

# 基于多元统计学分析红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味特征组分

高航<sup>1,2</sup>, 续丹丹<sup>1,2</sup>, 王文平<sup>1</sup>, 赵燕<sup>1,2</sup>, 张建<sup>1,2</sup>, 丁洁<sup>1,3</sup>, 谭磊<sup>1,3</sup>, 张欣<sup>1,2,\*</sup>  
(1.北京食品科学研究院, 北京 100068; 2.北京市食品酿造研究所有限责任公司, 北京 100050;  
3.北京市食品质量监督检验二站, 北京 100050)

**摘要:** 为探究红曲米醋酿造过程中挥发性风味及特性组分变化规律, 以红曲米醋醋酸发酵阶段为研究对象, 采用电子鼻、气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用和气相色谱-嗅闻 (gas chromatography-olfactometry, GC-O) 联用技术对挥发性风味物质进行分析, 并结合聚类分析、主成分分析和偏最小二乘判别法的多元统计方法进行不同发酵阶段的风味物质差异性分析, 最终筛选出特征性组分。电子鼻分析可用于区分不同发酵时期的红曲米醋。通过GC-MS和GC-O识别出发酵过程中共有54种挥发性风味化合物。经多元统计学方法筛选得到挥发性风味特征组分, 醋酸发酵早期为正辛醇、异丁醇和戊酸乙酯; 中期为苯甲酸、棕榈酸乙酯、正己醇、2,4-二叔丁基苯酚和乳酸乙酯; 中后期为乙酸丙酯、乳酸乙酯和乙酸异丁酯; 末期为L(+)-2,3-丁二醇和庚酸乙酯。本研究结果为红曲米醋香气的调控和风味改善提供重要理论依据。

**关键词:** 红曲米醋; 醋酸发酵; 挥发性风味物质; 聚类分析; 主成分分析; 偏最小二乘判别分析

## Identification of Characteristic Volatiles in Vinegar Prepared with *Monascus*-fermented Rice during Acetic Acid Fermentation Using Multivariate Statistical Analysis

GAO Hang<sup>1,2</sup>, XU Dandan<sup>1,2</sup>, WANG Wenping<sup>1</sup>, ZHAO Yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Jian<sup>1,2</sup>, DING Jie<sup>1,3</sup>, TAN Lei<sup>1,3</sup>, ZHANG Xin<sup>1,2,\*</sup>  
(1. Beijing Academy of Food Science, Beijing 100068, China;  
2. Beijing Food Brewing Research Institute Co. Ltd., Beijing 100050, China;  
3. Beijing Second Station of Food Quality Examination, Beijing 100050, China)

**Abstract:** An electronic nose, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O) were used to explore the changes of aroma compounds in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice during its acetic acid fermentation process. Different multivariate statistical analysis, such as cluster analysis, principal component analysis (PCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were used to investigate the differences in volatile compounds between different stages of fermentation and to identify the characteristic volatile components. The results showed that the electronic nose could clearly discriminate samples from different acetic acid fermentation stages. A total of 54 volatile compounds were identified by GC-MS and GC-O during the acetic acid fermentation process. The characteristic aroma components were *n*-octanol, isobutanol and ethyl valerate for the early stage; benzoic acid, ethyl palmitate, *n*-hexanol, 2,4-di-tert-butylphenol and ethyl lactate for the middle stage; propyl acetate, ethyl lactate and isobutyl acetate for the mid-to-late stage; L(+)-2,3-butanediol and ethyl heptanate for the late stage. The results of this study provide a theoretical basis for aroma regulation and flavor improvement of vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice.

**Keywords:** vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice; acetic acid fermentation; volatile compounds; cluster analysis; principal component analysis; partial least squares-discriminant analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210806-078

中图分类号: TS264.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2022) 12-0219-09

收稿日期: 2021-08-06

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项 (2016YFD0400500)

第一作者简介: 高航 (1992—) (ORCID: 0000-0001-7380-7620), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为传统酿造食品。

E-mail: gaohang0928@163.com

\*通信作者简介: 张欣 (1987—) (ORCID: 0000-0002-7291-8940), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向为食品生物技术。

E-mail: zx.zhang@hotmail.com



引文格式:

高航, 续丹丹, 王文平, 等. 基于多元统计学分析红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味特征组分[J]. 食品科学, 2022, 43(12): 219-227. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210806-078. <http://www.spkx.net.cn>

GAO Hang, XU Dandan, WANG Wenping, et al. Identification of characteristic volatiles in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice during acetic acid fermentation using multivariate statistical analysis[J]. Food Science, 2022, 43(12): 219-227. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210806-078. <http://www.spkx.net.cn>

红曲米醋是以大米和红曲米为主要原料, 大曲作为糖化剂, 经多种微生物共同作用后形成浓厚香味的醋产品<sup>[1]</sup>。红曲米是红曲霉腐生在大米上发酵而成的产物, 不仅可以提升产品风味和品质, 还具有降血糖<sup>[2]</sup>、降胆固醇<sup>[3]</sup>、减轻动脉粥样硬化<sup>[4]</sup>等功能性。开放式发酵工艺以及红曲米引入的微生物共同作用, 使微生物群落更加丰富, 促进红曲米醋独特风味的形成。食醋风味物质的种类和含量与酿造原料、酿造工艺和环境微生物等息息相关<sup>[5]</sup>。醋酸发酵阶段是风味形成和积累的重要阶段。在该阶段, 乙醇发酵阶段积累的乙醇在微生物作用下被氧化为乙酸, 形成米醋的主体酸味<sup>[6]</sup>。此外, 多种微生物代谢、复合酶系等共同作用产生酯类、醛类、酸类、内酯类和酚类等物质对食醋风味有重要影响<sup>[7]</sup>。

食醋香气是反映其质量的重要指标, 对产品品质有显著影响。随着现代分析方法的发展, 电子鼻、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)联用和气相色谱-嗅闻(gas chromatography-olfactometry, GC-O)联用等技术广泛应用在风味分析鉴定中<sup>[8-10]</sup>。电子鼻是一种简单、经济、有效的气味分析工具, 可以将所有挥发性风味作为一个整体进行识别<sup>[11]</sup>。HS-SPME-GC-MS可以检测风味物质的种类和含量, 能较真实地反映样品挥发性风味组成<sup>[12]</sup>。GC-O则可以进一步确定对风味起作用的关键香味化合物, 在鉴别特征香味化合物上发挥着巨大作用<sup>[13]</sup>。邝格灵等<sup>[14]</sup>采用电子鼻技术和GC-MS相结合的手段, 发现不同陈酿期的恒顺香醋在醇类和氮化合物上差异显著, 且糠醛和川芎嗪的含量对区别不同陈酿期恒顺香醋贡献率最大。孙宗保<sup>[15]</sup>在研究不同醋龄镇江香醋挥发性成分时发现, HS-SPME-GC-MS在新醋以及醋龄为6、12、18、48个月和78个月的镇江香醋中共鉴定出88种挥发性成分, 其中杂环类化合物和酯类化合物种类最多, 分别达到27种和18种。GC-O结果表明, 新醋和经过陈酿的镇江香醋香气轮廓差异非常明显, 杂环化合物的差异是不同醋龄镇江香醋特征性香气差异最主要的原因之一。食醋中的挥发性风味物质组成较丰富, 聚类分析、主成分分析(principal component analysis, PCA)、偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)等多元统计学分析方法利用分类、

降维以及多因变量对多自变量回归建模的思路, 为挥发性风味分析、分类和筛选等提供了有力支撑<sup>[16-17]</sup>。Xiong Cen等<sup>[18]</sup>应用风味分析检测技术结合多元统计学分析筛选出了13种关键香气化合物作为标记物, 用于区分山西老陈醋和镇江香醋。穆晓静等<sup>[19]</sup>应用多元统计学确定了不同陈酿条件下浙江玫瑰醋的特征性香气成分, 可对不同条件下陈酿的浙江玫瑰醋进行有效区分。邝格灵等<sup>[20]</sup>采用HS-SPME-GC-MS分析了6种四川保宁醋和9种山西老陈醋的挥发性风味化合物, 结合多元统计学数据分析, 发现糠醛、乙酸乙酯、2,4-二叔丁基酚、醋酸、乙酸苯乙酯和苯乙醇这6种风味物质是对2种食醋差异贡献最大的潜在标志物。

