

3种不同产地白米醋挥发性风味化合物的对比分析

李羽嘉,王莞欣,郭琳琳,徐美丽,张馨月,马福敏,段翠翠,李 丹,李晓磊*

(长春大学 农产品加工吉林省普通高等学校重点实验室,吉林 长春 130022)

摘要:为明确不同产地白米醋的挥发性风味化合物种类及差异,该研究采用常规分析、气相-离子迁移谱(GC-IMS)技术对3种不同产地白米醋(TX、MT、BD)的理化指标、挥发性风味化合物进行对比分析,并结合指纹谱图、主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)比较不同产地白米醋之间挥发性风味化合物的差异。结果表明,样品TX的总糖、总酸含量及 a^* 、 b^* 值均最高,样品BD的 L^* 值最高。3种不同产地白米醋共鉴定出53种挥发性风味化合物,其中醇类7种、醛类5种、酸类8种、酮类4种、酯类10种、烯烃类4种、其他类15种,均检测出乙酸己酯、正己酸、乙酸、苯甲醛、苯乙醇。PCA结果表明,GC-IMS能很好地区分3种不同产地的白米醋;通过OPLS-DA模型筛选出2,5-二甲基呋喃、乙酸己酯、糠醛等14种变量重要性投影(VIP)值 >1 的差异挥发性风味化合物;综合感官评价和电子鼻分析后发现,三种不同产地的白米醋在色泽、滋味、状态、香气和总体可接受度上存在显著性差异。

关键词:白米醋;挥发性风味化合物;气相-离子迁移谱;电子鼻;感官评价

中图分类号:TS262.4

文章编号:0254-5071(2025)11-0076-09

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.11.012

引文格式:李羽嘉,王莞欣,郭琳琳,等. 3种不同产地白米醋挥发性风味化合物的对比分析[J]. 中国酿造,2025,44(11):76-84.

Comparative analysis of volatile flavor compounds in 3 white rice vinegar from different producing areas

LI Yujia, WANG Wanxin, GUO Linlin, XU Meili, ZHANG Xinyue, MA Fumin, DUAN Cuicui, LI Dan, LI Xiaolei*

(Key Laboratory of Agricultural Products Processing of Regular Higher Education Institutions in Jilin Province, Changchun University, Changchun 130022, China)

Abstract: To elucidate the types and differences of volatile flavor compounds in white rice vinegar from different producing areas, the physicochemical indexes and volatile flavor compounds of 3 white rice vinegar samples (TX, MT and BD) from different producing areas were compared and analyzed using conventional analysis and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) technology. The differences in volatile flavor compounds among the white rice vinegars from different producing areas were compared by combining fingerprint spectra, principal component analysis (PCA), and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA). The results showed that the total sugar and total acid contents, as well as the a^* and b^* values of sample TX were all the highest, and the L^* value of sample BD was the highest. A total of 53 volatile flavor compounds were identified in 3 kinds of white rice vinegar samples from different producing areas, including 7 alcohols, 5 aldehydes, 8 acids, 4 ketones, 10 esters, 4 olefins and 15 others, and the hexyl acetate, n-hexanoic acid, acetic acid, benzaldehyde and phenylethanol were all detected. PCA results showed that the 3 kinds of white rice vinegar samples could be well distinguished by GC-IMS. Furthermore, 14 differential volatile flavor compounds with variable importance in the projection (VIP) values >1 , such as 2,5-dimethylfuran, hexyl acetate, and furfural, were screened out through OPLS-DA model. Finally, a combination of sensory evaluation and electronic nose analysis revealed that there were significant differences in color, taste, status, aroma and overall acceptability among the 3 white rice vinegars from different producing areas.

Key words: white rice vinegar; volatile flavor compounds; gas chromatography-ion mobility spectrometry; electronic nose; sensory evaluation

食醋是人们日常饮食中必不可少的酸味调味品,除了含有氨基酸、糖类、维生素等^[1]营养成分外,还具有一些功能活性物质(如有机酸、多酚等)。研究表明,食醋具有多种保健功能,能够促进人体消化吸收、增进食欲、降血压、抗疲劳、抗氧化、防衰老、改善血脂^[2]。传统酿造食醋主要以大米、高粱、小麦等富含碳水化合物粮食作物为原料^[3],加入麸皮、大麦、玉米、果蔬等作为辅料^[4],经多菌种固态发酵或液态发酵酿制而成的天然产物,其味酸而醇厚^[5-9]。

白米,是全球三分之二人口的主要食物,是餐桌上最常见的主食之一^[10]。煮熟的米饭通常不加调味料,主要是由于它们拥有令人愉悦的香气和风味,被认为是影响消费者偏好的主要因素^[11-12]。白米除了为人体提供糖类、蛋白质、脂肪及膳食纤维等主要营养成分外,还为人体提供大量必需的矿物质元素(如铁、锰、铜、锌、硒和钙等)^[13],这些矿物质元素在人体内起着至关重要的作用,对于维持生命活动和身体健康具有重要意义。

收稿日期:2024-11-15

修回日期:2025-09-11

基金项目:吉林省发改委产业技术与开发项目(2024C016-1)

作者简介:李羽嘉(2001-),男,硕士研究生,研究方向为功能性食品研究与开发。

*通讯作者:李晓磊(1978-),女,教授,博士,研究方向为发酵食品和发酵风味。

白米醋在国内是一种十分受欢迎的谷物醋,其是以水、大米为原料,经过液态发酵^[4]酿制而成的食醋,在发酵过程中保留了大米原有的米香味,同时又赋予了发酵产生的风味。白米醋具有促进消化、提高食欲、控制体质量等功效和作用^[5]。目前对白米醋挥发性风味化合物研究主要采用固相微萃取-气相色谱-质谱技术(solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS), DONG L等^[6]通过SPME-GC-MS技术测定龙门米醋,共识别出68种挥发性风味化合物,其中含有丰富的酮类、醛类和吡嗪类化合物; SUN D等^[7]通过GC-MS技术测定广式米醋,共鉴定出31种挥发性风味化合物,其中乙酸苯乙酯和苯甲醛对广式米醋的风味起主要贡献。

