

# HS-SPME-GC-MS法分析发酵过程中荞麦和小麦面团香气成分变化

王丹<sup>1,2</sup>, 张岚<sup>1,2</sup>, 王佳鑫<sup>1</sup>, 刘俊梅<sup>3</sup>, 朴春红<sup>3</sup>, 刘敏<sup>1,2</sup>, 冯小雨<sup>1,2</sup>, 葛红娟<sup>1,2</sup>,  
任鹏宇<sup>4</sup>, 宋春梅<sup>1,2,\*</sup>, 王长文<sup>1,2,\*</sup>

(1.吉林医药学院公共卫生学院, 吉林 吉林 132013; 2.吉林省中医药管理局二级实验室, 吉林 吉林 132013;  
3.吉林农业大学食品科学与工程学院, 吉林 长春 130118; 4.浙江工商大学金华食品产业化研究院, 浙江 金华 321000)

**摘要:**采用顶空固相微萃取技术和气相色谱-质谱联用技术对比分析荞麦和小麦在不同发酵剂作用下发酵过程中产生香气成分的差异。并基于保留指数和质谱鉴定对挥发性化合物进行鉴定。研究发现未发酵荞麦面团检出38种香气成分,在酵母和乳酸菌发酵过程中共分别检测出80种和63种香气成分;未发酵小麦面团检出11种香气成分,在酵母和乳酸菌发酵过程中共分别产生42种和17种。发酵过程中,荞麦和小麦面团香气种类增加,其中荞麦面团呈现更多香气成分。烃类和酯类是荞麦面团酵母发酵前后主要香气成分,烃类主要为单萜烯和倍半萜烯类,酯类是荞麦面团经乳酸菌发酵前后主要香气成分。小麦经过酵母发酵产生香气成分包括烃类、酯类、醇类、酸类、醛类及醚类,经过乳酸菌发酵产生香气成分种类相对较少,有烃类、酯类、酮类及醛类。荞麦发酵后产生更多活性香气成分。酵母和乳酸菌发酵荞麦和小麦后,香气成分有明显差异。在发酵过程中,香气成分随着发酵时间延长而发生转化。

**关键词:**发酵;香气成分;荞麦;小麦;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱联用仪

## HS-SPME-GC-MS Analysis of Variations in the Aroma Composition of Buckwheat and Wheat during Fermentation

WANG Dan<sup>1,2</sup>, ZHANG Lan<sup>1,2</sup>, WANG Jiaxin<sup>1</sup>, LIU Junmei<sup>3</sup>, PIAO Chunhong<sup>3</sup>, LIU Min<sup>1,2</sup>, FENG Xiaoyu<sup>1,2</sup>, GE Hongjuan<sup>1,2</sup>,  
REN Pengyu<sup>4</sup>, SONG Chunmei<sup>1,2,\*</sup>, WANG Changwen<sup>1,2,\*</sup>

(1. School of Public Health, Jilin Medical University, Jilin 132013, China;

2. Lever Two Laboratory of Administration of Traditional Chinese Medicine of Jilin Province, Jilin 132013, China;

3. College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China;

4. Jinhua Institute of Food Science, Zhejiang Gongshang University, Jinhua 321000, China)

**Abstract:** The differences in the aroma components produced in buckwheat and wheat during fermentation by different starter cultures were analyzed by head space solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The aroma compounds were identified based on their retention indices and mass spectra. A total of 38 aroma compounds were identified in unfermented buckwheat dough, and 80 and 63 aroma compounds in buckwheat dough fermented by yeast and lactic acid bacteria, respectively. A total of 11 aroma compounds were found to be present in unfermented wheat dough, and 42 and 17 aroma compounds in wheat dough fermented by yeast and lactic acid bacteria, respectively. Accordingly, new aroma compounds were formed during the fermentation of both wheat and buckwheat dough and buckwheat dough contained a larger number of aroma compounds than wheat dough. Hydrocarbons (monoterpenoids and sesquiterpenes) and esters were the main aroma components in buckwheat dough both before and after fermentation by yeast, whereas esters were the main aroma components in buckwheat dough both before and after fermentation by lactic acid bacteria. Hydrocarbon, esters, alcohols, acids, aldehydes and ethers were produced as the main aroma compounds during

收稿日期: 2017-08-17

基金项目: 吉林省科技厅重大科技攻关项目(20160519013JH);

吉林省教育厅“十三五”科学技术研究项目(吉教科合字[2016]第240号);

吉林省科技厅青年科研基金项目(20150520133JH); 吉林省教育厅科学技术研究项目(吉教科合字[2016]第239号)

第一作者简介: 王丹(1988—),女,实验师,硕士,研究方向为植物蛋白深加工及功能性食品。E-mail: wangdan19881011@163.com

\*通信作者简介: 宋春梅(1964—),女,教授,硕士,研究方向为营养与慢性病。E-mail: 1209816131@qq.com

王长文(1966—),男,教授,博士,研究方向为食品资源开发与利用。E-mail: wchw1966@163.com

the fermentation of wheat dough by yeast, while a smaller number of aroma components including hydrocarbon, esters, aldehydes and ethers were produced during fermentation by lactic acid bacteria. Fermented buckwheat dough contained more aroma components. Both buckwheat and wheat dough showed a significant change in aroma composition after fermentation by yeast or lactic acid bacteria. Furthermore, the aroma composition changed with fermentation time.

**Keywords:** fermentation; aroma components; buckwheat; wheat; head space solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201820031

中图分类号: TS21

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2018) 20-0207-11

引文格式:

王丹, 张岚, 王佳鑫, 等. HS-SPME-GC-MS法分析发酵过程中荞麦和小麦面团香气成分变化[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 207-217. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201820031. <http://www.spkx.net.cn>

WANG Dan, ZHANG Lan, WANG Jiaxin, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of variations in the aroma composition of buckwheat and wheat during fermentation[J]. Food Science, 2018, 39(20): 207-217. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201820031. <http://www.spkx.net.cn>

发酵是粮食深加工最重要的一种方法, 本实验前期研究发现荞麦经过发酵后, 其黄酮含量明显高于发酵前的荞麦面团<sup>[1]</sup>。也有研究报道红曲霉荞麦固态发酵产物能显著降低实验性高脂血症小鼠的血脂含量, 这与发酵前后产物种类转变及含量变化关系很大<sup>[2]</sup>。相关报道利用附着在荞麦苗表面的微生物对荞麦苗汁进行自然发酵, 发现醇提物对清除1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基有较好效果<sup>[3]</sup>。可见发酵可以改变荞麦不同组分含量。据研究报道, 荞麦和小麦中复杂的淀粉、蛋白质、脂肪和糖在微生物的作用下, 分解成简单的有机酸类、氨基酸类、核酸类以及具有挥发性的物质<sup>[4]</sup>。食品的风味包括气味和滋味, 决定着人们对食品的感知和选择, 同时也是食品腐败或者变质的警告信号<sup>[5]</sup>。食品的风味物质通常被归纳为两类, 一类是非挥发性风味物质, 决定食品的特征滋味; 另一类是挥发性风味物质, 决定食品的特征气味<sup>[6]</sup>。目前国内外对小麦、稻谷、大米、玉米等作物中挥发性成分的研究较多<sup>[7-10]</sup>。Janeš等<sup>[11]</sup>采用气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用技术法对普通荞麦的香气成分进行鉴定和定量分析。而荞麦经过发酵之后具有独特的香味, 但是它在发酵过程中所含有的挥发性成分是如何发生变化的相关报道较少。GC-MS是食物中挥发性成分分析的一种方法, 固相微萃取技术具有高预富集特点, 严格控制提取参数, 比如温度和提取时间就可以得到很好的重复性<sup>[12]</sup>。

本研究主要采用酵母菌和乳酸菌分别发酵荞麦面团和小麦面团, 采用顶空固相微萃取 (head space solid-phase microextraction, HS-SPME) 结合GC-MS法分析荞麦面团在不同发酵剂作用下发酵过程中挥发性活性成分变化, 并对比分析荞麦和小麦在发酵过程中香味物质的

种类及其含量变化差异, 对荞麦保健作用以及加工应用等方面提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