目前, 对以柔和、香浓著称的红曲米醋风味研究主要集中在挥发性风味物质种类和含量分析。Jiang Yajun等<sup>[21]</sup>应用HS-SPME-GC-MS在液态发酵红曲醋的整个酿造过程中共鉴定出60种挥发性风味物质, 其中2-甲基吡嗪、苯乙醛、2,3,5-三甲基吡嗪、4-乙基苯酚、2,3,5,6-四甲基吡嗪、糠醛、2-甲基苯甲醛、1,3-丁二醇、己酸、苯甲醛和2,3-丁二酮在发酵末期含量最高。蒋雅君等<sup>[22]</sup>采用HS-SPME-GC-MS技术对不同红曲醋的香气成分研究时发现, 乙酸乙酯、苯乙醇、苯甲醛、乙酸异丁酯、雪松醇、乙偶姻和乙酸是不同红曲醋中共有的挥发性风味物质。虽然目前对红曲醋的挥发性风味物质构成和主要香气成分已经有报道, 但是检测手段相对单一, 对其特征挥发性风味物质的深入分析有所欠缺。

为进一步明确红曲米醋的风味品质并提升应用价值, 亟待深入探究红曲米醋酿造过程中的风味特征及关键风味化合物, 为阐明红曲米醋的风味形成规律提供研究基础。本研究以红曲米醋醋酸发酵阶段为对象, 采用电子鼻、HS-SPME-GC-MS和GC-O风味分析技术对醋酸发酵过程中挥发性风味物质进行跟踪检测, 揭示红曲米醋风味物质的变化规律, 并结合多元统计学筛选出醋酸发酵过程中的特征性组分, 以期对红曲米醋香气的调控和风味改善提供一定的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

大米 市购; 红曲米 武汉佳成生物制品有限公司。



3-辛醇 美国Sigma公司; NaCl (分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; 其他试剂均为国产色谱纯或分析纯。

## 1.2 仪器与设备

PEN3电子鼻 德国Airsense公司; Trace 1310 GC-MS联用仪 美国Thermo Fisher公司; 75  $\mu\text{m}$  PDMS/CAR/DVB萃取头 美国Supelco公司; HH-6数显恒温水浴锅 常州国华电器有限公司。

## 1.3 方法

### 1.3.1 红曲米醋酿造工艺

以大米 (3 kg) 和红曲米 (300 g) 为原料, 常温浸泡后按大米与水质量比1:6.5, 之后加入酵母 (质量分数1%) 和糖化酶 (质量分数0.1%) 进行糖酒化发酵。发酵6 d后, 加入大曲 (100 g)、麸皮 (2 kg) 和稻壳 (2 kg) 进行醋酸发酵。分别在发酵醋酸发酵早期 (第7天)、醋酸发酵中期 (第14天)、醋酸发酵中后期 (第21天) 和醋酸发酵末期 (第28天), 从醋缸的上、中、下3个位置分别取样, 然后进行等量混匀, 冻存于-80  $^{\circ}\text{C}$  冰箱备用, 用于后续分析。

### 1.3.2 电子鼻分析

红曲米醋醋酸发酵阶段的样品经稀释后 (稀释倍数为10倍) 采用电子鼻进行分析。每个样品做5组平行。电子鼻的10个传感器分别响应一类气味, 具体为W1C (芳香苯类)、W5S (氮氧化合物)、W3C (芳香氨类)、W6S (氢气)、W5C (芳香烷烃类)、W1S (甲烷类)、W1W (硫化物)、W2S (醇类)、W2W (有机硫化物) 和W3S (烷烃类)。

### 1.3.3 HS-SPME-GC-MS联用分析

SPME萃取条件: 移取4.00 mL醋样品置于顶空进样瓶中, 加入4.0 g NaCl和10  $\mu\text{L}$  内标 (3-辛醇, 质量浓度0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ), 在恒温水浴锅 (50  $^{\circ}\text{C}$ ) 中顶空吸附30 min, 萃取结束后在GC进样口解吸5 min<sup>[23]</sup>。

GC条件: TG-WAXMS柱 (30 m  $\times$  0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ); 氮气流量1.0 mL/min; 升温程序: 柱温箱起始温度40  $^{\circ}\text{C}$  保持6 min, 以5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升至200  $^{\circ}\text{C}$  并保持1 min, 随后以20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升至230  $^{\circ}\text{C}$  并保持10 min<sup>[24]</sup>。

MS条件: 接口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ; 电子电离源温度250  $^{\circ}\text{C}$ ; 电子能量70 eV; 质量扫描范围 $m/z$  40~500。

### 1.3.4 嗅闻检测

挥发性风味待测物经GC分离后按照1:1 ( $V/V$ ) 分流到质谱检测器和嗅闻口, 嗅闻传输线温度为200  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[25]</sup>。挑选3位有经验且经过培训的专业人员在嗅闻口嗅闻。实验

过程中, 每个样品每位嗅闻员重复嗅闻3次, 并由同一名人员对于气味出现的时间和特征描述进行记录。

### 1.3.5 挥发性风味化合物定性和定量方法

定性分析<sup>[15]</sup>: 将色谱图中的化合物与NIST、Wiley等谱库进行对比, 化合物的确定以正反匹配均大于750为准, 并结合化合物保留指数 (retention index, RI) 和风味描述对化合物辅助定性。RI是使用一系列正构烷烃标准品在相同条件下测试, 得到其保留时间, 并按式 (1) 计算RI:

$$RI = 100N + \frac{100n \times (t_{Ri} - t_{RN})}{t_{R(N+n)} - t_{RN}} \quad (1)$$

式中:  $N$  为与风味物质相邻较小烷烃的碳原子数;  $n$  为风味物质插入到2个系列烷烃碳原子数差值;  $t_{Ri}$  为待测挥发性风味物质的保留时间/min;  $t_{R(N+n)}$  为相邻的较大烷烃保留时间/min;  $t_{RN}$  为相邻的较小烷烃保留时间/min。

定量分析: 采用内标法对挥发性风味物质定量。以3-辛醇为内标物, 并按式 (2) 计算挥发性风味物质的质量浓度:

$$X = \frac{C_0 \times \frac{A_i}{A_0} \times V_0}{V_i} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $X$  为待测挥发性风味物质的质量浓度/ $\mu\text{g}/100 \text{ mL}$ ;  $C_0$  为内标物3-辛醇的质量浓度/ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;  $A_i$  为待测挥发性风味物质的峰面积;  $A_0$  为内标物的峰面积;  $V_0$  为内标物的体积/ $\mu\text{L}$ ;  $V_i$  为待测样品的测试体积/ $\text{mL}$ 。

## 1.4 数据处理

利用软件SPSS 22.0进行单因素方差分析,  $P < 0.05$ , 差异显著; 采用Origin 8.5对实验数据进行处理和分析; 采用R语言对红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味进行聚类分析; 采用SIMCA-P进行多变量分析处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻分析红曲米醋醋酸发酵阶段风味

由图1可知, 红曲米醋醋酸发酵过程中, W5S、W1S、W1W、W2S和W2W传感器对应的响应值变化最明显, 即氮氧化合物、甲烷类、硫化物、醇类和有机硫化物呈现较大波动, 可能由于发酵过程中不稳定物质的分解和挥发、微生物群落丰度的变化、微生物代谢物的相互作用等多种因素导致挥发性风味处于动态变化<sup>[26]</sup>。此外, 红曲米醋在发酵过程中, 各个传感器的响应值在中期和后期更为接近, 表明中期和中后期的风味特征可能更加接近, 而与初期或末期的风味特征差异较明显。

