

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.80362

# 基于 HS-SPME-GC-MS 的不同醋龄 河溪香醋香气成分比较

## HS-SPME-GC-MS analysis of Hexi fragrant vinegar with different vinegar ages comparison of aroma components

谭琰俐<sup>1</sup> 吴泳<sup>1</sup> 刘品<sup>1</sup> 谭笑<sup>1</sup>TAN Yan-li<sup>1</sup> WU Yong<sup>1</sup> LIU Pin<sup>1</sup> TAN Xiao<sup>1</sup>麻成金<sup>1,2</sup> 陈万富<sup>3</sup> 余佶<sup>1,2</sup>MA Cheng-jin<sup>1,2</sup> CHEN Wan-fu<sup>3</sup> YU Ji<sup>1,2</sup>

(1. 吉首大学化学化工学院, 湖南 吉首 416000; 2. 吉首大学食品科学研究所,  
湖南 吉首 416000; 3. 湘西自治州边城醋业科技股份有限责任公司, 湖南 吉首 416000)

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China;

2. Institute of Food Science, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China;

3. Xiangxi Autonomous Prefecture Frontier City Vinegar Technology Co., Ltd., Jishou, Hunan 416000, China)

**摘要:**目的:探究不同醋龄河溪香醋的挥发性风味成分的种类及其含量差异。方法:采用顶空固相微萃取—气相色谱质谱技术(HS-SPME-GC-MS)对2017、2018、2019、2020、2021年5组不同年份的河溪香醋挥发性香气成分进行分析。结果:5组不同醋龄的河溪香醋共检测出挥发性香气成分117种,醇类物质25种、醛类物质13种、酸类物质14种、酯类物质24种、其他类(醚、苯酚、烷烃杂环化合物等)物质41种,五类物质的物质数量占总物质数量的比例分别为21.4%、11.1%、12.0%、20.5%、35.0%。2017、2018、2019、2020、2021年的河溪香醋的挥发性香气物质分别为29、31、35、41、41种。随着陈酿时间延长,醇类物质数量变化呈“W”型;醛类、酸类、其他类物质数量呈先升后降趋势;酯类物质数量整体变化趋势不明显。醛类、其他类物质相对含量整体呈上升趋势;酸类、酯类物质相对含量整体呈下降趋势;醇类物质相对含量呈先上升后下降趋势。结论:不同醋龄的河溪香醋挥发性香气成分种类及含量存在差异,其中2019年的河溪香醋质量相对较好。

**关键词:**河溪香醋;顶空固相微萃取;气相色谱质谱技术;

香气成分

**Abstract: Objective:** To investigate the types of volatile flavor components and their content differences in different vinegar ages of Hexi balsamic vinegar. **Methods:** Headspace solid-phase micro-extraction-gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to analyze the volatile aroma components of five groups of Hexi balsamic vinegar of different years in 2017, 2018, 2019, 2020 and 2021. **Results:** A total of 117 volatile aroma components were detected in 5 groups of Hexi balsamic vinegar of different vinegar ages, 25 alcohol substances, 13 aldehydes, 14 acids, 24 esters and 41 other (ethers, phenols, alkane heterocyclic compounds, etc.) substances, the proportion of the quantity of substances in each of the five categories of substances to the total quantity of substances is 21.4%, 11.1%, 12.0%, 20.5% and 35.0%, respectively. The volatile aroma substances of Hexi balsamic vinegar in 2017, 2018, 2019, 2020 and 2021 were 29, 31, 35, 41 and 41 substances, respectively. With the prolongation of aging time, the number of alcohols showed a "W" pattern; the number of aldehydes, acids and other substances showed a rising trend before decreasing; the overall trend of the number of esters was not obvious. The relative contents of aldehydes and other substances showed an overall increasing trend; the relative contents of acids and esters showed an overall decreasing trend; the relative contents of alcohols showed an increasing and then decreasing trend. **Conclusion:** There were differences in the types and contents of volatile aroma components of Hexi bal-

基金项目:湖南省湘西州基础理论研究项目(编号:2018SF5025)

作者简介:谭琰俐,女,吉首大学在读本科生。

通信作者:余佶(1980—),男,吉首大学讲师,硕士。

E-mail: sunofwind8003@126.com

收稿日期:2022-04-21 改回日期:2022-06-28

samic vinegar with different vinegar ages, and the quality of Hexi balsamic vinegar in 2019 was relatively better among the five groups of samples studied.