荞麦种子 (去壳) 产地吉林省辽源; 小麦 市售; 酵母菌 安琪酵母股份有限公司; 乳酸菌 (德氏乳杆菌保加利亚亚种、嗜热链球菌、嗜酸乳杆菌、干酪乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、长双歧杆菌、婴儿双歧杆菌、低聚异麦芽糖 (双歧因子oligo)) 哈尔滨美华生物技术股份有限公司。

### 1.2 仪器与设备

MJP-150型恒温发酵箱 上海精宏实验设备有限公司; CPAZ250分析天平 赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司; 90-2定时恒温磁力搅拌器 上海精科实业有限公司; GC7890B/5977A GC-MS联用仪、HP-INNOWAX毛细管色谱柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Agilent公司; 50/30 μm二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷萃取头、597330-U型SPME装置 美国Supelco公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品的制备

酵母发酵面团制备: 分别称取一定量荞麦粉和小麦粉, 分别手工揉成荞麦面团和小麦面团, 安琪酵母添加量为面粉的1.35%, 预先用温水 (37 ℃) 活化。和好的面团放入37 ℃的恒温箱中醒发, 分别在0、1、2、3、4、5、6、12、24、48 h取出, 备用。

乳酸菌发酵面团制备: 分别称取一定量荞麦粉和小麦粉, 分别手工揉成荞麦面团和小麦面团, 乳酸菌添加量为面粉的0.45%, 预先用温水 (37 ℃) 活化。和好的

面团放入37℃的恒温箱中醒发,分别在0、1、2、3、4、5、6、12、24、48 h取出,备用。

### 1.3.2 面团香气的吸附与解吸

称取3 g样品于15 mL气相顶空样品瓶中,恒温水浴温度为80℃,待温度稳定后,将样品瓶放于恒温水浴锅中,预热平衡20 min,将SPME针头穿过样品瓶密封瓶垫,于样品瓶顶空部分伸出固相萃取头,静置萃取20 min,收回固相萃取头,取出萃取装置,待GC仪处于准备状态后,将SPME针头插入进样口,伸出固相萃取头,于250℃条件下解吸5 min。下次取样前,首先将SPME萃取头在250℃条件下老化15 min。

### 1.3.3 GC条件

HP-INNOWAX弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);程序升温:40℃,保持2.5 min,以5℃/min升至200℃,再以10℃/min升至240℃,保持5 min;进样口温度250℃;传输线温度230℃;载气为氦气,流速1.0 mL/min;不分流进样。

### 1.3.4 MS条件

电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度200℃;接口温度250℃;质量扫描范围35~400 u。

## 1.4 数据统计分析

定性分析:MS结果经NIST 14谱库检索,仅当匹配度大于80%(最大值为100%)的鉴定结果予以报告。

定量分析:挥发性成分含量以相对含量表示,即各挥发性组分的峰面积占总峰面积比值的百分数。

## 2 结果与分析

### 2.1 荞麦发酵前后香气成分种类及含量的变化

由表1可知,未发酵荞麦面团经过GC-MS检出38种香气成分,包括烃类22种、酯类9种、醇类4种、酮类1种、酸类2种。在发酵过程中香气种类不断发生变化,未发酵面团与酵母发酵过程产生共同的香气成分有2,6-二甲基辛二烯、十四烷、十七烷、衣兰烯、β-波旁烯、(+)-香橙烯、罗汉柏烯、E-β-金合欢烯、花侧柏烯、α-二氢莰蒲烯、γ-杜松烯、4-萜烯醇、反-橙花叔醇、左旋乙酸冰片酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、十六碳烯酸乙酯,共17种。由表2可知,未发酵面团与乳酸菌发酵过程中产生共同的香气成分有衣兰烯、十四烷、罗汉柏烯、E-β-金合欢、反-α-香柑油烯、花侧柏烯、α-二氢莰蒲烯、2-十一酮,共8种。其中花侧柏烯属于萜烯类物质,具有花香、木香特征。Janeš等<sup>[11]</sup>用甲醇直接萃取法和蒸馏萃取法分别鉴定25种和35种化合物,其中水杨醛和苯乙醛为2种方法鉴定出的共有成分。与Jane等<sup>[11]</sup>的蒸馏萃取法得到的化合物相比,本实验中利用HS-SPME法萃取未发酵

荞麦,经分析鉴定其中邻伞花烩和2-萜醇是与蒸馏萃取法共有成分。荞麦经酵母和乳酸菌发酵后与Jane等<sup>[11]</sup>的蒸馏萃取也有共同成分,分别是壬醇、邻伞花烩、2-萜醇和α-蒎烯、2-萜醇。可以看出荞麦经过不同处理和萃取后得到的化合物种类也有差异。

与未发酵荞麦面团相比,荞麦经过酵母发酵后,反油酸、(-)-α-萜烯茄油烯、巴伦西亚橘烯3种香气成分未检测出,经过乳酸菌发酵后,2-萜烯、巴伦西亚橘烯、(-)-α-萜烯茄油烯、吉马烯、γ-杜松烯、β-倍半水芹烯、α-杜松烯、十七烷、十六碳烯酸乙酯、硬脂酸乙酯、棕榈酸共11种成分未检出。说明面团在发酵过程中,这些香气成分发生转化。其中反油酸属于反式脂肪酸,而反式脂肪酸的摄入会影响身体健康,在荞麦面团中相对含量为0.25%,经过发酵后,反式脂肪酸发生转化,酵母发酵荞麦未检测出,而乳酸菌发酵荞麦只在发酵3 h检测出来,相对含量为0.02%,明显降低。

荞麦经过酵母发酵后,在各个发酵过程中产生多种香气成分,包括δ-榄香烯、(+)-4-萜烯、(+)-环苜蓿烯、β-榄香烯、β-橄榄烯、α-古巴烯、异喇叭烯、γ-依兰油烯、α-柏木烯、水菖蒲烯、α-石竹烯、(+)-α-柏木萜烯、花柏烯、g-蛇床烯、α-古芸烯、d-杜松烯、α-菖蒲二烯、(+)-β-雪松烯、香附烯、2-甲基-十六烷、姥蛟烷、十八烷、γ-萜品烯、十六烷、长叶烯、异喇叭烯、乙醇、2,3-丁二醇、苯乙醇、壬醇、1-十五醇、橙花叔醇、正己酸乙酯、苯甲酸乙酯、乙酸松油酯、月桂酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯、十四酸乙酯、亚油酸甲酯、反油酸乙酯、2-十三酮、乙酸、2-苯基巴豆醛共45种香气成分。发酵过程中产生了1种醛类、1种酸类、1种酮类、10种酯类、6种醇类、26种烃类物质,其中烃类以烯烃为主。其中α-石竹烯、g-蛇床烯、α-古芸烯、香附烯、2-十三酮是酵母发酵荞麦1 h产生特有的香气成分,异喇叭烯是荞麦经过酵母发酵2 h产生特有香气成分, (+)-α-柏木萜烯是荞麦经过酵母发酵4 h产生特有香气成分,水菖蒲烯和乙酸是发酵5 h产生特有成分, (+)-环苜蓿烯、β-橄榄烯、1-十五醇、正己酸乙酯、苯甲酸乙酯、乙酸松油酯、月桂酸乙酯、2-苯基巴豆醛是荞麦经过酵母发酵48 h产生特有香气成分。

荞麦经过乳酸菌发酵后,共产生34种共有香气成分,包括萜品烯、(+)-4-萜烯、香木兰烯、异喇叭烯、表-双环倍半水芹烯、α-蒎烯、γ-依兰油烯、[1R-(1R\*,4Z,9S\*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯、菖蒲二烯、花柏烯、1-甲基-4-(6-甲基-5-庚烯-2-基)1,4-环己二烯、长叶烯、十六烷、十七烷、2-甲基-十六烷、2,3-丁二醇、香茅醇、内型-(1S)-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇、橙花叔醇、(-)-4萜品醇、乙酸松油酯、富马酸二甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、11,14-十八碳二烯酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯、



