即食豆干加工过程中挥发性风味物质的研究

叶韬[1]，王云[1]，尹琳琳[1]，朱峰[1]，程雨薇[1]，颜守保[1]，顾永忠[2]，陆剑锋[3]
（1.淮南师范学院生物工程学院，安徽淮南 232038）（2.安徽八公山豆制品有限公司，安徽寿县 232200）
（3.合肥工业大学生物与食品工程学院，安徽合肥 230009）

摘要：为研究加工工艺对即食豆干挥发性风味物质的影响，采用固相微萃取（SPME）结合气相色谱-质谱联用（GC-MS）对即食豆干各工艺阶段风味物质进行定性和定量分析。结果表明：在原料、卤制、油炸和杀菌的样品中分别检测出44种、62种、56种、53种物质，含量分别是2560.84 μg/kg、3168.53 μg/kg、2277.82 μg/kg、937.64 μg/kg，醛类、醇类、酮类、烷烃类以及其它类构成即食豆干的风味成分；卤制能降低腥味醇类物质含量，增加香气醛类、酮类和其它类物质的含量，使豆干具有焦糖香气，甜香及香辛料香；油炸后具有特征香气的醛类、酮类和醇类等物质含量均有所下降，特征香气成分损失严重；特征风味物质在杀菌后进一步损失，且最终产品中重要豆腥味物质正己醛、1-辛烯-3醇的相对含量（32.63%）较高。因此，即食豆干的加工工艺可进行适当改良，以期获得更高品质的即食豆干产品。

关键词：豆干；即食；挥发性物质；风味；固相微萃取；气相色谱-质谱联用
文章篇号：1673-9078(2016)6-271-280 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.6.042

Volatile Compounds from Ready-to-eat Dried Soybean Curd (Tofu) During Processing

YE Tao[1], WANG Yun[1], YIN Lin-lin[1], ZHU Feng[1], CHENG Yu-wei[1], YAN Shou-bao[1], GU Yong-zhong[2], LU Jian-feng[3]
(1.College of Bioengineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China)
(2.Anhui Bagongshan Bean Foods Product Co., Shouxian 232200, China)
(3.College of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009 China)

Abstract: In order to study the effect of processing on the volatile content of ready-to-eat dried soybean curd, the volatile components at each stage of processing were identified and quantified by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). The results showed that 44, 62, 56, and 53 types of compounds were identified in raw materials, marinated tofu, fried tofu, and sterilized tofu with the content of 2560.84 μg/kg, 3168.53 μg/kg, 2277.82 μg/kg, and 937.64 μg/kg, respectively. The volatile compounds in ready-to-eat dried soybean curd consisted of aldehydes, alcohols, ketones, alkanes, and other compounds. Marinating could decrease the content of alcohols with disagreeable smell and increase the content of aldehydes, ketones, and other compounds with favorable flavors, resulting in a caramel, sweet, and spicy aroma. After frying, the content of aldehydes, alcohols, and ketones with characteristic aromas decreased, causing a serious loss of characteristic aroma in fried tofu. The aroma compounds were further lost after sterilization, and the relative content of hexanal and 1-octen-3-ol that are mainly responsible for the beany flavor were high (32.63%) in the final product. Therefore, the processing of ready-to-eat dried tofu can be appropriately modified to obtain a higher quality product.

Key words: dried soybean curd; ready-to-eat; volatile components; flavor; solid-phase microextraction (SPME); gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

收稿日期：2015-07-28
基金项目：国家星火计划项目（2012GA710082）；淮南市科技计划项目（2010A0100304）
作者简介：叶韬（1988-），男，助教，研究方向：豆制品质量安全控制
通讯作者：陆剑锋（1976-），男，博士，教授，研究方向为农（水）产品加工及贮藏；王云（1977-），男，博士，副教授，研究方向为农（水）产品加工及贮藏

大豆是一种富含酚类、脂质的优质植物蛋白资源，为最重要的食品原料之一[1]。市场上90%的大豆蛋白质是以豆腐产品的形式进行消费，豆腐是用合适的凝固剂将大豆蛋白质凝固后得到具有一定质构的食品[2]。豆腐不仅含有丰富的蛋白质、维生素B以及钙、镁、铁等元素，还含有一定量的生物活性物质，是一种营养价值高、保健效果好的健康食品[3]。研究表明，

长期食用豆腐能够能降低癌症的发病率、减缓衰老[1]。因此，起源于中国的豆腐日渐兴盛于韩国、日本乃至全世界。然而，豆腐含水量较高、营养物质丰富，易于微生物繁殖而导致腐败，即便在冷藏条件下的货架期也只有 2~3 d[4]，这严重制约了豆腐的市场流通，也限制了豆制品加工企业的发展。

目前，能延长保质期、方便贮运的豆腐深加工产品主要有腐乳和即食豆干产品等。但腐乳产品的含盐量较高，仅仅被当做调味品进行消费[5]，影响了腐乳产品的市场和销量。相比较而言，即食豆干产品不仅美味健康，而且休闲方便，尤其适合年轻群体消费，有着良好的市场发展前景。将原料白干卤制调味、风干、真空包装，并进行高温杀菌是豆制品企业加工即食豆干的常用加工方法，有时为改善豆干的质构和色泽，也会在卤制后进行油炸。香气是即食豆干产品质量性状的重要评价指标之一，将直接影响即食豆干的市场认可度，因此，对食品的重要特征风味成分进行研究，有利于稳定产品质量、提高产品品质[6]。然而，国内外学者对于即食豆干香气成分的相关研究较少。鉴于此，本研究采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用（HS-SPME-GC-MS），结合保留指数定性法对即食豆干各工艺阶段的挥发性风味物质进行定性分析，使用内标法进行定量分析，并对挥发性风味物质的变化进行分析，以期为即食豆干品质的提升及工艺的改进提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

