# 传统与商品郫县豆瓣酱挥发性成分的比较分析

李治华<sup>1, 2</sup>, 王自鹏<sup>2</sup>, 胡静<sup>3</sup>, 董琳<sup>2</sup>, 李锋元<sup>4</sup>, 黄驰<sup>2</sup>, 姚英政<sup>2</sup>, 谢江<sup>2</sup>, 李浦<sup>2</sup>, 陈福生<sup>1</sup> (1. 华中农业大学食品科技学院, 湖北武汉 430070)(2. 四川省农业科学院农产品加工研究所, 四川成都 610066) (3. 中国科学院成都分院分析测试中心, 四川成都 610041)

(4. 上海瑞玢国际贸易有限公司感官分析应用实验室,上海 200233)

摘要:以四川 3 种郫县传统豆瓣酱和某知名商品豆瓣酱为研究对象,采用电子鼻与顶空固相微萃取-气质联用技术,并结合感官评价对上述两类郫县豆瓣酱风味成分进行分析。结果表明:电子鼻能将传统与商品豆瓣酱区分开,最佳传感器组合为 S1S4S7;4 种豆瓣酱共鉴定出了53 种成分,其中传统与商品郫县豆瓣酱共有的成分为18 种,占总检出化合物的33.96%,含量较高的挥发性物质有4乙基-2-甲氧基苯酚、苯乙醇、苯甲醛、苯乙醛、水杨酸甲酯等;商品豆瓣酱独有的成分主要来源于所加香料,3 种传统豆瓣酱之间不完全共有的挥发性成分为24 种,主要是醇类、酯类及烷烃类,结合电子鼻和感官分析,这些成分对郫县豆瓣酱的风味贡献不大,传统与商品豆瓣酱在酱香程度等方面差异不大,但在色泽方面有较大差异,这可能是由于发酵时间不同引起。

关键词: 传统豆瓣酱; 商品豆瓣酱; 电子鼻; 顶空固相微萃取-气质联用; 感官分析; 挥发性成分

文章篇号: 1673-9078(2014)4-268-273

# Comparison of Volatile Compounds in Traditional and Commercial Pixian

# Broad-bean Sauce by HS-SPME-GC-MS and Electronic Nose

LI Zhi-hua<sup>1,2</sup>, WANG Zi-peng<sup>2</sup>, HU Jing<sup>3</sup>, DONG Lin<sup>2</sup>, LI Feng-yuan<sup>4</sup>, HUANG Chi<sup>2</sup>, YAO Ying-zheng<sup>2</sup>, XIE Jiang<sup>2</sup>, LI Pu<sup>2</sup>, CHEN Fu-sheng<sup>1</sup>

(1.College of Food Science & Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China) (2.Agro-products Processing Research Institute of Sichuan Academy of Agriculture Science, Chengdu 610066, China) (3.Analysis and Test Center of Chengdu Branch of Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China) (4.Sensory Analysis Application

Laboratory of Shanghai Rui Fen International Trading Limited Company, Shanghai 200233, China)

Abstract: The different volatile components of three traditional naturally fermented and one known commercial Pixian Broad-bean sauces were evaluated and compared using HS-SPME-GC-MS and electronic nose. The results showed that e-nose could distinguish traditional and commercial Pixian broad-bean sauce. A total of 53 volatile components were identified by HS-SPME-GC-MS in four kinds of Broad-bean sauce, 18 of which mainly consised of 4-ethyl-2-methoxy-Phenol, phenylethyl alcohol, benzaldehyde, benzeneacetaldehyde, 2-hydroxy-methyl benzoic acid ester. The unique commercial broad-bean sauce volatile components were chiefly from the added spices. 24 volatile components were incompletely shared in three kinds of traditional broad-bean sauce, including alcohols, esters and alkanes, which might be little useful for Pixian Broad-bean sauce flavor. Sensory analysis also indicated that there were little difference except for color in traditional and commercial Pixian Broad-bean sauce, due to different fermentation time.