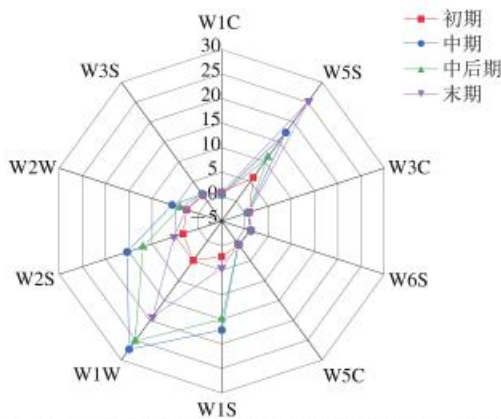
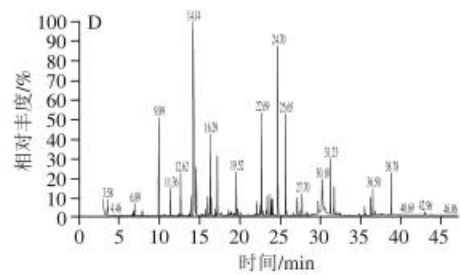


图1 红曲米醋醋酸发酵阶段电子鼻传感器响应雷达图

Fig. 1 Radar graph of electronic nose sensor responses for different acetic acid fermentation stages of vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice

2.2 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味组分含量变化分析

如图2所示, 不同发酵阶段样品挥发性风味物质的组成差异显著。随着醋酸发酵阶段的不断进行, 挥发性风味物质的出峰数量逐渐增多, 尤其到醋酸发酵末期, 大多数挥发性风味物质含量较前中期有所提高, 其变化归结于发酵过程中微生物大量繁殖并富集, 促使代谢产物不断积累, 从而导致各种挥发性成分的种类与含量有明显变化。通过采用标准品对比以及数据库检索等方式对质谱图进行解析, 鉴定出红曲米醋醋酸发酵过程中的挥发性风味物质共54种, 其中包括酸类、醇类、酯类、醛类、酮类、酚类和吡嗪类化合物(表1)。



A.初期; B.中期; C.中后期; D.末期。图6同。

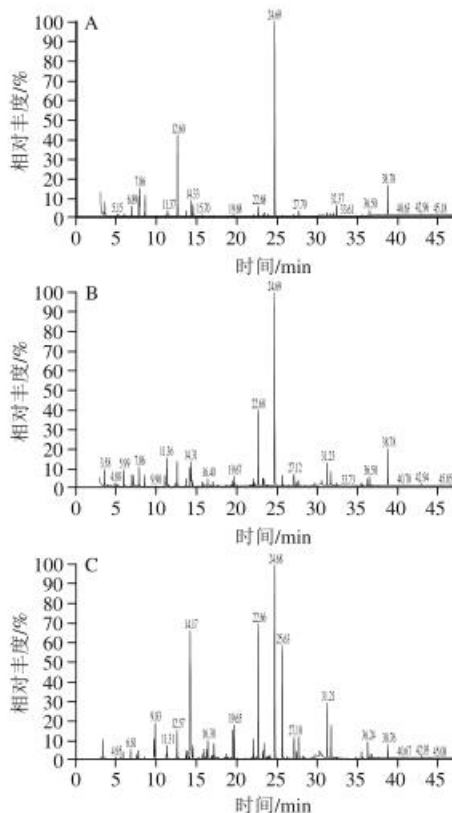
图2 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质色谱图

Fig. 2 GC-MS total ion current chromatograms of volatile components in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice at different acetic acid fermentation stages

表1 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质GC-MS分析结果

Table 1 Volatile components identified by GC-MS in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice at different acetic acid fermentation stages

序号	挥发性风味物质	RI (计算文献)	鉴定方法	香气描述	质量浓度/( $\mu\text{g}/100\text{mL}$ )			
					初期	中期	中后期	末期
<b>醇类</b>								
n1	乙醇	957944	MS, RI, AD	乙醇味	$179.3 \pm 2.41^a$	$194.20 \pm 6.43^a$	$107.40 \pm 8.57^b$	$34.60 \pm 3.14^c$
n2	异丁醇	11081124	MS, RI, AD	鸭香酸臭味	$3.34 \pm 0.10^b$	$2.83 \pm 0.15^b$	$2.43 \pm 0.45^b$	$2.32 \pm 0.31^b$
n3	异戊醇	12001215	MS, RI, AD	果香, 柠檬酸味	$67.08 \pm 6.56^b$	$75.31 \pm 2.58^b$	$55.50 \pm 4.91^c$	$55.79 \pm 4.81^c$
n4	正己醇	13781386	MS, RI, AD	松香, 花香	ND	$3.87 \pm 0.05^b$	ND	ND
n5	正辛醇	15431550	MS, RI, AD	腐味	$1.67 \pm 0.55^b$	ND	ND	ND
n6	6-甲基庚醇	15041-	MS, RI		ND	ND	ND	$2.16 \pm 0.96^c$
n7	11-十二-2,3-二醇	15781584	MS, RI, AD	甜味, 奶油香	ND	$5.62 \pm 0.45^b$	$13.77 \pm 3.91^c$	$16.45 \pm 2.85^c$
n8	11-十二-2,3-二醇	15661547	MS, RI, AD	甜味, 奶油香	ND	ND	$1.95 \pm 0.48^b$	$7.57 \pm 0.57^c$
n9	苯乙醇	19071873	MS, RI, AD	玫瑰花香, 甜香	$137.72 \pm 10.34^b$	$162.26 \pm 1.74^b$	$441.34 \pm 37.40^c$	$641.23 \pm 37.05^c$
<b>酯类</b>								
n10	乙酸乙酯	875892	MS, RI, AD	菠萝	$125.10 \pm 5.00^b$	$415.09 \pm 18.90^c$	$405.34 \pm 18.00^c$	$401.28 \pm 29.42^c$
n11	丙酸乙酯	975866	MS, RI, AD	水果	ND	ND	ND	$0.64 \pm 0.26^c$
n12	乙酸丙酯	978986	MS, RI, AD	奶油, 水果	ND	$2.05 \pm 0.55^b$	$2.65 \pm 0.34^b$	$1.75 \pm 0.43^b$
n13	醋酸乙酯	8901-	MS, RI		ND	ND	ND	$1.22 \pm 0.34^c$
n14	乙酸异丁酯	10251018	MS, RI, AD	水果	$1.83 \pm 0.16^b$	$7.30 \pm 0.30^b$	$7.41 \pm 0.57^b$	$7.43 \pm 0.95^b$
n15	乙酸异戊酯	11181115	MS, RI, AD	香蕉, 果香	$20.08 \pm 2.00^b$	$53.82 \pm 4.95^c$	$72.52 \pm 5.36^c$	$113.73 \pm 14.01^c$
n16	戊酸乙酯	11371142	MS, RI, AD	水蜜桃	$1.70 \pm 0.10^b$	ND	$1.12 \pm 0.68^b$	$1.21 \pm 0.34^b$
n17	乙酸戊酯	11581152	MS, RI		ND	ND	ND	$0.72 \pm 0.21^b$
n18	己酸乙酯	12321241	MS, RI, AD	苹果皮, 香脂	$28.23 \pm 0.87^b$	$13.74 \pm 1.00^b$	$15.15 \pm 4.32^b$	$35.38 \pm 3.51^c$
n19	乙酸己酯	12641278	MS, RI, AD	水果, 草药	ND	ND	$2.84 \pm 0.85^b$	$5.57 \pm 1.30^c$
n20	庚酸乙酯	13321341	MS, RI, AD	花香	$2.39 \pm 0.61^b$	ND	$1.46 \pm 0.59^b$	$6.37 \pm 1.08^c$
n21	乳酸乙酯	13401353	MS, RI, AD	水果	$51.44 \pm 0.87^b$	$160.85 \pm 6.09^c$	$167.20 \pm 17.52^c$	$140.85 \pm 4.95^c$
n22	辛酸乙酯	14151436	MS, RI, AD	水果	ND	ND	$137.84 \pm 7.85^c$	$132.96 \pm 10.10^c$
n23	壬酸乙酯	15331541	MS, RI, AD	酒心巧克力	ND	ND	$1.01 \pm 0.04^b$	$17.70 \pm 1.54^c$
n24	DL-白氨酸乙酯	15451547	MS, RI		$2.43 \pm 0.90^b$	$4.07 \pm 0.69^b$	$3.21 \pm 1.61^b$	$47.23 \pm 2.53^c$
n25	癸酸乙酯	16181636	MS, RI, AD	葡萄	$1.74 \pm 0.20^b$	$3.15 \pm 0.31^b$	$2.21 \pm 0.33^b$	$59.81 \pm 3.95^c$
n26	苯乙酸乙酯	17671775	MS, RI, AD	花香	$1.49 \pm 0.29^b$	$3.55 \pm 0.25^b$	$7.47 \pm 0.05^c$	$35.52 \pm 4.34^c$
n27	醋酸苯乙酯	17881812	MS, RI, AD	蜜糖, 果香	$27.88 \pm 2.84^b$	$117.49 \pm 7.97^c$	$205.20 \pm 12.91^c$	$344.27 \pm 21.20^c$
n28	十四酸乙酯	20432063	MS, RI, AD	淡奶油, 甜味	ND	$2.18 \pm 0.40^b$	$45.36 \pm 4.97^c$	$40.36 \pm 2.95^c$
n29	棕榈酸乙酯	22412243	MS, RI, AD	奶油, 果香	ND	$9.04 \pm 0.95^b$	$2.87 \pm 0.51^b$	$1.65 \pm 0.32^b$
n30	邻苯二甲酸酯	12561-	MS, RI		ND	ND	$0.8 \pm 0.30^b$	$0.89 \pm 0.17^b$
<b>酸类</b>								
n31	乙酸	14481429	MS, RI, AD	酸味	$34.60 \pm 4.55^b$	$107.71 \pm 9.16^c$	$623.94 \pm 11.05^c$	$656.14 \pm 29.95^c$
n32	异丁酸	15551556	MS, RI, AD	黄油, 奶酪	ND	ND	ND	$3.61 \pm 0.48^c$
n33	异戊酸	16601652	MS, RI, AD	酸臭味	ND	$2.35 \pm 0.63^b$	$15.50 \pm 2.40^c$	$55.79 \pm 3.10^c$
n34	戊酸	17181719	MS, RI, AD	酸	ND	ND	ND	$1.6 \pm 0.20^b$