11-反-十八碳一烯酸甲酯、十八碳二烯-[9,12]-酸乙酯、反油酸乙酯、乙偶姻、epizonarene、2,3,5,6-四甲基吡嗪、六氢-1,1,5,5-四甲基-2*H*-2,4*a*-亚甲基萘。其中epizonarene是乳酸菌发酵荞麦1 h特有香气成分,菖蒲二烯、富马酸二甲酯发酵2 h产生的特有成分,表-双环倍半水芹烯是发酵3 h产生的特有成分,香木兰烯是发酵6 h产生的特有成分,2-甲基-十六烷是发酵24 h产生的特有成分,[1*R*-(1*R*\*,4*Z*,9*S*\*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]4-十一烯、花柏烯、反油酸乙酯、六氢-1,1,5,5-四甲基-2*H*-2,4*a*-亚甲基萘4种是发酵48 h产生特有的香气成分。

经过GC-MS检测分析可知,荞麦面团发酵前后都含有大量的倍半萜类物质和单萜类物质。倍半萜是指分子中含15个碳原子的天然萜类化合物,广泛存在于植物、微生物、海洋生物及某些昆虫中,具有重要的生物功能和生理活性。比如衣兰烯、 $\beta$ -榄香烯、 $\beta$ -波旁烯、(+)-香橙烯等烯烃类成分是分子式为 $C_{15}H_{24}$ 的同分异构体,属于倍半萜类,在发酵前后会相互转化。荞麦面团含有的*E*- $\beta$ -金合欢烯存在于藿香、啤酒花和生姜挥发油中。橙花醇沸点为225℃,具有苹果香,是橙花油中主要成分之一<sup>[13]</sup>。榄香烯有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 3种单体,临床应用于恶性肿瘤的治疗中<sup>[14]</sup>,以 $\beta$ -榄香烯为主要成分的榄香稀乳1993年在我国开始普遍应用于恶性浆膜腔积液、肺癌、消化道肿瘤、脑瘤以及其他浅表性肿瘤的临床治疗<sup>[15]</sup>。荞麦面团经过酵母发酵后产生2种榄香烯,其中 $\delta$ -榄香烯相对含量比较低,在0.1%左右,荞麦面团在发酵第2小时和第48小时产生 $\beta$ -榄香烯的相对含量分别为0.94%和0.85%。而乳酸菌发酵荞麦面团没有产生榄香烯。香芹烯、 $\alpha$ -蒎品烯等属于单萜类,是分子式为 $C_{10}H_{16}$ 的同分异构体。荞麦发酵前后共产生6种单萜类物质。香芹烯呈愉快新鲜橙子香气,应无樟脑和萜的气味。荞麦面团检出含有2-萜烯,经过发酵后,只有酵母菌发酵5 h的面团能够检测出2-萜烯,但是酵母菌和乳酸菌发酵后面团产生(+)-4-萜烯,说明发酵过程中2种单萜类物质发生转换。

酯类是荞麦面团发酵前后重要的芳香物质之一。荞麦面团未发酵时产生9种酯类成分,经过酵母发酵后产生19种,其中发酵48 h产生18种,经过乳酸菌发酵后产生17种酯类香气物质。经过发酵后,面团产生的酯类香气成分种类增加,尤其酵母发酵48 h后,酯类成分增加9种。面团发酵前后都会产生亚油酸乙酯,是一种多烯不饱和脂肪酸酯,为无色至淡黄色的油状液体,具有增强机体的免疫力、抗癌、降低人体胆固醇和血脂含量,预防或减轻动脉粥样硬化症、调解控制代谢、促进动物生长发育等诸多生理功能<sup>[16]</sup>,而且荞麦经酵母发酵4 h和48 h后,亚油酸乙酯的相对含量由1.30%分别增加至2.14%和3.37%。经过发酵后都会产生乙酸松油酯、邻苯

二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、亚油酸甲酯以及反油酸乙酯。其中乙酸松油酯主要由松节油加工获得,存在于苦橙油、丁香花、黑加仑、松针油中,具有柑橘、辛香、木香、花香等香味,被大量用于日化香精中<sup>[17]</sup>。由于2种菌的代谢过程差异,酵母菌和乳酸菌发酵荞麦后所产生的酯类种类有一定差距。在发酵过程中,酵母菌和细菌的作用下合成酯,酯类是酵母菌进行酒精发酵时的次级代谢产物,该过程产生的酯主要有两类,即醋酸酯类化合物和乙酯类化合物<sup>[18]</sup>。比如酵母发酵荞麦后产生的苯甲酸乙酯又称安息香酸乙酯,具有比较强的冬青油和水果香气,存在于桃子、菠萝、醋栗等中,也常用于食用香精的调配和皂用香精及烟用香料中<sup>[19]</sup>。辛酸乙酯无色液体,具有白兰地酒香味<sup>[20]</sup>。它们提供了水果清香、淡酒香、淡花香、淡甜香和复合果香等<sup>[21]</sup>。十四酸乙酯,也称肉豆蔻酸乙酯,可用于日化香精中,在酒的发酵过程中随着发酵时间的延长而发生变化<sup>[22]</sup>。荞麦面团经过酵母发酵后,富集更多香味物质。经过乳酸菌发酵,荞麦面团会产生富马酸二甲酯、油酸甲酯等特殊香气成分。其中富马酸二甲酯具有抗菌活性,并兼有杀虫活性,在食品杀菌和水果防腐保鲜中有较好的应用<sup>[23]</sup>。酯类可以在乳酸菌的作用下有醇类和有机酸生成<sup>[24]</sup>。

荞麦经过酵母发酵后产生10种醇类,较未发酵荞麦面团增加6种。其中4-萜烯醇、反-橙花叔醇、 $\alpha$ -花侧柏醇经过酵母发酵之后相对含量大幅减少,在酵母发酵荞麦5 h时,面团中乙醇的相对含量最高,为7.24%。荞麦经过乳酸菌发酵后产生9种醇类,较未发酵荞麦面团增加5种。其中4-萜烯醇和反-橙花叔醇相对含量分别由未发酵面团的0.30%、0.48%减小到0.07%、0.05%左右。2-萜醇和 $\alpha$ -花侧柏醇经乳酸菌发酵后相对含量由0.05%、0.16%分别增加到0.40%、0.35%左右。除此之外,荞麦经过乳酸菌发酵后会产生区别于酵母发酵的蒎品醇,是在药剂制造中用作消毒、防腐剂、溶剂和芳香矫味剂,也是食品添加剂和食用香料<sup>[25]</sup>。

荞麦经过酵母发酵后产生2种酮类物质,2-十一酮为中医常用药,具有清热、解毒、利湿的作用,临床上用于治疗肺脓疡、痰热咳嗽、白带等,主要存在于鱼腥草挥发油中<sup>[26]</sup>,而荞麦在酵母发酵前后均能检测出2-十一酮。2-十三酮具有浓烈的草药和油脂气味<sup>[27]</sup>,只在酵母发酵荞麦1 h产生。乳酸菌发酵荞麦中只产生2-十一酮。

荞麦经过乳酸菌发酵会产生乙偶姻,具有令人愉快的奶香气,广泛应用于食品行业,在苹果酸-乳酸发酵过程中乳酸菌可将柠檬酸分解成丙酮酸,其代谢中间产物还能产生乙偶姻等风味化合物<sup>[28]</sup>。棕榈酸在未发酵荞麦面团中相对含量为0.40%,经过酵母发酵1 h后,棕榈酸相对含量减少为0.09%,随着发酵时间延长,此成分未检出。而荞麦面团经过乳酸菌发酵后也未检出棕榈酸。

表1 SPME-GC-MS鉴定酵母发酵荞麦中香气种类及相对含量  
Table 1 Identification of aroma compounds in yeast fermented buckwheat dough

