigation by different fumigation processes

| 物质类别  | 未熏醅          | 炭火熏醅/d            |                  |                      | 蒸汽熏醅/h                |                       |  |
|-------|--------------|-------------------|------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|--|
|       |              | 3                 | 5                | 7                    | 14                    | 21                    |  |
| 总杂环   | 17.32<br>(0) | 21.97<br>(26.85%) | 18.90<br>(9.12%) | 77.12<br>(345.27%)   | 346.96<br>(1 903.23%) | 391.14<br>(2 158.31%) |  |
| 四甲基吡嗪 | 0.56<br>(0)  | 1.23<br>(119.64%) | 0.78<br>(39.29%) | 20.12<br>(3 492.86%) | 30.66<br>(5 375.00%)  | 31.96<br>(5 607.14%)  |  |

分析结果(表1)表明, 熏醅中产生的杂环类化合物主要包括糠醛、吡嗪和呋喃类等具有特殊香味的风味物质<sup>[9-10,19]</sup>。其中四甲基吡嗪不但具有低风味阈值、可为食品提供咖啡香、坚果香和烘烤香气<sup>[6,20-21]</sup>, 又具有降血压、抗血栓和清除自由基<sup>[9,22]</sup>作用而成为关注点。新制定的山西老陈醋产品质量标准GB/T 19777—2013《地理标志产品: 山西老陈醋》中特别增加了“川芎嗪(即四甲基吡嗪)”这一功能性指标<sup>[23]</sup>。对传统炭火熏醅和蒸汽熏醅过程中总杂环类和四甲基吡嗪含量的变化规律进行了分析, 结果如表3和图2所示。在蒸汽熏醅过



程中,随着熏醃时间的延长,总杂环和四甲基吡嗪含量呈现快速升高趋势,熏醃21 h后其含量( $391.14 \times 10^8$ 和 $31.96 \times 10^8$ )比熏醃前( $17.32 \times 10^8$ 和 $0.56 \times 10^8$ )分别增加了21.58倍和56.07倍;在炭火熏醃过程中,随着熏醃时间的延长,总杂环和四甲基吡嗪含量呈现了缓慢的先升高后降低趋势,熏醃第3天达到最高量( $21.97 \times 10^8$ 和 $1.23 \times 10^8$ ),比熏醃前分别增加了0.27倍和1.20倍,之后其含量逐渐减少,熏醃5 d后其含量( $18.90 \times 10^8$ 和 $0.78 \times 10^8$ )比熏醃前仅增高了0.09倍和0.39倍,分析其原因可能是炭火熏醃3 d后它们的生成量小于每日翻醃的挥发损失量。

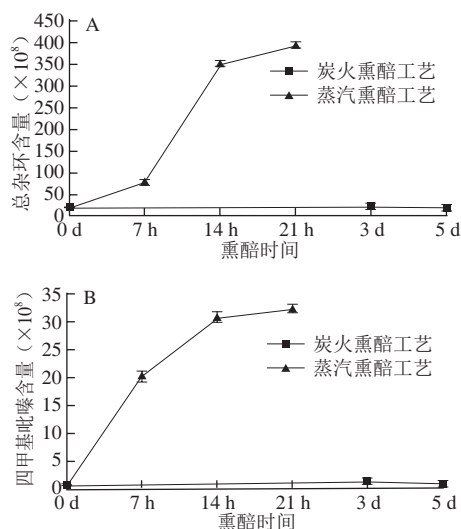


图2 不同工艺熏醃过程中总杂环类(A)和四甲基吡嗪(B)含量的变化规律

Fig.2 Variations in the contents of total heterocyclic compounds and 4-methylpyridine during fumigation by different fumigation processes

由图2可知,与炭火熏醃5 d相比,蒸汽熏醃21 h杂环类总含量和四甲基吡嗪含量分别提高了19.76倍和39.97倍,表明蒸汽熏醃可在大幅缩短熏醃时间(时间减少了82%)的前提下,显著提高香气成分杂环类和四甲基吡嗪的生成量。其原因可能是熏醃发生了美拉德反应,而温度是影响美拉德反应的主要因素<sup>[24-26]</sup>。据研究<sup>[26-27]</sup>报道温度每提高10℃,美拉德反应速度可增大3~5倍。蒸汽熏醃温度(120℃)远高于炭火熏醃温度(80~90℃),致使其美拉德反应速度大大加快,美拉德反应产物杂环类和四甲基吡嗪的生成量显著增加。

### 3 结论

老陈醋熏醃中共检出99种挥发性成分,熏醃对香气成分最明显的影响是杂环化合物种类和含量显著增加。熏醃过程中香气成分的变化规律:无论传统炭火熏醃还是蒸汽熏醃工艺,随着熏醃时间的延长,总酸含量均呈先升高后降低的趋势,酯、酮和醇类总含量均呈现逐渐