即食豆干，取自安徽八公山豆制品有限公司；2,4,6-三甲基吡啶标准品（TMP），美国 Sigma 公司；C_7 -C_{40} 正构烷烃混合物标准品（溶于正己烷，浓度为 1000 μg/mL），美国 Sigma 公司。

1.2 仪器与设备

Scion sq456-gc 气相色谱-质谱联用仪（GC-MS），美国 Bruker Daltonics 公司；50/30 μm DVB/CAR/PDMS（二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷）萃取头、手动固相微萃取（SPME）进样器，美国 Supelco 公司；15 mL EPA/VOA 螺口样品瓶，美国 SuperTech 公司；DB-5MS 毛细管色谱柱，美国 Agilent 公司；DZ 型真空包装机，万昌隆包装机电有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 即食豆干加工工艺

将白干原料（5.0 cm×5.0 cm×0.3 cm）投料至夹层锅中，100 ℃卤制 60 min，捞出沥干；置于油炸锅中，110 ℃油炸处理 10 min，捞出沥油；置于传送带上风干至表面干燥；将风干后的豆干进行真空包装，并将包装好的豆干产品置于高压蒸汽灭菌锅中，121 ℃灭菌处理 30 min 后得到即食豆干成品。

1.3.2 样品的采集

分别取原料白干、卤制、油炸、高温灭菌 4 个工艺点的豆干样品，真空包装后，4 ℃储藏至备用。

1.3.3 顶空固相微萃取

将初次使用的萃取头置于气相色谱的进样口中，在 270 ℃下活化 1 h，老化至无干扰峰出现。样品在室温下迅速绞碎成 2 mm~3 mm 大小的颗粒，称取 2.0 g 样品至螺口瓶中，加入 1 μL 的 TMP（作为定量内标），迅速加盖密封垫和铝帽，然后插入 SPME 针管，推出纤维头，调整萃取头位置使纤维头位于样品上方但不与样品接触，60℃恒温水浴，萃取 40 min，推入纤维头，拔出 SPME 针管，插入气相色谱进样口，推出纤维头，解析 3 min[7]。

1.3.4 GC /MS 检测条件

色谱条件：色谱柱为 DB-5MS（30 m×0.25 mm，0.25 μm）；载气：氦气；柱流量：1 mL/min；进样口温度：250 ℃，不分流进样；起始温度为 40 ℃，保持 2 min，以 6 ℃/min 升至 120 ℃，保持 5 min，以 8 ℃/min 升至 200 ℃，保持 2 min，再以 10 ℃/min 升至 250 ℃，保持 8 min。

质谱条件：接口温度 250 ℃；离子源温度 230 ℃；四级杆温度 150 ℃；电离方式：EI；电子能量：70 eV；质量扫描范围 45 amu/s~450 amu/s。

1.3.5 定性定量方法

定性方法：未知化合物经计算机检索，与 NIST library（107k compounds）和 Wiley Library（320k compounds，version6.0） 相匹配，取匹配度和纯度大于 800（最大值 1000）的化合物进行质谱定性。同时，利用 C_7~C_{40} 正构烷烃混合物标准品在相同 GC-MS 条件下的保留时间（retention index，RI）、结合待测组分的保留时间，来确定各组分 RI 值，将 RI 值与文献比较，进一步对未知化合物进行保留指数定性。RI 计算公式为[8]：

$$RI = 100n + 100 \times \frac{t_R - t_{Rn}}{t_{Rn+1} - t_{Rn}}$$

上式中：n 和 n+1 分别代表未知物出峰前后的正构烷烃物质碳原子数；t_{Rn} 和 t_{Rn+1} 分别为相应正构烷烃在该试验条件下的保留时间/min；t_R 为未知物在气相色谱中的保留时间，且（t_{Rn}<t_R<

t_{Rn+1}）/ min。

定量方法：各挥发性风味物质成分的绝对含量根据其在总离子图的峰面积与内标的峰面积进行比较，结果表示为“μg TMP /kg”[5]。

1.3.6 数据处理与分析

数据结果均为 3 次重复试验的平均值，并用 Excel 和 SPSS16 软件进行数据处理和分析。

2 结果与分析

豆干原料及即食豆干在卤制、油炸、杀菌等加工操作单元的 GC/MS 图谱如图 1 所示。由图 1 可知，采用 HS-SPME-GC-MS 方法得到的即食豆干挥发性组分的分离效果和出峰图谱较好，适用于本文后续的挥发性成分分析鉴定。各阶段的挥发性成分的组成及绝对含量见表 1。由表 1 可知，从即食豆干的主要工艺阶段中共鉴定出 99 种挥发性风味成分，包括醛类（27 种）、醇类（22 种）、酮类（9 种）、烷烃类（18 种）、其它类（22 种）。

2.1 原料白干的挥发性风味物质

原料白干共检测出 44 种化合物，包括 17 种醛类（含量为 1325.13 μg/kg），12 种醇类（含量为 944.41 μg/kg），7 种酮类（含量为 106.38 μg/kg），3 种烷烃类（含量为 118.36 μg/kg），5 种其它类（含量为 66.48 μg/kg）。

