

岐山高粱醋陈化期香气成分研究

解华东,布丽君,李志西,樊艳丽,李 博,毋锐琴,张学良

(西北农林科技大学 食品科学与工程学院,陕西 杨凌 712100)

【摘 要】 【目的】研究岐山高粱醋陈化期香气成分的变化规律。【方法】以岐山高粱醋为材料,采用气相色谱-质谱(GC-MS)联用法及紫外分光光度法,对岐山高粱醋陈化期香气成分及紫外光谱曲线变化规律进行了研究。【结果】检测到的岐山高粱醋香气成分有 24 种,分别为酸类、酮类、醇类、醛类、酯类及吡嗪类等;岐山醋香气成分中的酸类、醇类、酯类、醛类和吡嗪类物质在陈化期呈增加趋势,其中酸类、醇类、酯类物质增加趋势缓慢,醛类和吡嗪类物质增加趋势较为明显,而酮类则呈缓慢下降趋势。岐山高粱醋馏出物在 245~330 nm 波长的紫外吸收强度随陈化期的延长而逐渐增加。【结论】陈化使岐山高粱醋中的香气成分增加,对改善醋的品质有积极作用。

【关键词】 岐山高粱醋;陈化期;香气成分;GC-MS;紫外光谱曲线

【中图分类号】 TS264. 2⁺2 【文献标识码】 A 【文章编号】 1671-9387(2008)10-0168-05

Research on the fragrance elements of Qishan sorghum vinegar during the post-maturation

XIE Hua-dong,BU Li-jun,LI Zhi-xi,FAN Yan-li,LI Bo,WU Rui-qin,ZHANG Xue-liang

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】 The reseach was to study the rule of the fragrance elements of Qishan sorghum vinegar during the post-maturation. 【Method】 Qishan sorghum vinegar was tested through gas chromatogram-mass spectrum (GC-MS) and UV spectrophotometry. 【Result】 The result showed that the fragrance elements of Qishan sorghum vinegar included 24 compounds. They were acid, alcohol, ester, aldehyde, ketone, pyrazine etc; During the post-maturation, the content of acid, alcohol, and ester increased slowly and the content of aldehyde and pyrazine increased quickly, but the content of ketone decreased slowly. The ultraviolet spectra absorption intensity increased gradually between the wavelength of 245 nm and 330 nm during the post-maturation. 【Conclusion】 Post-maturation make the fragrance elements of Qishan sorghum vinegar incresed. It is helpful to improve the quality of Qishan sorghum vinegar.

Key words: Qishan sorghum vinegar; post-maturation; fragrance elements; GC-MS; ultraviolet spectra curve

食醋是生产历史悠久、应用广泛的重要调味品^[1]。食醋不仅具有调味功能,还具有良好的保健功能^[2-4]。现代研究表明,食醋具有缓解疲劳、调节血糖和脂质代谢、抗氧化、促进食欲等作用^[5-8]。魏

宗萍等^[9]对食醋功能特性的研究表明,食醋还具有一定的减肥降脂作用。食醋的口感和香味与食醋的组成成分密切相关。刘杨岷等^[10]和吴鸣^[11]对食醋风味成分的研究表明,醋酸是酿造醋中的主要成分,

* [收稿日期] 2007-10-24
[基金项目] 陕西省科技攻关项目(2005K03-G03)
[作者简介] 解华东(1980—),男,河南宁陵人,在读博士,主要从事食品生物技术研究。
[通讯作者] 李志西(1958—),男,陕西临潼人,教授,博士生导师,主要从事谷物功能食品和发酵技术创新研究。

糖分、氨基酸、酯、醛、醇类为微量化学成分,但对食醋特有的色、香、味的形成有十分重要的作用。这些常量和微量化学成分在食醋陈化过程中会发生一系列物理、化学变化,从而影响到食醋的风味。目前,国内对食醋香气成分的研究报道还不多见。毛淑杰等^[12]用气相色谱-质谱联用法对食醋中的挥发性香气成分进行分析,李丽等^[13]用气相色谱法对山西老陈醋香气成分进行了初步研究,并初步建立了食醋香气成分的分析方法,而对食醋陈化期香气成分变化规律的研究尚未见报道。为此,本研究以岐山高粱醋为材料,研究了陈化期岐山高粱醋的香气成分及其变化规律,以期对食醋陈化的科学性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用食醋由陕西岐山天缘醋业公司提供,酿制的主料为高粱,辅料为麸皮,以麸曲为发酵剂,经过糖化、酒精发酵、醋酸发酵而制得,酸度 62 g/L。