序号	化合物名称	保留时间/min	CAS号	相对含量/%									
				0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	12 h	24 h	48 h
1	邻伞花烃 <i>o</i> -cymene	11.890	000527-84-4	0.12	0.09	—	0.21	0.35	0.19	0.01	0.15	0.12	0.07
2	柠檬烯 <i>d</i> -limonene	12.028	005989-27-5	0.20	0.09	—	0.24	—	0.18	—	0.18	0.15	0.11
3	$\alpha$ -蒎烯 <i>\alpha</i> -terpinene	21.089	99-86-5	0.10	0.40	—	0.13	0.09	—	—	0.10	—	0.07
4	$\delta$ -榄香烯 4-ethenyl-4-methyl-1-(propan-2-yl)-3-(prop-1-en-2-yl)cyclohexene	21.094	020307-84-0	—	—	0.07	—	—	0.09	0.08	—	0.10	—
5	2-萜烯 2-carene	21.397	000554-61-0	0.26	—	—	—	—	0.26	—	—	—	—
6	(+)-4-萜烯 (+)-4-carene	21.405	029050-33-7	—	—	0.21	0.28	0.22	—	0.20	0.27	0.28	—
7	2,6-二甲基辛二烯 2,6-octadiene, 2,6-dimethyl-	21.513	002792-39-4	0.29	0.24	0.25	0.30	0.21	0.23	0.23	0.26	0.23	0.17
8	(+)-环苜蓿烯 (+)-cyclosativene	21.931	022469-52-9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19
9	十四烷 tetradecane	22.677	000629-59-4	0.19	0.26	0.28	0.26	0.18	0.26	0.30	0.26	0.27	0.19
10	十七烷 heptadecane	29.742	000629-78-7	0.14	0.07	0.08	0.09	0.08	0.05	0.06	0.04	0.09	0.11
11	衣兰烯 ylangene	22.166	014912-44-8	21.48	25.90	22.16	25.87	22.23	22.93	22.52	25.74	23.25	18.02
12	$\beta$ -榄香烯 $\beta$ -elemene	22.281	000515-13-9	—	—	0.94	—	—	—	—	—	—	0.85
13	$\beta$ -波旁烯 $\beta$ -bourbonene	22.427	005208-59-3	0.63	0.76	0.66	0.84	0.64	0.71	0.65	0.74	0.74	0.60
14	(+)-香橙烯 (+)-aromadendrene	22.558	000489-39-4	0.78	0.71	0.86	1.09	0.82	0.92	0.86	1.05	1.12	0.93
15	$\beta$ -橄榄烯 $\beta$ -maaliene	22.849	020071-49-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11
16	$\alpha$ -古巴烯 $\alpha$ -copaene	22.852	1000360-33-0	—	—	0.13	0.27	0.18	0.21	0.20	0.23	0.24	—
17	异喇叭烯 isodene	22.837	095910-36-4	—	—	0.12	—	—	—	—	—	—	—
18	$\gamma$ -依兰油烯 $\gamma$ -muurolene	22.907	030021-74-0	—	4.06	3.12	3.75	2.78	—	2.87	—	—	—
19	巴伦西亚烯 (+)-valencene	22.975	004630-07-3	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	$\alpha$ -柏木烯 $\alpha$ -cedrene	23.109	000469-61-4	—	—	0.06	—	—	—	—	—	—	0.05
21	(-)- $\alpha$ -萆澄茄油烯 $\alpha$ -cubebene	23.416	017699-14-8	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	水菖蒲烯 calarene	23.704	017334-55-3	—	—	—	—	—	0.18	—	—	—	—
23	罗汉柏烯 <i>cis</i> -thujopsene	23.580	000470-40-6	0.53	0.38	0.37	0.63	0.47	0.52	0.49	0.56	0.56	0.34
24	吉马烯 germacrene d	23.891	023986-74-5	0.16	—	—	—	—	—	—	0.18	—	—
25	$\alpha$ -石竹烯 humulene	23.933	6753-98-6	—	0.27	—	—	—	—	—	—	—	—
26	<i>E</i> - $\beta$ -金合欢烯 ( <i>E</i> )- $\beta$ -farnesene	24.171	018794-84-8	1.71	4.07	1.92	1.97	1.59	1.75	1.73	1.64	1.83	1.71
27	(+)- $\alpha$ -柏木萜烯 di-epi- $\alpha$ -cedrene	24.477	050894-66-1	—	—	—	—	0.93	—	—	—	—	—
28	<i>g</i> -蛇床烯 <i>g</i> -selinene	24.658	000515-17-3	—	5.57	—	—	—	—	—	—	—	—
29	花柏烯 chamigrene	24.791	018431-82-8	—	—	7.82	—	6.51	—	7.25	7.16	—	—
30	香树烯 alloaromadendrene	24.798	025246-27-9	7.18	—	—	7.58	—	6.94	—	—	7.33	6.92
31	$\alpha$ -古芸烯 $\alpha$ -gurjunene	24.927	000489-40-7	—	5.30	—	—	—	—	—	—	—	—
32	花侧柏烯 benzene, 1-methyl-4-[(1 <i>R</i> )-1,2,2-trimethylcyclopentyl]-	25.519	016982-00-6	6.68	8.51	7.47	6.04	5.38	5.76	6.38	5.70	6.10	5.64
33	<i>d</i> -杜松烯 <i>d</i> -cadinene	25.826	00483-76-1	—	0.79	—	1.38	1.48	1.56	1.62	1.13	1.37	—
34	$\alpha$ -二氢菖蒲烯 $\alpha$ -calacorene	26.316	21391-99-1	0.36	0.60	0.10	0.32	0.24	0.26	0.31	0.24	0.33	0.35
35	反- $\alpha$ -香柑油烯 <i>trans</i> - $\alpha$ -bergamotene	25.179	013474-59-4	15.75	—	12.60	13.21	14.93	12.85	15.26	13.002	13.10	12.46
36	$\gamma$ -杜松烯 $\gamma$ -cadinene	25.651	039029-41-9	0.75	0.60	0.78	0.72	0.61	0.65	0.71	0.62	0.72	0.71
37	$\beta$ -倍半水芹烯 $\beta$ -sesquiphellandrene	25.840	20307-83-9	1.82	1.16	1.52	—	—	—	—	—	—	1.38
38	$\alpha$ -菖蒲二烯 $\alpha$ -acoradiene	25.991	024048-44-0	—	1.14	—	—	—	—	—	—	—	1.17
39	(+)- $\beta$ -雪松烯 (+)- $\beta$ -himachalene	26.155	001461-03-6	—	0.78	1.50	3.52	0.82	3.02	—	1.95	2.35	2.67
40	$\alpha$ -杜松烯 $\alpha$ -cadinene	26.184	024406-05-1	0.25	—	0.21	0.21	0.16	0.18	0.20	0.16	0.22	0.22
41	香附烯 cyperene	26.570	002387-78-2	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—
42	2-甲基-十六烷 hexadecane, 2-methyl-	28.947	001560-92-5	—	0.14	—	—	0.11	—	—	—	—	—
43	姥鲛烷 norphytan	29.890	001921-70-6	—	0.13	—	—	0.14	0.09	0.10	—	0.14	0.15
44	十八烷 octadecane	31.873	000593-45-3	—	0.04	0.06	—	0.05	—	—	—	—	0.05
45	$\gamma$ -蒎烯 $\gamma$ -terpinene	12.993	000099-85-4	—	—	—	0.13	0.10	0.11	—	0.09	0.08	—
46	十六烷 hexadecane	27.534	000544-76-3	—	0.67	0.50	0.63	0.59	0.55	0.63	0.58	—	0.51
47	长叶烯 longifolene	26.893	000475-20-7	—	0.11	0.32	0.14	0.09	0.11	0.11	0.14	0.12	0.08
48	异喇叭烯 isodene	27.683	095910-36-4	—	—	—	—	0.18	—	0.2	—	0.31	3.12
49	乙醇 ethanol	1.640	000064-17-5	—	—	—	0.80	2.66	7.24	3.86	4.46	1.67	—
50	2,3-丁二醇 2,3-butanediol	5.974	000513-85-9	—	—	—	—	—	0.02	—	—	0.04	—
51	苯乙醇 phenethyl alcohol	14.648	000060-12-8	—	—	—	—	0.06	0.06	—	—	0.09	0.04
52	2-茨醇 <i>L</i> (-)-borneol	16.231	00464-45-9	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	0.03
53	壬醇 <i>L</i> -nonanol	16.398	000143-08-8	—	—	0.07	—	—	—	0.05	0.05	—	—