醛类是原料白干的主要香气物质（相对含量为 51.75%），其中 11 种醛类（正己醛、（E）-2-己烯醛、正庚醛、苯甲醛、正辛醛、（E,E）-2,4-庚二烯醛、壬醛、（E）-壬烯醛、（E,E）-2,4-壬二烯醛、（Z）-2-癸烯醛、（E,E）-2,4-癸二烯醛）也在包装豆腐[3]和未发酵豆腐[5]中被检测出。醛类物质主要是由于大豆中的脂肪氧化酶催化分解亚油酸和亚麻酸而产生的[12]，亚油酸分解产生正己醛、正庚醛、（E,E）-2,4-癸二烯醛，亚麻酸降解生成正辛醛、壬醛，十八烯酸则产生（E,E）-2,4-庚二烯醛[5]。原料白干中的醛类物质由于阈值较低，对豆干产品的香气影响较大[13]，一部分醛类的气味容易被人们接受而被定义为香味物质，另一部分醛类物质不能被接受而被定义为豆腥味物质。香味物质主要有苯甲醛（樱桃或杏仁味）、（E,E）-2,4-癸二烯醛（油炸薯片味）、壬醛（糖果味、芳香味）、辛醛（油脂味、坚果味）[9]，但有部分醛类，如具有青草味的正己醛、草本味的（E）-2-己烯醛、青草味的正庚醛、霉味和蘑菇味的（E,E）-2,4-庚二烯醛[4]等，被认为是豆类产品中的不良气味，其中正己醛是一种重要的豆腥味物质[10]，它也是豆浆、大豆组织蛋白中不良风味的主要物质[9]。白干中香味物质醛类的总含量为 604.86 μg/kg，腥味物质醛类的总含量为 500.61 μg/kg，由此可见，具有香味物质的醛类含量高于腥味物质。

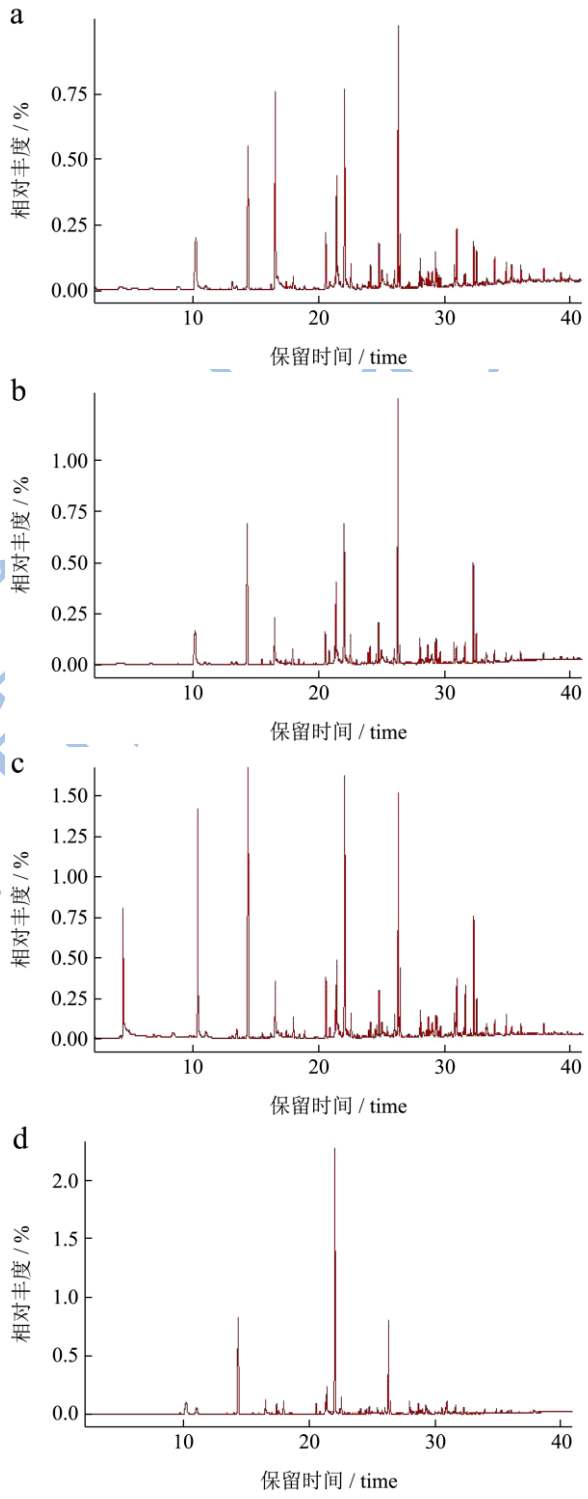


图 1 即食豆干样品在加工步骤中 GC/MS 总离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram (TIC) of ready-to-eat dried soybean curd samples in different processing stages by GC/MS

注：a. 豆干原料，b. 卤制后，c. 油炸后，d. 杀菌后。

表 1 即食豆干加工过程中风味物质的种类及其含量

Table 1 Chemical constituents of volatile flavor compounds and content of ready-to-eat dried soybean curd samples in different processing stages