1.2 主要试验仪器与设备

HP-6890/5973 GC-MS 气质联用仪,惠普公司(现安捷伦公司)产品;BUCHI Rotavapor R-200 型旋转蒸发器,BUCHI 公司产品;UV-2550 双光束紫外分光光度计,日本岛津公司产品。

1.3 试验方法

1.3.1 陈化处理 将未杀菌的岐山高粱醋原醋样盛放在塑料桶中,在室温条件下放置陈化,陈化时间 2006-06-22~2007-04-07,每隔 15 d 左右取样检测 1 次,共取 18 个样品。将第 0,15,30,46,77 和 187 天的样品进行气相色谱-质谱联用分析。

1.3.2 香气成分测定 (1)样品预处理。取 50 mL 醋液,在 45 ℃ 条件下用真空旋转蒸发仪澄清净化处理,收集馏出液作为待测样液^[14-18]。(2)试验条件。气相色谱条件:色谱柱:HP-INNOWAX 30 m×0.25 mm×0.25 μm;柱温:柱箱采用程序升温,初始温度为 60 ℃(保持 2.5 min),然后以 10 ℃/min 速率升温到 240 ℃(保持 10 min);进样口温度:220 ℃;载气:He;载气流量:1.0 mL/min,分流进样,分流比 20:1,进样 1 μL。

质谱测定条件:离子源:EI;电子能量:70 eV;离子源温度:250 ℃;扫描范围:30~400 amu。

1.3.3 紫外光谱曲线扫描 (1)样品制备。取第 0,15,30,46,77,187 和 273 天的醋样按 V(醋):V(水)=1:6 的比例稀释,取 50 mL 醋液,在 45 ℃

条件下利用真空旋转蒸发仪进行澄清净化处理,收集馏出液作为待测样。(2)光谱曲线扫描。以 45 g/L 冰醋酸的水溶液为参比,将上述待测样在 245~330 nm 的波长范围内扫描,得其紫外吸收光谱图。

2 结果与分析

2.1 岐山高粱醋香气成分的 GC-MS 检测

将第 0 天醋样处理后,经气相色谱-质谱联用检测分析,岐山高粱醋香气成分的总离子流色谱图如图 1 所示,由 GC-MS 配备的化学工作站给出的岐山高粱醋香气成分种类,及通过面积归一化法得出的各成分相对含量以及拟合度见表 1。由表 1 可以看出,从岐山高粱醋中鉴定出了 24 种香气成分,主要有酸类(乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸、己酸)、酮类(丙酮、丁二酮、3-羟基-2-丁酮)、醇类(甲醇、乙醇、丙醇、3-戊醇、糠醇、苯乙醇、三甘醇)、醛类(糠醛)、吡嗪类(三甲基吡嗪、四甲基吡嗪)和酯类(乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸丙二醇酯、二乙酸丙二醇酯)及恶唑类(三甲基恶唑)等化合物。

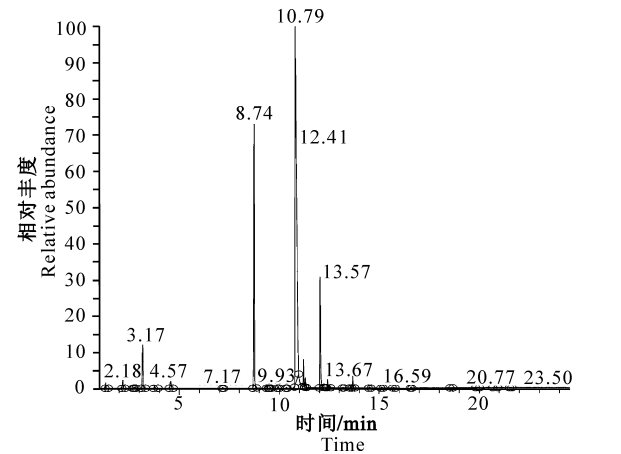


图 1 岐山高粱醋香气成分的总离子流色谱图
Fig. 1 TIC of fragrance elements of Qishan sorghum vinegar

2.2 岐山高粱醋陈化期香气成分的变化

取第 15,30,46,77 和 187 天醋样的 GC-MS 测定结果,用各成分的相对含量与时间作图,结果见图 2 和图 3。图 2 中,随着陈化时间的延长,岐山高粱醋微量香气成分的相对含量在陈化 15~77 d 增加较快,醛类、吡嗪类、酯类和醇类的相对含量平均每天分别增加 0.007 4%,0.003 1%,0.006 5%和 0.002 3%;77 d 后其相对含量增加变慢,上述成分平均每天分别增加 0.000 46%,0.001 9%,0.000 091%和 0.001%。这些成分的变化对食醋风

