

陈建红, 沈海锋, 杨明, 等. 陈酿时间对玫瑰醋挥发性风味物质的影响 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 270–276. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030281

CHEN Jianhong, SHEN Haifeng, YANG Ming, et al. Effect of Aging Time on Volatile Flavor Substances of Rosy Vinegar[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(3): 270–276. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030281

· 分析检测 ·

陈酿时间对玫瑰醋挥发性风味物质的影响

陈建红^{1,*}, 沈海锋², 杨明³, 嵇国华⁴, 冯伟^{2,5}, 翁云丹⁵, 徐光亮⁵, 陈雅琴²

(1. 浙江商业职业技术学院, 浙江杭州 310000;

2. 浙江五味和食品有限公司, 浙江杭州 310000;

3. 杭州郝姆斯食品有限公司, 浙江杭州 310000;

4. 杭州松鲜鲜自然调味品有限公司, 浙江杭州 310000;

5. 杭州市食品酿造有限公司, 浙江杭州 310000)

摘要: 为研究不同陈酿时间对玫瑰醋挥发性风味物质的影响, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)、主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和层次聚类分析 (hierarchical clustering analysis, HCA) 对新醋、一年陈、三年陈、十年陈样品进行理化及挥发性风味成分分析。结果表明, 陈酿能提高还原糖和氨基酸态氮的含量, 促进玫瑰醋风味和色泽的形成。通过 HS-SPME-GC-MS 检测到玫瑰醋中共有 79 种挥发性风味物质, 其中大部分酯类物质在陈酿过程中被降解, 而羰基化合物和吡嗪类物质含量在陈酿期间上升显著。利用气味阈值计算出玫瑰醋中共有 13 种气味活性值大于 1 的挥发性化合物, 且不同陈酿期主要呈味化合物存在差异。通过主成分和聚类分析发现不同陈酿期玫瑰醋样品间分离明显, 表明陈酿时间对玫瑰醋挥发性物质组成具有重要影响。

关键词: 陈酿, 玫瑰醋, 挥发性风味物质

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)03-0270-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030281



本文网刊:

Effect of Aging Time on Volatile Flavor Substances of Rosy Vinegar

CHEN Jianhong^{1,*}, SHEN Haifeng², YANG Ming³, JI Guohua⁴, FENG Wei^{2,5}, WENG Yundan⁵,
XU Guangliang⁵, CHEN Yaqin²

(1. Zhejiang Institute of Commercial Technology, Hangzhou 310000, China;

2. Zhejiang Wuweihe Food Co., Ltd., Hangzhou 310000, China;

3. Hangzhou Haomusi Food Co., Ltd., Hangzhou 310000, China;

4. Hangzhou Songxianxian Natural Condiments Co., Ltd., Hangzhou 310000, China;

5. Hangzhou Food Brewing Co., Ltd., Hangzhou 310000, China)

Abstract: To investigate the effects of different aging times on the volatile flavor substances of rosy vinegar, headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) were used to investigate the physicochemical and volatile flavor components of fresh, one-year-old, three-year-old and ten-year-old samples. The results showed that the content of reducing sugars and amino acid nitrogen increased during aging, and promoted the flavor and color development of rosy vinegar. A total of 79 volatile flavor substances were detected in rosy vinegar by HS-SPME-GC-MS, among which most of the esters were degraded during aging, while the content of carbonyl compounds and pyrazines increased significantly during aging. 13 volatile compounds with odor activity value greater than 1 were calculated in rosy vinegar by odor threshold value, and the main odor-presenting compounds differed in different aging periods. Principal component and cluster analyses revealed significant separation among the rosy vinegar samples at different aging periods, indicated that the aging time has an important influence on the composition of volatile substances in rosy vinegar.

收稿日期: 2023-03-28

作者简介/通信作者*: 陈建红 (1990-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向: 食品工程, E-mail: 625243945@qq.com。

Key words: aging; rosy vinegar; volatile flavor substances

浙江玫瑰醋是一种传统的中国食醋, 因具有美丽的玫瑰色泽和细腻的风味广泛流行于我国东南部地区^[1]。与山西陈醋、正荣米醋等中国名醋不同, 玫瑰醋采用液体静态发酵技术生产。粳米在浸泡和蒸制后, 在室温下自然冷却, 然后转移到圆缸中。玫瑰醋发酵微生物来源于空气中和草缸盖中, 这些微生物在米饭上生长繁殖, 分解米饭中的淀粉形成可发酵性糖, 这个过程称为“发花”阶段。糖化阶段结束后, 按米饭: 水以 1:3 的比例向缸中加水, 开始进行液态发酵。经过三四个月的发酵, 米饭彻底液化, 当醋液酸度达到 5%~6% 而且酸度不随时间上升时, 添加 2%~3% 食盐结束醋酸发酵, 进入后期陈酿, 最后经压榨、杀菌得到玫瑰醋成品^[2]。