化合物名称[a]	保留时间	保留指数[b] RI/RI*	定性方法[c]	绝对含量/(μg/kg)[d]				气味描述
				原料	卤制	油炸	杀菌	
醛类（27）								
正己醛*	14.35	803.82/808	MS，RI	448.42	528.13	644.68	251.03	青草腥味[4]
糠醛**	15.52	836.47/829	MS，RI	ND[e]	18.55	9.03	ND	谷物焙烤香气[9]
（E)-2-己烯醛*	16.18	855.14/845	MS，RI	12.54	9.97	6.98	ND	青草味、豆腥味[4]
正庚醛*	17.97	903.94/897	MS，RI	29.73	48.65	36.13	25.82	青草腥味[9]
5-甲基糠醛**	20.87	968.22/950	MS，RI	ND	41.96	20.68	5.97	甜香、焦糖香[10]
苯甲醛**	21.30	977.58/979	MS，RI	24.15	56.38	11.96	24.63	樱桃或杏仁香气[4]
(E)-2-戊烯醛	22.29	999.65/730	MS，RI	ND	8.14	ND	ND	
正辛醛**	22.56	1002.24/992	MS，RI	58.35	83.89	41.85	31.55	油脂味、坚果味[9]
2-乙基-2-己烯醛	22.80	1013.08/1011	MS，RI	ND	6.86	ND	6.18	
（E,E）-2,4-庚二烯醛*	23.05	1019.05/990	MS , RI	9.92	11.93	6.18	ND	难闻的青草味[4]
苯乙醛**	24.64	1060.96/1048	MS , RI	ND	26.48	18.39	8.93	令人愉快的花香、玫瑰香[4]
(E)-2-辛烯醛	24.79	1066.32/1041	MS , RI	ND	103.54	70.56	11.13	
壬醛**	26.32	1108.72/1102	MS，RI	437.78	585.09	326.43	135.48	糖果味、芳香味[9]
（E）-壬烯醛	28.09	1168.37/1142	MS，RI	44.48	55.91	39.72	8.11	
4-乙基苯甲醛	28.56	1184.23	MS	12.34	23.83	22.12	2.54	
癸醛**	29.29	1210.64/1204	MS，RI	58.29	46.48	29.58	28.27	略带青草味的芳香[9]
（E,E）-2,4-壬二烯醛*	29.70	1226.93/1183	MS , RI	16.21	25.94	14.34	ND	难闻的谷物味[9]
（z）-2-癸烯醛	30.78	1269.65/1270	MS，RI	40.09	49.87	33.46	5.04	
十一醛	30.90	1274.91/1281	MS，RI	15.42	4.53	ND	ND	
（E,E）-2,4-十二碳二烯醛	31.66	1304.62	MS	19.32	ND	ND	ND	
（E,E）-2,4-癸二烯醛**	32.33	1331.74/1314	MS，RI	84.58	244.04	166.61	11.24	油炸薯条香气[4]
桃醛	33.52	1380.13	MS	5.42	ND	ND	ND	
椰子醛	33.83	1392.05	MS	ND	4.64	ND	ND	
十二醛	34.35	1416.34/1397	MS，RI	8.32	ND	ND	ND	
醇类（22）								
4-甲基环己醇	10.99	703.54	MS	19.52	11.51	19.94	ND	
正戊醇	13.11	766.92/767	MS，RI	32.38	10.29	8.31	3.54	
正己醇*	16.53	864.74/866	MS，RI	495.71	143.08	91.09	26.74	青草豆腥味[4]
正庚醇	20.88	968.32/974	MS，RI	13.54	ND	ND	ND	
1-辛烯-3-醇*	21.42	980.24/983	MS，RI	249.32	240.58	134.15	55.52	蘑菇味、青草豆腥味[4]
环己醇	21.68	986.27/969	MS，RI	ND	15.44	ND	ND	
2-乙基己基-2-烯醇	21.69	986.34	MS	ND	ND	ND	6.41	
3-辛醇**	22.17	996.58	MS	2.69	3.46	2.48	4.63	类似香瓜、坚果和柑橘香[4]
2-乙基己醇**	23.47	1030.84/1020	MS，RI	7.48	3.09	ND	ND	油脂香、甜香、轻微的玫瑰香[10]
2-癸烯-1-醇	25.14	1075.44	MS	18.82	20.03	ND	ND	

转下页

接上页

2-壬烯-1-醇	26.04	1099.37/1078	MS，RI	40.13	ND	ND	ND	
小茴香醇**	27.33	1142.74	MS	ND	13.05	ND	ND	樟脑、茴香香气[11]
(E)-2-十三烯醇	28.32	1176.14	MS	ND	13.92	ND	ND	
2-丁基辛醇	29.03	1200.04	MS	ND	36.32	28.83	ND	
α-松油醇**	29.38	1214.23	MS	34.41	33.64	32.79	7.38	丁香香料味[16]
2-己基-1-癸醇	30.91	1274.74	MS	16.13	ND	ND	ND	
（E）-2-十二烯醇	31.15	1284.29	MS	ND	2.04	ND	ND	
4-乙基愈创木酚**	31.30	1289.91/1278	MS，RI	ND	45.32	30.46	16.28	辛香、烟熏气味、酱油香[4]
3-苯基-2-丙炔-1-醇	31.48	1297.51	MS	ND	ND	6.74	ND	
2-己基-1-辛醇	33.14	1364.72	MS	ND	5.73	ND	ND	
丁香酚**	33.34	1372.47/1374	MS，RI	ND	40.48	29.49	3.03	香料丁香香气[10]
雪松醇	39.32	1675.54/1655	MS，RI	14.43	7.48	3.58	ND	
酮类（10）								
2-庚酮**	17.41	889.71/877	MS，RI	14.25	12.43	12.54	18.83	香料香、果香、肉桂香[4]
2,5-己二酮	21.53	982.69	MS	41.38	45.58	21.37	7.79	
2-辛酮	21.91	991.24/969	MS，RI	4.73	12.52	5.04	5.83	
3-辛烯-2-酮	23.96	1044.04/1016	MS，RI	16.14	35.78	15.46	5.03	
苯乙酮**	25.44	1083.45/1077	MS，RI	21.15	13.33	14.43	13.61	轻微的肉香[9]
2-壬酮	25.80	1092.94/1094	MS，RI	ND	5.22	4.61	4.86	
3,5-辛二烯-2-酮**	26.04	1099.35	MS	ND	46.83	ND	ND	咖啡香、糊香[19]
1-（3-丁基环氧乙烷）-乙酮	28.71	1189.31	MS	25.82	49.24	27.08	13.16	
2-癸酮	28.86	1194.34/1175	MS，RI	8.83	9.73	7.21	2.86	
环癸酮	30.92	1275.07	MS	ND	15.04	ND	ND	
烷烃类（18）								
1,2-环氧环辛烷	22.29	999.74	MS	ND	ND	6.42	ND	
2,6 二甲基壬烷	23.21	1024.16	MS	ND	ND	ND	1.83	
十一烷	24.48	1057.94	MS	ND	ND	14.52	7.79	
3,3-二甲基已烷	24.70	1063.58	MS	ND	ND	ND	2.42	
2,4-二甲基庚烷	24.70	1063.64	MS	ND	ND	22.28	ND	
3,5-二甲基辛烷	26.04	1099.48	MS	ND	ND	38.39	10.01	
癸烷	26.23	1105.74/1093	MS，RI	ND	ND	9.53	ND	
正十五烷	30.19	1246.31	MS	ND	ND	ND	2.03	
3,5-二甲基辛烷	30.36	1252.93	MS	ND	ND	ND	1.92	
2,6-二甲基癸烷	30.48	1253.24	MS	ND	ND	3.89	ND	
3,3-二甲基已烷	30.58	1261.46	MS	ND	ND	5.28	3.57	
十三烷	31.53	1299.41	MS	13.03	ND	ND	ND	
十六烷	32.09	1321.83	MS	ND	ND	8.52	2.08	
4,6-二甲基十一烷	32.80	1350.56	MS	ND	ND	7.46	ND	
十四烷	34.00	1399.44	MS	43.22	45.68	ND	21.19	
2,6,10-三甲基月桂烷	35.29	1464.57	MS	ND	ND	4.04	ND	
2-甲基癸烷	35.90	1490.64	MS	ND	ND	ND	3.28	
十九烷	36.09	1499.93	MS	62.24	ND	16.04	23.98	