续表2

序号	化合物名称	保留 时间/min	CAS号	相对含量/%									
				0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	12 h	24 h	48 h
20	罗汉柏烯 <i>cis</i> -thujopsene	23.580	000470-40-6	0.53	0.71	0.69	0.65	0.62	0.65	0.63	0.67	0.62	0.48
21	吉马烯 germacrene d	23.891	023986-74-5	0.16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	<i>E</i> -β-金合欢烯 ( <i>E</i> )-β-farnesene	24.171	018794-84-8	1.71	2.15	2.12	2.02	1.99	2.02	2.05	2.12	1.99	1.63
23	菖蒲二烯 spiro[4.5]dec-7-ene,1,8-dimethyl-4-(1-methylethenyl)-, [1 <i>S</i> -(1.alpha.,4.beta.,5.alpha.)]-	24.430	024048-44-0	—	—	3.08	—	—	—	—	—	—	—
24	花柏烯 chamigrene	24.791	018431-82-8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.11
25	香树烯 alloaromadendrene	24.798	025246-27-9	7.18	—	—	8.06	8.03	—	—	8.15	8.06	8.11
26	反-α-香柑油烯 <i>trans</i> -α-bergamotene	25.179	013474-59-4	15.75	13.01	12.64	14.00	15.12	14.17	14.39	13.76	15.23	12.99
27	花侧柏烯 benzene,1-methyl-4-[(1 <i>R</i> )-1,2,2-trimethylcyclopentyl]-	25.519	016982-00-6	6.68	9.18	9.02	6.69	6.57	8.97	6.86	9.35	6.83	7.32
28	γ-杜松烯 γ-cadinene	25.651	039029-41-9	0.75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	β-倍半水芹烯 β-sesquiphellandrene	25.840	20307-83-9	1.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1-甲基-4-(6-甲基-5-庚烯-2-基)1,4-环己二烯 ( <i>R</i> )-1-methyl-4-(6-methylhept-5-en-2-yl)cyclohexa-1,4-diene	26.110	028976-67-2	—	—	1.03	0.98	—	—	—	—	1.00	0.95
31	α-杜松烯 α-cadinene	26.184	024406-05-1	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	α-二氢菖蒲烯 α-calacorene	26.316	21391-99-1	0.36	0.36	0.12	0.29	0.30	0.36	0.33	0.32	0.33	0.39
33	长叶烯 longifolene	26.893	000475-20-7	—	0.14	0.15	0.13	0.13	0.14	0.13	0.14	0.14	0.12
34	十六烷 hexadecane	27.534	000544-76-3	—	—	—	0.34	0.35	—	0.39	0.37	0.36	—
35	十七烷 ylangenol	28.590	041610-69-9	—	0.22	—	0.41	—	—	—	—	—	—
36	2-甲基-十六烷 hexadecane, 2-methyl-	28.935	001560-92-5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.12	—
37	十七烷 heptadecane	29.742	000629-78-7	0.14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	2,3-丁二醇 2,3-butanediol	5.974	000513-85-9	—	0.08	0.09	0.05	0.05	0.10	0.06	0.05	0.06	0.07
39	2-莰醇 <i>L</i> (-)-borneol	16.231	00464-45-9	0.05	—	—	—	—	—	—	—	0.31	0.42
40	4-萜烯醇 terpinen-4-ol	16.240	000562-74-3	0.30	—	—	—	—	—	—	0.06	0.07	0.07
41	香茅醇 citronellol	16.570	000106-22-9	—	0.25	0.24	0.24	0.23	0.24	0.24	0.28	0.25	0.18
42	内型-(1 <i>S</i> )-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇 3-cyclohexen-1-ol,4-methyl-1-(1-methylethyl)-,( <i>R</i> )-	16.580	020126-76-5	—	—	—	—	0.23	0.24	0.24	0.28	0.25	—
43	反-橙花叔醇 nerolidol	18.030	040716-66-3	0.48	—	—	—	—	—	—	0.05	0.05	—
44	橙花叔醇 1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-	26.720	007212-44-4	—	—	0.30	—	0.35	0.45	0.39	0.37	—	0.39
45	α-花侧柏醇 α-cuparenol	26.710	038412-84-9	0.16	—	—	0.34	0.35	—	0.39	0.37	0.36	—
46	(-)-4萜品醇 phenol,2-methyl-5-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-,( <i>S</i> )-	31.570	038412-84-9	—	0.12	0.11	0.10	0.09	0.11	0.08	0.06	—	—
47	左旋乙酸冰片酯 <i>L</i> -borneol acetate	19.692	000076-49-3	1.75	—	—	—	—	0.04	—	—	—	—
48	乙酸松油酯 α-terpinyl acetate	21.400	000080-26-2	—	0.34	0.33	0.32	0.31	—	0.30	0.61	0.47	0.20
49	富马酸二甲酯 6-octen-1-ol, 3,7-dimethyl-, propanoate	21.400	000141-14-0	—	—	0.35	—	—	—	—	—	—	—
50	邻苯二甲酸二异丁酯 diisobutyl phthalate	33.296	000084-69-5	0.05	1.85	1.86	1.75	1.78	1.87	1.89	1.85	1.82	—
51	十五酸乙酯 pentadecanoic acid, ethyl ester	33.786	041114-00-5	0.04	—	—	—	—	0.10	—	0.09	—	—
52	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	34.414	000112-39-0	0.25	0.05	0.08	0.06	0.08	—	0.11	0.05	0.09	0.11
53	邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalate	35.119	000084-74-2	—	0.11	0.13	0.11	0.12	0.15	0.15	0.12	0.12	0.11
54	十六碳烯酸乙酯 ethyl 9-hexadecenoate	35.284	054546-22-4	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—	—
55	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	35.660	000628-97-7	1.87	0.06	0.14	0.05	0.23	0.08	0.31	0.23	0.09	—
56	11,14-十八碳二烯酸甲酯 11,14-octadecadienoic acid	37.130	056554-61-1	—	0.06	0.07	0.05	0.05	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05
57	亚油酸甲酯 methyl linoleate	37.137	000112-63-0	—	0.94	1.00	0.93	0.97	1.24	1.24	1.01	1.09	1.28
58	亚油酸乙酯 <i>cis</i> -13-octadecenoic acid, methyl ester	37.210	1000333-58-3	1.30	—	—	—	0.08	—	0.10	0.08	0.09	—
59	油酸甲酯 11-octadecenoic acid, methyl ester	37.210	052380-33-3	—	—	0.08	0.08	—	—	—	—	—	—
60	11-反-十八碳一烯酸甲酯 linoleic acid ethyl ester	37.990	000544-35-4	—	—	0.52	0.08	0.44	—	—	0.51	0.54	0.65
61	十八碳二烯-[9,12]-酸乙酯 ( <i>E</i> )-9-octadecenoic acid ethyl este	38.060	006114-18-7	—	—	—	0.59	0.56	—	—	0.65	—	0.88
62	油酸乙酯 ethyl oleate	38.074	000111-62-6	1.45	0.47	—	0.47	0.44	—	0.60	0.51	0.54	0.65
63	反油酸乙酯 ( <i>E</i> )-9-octadecenoic acid ethyl este	38.083	006114-18-7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08
64	硬脂酸乙酯 octadecanoic acid,ethyl ester	38.364	000111-61-5	0.03	—	—	—	—	—	—	—	—	—
65	乙偶姻 acetoin	3.260	000513-86-0	—	—	—	—	—	—	—	—	1.11	1.52
66	2-十一酮 2-undecanone	19.860	000112-12-9	0.11	0.13	0.13	0.12	0.12	0.12	0.12	0.14	0.13	0.11
67	epizonarene	22.860	041702-63-0	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—
68	棕榈酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	35.116	000057-10-3	0.40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
69	反油酸 9-octadecenoic acid, ( <i>E</i> )-	37.715	000112-79-8	0.25	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—
70	2,3,5,6-四甲基吡嗪 9-octadecenoic acid,methyl ester,( <i>E</i> )-	37.990	001937-62-8	—	0.08	—	—	—	0.10	—	—	—	—
71	六氢-1,1,5,5-四甲基-2 <i>H</i> -2,4 <i>a</i> -亚甲基萘 pyrazine, tetramethyl-	13.830	001124-11-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15

表3 SPME-GC-MS鉴定酵母发酵小麦后香气成分及相对含量  
Table 3 SPME-GC-MS Identification of aroma components in yeast fermented wheat dough