**Keywords:** Hexi vinegar; headspace solid phase microextraction; gas chromatography mass spectrometry; aroma components

河溪香醋原产于湖南省湘西土家族苗族自治州吉首市河溪镇,清代嘉庆二年曾作为宫廷贡品,2016 年被列为湖南省省级非物质文化遗产名录<sup>[1]</sup>。河溪香醋以高寒山区优质大米为原料,以辣蓼草、黄金叶自然制曲,不添加任何人工菌种和酶制剂,采用纯天然自然液态发酵,经过蒸煮、制曲、晒曲、入坛发酵、陈酿、搅拌、灭菌灌装 8 道工序,历时 2 年以上酿造而成。成品棕红透明、香气馥郁、爽口无涩、回味甘甜,富含氨基酸、维生素等多种营养保健物质<sup>[2]</sup>。基于环境独特、工艺独特、品质独特、功效独特 4 个特质,河溪香醋及其衍生出的系列产品逐渐走向国内外更广阔的市场。

食醋香气成分对评价食醋品质具有极大参考价值,香气成分则与原料选择、发酵工艺、陈酿条件等密切相关。目前诸多学者对不同种类食醋香气成分进行了研究。如袁小单等<sup>[3]</sup>利用 SPME-GC-MS 分析了超高压处理对镇江香醋香气的影响;孙宗保等<sup>[4]</sup>利用 GC-O 结合 GC-MS 分析了不同醋龄镇江香醋的香气成分;Xing 等<sup>[5]</sup>利用基于代谢指纹法的 GC-MS 比较了生醋和焙烤醋挥发性成分的差异;Jo 等<sup>[6]</sup>利用电子鼻、电子舌、MS-电子鼻检测苹果醋的香气成分;郝勇等<sup>[7]</sup>利用近红外光谱(NIRS)结合自组织映射(SOM)和支持向量机(SVM)对食醋酿造年份和品牌进行判别分析;韦璐等<sup>[8]</sup>通过连续固定化发酵的方法酿制香蕉果醋,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术分析鉴定不同发酵阶段果醋的挥发性成分,并分析其主要香气物质含量的动态变化。

尽管国内外对食醋香气成分研究较多、方法较广,但针对河溪香醋这一品牌香气成分研究基本处于空白,未见不同陈酿年份河溪香醋香气成分差异的相关报道。研究拟通过顶空固相微萃取-气相色谱-质谱技术(HS-SPME-GC-MS)对 5 组发酵工艺完全相同,但陈酿时间不同的河溪香醋的香气成分进行解析,旨在探究不同醋龄河溪香醋的挥发性风味成分的种类及其含量差异。

## 1 材料和方法

### 1.1 原料

河溪香醋:醋龄为 2017、2018、2019、2020、2021 年(分别对应陈酿 5、4、3、2、1 年的河溪香醋),湘西土家族苗族自治州边城醋业科技有限责任公司。

### 1.2 试剂

氯化钠:分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

### 1.3 主要仪器与设备

安捷伦气质联用仪:Agilent 5975C 型,美国安捷伦公司;

固相微萃取装置:PC-420D 型,美国 Corning 公司;

萃取头:75  $\mu\text{m}$  CAR-PDMS 型,美国 Supelco 公司。

### 1.4 样品处理

预热固相微萃取仪器 45 min,分别取不同年份醋液样品各 8 mL 于 15 mL 样品瓶,加入 2.5 g 干燥氯化钠。将固相微萃取头插入样品瓶,55  $^{\circ}\text{C}$  顶空吸附 40 min,搅拌均匀,而后将吸附针手动插入 GC 进样口。

### 1.5 仪器条件及分析方法

1.5.1 色谱条件 HP-5MS 型弹性石英毛细管柱,30 m $\times$ 250  $\mu\text{m}$  $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ ;载气为高纯氦气(99.999%),柱前压为 48.7 kPa,柱内载气流量为 1 mL/min。升温程序:40  $^{\circ}\text{C}$  维持 5 min,以 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 210  $^{\circ}\text{C}$  维持 10 min,然后以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 220  $^{\circ}\text{C}$  维持 5 min。进样口温度 280  $^{\circ}\text{C}$ ;分流进样,分流比 1:1。

1.5.2 质谱条件 EI 离子源,离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ,电子能量 70 eV,质量扫描范围 50~550 amu。

1.5.3 定性方法 河溪香醋香气成分各色谱峰所对应质谱图,通过与 NIST11.L 谱库进行比对来初步鉴定、定性。

1.5.4 定量方法 以各成分峰面积与色谱图总有效峰面积比值表示该香气成分相对含量,运用峰面积归一法进行相对定量分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 总离子色谱图