陈酿是食醋生产的一个重要步骤, 在此阶段, 挥发性化合物之间产生相应化学反应促进一些新的化合物合成, 如酯类、吡嗪类等^[3]。国外研究大多集中在评估容器材料例如玻璃瓶、橡木、樱桃桶和木桶等在陈酿过程中对食醋风味的影响, 国内则集中于研究陈酿年份对食醋的影响以及探寻新的催陈工艺。Chanivet 等^[4]评估了三种类型的橡木(即西班牙橡木、美国橡木和法国橡木)对雪莉醋在陈酿时香气的影响, 以找到最合适陈酿容器。Al-Dalali 等^[5]报道称, 在正荣米醋陈酿期间形成了甲基吡嗪、三甲基吡嗪、苯乙酮和 2-乙酰基-3-乙基吡嗪, 使正荣米醋的香气特征发生变化。杜大钊等^[5]采用 SPME-GC-MS 解析四川麸醋陈酿过程中的挥发性风味物质, 四川麸醋主要挥发性风味物质数量在陈酿后上升到 44 种。

关于玫瑰醋风味成分的研究已有初步的报告^[6]。然而, 关于玫瑰醋主要成分在长时间的陈酿过程中变化的研究报道较少。因此, 本文旨在利用现代分析方法研究玫瑰醋不同陈酿时间理化特征及陈酿过程中挥发性风味物质变化, 揭示玫瑰醋陈酿过程中主要成分的形成和变化规律, 为玫瑰醋风味物质研究提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玫瑰醋 浙江五味和食品酿造有限公司提供, 采集传统不同陈酿期的样品(当年新醋、一年陈、三年陈、十年陈); 氢氧化钠、碱性酒石酸铜、葡萄糖分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 2-乙基丁酸色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

7890A-5975C GC-MS 联用仪 美国 Agilent 公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头 美国 Supelco 公司; FE20 pH 计 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; HH-6 数显恒温水浴锅 常州国华电器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 理化指标测定 还原糖: 参照国家标准《GB/T

50097-2003 食品中还原糖的测定》中斐林试剂直接滴定法; pH: 采用 pH 计指示电位滴定法测定; 酸度: 参照国家标准《GB/T 1256-2008 食品中酸度的测定》; 氨基酸态氮: 参照国家标准《GB 5009.235-2016 食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定》; 色率: 参考崔云等^[7]的方法。

1.2.2 挥发性风味物质测定 参考 Fang 等^[2]的方法, 并稍作修改。吸取 12.5 mL 玫瑰醋样品至 20 mL 顶空瓶中, 加入 2 μL 2-辛醇(内标, 1.6 g/L), 用硅隔膜紧密覆盖后在 50 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 30 min。将萃取头插入顶空瓶的顶部空间, 萃取 30 min。提取后, 将萃取头注入 GC 入口, 210 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 15 min。

a. 初始温度设置为 40 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min 后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升高到 100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升高到 210 $^{\circ}\text{C}$ 。氦气的流速为 1.1 mL/min。电压为 70 eV, 扫描范围为 33~500 m/z。离子源: EI, 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$, 质量数扫描范围: 33~500 amu。

b. 通过质谱分析未知化合物, 并通过保留时间与 NIST 14 文库比较定性。将挥发性香气物质的色谱峰面积与内标物质的色谱峰值面积进行比较, 计算出挥发性化合物相对于内标物的含量, 内标物质是系统中挥发性成分的相对含量(报告了正负匹配度大于 800 的物质)。计算公式如下:

$$C = A \times C_i / A_i$$

式中, C 为挥发性物质的浓度, A 为挥发性物质色谱峰面积; C_i 为内标 2-辛醇的浓度, A_i 为内标准 2-辛醇的色谱峰面积。

1.2.3 OAV 值计算 利用气味活性值(odor activity values, OAV)测定玫瑰醋陈酿阶段的特征香气成分。当化合物的 OAV 值大于或等于 1 时, 这些化合物可以被鉴定为特征芳香化合物, 其中 $\text{OAV} = \text{质量浓度} / \text{气味阈值}$, 阈值取自文献中。

1.3 数据处理

使用 SPSS 24.0 方差分析, 显著性水平为 0.05。使用 Origin 2018 绘制图片, 使用 SIMCA 14.1 进行主成分和聚类分析。所有分析重复 3 次, 以确保准确性。

2 结果与分析

2.1 玫瑰醋理化指标的分析

由表 1 可得, 玫瑰醋在陈酿过程中还原糖、酸度、氨基酸态氮的含量随着陈酿时间的延长而增加。还原糖是玫瑰醋甜味的主要来源, 新醋中还原糖含量为 1.50 ± 0.03 g/100 mL, 陈酿一年、三年和十年后分别达到 1.58 ± 0.05 、 2.75 ± 0.01 、 2.97 ± 0.03 g/100 mL, 表明陈酿过程玫瑰醋中的淀粉原料仍会在微生物的作用下进一步分解。陈酿三年后, 玫瑰醋酸度增加显著($P < 0.05$), 主要的变化可能是由陈酿过程水分的挥

