

永川豆豉发酵过程中香气的变化

索化夷^{1,2}, 赵欣³, 蹇宇³, 陈娟⁴, 李键⁴, 张玉^{1,2}, 阚健全^{1,*}

(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.重庆市特色食品工程技术研究中心, 重庆 400715;

3.重庆第二师范学院生物与化学工程系, 重庆 400067; 4.西南民族大学青藏高原研究院, 四川 成都 610041)

摘要:通过采集传统发酵过程中的永川豆豉样本, 采用固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术对其挥发性风味物质在发酵过程中的变化进行测定。发现永川毛霉型豆豉的主体风味以酱香为主, 成品豆豉中含有化合物95个, 其中酯类化合物31种、烃类化合物20种、酮类化合物8种、羧酸类化合物6种、醇类化合物5种、醛类化合物5种、酚类化合物5种、苯类化合物3种和其他类化合物11种。同时, 风味物质以乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、环戊酮、苯乙酮、3-辛酮、苯乙醇、苯甲醛、苯乙醛等含量高阈值低的挥发性物质为主混合生成的独特酱香。芳香族氨基酸降解所产生苯乙醛、苯乙醇、苯乙酮对豆豉风味形成贡献较大。

关键词:永川豆豉; 酱香; 风味物质; 机理

Changes in Aroma Components of Yongchuan Douchi during the Fermentation Process

SUO Huayi^{1,2}, ZHAO Xin³, QIAN Yu³, CHEN Juan⁴, LI Jian⁴, ZHANG Yu^{1,2}, KAN Jianquan^{1,*}

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Chongqing Engineering Research Center of Regional Food, Chongqing 400715, China;

3. Department of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China;

4. Institute of Qinghai-Tibetan Plateau, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, China)

Abstract: In this study, Yongchuan Douchi samples during different stages of fermentation were collected and the changes in their volatile flavor compounds were determined by solid-phase microextraction and GC-MS. It was found that its main flavor was sauce-flavor. The final Douchi contained 95 compounds, including 31 esters, 20 hydrocarbons, 8 ketones, 6 carboxylic acids, 5 alcohols, 5 aldehydes, 5 phenols, 3 benzenes and 11 other compounds. Meanwhile, the particular sauce flavor was produced by high contents of low threshold compounds such as ethyl acetate, ethyl benzoate, di-butyl phthalate (DBP), cyclopentanone, acetylbenzene, 3-octanone, phenethanol, benzaldehyde, and phenylacetaldehyde. Phenylacetaldehyde, phenethanol and acetylbenzene generated from aromatic amino acids had greater contribution to the flavor.

Key words: Yongchuan Douchi; sauce-flavor; flavor substance; mechanism

中图分类号: TS214.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)20-0095-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201520017

永川豆豉作为毛霉型豆豉的代表, 因其独特的生产工艺, 特别是多样性菌群结构以及长达一年的发酵周期, 孕育出了永川豆豉独特的风味, 其浓郁持久的香气、黝黑的色泽、入口化渣的质地一直深受消费者喜欢。大豆发酵食品随着人们对其营养成分和保健功能的不断了解, 而逐渐在世界范围流行。大豆发酵食品除了具有丰富的营养和多种保健功能外, 其细腻的口感和特别的风味也一直是消费选择购买的重要原因^[1-3]。

食品的香气成分中, 可挥发性成分起着重要的作用, 固相微萃取配合气相色谱-质谱联用技术可以简单快

捷地对食品香气成分进行分析, 极大地推动了对食品挥发性风味物质的研究。目前, 已有研究人员采用该技术对腐乳^[4-5]、纳豆^[6]、曲霉型豆豉^[7]、细菌型豆豉^[8]、酱油^[9]等多种大豆发酵食品的香气成分进行了研究, 分析了其特征风味物质。Leejeerajumnean等^[6]研究发现纳豆中主要风味物质为3-羟基-2-丁酮、2-甲基丁酸、吡嗪、二甲基二硫、2-正戊基呋喃等。Feng等^[10]研究发现天贝的挥发性风味物质有乙醇、丙酮、乙酸乙酯、丁酮、2-丁酮、2-甲基-丙醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇等。Chen Qingchan等^[11]对曲霉型豆豉的研究发现2-甲基-丁醛、

收稿日期: 2014-12-17

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31201411)

作者简介: 索化夷(1978—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品科学。E-mail: birget@swu.edu.cn

*通信作者: 阚健全(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品科学。E-mail: ganjq1965@163.com