不同醋龄河溪香醋香气成分的总离子色谱图如图 1 所示。

### 2.2 不同醋龄河溪香醋 GC-MS 分析结果

由表 1 可知,不同醋龄河溪香醋所含挥发性香气成分在种类和含量上均存在差别。不同醋龄的河溪香醋共检测出挥发性香气成分 117 种,香气主要来源于酯类、醇类、醛类、酸类化合物以及少量醚、酮和杂环化合物。其中醇类物质 25 种、醛类物质 13 种、酸类物质 14 种、酯类物质 24 种、其他类(吡嗪、呋喃、醚等)物质 41 种,五类物质的物质数量占总物质数量比例分别为 21.4%,11.1%,12.0%,20.5%,35.0%。醇类物质以苯乙醇、丁二醇等为主;醛类物质以苯甲醛、苯乙醛等为主;酸类物质以苯甲酸、辛酸、醋酸等为主;酯类物质以苯乙酸乙酯、丙位壬内酯、乙酸苯乙酯等为主;其他类以吡嗪、呋喃等杂环类化合物为主。

随着陈酿时间的延长,挥发性香气成分的种类呈下降趋势(2021 年 41 种、2020 年 41 种、2019 年 35 种、

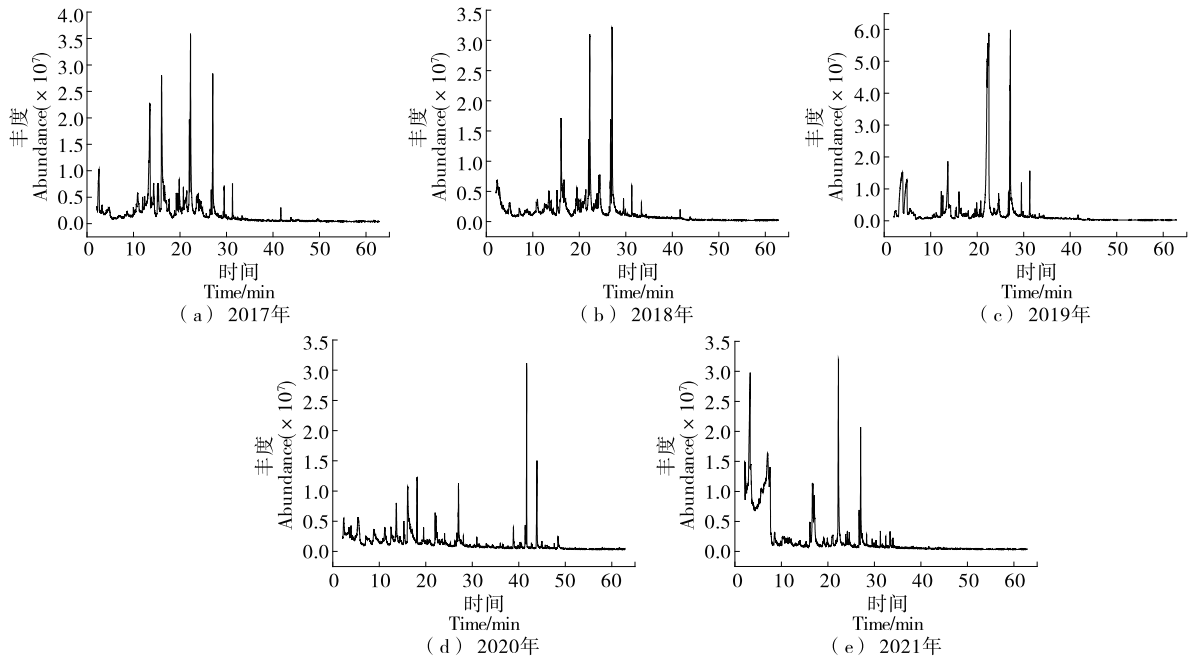


图 1 不同醋龄河溪香醋香气成分的总离子色谱图

Figure 1 Total ion chromatogram of aroma components of different vinegar ages of Hexi balsamic vinegar

表 1 不同醋龄河溪香醋香气成分的 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of aroma components of Hexi vinegar with different vinegar ages

