兰明路, 张浩, 胡金祥, 等. 年份醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(12): 304−314. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050077

LAN Minglu, ZHANG Hao, HU Jinxiang, et al. Impact of Vintage Vinegar on Volatile Substances in Fish-flavor Seasoning Sauce[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(12): 304−314. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050077

· 分析检测 ·

年份醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响

兰明路[1,2], 张　浩[1,2], 胡金祥[1,2], 袁　灿[1,2], 乔明锋[2], 严厉强[3], 易宇文[2,*]

（1.四川旅游学院烹饪与食品工程学院, 四川成都 610100;
2.四川旅游学院烹饪科学重点实验室, 四川成都 610100;
3.浙江旅游职业学院, 浙江杭州 311200）

摘　要: 为明确陈酿年份醋对鱼香调味汁风味形成的影响，本研究基于电子鼻、顶空-气相色谱质谱（GC-MS）、气味活度值（OAV）及正交偏最小二乘法（OPLS-DA）等技术，系统分析了不同醋龄（1、3、5 年）醋调制样品的挥发性物质差异。结果表明：D 样品（5 年醋）与 A 样品（未添加醋）在气味轮廓上差异最大，B（1 年醋）与 C（3 年醋）样品相似度较高；该趋势亦在聚类热图和关键香气物质主成分分析中得到进一步验证，表明年份醋添加影响了气味构成；GC-MS 共鉴定到 76 种挥发性物质，醛类、酯类、萜烯类及含硫化合物为主要成分。随醋龄增加，醛类、酯类含量上升，萜烯类、硫化合物含量下降。OAV 分析筛选出 40 种关键香气物质，其中 (E)-2-庚烯醛、壬醛、十二醛、反式-2,4-癸二烯醛、异戊醛、二烯丙基四硫醚对风味贡献最突出。OPLS-DA 模型显示，正戊醛、4-乙基苯酚等 12 种 VIP>1 的化合物是区分年份醋的特征标志物。研究揭示了年份醋在调控鱼香调味汁关键香气物质组成及气味轮廓中的作用机制，为复合调味品的标准化开发和风味品质提升提供理论依据。

关键词: 年份醋, 鱼香调味汁, 挥发性物质, 香气活度值, 化学计量学

中图分类号: TS207.3　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)12−0304−11

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050077

本文网刊:

Impact of Vintage Vinegar on Volatile Substances in Fish-flavor Seasoning Sauce

LAN Minglu[1,2], ZHANG Hao[1,2], HU Jinxiang[1,2], YUAN Can[1,2], QIAO Mingfeng[2], YAN Liqiang[3], YI Yuwen[2,*]

（1.School of Culinary and Food Science Engineering, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China;
2.Key Laboratory of Sichuan Province for Culinary Science, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China;
3.Tourism College of Zhejiang China, Hangzhou 311200, China）

Abstract: To elucidate the influence of aged vinegar on the flavor development of fish-flavor seasoning sauce, this study systematically investigated the differences in volatile compounds among samples prepared with vinegars aged for 1, 3, and 5 years. Advanced analytical techniques, including electronic nose (E-nose), headspace–gas chromatography–mass spectrometry (HS-GC-MS), odor activity value (OAV), and orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA), were employed. Results showed that the D sample (5-year-aged vinegar) exhibited the most distinct odor profile compared to the control (A, without vinegar), while samples B (1-year) and C (3-year) showed high similarity. This trend was further validated by cluster heatmap and PCA of key aroma substances, indicating that aged vinegar significantly altered the overall odor composition. A total of 76 volatile compounds were identified by GC-MS, with aldehydes, esters, terpenes, and sulfur-containing compounds as the major components. With increasing vinegar age, the contents of aldehydes and esters

收稿日期: 2025−05−12

基金项目: 四川省高校科研创新团队建设计划（18TD0043）; 川菜人工智能四川省哲学社会科学重点实验室资助项目（CR25ZX04）; 食品与营养健康四川省高等学校重点实验室资助项目（FN25Z02）; 川菜工业化四川省高等学校工程研究中心（GCZX22-33）; 四川旅游学院校级科研项目（2023SCTUZD12, SCTUZD13）; 川菜发展研究中心（CC21Z07, CC23Z03）; 四川省科技计划资助项目（2023ZYD0079, 2023ZHCG0078）。

作者简介: 兰明路（1974−）, 男, 专科, 教授, 研究方向: 烹饪工艺, E-mail: heflanminglu@126.com。

*** 通信作者:** 易宇文（1980−）, 男, 硕士, 研究员, 研究方向: 烹饪及食品风味化学, E-mail: jeff-800911@126.com。

increased, whereas those of terpenes and sulfur compounds decreased. OAV analysis identified 40 aroma-active compounds, among which (E)-2-heptenal, nonanal, dodecanal, trans-2,4-decadienal, isovaleraldehyde, and diallyl tetrasulfide were the most prominent contributors to the characteristic flavor. The OPLS-DA model highlighted 12 marker compounds with a variable importance in projection (VIP) greater than 1, such as valeraldehyde and 4-ethylphenol, as key discriminants among the samples. This study reveals the regulatory role of aged vinegar in shaping the key aroma-active profile of fish-flavor seasoning sauce, providing a theoretical foundation for the standardization and quality enhancement of compound condiments.

Key words: year-aged vinegar; fish-flavored sauce; volatile substances; odor activity value; chemometrics

鱼香调味汁是川菜中极具代表性的复合味型调味料，其独特风味主要源于姜、葱、蒜、郫县豆瓣、香醋等原料之间的协同作用。该调味料具有咸、酸、甜、微辣各味平衡的特点，同时姜、葱、蒜的香味浓郁，呈现出“煮鱼而不见鱼”的风味特征[1]。醋是鱼香调味汁的主要调料之一。在醋的酿造过程中，微生物发酵会产生大量挥发性物质，包括有机酸、醇类、酯类、醛类和酮类等[2]。这些挥发性物质赋予醋独特的风味，并随着醋龄的增长，其酸类、醇类、酯类、醛类和酮类等发生变化[3]，从而对醋的整体风味产生影响。这说明不同醋龄的食醋在风味特性上存在一定差异，然而目前尚缺乏其对鱼香调味汁风味影响的系统研究。因此，有必要探究不同醋龄的食醋对鱼香调味汁风味形成的影响，为鱼香味型调味品的工业化开发与风味标准化提供理论与实践支持。目前对鱼香调味汁的研究主要集中在配方优化[4]、工艺改进[5]、风味分析[6] 等方面。如易宇文等[4] 采用模糊数学优化其配方，确定了主要原料的用量；黄文垒[5] 融合现代食品加工理念，优化了鱼香肉丝的工艺流程，有效提升了木耳丝、笋丝的组织稳定性与护色效果；易宇文等[6] 则通过气质联用技术探明了郫县豆瓣对调味汁香气成分的贡献。上述研究在调味汁的配方优化与风味分析方面开展一定探索，但对核心调料——醋在鱼香风味形成中的具体作用尚未深入研究，相关挥发性风味物质的生成机制亦缺乏系统揭示。

本研究以不同醋龄（1、3、5 年）食醋制备的鱼香调味汁为研究对象，旨在探明年份醋对其风味构成的影响机制。采用电子鼻、气相色谱-质谱联用技术（gas chromatography-mass spectrometry，GC-MS）、气味活性值（odor activity value，OAV）分析与正交偏最小二乘判别分析（Orthogonal Partial Least Squares Discriminant Analysis，OPLS-DA）等手段，系统识别关键挥发性物质，解析其含量变化与整体气味轮廓之间的关联关系。研究结果有望为鱼香味型调味品的风味调控、品质优化及标准化生产提供理论基础与数据支持。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

1、3、5 年醋龄醋　四川某某醋有限公司；郫县豆瓣　四川省某某豆瓣股份有限公司；锦珍生抽　某锦记（新会）食品有限公司；玉棠白砂糖　上海市糖业烟酒有限公司；豪吉鸡精　四川豪吉食品有限公司；精炼一级大豆精炼油　益海嘉里食品营销有限公司；精盐　中盐上海市盐业有限公司；姜、葱、蒜　市售。

FOX 4000 电子鼻　Alpha MOS 公司；捕集阱顶空进样器 HST40+Clarus680 气相色谱+SQ8T 质谱仪（配备 Elite-5MS 色谱柱：30 m×0.25 mm×0.25 μm）　美国 PerkinElmer。

1.2　实验方法

1.2.1　样品制备　样品配方及制备方法参考 SB/T 10946-2012《川菜烹饪工艺》[1]。在保持其余配料比例一致的基础上，制备 4 组样品，分别编号为 A 样品（空白对照）、B 样品（添加 1 年醋龄食醋）、C 样品（添加 3 年醋龄食醋）和 D 样品（添加 5 年醋龄食醋）。所有样品经搅拌机混合均匀后密封保存，备用。