味的改善起着十分重要的作用。

表 1 岐山高粱醋香气成分的鉴定结果

Table 1 Identification of fragrance elements of Qishan sorghum vinegar

类别 Category	序号 No.	香气成分 Fragrance	保留时间/min Retention time	相对含量/% Relative content	拟合度/% Probability
酸类 Acid	1	乙酸 Acetic acid	10.7	59.40	80.62
	2	丙酸 Propanoic acid	12.03	8.58	92.74
	3	丁酸 Butanoic acid	13.18	0.05	68.88
	4	异丁酸 Propanoic acid, 2-methyl-	12.41	0.63	88.79
	5	异戊酸 Butanoic acid, 3-methyl-	13.67	0.82	67.85
	6	己酸 Hexanoic acid	15.70	0.06	57.07
酮类 Ketone	7	丙酮 Acetone	2.18	0.69	82.96
	8	丁二酮 2,3-Butanedione	3.76	0.25	80.66
	9	3-羟基-2-丁酮 2-Butanone, 3-hydroxy-	8.74	21.41	85.08
醇类 Alcohol	10	甲醇 Methyl Alcohol	2.78	0.12	95.17
	11	乙醇 Ethanol	3.17	3.84	97.52
	12	丙醇 1-Propanol	4.57	0.83	96.61
	13	苯乙醇 Phenylethyl Alcohol	16.59	0.07	79.81
	14	三甘醇 Triethylene glycol	20.77	0.11	46.09
	15	3-戊醇 3-Pentano	9.55	0.08	23.71
	16	糠醇 2-Furanmethanol	13.57	0.19	57.11
醛类 Aldehyde	17	糠醛 Furfural	11.21	1.65	55.91
酯类 Ester	18	乙酸乙酯 Ethyl Acetate	2.71	0.03	95.42
	19	1,3-2-乙酸丙二醇酯 1,3-Propanediol, diacetate	14.51	0.09	43.37
	20	1,2-2-乙酸丙二醇酯 1,2-Propanediol, 2-acetate	9.93	0.15	35.05
	21	乳酸乙酯 Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	9.39	0.09	47.53
吡嗪类 Pyrazine	22	三甲基吡嗪 Pyrazine, trimethyl	10.35	0.05	91.39
	23	四甲基吡嗪 Pyrazine, tetramethyl-	11.30	0.56	87.36
恶唑 Oxazole	24	三甲基恶唑 Oxazole, trimethyl	7.17	0.06	93.19

图 3 中,随着陈化时间的延长,岐山高粱醋中酸和酮等相对含量较高的物质,其含量也在发生变化,其中酸相对含量在整个陈化过程中逐渐增加,而酮的相对含量则逐渐降低。在陈化 15~77 d,酸相对含量平均每天增加 0.059%,而酮相对含量平均每天降低 0.058%;77 d 后酸和酮的相对含量变化趋

缓,酸相对含量平均每天增加 0.000 55%,酮相对含量平均每天减少 0.001 9%。酸相对含量的增加是由于体系中的残留糖和酒精在酵母菌和醋酸菌的作用下继续发酵的结果,酮类相对含量缓慢降低可以消除一些不良刺激气味,使食醋风味更加柔和。

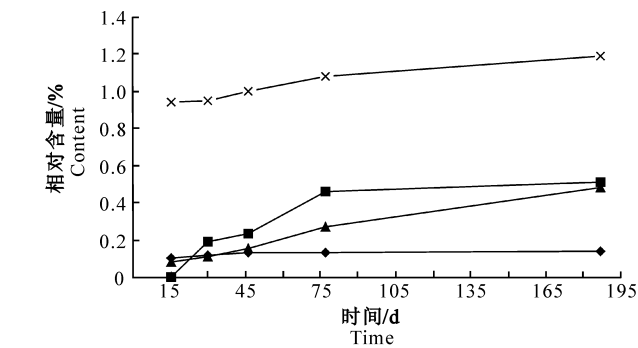


图 2 岐山高粱醋微量香气成分相对含量随陈化时间的变化
—◆—,酯类;—■—,醛类;—×—,醇类;—▲—,吡嗪类

Fig. 2 Curve of trace fragrance elements of Qishan sorghum vinegar changed with post-maturation time