续表1

序号	挥发性风味物质	RI (计算/文献)	鉴定方法	香气描述	质量浓度/( $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ )			
					初期	中期	中后期	末期
n55	己酸	18241.825	MS, RI, AD	甜	6.98 $\pm$ 0.12 <sup>a</sup>	ND	25.82 $\pm$ 4.99 <sup>b</sup>	42.23 $\pm$ 3.14 <sup>c</sup>
n56	庚酸	19151.934	MS, RI, AD	酸、脂肪	ND	ND	ND	2.16 $\pm$ 1.07 <sup>d</sup>
n57	辛酸	20382.051	MS, RI, AD	脂肪、蔬菜	ND	5.62 $\pm$ 0.17 <sup>e</sup>	13.77 $\pm$ 1.10 <sup>f</sup>	36.45 $\pm$ 6.01 <sup>g</sup>
n58	壬酸	21442.159	MS, RI, AD	脂肪、奶酪	ND	ND	1.95 $\pm$ 0.40 <sup>h</sup>	7.57 $\pm$ 1.62 <sup>i</sup>
n59	癸酸	22302.240	MS, RI, AD	不愉快气味	ND	ND	ND	1.85 $\pm$ 0.25 <sup>j</sup>
n60	苯甲酸	23901.412	MS, RI, AD	酸味	1.63 $\pm$ 0.05 <sup>k</sup>	35.23 $\pm$ 1.60 <sup>l</sup>	15.23 $\pm$ 2.54 <sup>m</sup>	6.95 $\pm$ 0.29 <sup>n</sup>
<b>酯类</b>								
n61	2-庚酮	11591.170	MS, RI, AD	肥皂	ND	ND	ND	0.71 $\pm$ 0.21 <sup>o</sup>
n62	3-羟基-2-丁酮	12521.287	MS, RI, AD	甜香	ND	16.76 $\pm$ 0.97 <sup>p</sup>	33.92 $\pm$ 5.05 <sup>q</sup>	50.34 $\pm$ 2.30 <sup>r</sup>
n63	3-乙酰基-2-丁酮	13381.389	MS, RI	ND	ND	3.40 $\pm$ 1.00 <sup>s</sup>	3.41 $\pm$ 0.17 <sup>t</sup>	
n64	2-壬酮	13541.386	MS, RI, AD	热牛奶、肥皂	ND	ND	ND	0.89 $\pm$ 0.03 <sup>u</sup>
<b>醛类</b>								
n65	糠醛	14661.459	MS, RI, AD	坚果	ND	ND	0.89 $\pm$ 0.32 <sup>v</sup>	1.21 $\pm$ 0.50 <sup>w</sup>
n66	苯甲醛	15161.495	MS, RI, AD	坚果	3.94 $\pm$ 0.02 <sup>x</sup>	ND	8.14 $\pm$ 0.51 <sup>y</sup>	43.48 $\pm$ 2.60 <sup>z</sup>
n67	苯乙醛	16341.636	MS, RI, AD	蜂蜜、香甜	ND	ND	ND	1.25 $\pm$ 0.62 <sup>aa</sup>
n68	十二醛	17101.719	MS, RI, AD	脂肪、柑橘	ND	ND	ND	0.62 $\pm$ 0.07 <sup>ab</sup>
<b>多酮类</b>								
n69	2-甲氧基-4-乙基苯酚	19872.008	MS, RI, AD	香料	ND	ND	ND	52.54 $\pm$ 8.45 <sup>ac</sup>
n70	间甲酚	20672.068	MS, RI, AD	塑料	ND	ND	ND	3.08 $\pm$ 0.20 <sup>ad</sup>
n71	2-甲氧基-4-甲基苯酚	19391.937	MS, RI		ND	ND	0.69 $\pm$ 0.10 <sup>ae</sup>	93.14 $\pm$ 3.45 <sup>af</sup>
n72	2,4-二叔丁基苯酚	23122.330	MS, RI, AD	丁香	ND	9.03 $\pm$ 0.75 <sup>ag</sup>	0.97 $\pm$ 0.22 <sup>ah</sup>	3.75 $\pm$ 0.44 <sup>ai</sup>
<b>内酯类</b>								
n73	$\gamma$ -壬内酯	20122.028	MS, RI, AD	坚果、甜味	ND	14.99 $\pm$ 0.90 <sup>aj</sup>	20.52 $\pm$ 1.47 <sup>ak</sup>	22.34 $\pm$ 4.74 <sup>al</sup>
<b>吡嗪类</b>								
n74	四甲基吡嗪	14601.466	MS, RI, AD	坚果、土豆	12.61 $\pm$ 2.28 <sup>am</sup>	17.05 $\pm$ 0.97 <sup>an</sup>	39.35 $\pm$ 2.26 <sup>ao</sup>	87.51 $\pm$ 3.64 <sup>ap</sup>
总计					722.83 $\pm$ 7.24 <sup>aq</sup>	1445.16 $\pm$ 37.43 <sup>ar</sup>	2507.94 $\pm$ 155.07 <sup>as</sup>	3325.28 $\pm$ 225.87 <sup>at</sup>

注：— 文献RI未检测到，文献RI源于NIST数据库；鉴定方法：MS为使用NIST和Wiley库进行质谱比较，RI为与文献RI对比，AD为与数据库气味描述对比；ND：未检出。

在醋酸发酵初期，共鉴定出21种挥发性风味物质，以醇和酯类化合物为主，分别占挥发性风味物质总量的53.83%和37.90%。其中，异丁醇和正辛醇的含量最高。醇类物质可在后续发酵过程中进一步被氧化形成酸类物质<sup>[27]</sup>。然而，在醋酸发酵早期，酸类物质合成较少，仅占总挥发性风味物质总量的5.98%。