**Key words:** traditional naturally fermentedBroad-bean sauce; commercial Broad-bean sauce; electronic nose; HS-SPME-GC-MS; sensory analysis; volatile components

收稿日期: 2013-11-13

基金项目:四川省农业科学院青年基金项目(2012QNJJ-024);国家自然科学基金资助项目(2013KXJJ-026);国家自然科学基金项目(31201192);四川省财政 基因工程专项资金项目(2011JYGC12-037);"十二五"国家科技支撑计划项目(2012BAD37B09);四川省农业科学院"青年科研骨干培养"项目

作者简介:李治华(1982-),男,博士研究生,副研究员,研究方向为食品发酵与分子生物学

通迅作者:陈福生(1965-),男,教授,博士生导师,研究方向为食品微生物

郫县豆瓣酱因味辣香醇、红棕油亮、瓣粒酥脆、黏稠绒实、酱香浓郁等优点受到消费者青睐,是烹饪川菜必不可少的调味品,在世界发酵辣椒酱中独树一帜,堪称"川菜之魂"<sup>[1]</sup>。传统郫县豆瓣酱制作技艺起源于四川民间,其工艺已有近 300 年的历史,主要包括:制椒、制瓣、酿制(后熟)等工序,尤其后熟发酵需要 6 个月以上的"翻晒、露",2008 年郫县豆瓣酱传统技艺被列为我国非物质文化遗产<sup>[2]</sup>。

电子鼻是仿照生物嗅觉系统,利用气体传感器阵列的响应曲线来识别气味的一种电子系统,对样品中挥发成分的整体信息进行综合分析,可以避免人为的主观影响,在食品等领域得到了广泛应用<sup>[3~5]</sup>。顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME- GC-MS)通过吸附/脱附技术,富集样品中挥发性成分,具有灵敏度高、可重现性及操作简单等特点,广范应用于各种食品香成分的分析鉴定<sup>[6~7]</sup>。

邵伟<sup>[8]</sup>,刘超兰<sup>[9]</sup>等通过引入人工接种乳酸菌和酵母酵,进行复合菌发酵,探讨了缩短豆瓣酱生产周期的可行性,四川省内一些郫县豆瓣酱的现代生产企业利用现代生物技术使豆瓣复合菌发酵产业化,并产生了显著的经济社会效益<sup>[10]</sup>。但国内外学者研究发现人工接种发酵的现代商品豆瓣酱与传统工艺发酵的豆瓣酱在挥发性成分上仍然存在很大差异<sup>[11-12]</sup>。本工作拟利用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术,对按照传统工艺生产的郫县豆瓣酱和现代工艺生产的郫县豆瓣酱挥发性成分进行主成分分析(principal component analysis,PCA),探讨电子鼻指纹图谱及顶空固相微萃取-气质联用在郫县豆瓣酱生产工艺中的应用,为郫县豆瓣酱工艺的进一步提高提供实验参考。

## 1 材料与方法

#### 1.1 实验材料

#### 111 实验样品

传统工艺生产的郫县豆瓣酱分别采自成都市郫县 绍丰和调味品实业有限公司,由公司总经理郫县豆瓣酱第六代传人-陈述承先生提供(以后熟发酵1年为代表,标号为S1)、成都川菜博物馆(以后熟发酵1年为代表,标号为C1)、成都鑫鸿望食品有限公司(以后熟发酵1年为代表,标号为X1),四川省某调味品公司使用复合菌发酵技术生产的郫县豆瓣酱,作为商品豆瓣酱的代表,标号为M1。

#### 1.1.2 主要仪器设备

I-Nose 型电子鼻(10个以上不同性质的金属氧化物半导体传感器)、数据采集和分析软件 Smartnose,由上海瑞玢国际贸易有限公司感官分析应用实验室提供; HP6890/5973 气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司; SPME 手动进样手柄及萃取头,美国 Supelco公司;本试验选取了4种不同材质的萃取头,其相应的规格及参数见表1。

#### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 电子鼻实验步骤

4个豆瓣酱样品每个样品取出四份,每份 10 g。先用空气清洗传感器,清洗时间为 120 s,然后通过真空 泵将样品中的气体吸入到电子鼻中,进气速度为 0.8 L/min,检测时间为 60 s。每份豆瓣酱样品测定 1 次。