转下页

接上页

其它类（13）								
2-乙基呋喃	11.02	704.24/692	MS，RI	ND	ND	ND	5.41	
2-正丙基呋喃	14.00	793.64/788	MS，RI	ND	ND	2.88	6.17	
2-正丁基呋喃	17.59	894.61/887	MS，RI	ND	5.79	5.68	8.18	
2-乙酰基呋喃	18.45	914.91/891	MS，RI	ND	17.23	8.54	2.43	
(E)-2-(2-戊烯基)呋喃	22.42	1002.91/986	MS，RI	ND	4.53	ND	9.32	
2-正己基呋喃	25.90	1095.64/1081	MS，RI	ND	ND	ND	1.54	
甲苯	13.46	777.31/777	MS，RI	14.74	11.25	22.69	9.57	
对二甲苯	17.03	878.84/875	MS，RI	ND	18.52	ND	ND	
2-甲基-3-乙基-1,3-己二烯	24.11	1047.94/1031	MS，RI	10.57	25.28	49.47	49.07	
(E)-3-壬烯	25.02	1072.34	MS	ND	42.86	ND	ND	
邻-1,3,8-薄荷三烯	27.02	1138.41	MS	ND	5.26	4.24	ND	
1,2-二甲基-3-乙基苯	27.08	1134.23/1094	MS，RI	7.68	7.48	ND	2.83	
邻-异丙基苯	27.09	1131.74/1022	MS，RI	ND	ND	ND	1.63	
2-乙基对二甲苯	27.70	1155.54	MS	11.28	ND	ND	ND	
萘	29.55	1220.84/1185	MS，RI	22.37	14.64	11.64	ND	
1-亚甲基-1H-茚	29.57	1121.64	MS	ND	ND	ND	6.43	
壬酸烯丙酯	31.06	1280.82	MS	ND	5.31	ND	ND	
茴香脑''	31.67	1304.87	MS	ND	46.08	36.78	14.19	八角香料香气[10]
巴伦西亚橘烯''	35.36	1464.74	MS	ND	36.14	ND	ND	类似柑橘汁香气[16]

注：a中'表示腥味成分，''表示即食豆干的香气成分；b中RI为本研究得到的保留指数，RI*为文献值；c中MS为质谱定性，RI为保留指数定性；d中含量单位为μg TMP /kg；e中ND表示化合物未检测出。

醇类也是白干香气的重要组成部分，原料中的正己醇（刺鼻的青草味）、1-辛烯-3 醇（发霉的蘑菇味）是豆腥味的重要物质[14]，也来源于酶催化氧化亚油酸和亚麻酸[15]。它们也存在于大豆原料、大豆油以及豆浆中，Wilkens 等[12]认为豆浆中的 1-辛烯-3 醇可能是豆浆加工过程中的浸豆工艺产生的，当其阈值浓度在 0.5 ppm~1.0 ppm 时可使豆浆具有发霉的不良气味。白干中具有香气的醇类物质有 α-松油醇、3-辛醇，它们也在酶催化成熟的腐乳中被检测出[5]，α-松油醇是一种具有丁香味的萜类化合物，是柑橘汁的主要香气成分之一[16]；3-辛醇具有类似香瓜、柑橘香气的醇类化合物，2-乙基己醇具有油脂香、甜香和轻微的玫瑰香[10]。由表 1 可知，原料白干中的腥味物质正己醇、1-辛烯-3 醇含量较高，分别为 495.71 μg/kg 和 249.32 μg/kg ，而香气物质 α-松油醇、2-乙基己醇和 3-辛醇含量较少，分别为34.41 μg/kg、7.48 μg/kg 、2.69 μg/kg。由此可见，醇类物质中腥味物质含量高于香气成分。

酮类物质属于豆干中的香气物质，主要产生于白干加工过程中的氨基酸分解或者是美拉德反应[15]。酮类物质中，2-庚酮具有果香、类似于桂皮的香料味，它也存在于豆瓣酱、豆浆和纳豆中[5]。苯乙酮具有轻微的肉香味，豆浆中也含有此种物质[9]。由于酮类物质的总含量（106.38 μg/kg）较低，因而对豆干香气的总体贡献不大，这与 Moy 等[5]对未发酵的豆腐香气成分的研究结果相似。

白干的挥发性风味物质还检测出十三烷、十四烷、十九烷等 3 种烷烃类，烷烃的香气阈值较高，气味活性较低，对白干的风味贡献较小[17]。综上，原料白干香气较复杂，主要呈现果香、油脂香，同时也有一定的豆腥味。