序号	香气成分	相对含量/%					序号	香气成分	相对含量/%				
		2017	2018	2019	2020	2021			2017	2018	2019	2020	2021
1	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	5.28	4.85				23	N,N-二(三氟乙酰基)-2-乙基乙胺	0.16	0.77	0.26		0.05
2	苯乙醇	26.64	27.65	44.76	9.08	16.66	24	苊甲醚	0.01				
3	DL-β-乙基苯乙乙醇	0.93					25	乙基硫脲	0.01				0.05
4	2-甲基苄醇	0.11					26	反式角鲨烯	0.46				
5	2-甲基苯甲醇	0.31					27	3-乙酰基-2-丁酮	3.78			1.92	
6	辛酸	4.18	4.08			0.74	28	2-乙基-2,4,5-三甲基-1,3-二氧戊环	2.11				
7	苯甲酸	5.07	3.70	1.28	1.94	0.60	29	邻苯二甲醚	0.81	0.02			1.32
8	壬酸	0.50	0.47	0.61			30	甲氧基乙酸 2-甲基丙酯	1.63				
9	吡啶-2-丙烯酸	0.02					31	羧基合成苯甲酸甲醇酯	0.22				
10	2-(氨基氧基)丙酸	0.01					32	丁二酸二乙酯	2.10				0.95
11	苯乙酸乙酯	1.82	7.58	1.39	1.63	1.77	33	3-苯丙酸甲酯	0.78				0.19
12	三氟乙酸 2-苯乙酯	10.37	0.20				34	乙酸苯乙酯	2.02	14.29	7.94	7.03	
13	2-丙烯酸 2-苯乙酯	1.43	0.07				35	邻甲苯甲酸乙酯	14.01				
14	丙位壬内酯	1.53	1.73	1.94		0.75	36	甲酸苯乙酯	0.85	0.15			
15	3-糠醛	0.05					37	苯乙酸苯乙酯	0.72	0.08			
16	糠醛	1.32	1.48		1.51		38	正丁基硼酸	0.01		0.11		
17	苯甲醛	23.46	19.93	2.73	31.50		39	癸酸	0.15	0.15	10.76		
18	苯乙醛	0.90	3.98	2.16	2.08	0.89	40	十一酸	0.29				
19	2,3,5,6-四甲基吡嗪	5.24					41	苯丁酸	0.02				
20	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	0.36					42	2-苯基巴豆醛	0.75				
21	5-甲基-2-乙酰基咪喃	2.71	0.69	0.50	0.69	0.57							
22	4-甲氧基-N-甲基苯胺	0.42											

续表 1

序号	香气成分	相对含量/%					序号	香气成分	相对含量/%				
		2017	2018	2019	2020	2021			2017	2018	2019	2020	2021
43	二乙二醇单乙烯基醚		0.01			0.10	80	酞酸二乙酯					0.66
44	N-(2-苯乙基)甲酰胺		0.07	0.86			81	1,2-环氧十二烷					0.19
45	对甲基苯酚		0.86				82	环三烷					0.15
46	2-甲氧基-4-甲基苯酚		1.90	1.81		0.94	83	1,2-双(三甲基硅氧基)乙烷					0.20
47	2,6-二乙吡嗪		0.45				84	1,3-二甲基-5-五甲基二甲硅烷氧基环己烷					0.17
48	3,5-二甲基-2-(2-丙烯基)吡嗪		0.66				85	环十四烷					0.12
49	苯基丙酮		0.89				86	1-甲氧基-2-甲基丙烷					0.25
50	甲氧基乙酸酐			0.05			87	3,N-二羟基丁酰胺					0.14
51	2-己醇			0.72			88	N,N-二甲基-1-辛胺					0.72
52	2,3-丁二醇			8.42	2.50	0.05	89	N,N-二甲基-N'-苯基甲烷亚胺酰胺					0.01
53	(2S,3S)-(+) -2,3-丁二醇			8.38			90	1,2-二甲基胍					0.70
54	苜蓿醇			0.13		0.33	91	乙基胍					0.47
55	苯丁醛			0.06		0.18	92	2-氨基乙基异丙醚					0.06
56	异戊酸苯乙酯			0.16			93	2,6-二甲基萘					0.04
57	甲酸-2-苯乙酯			0.18		0.14	94	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)萘					0.15
58	3-氯丙酸 2-苯乙酯			0.02			95	桉叶油醇					0.13
59	3-甲基丁酸			0.83			96	2-丁醇					0.09
60	2-甲基丁酸			0.59			97	二乙二醇					0.23
61	己酸			1.33			98	丙二醇					0.09
62	庚酸			0.70			99	异丙醇					0.59
63	N-(1-甲基-3-苯丙基)乙酰胺			0.01			100	3-乙基-2-戊醇					0.05
64	2-甲基苄胺			0.02			101	3-甲基-2-戊醇					0.54
65	1-乙氧甲基-2-甲基苯			0.29			102	1-氯-3-甲氧基-2-丙醇					0.01
66	1-(2-苯乙基)-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮-嘧啶			0.16			103	(S)-(+) -1,3-丁二醇					0.01
67	(3-甲基-环氧乙烷-2-基)-甲醇				0.08	1.90	104	六聚乙二醇					0.18
68	乙酸/醋酸				0.16	16.20	105	庚乙二烯乙二醇					0.29
69	反式-2-十二烯醛				0.11		106	戊乙二醇					0.02
70	香兰素/香草醛				0.14		107	四甘醇					0.06
71	癸醛				7.48		108	2,6-二甲基-4-庚醇					4.45
72	邻苯二甲醛				0.08		109	2-羟基丙酸乙酯					37.67
73	十二醛				1.05		110	3-乙氧基丙酸乙酯					0.61
74	十一醛				0.91		111	3-甲硫基丙酸乙酯					0.56
75	3-甲基-1-丁醇乙酸酯				9.08		112	2-噻吩甲醛					0.27
76	2,3-丁二醇二乙酸酯				3.87		113	三乙二醇单丁醚					0.60
77	2,2,4-三甲基-3-羧基异丙基戊酸异丁酯				0.35		114	甲基正丁基醚					1.34
78	丙位辛内酯				0.33		115	4-甲基苯酚					0.28
79	三氯乙酸十四酯				0.06		116	2-乙酰基呋喃					0.49
							117	3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮					0.03