醋酸发酵进入中期后，共鉴定出26种挥发性风味物质，包括与发酵初期共有的16种挥发性风味物质，而正己醇、L(+)-2,3-丁二醇、乙酸丙酯、十四酸乙酯、棕榈酸乙酯、异戊酸、辛酸、3-羟基-2-丁酮、2,4-二叔丁基苯酚和 $\gamma$ -壬内酯从发酵中期开始才被检测出来。2,4-二叔丁基苯酚、正己醇、棕榈酸乙酯和苯甲酸的含量在醋酸发酵中期最高。在该阶段，主要利用前期乙醇发酵的产物为底物合成酯类物质，因此酯类物质种类和质量浓度迅速增加，尤其乙酸乙酯质量浓度在发酵中期达到了最高，为415.09  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 。乙酸乙酯和乳酸乙酯是发酵中期主要的酯类物质，占酯类总含量的72.69%，这也是固态发酵谷物醋的特点<sup>[28]</sup>。虽然乙醇在酯类物质合成过程中会被消耗，但是其含量却相对稳

定，质量浓度为179.3~194.2  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ ，其原因可能是醋缸下层处在痕量氧的环境，酵母继续进行厌氧发酵产生乙醇，促进了乙醇的不断生成。此外，随着发酵时间的延长，环境微生物逐渐富集并代谢产生的酸类物质随之增加，其中苯甲酸的质量浓度由初期1.63  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 增加到35.25  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ ；乙酸的质量浓度由初期34.60  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 增加到107.71  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 。

醋酸发酵进入中后期时，共鉴定出38种挥发性风味物质。初期及中后期共有的挥发性风味物质有20种；中期及中后期共有的挥发性风味物质有25种。D(-)-2,3-丁二醇、乙酸己酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯、邻苯二甲酸酯、壬酸、3-乙酰基-2-丁酮、糠醛和2-甲氧基-4-甲基苯酚共九种挥发性风味物质从发酵中后期才开始被检测到。乙酸丙酯、乳酸乙酯、辛酸乙酯、十四酸乙酯和棕榈酸乙酯的含量都在发酵中后期达到最高值，之后开始下降。在该阶段，酯类物质继续累积，以乙酸乙酯、醋酸苯乙酯、乳酸乙酯和辛酸乙酯为主，占酯类总含量的84.65%。乙酸由中期的107.71  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 迅速增加到623.94  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ ，发酵中后期是乙酸大量累积的重要阶段。

醋酸发酵到达末期后，共鉴定出52种挥发性风味物质。6-甲基庚醇、丙酸乙酯、醋酸乙烯酯、乙酸戊酯、异丁酸、戊酸、庚酸、癸酸、2-庚酮、3-乙酰基-2-丁酮、2-壬酮、苯乙醛、十二醛、2-甲氧基-4-乙基苯酚和间甲酚都在末期开始累积。发酵末期主要的酯类化合物与发酵中后期类似，但是增加了多种微量酯类，而不同的酯类之间经常会产生协同效应，从而对红曲醋的独特风味产生影响。苯乙醇是发酵末期主要的醇类物质，质量浓度达到641.23  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 。苯乙醇主要是苯丙氨酸经Strecker降解产生醛后还原生成的，具有类似玫瑰的香味，促使红曲米醋的风味更加香醇<sup>[29]</sup>。乙酸到发酵末期时累积速度变缓，由中后期的623.94  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 增加到末期的656.14  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ 。苯甲醛占醛类总含量的93.38%，是发酵末期主要的醛类化合物。此外，四甲基吡嗪在末期质量浓度最高，达87.51  $\mu\text{g}/100\text{ mL}$ ，其由微生物发酵或Maillard反应和Strecker降解产生的氨基酮经缩合反应而成，是重要的保健功能因子<sup>[30]</sup>。

### 2.3 红曲米醋醋酸发酵阶段特征性组分识别与分析

#### 2.3.1 基于PCA和聚类分析对红曲米醋醋酸发酵阶段的区分

PCA可以将多指标问题转化为较少的综合指标，根据PC因子在不同样本中的贡献率评价样本之间的规律性和差异性<sup>[31]</sup>。如图3所示，对发酵过程中的红曲米醋样品进行PCA，共提取出2个PC，累计贡献率为89.6%，可以较好地反映红曲米醋中的挥发性成分。PCA可以基本将红曲米醋醋酸发酵过程分为3个区域，中期和中后期分布



在第1象限；末期分布在第3象限；初期分布在第4象限，因此红曲米醋的不同醋酸发酵时期具有明显的区域分布特征。

由图4可以看出，聚类分析将红曲米醋发酵过程中的样品分为3类：第1类为初期；第2类为中期和中后期；第3类为末期。该结果表明在红曲米醋的醋酸发酵阶段，中期和中后期的风味特征较为相似，与初期和末期的风味特征差异较明显。这也与电子鼻的分析结果一致（图1）。

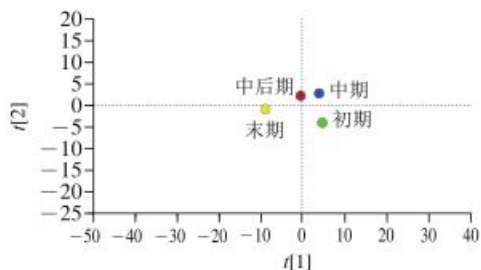


图3 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质的PCA

Fig. 3 PCA score plot of volatile components in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice at different acetic acid fermentation stages

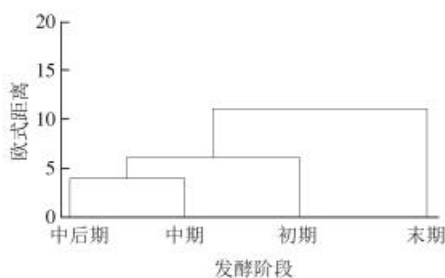


图4 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质的聚类分析

Fig. 4 Cluster analysis of volatile components in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice at different acetic acid fermentation stages

### 2.3.2 基于PLS-DA对红曲米醋醋酸发酵阶段的区分

PLS-DA是基于降维的多维向量分析方法，与PCA不同的是，PLS-DA为有监督的分析，可以预设分类，弥补了PCA方法的不足，强化组间的差异，同时可以量化特征化合物造成组分差异的程度，从而确定红曲米醋各个发酵时期的主要香气成分<sup>[32]</sup>。如表2所示，PLS-DA模型的累计 $R^2_X=0.896$ ， $R^2_Y=0.667$ ， $Q^2=0.674$ 。当 $R^2$ 和 $Q^2$ 大于0.50时，可认为PLS-DA模型拟合准确性较好。因此，本模型对红曲米醋醋酸发酵阶段的挥发性风味物质具有良好的稳定性和预测性。采用置换检验对PLS-DA模型进行验证（重复次数200），可作为衡量模型是否过拟合以及在评估模型的统计显著性上有重要作用。如表2所示， $R^2=0.993$ ， $Q^2=-0.789$ ， $Q^2$ 为负值表明回归线与横坐标交叉或小于0，从而证明该PLS-DA模型可靠，未存在过拟合现象，且有较好预测能力，可以用于解释红曲米醋

醋酸发酵阶段的风味差异。红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质的PLS-DA因子载荷图如图5所示，红曲米醋醋酸发酵各个时期的主要挥发性成分在PLS-DA上有明显的区分。初期的主要挥发性香气成分以醇类物质为主，中期、中后期和末期的主要挥发性香气成分以酯类物质为主。此外，可明显看出红曲米醋醋酸发酵末期的挥发性风味物质种类更丰富。

表2 红曲米醋挥发性香气成分PLS-DA模型分析

Table 2 Evaluation of the PLS-DA model for volatile aroma components in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice

类型	$R^2$	$R^2_X$	$R^2_Y$	$Q^2$
PLS-DA		0.896	0.667	0.674
置换检验	0.993			-0.789

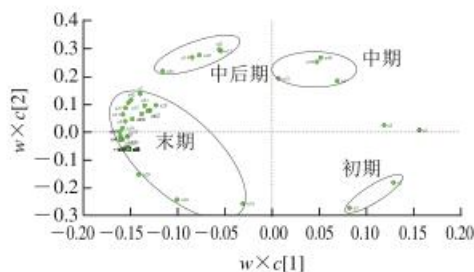


图5 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质的PLS-DA因子载荷图

Fig. 5 Loading plot of PLS-DA for volatile components in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice at different acetic acid fermentation stages