2.2 加工工艺对即食豆干特征风味物质的影响

即食豆干挥发性风味物质总含量和种类在各工艺点的变化见图2a。原料中风味物质的总含量为2560.84 μg/kg，种类为 44 种，卤制能显著增加豆干香气成分的含量和种类（$p<0.05$），卤制后其风味物质的种类增加至 62 种，总含量上升为 3168.53 μg/kg。而卤豆干经油炸、杀菌工艺后，风味物质的含量和种类呈现下降趋势，油炸后豆干中检测出 56 种物质，总含量下降至 2277.82 μg/kg，杀菌后豆干的风味物质含量进一步下降至 937.64 μg/kg，种类也减少至 53 种。

醛类、醇类、酮类、烷烃类及其它类物质是构成

即食豆干香气成分的主要物质，其含量和种类的变化见图 2b-f。豆干加工过程中，醛类物质的含量和种类在卤制后有所增加，而后呈现下降趋势；醇类物质的含量呈现下降趋势，但是醛类物质的种类在卤制后显著增加（$p<0.05$），而后呈现下降趋势；酮类物质含量和种类的变化趋势与醛类相似，只是卤制过程中增加幅度较大；烷烃类物质的含量和种类在卤制后有所减少，在油炸后显著增加（$p<0.05$）；卤制后其它类物质含量和种类显著增加，油炸后有所下降，高温杀菌能降低其它物质的含量却增加了风味物质的种类。

2.2.1 卤制对豆干挥发性风味物质的影响

卤制工艺在豆干加工中起到调味、煮制的作用。在卤制后的豆干中共检测出 63 种挥发性风味物质，包括 17 种醇类（含量为 645.23 μg/kg），22 种醛类（含量为 1991.88 μg/kg），9 种酮类（含量为 245.51 μg/kg），1 种烷烃类（含量为 45.68 μg/kg），13 种其它类物质（含量 240.24 μg/kg）。醛类物质的总含量从 1325.13 μg/kg 增加至 1991.88 μg/kg，种类从 17 种增加至 23 种。豆腥味物质正己醛、(E)-2-己烯醛、正庚醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛的总含量有所增加，由 500.61 μg/kg 上升至 550.04 μg/kg。新产生的醛类化合物中，具有甜香的糠醛、焙烤及焦糖香气的 5-甲基糠醛、花香的苯乙醛[15]能够增加卤制豆干的香气，糠醛、苯乙醛也在克东腐乳发酵过程中被检测出来[18]，其中糠醛和 5-甲基糠醛产生于美拉德反应和焦糖化反应[15]。卤制后，具有香气的醛类物质的总含量由 604.86 μg/kg 增加至 1030.03 μg/kg。

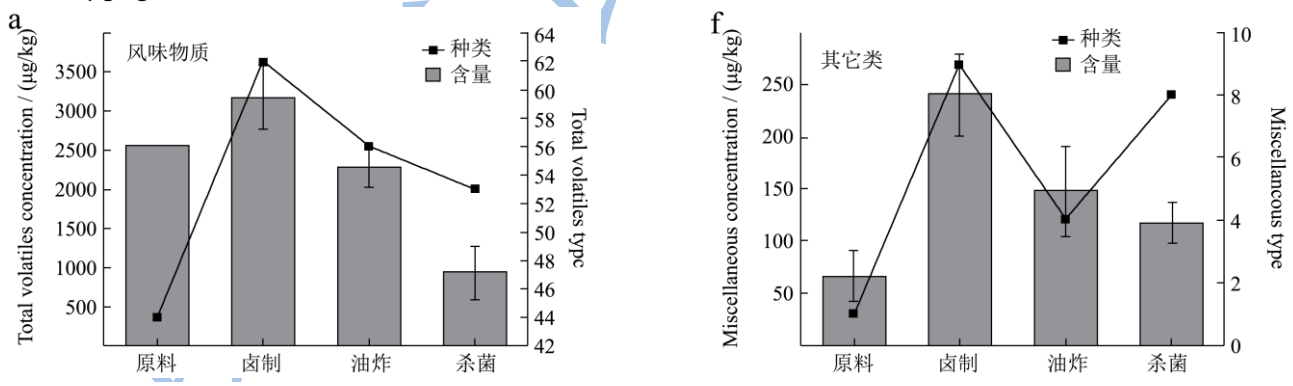


图 2 即食豆干加工过程中挥发性风味物质含量和种类

Fig.2 Content and types of volatiles in ready-to-eat dried soybean curd samples during processing

醇类物质的总含量从 944.41 μg/kg 下降至 645.23 μg/kg，种类由 12 种增加至 17 种。豆腥味物质正己醇（青草味）从 495.71 μg/kg 减少到 143.08 μg/kg，含量显著下降（$p<0.05$），但 1-辛烯-3 醇（蘑菇味）的含量变化不大。香味物质 α-松油醇（丁香味）、3-辛醇（柑橘味）的含量变化不显著。新产生的醇类物质当中，

丁香酚具有强烈的丁香香气，在丁香精油中被发现，是香辛料茴香的重要成分[10]。4-乙基愈创木酚具有辛香、木香、丁香香味、烟熏气味等香气，是大豆酿造酱油的主要香气成分之一[4]。小茴香醇呈现樟脑、茴香等香气，是小茴香种子的重要香气，它也在药香型董酒中被检测出来[11]。酮类物质的总含量由 106.38 μg/kg 增加至 245.49 μg/kg，也新产生 3 种酮类物质，其中 3,5-辛二烯-2-酮是多不饱和脂肪酸氧化的产物，张文灿等[19]利用气相色谱嗅闻技术将其描述为咖啡豆奶香气、糊香，被定义为豆奶的香味物质。