表 1 不同陈酿期玫瑰醋的理化指标

Table 1 Physicochemical indexes of rosy vinegar with different aging time

理化指标	新醋	一年陈	三年陈	十年陈
pH	2.87±0.03 ^a	2.87±0.01 ^a	2.91±0.01 ^a	2.87±0.01 ^a
还原糖(g/100 mL)	1.50±0.03 ^b	1.58±0.05 ^b	2.75±0.01 ^a	2.97±0.03 ^a
酸度(g/100 mL)	4.56±0.20 ^b	4.56±0.11 ^b	4.84±0.06 ^a	4.97±0.13 ^a
氨基酸态氮(g/100 mL)	0.082±0.001 ^d	0.091±0.003 ^c	0.116±0.005 ^b	0.136±0.002 ^a
色率	29473.68±68.49 ^d	32105.26±120.02 ^c	34473.68±103.68 ^b	49736.84±154.33 ^a

注: 同行数据上标不同字母表明存在显著性差异($P<0.05$), 表2同。

发引起的。氨基酸态氮主要指玫瑰醋中游离氨基酸的含量, 影响玫瑰醋鲜味。陈酿过程中原料的蛋白质在微生物的作用下分解成游离氨基酸, 使得玫瑰醋中氨基酸态氮含量有所上升, 在陈酿十年后可以达到 0.136 ± 0.002 g/100 mL。氨基酸态氮含量的增加不仅可以增加玫瑰醋本身的鲜味, 还可以平衡乙酸带来的刺激感。玫瑰醋色泽的形成主要来源于还原糖和氨基通过美拉德反应产生的中间产物和焦糖化产物, 例如类黑精等色素类物质^[7]。陈酿后玫瑰醋色率显著提高($P<0.05$), 使得玫瑰醋色泽更加红润鲜亮。

2.2 玫瑰醋挥发性风味物质的分析

利用 HS-SPME-GC-MS 对玫瑰醋不同陈酿阶段样品中挥发性化合物进行测定, 结果如图 1 和表 2 所示。在所有样品中初步鉴定出 79 种挥发性风味化合物。将已鉴定的化合物分为几个化学组, 包括醇类(7 种)、酯类(20 种)、酸类(12 种)、醛类(12 种)、酮类(9 种)、杂环类(17 种)和酚类(2 种)。从表 2 可以清楚地看出, 一些化合物在陈酿过程中消失, 而一些物质则在陈酿过程中产生。

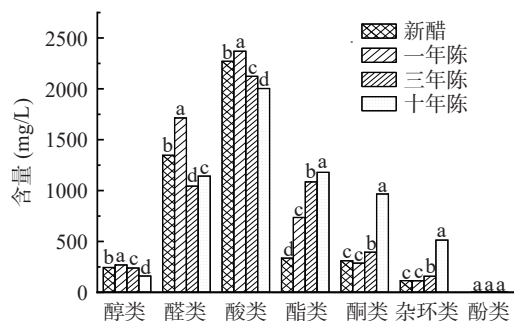


图 1 玫瑰醋陈酿过程挥发性化合物组分含量变化

Fig.1 Changes in the content of volatile compound components during the aging of rosy vinegar

注: 图中不同小写字母表示同一组分在不同陈酿过程中差异显著 $P<0.05$ 。

玫瑰醋中含量较高的醇类物质包括有乙醇、苯乙醇和 2,3-丁二醇。乙醇主要是在发酵前期由酵母代谢产生, 是乙酸以及乙酸乙酯等的前体物质。乙醇浓度随着陈酿而显著降低($P<0.05$), 其浓度从 109.87 ± 2.68 mg/L (新醋) 降至 65.82 ± 2.87 mg/L (三年陈), 后降低到 3.5 ± 0.68 mg/L (十年陈)。乙醇的这种减少可能归因于挥发过程, 或者归因于在陈酿过程中与醛相互作用形成缩醛化合物。相比之下, 2,3-丁

二醇的浓度分别从新醋的 21.95 ± 1.06 mg/L 增加到陈酿一年的 43.52 ± 0.59 mg/L, 再到陈酿十年的 69.3 ± 8.37 mg/L。玫瑰醋陈酿过程醇类物质含量变化与 Al-Dalali 等^[3] 和 Callejón 等^[8] 研究相似。

酸类物质是玫瑰醋中主要物质, 总含量远高于其他挥发性物质。酸类物质在陈酿过程含量整体呈下降趋势, 这可归因于醋陈酿过程中酸的形成/降解、氧化、还原和酯化/水解作用^[9], 但整体变化较小。乙酸是在发酵过程中形成酯的前体之一, 陈酿过程含量逐渐下降, 陈酿十年后降低至 1846.6 ± 26.37 mg/L。相反, 异戊酸的浓度从新醋时的 37.95 ± 6.37 mg/L 经陈酿十年后增加到 71.09 ± 5.68 mg/L。除此之外, 玫瑰醋中还含有丙酸、辛酸等酸类物质, 这些酸类含量虽比较低, 但仍能为玫瑰醋提供一定风味^[5]。Liang 等^[10] 报告称, 山西老陈醋陈酿后, 乙酸和 3-甲基丁酸的浓度下降, 而辛酸的浓度消失。Al-Dalali 等^[11] 发现, 山西陈醋中己酸、乙酸和异丁酸的含量随着陈酿时间的增加而增加。相反, 镇江香醋在陈酿过程中辛酸和异戊酸的含量下降。