1.2.2　电子鼻分析　FOX 4000 电子鼻由 3 类（LY2、T、P），各 6 根，共计 18 根金属氧化物传感器组成，每根传感器对一类或几类物质敏感[7−8]。传感器具体特性见表 1。样品处理：取样品 2.00 g 置于 10 mL 顶空瓶，用金属瓶盖密封待用；顶空加热温度设置为 70 ℃，加热时间 300 s；进样量 500 μL。电子鼻检测参数设置：手动进样速度 500 μL/s；分析时间 120 s，

表 1　电子鼻传感器性能特点

Table 1　Performance characteristics of electronic nose sensors

序号	传感器名称	性能	参考物质
1	LY2/LG	对氧化能力较强的气体敏感	2-甲基-3-呋喃硫醇
2	LY2/G	对有毒气体敏感	甲胺
3	LY2/AA	对有机化合物敏感	戊醛
4	LY2/Gh	对有毒气体敏感	苯胺
5	LY2/gCTl	对有毒气体敏感	硫化氢
6	LY2/gCT	对易燃气体敏感	丙烷、丁烷
7	T30/1	对极性化合物敏感	丙醇
8	P10/1	对非极性化合物敏感	正辛烷
9	P10/2	对非极性易燃气体敏感	正庚烷
10	P40/1	对氧化能力较强的气体敏感	甲基糠基二硫醚
11	T70/2	对芳香族化合物敏感	二甲苯
12	PA/2	对有机化合物、有毒气体敏感	乙醛、胺类化合物
13	P30/1	对可燃气体、有机化合物敏感	乙醇
14	P40/2	对氧化能力较强的气体敏感	甲硫醇
15	P30/2	对有机化合物敏感	α-松油醇
16	T40/2	对氧化能力较强的气体敏感	糠硫醇
17	T40/1	对氧化能力较强的气体敏感	二甲基二硫醚
18	TA/2	对有机化合物敏感	己醇

分析器清洁 180 s, 每个样品检测 15 次, 取其中后 5 次信号稳定的测值进行平均, 作为最终分析数据。

1.2.3 GC-MS 分析

1.2.3.1 样品处理 准确移取 2.00 g 样品置于顶空瓶, 密封, 待测。每种样品设 5 个平行样本, 每个样本独立测试 1 次。

1.2.3.2 萃取条件 萃取温度 70 ℃, 萃取时间 30 min; 进样针 55 ℃, 传输线 60 ℃; 干吹 2 min, 解析 0.1 min, 加压/释压 2 min; 捕集阱保持 4 min; 捕集阱循环 4 次。

1.2.3.3 色谱条件 Elite-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气: 氦气(99.999% He), 进样口温度: 250 ℃。升温程序: 初温 40 ℃, 保持 1 min, 5 ℃/min 升至 170 ℃, 保留 1 min, 15 ℃/min 升至 250 ℃, 保留 1 min。

1.2.3.4 MS 条件 EI 离子源, 电子轰击能量为 70 eV, 离子源温度 250 ℃; 全扫描; 质量扫描范围: 45~400 m/z; 扫描延迟 66 s; 使用标准调谐文件进行质谱校准。

1.2.3.5 定性、定量方法 选取正反匹配度均大于 800, 参考 NIST 2011 谱库, 同时结合人工解谱和参考文献。仅纳入在 3 次及以上样品中重复检测到的成分作为有效结果。定量分析按峰面积归一化法进行, 求得各挥发性成分的相对百分含量。

1.2.3.6 OAV 分析 根据“Guadagni”的香气值理论[9], 样品中含量较高且阈值较低的物质很可能是其特征香气成分[10]。这一特性通常通过气味活度值(OAV)进行量化表征。OAV 的计算公式如下(1):

$$OAV = \frac{C}{T} \quad 式(1)$$

式中, OAV: 气味活度值; C: 化合物含量; T: 该化合物文献阈值。

1.3 数据处理

雷达图、主成分分析(PCA)和聚类热图采用 Origin 2021 软件绘制。化合物的平均值及标准差(Mean±SD)由 Excel 2022 和 SPSS 25.0 计算, 采用邓肯氏极差法检验组间差异显著性(P<0.05)。OPLS-DA 分析及预测变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)由 SIMCA14.1 软件完成。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析

2.1.1 电子鼻雷达图分析 图 1 是利用电子鼻传感器原始数据制作的雷达图, 解析年份醋对鱼香调味汁挥发性物质组成的影响。样品在 LY2/LG、LY2/G、LY2/AA、LY2/Gh、LY2/gCTl、LY2/gCT 等传感器上的响应值差异较小(标准偏差 0~0.01), 表明这些传感器对样品的区分能力有限, 可能因其目标化合物(如硫化氢、丙烷等)含量较低或变化不显著。然而, P30/1 传感器(对乙醇等可燃气体敏感)的响应值极差较大(A: 0.21→D: 0.34), 达到 0.13, 这表明 4 个样品中对 P30/1 敏感的气体含量差异较大, 而 P30/1 与发酵/酒香等特征相关。这说明随着醋龄的增加, 醇类物质逐步累积。雷达图中, 所有 T 和 P 型传感器上 D 样品的响应值最大, 其次为 C、B, 最小为 A, 所以 D、A 极差最大, C、B 的极差较小, 基本可以推测 C、B 较为相似, D、A 差异大。从 4 个样品雷达图区域重叠程度来看, D 样品的响应轮廓覆盖了 C、B、A 样品的区域, 且在多个 T 型与 P 型传感器上的响应值明显增强, 反映其在气味强度、挥发性成分种类与丰度上更具优势。该结果提示, 5 年醋龄的醋明显提升了鱼香调味汁气味的复杂度, 在贡献气味物质的种类和浓度方面均具有增强作用。鉴于电子鼻分析反映出样品间气味轮廓差异, 后续通过 GC-MS 解析其挥发性化合物组成, 以揭示风味差异的化学基础。

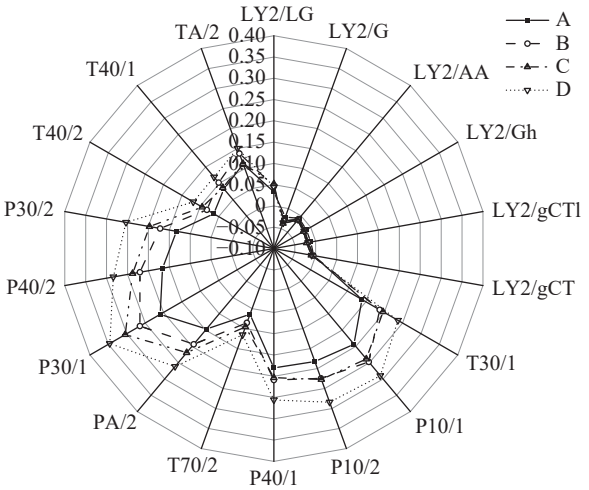


图 1 年份醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响的电子鼻雷达图

Fig.1 Radar chart of the effects of aged vinegar on volatile compounds in fish-flavor seasoning sauce by electronic nose

2.1.2 电子鼻主成分分析 图 2 是年份醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响主成分分析载荷图。从主成分载荷分析中可以看出, 4 个样品在 95% 的置信区间内无交叉重合, 表明 4 个样品之间存在明显差异(载荷分析显示主要是 T 和 P 型传感器贡献)。图中, PC1 和 PC2 共解释 92.2% 的数据变异, 表明降维结果具有良好代表性[11]。A、B、C、D 样品沿 PC1 轴呈序列分布, 差异主要由 PC1 贡献, 且 A 与 D 间差异最大。具体来说, A 与 D 样品的差异最大(指纹分辨指数为 96.11%), A 与 C 样品的差异次之(指纹分辨指数为 95.85%), A 与 B 样品的差异最小(指纹分辨指数为 91.40%); 而 B 与 C 样品的差异也较小(指纹分辨指数为 81.48%)。这一结果与电子鼻传感器雷达图分析结果一致。这些结果表明, 未添加醋的样品(A)与添加了醋的样品(B、C、D)之间存在明显差异, 说明醋对鱼香调味汁的气味有较大影响。进一步分析发现, 1 年和 3 年醋龄的醋对鱼香调味汁

的影响差异不大，而 5 年醋龄的醋对鱼香调味汁的影响最大。这可能是因为随着醋龄增加，其挥发性物质的种类和含量发生变化，从而对鱼香调味汁的风味产生了更大的影响[3]。电子鼻分析表明，醋龄显著影响调味汁挥发性物质的组成，且年份越长差异越明显，5 年醋龄的醋影响最大。该结果为配方优化和后续机制研究提供理论支持。

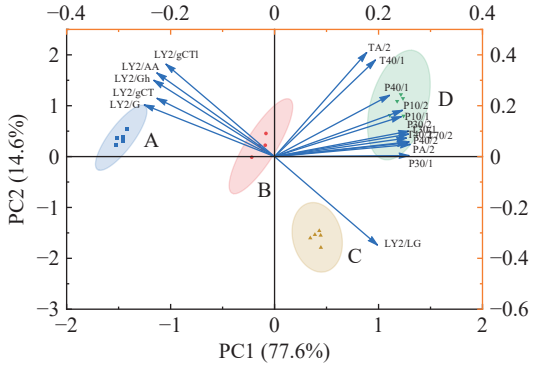


图 2　年份醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响主成分载荷分析

Fig.2　Principal component load analysis of the effects of aging years of vinegar on volatile compounds in fish-flavor seasoning sauce