序号	化合物名称	保留 时间/min	CAS号	相对含量/%									
				0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	12 h	24 h	48 h
1	衣兰烯 ylangene	22.03	014912-44-8	5.24	5.50	4.48	4.49	3.04	3.88	4.87	5.59	1.89	2.30
2	十四烷 tetradecane	22.65	000629-59-4	—	—	—	—	—	—	—	0.10	—	—
3	7,11-二甲基-3-亚甲-1,6,10-十二碳三烯 1,6,10-dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-	24.11	077129-48-7	—	—	—	—	—	—	—	0.11	—	—
4	花柏烯 spiro[5.5]undec-2-ene,3,7,7-trimethyl-11-methylene,-(-)-	24.72	018431-82-8	0.51	0.67	0.49	0.36	0.25	0.39	0.62	0.80	0.19	0.21
5	反-α-香甘油烯 trans-α-bergamotene	25.04	013474-59-4	0.89	0.98	0.83	0.61	—	0.69	0.99	—	—	—
6	十六烷 hexadecane	27.50	000544-76-3	0.36	—	—	0.15	—	—	—	—	0.15	0.12
7	癸烷 decane, 5-propyl-	27.50	017312-62-8	—	0.34	—	—	—	—	—	—	—	—
8	4,6-二甲基十二烷 dodecane, 4,6-dimethyl-	27.50	061141-72-8	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—
9	4-二甲基十二烷 dodecane, 4-methyl-	27.53	006117-97-1	—	—	—	—	—	0.16	—	—	—	—
10	(+)-花侧柏烯 benzene, 1-methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-, (R)-	25.40	016982-00-6	0.45	0.59	0.42	0.29	—	0.35	0.46	0.56	0.18	—
11	乙酸冰片酯 bornyl acetate	19.68	000076-49-3	0.61	0.62	—	—	0.35	—	—	—	—	0.24
12	硅烷二醇二甲酯 silanediol, dimethyl-	4.71	001066-42-8	—	—	—	1.62	1.87	—	—	—	—	1.48
13	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-,formate	32.70	000115-99-1	2.02	1.83	—	—	—	—	—	—	—	—
14	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	33.29	000084-69-5	2.95	1.26	1.92	—	0.32	0.63	0.22	2.05	1.32	1.59
15	酞酸二丁酯 dibutyl phthalate	35.12	000084-74-2	2.95	1.25	3.32	0.92	1.22	1.84	0.95	0.26	0.74	0.37
16	邻苯二甲酸二丁酯 phthalic acid, isobutyl octyl este	33.29	1000309-04-5	0.61	1.09	—	0.50	—	—	—	—	—	—
17	十五酸乙酯 pentadecanoic acid, ethyl ester	33.79	041114-00-5	—	—	—	—	—	0.28	—	0.15	0.36	0.17
18	肉豆蔻酸乙酯 tetradecanoic acid, ethyl ester	31.75	000124-06-1	—	—	0.20	—	0.19	0.34	—	0.29	0.67	0.31
19	亚油酸乙酯 linoleic acid ethyl ester	37.99	000544-35-4	—	—	0.63	1.05	1.97	5.65	5.33	7.40	21.95	24.27
20	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	34.41	000112-39-0	—	—	—	—	—	0.40	—	—	—	—
21	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	35.64	000628-97-7	—	0.46	1.55	1.36	1.90	5.26	4.00	5.29	16.05	13.68
22	E-11-棕榈酸乙酯 E-11-hexadecenoic acid, ethyl este	35.28	1000245-71-9	—	—	—	—	—	—	—	0.36	—	—
23	十六酸-2-甲基丙酯 hexadecanoic acid, 2-methylpropyl ester	37.79	000110-34-9	—	—	—	—	—	—	—	—	0.16	0.14
24	9-十六碳烯酸乙酯 ethyl 9-hexadecenoate	35.28	054546-22-4	—	—	—	—	—	0.41	0.28	—	1.60	1.10
25	反油酸乙酯 (E)-9-octadecenoic acid ethyl este	38.06	006114-18-7	—	—	0.56	—	—	—	—	—	—	—
26	硬脂酸乙酯 octadecanoic acid, ethyl ester	38.37	000111-61-5	—	—	—	—	—	—	—	—	0.43	0.47
27	苯甲酸十三烷基酯 benzoic acid, tridecyl ester	38.45	1000340-22-6	—	0.24	0.59	—	—	—	—	—	—	—
28	(1S-内型)-7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-醇乙酸酯 bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl-, acetate, (1S-endo)-bornyl acetate	19.68	005655-61-8	—	0.46	—	0.41	—	0.43	—	0.66	0.21	0.24
29	癸酸乙酯 decanoic acid, ethyl ester	22.55	000110-38-3	—	—	—	—	—	—	—	0.22	0.14	0.15
30	月桂酸乙酯 dodecanoic acid, ethyl ester	27.39	000106-33-2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15	0.12
31	香叶基丙酮 5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	24.00	003796-70-1	0.74	0.90	0.59	0.32	0.26	0.48	0.15	0.30	0.36	0.19
32	乙醇 ethanol	1.66	000064-17-5	—	1.75	5.60	22.89	28.66	8.65	14.34	8.90	7.65	12.70
33	异丁醇 1-propanol,2-methyl-	2.28	000078-83-1	—	—	—	—	—	—	—	5.63	5.03	—
34	苯乙醇 phenylethyl alcohol	14.64	000060-12-8	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18	0.43
35	2,3-丁二醇 2,3-butanediol	5.96	000513-85-9	—	—	—	—	0.41	—	—	—	—	—
36	(2R,3R) - (-) -2,3-丁二醇 2,3-butanediol, [R-(R*,R*)]-	6.00	024347-58-8	—	—	—	0.17	—	—	—	—	—	—
37	邻苯二甲酸 phthalic acid, hex-3-yl isobutyl ester	33.30	1000356-95-4	—	—	—	0.50	—	—	—	—	—	—
38	亚麻酸 linoleic acid	39.83	000506-21-8	—	—	—	—	—	—	—	—	0.23	0.16
39	癸醛 decanal	17.38	000112-31-2	—	0.23	—	—	—	—	—	—	—	—
40	金合欢基乙醛 4,8,12-tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	32.70	066408-55-7	—	2.02	2.61	0.33	—	2.36	—	0.19	—	—
41	二甲醚 dimethyl ether	7.12	000115-10-6	—	—	—	—	7.12	—	—	—	—	—
42	2-异丙基-5-甲基茴香醚 benzene, 2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)-	18.22	001076-56-8	—	—	—	—	—	—	—	0.16	—	—

荞麦未发酵面团和乳酸菌发酵荞麦面团均未检出醛类物质，经过酵母发酵48 h后会产生2-苯基巴豆醛，其呈霉香、花香、蜜甜香、可可、红茶的香气，也是发酵甜面酱中主要的醛类香气成分<sup>[29]</sup>。同类研究报道中、短链的酯类物质对香气的影响较大，能够赋予苦荞特殊的酯香，醛类具有脂肪香味。余丽等<sup>[30]</sup>研究中发现苦荞的挥发性成分以烷烃为主，可赋予苦荞清甜香味。

2.2 小麦发酵后芳香物质种类及含量变化

由表3可知，小麦面团经过GC-MS可检测出11种香气成分，包括烃类6种、酯类4种、酮类1种。其中衣兰烯、花柏烯、酞酸二丁酯、香叶基丙酮是小麦未发酵和发酵过程中共同产生的香气成分。发酵后香气成分种类增多，发酵过程中产生香气共31种。包括十四烷、7,11-二甲基-3-亚甲、癸烷、4,6-二甲基十二烷、4-二甲基十二烷、硅烷二醇二甲酯、十五酸乙酯、肉豆蔻酸



表4 SPME-GC-MS乳酸菌发酵小麦后香气成分及相对含量  
Table 4 SPME-GC-MS analysis of aroma compounds in lactic acid bacteria fermented wheat dough