在玫瑰醋陈酿样品中共鉴定出 20 种酯类物质, 但大部分酯类物质在陈酿过程中被降解, 在十年陈样品中仅检测到 5 种酯类, 这主要是由一些化学水解作用所导致。而乙酸乙酯、乙酸异戊酯和乙酸苯乙酯的浓度在陈酿过程中显著增加($P<0.05$), 从新醋时的 127.56 ± 12.6 mg/L、未检出和 77.45 ± 5.69 mg/L 增加到陈酿十年后的 1031.69 ± 48.16 、 41.6 ± 3.68 和 92.86 ± 15.27 mg/L, 为玫瑰醋提供更丰富的水果香气^[10]。在镇江醋和山西醋的陈酿过程中, 乙酸乙酯、2-苯乙基乙酸乙酯和苯乙酸乙酯的浓度增加, 2,3-二乙酰氧基丁烷、琥珀酸单甲基酯、琥珀酸乙酯和乳酸乙酯的含量随着陈酿而降低^[10], 这些结果与玫瑰醋中酯类物质含量变化趋势相似。

醛类是醋中发生的化学转化过程中的关键中间体, 会导致颜色和风味发生变化。在玫瑰醋的不同陈酿阶段, 共鉴定出 12 种醛类物质。与其他食醋不同的是^[3], 玫瑰醋中糠醛含量随着陈酿时间的增加呈现出先上升后下降的趋势, 其含量从新醋时的 1203.12 ± 26.59 mg/L 增加到陈酿一年时的 1567.51 ± 33.48 mg/L 再下降到陈酿十年后的 610.91 ± 36.68 mg/L。苯甲醛的浓度在陈酿过程中显著上升($P<0.05$), 其浓度从新醋时的未检出增加到 475.15 ± 15.68 mg/L, 主要通

表 2 不同陈酿期玫瑰醋挥发性化合物含量(mg/L)
Table 2 Content of volatile compounds during aging of rosy vinegar (mg/L)

名称	新醋	一年陈	三年陈	十年陈
乙醇	109.87±2.68 ^a	88.28±6.58 ^b	65.82±2.87 ^c	3.5±0.68 ^d
苯乙醇	93.72±4.37 ^b	113.59±11.06 ^a	85.56±6.44 ^c	70.62±8.33 ^d
异戊醇	—	—	19.96±1.36 ^a	13.83±1.06 ^b
2-乙基己醇	—	—	2.01±0.38 ^a	3.34±0.02 ^a
3-甲基-1-丁醇	18.72±2.03 ^a	18.82±2.37 ^a	—	—
(R)-(-)-2-丁醇	—	5.19±0.16 ^a	—	—
2,3-丁二醇	21.95±1.06 ^c	43.52±0.59 ^b	65.68±4.26 ^a	69.3±8.37 ^a
2-甲基丁醛	4.1±0.35 ^a	3.75±0.61 ^a	4.96±0.68 ^a	2.56±0.18 ^b
异戊醛	—	—	5.65±0.38 ^b	10.89±1.06 ^a
糠醛	1203.12±26.59 ^b	1567.51±33.48 ^a	913.3±36.69 ^c	610.91±36.38 ^d
苯甲醛	—	120.06±8.31 ^b	119.82±11.26 ^c	475.15±15.68 ^a
5-甲基呋喃醛	103.84±5.68 ^a	—	—	28.27±3.26 ^b
2-羟基苯甲醛	—	3.25±0.22 ^b	—	14.55±2.01 ^a
3-甲基丁醛	12.52±1.03 ^a	9.93±0.31 ^b	—	—
5-甲基-2-噻吩甲醛	6.49±0.36 ^a	3.25±0.11 ^b	—	—
2,5-噻吩二甲醛	6.91±1.02 ^a	—	—	—
2-甲基丙醛	9.97±1.38 ^a	—	—	—
2-苯基巴豆醛	—	3.56±0.35 ^a	—	—
2-噻吩甲醛	—	2.39±0.35 ^a	—	—
乙酸	2178.03±36.48 ^b	2262.74±46.68 ^a	2027.4±150.26 ^c	1846.6±26.37 ^d
甲酸	—	—	—	6.09±1.01 ^a
丙酸	—	8.58±0.58 ^a	1.6±0.23 ^c	5.47±0.68 ^b
异丁酸	13.53±2.26 ^b	12.3±1.03 ^b	—	25.17±3.68 ^a
丁酸	—	—	11.56±0.15 ^a	3.52±0.15 ^b
异戊酸	37.95±6.37 ^d	40.27±3.68 ^c	52.62±3.24 ^b	71.09±5.68 ^a
3,3-二甲基丙烯酸	—	2.96±0.37 ^b	—	4.5±1.06 ^a
己酸	12.64±1.05 ^b	15.01±1.08 ^a	4.17±0.15 ^c	11.1±1.11 ^b
异辛酸	—	—	—	1.99±0.18 ^a
辛酸	24.24±2.03 ^a	24.84±3.35 ^a	25.55±3.33 ^a	25.34±2.68 ^a
壬酸	—	2.94±0.15 ^a	—	2.84±0.06 ^a
癸酸	4.26±0.36 ^a	—	—	—
乙酸乙酯	127.56±12.16 ^d	526.23±36.37 ^c	841.28±46.68 ^b	1031.69±48.16 ^a
乙酸异丁酯	6.93±0.68 ^b	—	11.24±1.26 ^a	6.16±1.06 ^c
异丁酸乙酯	—	—	4.99±0.68 ^a	—
乙酸异戊酯	—	—	86.09±12.03 ^a	41.6±3.68 ^b
2,3-丁二醇二乙酸酯	19.58±1.44 ^a	9.96±0.16 ^b	—	7.02±1.07 ^c
乙酸苯乙酯	77.45±5.69 ^b	59.32±9.67 ^d	60.38±7.13 ^c	92.86±15.27 ^a
丁二酸一甲酯	—	—	28.74±2.26 ^a	—
异戊酸乙酯	—	—	5.04±0.16 ^a	—
3-甲基-1-丁醇乙酸酯	45.15±2.26 ^a	38.27±3.68 ^b	—	—
苯乙酸乙酯	—	11.89±1.35 ^a	6.25±0.23 ^b	—
丙酸乙酯	6.8±1.03 ^b	39.08±5.78 ^a	—	—
乙酸丙酯	14.63±2.07 ^a	—	—	—
肉豆蔻酸乙酯	2.08±0.34 ^a	—	—	—
硬脂酸乙酯	3.1±0.23 ^a	—	—	—
油酸乙酯	14.56±2.36 ^a	—	—	—
亚油酸乙酯	18.1±3.11 ^a	—	—	—
3-甲基-1-丁醇乙酸酯	—	50.7±5.67 ^a	—	—
乳酸乙酯	—	—	25.74±2.23 ^a	—
丁酸乙酯	—	—	6.28±0.26 ^a	—
己酸丁酯	—	—	9.82±1.03 ^a	—
丙酮	—	2.55±0.35 ^a	—	1.71±0.16 ^a
2-丁酮	—	—	—	1.59±0.02 ^a