2.2　GC-MS 分析

2.2.1　GC-MS 离子流图分析　图 3 为采用 GC-MS 技术解析不同年份醋制备的鱼香调味汁所得到的总离子流图。由图 3 可知，A 样品的主要离子峰集中出现在 8~26 min 区间，而 B、C、D 样品的主要离子峰则分布于 4~25 min 范围内。图中红框标记区域为 A 样品与 B、C、D 样品在挥发性成分组成上的主要差异物质对应的色谱峰区域。结合各离子峰的出峰时间差异可初步推断，年份醋的差异可能对鱼香调味汁的风味物质组成及特征产生了明显的影响。

2.2.2　GC-MS 定性定量分析　年份醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响的定性和定量分析结果见表 2，样品挥发性物质种类及相对含量分析见表 3。

醛类物质是鱼香调味汁中的主要挥发性成分，其形成涉及多种途径的协同作用，包括微生物代谢、脂质氧化、醇类转化及美拉德反应等。在醋的长期陈酿过程中，富集的微生物群落可能通过 Strecker 降解（氨基酸与 α-二羰基化合物反应）或醇脱氢作用生成特异性醛类[12]。例如，亮氨酸经 Strecker 降解转化为异戊醛[12]，其含量随醋龄增加呈上升趋势（A→D：2.72%→3.87%），表明陈酿醋中微生物群落的演替可能强化了此类代谢活动[13]。此外，糠醛（10.09%~17.66%）作为共有物质，其累积效应与醋中耐酸酵母菌对戊糖的发酵密切相关[14]。耐酸酵母菌能够在酸性环境中发酵戊糖，并通过非酶促反应促进糠醛等挥发性化合物的生成，导致其在添加醋的样品中含量显著升高。与此同时，不饱和脂肪酸（如亚油酸）的氧化是（E）-2-庚烯醛等醛类的重要来源[15]，然而，随着醋

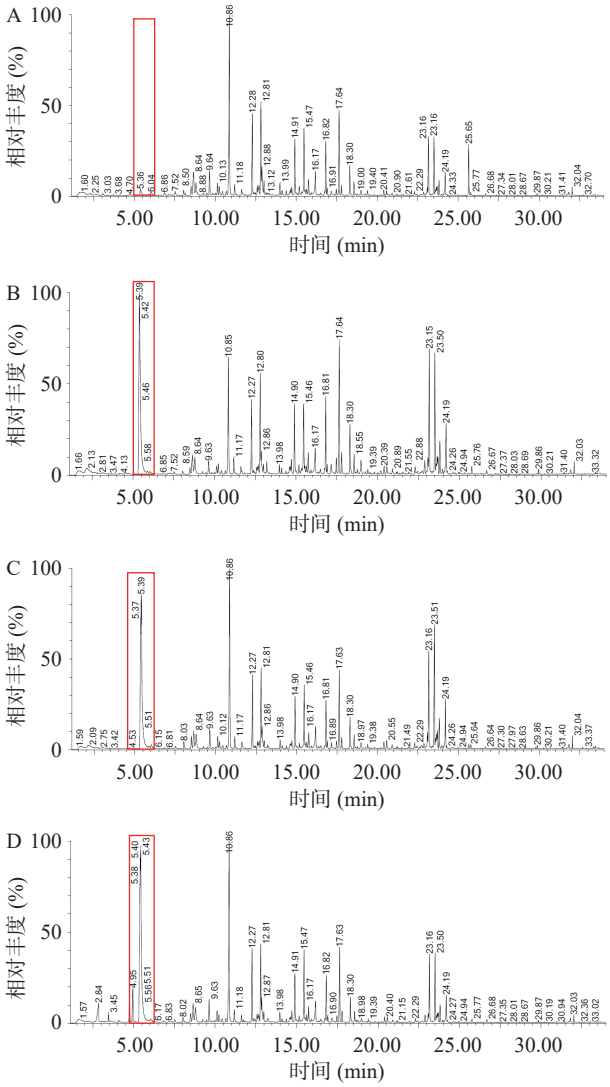


图 3　GC-MS 解析年份醋制备的鱼香调味汁的离子流图

Fig.3　Ion chromatogram of gc-ms for volatile compounds in fish-flavor seasoning sauce prepared with aged vinegar

龄增加，该物质含量下降，可能与陈醋中多酚类抗氧化成分（如阿魏酸）抑制脂质过氧化有关[14]。这些变化表明，年份醋通过促进异戊醛和糠醛的生成（A→D：异戊醛 2.72%→3.87%，糠醛 10.09%→17.66%），以及抑制（E）-2-庚烯醛的氧化降解（2.27%→1.26%），实现了对醛类组成的双重调控。陈酿醋中积累的游离氨基酸（如谷氨酸）和还原糖（如葡萄糖）为美拉德反应提供了前体[16]，进一步促进了糠醛的生成（A：10.09%→D：17.66%）。此外，在鱼香调味汁的烹制过程中，氨基酸与还原糖发生美拉德反应，也生成了具有苦杏仁香的糠醛[14]。橙花醇经氧化生成顺式-柠檬醛[17]，这一过程主要由醇脱氢酶催化，在不同年份醋中顺式-柠檬醛的变化与醇脱氢酶活性密切相关。随着醋陈酿时间的延长，醇脱氢酶活性可能逐渐降低，同时底物（橙花醇）的消耗也导致顺式-柠檬醛的生成减少，表现为在 5 年醋龄的醋中的含量较低（D：2.16%）。此类变化可能还与其他代谢途径和化学反应有关，如顺式-柠檬醛可能被进一步氧化或代谢为其他化合物。本研究发现，醛类总含量随醋龄增加呈