2018 年 31 种、2017 年 29 种)。而且,香气成分的相对含量也处于动态变化中,醛类、其他类物质相对含量整体呈上升趋势;酸类、酯类物质相对含量整体呈下降趋势;醇类物质整体变化不明显。

### 2.3 不同组分相对含量及物质数量

**2.3.1 醇类物质相对含量及物质数量** 由图 2 可知,2017—2021 年河溪香醋样本所含醇类物质的变化呈“W”型,其中 2021 年的种类最多。检出的醇类物质种类丰富,包含一元醇和多元醇,一元醇如 2-己醇、异丙醇、3-甲基-2-戊醇等,多元醇如 2,3-丁二醇、丙二醇、四甘醇等。醋中的醇类物质绝大部分是由于微生物分解糖苷类、氨基酸和脂肪酸产生的,主要产生于酒精发酵阶段<sup>[9]</sup>。试验检测出的醇类物质为挥发性醇类物质,有些非挥发性高级醇未能检测出,可能的原因有:① 生产量极少;② 在醋酸发酵环节因发生氧化反应而转变成乙酸,或与酸类物质发生酯化反应而产生大量的酯类物质。

2017—2021 年的河溪香醋样本中醇类物质相对含量最高的为 2019 年的,达到 41%。结合表 1 及图 2,2019 年所含醇类物质为 2-己醇、2,3-丁二醇、(2S,3S)-(+)-2,3-丁二醇、苜醇、苯乙醇,其相对含量分别为 0.72%,8.42%,8.38%,0.13%,44.76%。其中苯乙醇在 5 组样本中均有存在,并占据当年醇类物质相对含量之首,其主要来源于酵母菌的氨基酸代谢产物<sup>[10]</sup>。

**2.3.2 醛类物质相对含量及物质数量** 由图 3 可知,随着陈酿时间的延长,醛类物质的相对含量及物质数量整体变化趋势相似,且均为 2020 年的河溪香醋样本物质数量最多。

检出的醛类物质以无环脂肪醛和芳香醛为主,无环脂肪醛如癸醛、十二醛、十一醛,芳香醛如苯甲醛、苯乙醛、香草醛等;糠醛、苯甲醛、苯乙醛存在于大部分年份的陈醋中。糠醛在 2017、2018、2020 年的样本中均检出;苯

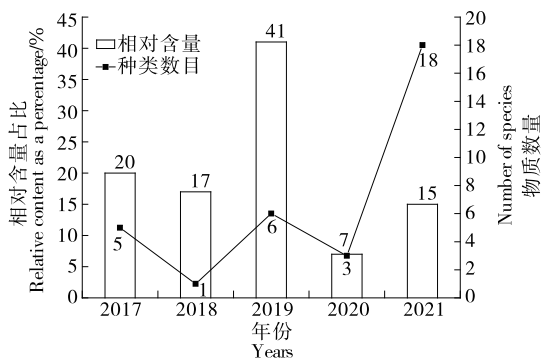


图 2 不同醋龄河溪香醋中醇类物质相对含量及物质数量的变化趋势

Figure 2 Change trend of relative content and substances number of alcohols in Hexi vinegar with different vinegar ages