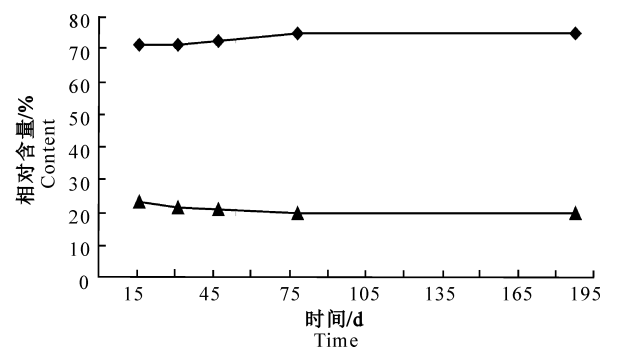


图 3 岐山高粱醋常量香气成分相对含量随陈化时间的变化
—◆—,酸类;—▲—,酮类

Fig. 3 Curve of constants fragrance elements of Qishan sorghum vinegar changed with post-maturation time

—◆—,Ester;—■—,Aldehyde;—×—,Alcohol ; —▲—,Pyrazine
—◆—,Acide;—▲—,Ketone

2.3 岐山高粱醋陈化期紫外光谱的变化

由图 4 可以看出,岐山高粱醋的最大紫外吸收波长在 280 nm 左右;处于不同陈化时期的岐山高粱醋样在 245~330 nm 的紫外光谱曲线差异明显,随着陈化时间的延长,紫外吸收增强,光谱曲线发生上移。

由图 5 可知,岐山高粱醋在 280 nm 处的吸光度值随着陈化时间的延长而增加;在陈化的 15~77 d,

吸光度值变化明显,平均每天增加 0.016,77 d 后吸光度值变化较之前有所减缓,平均每天增加 0.005 9。食醋的陈化过程是其体系内发生一系列物理、化学、生物反应的过程,这些反应的发生需要相应的反应物和反应条件,陈化开始时,反应物充足,所以反应进行较快;随着反应继续进行,反应物减少,反应就相应减慢。

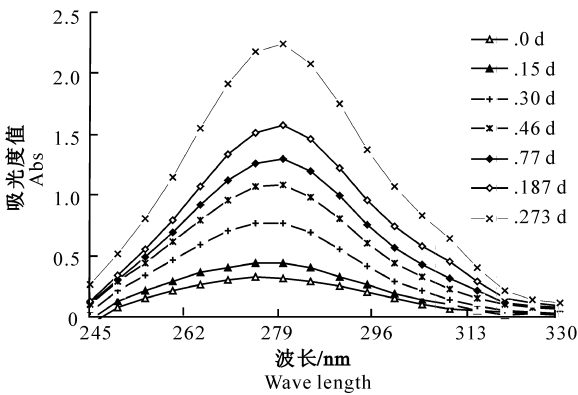


图 4 不同陈化时间岐山高粱醋的紫外扫描光谱
Fig. 4 UV spectra of Qishan sorghum vinegar in different post-maturation time

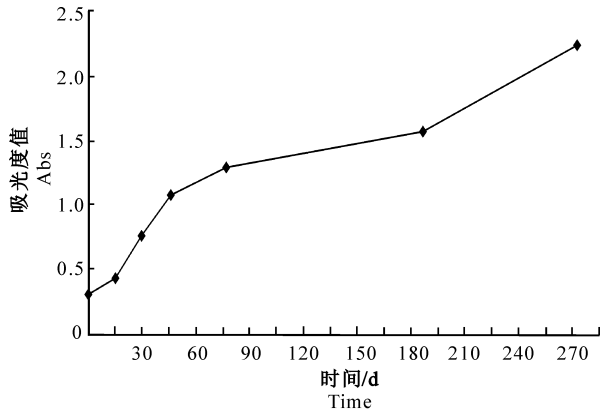


图 5 岐山高粱醋在波长 280 nm 处吸光度值
随陈化时间的变化

Fig. 5 Curve of absorbance of Qishan sorghum vinegar at 280 nm changed with post-maturation time