表 2 GC-MS 定性定量分析

Table 2 Qualitative and quantitative analysis by GC-MS

序号	分类	CAS	化合物	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)
1		98-01-1	糠醛	10.09±1.07^{c}	14.18±0.35^{b}	15.54±1.93^{ab}	17.66±0.97^{a}
2		18829-56-6	(E)-2-庚烯醛	2.27±0.20^{a}	1.19±0.11^{b}	1.13±0.15^{b}	1.26±0.18^{b}
3		100-52-7	苯甲醛	1.06±0.05^{b}	1.58±0.20^{a}	1.71±0.25^{a}	1.99±0.29^{a}
4		5910-85-0	反,反-2,4-庚二烯醛	0.61±0.04^{a}	0.43±0.04^{b}	0.35±0.02^{b}	0.41±0.04^{b}
5		2548-87-0	反-2-辛烯醛	0.55±0.06^{a}	0.32±0.07^{b}	0.44±0.04^{ab}	0.38±0.04^{b}
6		124-19-6	壬醛	0.68±0.05^{a}	0.28±0.03^{b}	0.27±0.00^{b}	0.34±0.05^{b}
7		2385-77-5	(+)-香茅醛	0.25±0.03^{a}	0.10±0.00^{b}	0.12±0.02^{b}	0.14±0.01^{b}
8		18829-55-5	反式-2-壬烯醛	0.20±0.02^{a}	0.23±0.03^{a}	0.20±0.02^{a}	0.20±0.03^{a}
9		112-54-9	十二醛	0.10±0.01^{ab}	0.11±0.00^{a}	0.08±0.00^{c}	0.09±0.00^{ab}
10	醛类	3913-81-3	反式-2-癸烯醛	0.41±0.10^{b}	0.67±0.08^{a}	0.36±0.03^{b}	0.31±0.05^{b}
11		141-27-5	(E)-柠檬醛	0.28±0.04^{d}	2.22±0.16^{c}	2.85±0.30^{b}	3.60±0.20^{a}
12		110-62-3	正戊醛	0.49±0.06^{b}	ND	0.65±0.08^{a}	0.08±0.01^{c}
13		124-13-0	正辛醛	0.12±0.05^{a}	ND	ND	0.10±0.00^{b}
14		122-78-1	苯乙醛	0.80±0.08^{a}	0.53±0.07^{b}	0.59±0.02^{b}	0.65±0.06^{b}
15		106-26-3	顺式-柠檬醛	3.29±0.39^{ab}	3.90±0.52^{a}	3.16±0.32^{ab}	2.16±0.44^{c}
16		25152-84-5	反式-2,4-癸二烯醛	ND	0.46±0.03^{a}	0.46±0.05^{a}	0.29±0.02^{b}
17		123-73-9	巴豆醛	0.68±0.09^{a}	0.45±0.06^{b}	0.59±0.03^{a}	ND
18		66-25-1	正己醛	0.26±0.03^{a}	0.17±0.01^{b}	0.17±0.02^{b}	0.17±0.00^{b}
19		590-86-3	异戊醛	2.72±0.13^{a}	3.35±0.66^{a}	3.54±0.42^{a}	3.87±0.32^{a}
20	酸类	64-19-7	乙酸	ND	6.92±0.51^{a}	7.01±0.41^{a}	7.85±0.58^{a}
21		79-92-5	莰烯	0.59±0.07^{a}	0.59±0.07^{a}	0.69±0.09^{a}	0.53±0.03^{a}
22		18172-67-3	(-)-*β*-蒎烯	1.84±0.27^{a}	1.11±0.09^{b}	1.13±0.13^{b}	1.14±0.13^{b}
23		99-83-2	*α*-水芹烯	0.80±0.04^{a}	0.54±0.03^{b}	0.60±0.03^{b}	0.60±0.07^{b}
24		586-62-9	萜品油烯	0.16±0.00^{a}	0.11±0.01^{b}	0.12±0.02^{ab}	0.12±0.02^{ab}
25		33880-83-0	*β*-榄香烯	0.13±0.00^{b}	0.29±0.07^{a}	0.19±0.02^{b}	0.13±0.01^{b}
26		555-10-2	(±)-*β*-水芹烯	16.21±1.60^{a}	8.41±1.23^{b}	8.63±1.37^{b}	11.22±0.80^{b}
27		18794-84-8	反式-*β*-金合欢烯	0.13±0.01^{b}	0.17±0.03^{a}	0.20±0.02^{a}	0.10±0.00^{b}
28		2416-27-9	大根香叶烯B	ND	0.10±0.00^{a}	0.10±0.01^{a}	0.07±0.01^{b}
29		3338-55-4	巴伦西亚橘烯	0.28±0.01^{b}	0.32±0.01^{ab}	0.35±0.04^{a}	0.26±0.01^{b}
30	萜烯类	483-76-1	*γ*-杜松烯	0.50±0.03^{a}	0.24±0.01^{c}	0.29±0.03^{c}	0.39±0.04^{b}
31		77-52-1	(-)-*α*-柏木烯	0.53±0.06^{bc}	0.66±0.06^{b}	0.84±0.08^{a}	0.46±0.06^{c}
32		483-77-2	(-)-Alpha-荜澄茄油烯	ND	0.37±0.03^{a}	0.11±0.01^{b}	0.14±0.01^{b}
33		489-40-7	Alpha-姜黄烯	0.25±0.02^{c}	2.03±0.45^{b}	2.09±0.25^{b}	3.21±0.33^{a}
34		127-91-3	2-蒎烯	0.42±0.02^{b}	0.19±0.03^{d}	0.49±0.03^{a}	0.35±0.02^{c}
35		111-67-1	2,4-辛二烯	0.15±0.02^{a}	0.08±0.01^{b}	0.15±0.01^{a}	0.07±0.00^{b}
36		100-42-5	苯乙烯	0.37±0.04^{a}	0.14±0.02^{c}	0.22±0.02^{b}	0.23±0.02^{b}
37		7785-26-4	(-)-Alpha-蒎烯	0.33±0.03^{a}	0.09±0.02^{b}	0.09±0.01^{b}	0.07±0.01^{b}
38		1673-79-4	3,3,4,4-四氟-1,5-己二烯	0.09±0.01^{b}	ND	ND	0.43±0.06^{a}
39		470-40-6	(+)-花侧柏烯	3.59±0.48	ND	ND	ND
40		99-85-4	*γ*-松油烯	ND	4.67±0.47^{a}	4.77±0.3^{a}	0.24±0.04^{b}
41		2179-59-1	烯丙基甲基二硫	0.40±0.03^{a}	0.16±0.01^{c}	0.22±0.02^{b}	0.21±0.01^{b}
42		2179-57-9	二烯丙基二硫	4.45±0.20^{a}	3.70±0.42^{a}	3.67±0.77^{a}	3.75±0.22^{a}
43		2444-49-7	二烯丙基四硫醚	3.67±0.20^{a}	0.89±0.11^{b}	0.87±0.10^{b}	1.05±0.07^{b}
44	硫化物类	2050-87-5	二烯丙基三硫醚	2.83±0.38^{a}	0.69±0.05^{b}	0.61±0.09^{b}	0.53±0.06^{b}
45		6028-61-1	二丙基三硫醚	ND	0.14±0.02^{a}	0.08±0.01^{b}	0.07±0.00^{b}
46		592-88-1	二烯丙基硫醚	0.43±0.03^{ab}	0.37±0.06^{b}	0.52±0.06^{a}	0.55±0.07^{a}
47		638-02-8	2,4-二甲基噻吩	3.81±0.39^{a}	3.24±0.24^{a}	3.13±0.40^{a}	3.61±0.54^{a}
48		1960/12/8	苯乙醇	0.11±0.01^{c}	0.19±0.05^{c}	0.54±0.07^{b}	0.87±0.10^{a}
49		64-17-5	乙醇	0.41±0.01^{b}	0.58±0.10^{ab}	0.67±0.08^{a}	0.77±0.11^{a}
50	醇类	1117-61-9	(R)-(+)-*β*-香茅醇	0.21±0.02^{a}	0.21±0.03^{a}	0.27±0.02^{a}	0.28±0.03^{a}
51		106-25-2	橙花醇	0.40±0.06^{a}	0.49±0.02^{a}	0.41±0.03^{a}	0.45±0.06^{a}
52		98-55-5	*α*-松油醇	0.21±0.01^{a}	0.27±0.03^{a}	0.25±0.02^{a}	0.28±0.04^{a}
53		18881-04-4	(S)-顺式-马鞭草烯醇	0.26±0.05^{a}	0.29±0.03^{a}	0.21±0.04^{a}	0.24±0.03^{a}

续表 2

序号	分类	CAS	化合物	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)
54	酮类	553-86-6	马鞭烯醇	0.51±0.04^{a}	0.14±0.01^{c}	0.16±0.01^{c}	0.24±0.01^{b}
55		98-00-0	3-呋喃甲醇	0.13±0.01^{b}	0.35±0.06^{a}	0.36±0.08^{a}	0.36±0.05^{a}
56		19132-06-0	(R,R)-(-)-2,3-丁二醇	ND	ND	ND	1.06±0.14
57		513-85-9	2,3-丁二醇	ND	0.14±0.01^{c}	0.58±0.07^{b}	0.90±0.06^{a}
58		3343-71-5	1-辛烯-3-酮	0.28±0.05^{a}	0.18±0.01^{b}	0.18±0.01^{b}	0.19±0.02^{b}
59		821-55-6	2-壬酮	0.53±0.07^{a}	0.23±0.05^{b}	0.32±0.01^{b}	0.34±0.04^{b}
60		1731-84-6	2-十一酮	1.79±0.18^{a}	1.88±0.29^{a}	1.46±0.07^{a}	1.45±0.07^{a}
61		134-84-9	2-羟基-5-甲基苯乙酮	0.10±0.00^{b}	0.16±0.02^{a}	0.08±0.01^{b}	0.09±0.00^{b}
62		110-93-0	甲基庚烯酮	0.20±0.03	ND	ND	ND
63		553-83-3	2-羟基苯乙酮	0.58±0.11	ND	ND	ND
64	酯类	101-41-7	苯乙酸甲酯	0.17±0.01^{d}	0.35±0.03^{c}	0.55±0.11^{b}	0.79±0.09^{a}
65		119-36-8	柳酸甲酯	0.23±0.02^{c}	0.25±0.03^{c}	0.36±0.02^{b}	0.64±0.07^{a}
66		101-97-3	苯乙酸乙酯	0.30±0.02^{b}	0.46±0.05^{b}	0.76±0.11^{a}	0.88±0.13^{a}
67		141-78-6	乙酸乙酯	0.38±0.05^{c}	0.48±0.05^{c}	0.57±0.07^{ab}	0.66±0.06^{a}
68		106-33-2	月桂酸乙酯	0.14±0.02^{c}	0.21±0.03^{c}	0.49±0.02^{b}	0.58±0.05^{a}
69		124-06-1	十四酸乙酯	0.10±0.01^{c}	0.21±0.02^{c}	0.44±0.04^{b}	0.68±0.12^{a}
70		93-89-0	安息香酸乙酯	3.83±0.22^{a}	3.02±0.26^{b}	2.61±0.37^{b}	2.57±0.27^{b}
71		16325-61-8	山梨酸乙酯	5.54±0.43^{b}	6.02±0.79^{ab}	6.43±0.33^{ab}	7.42±0.50^{a}
72		93-58-3	苯酸甲酯	0.58±0.10^{b}	0.75±0.08^{ab}	0.76±0.10^{ab}	0.98±0.14^{a}
73	其他	1124-11-4	2,3,5,6-四甲基吡嗪	0.27±0.04^{a}	0.21±0.03^{ab}	0.17±0.01^{b}	0.24±0.03^{ab}
74		123-07-9	4-乙基苯酚	0.51±0.08^{b}	0.61±0.03^{b}	0.39±0.01^{b}	1.46±0.19^{a}
75		2785-89-9	4-乙基愈创木酚	0.64±0.06^{b}	0.87±0.08^{a}	0.49±0.07^{b}	0.55±0.08^{b}
76		628-80-8	3-甲氧基己烷	0.74±0.08^{a}	ND	0.41±0.06^{b}	0.46±0.01^{b}