气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)是一种近些年来新兴的气相分离检测技术,结合了气相色谱分离能力强和离子迁移谱响应快、灵敏度高、鉴别能力强的优点,适用于痕量检测挥发性风味化合物^[8],目前在食品领域应用广泛。本研究通过常规检测方法分析3种不同产地白米醋的理化指标,结合GC-IMS技术对挥发性风味化合物进行检测,根据挥发性风味化合物指纹谱图,利用多元统计分析方法对不同产地白米醋进行差异分析,以期寻找挥发性标志代谢物和差异挥发性风味物质,为白米醋的检测和风味研究提供新思路。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

3种白米醋(主要原料为水、大米,发酵方式为液态发酵,产地分别为福建泉州(TX)、福建福州(MT)、上海闵行(BD)):市售;氯化钠(分析纯):上海阿拉丁公司;萘酮(分析纯):国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®气相色谱离子迁移谱联用(GC-IMS)仪:德国G.A.S公司;UV-2550紫外分光光度计:日本Shimadzu公司;DB-WAX毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm):美国Agilent Technologies公司;CM-5色差仪:日本Konica Minolta公司;PEN3型便携式电子鼻:德国Airsense公司。

1.3 方法

1.3.1 总糖的测定

参照《食品分析》^[9]中的方法,并稍做修改。吸取100 μL样品至900 μL蒸馏水中制成待测液,吸取100 μL待测液至900 μL体积分数66%的萘酮硫酸溶液中混合均匀,冰水浴中冷却5 min后再置于沸水浴15 min,取出并放置暗处冷却20 min,于波长620 nm处测定吸光度值。

1.3.2 总酸的测定

参照GB 12456—2021《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》中的pH计电位滴定法测定^[20]。

1.3.3 颜色参数的测定

参考PETCHPOUNG K等^[21]的测定方法并稍作修改,

采用色差仪与D65光源。从每组样品取少量放入比色皿中,每组样品做3次平行,测定其亮度值(L^*)、红绿值(a^*)和黄蓝值(b^*)。仪器每次测定前均进行校准。

1.3.4 GC-IMS分析

将样品密封后存放于常温条件下,检测前每个样品吸取1 mL后加入1 g氯化钠置于20 mL顶空瓶中,密封后上机检测。仪器将在60 ℃时对样品孵育10 min,然后自动进样。

自动顶空进样条件:孵化温度60 ℃,孵化转速250 r/min,孵育时间10 min,进样针温度40 ℃,进样体积1 mL。

气相色谱条件:DB-WAX毛细管色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),载气为高纯氮气(N_2 ,纯度≥99.999%);升温程序:50 ℃保持3 min,以5 ℃/min升温至160 ℃,保持5 min;以10 ℃/min升温至180 ℃,保持5 min;分析时间37 min。

离子迁移谱条件:漂移管长度9.8 cm,模式为正离子模式,漂移管温度45 ℃,氮气流速150 mL/min,阻断电压50 mV,注入电压2 500 mV。

1.3.5 电子鼻分析

参考陈磊^[22]的方法并稍作修改。量取1 mL白米醋样品于15 mL顶空瓶中,室温条件下密封静置30 min,用电子鼻进行测定。每个样品平行测定3次。

电子鼻参数设定:检测时间200 s,清洗时间50 s,预采样时间5 s,进样流速200 mL/min。每种样品测定3次平行。PEN3型便携式电子鼻由10种不同传感器构成,电子鼻传感器对应的性能特征见表1。

表1 电子鼻传感器名称与相应的性能特征

Table 1 Name and their corresponding performance characteristics of electronic nose sensor

序号	传感器名称	特征描述
1	W1C	对芳香成分灵敏
2	W5S	对氮氧化物很灵敏
3	W3C	对芳香成分、氨水灵敏
4	W6S	对氢气有选择性
5	W5C	对烷烃、芳香成分灵敏
6	W1S	对甲烷灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对乙醇灵敏
9	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏

1.3.6 感官评价

参考GB 2719—2018《食品安全国家标准 食醋》中的方法并稍作修改^[23]。随机挑选10名(5名男生、5名女生)经过感官培训的食品专业学生,从酸度、甜度、香度、气味和总体可接受度5个方面进行打分,满分45分,取10人的平均分。感官评分标准见表2。

表2 白米醋感官评分标准		
Table 2 Sensory evaluation standards of white rice vinegar		
项目	评分标准	分值/分
色泽	颜色透明清澈,体态均一	7~9
	颜色稍显暗淡,体态较为均一	4~6
	色泽暗淡,液态浑浊,无光泽	1~3
香气	香气醇厚持久,有较浓的米香味	7~9
	香气偏淡,酸味刺鼻,无米香味	4~6
	无香味,有酸臭味、霉味等其他不良气味	1~3
滋味	酸中带甜,口感顺滑,无异味	7~9
	味道偏酸,无甜味,口感不柔和,无异味	4~6
	有刺激性酸味、涩味、霉味等其他不良口味	1~3
状态	挂壁明显,允许有少量沉淀,无悬浮	7~9
	轻微挂壁,有少量沉淀	4~6
	无挂壁现象,有大量沉淀,有片状白浮膜	1~3
总体可接受度	满意	7~9
	一般	4~6
	较差	1~3

1.3.7 数据分析

每组实验均做3次平行,采用Microsoft Office Excel 365对所测得的实验数据进行整理分析。通过 IBM SPSS Statistics 26.0分析软件对数据进行Duncan检验 ($P<0.05$ 表明差异显著);通过SMICA 14.1数据处理软件对数据进行主成分分析(principal component analysis,PCA)和正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis,OPLS-DA);对OPLS-DA结果进行200次的置信检验,检验模型的可靠程度;以变量重要度投影(variable importance in projection,VIP)值 >1 为条件筛选出潜在差异挥发性风味物质,其中可以被定性的作为最终的差异性挥发性风味物质进行进一步的分析和解释GC-IMS数据;采用VOCal软件进行光谱分析和定性。使用Reporter插件直接比较样品之间的光谱差异,使用Gallery Plot插件绘制指纹图谱。