### 2.3.3 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质特征性组分的筛选

基于PLS-DA模型结果，进一步分析了不同挥发性风味物质对红曲米醋醋酸发酵阶段风味特征的贡献度，结果如图6所示。对醋酸过程风味特征按贡献度进行排序，醋酸发酵初期为正辛醇（n5）、异丁醇（n2）和戊酸乙酯（n16）；醋酸发酵中期为苯甲酸（n40）、棕榈酸乙酯（n29）、正己醇（n4）、2,4-二叔丁基苯酚（n52）和乳酸乙酯（n21）；醋酸发酵中后期为乙酸丙酯（n12）、乳酸乙酯（n21）和乙酸异丁酯（n14）；醋酸发酵末期风味特征有贡献的化合物种类最为丰富，其贡献度相似，包括6-甲基庚醇（n6）、L(+)-2,3-丁二醇（n7）、D(-)-2,3-丁二醇（n8）、苯乙醇（n9）、丙酸乙酯（n11）、醋酸乙烯酯（n13）、乙酸异戊酯（n15）、乙酸戊酯（n17）、乙酸己酯（n19）、庚酸乙酯（n20）、壬酸乙酯（n23）、DL-白氨酸乙酯（n24）、癸酸乙酯（n25）、苯乙酸乙酯（n26）、醋酸苯乙酯（n27）、异丁酸（n32）、异戊酸（n33）、戊酸（n34）、己酸（n35）、庚酸（n36）、辛酸（n37）、壬酸（n38）、癸酸（n39）、2-庚酮（n41）、3-羟基-2-

丁酮 (n42)、2-壬酮 (n44)、糠醛 (n45)、苯甲醛 (n46)、苯乙醛 (n47)、十二醛 (n48)、2-甲氧基-4-乙基苯酚 (n49)、间甲酚 (n50)、2-甲氧基-4-甲基苯酚 (n51) 和四甲基吡嗪 (n54)。

变量重要性投影 (variable important for the projection, VIP) 可以量化PLS-DA的每个变量对分类的贡献, VIP值越大的挥发性成分, 在不同发酵时期间的差异越显著, 通常以VIP值大于1作为筛选标准<sup>[33]</sup>。吕旭聪等<sup>[34]</sup>利用PLS-DA结合VIP值的方法, 确定了不同传统红曲酿造黄酒的特征性香气成分。方冠宇等<sup>[35]</sup>也采用PLS-DA结合VIP值的手段筛选出各挥发性成分对浙江玫瑰醋发酵过程中的特征香气成分。本研究通过计算VIP值衡量各挥发性风味物质对红曲米醋醋酸发酵各个时期分类判别的影响强度和解释能力, 从而辅助标志挥发性成分的筛选。如图7所示, VIP值大于1的挥发性风味物质共15个, 包括醇类4种、酯类8种、酸类1种、多酚类1种和内酯类1种, 可将这些挥发性风味物质看作区别各个发酵时期的风味属性。当挥发性风味物质在各个时期有贡献度且在不同发酵时期间的差异显著, 并与GC-O嗅闻结果一致时, 即可认为其为特征挥发性风味。因此, 红曲米醋醋酸发酵初期的挥发性特征组分为正辛醇 (n5)、异丁醇 (n2) 和戊酸乙酯 (n16); 中期的挥发性特征组分为苯甲酸 (n40)、棕榈酸乙酯 (n29)、正己醇 (n4)、2,4-二叔丁基苯酚 (n52) 和乳酸乙酯 (n21); 中后期的挥发性特征组分为乙酸丙酯 (n12)、乳酸乙酯 (n21) 和乙酸异丁酯 (n14); 末期的挥发性特征组分为L(+)-2,3-丁二醇 (n7) 和庚酸乙酯 (n20)。

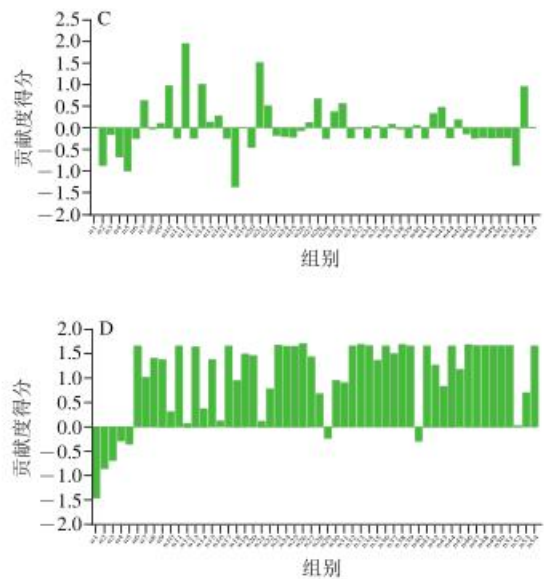
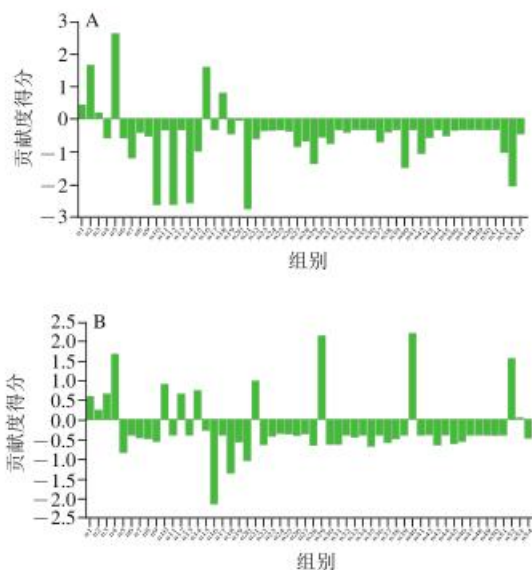


图6 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质对风味特征的贡献度分析  
Fig. 6 Contribution analysis of different volatile components to the flavor characteristics of vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice at different acetic acid fermentation stages

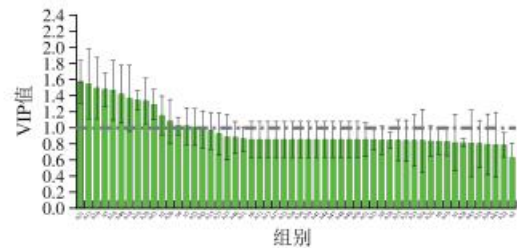


图7 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质的VIP得分图  
Fig. 7 VIP values of volatile components in vinegar prepared with *Monascus*-fermented rice at different acetic acid fermentation stages

### 2.3.4 红曲米醋醋酸发酵阶段挥发性风味物质特征性组分分析

在红曲米醋醋酸发酵初期, 正辛醇 (n5)、异丁醇 (n2) 和戊酸乙酯 (n16) 为挥发性风味的特征组分。米醋在发酵过程中, 各个阶段并非完全独立, 因此在醋酸发酵初期, 还存在糖酒化发酵进程, 因而醇类物质对醋酸发酵初期风味的影响较大。鲜有报道正辛醇作为米醋特征性风味组分, 但郑翠银<sup>[36]</sup>的研究结果显示, 红曲酒甜、醇、厚的风味特点与正辛醇具有较大正相关性, 表明正辛醇与红曲的加入紧密相关。异丁醇略带酸臭味, 广泛存在于乙醇发酵过程<sup>[37]</sup>。在醋酸发酵初期, 产酸微生物还未成为优势菌群, 因此糖酒化发酵过程微生物代谢产生的异丁醇对风味贡献较大。戊酸乙酯呈花香味, 多在酒类发酵制品中被检测出对风味影响较大<sup>[38]</sup>。

在红曲米醋醋酸发酵中期, 苯甲酸 (n40)、棕榈酸乙酯 (n29)、正己醇 (n4)、2,4-二叔丁基苯酚 (n52)