降低的趋势。蒸汽熏醃过程中,随着熏醃时间的延长,总杂环和四甲基吡嗪含量呈现快速升高趋势,在炭火熏醃过程中,总杂环和四甲基吡嗪含量均呈现了缓慢的先升高后降低趋势。2种工艺熏醃效果的比较:与炭火熏醃工艺相比,蒸汽熏醃工艺不仅可以大幅度缩短熏醃时间,而且能有效减少酸、酯、酮和醇类等香气成分的损失,并可以显著提高杂环类和四甲基吡嗪的生成量。老陈醋蒸汽熏醃工艺值得推广应用。

### 参考文献:

- [1] 山西老陈醋入选国家首批非遗保护示范基地[J]. 大众标准化, 2011(8): 60.
- [2] 毛立新,郭洁丽,杨小兰. 同步荧光光谱法鉴别山西老陈醋[J]. 食品科学, 2014, 35(4): 77-81. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201404016.
- [3] 张茜,赵红年,李丽华,等. 浅谈熏醃工艺[J]. 中国酿造, 2013, 32(12): 125-127.
- [4] 李久长,马挺军. 山西老陈醋熏醃工艺研究[J]. 中国酿造, 2005, 24(8): 31-33.
- [5] 王爱莉,宋焕禄,王丽丽,等. 熏醃对山西苦荞老陈醋香气成分的影响[J]. 中国调味品, 2011, 36(10): 93-96.
- [6] 苗志伟,刘玉平,黄明泉,等. HS-SPME和GC/MS联用分析山西老陈醋中挥发性香味成分[J]. 中国食品学报, 2011, 11(8): 197-202.
- [7] 袁仲,李哲斌. 气相色谱/质谱法联用分析山西老陈醋香味成分[J]. 中国调味品, 2011, 36(5): 105-108.
- [8] 孙宗保,赵杰文,邹小波,等. HS-SPME/GC-MS/GC-O对镇江香醋特征香气成分的确定[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2010, 31(2): 140-144.
- [9] 苗志伟,刘玉平,陈海涛,等. 两种陈醋期山西老陈醋挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 380-384.
- [10] 蔡妙颜,肖凯军,袁向华. 美拉德反应与食品工业[J]. 食品工业科技, 2003, 24(7): 90-93.
- [11] 黄群,麻成金,余估,等. 湘西原香醋香气成分的GC-MS分析[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 260-261.
- [12] 黄永涛,卢红梅,崔云,等. 食醋中美拉德反应的探讨[J]. 中国调味品, 2010, 35(9): 29-33.
- [13] 赵玉梅. 基于川芎嗪的山西老陈醋质量分析与评估研究[D]. 太原: 山西大学, 2013.
- [14] 李亚丽,刘晓徐,郑培华,等. 美拉德反应研究进展[J]. 食品科技, 2012, 37(9): 82-87.
- [15] SU Guowan, ZHENG Lin, CUI Chun, et al. Characterization of antioxidant activity and volatile compounds of Maillard reaction products derived from different peptide fractions of peanut hydrolysate[J]. Food Research International, 2011, 44(10): 3250-3258.
- [16] XU Qianqian, LIU Jianbin, SONG Huanlu, et al. Formation mechanism of volatile and non-volatile compounds in peptide-xylose Maillard reaction[J]. Food Research International, 2013, 54: 693-690.
- [17] YONATHAN A, ASAHIO K, MASAMI M, et al. Changes in the physicochemical characteristics, including flavour components and Maillard reaction products, of non-centrifugal cane brown sugar during storage[J]. Food Chemistry, 2014, 149(8): 170-177.
- [18] 韩庆辉,贾建民,宋勇强,等. 凉州熏醋熏醃前后挥发性成分的变化[J]. 食品工业科技, 2012, 33(22): 146-151.
- [19] 李淑荣,王丽,张春红,等. 烘烤花生中关键香味化合物的研究[J]. 中国农业科学, 2010, 43(15): 3199-3203.
- [20] 杨晰,杨继涛,乔海军. 云晓熏醋香味成分的GC-MS分析[J]. 中国酿造, 2010, 29(9): 149-151.
- [21] LU Zhenming, XU Wei, YU Ninghua, et al. Recovery of aroma compounds from Zhenjiang aromatic vinegar by supercritical fluid extraction[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2011, 46(7): 1508-1514.
- [22] 冯斌,陈树俊,姜慧,等. 山西老陈醋中川芎嗪生成趋势分析[J]. 农产品加工: 创新版, 2011(9): 69-74.
- [23] 国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会. GB/T 19777—2013 地理标志产品山西老陈醋[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [24] 吴少雄, van BOEKE M A J S, MARTINS I F S, 等. 温度对美拉德反应的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(7): 63-66.
- [25] 吴惠玲,王志强,韩春,等. 影响美拉德反应的几种因素研究[J]. 现代食品科技, 2010, 26(5): 441-444; 440.
- [26] JIANG Zhanmei, WANG Lizhe, CHE Hongxia, et al. Effects of Temperature and pH on angiotensin- I -converting enzyme inhibitory activity and physicochemical properties of bovine casein peptide in aqueous Maillard reaction system[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59(1): 35-42.
- [27] 阚建全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2008: 116.