2 结果与分析

2.1 总酸、总糖含量及颜色参数测定结果

对3种不同产地白米醋的总酸、总糖、颜色参数进行检测,结果见表3。由表3可知,色泽是白米醋重要的品质特性之一,直接影响消费者的购买欲望。3种不同产地的白米醋 L^* 、 b^* 值均存在显著性差异 ($P<0.05$),样品BD的 L^* 值最高,为99.57;样品TX的 a^* 值和 b^* 值均最高,分别为0.02和0.95;可能是因为原料、加工方式处理不同的影响。3种不同产地白米醋的总酸含量均符合GB/T 18187—2000《酿造食醋》中总酸的标准^[24],样品TX的总酸和总糖含量均最高,分别为6.706 mg/100 mL、3.826 7 g/100 mL;样品MT的总酸和总糖分别为6.205 mg/100 mL、3.517 9 g/100 mL。样品TX与MT的总糖含量均要高于样品BD,造成样品BD的总糖含量偏低的原因可能是受发酵原料中大米糖分偏低导致的。

表3 3种不同产地白米醋的理化指标			
Table 3 Physicochemical indexes of 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas			
项目	TX	MT	BD
L^* 值	98.45±0.212 1c	99.13±0.047b	99.57±0.005 7a
a^* 值	0.02±0.030 9a	-0.03±0.008 7ab	-0.06±0.006 7b
b^* 值	0.95±0.003 8a	0.72±0.005 6b	0.38±0.009 5c
总糖/(g·100 mL ⁻¹)	3.826 7±0.559 4a	3.517 9±0.47a	3.444±0.004 7b
总酸/(g·100 mL ⁻¹)	6.706±0.374a	6.205±0.142c	6.405±0.142b

注:不同小写字母表示不同处理组所测理化性质的差异显著($P<0.05$)。

2.2 GC-IMS谱图分析

为了更清楚观察3种不同产地白米醋的挥发性风味化合物谱图,采用GC-IMS法分析3种不同产地白米醋之间挥发性风味化合物的差异情况,结果见图1。由于三维谱图所体现出的各样品的挥发性风味化合物相似度较高,肉眼难以直接进行差异比较,因此进行降维处理^[25],得到GC-IMS二维谱图见图2。再通过对谱图进行归一化处理来对比不同产地白米醋之间挥发性风味化合物的差异^[26],结果见图3。由图1可知,3种不同产地白米醋之间挥发性风味化合物峰强度存在一定的差别,整个图的背景呈现蓝色,以漂移时间为横坐标,保留时间为纵坐标,位于横坐标1.0处的红色竖线表示归一化后的反应离子峰(reaction ion peak,RIP),RIP右侧的每一个信号斑点都代表一个挥发性风味化合物,点的颜色反映了化合物的浓度,信号斑点的颜色越红则浓度高,反之则越蓝^[27]。由图2可知,化合物的漂移时间为6~10 ms,保留时间为500~2 000 ms,白色斑点表示与样品TX中相同位置的挥发性风味化合物相比,MT、BD样品中相应的挥发性风味化合物含量有所减少;红色斑点则表示相同位置的挥发性风味化合物含量高于TX,颜色越深,差异越大。由图3可知,样品BD中含有大量深红色斑点,说明这些斑点对应的挥发性风味化合物含量要显著高于样品TX和MT,但也有一部分亮蓝色斑点,说明这些化合物要显著低于样品TX和MT。

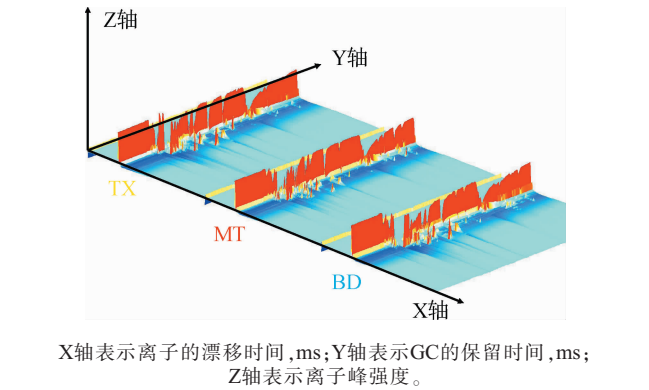


图1 3种不同产地白米醋挥发性风味成分GC-IMS分析三维谱图
Fig. 1 GC-IMS three-dimensional spectrum of volatile flavor compounds in 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas

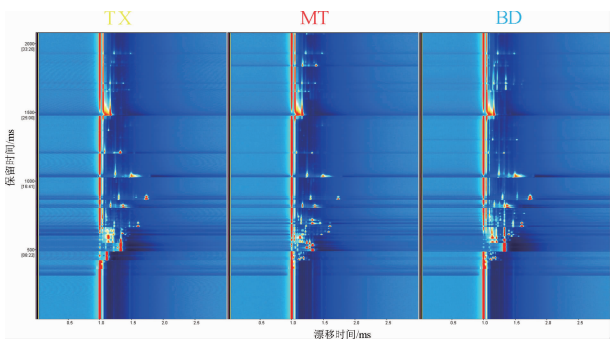


图2 3种不同产地白米醋挥发性风味成分GC-IMS分析二维谱图
Fig. 2 GC-IMS two-dimensional spectrum of volatile flavor compounds in 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas

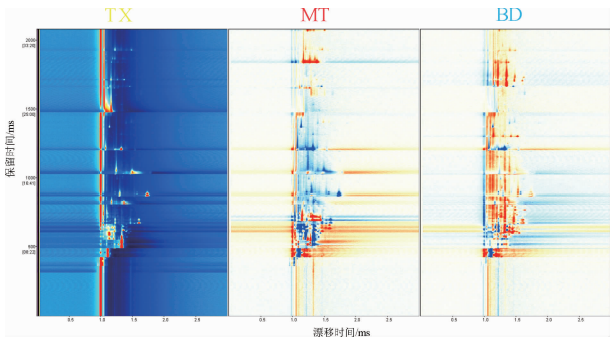


图3 3种不同产地白米醋挥发性风味成分GC-IMS分析差异谱图
Fig. 3 GC-IMS differential spectrum of volatile flavor compounds in 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas

2.3 挥发性风味化合物的定性及指纹谱图分析

采用GC-IMS内置的数据库鉴定3种不同产地白米醋

挥发性风味化合物,结果见表4。由表4可知,3种不同产地的白米醋共鉴定出53种挥发性风味化合物(含单聚体和二聚体),其中包括醇类7种、醛类5种、酸类8种、酮类4种、酯类10种、烯炔类4种以及其他类化合物15种。乙酸己酯作为3种不同产地白米醋中共同含有且含量最高的酯类化合物,为白米醋的整体赋予了水果的香味,且在先前糙米醋的风味检测中也发现了该物质^[29]。丁酸芳樟酯在样品MT中的含量最高,这可能是醇类和某些酸类物质在高温下发生酯化反应所产生,同时丁酸芳樟酯具有玫瑰花香,为样品MT的整体风味构建起到重要作用。醛类化合物大部分是脂肪酸、氨基酸代谢途径的产物,通常具有花香、果香的特征^[29]。糠醛、苯乙醛在许多食醋研究中都有检出,糠醛是样品BD中含量最高的醛类物质。食品中的糠醛通常产生于发酵或热加工处理过程^[30],为白米醋赋予甜香、烘烤香味。具有玉簪花香气^[31]的苯乙醛是样品TX中特有的挥发性风味化合物,是白米醋中重要的醛类物质。酸类物质是直接影响醋类产品品质和风味的重要化合物^[30],苯甲酸是样品TX特有的挥发性风味化合物,可能是作为食品防腐剂在发酵过程中添加的^[32]。醇类物质产生于白米醋的发酵阶段,由大米中的糖类和氨基酸经微生物发酵代谢产生的^[33]。醇类物质可使白米醋整体风味醇厚丰满,回味无穷。其中,苯乙醇是样品TX和BD中含量最高的醇类物质,可能是由于在蛋白质水解过程中氨基酸脱羧产生的^[34],具有蜂蜜甜香味,起到增香作用^[35]。白米醋中的酮类物质一般提供甜香气味,这些挥发性风味化合物的相对含量较低且种类较少,但对于形成白米醋整体特征风味上起到重要作用^[36]。

表4 3种不同产地白米醋挥发性风味成分GC-IMS分析结果

Table 4 Results of volatile flavor compounds in 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas analyzed by GC-IMS

序号	英文名称	中文名称	CAS号	化学式	分子质量	保留时间/ms	漂移时间/ms
醇类							
1	4-terpinenol	4-萜烯醇	562-74-3	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	2 075.302	1.241 97
2	linalool	芳樟醇	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154.3	1 932.168	1.226 21
3	heptanol	庚醇	53535-33-4	C ₇ H ₁₆ O	116.2	1 841.429	1.387 26
4	3-hexen-1-ol	叶醇	928-96-1	C ₆ H ₁₂ O	100.2	1 680.574	1.218 80
5	3-pentanol	3-戊醇	584-02-1	C ₅ H ₁₂ O	88.1	1 042.610	1.400 55
6	beta-phenylethyl alcohol	苯乙醇	60-12-8	C ₈ H ₁₀ O	122.2	1 040.511	1.520 53
7	4-hexen-1-ol	4-己烯-1-醇	6126-50-7	C ₆ H ₁₂ O	100.2	611.694	1.471 17
醛类							
8	benzaldehyde	苯甲醛	100-52-7	C ₇ H ₆ O	106.1	1 930.433	1.485 48
9	furfural	糠醛	98-01-1	C ₅ H ₄ O ₂	96.1	1 681.772	1.354 74
10	benzeneacetaldehyde	苯乙醛	122-78-1	C ₈ H ₈ O	120.2	895.186	1.534 44
11	methional	3-甲硫基丙醛	3268-49-3	C ₄ H ₈ OS	104.2	640.193	1.406 12
12	2-methylbutanal	2-甲基丁醛	96-17-3	C ₅ H ₁₀ O	86.1	613.064	1.402 60
酸类							
13	propanoic acid(D)	丙酸(D)	79-09-4	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	1 841.429	1.272 86
14	propanoic acid(M)	丙酸(M)	79-09-4	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	427.292	1.280 29