卤制后，其它类物质的含量和种类均增加，新增加了 3 种呋喃类化合物，分别是 2-正丁基呋喃、2-乙酰基呋喃、(E)-2-(2-戊烯基)呋喃，呋喃化合物也来自于美拉德反应和焦糖化反应[3]。新增的茴香脑具有八角香料香气，是八角精油的主要成分，新增的巴伦西亚橘烯具有类似于柑橘的香气，可能是来自陈皮的物质[10]。

熬煮过程影响了原料白干的香气，一方面卤制能够将八角、茴香、陈皮等香辛料及调味料的香气浸入豆干中，使豆干具有茴香、柑橘香、八角香以及酱香，另一方面高温能够降解豆腥味醇类物质的含量（主要是正己醇），高温也能通过美拉德反应、焦糖化反应显著增加香气醛类、呋喃类物质的含量和种类，使豆干具有焦糖香气，甜香，从而增加豆干的香气成分。此外，卤制工艺还能使原料中的脂肪酸进一步氧化，增加酮类物质的含量，产生特殊风味的酮类物质。

2.2.2 油炸对豆干挥发性风味物质的影响

油炸是为改善豆干的质构、赋予其良好的色泽。油炸后的卤制豆干中共检测出 55 种化合物，包括 11 种醇类（含量为 387.74 μg/kg），18 种醛类（含量为 1498.68 μg/kg），8 种酮类（含量为 107.71 μg/kg），11 种烷烃（含量为 136.32 μg/kg），8 种其它类（含量为 147.39 μg/kg）。油炸后醛类物质的总含量和种类均下降，具有香气的醛类物质含量由 1030.03 μg/kg 显著下降至 594.92 μg/kg（$p<0.05$），但由于正己醛含量的显著增加（$p<0.05$）而导致腥味醛类物质（正己醛、(E)-2-己烯醛、正庚醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛）总含量由 550.04 μg/kg 增加至 694.01 μg/kg。醇类物质的种类减少，总含量下降，腥味物质（正己醇、1-辛烯-3 醇）和香气物质（α-松油醇、3-辛醇、4-乙基愈创木酚、小茴香醇等）等含量均在下降。酮类物质含量在油炸后也有所下降。卤制后其它类物质中的特征风味如 3,5-辛二烯-2-酮、巴伦西亚橘烯等均未检测出，茴香脑的含量也由 46.08 μg/kg 下降至 36.78 μg/kg。然而，烷烃类的种类和总含量明显增多，但烷烃对豆干香气的贡献较小。Ramiarez 等[20]在研究油炸对猪大排香气影响时发现，油炸后的猪排中正己醛含量增加，低分子量的酮类、绝大部分的醇类含量下降，直链和环状的烃类化合物含量增加，本研究结果与其有较相似的结论。值得一提的是，大多数的油炸食品能够在高温下发生焦糖化反应、Strecker 降解等反应而产生具有焦糖、烘烤香的吡嗪类、呋喃类等含氧、含氮的杂环化合物[4]，但在本研究中均未检测出，这可能是由于试验的油炸加工温度较低而未产生此类物质[20]。

综上，油炸过程中具有特征香气的醛类、酮类和醇类等物质含量均有所下降，使豆干在卤制后形成的特征香气成分损失严重。

2.2.3 杀菌对豆干挥发性风味物质的影响

杀菌工艺可能会直接影响到豆制品的风味。从高温杀菌的即食豆干中共检测出 53 种化合物，包括 8 种醇类（含量为 113.04 μg/kg），14 种醛类（含量为 555.28 μg/kg），8 种酮类（含量为 72.23 μg/kg），11 种烷烃（含量为 80.19 μg/kg），12 种其它类（含量为 116.64 μg/kg）。豆干在灭菌后具有特征风味的醇类、醛类、酮类的含量均呈现下降趋势，且下降幅度大于油炸工艺。这可能是由于即食豆干经过高温处理后，特征风味物质进一步损失，而导致各种香气成分含量均有所下降。杀菌后保留的特征风味物质主要有正己醛（251.03 μg/kg）、壬醛（135.48 μg/kg）、1-辛烯-3 醇（55.52 μg/kg）、正庚醛（25.82 μg/kg）、苯甲醛（24.63 μg/kg）、正己醇（26.74 μg/kg）、4-乙基愈创木酚（16.28 μg/kg）、茴香脑（14.19 μg/kg）等构成最终产品的主要香气成分，使最终产品呈现芳香味，花香味，酱香味且带有一定的豆腥味。但在豆干最终产品中，重要腥味物质（正己醛、1-辛烯-3 醇）的相对含量（32.63%）仍然较高，可见后续加工工艺未能有效改善即食豆干的豆腥味，即原料白干的香气特性影响最终豆干产品的香气。

3 结论

3.1 在即食豆干原料、卤制、油炸和杀菌各工艺点分别检测出 44 种、62 种、56 种、53 种挥发性风味物质，其含量分别为 2560.84 μg/kg、3168.53 μg/kg、2277.82 μg/kg、937.64 μg/kg，卤制能增加风味物质的种类和含量，后续的油炸和杀菌工艺使其降低，其中杀菌工艺对香气损失影响最大。

3.2 原料白干中的特征香气成分主要是醛类、醇类和酮类，香气醛类物质（包括苯甲醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、壬醛、辛醛）总量为 604.86 μg/kg，高于醛类腥味物质（正己醛、(E)-2-己烯醛、正庚醛、(E,E)

-2,4-庚二烯醛，总量为 500.01 μg/kg），醇类物质中腥味物质正己醇、1-辛烯-3 醇的含量（745.03 μg/kg）显著高于香气醇类物质 *α*-松油醇、2-乙基己醇和 3-辛醇的含量（44.58 μg/kg）；卤制能够增加香气醛类物质、酮类物质的含量和种类，降低腥味醇类物质的含量，同时，卤制还能增加香辛料的特征香气，它是即食豆干香气形成的重要工艺；油炸会降低香气醛类的含量，增加腥味醛类的含量，还会降低香辛料的特征香气，使豆干香气损失严重；高温杀菌进一步损失特征香气。