#### 1.2.2 感官评价

感官评价实验在四川省农科院加工所进行,参照国标《感官分析 通过多元分析方法鉴定和选择用于建立感官剖面的描述词(GB/T 16861-1997)》、《感官分析术语(GB/T 10221-2012)》、《酱卫生标准(GB/T 5009.40-2003)》执行,由 10 名 20~35 岁的感官评价人员组成评价小组,其中男性成员 5 名,女性成员 5 名;针对感官评价实验的目的、感官评价的标准和要求对评价小组进行适当的培训。对样品进行随机编号,感官评价小组人员客观、独立的进行评分,每个样品的评价之间间隔一定时间,使用清水漱口,相互之间不交流讨论。感官评价采用 5 分制:各项目依次按没感觉(0 分)、弱(1 分)、稍弱(2 分)、平均(3 分)、较强(4 分)、强(5 分)。

#### 1.2.3 色谱条件

柱型号为 HP-5MS, 规格为 30 m×0.25 mm×0.25 mm 毛细管柱,载气为氦气(He),恒流 0.8 mL/min(线速度: 33 cm/sec),分流比: 5:1。进样口 270  $^{\circ}$ C,升温程序: 起始温度 40  $^{\circ}$ C,保持 3 min,以 5  $^{\circ}$ C/min 升至 60  $^{\circ}$ C,随后以 2  $^{\circ}$ C/min 升至 120  $^{\circ}$ C,最后以 10  $^{\circ}$ C/min 升至 280  $^{\circ}$ C。

#### 1.2.4 质谱条件

电子能量 70 eV,传输线温度 270 ℃,离子源温度 230 ℃,四级杆温度 150 ℃,质量扫描范围 m/z 20~450 ll。

#### 1.2.5 挥发性化合物的鉴定

检测结果以计算机 NIST05 谱库检索结果和人工 谱图解析相结合的手段确定。化合物相对含量确定:

采用面积归一化法。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 电子鼻分析

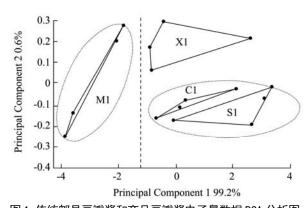


图 1 传统郫县豆瓣酱和商品豆瓣酱电子鼻数据 PCA 分析图 Fig.1 Principal component analysis chart for E-Nose data of traditional naturally fermented and inoculated Pixian Broad-bean Sauce

利用 I-Nose 型电子鼻系统,对不同企业生产的传统郫县豆瓣酱(S1、C1、X1)和商品豆瓣酱(M1)风味成分进行检测分析,测量豆瓣酱挥发性成分特征时,获得电子鼻 10 个传感器的响应值,通过传感器的优化,最佳传感器组合为 S1S4S7,第一主成分贡献度 PC1 占99.2%,PC2 占 0.6%。S1、C1、X1、M1 之间无重叠,区分度较好,其中 S1、C1 基本上属于同一区域,表明S1、C1 不存在较大差异,S1 和 C1 与 X1 存在较小差异,而传统郫县豆瓣酱与商品豆瓣酱之间存在较大差异。

#### 2.2 感官分析

通过删减描述词,选择13个描述词(酱香、粘稠度、褐色、咸味、辣度、光泽、鲜味、红色、酯香、酸味、酒味、异味、甜味)对S1、C1、X1、M1进行感官分析,如图 2 所示,所选样品在褐色、光泽、红色、存在一定差异外,在酱香、粘稠度等方面差异较小(平均感官分数差异在 1 分以内),表明除了在色泽方面以外,商品豆瓣酱在感官上与传统豆瓣酱并不存在太大差异。而电子鼻的数据显示,传统豆瓣酱与商品豆瓣酱之间存在较大差异,这可能因为电子鼻传感器检测到的成分范围要大于人感受到的范围;而色泽的变化一方面由于酶促作用,另一方面,Maillard 反应和 Strecker 氨基酸降解等反应也会导致色泽的改变问到。长期以来,郫县豆瓣酱现代化工艺水平有待提高,在生产过程中主要依靠有经验的师傅感官评价品质的优劣,又是在开放的环境里靠"翻、晒、露"自然发