序号	化合物名称	保留 时间/min	CAS号	相对含量/%									
				0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	12 h	24 h	
1	反- $\alpha$ -香柑油烯 <i>trans</i> - $\alpha$ -bergamotene	1.54	000513-85-9	0.89	—	—	—	—	1.54	2.25	0.87	1.66	
2	7,11-二甲基-3-亚甲-1,6,10-十二碳三烯 1,6,10-dodecatriene, 7,11-dimethyl-3-methylene-	24.16	077129-48-7	—	—	—	0.22	—	—	—	—	—	
3	衣兰烯 ylangene	24.72	014912-44-8	5.24	5.04	7.45	13.91	10.04	7.51	14.02	3.65	6.70	
4	花柏烯 spiro[5.5]undec-2-ene, 3,7,7-trimethyl-11-methylene-, (-)-	24.72	018431-82-8	0.51	0.49	1.02	1.38	1.04	1.01	1.46	0.41	0.93	
5	(+)-花侧柏烯 benzene, 1-methyl-4-(1,2,2-trimethylcyclopentyl)-, ( <i>R</i> )-	25.40	016982-00-6	0.45	0.45	0.81	0.92	0.92	0.76	1.11	0.38	0.73	
6	十六烷 hexadecane	27.50	000544-76-3	0.36	0.29	0.24	0.21	0.33	—	0.26	0.31	0.27	
7	乙酸冰片酯 bornyl acetate	19.67	000076-49-3	0.61	—	0.71	1.15	—	0.77	1.03	0.36	—	
8	(1 <i>S</i> -内型)-7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-醇乙酸酯 bicyclo[2.2.1]heptan-2-ol, 1,7,7-t	19.68	005655-61-8	—	0.51	—	—	0.74	—	—	—	0.56	
9	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, formate	32.70	000115-99-1	2.02	—	—	—	—	—	—	—	—	
10	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	33.29	000084-69-5	2.95	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	邻苯二甲酸二丁酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	33.30	000084-69-5	0.61	1.12	1.26	1.27	1.92	1.67	1.23	1.77	—	
12	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid, methyl ester	34.41	000112-39-0	—	—	—	—	—	—	—	0.26	—	
13	酞酸二丁酯 dibutyl phthalate	35.13	000084-74-2	2.95	5.90	3.67	2.58	0.95	0.62	0.97	1.24	—	
14	棕榈酸乙酯 hexadecanoic acid, ethyl ester	35.64	000628-97-7	—	—	—	0.19	—	—	—	0.26	—	
15	香叶基丙酮 5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, ( <i>E</i> )-	24.00	003796-70-1	0.74	0.49	0.45	0.54	0.46	0.06	0.18	0.35	—	
16	癸醛 decanal	17.38	000112-31-2	—	—	—	0.19	—	—	—	—	—	
17	( <i>E,E</i> )-2,4-癸二烯醛 2,4-decadienal, ( <i>E,E</i> )-	20.46	025152-84-5	—	—	0.65	0.72	—	0.8	0.66	0.82	0.62	
18	金合欢基乙醛 4,8,12-tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	32.70	066408-55-7	—	1.17	—	1.52	—	—	—	—	—	
19	2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基乙基)苯 benzene, 2-methoxy-4-methyl-1-(1-methylethyl)-	18.23	001076-56-8	—	—	—	0.28	—	—	—	—	—	

乙酯、亚油酸乙酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、E-11-棕榈酸乙酯、十六酸-2-甲基丙酯、9-十六碳烯酸乙酯、反油酸乙酯、硬脂酸乙酯、苯甲酸十三烷基酯、(1S-内型)-7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-醇乙酸酯、癸酸乙酯、月桂酸乙酯、乙醇、异丁醇、苯乙醇、2,3-丁二醇、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、邻苯二甲酸、亚麻酸、癸醛、金合欢基乙醛、二甲醚、2-异丙基-5-甲基茴香醚。随着发酵时间延长部分酯类和醇类物质呈现增加趋势,如亚油酸乙酯在酵母发酵小麦第24小时和第48小时相对含量分别为21.95%和24.27%,棕榈酸乙酯在酵母发酵小麦第24小时和第48小时相对含量分别为16.05%和13.68%,明显高于短时间发酵小麦产物。酵母发酵小麦3 h和4 h,产生乙醇相对含量达到较高值,分别为22.89%和28.66%,随着发酵时间延长,乙醇相对含量降低,在12 h和24 h产生异丁醇,在24 h和48 h之间产生苯乙醇。

由表4可知,小麦面团经过乳酸菌发酵后产生共有的成分有衣兰烯、花柏烯及(+)-花侧柏烯。3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇甲酸酯和邻苯二甲酸二异丁酯是小麦面团未发酵产生的特有香味成分。7,11-二甲基-3-亚甲-1,6,10-十二碳三烯、(1S-内型)-7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2-醇乙酸酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、癸醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、金合欢基乙醛、2-甲氧基-4-甲基-1-(1-甲基乙基)苯是发酵后产生的香气成分。

小麦经过酵母发酵后共产生19种酯类,是小麦经酵母发酵后主要香气成分。与未发酵小麦相比酯类物质种类增多,尤其发酵48 h,产生21种,可见荞麦和小麦经过酵母长时间发酵都会产生大量的酯类。与乳酸菌发酵小麦后产生酯类相比种类增多。小麦面团经过乳酸菌和酵母菌发酵后都产生了乙酸冰片酯、邻苯二甲酸二异丁酯、酞酸二丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯。除此之外,小麦面团经过酵母发酵后,共产生5种醇类物质,而经过乳酸菌发酵没有产生醇类物质。小麦经过2种菌发酵之后都产生香叶基丙酮、癸醛、金合欢基乙醛,其中香叶基丙酮作为一种具有木兰香味的香料,可用于调配日用香精,合成名贵香料及VE,目前已广泛应用于日化香精食品及医药行业<sup>[31]</sup>。癸醛香气青辛微甜,有似甜橙油与柠檬油以及玫瑰样和蜡香的后韵,0.000 5%以下时香味愉快<sup>[32]</sup>。(E,E)-2,4-癸二烯醛是乳酸菌发酵小麦中区别于荞麦特有的香气成分,属于脂链醛,具有青草香<sup>[33]</sup>。

经过GC-MS检测,谱库对比配比85%以上,未发酵荞麦面团检测出38种香气成分,酵母发酵荞麦检测出80种,乳酸菌发酵荞麦检测出63种,未发酵小麦面团检测出11种,酵母发酵小麦检测出42种,乳酸菌发酵小麦检测出17种,可以发现发酵后各个时段产生多种香气成分,各时段产生香气成分总数要高于未发酵面团所产生

的香气成分,而且无论面团是否经过发酵,荞麦面团产生的香气成分都要高于小麦面团的总数。Lin Liyun等<sup>[34]</sup>对比荞麦面包中所含有总挥发物含量要高于小麦面包的2~3倍,荞麦比小麦能够呈现出更多的特征香味物质。酵母发酵荞麦与酵母发酵小麦有18种共有成分,包括衣兰烯、十四烷、十六烷、(+)-花侧柏烯、反- $\alpha$ -香甘油烯、乙酸冰片酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、十五酸乙酯、亚油酸乙酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、十六碳烯酸乙酯、反油酸乙酯、硬脂酸乙酯、月桂酸乙酯、苯乙醇、2,3-丁二醇。乳酸菌发酵荞麦与乳酸菌发酵小麦有9种共有成分,包括反- $\alpha$ -香柑油烯、衣兰烯、花柏烯、(+)-花侧柏烯、十六烷、乙酸冰片酯、邻苯二甲酸二丁酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯。可见荞麦经过发酵后除有部分香气呈现与小麦相同,还会产生更多香气物质,进而赋予荞麦一定活性。相关报道鞣鞣荞麦制备醋工艺过程中,相对于其他工艺,在酒精发酵和醋酸发酵过程中产生更多挥发性成分,而保留一定的抗氧化能力<sup>[35]</sup>。Suzuki等<sup>[36]</sup>研究发现荞麦中脂肪酶和过氧化物酶与煮熟的荞麦面条中风味产生有密切的关系。在发酵过程中,荞麦与小麦香气成分变化区别或许与荞麦中酶的作用有密切关系,而荞麦中酶活性所产生的变化有待于进一步研究。

### 3 结论

用酵母菌和乳酸菌分别发酵荞麦面团和小麦面团,采用HS-SPME结合GC-MS法分析面团中挥发性活性成分变化,采用相对指数法和质谱检索对面团中挥发性成分进行定性分析。研究中对比分析了不同菌种分别发酵荞麦和小麦面团中香气成分差异,并分析荞麦和小麦面团香气成分差异以及在发酵过程中香气成分转化。