3.3 原料白干中的正己醛和 1-辛烯-3 醇是即食豆干成品的主要豆腥味物质，且原料品质影响最终产品的香气；卤制工艺对豆干特征香气有重要贡献，但在后续的油炸和杀菌工序中，香气损失严重，而导致增香效果不明显。因此，可根据加工目的的不同将卤制工序分为调味工艺和增香工艺，在增香工艺中可先将部分香辛料的熬煮液进行浓缩在真空包装前适量加入，以减少香气成分损失；油炸工艺虽然能赋予豆干良好的质构，但油炸工艺却能增加腥味物质、降低香气物质含量，因而可考虑将油炸工艺进行适当改进，以便最大限度地减少香气损失；高温杀菌是即食豆干保藏的重要方法，但从本研究中可以看出，121℃灭菌 30 min 导致即食豆干香气的损失较大，可通过对其参数进行进一步的优化而达到在不影响保藏效果的前提下最大限度的保留香气物质。

参考文献

[1] Rekha C R, Vijayalakshmi G. Influence of natural coagulants on isoflavones and antioxidant activity of tofu [J]. Journal of Food Science and Technology, 2010, 47(4): 387-393

[2] Liu H, Li J, Zhu D, et al. Preparation of soy protein isolate (spi)-pectin complex film containing cinnamon oil and its effects on microbial growth of dehydrated soybean curd (dry tofu) [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2014, 38(3): 1371-1376

[3] Lee S, Cho H, Lee K G. Volatile compounds as markers of tofu (soybean curd) freshness during storage [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2014, 62(3): 772-779

[4] Moy Y S, Lu T J and Chou C C.Volatile components of the enzyme-ripened sufu, a chinese traditional fermented product of soy bean [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2012, 113(2): 196-201

[5] 王伟,张永进,林琳,等.两种不同杀菌方式对神仙豆的营养组成及其挥发性成分的影响[J].现代食品科技,2015, 31(1):245-253
WANG Wei, ZHANG Yong-jin, LIN Lin, et al. Effect of two different sterilization methods on the nutrition and volatile components of *shenxian* (fairy) beans [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(1): 245-253

[6] 马艳莉,刘亚琼,夏亚男,等.青方腐乳关键挥发性风味物质研究[J].现代食品科技, 2015,5(1):316-321
MA Yan-ru, LIU Ya-qiong, XIA Ya-nan, et al. Key volatile flavor compounds of grey sufu, a chinese traditional fermented soybean food product [J]. Modern Food Science and Technology, 2015,5(1): 316-321

[7] Yu H Z, Chen S S. Identification of characteristic aroma-active compounds in steamed mangrove crab (*Scylla serrata*) [J]. Food Research International, 2010, 43(8): 2081-2086

[8] Wilkens W F, Lin F M. Gas chromatographic and mass spectral analyses of soybean milk volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1970, 18(3): 333-336

[9] Ames J M, Macleod G. Volatile components of an unflavored textured soy protein [J]. Journal of Food Science, 1984, 49(6): 1552-1557

[10] Chung H Y, Fung P K and Kim J S. Aroma impact components in commercial plain sufu [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(5): 1684-1691

[11] 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

[12] Boue S M, Shih B Y, Carter-Wientjes C H, et al. Identification of volatile compounds in soybean at various developmental stages using solid phase microextraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(17): 4873-4876

[13] 范文来,胡光源,徐岩,等.药香型董酒的香气成分分析[J].食品与生物技术学报,2012,31(8):810-819
FAN Wen-lai, HU Guang-yuan, XU Yan, et al. Analysis of aroma components in Chinese herbaceous aroma type liquor [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2012, 31(8): 810-819

[14] Cao X H, Song Q, Wang C L, et al. Genome shuffling of hansenula anomala to improve flavour formation of soy sauce [J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2012, 28(5): 1857-1862

[15] Dajanta K, Apichartsrangkoon A, Chukeatirote E. Volatile profiles of *thua nao*, a thai fermented soy product [J]. Food Chemistry, 2011, 125(2): 464-470

[16] Lee S J, Ahn B. Comparison of volatile components in fermented soybean pastes using simultaneous distillation and

extraction (sde) with sensory characterisation [J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 600-609

[17] Perez-Lopez A J, Saura D, Lorente J, et al. Limonene, linalool, alpha-terpineol, and terpinen-4-ol as quality control parameters in mandarin juice processing [J]. European Food Research and Technology, 2006, 222(3-4): 281-285

[18] Lund P, Holmer 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

[19] 孙菁赫,孙冰玉,刘琳琳,等.克东腐乳发酵过程中挥发性风味物质分析[J].现代食品科技,2014,30(1):200-205
SUN Jing-he, SUN Bing-yu, LIU Lin-lin, et al. Analysis of volatile components in Kedong fermented bean curd during the fermentation [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(1): 200-205

[20] 张文灿,邹焱,朱辰,等.豆奶风味物质的研究[J].大豆科技,2014,4:32-38
ZHANG Wen-can, ZOU Yan, ZHU Chen, et al.Study on the volatiles of soymilk [J]. Soybean Science and Technology, 2014,4: 32-38

[21] Ramirez M R, Estevez M, Morcuende D, et al. Effect of the type of frying culinary fat on volatile compounds isolated in fried pork loin chops by using SPME-GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(25): 7637-7643

[22] Zhang Q, Saleh A S M, Chen J, et al. Chemical alterations taken place during deep-fat frying based on certain reaction products: A review [J]. Chemistry and Physics of Lipids ,2012, 165(6): 662-681

现代食品科技