酵,依靠环境的温度来促进上述反应的进行,因此, 后熟发酵时间的不同很大程度就会导致了豆瓣酱色泽 的不同,进而影响豆瓣酱的品质和风味。

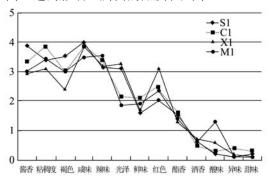


图 2 传统郫县豆瓣酱和商品豆瓣酱感官剖面图
Fig.2 Traditional naturally fermented and inoculated Pixian broad-bean sauce sensory profile

# 2.3 挥发性成分分析

# 2.3.1 顶空固相微萃取萃取头(HS-SPME)的 筛洗

不同材质的萃取头对不同挥发性物质的萃取率有明显差异,本试验选用了 75 μm Carboxen/PDMS(黑色)、100 μm PDMS(红色)、65 μm Carboxen/PDMS(蓝色)和 50/30 μm DVB/CAR/PDMS(灰色)4 种萃取头在相同的吸附条件(吸附温度 70 ℃、萃取时间 1 h)和解析条件(260 ℃下解吸 5 min)对郫县豆瓣酱进行分析,经过长期从事固相微萃取专业人员从有效峰数、峰面积等方面比较各萃取头的萃取效果,最后发现黑色萃取头有效峰数较多,萃取效果最好。

表 1 所选固相微萃取头规格及参数

Table 1 The parameter table of different specifications of SPMF fibers

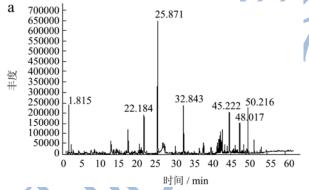
STIVIE HOEIS							
色 膜	厚/μm	材质					
色	75	Carboxen/PDMS					
色	100	PDMS					
色	65	PDMS/DVB					
色	50/30	DVB/Carboxen/PDMS					
	色 色 色	色 膜厚/µm 色 75 色 100 色 65					

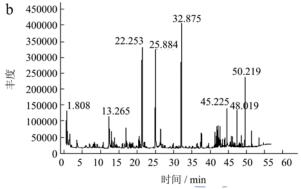
# 2.3.2 吸附温度、萃取时间对萃取效率的影响

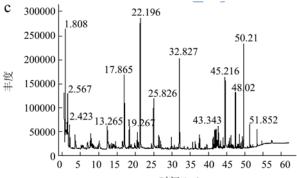
为了分析吸附温度和萃取时间对萃取效率的影响。本试验在前面筛选到黑色萃取头萃取效果最好的情况下,使用黑色萃取头在萃取时间 1 h 的条件下对 50、60、70、80  $\mathbb{C}$  4 种萃取温度进行比较优化,以及 在吸附温度 70  $\mathbb{C}$  ,对 40、50、60 和 70 min 4 种萃取时间进行分析。最后综合考虑本实验的萃取温度为 70  $\mathbb{C}$  、萃取时间为 1 h 。