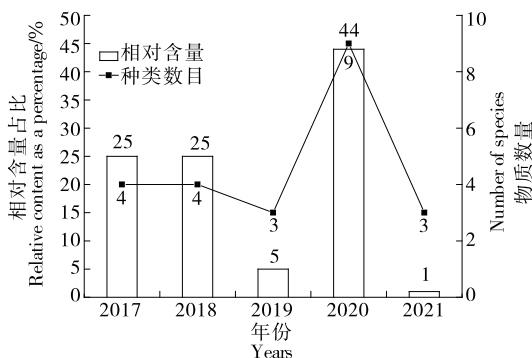


图 3 不同醋龄河溪香醋中醛类物质相对含量及物质数量的变化趋势

Figure 3 Change trend of relative content and substances number of aldehydes in Hexi vinegar with different vinegar ages

甲醛和苯乙醛在 2017—2020 年的样本中均检出。

2020 年的河溪香醋样本醇类物质相对含量最高(为 44%),2021 年的最低为 1%。结合表 1 及图 3,苯甲醛的相对含量占 2017、2018、2019、2020 年醛类物质相对含量之首,苯乙醛占 2021 年醛类物质相对含量之首。苯乙醛存在于不同醋龄的河溪香醋中,其相对含量分别为 0.90%,3.98%,2.16%,2.08%,0.89%,其变化趋势与醛类物质整体变化趋势一致。

醛类物质是食醋风味重要的组成部分,但它的气味阈值一般低于醇类物质。同时,醛类物质具有较强的与许多其他物质重叠的风味效应<sup>[11]</sup>。

**2.3.3 酸类物质相对含量及物质数量** 由图 4 可知,随着陈酿时间的延长,酸类物质数量呈先上升后下降趋势,2019 年的河溪香醋样本所含酸类物质数量最多。

随着陈酿时间的延长,酸类物质的相对含量呈先下降后上升趋势,2021 年的河溪香醋样本所含酸类物质相

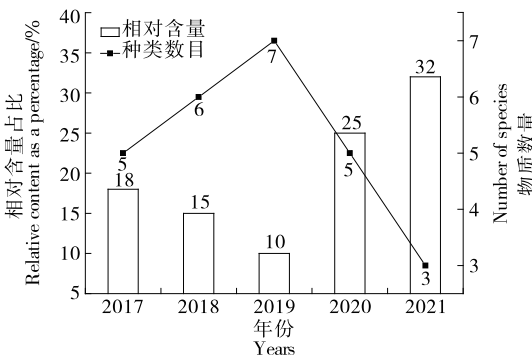


图 4 不同醋龄河溪香醋中酸类物质相对含量及物质数量的变化趋势

Figure 4 Change trend of relative content and substances number of acids in Hexi vinegar with different vinegar ages



对含量最高达 32%,2019 年的最低为 10%。不同年份的河溪香醋样本所含酸类物质变化:2021—2019 年呈上升趋势,2019—2017 年呈下降趋势,苯甲酸、辛酸、己酸、癸酸、醋酸分别占 2017、2018、2019、2020、2021 年的酸类物质相对含量之首。陈酿过程中酸类物质相对含量先降后升,可能的原因是部分酸类物质和醇类物质发生了酯化反应,而后部分饱和脂肪酸或酯类物质又会分解产酸。这种合成与分解可能主要是因为是在食醋酸性体系中,酯类物质处于连续酯化形成和水解消耗的动态平衡状态,但水解—酯化平衡状态受酸/醇类物质含量、pH、温度等因素的影响<sup>[12-13]</sup>。

2.3.4 酯类物质相对含量及物质数量 由图 5 可知,2018、2019 年的河溪香醋样本所含酯类物质数量最高(10 种),2017 年河溪香醋样本所含酯类物质数量最低(4 种)。酯类物质是醇醛酸酯四大类化合物中种类最丰富的一类,是河溪香醋挥发性香气成分的重要组成。

2021 年河溪香醋样本所含酯类物质相对含量最高为 35%,2017 年河溪香醋样本所含酯类物质相对含量最低为 11%。结合表 1 及图 5,三氟乙酸 2-苯乙酯、邻甲基苯甲酸乙酯、乙酸苯乙酯、3-甲基-1-丁醇乙酸酯、2-羟基丙酸乙酯分别占 2017、2018、2019、2020、2021 年的酯类物质相对含量之首。检出的酯类物质中,苯乙酸乙酯在 5 组醋龄的河溪香醋样本中均存在,其相对含量分别为 1.82%,7.58%,1.39%,1.63%,1.77%。