注：“ND”表示未检出；同一行中不同字母则表示差异显著(P<0.05)。

表 3　样品挥发性物质种类及相对含量

Table 3　Types and relative contents of volatile compounds in samples

种类	A		B		C		D	
	含量(%)	种类	含量(%)	种类	含量(%)	种类	含量(%)	种类
醛类	24.87	18	30.13	17	32.22	18	33.70	18
酸类	0.00	0	6.92	1	7.01	1	7.85	1
萜烯类	26.37	17	20.13	18	21.05	18	19.75	19
含硫	15.58	6	9.18	7	9.09	7	9.78	7
醇类	2.25	8	2.66	9	3.45	9	5.45	10
酮类	3.48	6	2.47	4	2.04	4	2.06	4
酯类	11.28	9	11.76	9	12.96	9	15.20	9
其他	2.15	4	1.69	3	1.47	4	2.70	4

梯度上升(A：24.87%→D：33.70%)，且与电子鼻传感器 P30/1(对易燃气体敏感，发酵的酒香)的响应值呈正相关(r=0.75，P<0.01)，证实了醛类(如糠醛)等对整体风味的关键贡献。该结论与肖阳等[18]、张玥琪等[19]的研究一致，均认为醛类化合物在鱼香风味形成中起着重要作用。

萜烯类物质是鱼香调味汁中种类最丰富的挥发性物质类别(4 个样品中共检出 21 种)，其总含量在 20.13%~26.37% 范围内波动(表 3)。然而，随着醋龄增加，萜烯类物质的含量呈现递减趋势(A：27.11%→D：20.21%)，这可能与年份醋中的酸性环境或微生物群落的变化密切相关。GC-MS 数据分析表明，萜烯类物质主要来源于香辛料(如姜、蒜)[20]，但其具体组成显著受到年份醋的影响。以(±)-β-水芹烯为例，其含量在添加醋的样品中下降近 50%(A：16.21%→B：8.41%)，这可能与醋中乙酸(B~D：6.92%~7.85%)诱导的酸性环境加速萜烯氧化有关[21]。与此一致的是，电子鼻传感器 T70/2(对芳香族化合物敏感，如果香、甜香)的响应值显著升高(A：0.06→D：0.12)，推测可能是由于萜烯氧化降解产生的小分子芳香化合物(如醛、酮)所致。此外，γ-松油烯在 B、C 样品中显著累积(>4%)，但在 D 样品中骤降至 0.24%。这一变化可能与陈酿醋中耐酸菌群的代谢活动相关[22]，推测长期陈酿醋中的微生物群落可能通过氧化作用将 γ-松油烯转化为更稳定的单萜氧化物。大根香叶烯 B 和(-)-Alpha-荜澄茄油烯仅在 B、C、D 样品中微量检出，含量较低，可能对气味形成影响较小。综上所述，萜烯类物质的含量变化表明其是鱼香风味形成的重

要来源, 这一结论与肖阳等[18] 的研究结果一致。

酯类物质是鱼香调味汁中重要的风味成分, 其总含量随醋龄增加呈梯度上升趋势(A: 11.28%→D: 15.20%; 表 3), 表明年份醋可能通过促进酸与醇的酯化反应间接影响酯类累积, 当然原料中天然酯类的释放及氧化反应的促进也可能有一定贡献。结合 GC-MS 检测结果, 推测陈酿醋中富集的醋酸菌(如巴氏醋杆菌 *Acetobacter pasteurianus*)和乳酸菌(如短乳杆菌 *Lactobacillus brevis*)通过代谢产生酸(如乙酸)和醇(如乙醇、苯乙醇), 为酯化反应提供底物[23−24]。例如, 山梨酸乙酯含量从 A(5.54%)升至 D(7.42%), 可能与原料中防腐剂山梨酸的酯化反应增强有关。电子鼻传感器 P30/1(对乙醇等敏感)的响应值升高(A: 0.21→D: 0.34)或反映了微生物代谢产生的挥发性有机物(如乙醇、酯类(r=0.83, P<0.01)等)增加。酯类物质主要来源于郫县豆瓣酱和醋的发酵, 4 个样品中共检测到 9 种酯类, 其中安息香酸乙酯(2.57%~3.83%)和山梨酸乙酯(5.54%~7.42%)含量较高。

共检测到 7 种含硫化合物, A、B、C、D 4 个样品的含量分别为 15.58%、9.18%、9.09% 和 9.78%。含硫化合物的来源应该与添加的大蒜中的蒜氨酸的降解有关。当大蒜组织受损时, 原本分隔的蒜氨酸酶与蒜氨酸发生接触, 催化生成大蒜素; 在氧气作用下, 大蒜素进一步降解为二烯丙基二硫醚、二烯丙基三硫醚、二烯丙基四硫醚及二烯丙基硫醚等化合物[25−26]。含量较高的含硫化合物包括二烯丙基二硫醚、2,4-二甲基噻吩、二烯丙基四硫醚、二烯丙基三硫醚。大部分含硫化合物的含量随醋龄增加呈递减趋势, 可能与醋中乙酸的催化作用有关: 乙酸一方面促进大蒜素降解生成硫化物[27], 另一方面低 pH 环境可能加速硫化物的分解或挥发[28]。例如, 随醋龄增加, 多硫化物(如二烯丙基四硫醚、三硫醚)因硫-硫键(S-S)的酸敏感性显著降解(A→D: 四硫醚 3.67%→1.05%, 三硫醚 2.83%→0.53%), 而单硫醚(如二烯丙基硫醚)因化学稳定性较高, 含量微升(0.43%→0.55%)。这一差异与硫化物分子结构的键合特性直接相关, 表明不同硫化物对陈酿环境的响应存在显著分化。

此外, 醇类物质在四个样品中的相对含量逐步递增, 这与电子鼻分析中 P30/1 传感器(对乙醇等可燃气体敏感)的响应值逐步递增的趋势一致(极差较大, A: 0.21→D: 0.34), 这表明随着醋龄的增加, 醇类物质逐步累积。

2.2.3 OAV 分析 为进一步明确年份醋中挥发性物质对鱼香调味汁香气的贡献, 本文进行了 OAV 分析。有研究表明, 挥发性物质的贡献取决于含量和阈值的比值(OAV), 当 OAV>1 时, 被认为是关键香气物质; OAV<1 时, 认为对整体香气的形成贡献不大[29]。表 4 中 OAV>1 的物质有 40 种, 包括醛类 19 种, 萜烯类 6 种、含硫化合物 3 种、醇类 2 种, 酮类 3 种、酯类 5 种, 其他 2 种。500>OAV≥10 的有反-2-辛烯醛、壬醛、反式-2-癸烯醛、(E)-柠檬醛、正戊醛、正辛醛、苯乙醛、顺式-柠檬醛、巴豆醛、正己醛、α-水芹烯、巴伦西亚橘烯、(±)-β-水芹烯、二烯丙基二硫、3-呋喃甲醇、2-壬酮、2-十一酮、甲基庚烯酮、柳酸甲酯、安息香酸乙酯、苯酸甲酯、乙酸乙酯、4-乙基苯酚, 共计 23 种。OAV≥500 的有(E)-2-庚烯醛、壬醛、十二醛、反式-2,4-癸二烯醛、异戊醛、二烯丙基四硫醚共计 6 种, 这些物质对鱼香调味汁香气的形成贡献尤为显著。二烯丙基四硫醚(OAV>10^5)虽含量较低(D:1.05%), 但因阈值极低(0.0000086 μg/L)成为核心风味物质, 其青葱香气与大蒜素降解直接相关, 且随醋龄增加(B→D)含量提升 18.20%; 二烯丙基四硫醚还具有抗菌消炎、抗氧化、抗肿瘤以及保护心血管等生理活性[32]。(E)-2-庚烯醛(OAV>5000)在未添加醋的 A 样品中含量最高(2.27%), 添加醋后随醋龄增加呈波动下降(B→D: 1.19%→1.26%), 推测与醋中多酚类抗氧化成分(如阿魏酸)抑制脂质氧化有关[33]。(E)-2-庚烯醛是呈青草香气息的物质, 能够抑制黄曲霉菌丝的生长[34], 显示出一定的粮食保鲜潜力, 但要确定其作为粮食保鲜剂的合理性, 还需进一步研究其对其他微生物的抑制效果、安全性及实际应用效果。

综上, (E)-2-庚烯醛、壬醛、十二醛、异戊醛、二烯丙基四硫醚对参照品气味的形成有重要贡献。其中, (E)-2-庚烯醛的青草香、十二醛的瓜果香与异戊醛的苹果香协同构建了鱼香调味汁的清新果香基底, 而二烯丙基四硫醚的青葱香气则赋予其独特的大蒜底蕴。(E)-2-庚烯醛、十二醛、反式-2,4-癸二烯醛、异戊醛、二烯丙基四硫醚是 B、C、D 样品香气形成的重要物质基础。在 B、C、D 样品中, 反式-2,4-癸二烯醛(OAV>3800)和壬醛的波动是醋龄差异的体现。其中, 反式-2,4-癸二烯醛在 B、C 中因脂质氧化活跃而含量极高(OAV>5900), 但在 D 中受抗氧化作用抑制(OAV=3818.18); 壬醛则随醋龄增加呈现非单调变化(A→D: 619.09→311.82), 可能与美拉德反应前体消耗和微生物代谢竞争相关。