1-辛烯-3-醇、苯乙醛、苯乙醇等22种香气成分。另外,有研究对曲霉型阳江豆豉和浏阳豆豉的香气成分进行了检测,也鉴定出包括酯类、吡嗪类、醇类、酸类、酚类、醛类的化学物质,其中关系风味的酯类、酸类、吡嗪类化合物含量较高^[12-13]。同时对细菌型豆豉的研究也鉴定出27种化学成分,其中关系关键香味的化合物有13个^[8]。对曲霉型和细菌性豆豉进行的研究中均表明挥发性物质是关系到豆豉产品香气风味的关键化合物,并且不同地域和不同类别的豆豉其香味物质差异也较大。永川毛霉型豆豉是一种发酵工艺特殊的传统食品,其风味特征可能因其特殊的工艺有别于其他豆豉,但永川豆豉主要风味物质的还没未见报道。

本研究采用固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术,分析了永川豆豉在传统发酵过程中各发酵阶段香气成分的动态变化,并对其归类分析,总结规律,将为永川毛霉型豆豉风味特征凝练,生产工艺品质控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

本实验所用实验原料为永川豆豉食品有限公司经天然制曲发酵,取自处于不同发酵阶段的永川毛霉型豆豉。原料大豆产地吉林省。永川毛霉型豆豉基本生产工艺流程如下:

大豆筛选→浸泡→沥干→常压蒸料→冷却→自然发酵制曲→翻曲→拌和(食盐含量13~14 g/100 g、白酒、醪糟)→入罐发酵后熟→成品

样本采集后,检测酶活的样品立即检测,其余样品封入自封袋-20℃冻存,S1~S16分别代表了不同发酵时期的永川豆豉样品,详见表1。

表1 实验样品的编号

Table 1 Numbering of different experimental samples

代号	样品状态	代号	样品状态
S1	原料大豆(东北大豆)	S9	制曲第10天
S2	浸泡4 h后大豆	S10	后发酵第10天
S3	蒸煮后大豆 制曲第0天	S11	后发酵第25天
S4	制曲第2天	S12	后发酵第45天
S5	制曲第4天	S13	后发酵第75天
S6	制曲第5天	S14	后发酵第105天
S7	制曲第7天	S15	后发酵第165天
S8	制曲第9天	S16	后发酵第225天

1.2 仪器与设备

GCMS-2010气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司;手动固相微萃取进样器(75 μm CAR/PDMS顶空固相微萃取纤维头) 美国Supelco公司;JYL-A110食品粉碎机 九阳股份有限公司;HH-2数显恒温水浴锅 常州奥华仪器有限公司;DCX-9243 B-1电热恒温干燥箱

上海福玛实验设备有限公司;FA2004A电子天平 上海精天电子仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 永川毛霉型豆豉在发酵过程中香气物质变化的研究

1.3.1.1 固相微萃取

取5 g豆豉样品粉碎,过40目筛,置于15 mL固相微萃取样品瓶中,加盖密封。将预先进行高温净化的固相微萃取针头插入,将萃取纤维头推出暴露到样品瓶顶空中,在60℃水浴锅中萃取20 min,最后将萃取头插入气相色谱-质谱联用,进样器中解吸。

1.3.1.2 气相色谱条件

色谱柱Rtx-5MS为非极性毛细管柱;载气为He,流速1.0 mL/min,不分流进样;程序升温:柱初温55℃保持1 min,升温速率:6℃/min,终温230℃保持5 min。

1.3.1.3 质谱条件

电离方式:电子电离;电离能:70 eV;电压:350 V;接口温度:230℃;扫描范围:35~400 u。

1.3.1.4 化合物鉴定及定量

对样品挥发性化合物的气相色谱-质谱联用图谱进行计算机和人工识谱,同时把每个峰与NIST library和Wiley library两个化合物检索谱库进行匹配和比较,按相似度大于800(最大值1 000)的原则作为鉴定结果。化合物相对含量确定:采用面积归一法^[14-15]。

1.3.2 数据分析

根据各样本挥发性香气物质得到的香气物质数据矩阵用NTSYSpc2.1软件进一步进行分析,相似性系数采用Dice系数,非加权组平均法聚类分析。

2 结果与分析

2.1 永川毛霉型豆豉发酵过程中香气物质变化

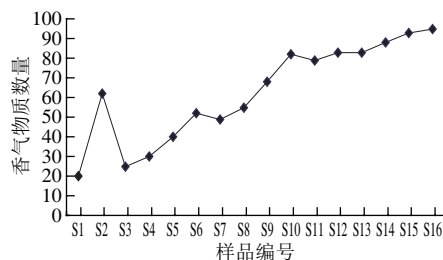


图1 豆豉发酵过程中挥发性化合物数量的变化

Fig.1 Changes in number of flavor compounds during the different stages of fermentation