续表 2

名称	新醋	一年陈	三年陈	十年陈
2,3-丁二酮	55.25±6.38 ^d	64.36±6.68 ^c	87.2±12.06 ^b	535.5±16.06 ^a
2,3-戊二酮	—	—	—	1.6±0.16 ^a
3-羟基-2-丁酮	215.57±12.37 ^c	174.41±15.27 ^d	242.82±23.06 ^b	303.53±20.56 ^a
3-乙酰基-2-丁酮	33.15±0.36 ^d	45.82±5.68 ^c	63.9±2.38 ^b	103.25±12.58 ^a
苯乙酮	—	—	—	8.59±1.07 ^a
1-(3,5-二甲基呋喃-2-基)乙酮	—	—	—	9.12±1.00 ^a
1-苯基-1,2-丙二酮	—	—	—	2.01±0.28 ^a
2,4,5-三甲基-1,3-二氧戊环	19.07±2.16 ^d	32.45±3.68 ^c	44.18±6.38 ^b	49.83±5.16 ^a
2,4,5-三甲基唑	—	—	—	65.51±8.26 ^a
2,3-二甲基吡嗪	—	—	—	6.13±1.03 ^a
2,3,5-三甲基吡嗪	26.83±1.23 ^a	5.87±0.68 ^c	2.57±0.23 ^d	18.92±2.08 ^b
2,6-二乙基吡嗪	—	—	—	6.29±2.03 ^a
2,3,5,6-四甲基吡嗪	—	25.57±3.68 ^c	102.54±10.28 ^b	319.98±23.06 ^a
2-乙酰基呋喃	13.87±0.36 ^a	7.59±1.01 ^b	2.64±0.36 ^c	12.33±1.09 ^a
2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	—	—	—	3.86±0.36 ^a
甲氧基苯酚	—	—	—	30.2±3.64 ^a
5-甲基-2-噻吩甲醛	6.49±0.87 ^a	—	—	—
2-乙酰-5-甲基噻吩	11.32±0.36 ^a	—	—	—
2,5-噻吩二甲醛	6.91±1.14 ^a	—	—	—
2-丁基-4-甲基-1,3-二氧戊环	14.36±3.68 ^b	34.05±4.36 ^a	—	—
2,5-二甲基吡嗪	2.22±0.39 ^a	—	—	—
2,6-二甲基吡嗪	11.07±1.00 ^a	—	—	—
1,3-二噁烷	3.25±0.68 ^b	7.75±1.24 ^a	—	—
1-氨基萘	—	—	6.15±0.26 ^a	—
苯酚	—	—	—	1.31±0.02 ^a
4-乙基-2-甲氧基苯酚	—	3.55±0.36 ^a	2.81±0.38 ^b	—