2.2.4 多元统计分析 为进一步明确年份醋对鱼香调味汁香气的贡献, 试验选取 OAV≥10 的物质为自变量, 年份醋为因变量, 利用 OPLS-DA 分析各化合物与年份的关系。OPLS-DA 模型通过分离变量的变异性和相关性, 能够有效识别与年份醋相关的特征化合物。图 4 是关键香气物质的 PCA 得分图, 图中可以看出 4 个样品差异明显, A 样品位于二维坐标的第一、四象限, B、C 位于第二象限, D 位于第三象限, 4 个样品无交叉重合, 说明 4 个样品在气味上差异大, 其中 B、C 的气味比较相似。通过交叉验证, 选择“3+0+0”组合(3 个正交成分, 0 个非正交成分)作为最优模型参数。最优模型结果显示解释变量 R^2_X 为 0.816, 表示模型对自变量(化合物)变异性的解释程度为 81.6%; R^2_Y 为 0.970, 表示模型对因变量

表 4　挥发性物质 OAV 分析

Table 4　OAV analysis of volatile compounds

序号	化合物	阈值[30]	A	B	C	D	感官描述[31]
1	糠醛	9.562	1.06	1.48	1.63	1.85	苦杏仁味
2	(E)-2-庚烯醛	0.00019	11973.68	6242.11	5947.37	6652.63	青草香
3	苯甲醛	0.75089	1.41	2.1	2.28	2.65	坚果香、杏仁香
4	反,反-2,4-庚二烯醛	0.15	4.06	2.85	2.35	2.75	ND
5	反-2-辛烯醛	0.003	183	105.33	145.67	125	青草
6	壬醛	0.0011	619.09	252.73	249.09	311.82	脂肪气息，稀释时具有橙子味
7	(+)-香茅醛	0.03	8.47	3.3	3.97	4.63	蜂蜜的清香气味
8	反式-2-壬烯醛	0.04	5.05	5.7	4.9	5.03	肥皂味、脂肪香、杏仁味
9	十二醛	0.00013	746.15	823.08	592.31	730.77	脂肪香、瓜果香
10	反式-2-癸烯醛	0.017	24.18	39.12	21.24	18	脂肪味、蘑菇味
11	(E)-柠檬醛	0.032	8.63	69.44	89	112.63	浓烈柑橘的果香
12	正戊醛	0.012	40.83	0	54.42	6.33	花果香、青草味、脂香
13	正辛醛	0.000587	209.54	0	0	161.84	青草
14	苯乙醛	0.0063	127.14	83.97	94.44	103.33	风信子香气，低浓度时有杏仁味
15	顺式-柠檬醛	0.053	62.02	73.58	59.7	40.83	青香
16	反式-2,4-癸二烯醛	0.000077	0	5961.04	5922.08	3818.18	ND
17	巴豆醛	0.003	227.67	150.67	196	0	ND
18	正己醛	0.005	52.6	33	34.8	33	脂肪香、果香及青草气味
19	异戊醛	0.0011	2475.45	3045.45	3218.18	3518.18	苹果果香
20	乙酸	99	ND	0.07	0.07	0.08	刺激
21	茨烯	30	0.02	0.02	0.02	0.02	樟脑气息
22	(-)-*β*-蒎烯	4.16	0.44	0.27	0.27	0.27	松木香、树脂香
23	*α*-水芹烯	0.04	20.08	13.58	15.13	14.93	黑胡椒香、蔻荷香
24	萜品油烯	0.2	0.79	0.55	0.6	0.61	松木香
25	巴伦西亚橘烯	0.034	8.29	9.38	10.44	7.62	柑橘香气
26	2-蒎烯	0.14	2.99	1.38	3.49	2.5	松油味及香辛料气味
27	2,4-辛二烯	2	0.07	0.04	0.07	0.03	ND
28	苯乙烯	0.65	0.57	0.22	0.33	0.36	汽油香、水果香
29	(-)-Alpha-蒎烯	0.1	3.28	0.93	0.9	0.7	ND
30	(±)-*β*-水芹烯	0.036	450.39	233.72	239.61	311.61	薄荷香气
31	*γ*-松油烯	1	0	4.67	4.77	0.24	柑橘味
32	二烯丙基二硫	0.08	55.58	46.19	45.86	46.86	蒜香
33	二烯丙基四硫醚	0.0000086	426395.35	103720.93	100581.4	122558.14	青葱香
34	二烯丙基硫醚	0.3	1.42	1.22	1.74	1.84	汽油、生蒜气味
35	苯乙醇	0.56423	0.2	0.34	0.96	1.53	玫瑰花香
36	乙醇	950	0	0	0	0	酒香
37	橙花醇	0.68	0.59	0.71	0.6	0.66	花香、果香
38	*α*-松油醇	1.2	0.18	0.22	0.21	0.23	樟脑、辛辣味
39	3-呋喃甲醇	0.0123	10.65	28.21	29.19	29.27	ND
40	2,3-丁二醇	100	ND	0	0.01	0.01	ND
41	2-壬酮	0.041	13.02	5.71	7.76	8.32	水果香、甜香
42	2-十一酮	0.04	44.63	47.08	36.5	36.2	果香气味
43	甲基庚烯酮	0.01889	10.69	0	0	0	柑橘气息
44	柳酸甲酯	0.04	5.68	6.2	8.95	15.9	薄荷的冬青油香味
45	苯乙酸乙酯	0.15555	1.94	2.97	4.91	5.68	ND
46	月桂酸乙酯	5.9	0.02	0.04	0.08	0.1	ND
47	十四酸乙酯	4	0.03	0.05	0.11	0.17	ND
48	安息香酸乙酯	0.05556	68.95	54.45	47.01	46.27	ND
49	苯酸甲酯	0.073	7.96	10.33	10.36	13.4	花香、果香
50	乙酸乙酯	0.055	76	96	114	132	果酒香
51	2,3,5,6-四甲基吡嗪	2.52502	0.1	0.08	0.07	0.09	肉香和发酵大豆气息
52	4-乙基苯酚	0.021	24.1	29.19	18.62	69.38	ND
53	4-乙基愈创木酚	0.08925	7.18	9.7	5.52	6.15	ND

注：“ND”表示未查到。

(年份醋)变异性的解释程度为 97.0%; 预测能力 Q^2 为 0.901, 表示模型的预测能力为 90.1%。这些结果表明, 建立的模型预测能力强, 区分效果良好, 年份醋对鱼香调味汁在关键香气上有明显差异。一般认为自变量拟合指数(R^2_X)和因变量拟合指数(R^2_Y)大于 0.5 即可接受[35], 而 Q^2>0.5 表示模型具有良好的预测能力。因此, 本研究中的模型参数表明, 年份醋对鱼香调味汁的香气影响具有显著性且结果可靠。

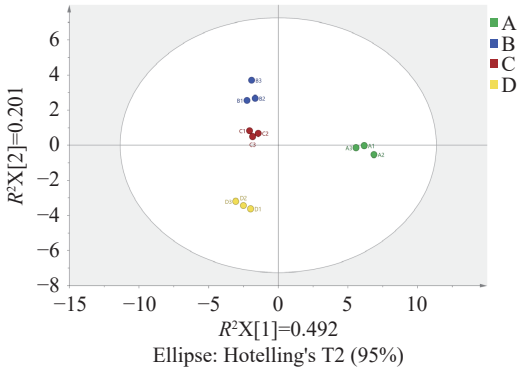


图 4 年份醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响关键性化合物主成分得分图

Fig.4 Principal component score plot of key aroma substances for the effects of aged vinegar on volatile compounds in fish-flavor seasoning sauce

图 5 是判别模型 200 次置换实验的结果。图中通过 200 次置换验证评估模型稳健性: 原始模型的 R^2 分布(0.0, 0.348)和 Q^2 分布(0.0, −0.759), R^2 在 Y 轴的截距为 0.348<0.4(判断阈值), 表明模型稳健, 没有过拟合风险; Q^2 在 Y 轴截距为−0.759<0(基准线), 表明模型预测能力强; 原始 Q^2 值显著高于随机排列后的分布, 证实模型未过拟合且预测能力可靠。综上, OPLS-DA 模型能区分醋龄对鱼香调味汁气味特征的影响, 表明年份醋对鱼香调味汁气味的影响显著(P<0.05), 为传统发酵调味品品质控制提供了重要理论依据。