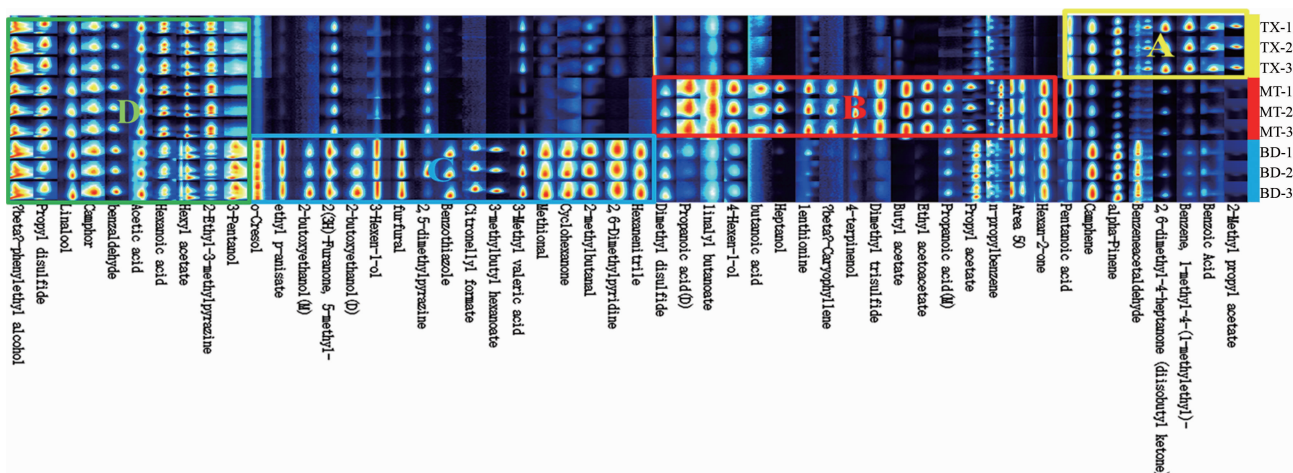
续表							
序号	英文名称	中文名称	CAS号	化学式	分子质量	保留时间/ms	漂移时间/ms
15	acetic acid	乙酸	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	60.1	1 715.048	1.163 65
16	benzoic acid	苯甲酸	65-85-0	C ₇ H ₆ O ₂	122.1	1 204.938	1.232 92
17	hexanoic acid	正己酸	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	886.875	1.295 19
18	3-methyl valeric acid	3-甲基戊酸	105-43-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	696.807	1.608 66
19	pentanoic acid	正戊酸	109-52-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	675.242	1.232 60
20	butanoic acid	正丁酸	107-92-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	507.623	1.400 94
酮类							
21	camphor	樟脑	76-22-2	C ₁₀ H ₁₆ O	152.2	1 930.433	1.322 56
22	2,6-dimethyl-4-heptanone (diisobutyl ketone)	二异丁基酮	108-83-8	C ₉ H ₁₈ O	142.2	1 211.236	1.324 68
23	cyclohexanone	环己酮	108-94-1	C ₆ H ₁₀ O	98.1	627.587	1.451 83
24	hexan-2-one	2-己酮	591-78-6	C ₆ H ₁₂ O	100.2	445.072	1.192 08
酯类							
25	ethyl p-anisate	4-甲氧基苯甲酸乙酯	94-30-4	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.2	1 744.374	1.355 18
26	2(3H)-furanone, 5-methyl-	当归内酯	591-12-8	C ₅ H ₆ O ₂	98.1	1 712.917	1.360 17
27	citronellyl formate	甲酸香茅酯	105-85-1	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184.3	1 304.041	1.428 41
28	3-methylbutyl hexanoate	己酸异戊酯	2198-61-0	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.3	1 302.321	1.525 71
29	hexyl acetate	乙酸己酯	142-92-7	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	819.457	1.369 19
30	propyl acetate	乙酸丙酯	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	689.240	1.462 91
31	ethyl acetoacetate	乙酰乙酸乙酯	141-97-9	C ₆ H ₁₀ O ₃	130.1	631.972	1.580 17
32	butyl acetate	乙酸丁酯	123-86-4	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	519.669	1.237 31
33	2-methyl propyl acetate	乙酸异丁酯	110-19-0	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	490.414	1.226 48
34	linalyl butanoate	丁酸芳樟酯	78-36-4	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	224.3	1654.48	1.216 96
烯烃类							
35	beta-caryophyllene	β-石竹烯	87-44-5	C ₁₅ H ₂₄	204.4	2 068.362	1.508 25
36	lenthionine	香菇素	292-46-6	C ₂ H ₄ S ₅	188.4	1 846.512	1.174 05
37	camphene	茨烯	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	136.2	672.284	1.630 07
38	alpha-pinene	蒎烯	7785-70-8	C ₁₀ H ₁₆	136.2	877.639	1.744 09
其他类							
39	dimethyl trisulfide	二甲基三硫	3658-80-8	C ₂ H ₆ S ₃	126.3	1 653.248	1.273 22
40	benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	4-异丙基甲苯	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	134.2	1 371.087	1.140 46
41	propyl disulfide	二丙基二硫	629-19-6	C ₆ H ₁₄ S ₂	150.3	1 053.105	1.245 27
42	o-cresol	邻甲酚	95-48-7	C ₇ H ₈ O	108.1	956.139	1.105 27
43	n-propylbenzene	正丙基苯	103651	C ₉ H ₁₂	120.2	721.564	1.125 00
44	hexanenitrile	己腈	628-73-9	C ₆ H ₁₁ N	97.2	599.636	1.560 83
45	area 50	-	-	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.2	478.906	1.179 80
46	2-butoxyethanol(D)	乙二醇丁醚(D)	111-76-2	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	1 707.227	1.604 86
47	2-butoxyethanol(M)	乙二醇丁醚(M)	111-76-2	C ₆ H ₁₄ O ₂	118.2	1 729.089	1.619 36
48	dimethyl disulfide	二甲基二硫醚	624-92-0	C ₂ H ₆ S ₂	94.2	441.023	1.146 63
49	2,5-dimethylpyrazine	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	C ₆ H ₈ N ₂	108.1	1 409.768	1.487 98
50	2-ethyl-3-methylpyrazine	3-乙基-2-甲基吡嗪	15707-23-0	C ₇ H ₁₀ N ₂	122.2	824.998	1.174 33
51	2,5-dimethylfuran	2,5-二甲基呋喃	625-86-5	C ₆ H ₈ O	96.1	705.864	1.334 66
52	2,6-dimethylpyridine	2,6-二甲基吡啶	108-48-5	C ₇ H ₉ N	107.2	601.554	1.451 83
53	benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	C ₇ H ₅ NS	135.2	1 304.041	1.148 40

注：“-”表示未检出。

为了更直观地表示每个挥发性风味化合物在不同产地之间的差异,利用Gallery Plot 插件绘制指纹图谱,对挥发性风味化合物进行差异比较,结果见图4^[37]。

由图4可知,根据挥发性风味化合物在不同样品之间的含量差异,将指纹图谱划分为A、B、C、D四个区域,区域A是样品TX的主要挥发性风味化合物区域,包括乙酸异丁酯、苯甲酸、4-异丙基甲苯、二异丁基酮、苯乙醛、蒎烯、蒾烯、正戊酸;区域B是样品MT的主要挥发性风味化合物区

域,包括丙酸(D)、丙酸(M)、丁酸芳樟酯、4-己烯-1-醇、二甲基三硫、乙酰乙酸乙酯;区域C代表样品BD的主要挥发性风味化合物,包括2,6-二甲基吡啶、2-甲基丁醛、环己酮、3-甲硫基丙醛、乙二醇丁醚(D)、乙二醇丁醚(M)、当归内酯;区域D是3个不同产地白米醋中含量接近的10种挥发性风味化合物,分别为3-戊醇、3-乙基-2-甲基吡嗪、乙酸己酯、正己酸、乙酸、苯甲醛、樟脑、芳樟醇、二丙基二硫、苯乙醇。



每一行代表一个醋样中检测到的所有信号峰,每一列代表同一个化合物在不同醋样检测到的信号峰,信号峰的颜色由深到浅表示含量由高到低。

图4 3种不同产地白米醋挥发性风味成分GC-IMS指纹图谱

Fig. 4 GC–IMS fingerprints of volatile flavor compounds in 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas

3种不同产地白米醋中各类挥发性风味化合物的峰体积见图5。由图5可知,3种不同产地白米醋中酯类和烯烃类化合物的相对含量较高,其中样品BD的酯类和烯烃类化合物相对含量均最高,酯类物质是由醇和酸通过酯化作用形成,具有令人愉悦的香味^[38],酯类物质被认为是构成食醋风味的主要风味物质之一,是检出种类中最多的一类挥发性风味化合物。

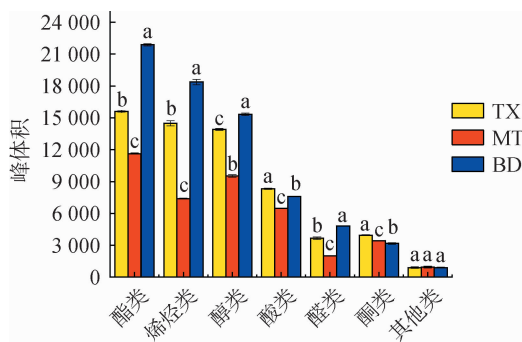


图5 3种不同产地白米醋中各类别风味化合物的峰体积

Fig. 5 Peak volumes of various categories of flavor compounds in 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas

主成分分析(PCA)是一种将数据降维的基本技术,通常应用于多元统计^[39]。为了进一步分析不同产地白米醋的挥发性风味化合物差异,采用多元统计分析方法分析3种不同产地的白米醋,结果见图6。

由图6A可知,第一主成分解释率($R^2X[1]$)为0.568,第二主成分解释率($R^2X[2]$)为0.393,总解释率为0.961。在置信区间为95%的情况下3种不同产地白米醋的样本点分散,且无异常值,说明样本模型的拟合度较高,预测能力较好,具有很好的可靠性,3种不同产地白米醋的差异明显。表明样本有较高区分度。由图6B可知,本次分析中的自变量拟合指数(R^2X_1)为0.663,因变量拟合指数(R^2X_2)为0.326,模型预测指数(Q^2)为-0.722 9, R^2 和 Q^2 超过0.5表示模型拟合结果可接受^[40-41]。当 R^2 和 Q^2 为0.5~1时,表明模型有较好的概括解释率和预测能力,模型模拟结果可接受。由图6C可知, Q^2 回归线与纵轴的相交点小于0,说明模型不存在过拟合,模型验证有效,相关性较好。由图6D可知,以VIP值>1为筛选标准,共鉴定出14种差异挥发性风味化合物,分别为2,5-二甲基呋喃、苧烯、二异丁基酮、乙酸己酯、乙酸丁酯、苯乙醇、糠醛、庚醇、蒎烯、正丙基苯、芳樟醇、乙酸丙酯、2-己酮、3-甲基戊酸。

2.4 多元统计分析

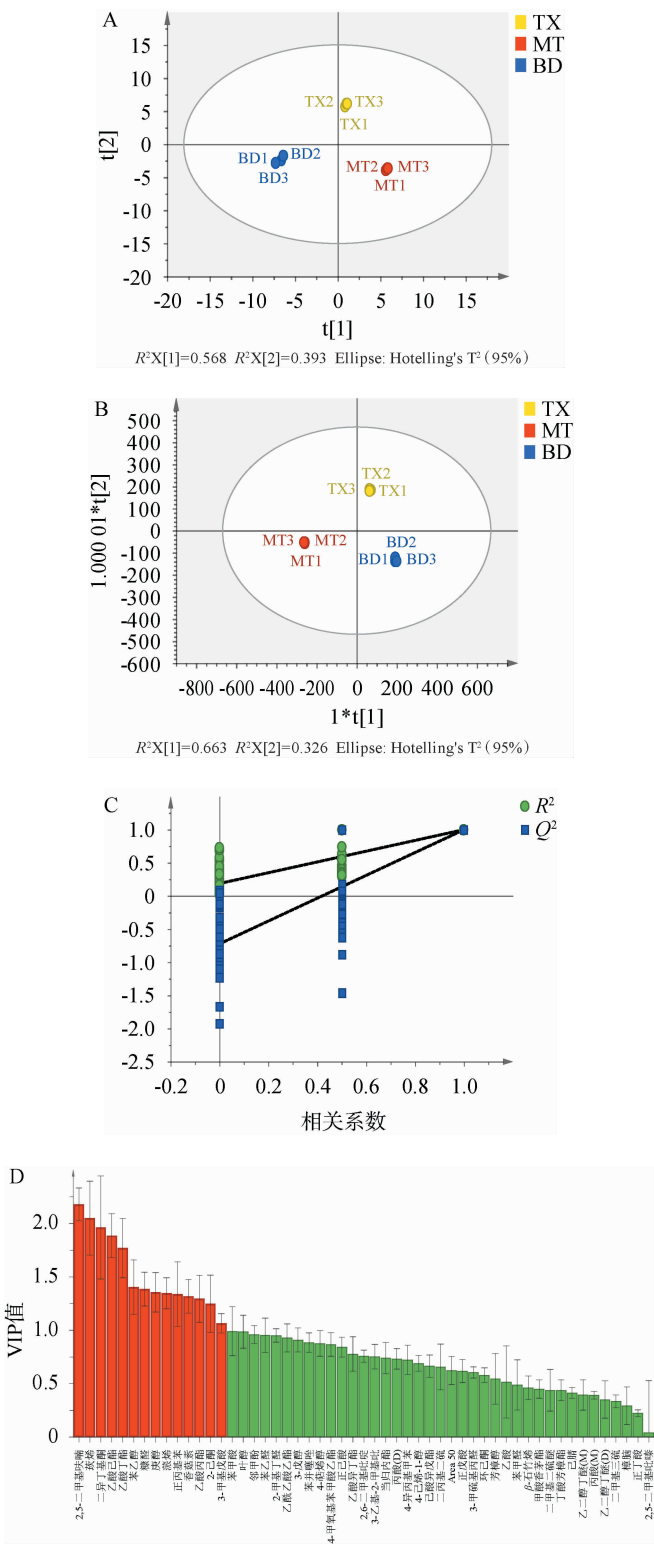


图6 3种不同产地白米醋挥发性风味物质主成分分析得分图(A)、正交偏最小二乘判别分析得分图(B)、置换检验结果(C)及变量重要性投影值(D)