从图1可以看出,永川豆豉可挥发性物质伴随着发酵过程的进行而逐渐增高,由开始的20种增加到发酵成熟的95种(表2),使豆豉具备了独特的风味。黄豆浸泡样本出现了较多的挥发性物质,但在蒸煮后的样品

中未出现,原因可能是浸泡过后的黄豆有较多细菌生长,产生了一些挥发性的物质,蒸煮后消失。并且这些挥发性物质中含有较多的酸类,在一定程度上印证了这种解释。

表2 豆豉发酵过程中挥发性化合物的数量变化
Table 2 Changes in number of volatile compounds belonging to different chemical classes during different stages of fermentation

样品	酯类	烯类	酮类	酸类	醇类	醛类	酚类	苯类	呋喃类	其他类
S1	10	5	0	1	0	0	0	1	0	3
S2	10	21	4	6	2	11	0	1	2	5
S3	9	6	1	2	2	0	0	1	0	4
S4	13	5	1	3	1	0	0	3	1	3
S5	21	3	2	4	4	1	1	2	1	2
S6	23	9	2	5	2	0	0	5	1	5
S7	20	11	3	4	5	0	0	2	1	3
S8	22	12	2	5	6	0	0	4	0	4
S9	16	23	4	5	7	0	0	5	1	8
S10	21	20	8	3	9	5	3	4	1	8
S11	26	13	7	5	10	3	1	3	1	10
S12	24	15	9	5	7	3	4	5	1	10
S13	25	10	9	6	6	3	4	6	2	12
S14	31	11	9	5	6	4	4	5	1	12
S15	32	14	9	6	6	5	4	5	1	11
S16	31	20	8	6	5	5	5	3	1	11

大豆发酵食品风味的形成与其制曲发酵过程产生的多种酶类有直接关系。研究^[5,9]表明,前期制曲中可以产生大量酶类,同时后发酵高盐环境将制曲中产生的大量菌丝体,释放出更多胞内酶。如多种蛋白酶、纤维素酶、半纤维素酶、脂肪酶、淀粉酶等。大豆中蛋白、脂肪、多糖在这些酶的作用下水解产生多肽、氨基酸、脂肪酸、低聚糖、单糖等。这些产物是挥发性风味物质的前体物质,后期经过氧化、醇化、酯化、氨基酸降解、Maillard反应等,生产大豆发酵食品的特征风味。

对永川豆豉发酵过程中挥发性化合物分类,共可归纳为脂类、烯类、酮类、酸类、醇类、醛类、酚类、苯类、呋喃9大类。样品中酯和烯的数量增加最为明显,分别由10种增加到31种以及由5种增加到20种。酸和醇在制曲阶段有增加,酸在后发酵阶段的数量基本保持不变,而醇在后发酵阶段逐渐降低。由于脂肪酸以及一些其他酸类生成了相应酯,因此酯的种类不断增加。

永川豆豉风味物质的种类和数量也具有自身独特的特点,不同于主要风味物质是酸类的陈窖豆豉^[13]和米曲霉豆豉^[16]。永川豆豉挥发性风味物质中种类最多的是酯类,主要原因在于永川豆豉脂肪酸含量高,同时拌料过程中加入大量白酒,而在发酵过程中产生种类较多的酯类。酯类化合物是大豆发酵制品发酵过程中的重要产物,其含量对豆豉的香气风味有决定性作用^[17]。通过本研究得出毛霉型永川豆豉香气成分中酯类化合物占到31.10%,与曲霉型浏阳豆豉^[12](33.03%)接近,高

于曲霉型阳江豆豉^[13](10.65%),但是酯类化合物种类大大高于曲霉型浏阳豆豉^[12](10种)和阳江豆豉^[13](2种),可见毛霉型豆豉的香气成分较曲霉型豆豉更为丰富,可能具有更好的香味和风味。