和乳酸乙酯(n21)为挥发性风味的特征组分。苯甲酸具有明显的酸味,其前体物质主要有苯乙酸、苯乙醇和苯甲醛等<sup>[39]</sup>。Imhof等<sup>[40]</sup>的研究发现,苯甲醛是形成苯甲酸的前体物质之一,易在空气中自动氧化为苯甲酸。与其他发酵阶段相比,在红曲米醋醋酸发酵中期的苯甲醛含量最低,但苯甲酸的含量最高,这是由于翻醋过程中引入更多的空气从而促进前期积累的苯甲醛氧化,形成苯甲酸。棕榈酸乙酯具有奶油香和果香。胡钧亮<sup>[41]</sup>在对不同红曲酒的风味特征研究时发现,棕榈酸乙酯是不同红曲酒中共有的挥发性成分,推测棕榈酸乙酯在红曲发酵制品中贡献关键香气。正己醇具有松香、花香和青草香。谢翔等<sup>[42]</sup>研究发现,乳酸菌在发酵过程中代谢产生的正己醇对香气贡献度大。红曲米醋的发酵属于混菌发酵,以醋酸菌和乳酸菌等为主,因此正己醇也展示出了对香气的贡献。目前,虽然关于2,4-二叔丁基酚的风味来源还不清楚,但2,4-二叔丁基酚在酒和醋中被广泛检测到<sup>[20]</sup>。乳酸乙酯是一种具有水果香气的酯类物质,本实验室前期研究结果显示,乳酸在醋酸发酵中期和后期含量较高<sup>[43]</sup>,因此易与发酵中积累的乙醇结合形成乳酸乙酯。郑翠银<sup>[36]</sup>的研究也发现,乳酸乙酯是红曲酒中有较大贡献的风味化合物。

在红曲米醋醋酸发酵中后期,乙酸丙酯(n12)、乳酸乙酯(n21)和乙酸异丁酯(n14)为挥发性风味特征组分。乙酸丙酯具有奶酪香气和水果香气,在酸性条件下由醋酸发酵过程积累的大量乙酸和正丙醇通过酯化反应形成。Liang Jingjing等<sup>[44]</sup>在山西老陈醋中也鉴定出乙酸丙酯对风味具有重要影响。乳酸乙酯同样在红曲米醋发酵中后期对风味有贡献。乙酸异丁酯具有较柔和的水果酯香,蒋雅君等<sup>[22]</sup>在液态发酵红曲醋也鉴定出该成分为主要的香气物质,推测乙酸异丁酯是红曲醋的特征性风味成分。

在红曲米醋醋酸发酵末期,*L*(+)-2,3-丁二醇(n7)和庚酸乙酯(n20)为挥发性风味的特征组分。*L*(+)-2,3-丁二醇具有甜味、奶油和黄油味。Jiang Yajun等<sup>[21]</sup>发现2,3-丁二酮是液态红曲米醋中的主要风味成分。2,3-丁二醇是乙偶姻的还原形式,并可与2,3-丁二酮三者之间相互转化。*L*(+)-2,3-丁二醇在多种醋中被鉴定出具有风味活性。袁仲<sup>[45]</sup>在山西降脂醋中检测到*L*(+)-2,3-丁二醇为主要的香气成分。黄丹等<sup>[46]</sup>发现2,3-丁二醇对四川麸醋的总体风味具有重要影响。许女等<sup>[47]</sup>在山西老陈醋中发现*L*(+)-2,3-丁二醇对醋风味有重要贡献。庚酸乙酯具有花香,郑翠银<sup>[36]</sup>在对红曲黄酒特征风味的分析时发现,庚酸乙酯是不同类型红曲黄酒中共同具有的特征风味物质,推测庚酸乙酯作为特征性风味组分与加入红曲相关。因此,在红曲米醋醋酸发酵末期,*L*(+)-2,3-丁二醇提供了红曲米醋的主体酸味,而庚酸乙酯提供了红曲米醋的特有风味。

### 3 结论

通过现代风味检测技术共鉴定出红曲米醋醋酸发酵过程中挥发性风味物质54种,并基于多元统计学方法筛选得到醋酸发酵早期的挥发性特征组分为正辛醇、异丁醇和戊酸乙酯;中期的挥发性特征组分为苯甲酸、棕榈酸乙酯、正己醇、2,4-二叔丁基苯酚和乳酸乙酯;中后期的挥发性特征组分为乙酸丙酯、乳酸乙酯和乙酸异丁酯;末期的挥发性特征组分为*L*(+)-2,3-丁二醇和庚酸乙酯。本研究结果阐明了红曲米醋醋酸发酵过程中挥发性风味的特征组分,为红曲米醋在酿造阶段的鉴定和感官评价提供指导,同时为红曲米醋发酵定向调控提供基础。目前本课题组正进一步研究红曲米醋挥发性风味的特征组分与微生物群落之间的相关性,为红曲米醋中功能性微生物的分离筛选提供研究基础。

### 参考文献:

- [1] 张娇娇,李婧,范冰冰,等.红曲米醋制曲过程中微生物群落演替及其对生化指标的影响[J].中国酿造,2019,38(12):36-42. DOI:CNKI: SUN:ZNGZ.0.2019-12-008.
- [2] LU K Y, CHEN S H, LIN Y S, et al. An antidiabetic nutraceutical combination of red yeast rice (*Monascus purpureus*), bitter melon (*Momordica charantia*), and chromium alleviates dedifferentiation of pancreatic  $\beta$  cells in *db/db* mice[J]. Food Science & Nutrition, 2020, 8(12): 6718-6726. DOI:10.1002/fsn3.1966.
- [3] ARRIGO F G, CICERO M D, FEDERICA M D, et al. Red yeast rice for hypercholesterolemia[J]. Journal of the American College of Cardiology, 2021, 77(5): 620-628. DOI:10.1016/j.jacc.2020.11.056.
- [4] DONG Y H, CHENG H M, LIU Y, et al. Red yeast rice ameliorates high-fat diet-induced atherosclerosis in *Apoe*<sup>-/-</sup> mice in association with improved inflammation and altered gut microbiota composition[J]. Food & Function, 2019, 10(7): 3880-3889. DOI:10.1039/c9fo00583h.10.
- [5] AL-DALALI S, ZHENG F P, SUN B G, et al. Effects of different brewing processes on the volatile flavor profiles of Chinese vinegar determined by HS-SPME-AEDA with GC-MS and GC-O[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 133: 109969. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109969.
- [6] WU Y F, XIA M L, ZHAO N, et al. Metabolic profile of main organic acids and its regulatory mechanism in solid-state fermentation of Chinese cereal vinegar[J]. Food Research International, 2021, 145(1): 110400. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110400.
- [7] 郑宇,程程,刘静,等.中国传统固态发酵食醋主要特征风味物质组成分析[J].中国食品学报,2020,20(8):237-247. DOI:10.16429/j.1009-7848.2020.08.029.
- [8] YIN Y, ZHAO Y Z. A feature selection strategy of E-nose data based on PCA coupled with Wilks  $\Lambda$ -statistic for discrimination of vinegar samples[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(3): 2406-2416. DOI:10.1007/s11694-019-00161-0.
- [9] ZHU H, ZHU J, WANG L L, et al. Development of a SPME-GC-MS method for the determination of volatile compounds in Shanxi aged vinegar and its analytical characterization by aroma wheel[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(1): 171-183. DOI:10.1007/s11694-019-00161-0.