Fig. 6 Principal component analysis score plot (A), orthogonal partial least squares discriminant analysis score plot (B), permutation test results (C) and variable importance in the projection values (D) of volatile flavor compounds in 3 white rice vinegar from different producing areas

2.5 感官评价

3种不同产地的白米醋之间感官评定雷达图见图7。由图7可知,3种不同产地的白米醋在色泽、滋味、状态、香气和总体可接受度上存在显著性差异。样品TX的色泽评分最高;样品MT的滋味、状态、香气、总体可接受度评分均高于其他两个样品。

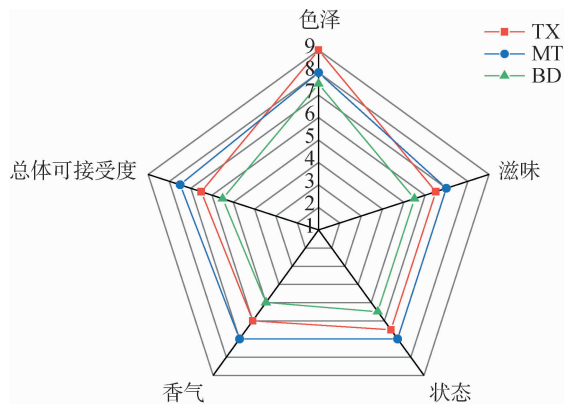


图7 3种不同产地白米醋感官评定结果

Fig. 7 Sensory evaluation results of 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas

2.6 电子鼻分析

为了对3种不同产地白米醋的香味特征进行更直观的对比和分析,将样品在电子鼻的不同传感器下的响应强度峰值绘制成雷达图,结果见图8。

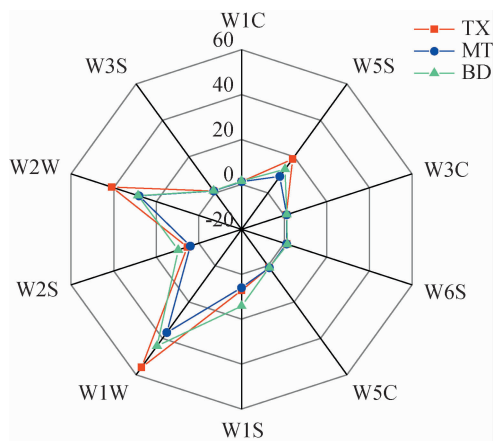


图8 3种不同产地白米醋电子鼻分析传感器响应值雷达图

Fig. 8 Radar plots of sensor response values of electronic nose analysis of 3 kinds of white rice vinegar from different producing areas

由图8可知,10个传感器对3种不同产地白米醋的响应值不同。W2W、W1W、W5S传感器对样品TX的响应值高于其他两个样品,表明样品TX在发酵过程中产生更丰富的硫化物。W1S、W2S传感器对样品BD的响应值高于其他两个样品,表明样品BD在发酵过程中产生较多的醇类和烯烃类物质,这与前面由离子峰的峰体积绘制3种不同

产地白米醋中各类挥发性风味化合物的含量情况(图5)的结果一致。W1C、W3S、W3C、W6S、W5C传感器对3种不同产地白米醋的响应值相同,说明3种白米醋均含有丰富的香气化合物,这一结果与此前ZHANG X等^[42]测定北京米醋的研究结果相符。

3 结论

本试验研究了3种不同产地白米醋的理化指标及挥发性风味物质之间的差异。结果表明,3种不同产地白米醋中色度值、总糖、总酸含量存在显著性差异,样品TX的总糖、总酸含量及 a^* 值、 b^* 值均最高,样品BD的 L^* 值最高。3种不同产地白米醋共鉴定出53种挥发性风味化合物(含单聚体和二聚体),其中醇类7种、醛类5种、酸类8种、酮类4种、酯类10种、烯炔类4种、其他类15种,3种白米醋样品均检测出乙酸己酯、正己酸、乙酸、苯甲醛、苯乙醇等物质。通过多元统计分析筛选出2,5-二甲基呋喃、乙酸己酯、糠醛等14种VIP>1的差异挥发性风味化合物。通过感官评价和电子鼻分析后发现,3种不同产地的白米醋在色泽、滋味、状态、香气和总体可接受度上存在显著性差异。样品TX的色泽评分最高;样品MT的滋味、状态、香气、总体可接受度评分均高于其他两个样品。W2W、W1W、W5S传感器对样品TX的响应值高于其他两个样品,W1S、W2S传感器对样品BD的响应值高于其他两个样品。

参考文献:

- [1] 王宗敏,白桦,王辛禹,等.食醋中功能物质及其研究进展[J].食品科学,2023,44(11):196-204.
- [2] BEHESHTI Z, CHAN Y H, NIA H S, et al. Influence of apple cider vinegar on blood lipids[J]. *Life Sci J*, 2012, 9(4): 2431-2440.
- [3] SAMAD A, AZLAN A, ISMAIL A. Therapeutic effects of vinegar: a review [J]. *Curr Opin Food Sci*, 2016, 8: 56-61.
- [4] 石芬芬,李文梦,王庭欣.食醋发酵过程中风味物质的研究[J].中国调味品,2017(2):159-162.
- [5] HARUTA S, UENO S, EGAWA I, et al. Succession of bacterial and fungal communities during a traditional pot fermentation of rice vinegar assessed by PCR-mediated denaturing gradient gel electrophoresis[J]. *Int J Food Microbiol*, 2006, 109(1-2): 79-87.
- [6] 许伟,张晓君,许泓瑜,等.镇江香醋醋酸发酵过程中细菌群落组成分析[J].微生物学通报,2007(4):646-649.
- [7] 陈树俊,胡坤.固态发酵食醋醋真空冷冻干燥工艺优化[J].中国酿造,2021,40(4):84-89.
- [8] 曾玉,杨华,姜世川.食醋液态发酵工艺探究[J].中国食品工业,2022(3):40-41.
- [9] BUDAK H N, GUZEL-SEYDIM Z B. Antioxidant activity and phenolic content of wine vinegars produced by two different techniques[J]. *J Sci Food Agr*, 2010, 90(12): 2021-2026.
- [10] XIE L H, SHAO G N, SHENG Z H, et al. Rapid identification of fragrant rice using starch flavor compound via NIR spectroscopy coupled with GC-MS and *Badh2* genotyping[J]. *Int J Biol Macromol*, 2024, 28(Part4): 136547.
- [11] CHAMPAGNE E T. Rice aroma and flavor: a literature review[J]. *Cereal Chem*, 2008, 85(4): 445-454.
- [12] SAMAVATI V, D-JOMEH Z E. Multivariate-parameter optimization of aroma compound release from carbohydrate-oil-protein model emulsions [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 98(2): 1667-1676.
- [13] 高杨,范必威.大米品质的评价及其主要影响因素[J].广东微量元素科学,2005(12):12-16.
- [14] 沈广玥,王浩,王姣,等.食醋主要感官特性描述词筛选及地域消费偏好性分析[J].食品研究与开发,2024,45(12):156-163.
- [15] TAWEEKASEMSOMBUT S, TINOI J, MUNGKORNASAWAKUL P, et al. Thai rice vinegars: Production and biological properties[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(13): 5929.
- [16] DONG L, ZHAO C, ZHANG F, et al. Metabolic characterization of different-aged *Monascus* vinegars via HS-SPME-GC-MS and CIL LC-MS approach[J]. *LWT-Food Technol*, 2022, 172: 114169.
- [17] SUN D, LI W, LUO L. Deciphering the brewing process of Cantonese-style rice vinegar: main flavors, key physicochemical factors, and important microorganisms[J]. *Food Res Int*, 2023, 171: 113068.
- [18] 郝春莉.气相离子迁移谱在食品风味分析中的应用[J].化学工程与装备,2015(10):204-205.
- [19] 吴平,黄立本,肖家捷,等.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,2012:120-125.
- [20] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局. GB 12456—2021 食品安全国家标准 食品中总酸的测定[S].北京:中国标准出版社,2021.
- [21] PETCHPOUNG K, SOIKLOM S, SIRI-ANUSORN SAK W, et al. Predicting antioxidant activity of wood vinegar using color and spectrophotometric parameters[J]. *Methods X*, 2020, 7: 100783.
- [22] 陈磊.泡姜关键挥发性风味物质的鉴定及形成机理研究[D].成都:四川大学,2021.
- [23] 中华人民共和国国家卫生健康委员会,国家市场监督管理总局. GB 2719—2018 食品安全国家标准 食醋[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [24] 国家质量技术监督局. GB/T 18187—2000 酿造食醋[S].北京:中国标准出版社,2000.
- [25] 杨智博,张子涵,何依璇,等.基于GC-IMS和HS-SPME-GC-MS技术探究带皮发酵对猕猴桃果酒挥发性物质的影响[J].食品科学,2024,45(21):203-212.
- [26] 郑芳玲.基于GC-MS/IMS的不同地区红茶香气物质及感官品质相关性研究[D].合肥:安徽农业大学,2023.
- [27] 张浩,易宇文,朱开宪,等.基于GC-IMS结合化学计量法分析烧烤过程中温度对牦牛肉风味物质的影响[J].食品科学,2023,44(22):337-344.
- [28] 杨馥秀,周考文.顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用对水塔陈醋挥发性风味成分的分析[J].食品科学,2020,41(14):255-261.
- [29] NAM T G, LEE J Y, KIM B K, et al. Analyzing volatiles in brown rice vinegar by headspace solid-phase microextraction (SPME)-Arrow: Optimizing the extraction conditions and comparisons with conventional SPME[J]. *Int J Food Prop*, 2019, 22(1): 1195-1204.
- [30] 史玉,黄一承,曾承,等.三种黑蒜醋挥发性风味和有机酸成分分析[J].中国调味品,2022,47(2):154-159.
- [31] 张玉玉,宋弋,李全宏.食品中糠醛和5-羟甲基糠醛的产生机理、含量

- 检测及安全性评价研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(5): 275-280.
- [32] 李杨, 李明达, 刘军, 等. 酱油酿造过程中风味物质的形成与鉴定[J]. 食品工业科技, 2019, 40(4): 251-256.
- [33] 韩妍, 仲美桥, 史玉, 等. 三种产地柿子醋挥发性风味化合物和有机酸成分分析[J]. 中国调味品, 2022, 47(7): 171-176.
- [34] 邢晓莹, 于迪, 乔羽, 等. 山楂果醋混合菌种发酵工艺及香气成分的HS-SPME/GC-MS分析[J]. 中国调味品, 2021, 46(1): 146-152.
- [35] 莫新良, 严大波, 滕明德. 中国白酒中 2-苯乙醇的定性定量分析[J]. 食品科技, 2022, 47(7): 256-260.
- [36] LI S, BI P, SUN N, et al. Characterization of different non-*Saccharomyces* yeasts via mono-fermentation to produce polyphenol-enriched and fragrant kiwi wine[J]. **Food Microbiol**, 2022, 103: 103867.
- [37] 杨晓璇. 基于GC-IMS和UPLC-MS/MS代谢组学技术分析不同酱油和食醋中的差异[D]. 济南: 山东师范大学, 2020.
- [38] 郭丽, 彭群华, 赵锋, 等. 不同等级新九曲红梅茶的风味化学特征[J]. 食品科学, 2021, 42(4): 215-220.
- [39] YANG L, LIU J, WANG X, et al. Characterization of volatile component changes in jujube fruits during cold storage by using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. **Molecules**, 2019, 24(21): 3904.
- [40] ZHANG J, YANG R, CHEN R, et al. Multielemental analysis associated with chemometric techniques for geographical origin discrimination of tea leaves (*Camelia sinensis*) in Guizhou Province, SW China[J]. **Molecules**, 2018, 23(11): 3013.
- [41] SHAO S, XU M, LIN Y, et al. Analysis of aroma differences in *Tieguanyin* oolong tea from different origins based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS technology[J]. **Food Sci**, 2023, 44: 232-239.
- [42] ZHANG X, WANG P, XU D, et al. Aroma patterns of Beijing rice vinegar and their potential biomarker for traditional Chinese cereal vinegars [J]. **Food Res Int**, 2019, 119: 398-410.