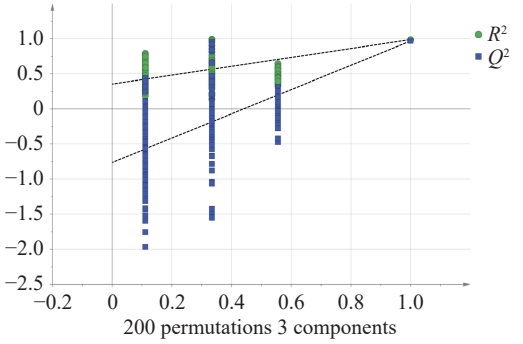


图 5 模型交叉验证图

Fig.5 Model cross-validation plot

图 6 是以 OAV≥10 的物质为自变量(X), 年份醋为因变量(Y), 绘制的二维载荷图。载荷图反映的是各个物质对样品区别于其他样品的贡献程度, 对应的载荷值越大, 则该变量对得分图的贡献越大。图 6 中, 二烯丙基四硫醚、壬醛、甲基庚烯酮、正已醛、(E)-2-庚烯醛、α-水芹烯、2-壬酮、(±)-β-水芹烯、反-2-辛烯醛、苯乙醛、安息香酸乙酯、二烯丙基二硫、正辛醛是 A 样品区别于其他样品的重要特征气味物质, 使得 A 样品具有大蒜、柑橘、青草、黑胡椒等气息; 具体而言, 二烯丙基四硫醚具有强烈的青葱香气, 与大蒜素的降解有关; (E)-2-庚烯醛具有青草香气息, 可能与脂质氧化有关。巴伦西亚橘烯、反式-2-癸烯醛、4-乙基愈创木酚是 B、C 样品区别于其他样品的重要特征风味物质, 赋予 B、C 样品柑橘、脂肪、蘑菇气息; 这些化合物可能与醋中微生物代谢和脂质氧化有关。异戊醛、柳酸甲酯、苯酸甲酯、乙酸乙酯、4-乙基苯酚是 D 样品区别其他样品的重要特征风味物质, 使 D 样品呈现薄荷的冬青油香味; 这些化合物的高含量可能与醋中酯化反应和微生物代谢有关。

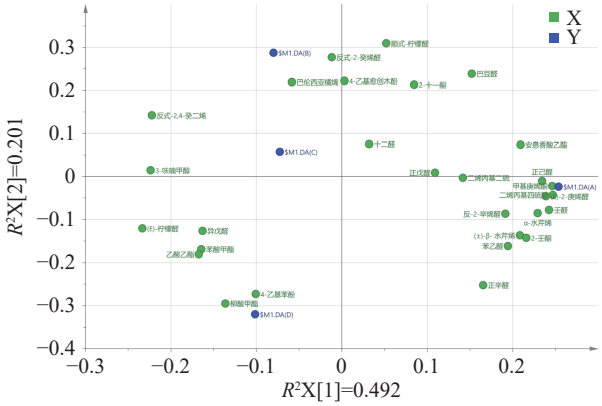


图 6 关键香气物质载荷图

Fig.6 Key aroma compound loading plot

图 7 为基于 SIMCA14.1 软件的变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)分析结果, 旨在评估 OPLS-DA 模型中各预测变量(X, 即化合物的 OAV 值)对分类因变量(Y, 即年份醋)的贡献程度。有研究表明[29], VIP>1 的物质是对样品分类具有显著贡献的标志物。本研究中, 共筛选出 VIP>1 的物质 12 种, 分别是正戊醛、4-乙基愈创木酚、4-乙基苯酚、巴豆醛、十二醛、巴伦西亚橘烯、正辛醛、柳酸甲酯、反式-2-癸烯醛、2-十一酮、顺式-柠

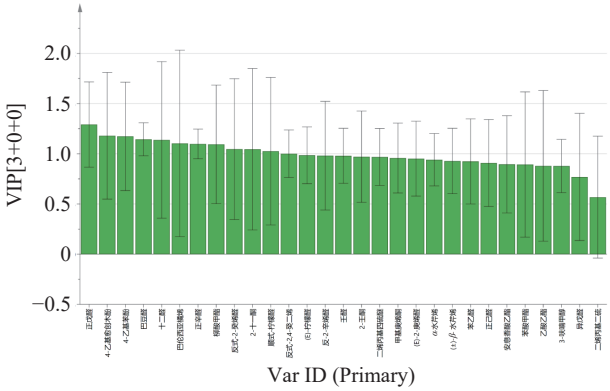


图 7 关键化合物 VIP 分析

Fig.7 Analysis of key compound VIP

檬醛、反式-2,4-癸二烯醛。这些关键香气物质囊括了醛类、酚类、萜烯、酮类和酯类，这表明年份醋对鱼香调味汁香气的影响涉及多类化合物的协同调控，进一步证明了年份醋对鱼香调味汁香气形成的复杂性。

2.2.5　关键香气物质聚类分析　图 8 是选择 OAV≥10 的化合物利用 Origin 的 Heat Map 插件制作的聚类热图。热图通过颜色变化（各列）直观展示了各化合物在不同样品中的相对重要性，其中红色表示 OAV 值较大，深蓝色 OAV 值较小。聚类热图可直观展示各物质分布规律，并通过聚类分析揭示样品间差异。从图中可以看出（E）-2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、壬醛、正辛醛、苯乙醛、正已醛、α-水芹烯、（±）-β-水芹烯、二烯丙基四硫醚、2-壬酮、甲基庚烯酮、安息香酸乙酯等 12 种物质在 A 中的 OAV 值较大，对 A 样品区别于其他样品有重要意义。十二醛、反式-2-癸烯醛、4-乙基愈创木酚是 B 中 OAV 值较大的物质，对 B 样品区别于其他样品有重要意义。正戊醛、巴伦西亚橘烯是 C 中 OAV 值较大的物质，对 C 样品区别于其他样品有重要意义。异戊醛、柳酸甲酯、苯酸甲酯、乙酸乙酯、4-乙基苯酚是 D 样品中 OAV 值较大的物质，对 D 样品区别于其他样品有重要意义。这一结果与二维载荷图中各化合物对各样品特征风味的形成结果基本一致。

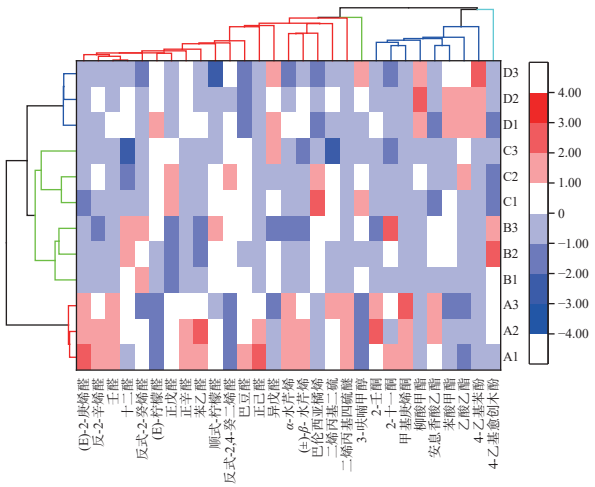


图 8　关键香气物质聚类热图

Fig.8　Cluster heat map of key aroma substances

聚类热图分析结果表明，B 和 C 样品首先聚类，说明 1 年和 3 年醋龄的醋在某些挥发性物质的含量较为接近。接着，D 样品与 B、C 聚类在一起，这可能是由于添加醋的样品在挥发性物质的分布上较为相似。最终，A 样品与其他样品聚为一个大类，表明其与含醋样品在挥发性物质组成上存在较大差异。这一分析结果与电子鼻主成分分析和关键香气物质 OAV 的主成分分析一致。

结合电子鼻主成分分析（图 2）和关键香气物质主成分分析（图 4）的结果，可以更清楚地揭示各样品之间的相似性和差异性。电子鼻分析结果显示，A 样品与添加醋的样品（B、C、D）之间存在明显差异，且随着醋龄增加，这些差异逐渐加大。特别是，B 和 C 样品之间的差异较小，表明它们的挥发性物质组成相似；B、C 样品与 D 样品之间有一定差异，而 D 样品与 A 样品之间的差异最大。关键香气物质的主成分分析也证实了这一结论，A 样品与其他样品在关键香气物质上的差异最为显著，B、C 样品的差异较小，而 D 样品与 A 样品的差异则最为明显。

3　结论

本研究通过电子鼻、GC-MS 及多元统计分析，系统探讨了不同醋龄的醋对鱼香调味汁挥发性物质的影响，揭示了年份醋在构建鱼香风味体系中的关键作用。结果表明，随醋龄增长，调味汁中挥发性物质的组成和含量显著变化，尤其在醛类、酯类、萜烯类和含硫化合物四类关键风味物质中表现尤为突出，醛类、酯类含量随醋龄增加显著提升，萜烯类物质因酸性环境加速氧化而减少，含硫化合物则因低 pH 环境部分分解；5 年醋龄的醋对风味的调控效应最为显著，可有效增强调味汁的香气层次和复杂度。研究还发现，醋龄增加不仅提升了糠醛、异戊醛等具有坚果与苦杏仁香的醛类物质含量，还促进了山梨酸乙酯等酯类物质的富集，同时对多硫化物的稳定性与释放具有调节作用。这表明年份醋可通过调控关键风味物质比例，实现鱼香风味结构重塑，具有较强的风味引导能力。综上，年份醋在鱼香调味汁中的风味构建不仅体现在物质种类和含量的变化，更在于其对关键香气物质的整合调节作用。本研究为复合风味体系中核心调料的风味调控机制提供了新视角，为后续开展风味协同机制、多维感官评价等研究奠定了基础。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] 行业标准-商业. SB/T 10946-2012. 川菜烹饪工艺[S]. 北京：中国标准研究院, 2012. [Industry standard-business. SB/T 10946-2012. Culinary techniques of Sichuan cuisine[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012.]