酯类物质是重要的呈味呈香物质,在醋的发酵过程中合成途径有 2 种:① 后熟和发酵的过程中有机酸与醇的酯化反应,但该反应在常温条件下进行极为缓慢,往往需经几年时间才能使酯化反应达到平衡;② 微生物的生化反应,这是食醋生产中产酯的主要途径,即在微生物的作用下,酸先被活化为相应的酰基辅酶 A,再与乙醇合成相应的乙酯<sup>[14]</sup>。

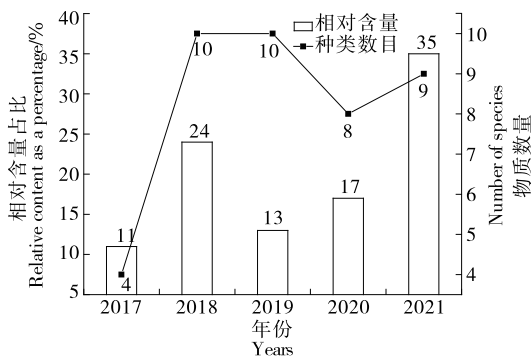


图 5 不同醋龄河溪香醋中酯类物质相对含量及物质数量的变化趋势

Figure 5 Change trend of relative content and substances number of esters in Hexi vinegar with different vinegar ages

2.3.5 其他类物质相对含量及物质数量 由图 6 可知,其他类物质中包含大部分杂环化合物如吡嗪、呋喃,以及部分醚、酰胺、酮等,如 2,3-二甲基-5-乙基吡嗪、5-甲基-2-乙酰基呋喃、3-乙酰基-2-丁酮等。随着陈酿时间的延长,其他类物质数量整体呈先上升后下降,再缓慢上升的趋势,而相对含量整体呈上升趋势。2020 年的河溪香醋样本所含其他类物质数量达到最大,而其余 4 年的其他类物质数量差距较小。杂环化合物数量在其他类物质中占据主体地位,主要是发酵陈酿过程中一些物质发生环化反应产生。

5 组样本中,2017 年的其他类物质相对含量最高(44%),2019 年的最低(11%)。与醇醛酸酯四大类物质相比,其他类物质相对含量占比较小。

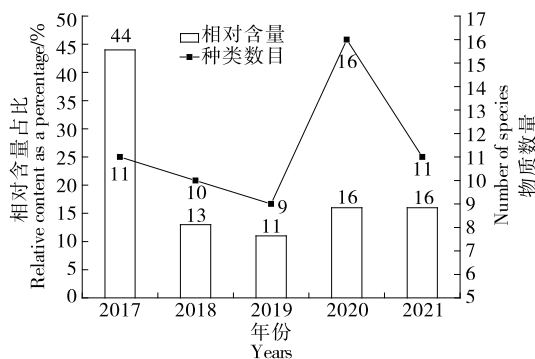


图 6 不同醋龄河溪香醋中其他类相对含量及物质数量的变化趋势

Figure 6 Change trend of relative content and substances number of other kinds in Hexi vinegar with different vinegar ages

在陈酿过程中,从总体上看五类物质的物质数量情况:醇类物质总体呈“W”型;醛类物质整体上呈先上升后缓慢下降至较平稳趋势;酸类物质总体上呈先上升后下降趋势;酯类物质在 2018—2021 年整体变化不大,而 2017 年的即陈酿时间最久的最低;其他类物质整体呈先上升后下降又缓慢上升趋势。同时,2017 年的河溪香醋样本所含挥发性香气成分以其他类、酸类、醇类为主;2018 年的河溪香醋样本所含挥发性香气成分以其他类、酯类、酸类为主;2019 年的河溪香醋样本所含挥发性香气成分以其他类、酸类、酯类为主;2020 年的河溪香醋样本所含挥发性香气成分以其他类、醛类、酯类为主;2021 年的河溪香醋样本所含挥发性香气成分以其他类、酯类、醇类为主。河溪香醋陈酿期间发生的氧化、生化等反应使各类物质含量和种类整体处于动态变化之中。

### 3 结论

研究采用顶空固相微萃取—气相色谱质谱技术(HS-SPME-GC-MS)对不同醋龄河溪香醋挥发性香气成分进

行了定性与定量研究。结果表明:不同醋龄河溪香醋均含有醇、醛、酸、酯、其他五类物质,且挥发性物质组分种类及其相对含量存在差异。随着醋龄的增加,河溪香醋所含挥发性物质数量逐渐减少。根据其整体变化趋势可知,醋龄为 2019 年的河溪香醋所含的醇、醛、酸、酯、其他五类物质相对含量相差较小,整体处于比较均衡的状态,由此可见,2019 年的河溪香醋样本质量相对较好。陈酿时间过短或过长,其品质都有所欠佳。