3 结论与讨论

GC-MS 分析表明,岐山高粱醋香气成分共有 24 种,其中酸类 6 种,相对含量为 69.54%;酮类 3 种,相对含量为 22.35%;醇类 7 种,相对含量为 5.24%;醛类 1 种,相对含量为 1.65%;吡嗪类 2 种,相对含量为 0.61%;酯类 4 种,相对含量为 0.36%;恶唑类 1 种,相对含量 0.06%。岐山高粱醋香气成分中酸类的乙酸呈刺激性特殊气味,异丁酸呈强烈的哈败气味和干酪味,丁酸呈强烈的奶油和干酪香气及奶油酸败气味,己酸呈特殊的似干酪和椰子油的香甜气味;酮类中 3-羟基-2-丁酮和丁二酮(大量稀释后)呈奶油香气,丙酮呈似薄荷香味,酸类和酮类是食醋风味的主要成分,对食醋特征风味的形成起着主要作用。醇类中的甲醇呈特有的似酒精的刺激气味,乙醇呈淡淡的醇香和刺激味,苯乙醇呈特殊玫瑰香气和强烈灼烧味感,糠醇呈微弱香气,有焦香味;糠醛呈刺激性肉桂和杏仁香气,具焦糖味;三甲基吡嗪呈烤土豆和花生香气,兼有可可、巧克力风味;四甲基吡嗪呈牛肉和猪脂加热时的香气及发酵的大豆味,稀释后呈牛奶、巧克力风味;乙酸乙酯呈清凉的菠萝香气和葡萄酒香味;乳酸乙酯呈

特殊的朗姆酒、水果和奶油香气。这些香味物质糅合在一起赋予了食醋醇厚、绵甜、柔和的口感和风味。

通过 GC-MS 测出的岐山高粱醋在各陈化时期的香气成分中,以酸类物质含量最多,酮类次之;在岐山高粱醋陈化过程中,酸类、醇类、酯类、醛类和吡嗪类含量呈增加趋势,而酮类含量则呈下降趋势。香气成分含量的变化,逐渐形成食醋特有的风味,这为醋陈化的必要性提供了理论依据。

在岐山高粱醋陈化过程中,其紫外光谱曲线随陈化时间的延长而逐渐上移,在波长 280 nm 处吸光度值也随陈化时间的延长而升高。在波长 280 nm 处的紫外吸光度值在陈化 15~77 d 增加较快,可能是由于醋样陈化始于 6 月 22 日,天气炎热,温度对醋液体系内反应有一定的加速作用,加上反应物充足,从而使岐山高粱醋中香气成分含量增加较快。

由于醋样采用真空旋转蒸发仪进行蒸馏净化处理,因此本试验只是在特定条件下对岐山高粱醋中的香气成分进行了分析,醋中的香气成分与原料的特性 and 酿造工艺有关,对不同原料、不同酿制工艺及陈化条件与食醋香气成分之间的关系,有待进一步研究。

[参考文献]