#### 2.3.3 郫县豆瓣酱挥发性成分的鉴定

由顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME -GC-MS)技术检测得到传统郫县豆瓣酱总离子图如图 3 所示。由表 2 可知,共鉴定出了 53 种成分,其中醇 类 10 种、酯类 18 种、醛类 6 种、酸类 2 种、酮类 4 种、酚类2种、烷烃类5种、其它6种。3种传统郫县 豆瓣酱与商品豆瓣酱共有的成分为18种(醇类2种、 酯类8种、醛类2种、酮类1种、酚类1种、烷烃类2 种、其它3种),占总检出化合物的33.96%,其中含 量较高(峰面积比大于1%)的挥发性物质有乙醇、苯 乙醇、水杨酸甲酯、十六烷酸乙基酯、苯甲醛、苯乙 醛、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲基十三烷、十五烷、9-甲基-1-癸烯、γ-雪松烯、α-衣兰油烯共 12 种,这些成 分可能是郫县豆瓣主要风味成分来源: 3 种传统郫县豆 瓣酱共有而商品豆瓣酱没有的成分为(醇类 3 种、醛 类 1 种、烷烃类 1 种); 商品豆瓣酱独有而传统豆瓣 酱没有的成分为山梨酸乙酯、2-甲氧基苯酚、二十七烷、 反式茴香樟脑、1-十八烯); 3 种传统豆瓣酱之间不完 全共有的成分为24种(醇类4种、酯类9种、醛类3 种、酸类2种、酮类2种、酚类1种、烷烃类2种、 其它1种),其中含量较高(峰面积比大于1%)的挥 发性物质有糠醇、1-庚醇、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、 十二酸乙酯、乙酸、苯甲酸、3-辛酮、2-乙基苯酚,尽 管这些挥发性成分含量相对较大, 但从电子鼻和感官 分析的结果可知,其对郫县豆瓣酱的风味可能贡献并 不大。







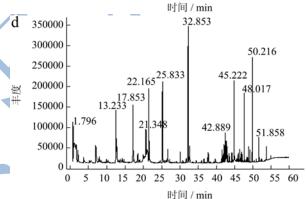


图 3 传统郫县豆瓣酱和商品豆瓣酱挥发性成分的 GC-MS 总离子 流图

Fig.3 Total ion current chromatogram of volatile composition of traditional naturally fermented and inoculated Pixian broad-bean sauces analyzed by GC-MS

注: a: 传统郫县豆瓣酱 S1, b: 传统郫县豆瓣酱 C1, c: 传统郫县豆瓣酱 X1, d: 商品豆瓣酱 M1。

表 2 顶空固相微萃取-气质联用分析传统郫县豆瓣酱和商品豆瓣酱挥发性成分结果

Table 2 HS-SPME-GC-MS analysis of volatile composition of traditional naturally fermented and inoculated Pixian Broad-bean sauces

保留时间 t/min	化合物	ハヱ峕	分子量 -	相对含量/%				匹配度
		分 八 八		S1	C1	X1	M	/%
1.82	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46	1.98	2.71	3.24	1.64	91
4.53	3-甲基-1-丁醇	$C_5H_{12}O$	88	0.13	0.09	0.93	-	86
8.83	糠醇	$C_5H_6O_2$	98	0.80	-	1.89	-	93
13.94	1-庚醇	$C_7H_{16}O$	116	0.70	2.11	-	-	90
14.42	1-辛烯-3-醇	$C_8H_{16}O$	128	0.51	0.71	-	-	90
17.42	苄醇	$C_7H_8O$	108	0.44	0.51	0.48	-	96
	t/min 1.82 4.53 8.83 13.94 14.42	t/min     化合物       1.82     乙醇       4.53     3-甲基-1-丁醇       8.83     糠醇       13.94     1-庚醇       14.42     1-辛烯-3-醇	t/min     化合物     分子式       1.82     乙醇     C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O       4.53     3-甲基-1-丁醇     C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O       8.83     糠醇     C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 13.94     1-庚醇     C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O       14.42     1-辛烯-3-醇     C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	t/min     化合物     分子式     分子量       1.82     乙醇     C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O     46       4.53     3-甲基-1-丁醇     C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> O     88       8.83     糠醇     C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 98       13.94     1-庚醇     C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O     116       14.42     1-辛烯-3-醇     C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O     128	t/min     化合物     分子式     分子量       1.82     乙醇     C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O     46     1.98       4.53     3-甲基-1-丁醇     C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O     88     0.13       8.83     糠醇     C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 98     0.80       13.94     1-庚醇     C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O     116     0.70       14.42     1-辛烯-3-醇     C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O     128     0.51	t/min     化合物     分子式     分子量       1.82     乙醇 $C_2H_6O$ 46     1.98     2.71       4.53     3-甲基-1-丁醇 $C_5H_{12}O$ 88     0.13     0.09       8.83     糠醇 $C_5H_6O_2$ 98     0.80     -       13.94     1-庚醇 $C_7H_{16}O$ 116     0.70     2.11       14.42     1-辛烯-3-醇 $C_8H_{16}O$ 128     0.51     0.71	t/min     化合物     分子式     分子量       1.82     乙醇     C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O     46     1.98     2.71     3.24       4.53     3-甲基-1-丁醇     C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> O     88     0.13     0.09     0.93       8.83     糠醇     C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 98     0.80     -     1.89       13.94     1-庚醇     C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O     116     0.70     2.11     -       14.42     1-辛烯-3-醇     C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O     128     0.51     0.71     -	t/min     化合物     分子式     分子式     分子式     分子式     分子式     分子式     分子式     M       1.82     乙醇 $C_2H_6O$ 46     1.98     2.71     3.24     1.64       4.53     3-甲基-1-丁醇 $C_5H_{12}O$ 88     0.13     0.09     0.93     -       8.83     糠醇 $C_5H_6O_2$ 98     0.80     -     1.89     -       13.94     1-庚醇 $C_7H_{16}O$ 116     0.70     2.11     -     -       14.42     1-辛烯-3-醇 $C_8H_{16}O$ 128     0.51     0.71     -     -