对于曲霉型和细菌型豆豉的挥发性风味物质国内外学者做了较多研究,豆豉的整体风味是由多种化合物共同形成的,其组成较为复杂。有研究^[18]发现豉香成分主要是一系列的吡嗪类化合物,例如三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪等。不同菌种发酵的豆豉其主要风味物质不同,细菌型豆豉的主要风味物质有月桂醛、月桂醇、丙烯酸月桂酯、吡嗪、二甲基二硫化物、2-戊基呋喃等;曲霉型豆豉则含有棕榈酸、1-辛基-3-酮、油酸乙酯、4-乙基愈创木酚、3-甲硫基丙醛等。蒋立文等^[19]采用气相色谱-质谱法分析比较了米曲霉自然发酵和纯种发酵豆豉中的挥发性成分,共鉴定出酯类、吡嗪类、醇类、烷烃类、酮类、醛类等11类51种化合物,其中共有成分为19种。另外,对自然发酵香气生成贡献最大的是酸类,含量达62.4%,而纯种发酵中含量最高的是酯类,占58.53%。邓开野等^[13]则从广州产曲霉型豆豉中提取了27种香气成分。Chen Qingchan等^[11]采用固相微萃取和同时蒸馏萃取两种方法对浏阳豆豉中的挥发性香气成分进行提取,经气相色谱-质谱分析得到2-甲基-丁醛、1-辛烯-3-醇、苯乙醛、苯乙醇等22种香气成分。黄红霞等^[20]采用顶空固相微萃取技术分离提取了4种传统地方豆豉的挥发性成分,其中 α -松油醇、茴香脑、吡嗪、丁香酚等9种物质是被检样品的共有成分。Leejeerajumnean等^[21]对日本的纳豆做了相关研究认为乙偶姻、2-甲基丁酸、二甲基二硫化物、吡嗪、2-戊基呋喃是纳豆的主要风味成分。

表3 成品豆豉(S16)的香气成分构成
Table 3 The flavor compounds of Douchi (sample 16)

序号	化合物名称	相对分子质量	相对含量/%
酯类化合物(31种)			
1	亚油酸乙酯 (9,12-octadecadienoic acid, ethyl ester)	308	6.03
2	硬脂酸乙酯 (octadecanoic acid, ethyl ester)	122	5.03
3	棕榈酸乙酯 (hexadecanoic acid, ethyl ester)	270	4.52
4	油酸乙酯 (ethyl oleate)	310	1.69
5	二甲氧基醋酸甲酯 (acetic acid, dimethoxy-, methyl ester)	134	1.52
6	9,12,15-十八碳烯酸乙酯 (9,12,15-octadecatrienoic acid, ethyl ester)	306	1.36
7	4-甲基辛酸乙酯 (octanoic acid, 4-methyl-, ethyl ester)	340	1.28
8	棕榈酸甲酯 (hexadecanoic acid, methyl ester)	270	1.19
9	(Z,Z)-9,12-十八碳二烯酸甲酯 (9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester)	294	1.16
10	十四酸乙酯 (tetradecanoic acid, ethyl ester)	256	0.84
11	邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate)	278	0.69
12	3-甲基-2-苯丁酸乙酯 (butanoic acid, 3-methyl-, 2-phenylethyl ester)	206	0.53
13	邻苯二甲酸二乙酯 (diethyl phthalate)	222	0.53
14	苯乙酸乙酯 (benzeneacetic acid, ethyl ester)	164	0.52