过美拉德及氨基酸反应产生^[12]。除此之外,一些醛类包括 3-甲基丁醛、5-甲基-2-噻吩甲醛和 2-甲基丙醛等在陈酿后消失,可能与陈酿期间的进一步酯化或氧化过程有关^[13]。

酮类物质的总浓度随着陈酿时间的增加而提高,总含量从新醋时的 309.97 mg/L 显著上升($P<0.05$)到 966.9 mg/L。2,3-丁二酮、3-羟基-2-丁酮和 3-乙酰基-2-丁酮是玫瑰醋中主要酮类物质,其含量均在陈酿过程显著上升($P<0.05$)。除此之外,3-羟基-2-丁酮和 2,3-丁二酮也是山西老陈醋中的关键风味物质,同时也是形成吡嗪的前体物质^[14]。酮类物质可以通过美拉德反应形成,也可以在发酵过程中通过微生物的作用形成,如 α -乙酰乳酸和 2,3-丁二醇转化为乙偶姻^[15]。

在玫瑰醋陈酿的不同阶段共鉴定了 17 种杂环类化合物,主要为吡嗪类物质,但部分杂环类物质在陈酿阶段消失。陈酿后四甲基吡嗪含量显著增高($P<0.05$),其浓度从新醋时的未检出显著增加到陈酿十年时的 319.98±23.06 mg/L,主要由玫瑰醋样中游离的氨基酸和还原糖通过美拉德反应合成以及 Strecker 裂解产生^[16]。Liang 等^[10]和张磊等^[17]发现陈酿时间会促进山西老陈醋中四甲基吡嗪含量的增加,促进老陈醋风味的形成。同时,在陈酿过程中产生了大约 5 种新的吡嗪。

酚类物质含量在玫瑰醋中含量较低,主要来源于原材料中木质素的降解^[18]。且含量在陈酿过程变化不明显。一般来说,酚类物质的总浓度在陈酿过程中降低。先前的研究报告称,雪利酒醋在橡木桶中陈酿两年多后,酚类物质含量降低^[19]。

2.3 玫瑰醋挥发性成分 OAV 分析

气味阈值,即气味强度的单位,通常是指人类开始感觉到香气的芳香化学物质的最低浓度。气味活性值(OAV)是通过将每种挥发性成分的浓度除以其气味阈值来计算的,可用于评价物质对整体香气的贡献。据文献报道,对香气特征的贡献越高,取决于香气化合物的 OAV 越高。表 3 显示了玫瑰醋中 OAV ≥ 1 的 13 种潜在香气活性化合物。在本研究中,在新醋、一年陈、三年陈和十年陈样品中分别存在 9 种、12 种、13 种和 12 种香气活性化合物,且大部分物质 OAV 值在陈酿过程中存在明显变化,证明陈酿对于玫瑰醋风味品质有重要作用。在新醋中,异戊酸(OAV=262.81)和乙酸苯乙酯(OAV=791.92)表现出较高 OAV 值,主要具有甜香气。陈酿一年后,糠醛(OAV=252.82)、异戊酸(OAV=278.88)和乙酸苯乙酯(OAV=606.54)是主要风味物质。而乙酸异戊酯(OAV=3877.93)由于具有较低的气味阈值,成为三年陈样品中重要的风味物质。陈酿十年后,2,3,5,6-四甲基吡嗪(OAV=2580.48)含量逐渐增加,同乙酸

表 3 不同陈酿期玫瑰醋挥发性物质的阈值、气味描述及气味活性值
Table 3 Threshold, odor description and odor activity value of volatile substances during aging of rosy vinegar

名称	气味阈值(mg/L)	感官描述	新醋	一年陈	三年陈	十年陈
苯乙醇	14	玫瑰香	6.69	8.11	6.11	5.04
糠醛	6.2	杏仁香气	194.05	252.82	147.31	98.53
苯甲醛	2	烟熏味	—	60.03	59.91	237.57
乙酸	200	酸的	10.89	11.31	10.14	9.23
异戊酸	0.1444	甜香气	262.81	278.88	364.40	492.31
辛酸	0.5	甜味	48.48	49.68	51.1	50.68
乙酸乙酯	3	菠萝香气	42.52	175.41	280.43	343.89
乙酸异戊酯	0.0222	香蕉香气	—	—	3877.93	1873.87
乙酸苯乙酯	0.0978	甜香	791.92	606.54	617.38	949.48
苯乙酸乙酯	0.1482	水果香气	—	80.23	42.17	—
3-羟基-2-丁酮	8.8	玫瑰甜香	24.49	19.82	27.59	34.49
3-乙酰基-2-丁酮	3.535	酸味	9.378	12.96	18.07	29.21
2,3,5,6-四甲基吡嗪	0.124	烘烤香气	—	125.56	238.23	2580.48