转下页

III A	ルム	:	EM -	士
됐	代食		14:	rz

弋食品科技		Modern Food Science a	and Technolo	ogy			2	014, V	ol.30, No
接上页									
	19.73	1-辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	-	0.79	-	-	91
	21.42	芳樟醇	$\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{18}\mathrm{O}$	154	0.75	1.26	1.61	-	96
	22.15	苯乙醇	$C_8H_{10}O$	122	6.12	15.11	17.30	8.29	97
	27.11	松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	-	0.93	-	-	87
	2.56	 乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	88	0.12	2.81	2.74	-	90
	15.52	己酸乙酯	$C_8H_{16}O_2$	144	0.30	-	0.80	-	98
	20.98	苯甲酸甲酯	$C_8H_8O_2$	136	1.71	-	-	-	94
	21.36	山梨酸乙酯	$C_8H_{12}O_2$	140	-	-	<b>.</b> -	10.49	91
	26.06	苯甲酸乙酯	$C_9H_{10}O_2$	150	19.54	-	X	A	91
	27.26	水杨酸甲酯	$C_8H_8O_3$	152	3.18	2.22	1.64	1.50	96
	27.76	辛酸乙酯	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0.99	X	0.79	-	94
	30.67	苯乙酸乙酯	$C_{10}H_{12}O_2$	164	0.93	0.56	1.24	1.05	83
<b>职</b>	40.16	癸酸乙酯	$C_{12}H_{24}O_2$	200	0.48	- 4	-	/	97
酯类 18 种	43.91	十二烷酸甲基酯(月桂酸甲酯)	$C_{13}H_{26}O_2$	214	0.18	<b>y</b> -	-	0.29	97
	45.2	十二酸乙酯 (月桂酸乙酯)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	1.8		-	5.54	97
	48.03	十四烷酸乙基酯	$C_{16}H_{32}O_2$	256	1.42	1.44	1.89	2.35	98
	49.51	棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	270	0.15	-	-	0.39	98
	50.02	十六碳烯酸乙酯	$C_{18}H_{34}O_2$	282	0.20	0.24	0.39	0.32	98
	50.22	十六烷酸乙基酯	$C_{18}H_{36}O_2$	284	1.7	2.48	3.63	3.28	99
	51.85	亚油酸乙酯	$C_{20}H_{36}O_{2}$	308	0.95	0.59	0.83	0.71	99
	51.91	9-十八烯酸乙酯	$C_{20}H_{38}O_2$	311	-	0.536	0.81	0.73	99
	53.91	己二酸二辛酯	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	371	0.29	0.37	0.70	0.52	95
	2.99	3-甲基正丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	0.21	-	0.92	0.37	95
	7.86	糠醛	$C_5H_4O_2$	96	0.88	-	0.88	3.38	83
THE 16 C T 1.	13.28	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	1.73	6.67	2.99	10.85	97
醛类6种	17.82	苯乙醛	$C_8H_8O$	120	3.89	2.76	9.83	6.83	94
	21.67	壬醛	$C_9H_{18}O$	142	0.68	0.87	1.03	-	90
	43.12	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	$C_{13}H_{16}O$	188	0.85	-	0.59	1.23	95
	2.39	乙酸	$C_2H_4O_2$	60	-	-	1.83		81
酸类2种	26.69	苯甲酸	$C_7H_6O_2$	122	3.65	-	-	-	96
	14.76	3-辛酮	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	0.80	1.04	-		91
	19.24	1- (1H-吡咯-2-基)-乙酮	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	109	-	0.77	3.57	1.30	94
酮类4种	43.01	β-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	192	0.67	0.43	0.63	0.62	95
	48.95	6, 10, 14-三甲基-2-十五烷酮	$C_{20}H_{30}O_4$	334	0.23	0.28	-	_	96
	18.93	 4-乙基苯酚	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	-	-	-	8.87	91
	20.67	2-甲氧基苯酚	$C_7H_8O_2$	124				2.06	87
酚类 2 种	25.86	2-乙基苯酚	$C_8H_{10}O$	122	-	11.96	6.05	_	90
	32.82	4-乙基-2-甲氧基苯酚	$C_9H_{12}O_2$	152	6.79	17.00	10.42	15.03	91
	38.3	 2-甲基十三烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	1.29	1.67	1.41	0.95	94
	40.27	十四烷	$C_{14}H_{30}$	198	0.49	0.36	_	_	89
烷烃类 5 种	43.35	十五烷	$C_{15}H_{32}$	212	1.29	1.00	1.00	0.63	89
	44.03	环十二烷	$C_{12}H_{24}$	168	0.74	0.53	0.62	_	90
	46.8	二十二烷	$C_{22}H_{46}$	310	0.17	_	_	0.64	89
		, 3	- 2240		,				转下页