续表3

序号	化合物名称	相对分子质量	相对含量/%
15	2-苯醋酸乙酯 (acetic acid, 2-phenylethyl ester)	164	0.52
16	苯甲酸乙酯 (benzoic acid, ethyl ester)	150	0.43
17	(E)-9-十八碳烯酸甲酯 (9-octadecenoic acid, methyl ester, (E)-)	296	0.42
18	1,2-苯二甲酸二(2-甲基丙基)酯 (1,2-benzenedicarboxylic acid, bis (2-methylpropyl) ester)	278	0.33
19	十七烷酸乙酯 (heptadecanoic acid, ethyl ester)	298	0.32
20	二仲丁基-4,6-二硝基苯-3-甲基丁烯酸乙酯 (2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl 3-methylcrotonate (binapacryl))	152	0.26
21	十二烷酸,4-甲基甲酯 (dodecanoic acid, 4-methyl-, methyl ester)	228	0.25
22	邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate)	278	0.24
23	γ-十二内酯 (gamma. dodecalactone)	184	0.22
24	5-乙基己酸甲酯 (ethyl 5-methylhexanoate)	158	0.20
25	亚油酸乙酯 (linoleic acid ethyl ester)	308	0.20
26	甲基十四酸甲酯 (methyl tetradecanoate)	242	0.18
27	丁酸,2-甲基-2-苯乙酯 (butanoic acid, 2-methyl-, 2-phenylethyl ester)	206	0.16
28	9-十六碳烯酸乙酯 (ethyl 9-hexadecenoate)	282	0.15
29	乙酸,苯基异戊酯 (acetic acid, phenyl-, isopentyl ester)	206	0.14
30	8,11-十八碳二烯酸甲酯 (8,11-octadecadienoic acid, methyl ester)	294	0.11
31	十二烷酸乙酯 (undecanoic acid, ethyl ester)	214	0.08
烃类化合物 (20 种)			
32	雪松烯 (di-epi-.alpha.-cedrene)	204	9.31
33	(S)-1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)-环己烯 (cyclohexene, 1-methyl-4-(5-methyl-1-methylene-4-hexenyl)-, (S)-)	204	2.40
34	5-(1,5-二甲基-4-乙炔基)-2-二甲基-1,3-己二烯 (1,3-cyclohexadiene, 5-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-2-methyl-,)	204	1.81
35	2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯 (2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene)	238	1.60
36	3-(2-环戊烯基)-2-甲基-1,1-二苯基丙烯 (1-propene, 3-(2-cyclopentenyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-)	274	1.52
37	六十烷 (hexacotane)	842	1.34
38	17-三十五碳烯 (17-pentatriacontene)	914	1.33
39	2,4-二苯基-4-甲基-2(E)-戊烯 (2,4-diphenyl-4-methyl-2(E)-pentene)	236	0.81
40	1-羟甲基-2-甲基-1-环己烯 (1-hydroxymethyl-2-methyl-1-cyclohexene)	126	0.53
41	2,6,10-三甲基十二烷 (dodecane, 2,6,10-trimethyl-)	212	0.53
42	3-(1,5-二甲基-4-己烯基)-6-亚甲基环己烯 (cyclohexene, 3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-,)	204	0.51
43	(R)-2,4a,5,6,7,8-六氢-3,5,5,9-四甲基-1H-苯并环庚三烯 (1H-benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8-hexahydro-3,5,5,9-tetramethyl-, (R)-)	204	0.50
44	反-3,6-二乙基-3,6-二甲基-三环[3.1.0.0(2,4)]己烷 (tricyclo[3.1.0.0(2,4)]hexane, 3,6-diethyl-3,6-dimethyl-, trans-)	150	0.50
45	五十四烷 (tetrapentacontane)	758	0.37
46	反-α-佛手柑油烯 (trans-.alpha.-bergamotene)	204	0.34
47	雪松烯 (di-epi-.alpha.-cedrene)	204	0.17
48	9(E)-二十碳烯 (9-eicosene, (E)-)	280	0.13
49	罗汉柏烯 (thujopsene)	204	0.09
50	衣兰烯 (ylangene)	204	0.09
51	(Z)-6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯 (5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (Z)-)	194	0.06
酮类化合物 (8 种)			
52	2-(1-环戊-1-己烯基-1-甲基乙基)环戊酮 (2-(1-cyclopent-1-enyl-1-methylethyl) cyclopentanone)	218	3.40
53	3-辛酮 (3-octanone)	128	1.77
54	苯乙酮 (acetophenone)	120	1.39
55	7-异丙基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢-3H-萘-2-酮 (7-isopropenyl-1,4a-dimethyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-3H-naphthalen-2-one)	218	0.50
56	2-壬酮 (2-nonanone)	142	0.29
57	2-十五烷酮 (2-pentadecanone)	226	0.12
58	(Z)-二氢-5-(2-辛烯基)-2(3H)-呋喃酮 (2(3H)-furanone, dihydro-5-(2-octenyl)-, (Z)-)	252	0.10
59	3,3,4-三甲基-4-(4-甲基苯基)-环戊酮 (cyclopentanone, 3,3,4-trimethyl-4-(4-methylphenyl)-)	216	0.05