注: 气味阈值来自参考文献[20–22]; 感官描述来自网页 (<http://flavornet.org/flavornet.html>) 及文献[11,23–24]。

异戊酯(OAV=1873.87)共同组成玫瑰醋主要呈味物质, 为玫瑰醋提供香蕉和烘烤的香气。

2.4 玫瑰醋挥发性物质的主成分分析

使用主成分分析(PCA)进一步区分与不同陈酿阶段相对应的玫瑰醋样品。两个主成分约占总方差的 75.6%, PC1 和 PC2 分别占 47.3% 和 28.3%(图 2), 基本可以表征涉及的特征信息[24]。主成分分析得分图显示, 玫瑰醋陈酿的每个阶段都有明显的分离。聚

类分析(HCA)如图 3, 将四个陈酿阶段的玫瑰醋样品分成两组, 新醋与一年陈为一组, 三年陈与十年陈为一组, 表明四个陈酿期的玫瑰醋样品之间存在差异。玫瑰醋不同陈酿期样品的 PCA 结果与恒顺香醋相似[25], 样品间均存在明显分离, 均阐明陈酿时间对玫瑰醋品质具有重要作用。

3 结论

陈酿是玫瑰醋酿造的重要工序, 在此阶段部分挥发性物质通过一系列物理和化学变化产生和降解。通过对不同陈酿期玫瑰醋还原糖、酸度、氨基酸态氮和色率等指标的测定, 发现陈酿时间的延长会提高还原糖和氨基酸态氮的含量, 促进玫瑰醋风味和色泽的形成。通过 HS-SPME-GC-MS 检测到玫瑰醋中共有 79 种物质, 大部分酯类物质在陈酿过程中被降解, 而羰基化合物和杂环类物质含量在陈酿期间上升显著。OAV 分析结果表明随着陈酿时间的延长, 乙酸异戊酯和 2,3,5,6-四甲基吡嗪开始成为玫瑰醋中主要呈味物质。对不同陈酿期玫瑰醋样品进行主成分和聚类分析发现, 样品间分离明显, 表明陈酿时间对玫瑰醋挥发性物质组成具有重要影响。这为玫瑰醋后续生产供理论依据和技术参考。

参考文献

[1] 方冠宇. 浙江玫瑰醋搅拌工艺及发酵过程中微生物与风味物质相关性研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2019. [FANG G Y. Study on the correlation between microorganisms and flavor substances in the stirring process and fermentation process of Zhejiang rose vinegar[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2019.]
[2] FANG G Y, CHAI L J, ZHONG X Z, et al. Deciphering the succession patterns of bacterial community and their correlations with environmental factors and flavor compounds during the fermentation of Zhejiang rosy vinegar[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2021, 341: 109070.
[3] AL-DALALI S, ZHENG F, SUN B, et al. Tracking volatile flavor changes during two years of aging of Chinese vinegar by HS-SPME-GC-MS and GC-O[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 106: 104295.