深层探究其变化机理可知,各种挥发性组分之间由于酯化、分解、氧化、生化等反应发生相互转化,醇、醛、酸、酯、其他五大类挥发性香气成分整体的变化趋势最终会趋于动态平衡,使整个挥发性香气组分体系组成变得稳定。香气成分因醋龄不同而存在差异,不同组分的相互融合与作用形成了不同陈酿年份河溪香醋特有的香气特征。陈酿时间长短与食醋品质优劣不存在单一对应关系,而是受多因素的影响。陈酿时间对食醋品质的具体影响还需进行进一步的研究论证。为了解河溪香醋与其他种类食醋的差异,还需要对其发酵条件、工艺及作用菌种进行试验探究,其挥发性香气的形成机理更需要从微观结构进行解析。

### 参考文献

- [1] 孙立青, 张欣. 河溪香醋品牌元素选取及传播策略研究[J]. 产业与科技论坛, 2018, 17(1): 188-189.  
SUN L Q, ZHANG X. Research on the selection of brand elements and communication strategy of Hexi balsamic vinegar[J]. Industry and Technology Forum, 2018, 17(1): 188-189.
- [2] 黄群, 麻成金, 余佶, 等. 河溪香醋优势醋酸菌筛选[J]. 中国调味品, 2006(7): 19-24.  
HUANG Q, MA C J, YU J, et al. Study on the screening of superior acetobacter from Hexi savory vinegar[J]. China Condiment, 2006(7): 19-24.
- [3] 袁小单, 严蕊, 马永昆, 等. 基于 SPME-GC-MS 的超高压镇江香醋香气变化分析[J]. 食品科技, 2012, 37(11): 263-269.  
YUAN X D, YAN R, MA Y K, et al. Aromatic compounds in Zhenjiang fragrant vinegar after high pressure treatment by SPME-GC-MS[J]. Food Science and Technology, 2012, 37(11): 263-269.
- [4] 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): 139-144.  
SUN Z B, ZHAO J W, ZOU X B, et al. Determination of characteristic aroma compounds of Zhenjiang fragrancevinegar using HS-SPME/GC-MS/GC-O[J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2010, 31(2): 139-144.
- [5] XING J, SUN H M, LI Z Y. Comparison of volatile components between raw and vinegar baked Radix Bupleuri by GC-MS based metabolic fingerprinting approach [ J ]. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2015, 12(8): 322-331.
- [6] JO D, KIM G R, YEO S H. Analysis of aroma compounds of commercial cider vinegars with different acidities using SPME/GC-MS, electronic nose, and sensory evaluation[J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(6): 1 366-1 382.
- [7] 郝勇, 赵翔, 温钦华, 等. 基于 SOM 和 SVM 的食醋品质近红外定性分析[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 48-52.  
HAO Y, ZHAO X, WEN Q H, et al. research on qualitative analysis of vinegar by using near-infrared spectroscopy combined with SOM and SVM[J]. Food & Machinery, 2016, 32(5): 48-52.
- [8] 韦璐, 孙钦菊, 杨昌鹏, 等. 香蕉果醋连续固定化发酵过程中挥发性香气成分含量变化[J]. 食品与机械, 2021, 37(3): 22-28, 35.  
WEI L, SUN Q J, YANG C P, et al. The Change of volatile flavor substances in the processing of continuous immobilization of banana vinegar[J]. Food & Machinery, 2021, 37(3): 22-28, 35.
- [9] 刘硕. 我国传统固态发酵食醋主要风味物质组成分析[J]. 中国食品, 2021(13): 120-121.  
LIU S. Analysis of the main flavor substance composition of traditional solid fermented vinegar in China[J]. China Food, 2021(13): 120-121.
- [10] ETSCHMANN M W, BLUEMKE W, SELL D, et al. Biotechnological production of 2-phenylethanol[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59(1): 1-8.
- [11] 谢晓林. 中国传统食醋主要风味物质组成及其差异性分析[D]. 天津: 天津科技大学, 2017: 8-10.  
XIE X L. Analysis of main flavor compounds composition and their differences in Chinese traditional vinegar[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2017: 8-10.
- [12] RAMEY D D, OUGH C S. Volatile ester hydrolysis or formation during storage of model solutions and wines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1980, 28(5): 928-934.
- [13] CALLEJON 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.
- [14] 强化酯类合成, 提升食醋品质[J]. 中国酿造, 2015, 34(11): 94. Strengthening ester synthesis and improving the quality of vinegar[J]. China Brewing, 2015, 34(11): 94.