接上页									
33. 其它 6 种 42.	16.96	 柠檬烯	$C_{10}H_{16}$	136	-	0.62	-	-	98
	33.24	反式茴香樟脑	$C_{10}H_{12}O$	148	-	-	-	1.98	98
	41.92	9-甲基-1-癸烯	$C_{11}H_{22}$	154	1.10	1.31	0.99	0.96	90
	42.76	γ-雪松烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.54	1.45	1.45	1.12	97
	42.89	α-衣兰油烯	$C_{15}H_{24}$	204	1.70	1.60	1.11	1.69	90
	49.12	1-十八烯	$C_{18}H_{36}$	252	-	-	-	0.50	84

注: "-"表示未检出。

### 3 结论

传统与商品豆瓣酱在色泽上存在一定差异,但在 酱香等郫县豆瓣酱品质主要指标方面差别不大,传统 豆瓣酱与商品豆瓣酱在53种检测到的挥发性成分里共 有的有18种,占33.96%,其中醇类、低级的脂肪酸酯、 醛、酚类及具有香味的烯烃可能是郫县豆瓣酱主要挥 发性成分。3 种传统豆瓣酱之间不完全共有的成分有 24 种,但是电子鼻和感官分析表明 3 种传统发酵的郫 县豆瓣酱差别不大, 暗示这些物质对郫县豆瓣酱风味 贡献并不大,因此形成郫县豆瓣酱独特风味的挥发性 成分有可能主要集中在上述共有的成分里,而这些成 分含量差异很大程度形成了不同郫县豆瓣的风味差 异, 前期研究发现, 传统郫县豆瓣酱后熟发酵不同时 间(1~3年),其挥发性成分和感官差异明显(数据另 文发表),这与国内外研究表明豆瓣酱的风味主要是 由后熟发酵形成的观点基本一致[13~14]。另外,本文结 果表明可以将电子鼻应用于郫县豆瓣酱企业生产中在 线检测和质量控制,这对提高郫县豆瓣酱品质和保证 产品的一致性有很大作用。