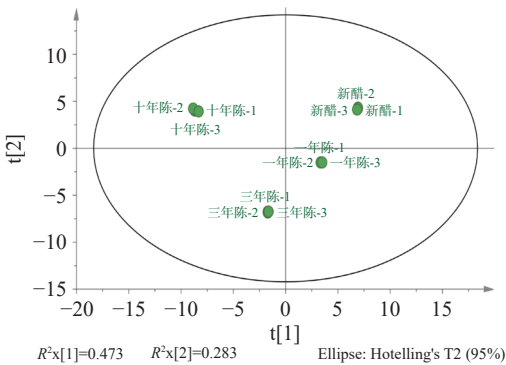


图 2 不同陈酿期玫瑰醋 PCA 分析

Fig.2 Principal component analysis for rosy vinegars of different ages

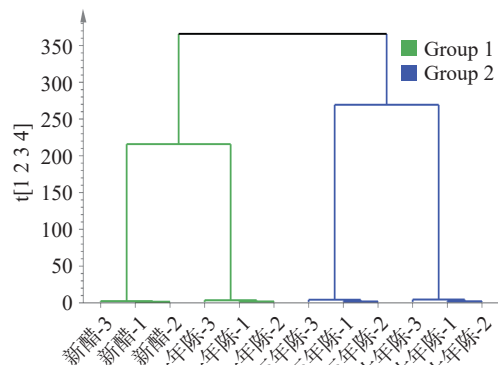


图 3 不同陈酿期玫瑰醋 HCA 分析

Fig.3 Hierarchical cluster analysis for rosy vinegars of different ages

- [4] CHANIVET M, DURÁN-GUERRERO E, BARROSO C G, et al. Suitability of alternative wood types other than American oak wood for the ageing of sherry vinegar[J]. *Food Chemistry*, 2020, 316: 126386.
- [5] 杜大钊, 黄静, 王瑞, 等. 四川麸醋及其陈酿过程中挥发性风味物质解析[J]. *食品与发酵科技*, 2020, 56(5): 1-6. [DU D Z, HUANG J, WANG R, et al. Analysis of volatile flavor substances in Sichuan bran vinegar and its aging process[J]. *Food and Fermentation Science and Technology*, 2020, 56(5): 1-6.]
- [6] 张林祥, 张蕾, 秦子涵, 等. 顶空-固相微萃取-气质联用法分析玫瑰醋挥发性风味物质及特征[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(21): 269-275. [ZHANG L X, ZHANG L, QIN Z H, et al. Analysis of volatile flavor substances and characteristics of rose vinegar by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography[J]. *Food and Fermentation Industry*, 2022, 48(21): 269-275.]
- [7] 崔云, 卢红梅, 张义明, 等. 食醋色率变化的研究[J]. *中国调味品*, 2009, 34(4): 61-63, 7. [CUI Y, LU H M, ZHANG Y M, et al. Study on the variation of color rate of vinegar[J]. *China Condiment*, 2009, 34(4): 61-2, 7.]
- [8] CALLEJÓN R M, TORIJA M J, MAS A, et al. Changes of volatile compounds in wine vinegars during their elaboration in barrels made from different woods[J]. *Food Chemistry*, 2010, 120(2): 561-571.
- [9] LIU L, HU H, YU Y, et al. Characterization and identification of different Chinese fermented vinegars based on their volatile components[J]. 2021, 45(3): e13670.
- [10] LIANG J, XIE J, HOU L, et al. Aroma constituents in Shanxi aged vinegar before and after aging[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(40): 7597-7605.
- [11] AL-DALALI S, ZHENG F, LI H, et al. Characterization of volatile compounds in three commercial Chinese vinegars by SPME-GC-MS and GC-O[J]. *LWT*, 2019, 112: 108264.
- [12] CHARNOCK H M, PICKERING G J, KEMP B S. The Maillard reaction in traditional method sparkling wine[J]. 2022, 13: 866-886.
- [13] ZHENG Y, CHENG C, LIU J, et al. Analysis of main characteristic flavor components in chinese traditional solid-state fermented vinegars[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20: 237-247.
- [14] XU S, MA Z, CHEN Y, et al. Characterization of the flavor and nutritional value of coconut water vinegar based on metabolomics[J]. *Food Chemistry*, 2022, 369: 130872.
- [15] CHINNICI F, DURÁN GUERRERO E, SONNI F, et al. Gas chromatography-mass spectrometry (gc-ms) characterization of volatile compounds in quality vinegars with protected European geographical indication[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(11): 4784-4792.
- [16] NIE J, LI Y, XING J, et al. Comparison of two types of vinegar with different aging times by NMR-based metabolomic approach[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2019, 43(5): e12835.
- [17] 张磊, 王争争, 李婷, 等. 不同陈酿时间山西老陈醋中功能成分的变化分析[J]. *中国调味品*, 2015, 40(6): 43-46 [ZHANG L WANG Z Z, LI T, et al. Analysis of changes in functional components in Shanxi aged vinegar with different aging time[J]. *China Condiment*, 2015, 40(6): 43-46.]
- [18] NATERA R, CASTRO R, HERNÁNDEZ M J, et al. Chemometric studies of vinegars from different raw materials and processes of production[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(11): 3345-3351.
- [19] TESFAYE W, MORALES M L, GARCÍA-PARRILLA C M, et al. Optimising wine vinegar production: Fermentation and ageing[J]. *Applied Biotechnology Food Science and Policy*, 2003, 1: 109-114.
- [20] ACEÑA L, VERA L, GUASCH J, et al. Chemical characterization of commercial sherry vinegar aroma by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-olfactometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(8): 4062-4070.
- [21] YANG Y, AI L, MU Z, et al. Flavor compounds with high odor activity values (OAV>1) dominate the aroma of aged Chinese rice wine (Huangjiu) by molecular association[J]. *Food Chemistry*, 2022, 383: 132370.
- [22] ZHANG L, QIN Z, ZHANG L, et al. Dynamic changes of quality and flavor characterization of Zhejiang rosy vinegar during fermentation and aging based on untargeted metabolomics[J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134702.
- [23] FAN S, TANG K, XU Y, et al. Characterization of the potent odorants in Tibetan Qingke Jiu by sensory analysis, aroma extract dilution analysis, quantitative analysis and odor activity values[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109349.
- [24] 方冠宇, 蒋予箭, 穆晓静, 等. 浙江玫瑰醋不同发酵阶段特征性香气成分的确定[J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 234-242. [FANG G Y, JIANG Y J, MU X J, et al. Determination of characteristic aroma components of Zhejiang rose vinegar at different fermentation stages[J]. *Food Science*, 2020, 41(8): 234-242.]
- [25] 邝格灵, 王新宇, 李树, 等. 基于电子鼻与气相色谱-质谱联用区分不同陈酿期恒顺香醋风味物质[J]. *食品科学*, 2020, 41(12): 228-233. [KUANG G L, WANG X Y, LI S, et al. Differentiation of flavor substances of Hengshun balsamic vinegar at different aging stages based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2020, 41(12): 228-233.]