[2] YE Xiaoting, YU Yongjian, LIU Jiaxin, et al. Seasonal environmental factors drive microbial community succession and flavor quality during acetic acid fermentation of Zhenjiang aromatic vinegar[J]. Frontiers in Microbiology, 2024, 15: 1442604.

[3] CHUNG W C, BAEK H H, SHIN D H. Changes in volatile compounds of persimmon vinegar during aging[J]. Korean Journal of Food Science and Technology, 2019, 51(5): 438−446.

[4] 易宇文, 范文教, 乔明锋, 等. 基于模糊数学与智能感官评价的鱼香调味汁配方优化研究[J]. 中国食品添加剂, 2017(11): 132−139. [YI Y W, FAN W J, QIAO M F, et al. Optimization of Yuxiang seasoning sauce formula based on fuzzy mathematics and intelligent sensory evaluation[J]. China Food Additives, 2017(11): 132−139.]

[5] 黄文垒. 方便菜肴鱼香肉丝工艺改良与综合保鲜技术的研究[D]. 扬州：扬州大学, 2011. [HUANG W L. Research on process improvement and comprehensive preservation technology of convenient dish Yuxiang shredded pork[D]. Yangzhou: Yangzhou

University, 2011.]
[6] 易宇文, 胡金祥, 杨进军, 等. 基于电子鼻和气质联用分析郫县豆瓣对鱼香调味汁的风味贡献[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(7): 276−283. [YI Y W, HU J X, YANG J J, et al. Analysis of the flavor contribution of Pixian broad bean paste to Yuxiang seasoning sauce based on electronic nose and GC-MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(7): 276−283.]
[7] 易宇文, 何莲, 邓静, 等. 基于电子鼻和气质联用识别不同工艺的俄色茶[J]. 食品工业科技, 2023, 44(18): 361−370. [YI Y W, HE L, DENG J, et al. Identification of different processing technologies of Ouse tea based on electronic nose and GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(18): 361−370.]
[8] WANG Bei, XU Shiying, SUN Dawen. Application of the electronic nose to the identification of different milk flavorings[J]. Food Research International, 2010, 43(1): 255−262.
[9] FENG Tao, CAI Weitong, CHEN Da, et al. Analysis of umami taste and their contributing compounds in edible fungi based on electronic tongue, sensory evaluation, and chemical analysis[J]. Journal of Food Science, 2023, 88(12): 4974−4987.
[10] QIAO Xing, HE Lian, YI Yuwen, et al. Research on the migration mechanism of volatile substances from garlic in light soy sauce[J]. Lwt, 2025, 228: 118144.
[11] 易宇文, 刘阳, 彭毅秦, 等. 东坡肘子风味电子鼻分析与感官评价相关性探究[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(1): 238−244. [YI Y W, LIU Y, PENG Y Q, et al. Correlation analysis of electronic nose and sensory evaluation for Dongpo elbow flavor[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(1): 238−244.]
[12] LI Rui, YANG Jinchu, YIN Xiaoqing, et al. Thermal pyrolysis of two synthesized Amadori derivatives prepared by protecting the active groups[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 177: 106351.
[13] YAN Yingyin, LIANG Zihua, HUO Yujia, et al. A comparative study of microbial communities, biogenic amines, and volatile profiles in the brewing process of rice wines with Hongqu and xiaoqu as fermentation starters[J]. Foods, 2024, 13(15): 2452.
[14] XIAO Z B, ZHU J C, FENG T, et al. Comparison of volatile components in Chinese traditional pickled peppers using HS–SPME–GC–MS, GC–O and multivariate analysis[J]. Natural Product Research, 2010, 24(20): 1939−1953.
[15] GONG Min, ZHOU Zhilei, LIU Shuangping, et al. Formation pathways and precursors of furfural during Zhenjiang aromatic vinegar production[J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129503.
[16] LIANG Jingjing, XIE Jianchun, HOU Li, et al. Aroma constituents in Shanxi aged vinegar before and after aging[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(40): 7597−7605.
[17] LEWINSOHN E, SITRIT Y, BAR E, et al. Carotenoid pigmentation affects the volatile composition of tomato and watermelon fruits, as revealed by comparative genetic analyses[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(8): 3142−3148.
[18] 肖阳, 张玥琪, 郭贝贝, 等. 两种方式加工鱼香肉丝的 SDE-GC-MS 挥发性风味成分对比[J]. 食品科学, 2015, 36(14): 70−75. [XIAO Y, ZHANG Y Q, GUO B B, et al. Comparison of volatile flavor components in Yuxiang shredded pork processed by two methods using SDE-GC-MS[J]. Food Science, 2015, 36(14): 70−75.]
[19] 张玥琪, 章慧莺, 陈海涛, 等. 鱼香肉丝挥发性风味成分的分离与鉴定[J]. 精细化工, 2014, 31(10): 1220−1226. [ZHANG Y Q, ZHANG H Y, CHEN H T, et al. Separation and identification of volatile flavor components in Yuxiang shredded pork[J]. Fine Chemicals, 2014, 31(10): 1220−1226.]
[20] 张逸君, 郑福平, 张玉玉, 等. MAE-SAFE-GC-MS 法分析道口烧鸡挥发性成分[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 130−134. [ZHANG Y J, ZHENG F P, ZHANG Y Y, et al. Analysis of volatile components in Daokou roasted chicken by MAE-SAFE-GC-MS method[J]. Food Science, 2014, 35(22): 130−134.]
[21] LARSEN B R, Di BELLA D, GLASIUS M, et al. Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2001, 38(3): 231−276.
[22] CARPENA M, FRAGA-CORRAL M, OTERO P, et al. Secondary aroma: Influence of wine microorganisms in their aroma profile[J]. Foods, 2021, 10(1): 51.
[23] LIU S Q, HOLLAND R, CROW V L. Ester synthesis in an aqueous environment by *Streptococcus thermophilus* and other dairy lactic acid bacteria[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 63(1): 81−88.
[24] MATTHEWS A, GRIMALDI A, WALKER M, et al. Lactic acid bacteria as a potential source of enzymes for use in vinification [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70(10): 5715−5731.
[25] LANZOTTI V. The analysis of onion and garlic[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1112(1−2): 3−22.
[26] BRODNITZ M H, PASCALE J V, van DERSLICE L. Flavor components of garlic extract[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1971, 19(2): 273−275.
[27] M D FARID F F, BAKAR F I A, ABDULLAH N, et al. Medicinal benefits of allicin in black garlic and its potential impact on post-harvest degradation: A review[J]. Tropical Journal of Natural Product Research, 2024, 8(7).
[28] SHANKARANARAYANA M L, RAGHAVAN B, ABRAHAM K O, et al. Volatile sulfur compounds in food flavors[J]. C R C Critical Reviews in Food Technology, 1974, 4(3): 395−435.
[29] 何莲, 易宇文, 徐向波, 等. 基于电子鼻和气质联用技术分析德庄火锅底料在煮制过程中挥发性物质变化[J]. 食品工业科技, 2024, 45(24): 252−262. [HE L, YI Y W, XU X B, et al. Analysis of volatile substance changes in Dezhuang hotpot base during cooking using electronic nose and GC-MS technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(24): 252−262.]
[30] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 北京: 科学出版社, 2018. [LEO van Hemert. Compilation of compound olfactory thresholds[M]. Beijing: Science Press, 2018.]
[31] The Odournet Group. Odour threshold values[EB/OL]. (2024-07-20)[2024-07-25]. http://www.odour.org.uk.
[32] 周洁. 大蒜油自微乳化系统的构建及抑菌研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020. [ZHOU J. Construction of self-microemulsifying system of garlic oil and its antibacterial research[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.]
[33] MANO J, TOKUSHIGE K, MIZOGUCHI H, et al. Accumulation of lipid peroxide-derived, toxic. ALPHA. , BETA. -unsaturated aldehydes (E)-2-pentenal, acrolein and (E)-2-hexenal in leaves under photoinhibitory illumination[J]. Plant Biotechnology, 2010, 27(2): 193−197.
[34] 覃雨良. 辛醇和壬醇对黄曲霉生长抑制作用研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023. [QIN Y L. Study on the inhibitory effect of octanol and nonanol on the growth of *Aspergillus flavus*[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.]
[35] YUN Jing, CUI Chuanjian, ZHANG Shihua, et al. Use of headspace GC/MS combined with chemometric analysis to identify the geographic origins of black tea[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 130033.