- [10] JO Y, CHUNG N, PARK S W, et al. Application of E-tongue, E-nose, and MS-E-nose for discriminating aged vinegars based on taste and aroma profiles[J]. Food Science and Biotechnology, 2016, 25(5): 1313-1318. DOI:10.1007/s10068-016-0206-4.
- [11] AISHIMA T. Correlating sensory attributes to gas chromatography-mass spectrometry profiles and E-nose responses using partial least squares regression analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1054(1/2): 39-46. DOI:10.1016/j.chroma.2004.08.056.
- [12] 马媛媛, 陈婧, 毛启培, 等. SPME-GC/MS测定食品挥发性香气成分的研究进展[J]. 现代预防医学, 2020, 47(22): 4164-4167.
- [13] TANG K, TIAN X, MA Y, et al. Aroma characteristics of Cabernet Sauvignon wines from Loess Plateau in China by QDA, Napping and GC-O analysis[J]. European Food Research and Technology, 2020, 246(4): 821-832. DOI:10.1007/s00217-020-03448-5.
- [14] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190508-071.
- [15] 孙宗保. 镇江香醋挥发性成分分析及醋龄的识别研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014: 99-112.
- [16] ZHANG X, WANG P, XU D D, et al. Aroma patterns of Beijing rice vinegar and their potential biomarker for traditional Chinese cereal vinegars[J]. Food Research International, 2019, 119(5): 398-410. DOI:10.1016/j.foodres.2019.02.008.
- [17] RIOS-REINA R, SEGURA-BORREGO M P, GARCIA-GONZALEZ D L, et al. A comparative study of the volatile profile of wine vinegars with protected designation of origin by headspace stir bar sorptive extraction[J]. Food Research International, 2019, 123(9): 298-310. DOI:10.1016/j.foodres.2019.04.071.
- [18] XIONG C, ZHENG Y J, XING Y N, et al. Discrimination of two kinds of geographical origin protected Chinese vinegars using the characteristics of aroma compounds and multivariate statistical analysis[J]. Food Analytical Methods, 2015, 9(3): 768-776. DOI:10.1007/s12161-015-0243-2.
- [19] 穆晓静, 方冠宇, 蒋子箭, 等. 基于多元统计方法分析陈酿条件对浙江玫瑰醋香气成分的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(14): 262-270. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190620-246.
- [20] 邝格灵, 李树, 宁甜甜, 等. 基于GC-MS指纹图谱和多元统计学区分四川保宁醋和山西老陈醋的挥发性差异代谢产物[J]. 食品科学, 2020, 41(16): 227-232. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190827-289.
- [21] JIANG Y J, LV X C, ZHANG C, et al. Microbial dynamics and flavor formation during the traditional brewing of *Monascus* vinegar[J]. Food Research International, 125(6): 108531. DOI:10.1016/j.foodres.2019.108531.
- [22] 蒋雅君, 张翀, 吕旭聪, 等. 固相微萃取条件优化及福建红曲醋特征挥发性风味物质分析[J]. 现代食品科技, 2019, 35(3): 160-166.
- [23] 李国栋, 孙宗保. 利用响应面法优化HS-SPME镇江香醋香气成分的条件[J]. 中国酿造, 2009, 28(8): 45-48. DOI:10.3969/j.issn.0254-5071.2009.08.013.
- [24] AL-DALALI S, ZHENG F P, SUN B G, et al. Comparison of aroma profiles of traditional and modern Zhenjiang aromatic vinegars and their changes during the vinegar aging by SPME-GC-MS and GC-O[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(2): 544-557. DOI:10.1007/s12161-018-1385-9.
- [25] AL-DALALI S, ZHENG F P, SUN B G, et al. Determination of the aroma changes of Zhengrong vinegar during different processing steps by SPME-GC-MS and GC-O[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(1): 535-547. DOI:10.1007/s11694-019-00298-y.
- [26] 郑吴伟, 胡梦阳, 梁言, 等. 电子鼻分析镇江香醋发酵和陈酿阶段的气味变化[J]. 中国酿造, 2018, 37(10): 82-86. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2018.10.016.
- [27] WANG Z M, LU Z M, YU Y J, et al. Batch-to-batch uniformity of bacterial community succession and flavor formation in the fermentation of Zhenjiang aromatic vinegar[J]. Food Microbiology, 2015, 50: 64-69. DOI:10.1016/j.fm.2015.03.012.
- [28] 韩庆辉. 凉州熏醋传统酿造过程微生物区系与食醋风味的关系研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2013: 24-34.
- [29] ZHOU Z, LIU S, KONG X, et al. Elucidation of the aroma compositions of Zhenjiang aromatic vinegar using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1487: 218-226. DOI:10.1016/j.chroma.2017.01.014.
- [30] CHEN J C, TIAN J J, GE H F, et al. Effects of tetramethylpyrazine from Chinese black vinegar on antioxidant and hypolipidemia activities in HepG2 cells[J]. Food and Chemical Toxicology, 2016, 109(2): 930-940. DOI:10.1016/j.fct.2016.12.017.
- [31] SHI J Y, ZOU X B, HUANG X W, et al. Rapid detecting total acid content and classifying different types of vinegar based on near infrared spectroscopy and least-squares support vector machine[J]. Food Chemistry, 2013, 138(1): 192-199. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.10.060.
- [32] MARENGO E, ROBOTTI E. Chemometric multivariate tools for candidate biomarker identification: LDA, PLS-DA, SIMCA, Ranking-PCA[J]. Methods in Molecular Biology, 2016, 1384(14): 237-267. DOI:10.1007/978-1-4939-3255-9\_14.
- [33] LAMINE M, RAHALI F Z, HAMMAMI M, et al. From differentially accumulated volatiles to the search of robust metabolic classifiers: exploring the volatome of citrus leaves[J]. Microchemical Journal, 2018, 138: 321-327. DOI:10.1016/j.microc.2018.01.030.
- [34] 吕旭聪, 蒋雅君, 胡荣康, 等. 红曲黄酒传统酿造用曲的特征挥发性风味成分分析[J]. 中国食品学报, 2019, 19(5): 222-233. DOI:10.16429/j.1009-7848.2019.05.028.
- [35] 方冠宇, 蒋子箭, 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. DOI:CNKI:SUN:SPKX.0.2020-08-034.
- [36] 郑翠银. 红曲黄酒特征风味的分析与表征[D]. 福州: 福州大学, 2013: 45-63.
- [37] 曾朝珍, 康三江, 张霁红, 等. 酿造条件对苹果白兰地中异丁醇、异戊醇及苯乙醇含量的影响[J]. 现代食品科技, 2018, 34(12): 173-180.
- [38] 母迎春, 姜丽, 苏伟. 两种酒曲制备米酒品质对比研究[J]. 中国酿造, 2019, 38(3): 120-125. DOI:CNKI:SUN:ZNGZ.0.2019-03-022.
- [39] 余方林, 郭丽, 朱荫, 等. 颗粒型绿茶香气成分在加工过程中的变化[J]. 食品科技, 2015, 40(10): 45-50. DOI:CNKI:SUN:SSPJ.0.2015-10-016.
- [40] IMHOF R, GLATTLI H, BOSSET J O. Volatile organic compounds produced by thermophilic and mesophilic single strain dairy starter cultures[J]. LWT-Food Science and Technology, 1994, 27: 442-449.
- [41] 胡均亮. 红曲酒挥发性风味物质和抗氧化活性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017: 25-36.
- [42] 谢翔, 公丕民, 刘奥, 等. 商业发酵剂中乳酸乳球菌发酵风味特性及其化学表征的研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(19): 154-164. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2021030196.
- [43] GAO H, WANG W P, XU D D, et al. Taste-active indicators and their correlation with antioxidant ability during the *Monascus* rice vinegar solid-state fermentation process[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 104: 104133. DOI:10.1016/j.jfca.2021.104133.
- [44] LIANG J J, XIE J C, 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. DOI:10.1021/acs.jafc.6b03019.
- [45] 袁仲. 液液萃取和GC/MS联用分析山西陈醋香气成分[J]. 中国调味品, 2011, 36(10): 97-99. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2011.10.028.
- [46] 黄丹, 刘有晴, 倪月, 等. 基于ROAV值的四川麸醋主体风味物质研究[J]. 食品工业, 2016, 37(9): 288-292. DOI:CNKI:SUN:SPGY.0.2016-09-080.
- [47] 许女, 张天震, 樊玮鑫, 等. 山西老陈醋酿造过程中香气成分的动态变化[J]. 中国食品学报, 2018, 18(11): 204-216. DOI:10.16429/j.1009-7848.2018.11.026.