#### 参考文献

- [1] 李幼筠."郫县豆瓣"剖析[J].中国酿造,2008,11:83-86 LI Y J. Analysis of "Pixian soybean paste" [J]. China brewing, 2008, 11: 83-86
- [2] 维基百科.豆瓣酱[EB/OL].(2013-11-8)[2013-11-15].http://zh.wikipedia.org/wiki/豆瓣酱#cite\_note-1
  Wikipedia. Doubanjiang[EB/OL].(2013-11-8)[2013-11-15].
  http://en.wikipedia.org/wiki/Doubanjiang
- [3] 周红标,张宇林,李珊,等.基于电子鼻的猪肉新鲜度的检测 [J].现代食品科技,2013,29(6):1386-1389 ZHOU H B, ZHANG Y L, LI S, et al. Detection of Pork Freshness using a Novel Wirless Electronic Nose [J]. Modern Food Science and Technology ,2013, 29(6): 1386-1389
- [4] REINHARD H, SAGER F, ZOLLER O. Citrus juice classify cation by SPME-GC-MS and electronic nose measurements [J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(10): 1906-

1912

- [5] YANG Zi-yin, DONG Fang, SHIMIZU K, et al. Identification of coumarin-enriched Japanese green teas and their particular flavor using electronic nose [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 92(3): 312-316
- [6] 王彦蓉,丛懿洁,崔春,等.固相微萃取与气质联用法分析沙 琪玛储存过程中挥发性风味成分变化[J].现代食品科技, 2012,28(2):218-222
  - WANG Y R, CONG Y J,CUI C, et al. Profiling Flavor Compounds of Sachima during Storage Using Solid-phase Microextraction Gas Chromatograph-mass Spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(2): 218-222
- [7] 唐鑫,夏延斌,吴灿.顶空固相微萃取-气质联用分析酵母菌对发酵辣椒汁挥发性成分的影响[J].现代食品科技,2013,29(6):1420-1423
  - TANG X, XIA Y B, WU C. Effect of Yeast Fermentation on Volatile Components in Hot Pepper Sauce by HS-SPME-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(6): 1420-1423
- [8] 邵伟,唐明,藏占锋,等.传统豆瓣酱酿造工艺改进与优化研究[J].中国酿造,2010,29(3):130-132 SHAO W, TANG M, CANG Z F, et al. Improvement and optimization of technology for soybean paste production [J].
- [9] 刘超兰,黄著,彭熙敏,等.乳酸菌和酵母共培养技术缩短郫县豆瓣酱陈酿期的应用研究[J].中国酿造,2009,28(3):105-109

China brewing, 2010, 29(3): 130-132

- LIU C L, HUANG Z, PENG X M, et al. Reduction of ripening period of Pixian bean chili pastes by eoculturing of salt-tolerance *Lactobacillus* and yeasts [J]. China brewing, 2009, 28(3): 105-109
- [10] 四川日报.踏上郫县豆瓣的发酵新里程[EB/OL]. (2012-12 -5)[2013-10-15].http://sichuandaily.scol.com.cn/2012/12/05/2 012120561409408492.htm
  - Sichuan daily. New milestone of Pixian Broad-bean sauces [EB/OL]. (2012-12-5) [2013-10-15]. http://sichuandaily.scol.com.cn/2012/12/05/2012120561409408492.htm

- [11] Zhao JX, Dai XJ, Liu XM, Chen W, et al. Comparison of aroma compounds in naturally fermented and inoculated Chinese soybean pastes by GC-MS and GC-Olfactometry analysis [J]. Food Control, 2011, 22: 1008-1013
- [12] SEUNG J, BOMI A. Comparison of volatile components in fermented soybean pastes using simultaneous distillation and extraction (SDE) with sesory characterization [J]. Food Chemistry, 2009, 114: 600-609
- [13] 徐琳娜,王璋,许时婴.豆瓣酱后熟过程中氨基酸与风味物质的变化[J].中国调味品,2006,9:21-25
  XULN, WANGZ, XUSY. Changes of free amino acid and volatile flavor compound in the process of aging of broadbean sauce [J]. China condiment, 2006, 9: 21-25
- [14] Ogasawara M, Yamada Y, Egi M. Taste enhancer from the long-term ripening of miso (soybean paste) [J]. Food Chemistry, 2006, 99(4): 736-741