续表3

序号	化合物名称	相对分子质量	相对含量/%
羧酸类化合物 (6 种)			
60	醋酸 (acetic acid)	77	3.42
61	3-甲基丁酸 (butanoic acid, 3-methyl-)	116	2.05
62	n-[羧甲基]马来酰胺酸 (n-[carboxymethyl]maleamic acid)	156	1.11
63	2-甲基丙酸 (propanoic acid, 2-methyl-)	88	0.51
64	双环[3.1.1]庚-2-醇-2,6,6-三甲基醋酸 (bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-, acetate)	194	0.27
65	3(Z)-辛烯-1-醇醋酸 (3-octen-1-ol, acetate, (Z)-)	168	0.09
醇类化合物 (5 种)			
66	苯乙醇 (phenylethyl alcohol)	122	5.03
67	α,β-二甲苯乙醇 (benzeneethanol, alpha.,beta.-dimethyl-)	269	1.03
68	(1S-(1a,2a,4β))-1-异丙基-4-甲基-1,2-环己二醇 (1S-(1alpha,2alpha,4beta))-1-isopropenyl-4-methyl-1,2-cyclohexanediol)	210	0.19
69	[1S-(1a,2β,5a)]-4,6,6-三甲基-双环[3.1.1]庚-3-醇-2-醇 (bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-ol, 4,6,6-trimethyl-, [1S-(1alpha,2beta,5alpha)]-)	152	0.07
70	2,6-二甲基-2,6-辛二烯-1,8-二醇 (2,6-octadiene-1,8-diol, 2,6-dimethyl-)	170	0.06
醛类化合物 (5 种)			
71	(Z)-7-十六碳烯醛 (7-hexadecenal, (Z)-)	286	1.80
72	苯乙醛 (benzeneacetaldehyde)	120	1.73
73	正戊醛 (pentanal)	86	1.10
74	苯甲醛 (benzaldehyde)	106	0.61
75	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛 (5-methyl-2-phenyl-2-hexenal)	188	0.30
酚类化合物 (5 种)			
76	2-甲氧基苯酚 (phenol, 2-methoxy-)	124	1.06
77	苯酚 (phenol)	94	0.64
78	2,4-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚 (phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-)	206	0.53
79	4-乙基-2-甲氧基苯酚 (phenol, 4-ethyl-2-methoxy-)	152	0.43
80	3-乙基苯酚 (phenol, 3-ethyl-)	122	0.35
苯类化合物 (3 种)			
81	1,2-二甲氧基-4-(2-甲氧基乙基)苯 (1,2-dimethoxy-4-(2-methoxyethenyl) benzene)	166	1.94
82	1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯 (benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-)	202	0.41
83	4-乙基-1,2-二甲苯 (benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethoxy-)	164	0.26
咪唑类化合物 (1 种)			
84	3,4,5,7-四氢-3,6-二甲基-2(3H)-苯并咪唑 (2(3H)-benzofuranone, 3a,4,5,7a-tetrahydro-3a,6-dimethyl-)	166	1.57
其他类化合物 (11 种)			
85	2,3-二氢-1,1,3-三甲基-3-己烯基-1H-茚 (1H-indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-)	236	2.64
86	四氢-2-(2-丙炔氧基)-2H-吡喃 (2H-pyran, tetrahydro-2-(2-propynyloxy)-)	140	1.28
87	4-十八烷吗啉 (morpholine, 4-octadecyl-)	339	1.06
88	1-溴三十烷 (triacontane, 1-bromo-)	500	0.84
89	吲哚 (indole)	117	0.44
90	(1a,4a,8a)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-萘 (naphthalene, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4-methylene-1-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,4.alpha.,8.alpha.)-)	204	0.44
91	石竹烯氧化物 (caryophyllene oxide)	220	0.38
92	1-环己基-3-甲基-丁烷-1,1-二甲腈 (butane-1,1-dicarbonitrile, 1-cyclohexyl-3-methyl-)	230	0.37
93	4-十八烷吗啉 (morpholine, 4-octadecyl-)	225	0.25
94	1,3,4,5,6,7-六氢-1,1,5,5-四甲基-2H-2,4a-亚甲基萘 (2H-2,4a-methanonaphthalene, 1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,1,5,5-tetramethyl-)	204	0.20
95	烯丙基-n-辛基醚 (allyl n-octyl ether)	170	0.14

永川毛霉型豆豉的风味物质如表3所示, 共鉴定出 95 种挥发性风味物质, 其中酯类挥发性物质占总挥发性

物质的31.1%，烯烃类物质占23.94%，酮类物质占7.62%，醇类物质占6.38%，醛类物质占5.54%，酚类物质占3.01%。在酯类中亚油酸乙酯、硬脂酸乙酯、棕榈酸乙酯、油酸乙酯是含量最高的4种酯类挥发性物质，其相应脂肪酸也是豆豉游离脂肪酸的主要成分。酯类物质主要呈现花果香气，可以掩盖苦味肽等不良气味。酯类物质来源于脂肪酸和其他酸类物质与乙醇的酯化，这种酯化不仅是一种化学反应，往往也有微生物的参与，主要是酵母菌^[22]。

2.2 永川毛霉型豆豉香气物质聚类分析结果

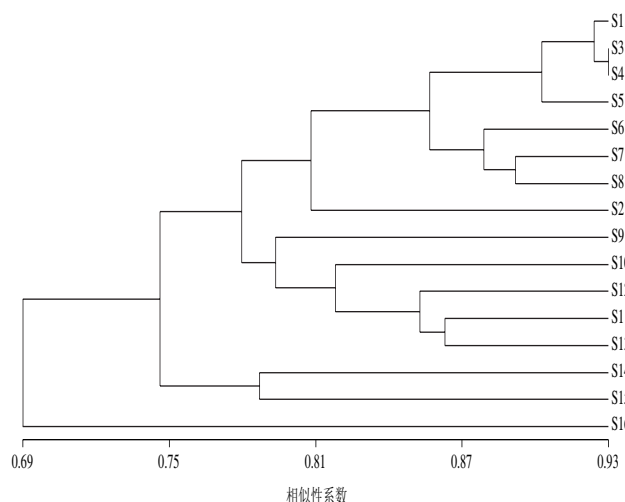


图2 永川毛霉型豆豉挥发性香气物质的聚类分析
Fig.2 Clustering analysis chart of Yongchuan Douchi flavor