对比不同菌种发酵荞麦发现,荞麦在酵母发酵过程中共产生80种香气成分,在乳酸菌发酵过程中共产生63种香气成分,产生香气成分种类和个数具有明显差异。未发酵面团与酵母发酵荞麦过程中产生了17种共同成分,与乳酸菌发酵荞麦过程中产生8种共同成分。荞麦在发酵过程中香气种类增加,且成分发生转化。烃类和酯类是荞麦面团发酵过程中主要香气成分,烃类主要有单萜烯和倍半萜烯类。

对比不同菌种发酵小麦发现,小麦面团经过酵母和乳酸菌发酵后分别产生42种和17种香气成分。未发酵小麦面团与酵母和乳酸菌发酵小麦过程中分别产生4、3种共有成分。小麦经过酵母发酵后共产生19种酯类,是小麦经酵母发酵后主要香气成分,与未发酵小麦相比酯类物质种类增多。

酵母发酵荞麦与酵母发酵小麦有18种共有成分,乳

酸菌发酵荞麦与乳酸菌发酵小麦有9种共有成分,对比分析荞麦和小麦面团经过酵母长时间发酵都会产生大量的酯类,且荞麦面团在发酵前后产生的香气成分总数远高于小麦面团,呈现更多特征香味物质。

荞麦经过发酵得到的部分烯萜类和酯类具有一定功能活性,比如 $\beta$ -榄香烯、亚油酸乙酯、富马酸二甲酯等,对人体具有抗肿瘤、降血脂、预防动脉硬化等作用。从挥发性组分角度进一步证明荞麦具有较高功能活性及营养价值。进一步证明以荞麦为主食可以缓解人们膳食不平衡而带来的慢性疾病现状,为荞麦主食化应用提供理论依据。

### 参考文献:

- [1] 徐斌,王丹,张岚,等. 荞麦酵母发酵工艺优化及其发酵前后活性成分变化[J]. 食品与机械, 2017, 33(5): 194-197. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2017.05.039.
- [2] 欧阳泽智. 红曲霉荞麦的固态发酵及其产物降血脂作用的研究[D]. 延吉: 延边大学, 2012: 33-37.
- [3] 赵璐. 乳酸菌发酵荞麦苗汁工艺优化及其清除DPPH自由基作用研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2014: 13-18.
- [4] 王静波,赵江林,彭镰心,等. 苦荞发酵食品研究进展[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2013, 32(1): 9-11.
- [5] PLUTOWSKA B, WARDENCKI W. Aromagrams-aromatic profiles in the appreciation of food quality[J]. Food Chemistry, 2007, 101(2): 845-872. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.12.028.
- [6] 张莹. 几种食用菌风味物质的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2012: 3-4.
- [7] 张玉荣,高艳娜,林家勇,等. 顶空固相微萃取-气质联用分析小麦储藏过程中挥发性成分变化[J]. 分析化学, 2010, 38(7): 953-957. DOI:10.3724/SP.J.1096.2010.00953.
- [8] 林家永,高艳娜,吴胜芳,等. 顶空固相微萃取-气质联用分析稻谷挥发性成分[J]. 食品科学, 2009, 30(20): 277-282.
- [9] 周显青,曹健,陈复生,等. 法国小麦在中国馒头和面条中的应用初探[J]. 中国粮油学报, 2001, 16(1): 46-50.
- [10] RIANAW, JOHNDC, MICHAEL W. Changes in volatile components quality assessment of Northern-style Chinese steamed bread[J]. Journal of Cereal Science, 1995, 21(1): 49-55.
- [11] JANEŠ D, KANTAR D, KREFT S, et al. Identification of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) aroma compounds with GC-MS[J]. Food Chemistry, 2009 112(1): 120-124. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.05.048.
- [12] RICHTER J, SCHELLENBERG I. Comparison of different extraction methods for the determination of essential oils and related compounds from aromatic plants and optimization of solid-phase microextraction/gas chromatography[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(6): 2207-2217. DOI:10.1007/s00216-006-1045-6.
- [13] 李晓娇,刘忆明. 分段提取香茅草精油及其对食用油脂的抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2015, 36(4): 237-241. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2015.04.043.
- [14] 佟恩娟. 榄香烯对缺氧肺癌细胞的放射增敏作用与mTOR及HIF-1 $\alpha$ /Survivin通路的相关性研究[D]. 大连: 大连医科大学, 2013: 30-32.
- [15] 高允允. 微生物生物合成榄香烯前体-吉马烯研究[D]. 杭州: 杭州师范大学, 2012: 1-5.
- [16] 康建波. 玉米油合成亚油酸乙酯试验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013: 1-12.

- [17] 戚春杰. 催化合成乙酸松油酯研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(10): 44-50. DOI:10.3969/j.issn.1009-8348.2011.10.012.
- [18] UGLIANO M, HENSCHKE P A. Yeasts and wine flavour[M]//Wine chemistry and biochemistry. New York: Springer, 2009: 313-392.
- [19] 凌关庭, 王亦云, 唐述潮. 食品添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 158.
- [20] 林钥铭. 青梅果酒发酵菌株筛选及工艺研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2014: 39-40.
- [21] 龙卓珊. 广式腊肠风味形成机理及贮藏期变化研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010: 24-34.
- [22] 夏亚男. 红枣白兰地香气成分及影响因素研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2014: 40-43.
- [23] 莫芳. 富马酸二甲酯/交联壳聚糖微球的研究及其在荔枝保鲜中的应用[D]. 南宁: 广西大学, 2016: 1-13.
- [24] 刘佳奇, 熊涛, 李军波, 等. 乳酸菌发酵茶饮料的工艺优化及其发酵前后香气成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(8): 109-114. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201608020.
- [25] 李凤, 王道平, 崔伟, 等. 黔产金荞麦挥发性成分研究[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2013, 26(1): 54-56. DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2013.01.013.
- [26] 陈琴华, 李鹏, 朱军. 气相色谱-质谱联用法测定鱼腥草中甲基正壬酮的含量[J]. 医药导报, 2011, 30(12): 1642-1643. DOI:10.3870/yydb.2011.12.032
- [27] 蒋伟鑫. 温湿度动态变化过程中不同含水量稻谷储运特性研究[D]. 南京: 南京财经大学, 2016: 50.
- [28] 李维妮, 郭春锋, 张宇翔. 气相色谱-质谱法分析乳酸菌发酵苹果汁香气成分[J]. 食品科学, 2017, 38(4): 146-154. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201704024.
- [29] 赵兴秀, 何义国, 吴华昌. 7种市售甜面酱香味成分分析研究[J]. 中国调味品, 2014, 39(3): 107-111. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2014.03.027.
- [30] 余丽, 王灼琛, 程江华, 等. SDE/SPME-GC-MS分析苦荞的挥发性香气成分[J]. 中国酿造, 2015, 34(2): 148-152. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2015.02.033.
- [31] 刘先章, 胡樨萼, 蒋同夫, 等. 合成香叶基丙酮的研究[J]. 林产化学与工业, 1997, 17(3): 25-32.
- [32] 李贞子, 杨具田, 祁高展. 兰州大尾羊肉挥发性风味组分研究[J]. 食品与机械, 2016, 32(12): 50-54. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2016.12.011.
- [33] 谢建春, 孙宝国, 郑福平. 超临界CO<sub>2</sub>萃取氧化羊脂中的挥发性香味成分[J]. 食品科学, 2009, 30(18): 168-171.
- [34] LIN L Y, HSIEH Y J, LIU H M, et al. Flavor components in buckwheat bread[J]. Journal of Food Processing & Preservation, 2009, 33(6): 814-826. DOI:10.1111/j.1745-4549.2008.00313.x.
- [35] WANG A, ZHANG J, LI Z. Correlation of volatile and nonvolatile components with the total antioxidant capacity of tartary buckwheat vinegar: influence of the thermal processing[J]. Food Research International, 2012, 49(1): 65-71. DOI:10.1016/j.foodres.2012.07.020.
- [36] SUZUKI T, KIM S J, MUKASA Y J, et al. Effects of lipase, lipoxygenase, peroxidase and free fatty acids on volatile compound found in boiled buckwheat noodles[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2010, 90(7): 1232-1237. DOI:10.1002/jsfa.3958.