- [1] 李幼筠. 论食醋的功能性与新型功能性食醋的开发 [J]. 中国酿造, 2004(1): 5-8.
Li Y J. Discussion on vinegar functionality and development of new-type functional vinegar [J]. China Brewing, 2004(1): 5-8. (in Chinese)
- [2] 杜双奎, 李志西, 于修烛. 液态表面发酵法生产苹果醋 [J]. 中国调味品, 2003(8): 20-22; 30.
Du S K, Li Z X, Yu X Z. Production of apple vinegar using surface fermentation method [J]. China Condiment, 2003(8): 20-22; 30. (in Chinese)
- [3] 宫凤秋, 张莉, 李志西, 等. 苦荞醋对二苯代苦味酰基(DPPH)自由基的清除作用研究 [J]. 中国酿造, 2006(12): 22-24.
Gong F Q, Zhang L, Li Z X, et al. Antioxidant activity detection of buckwheat vinegar by DPPH · method [J]. China Brewing, 2006(12): 22-24. (in Chinese)
- [4] 金杰, 李志西, 张锋, 等. 桑椹醋提取物对二苯代苦味酰基自由基(DPPH ·)的清除作用 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2006, 34(3): 135-137.
Jin J, Li Z X, Zhang F, et al. Antioxidant activity test of mulberry vinegar extracts by DPPH · method [J]. Journal of Northwest A&F Univeraity: Natural Science Edition, 2006, 34(3): 135-137. (in Chinese)
- [5] 金杰, 李志西, 张锋, 等. 桑葚醋提取物抗氧化性的研究 [J]. 中国酿造, 2005(10): 20-22.
Jin J, Li Z X, Zhang F, et al. Research on antioxidative activity of mulberry vinegar extract [J]. China Brewing, 2005(10): 20-22. (in Chinese)
- [6] 沈志远. 镇江香醋的营养保健和药用功能研究 [J]. 食品科学, 2005, 26(8): 483-485.
Shen Z Y. Research on Zhenjiang vinegar's health and medical value [J]. Food Science, 2005, 26(8): 483-485. (in Chinese)
- [7] 徐清萍, 敖宗华, 陶文沂. 食醋功能研究进展(上) [J]. 中国调味品, 2003(12): 11-12, 42.
Xu Q P, Ao Z H, Tao W Y. Progress in vinegar function study (First) [J]. China Condiment, 2003(12): 11-12, 42. (in Chinese)
- [8] 徐清萍, 敖宗华, 陶文沂. 食醋功能研究进展(下) [J]. 中国调味品, 2004(1): 19-23.
Xu Q P, Ao Z H, Tao W Y. Progress in vinegar function study (Second) [J]. China Condiment, 2004(1): 19-23. (in Chinese)
- [9] 魏宗萍, 李志西, 于修烛, 等. 桑葚醋减肥作用的动物实验研究 [J]. 中国酿造, 2005(12): 5-7.
Wei Z P, Li Z X, Yu X Z, et al. Effect of mulberry vinegar on reducing obesity of animals [J]. China Brewing, 2005(12): 5-7. (in Chinese)
- [10] 刘杨岷, 张家骊, 王利平, 等. 食醋风味成分比较研究 [J]. 食品与机械, 2005, 21(5): 40-42, 59.
Liu Y M, Zhang J L, Wang L P, et al. Study and compare the flavour compounds of vinegar [J]. Food and Machinery, 2005, 21(5): 40-42, 59. (in Chinese)
- [11] 吴鸣. 食醋质量与微量成分分析 [J]. 江苏调味副食品, 2003(1): 1-4.
Wu M. Analysis of the quality and trace elements of vinegar [J]. Jangsu Non-staple and Seasoning, 2003(1): 1-4. (in Chinese)
- [12] 毛淑杰, 马志静, 李先端, 等. 气相色谱-质谱联用法分析食醋中挥发性香气成分 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(2): 267-268.
Mao S J, Ma Z J, Li X D, et al. GC-MS analysis of volatile fragrance components in vinegar [J]. Li Shi Zhen Medicine and Materia Medicare Search, 2007, 18(2): 267-268. (in Chinese)
- [13] 李丽, 路海峰, 梁丽绒, 等. 山西老陈醋香气成分分析 [J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2005, 28(2): 209-213.
Li L, Lu H F, Liang L R, et al. Gas chromatography measurement and mathematical analysis of the fragrance components of vinegar [J]. Journal of Shanxi University: Natural Science Edition, 2005, 28(2): 209-213. (in Chinese)
- [14] 罗诗文, 赵凤英, 罗国添, 等. 干玫瑰花挥发性成分的提取及 GC-MS 分析 [J]. 南昌大学学报: 理科版, 2006, 30(6): 577-579.
Luo S W, Zhao F Y, Luo G T, et al. Extraction and identification of volatile components in rose by GC-MS [J]. Journal of Nanchang University: Natural Science, 2006, 30(6): 577-579. (in Chinese)
- [15] 丁利君. 气相色谱-质谱测定樟林番荔枝种子挥发油的脂肪酸组成 [J]. 分析试验室, 2007, 26(5): 36-37.
Ding L J. Analysis of volatile constituents of the seed oil in *Annona squamosa* [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(5): 36-37. (in Chinese)
- [16] 牛建平, 孙瑞霞, 孙剑辉. 气相色谱-质谱法分析怀山药中的有机成分 [J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2007, 35(2): 122-125.
Niu J P, Sun R X, Sun J H. Analysis of organic components in *Dioscorea opposita* Thunb by Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science, 2007, 35(2): 122-125. (in Chinese)
- [17] 张峻松, 张文叶, 谭宏祥, 等. 大枣香醋中香味成分的 GC-MS 分析 [J]. 中国酿造, 2007(2): 61-63.
Zhang J S, Zhang W Y, Tan H X, et al. GC-MS analysis for the flavor components in jujube vinegar [J]. China Brewing, 2007(2): 61-63. (in Chinese)
- [18] Saskia van Ruth, Elena Boscaini, Dagmar Mayr, 等. 干辣椒风味物质气相色谱及质谱方法的研究 [J]. 辣椒杂志, 2007(1): 41-47.
Saskia van Ruth, Elena Boscaini, Dagmar Mayr, et al. Research on flavor substances of dry chili by GC-MS [J]. Journal of Pepper, 2007(1): 41-47. (in Chinese)