从图2可以看出，豆豉在发酵过程中可根据香气物质聚为3个大类，制曲阶段以及后发酵前期（S1~S13）被聚为一类，发酵中后期（S14、S15）被聚为一类，成品豆豉（S16）又单独聚为一类。这说明后发酵期是豆豉风味形成的主要阶段，风味特征变化明显。永川豆豉在发酵过程中，除发酵中期外其他阶段的水分含量菌在50%^[23]，有利于微生物的生长，使微生物的代谢产物更为丰富；同时，由于酸性环境更有利霉菌生长，而在发酵后期（S16）永川豆豉的总酸提高^[23]，更有利于毛霉等微生物的作用，产生了更多的代谢产物，因此成品豆豉的风味变化较大。

3 讨论

永川毛霉型豆豉经检测共鉴定出95种挥发性风味物质，高于曲霉型的49种^[14]，细菌型豆豉的20种^[18-19]。这与永川毛霉型豆豉后发酵期长达近300 d有关，曲霉型豆豉后发酵在100 d左右，细菌型豆豉后发酵时间更短，发酵周期越长产生的风味物质越丰富。

在永川豆豉挥发性风味物质中，其酯类挥发性物质占总挥发物质的31.1%，烯烃类物质占23.94%，酮类物质

占7.62%，醇类物质占6.38%，醛类物质占5.54%，酚类物质占3.01%。酯类物质是永川毛霉型豆豉的含量最高挥发性风味物质，有别于其他类型豆豉以酸类挥发性物质为主^[19]，这主要与永川毛霉型豆豉的生产工艺有关。毛霉型豆豉在进入后发酵前需要进行拌料，拌料中包含高度白酒，在后发酵过程中乙醇与发酵过程中产生的游离脂肪酸和其他有机酸反应生成各种酯类。

一般C₁~C₁₀的酯类具有水果的风味，长链酯类具有更多油脂的味道^[15]，但长链脂肪酸风味阈值较高，所以应该是短链酯类在香气构成中发挥作用。苯乙酸乙酯具有浓烈的蜂蜜香气，苯甲酸乙酯具有水果香气，邻苯二甲酸二丁酯具有独特芳香。

烯烃类化合物主要来源脂肪氧化或氨基酸氧化，但其风味阈值较高一般对风味贡献不大^[24]。豆豉中含量最高的挥发性物质是雪松烯，是一种具有香檀木香和花香的物质。

酮类挥发性化合物一般呈果香味^[25]，在永川毛霉型豆豉中鉴定到环戊酮具有薄荷香气，苯乙酮具有山楂香气，而3-辛酮具有水果香气。

醛类化合物和醇类化合物主要来自脂肪的氧化分解和氨基酸的降解，其中醛类风味阈值低，对风味贡献大^[26]。在永川毛霉型豆豉中鉴定到的苯甲醛具有令人愉快的杏仁香、坚果香和水果香，苯乙醛有浓郁的玉簪花香气，5-甲基-2-苯基-2-己烯醛具有可可、榛子、炸土豆片、生花生的香气。苯乙醇含量较高，其具有一种新鲜面包味和清甜玫瑰花香的香气。

综上，永川毛霉型豆豉的主体风味以酱香为主，其风味物质有别于纳豆、曲霉型豆豉等以吡嗪、含硫化合物、呋喃等为主体风味物质。永川毛霉型豆豉风味物质以乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、环戊酮、苯乙酮、3-辛酮、苯乙醇、苯甲醛、苯乙醛等含量高阈值低的挥发性物质为主混合生成的独特酱香。芳香族氨基酸降解所产生苯乙醛、苯乙醇、苯乙酮对豆豉风味形成贡献较大。

4 结论

豆豉发酵过程中挥发性香气成分共可归纳为酯类、烯类、酮类、酸类、醇类、醛类、酚类、苯类、呋喃9大类，其中酯类挥发性物质占总挥发物质的31.1%，烯烃类物质占23.94%，酮类物质占7.62%，醇类物质占6.38%，醛类物质占5.54%，酚类物质占3.01%。永川毛霉型豆豉风味物质以乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、环戊酮、苯乙酮、3-辛酮、苯乙醇、苯甲醛、苯乙醛等含量高阈值低的挥发性物质为主混合生成的独特酱香。芳香族氨基酸降解所产生苯乙醛、苯乙醇、苯乙酮对豆豉风味形成贡献较大。

参考文献:

- [1] WSZELAKI A L, DELWICHE J F, WALKER S D, et al. Consumer liking and descriptive analysis of six varieties of organically grown edamame-type soybean[J]. Food Quality and Preference, 2005, 16(8): 651-658.
- [2] WESTENHOEFER J, PUDEL V. Pleasure from food: importance for food choice and consequences of deliberate restriction[J]. Appetite, 1993, 20(3): 246-249.
- [3] GLANZ K, BASIL M, MAIBACH E, et al. Why americans eat what they do: taste, nutrition, cost, convenience, and weight control concerns as influences on food consumption[J]. Journal of the American Dietetic Association, 1998, 98(10): 1118-1126.
- [4] HWAN C H, CHOU C C. Volatile components of the Chinese fermented soya bean curd as affected by the addition of ethanol in ageing solution[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1999, 79(2): 243-248.
- [5] CHUNG H Y. Volatile flavor components in red fermented soybean (glycine max) curds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(5): 1803-1809.
- [6] LEEJEERAJUMNEAN A, DUCKHAM S C, OWENS J D, et al. Volatile compounds in *Bacillus*-fermented soybeans[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81(5): 525-529.
- [7] CHEN Qingchan, XU Yongxia, WU Peng, et al. Aroma impact compounds in Liuyang douchi, a Chinese traditional fermented soya bean product[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2011, 46(9): 1823-1829.
- [8] 余爱农, 杨春海, 谭志斗, 等. 细菌型豆豉香气成分的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(12): 98-100.
- [9] WANAKHACHORNKRAI P, LERTSIRI S. Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce[J]. Food Chemistry, 2003, 83(4): 619-629.
- [10] FENG X M, LARSEN T O, SCHNÜRER J. Production of volatile compounds by *Rhizopus oligosporus* during soybean and barley tempeh fermentation[J]. International Journal of Food Microbiology, 2007, 113(2): 133-141.
- [11] CHEN Qingchan, XU Yongxia, WU Peng, et al. Aroma impact compounds in Liuyang douchi, a Chinese traditional fermented soya bean product[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2011, 46(9): 1823-1829.
- [12] 蒋立文, 廖卢燕, 刘嘉, 等. 浏阳豆豉挥发性成分的研究[J]. 中国酿造, 2011, 30(5): 131-133.
- [13] 邓开野, 刘长海, 黄小红, 等. 曲霉型豆豉香气成分的研究[J]. 仲恺农业工程学院学报, 2011(3): 26-28.
- [14] 秦礼康, 丁霄霖. 传统陈窖豆豉和霉菌型豆豉挥发性风味化合物研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 275-280.
- [15] LUND P, HØLMER G. Characterization of volatiles from cultured dairy spreads during storage by dynamic headspace GC/MS[J]. European Food Research and Technology, 2001, 212(6): 636-642.
- [16] 秦礼康. 陈窖豆豉和益酵菌、风味物及黑色物质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
- [17] 汪立君, 李里特, 齐藤昌义, 等. 大豆发酵食品风味物质的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(增刊1): 66-69.
- [18] 汪孟娟, 陈廷涛, 姜淑英, 等. 豆豉发酵中的微生物和功能性组分研究动态[J]. 中国微生态学杂志, 2010, 22(1): 81-84.
- [19] 蒋立文, 廖卢燕, 付振华, 等. 纯种米曲霉发酵与自然发酵豆豉挥发性成分比较[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 420-423.
- [20] 黄红霞, 孟鸳, 康旭, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析传统豆豉中的挥发性成分[J]. 农产品加工: 学刊, 2010(9): 25-29.
- [21] LEEJEERAJUMNEAN A, DUCKHAM S C, OWENS J D, et al. Volatile compounds in *Bacillus*-fermented soybeans[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81(3): 525-529.
- [22] FERNÁNDEZ-GARCÍA E, CARBONELL M, GAYA P, et al. Evolution of the volatile components of ewes raw milk Zamorano cheese. Seasonal variation[J]. International Dairy Journal, 2004, 14(8): 701-711.
- [23] 索化夷, 卢露, 吴佳敏, 等. 永川豆豉在传统发酵过程中基本成分及蛋白酶活性变化. 食品科学, 2011, 32(1): 177-180.
- [24] STAHNKE L H. Dried sausages fermented with staphylococcus xylosum at different temperatures and with different ingredient levels[J]. Meat Science, 1995, 41(2): 211-223.
- [25] 赵改名, 齐胜利, 周光宏. 干腌火腿中的滋味物质及其形成机制[J]. 肉类研究, 2004, 18(2): 43-45.
- [26] 刘源. 鸭肉风味及其在加工过程中的变化研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.