

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

王伟, 张永进, 林琳, 姜绍通, 陆剑锋

(合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要: 为研究两种不同杀菌方式(高温和微波)对神仙豆的营养及其风味的影响, 采用国标法、顶空固相微萃取(HS-SPME)和气质联用(GC-MS)等技术, 对神仙豆进行分析鉴定。结果表明: 神仙豆的主要挥发性物质分为9类95种, 包括醇类(26种)、烃类(21种)、醛类(18种)、酮类(5种)、酸类(5种)、酚类(4种)、酯类(4种)、醚类(3种)和含氮类(9种), 但杀菌方式不同, 将会直接导致神仙豆的风味成分发生变化。经过高温和微波杀菌处理, 醇类、酮类化合物的相对含量明显升高, 醚类、醛类、酚类和氮类化合物的相对含量降低, 而酸类、酯类和烃类化合物的相对含量变化不明显。此外, 两种杀菌方式均有助于促使神仙豆的游离氨基酸总量增加, 尤其是鲜味氨基酸的总量明显增多, 且采用微波杀菌处理的神仙豆制品质优于高温杀菌处理组。

关键词: 神仙豆; 挥发性成分; 游离氨基酸; 顶空固相微萃取; 气质联用

文章编号: 1673-9078(2015)1-245-253

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.1.042

Effects of Two Different Sterilization Methods on the Nutritional Composition and Volatile Components of Shenxian (Fairy) Beans

WANG Wei, ZHANG Yong-jin, LIN Lin, JIANG Shao-tong, LU Jian-feng

(College of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In this study, the nutritional values and volatile components of Shenxian beans sterilized via two different methods (high temperature and microwave) were analyzed by the national standard method, head-space solid phase micro-extraction (HS-SPME), and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). A total of 95 compounds were identified and classified into nine major groups. The major classes of compounds included alcohols (26), hydrocarbons (21), aldehydes (18), ketones (5), acids (5), phenols (4), esters (4), ethers (3), and nitrogenous (9). The volatile components in Shenxian beans could be affected by the sterilization method. The relative content of alcohols and ketones increased significantly, while those of ethers, aldehydes, phenols, and nitrogenous decreased, and those of acids, esters, and hydrocarbons did not obviously change owing to high temperature and microwave sterilization. Furthermore, both sterilization methods contributed to the increase in the total free amino acid (FAA) content, especially the total umami amino acid content in Shenxian beans. Shenxian beans treated with microwave sterilization had a better quality than those treated with high temperature sterilization.

Key words: shenxian beans; volatile components; free amino acids; head-space solid phase micro-extraction; gas chromatography-mass spectrometry

豆豉是一种经微生物发酵制成的传统调味副食品, 以豆香诱人、风味独特而深受消费者的欢迎, 且营养丰富, 具有较高的食用价值。神仙豆是皖北地区民间发酵的一种特色豆制品, 经过精选-浸泡-蒸煮-发

收稿日期: 2014-06-20

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: 王伟(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向为农(水)产品加工及贮藏

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

酵-成熟-炒制等传统工艺制备得到, 而在炒制过程中, 通常需加入少量植物油、辣椒等食品辅料, 翻炒均匀后出锅冷却, 并真空包装, 最后进行杀菌处理。因此, 杀菌处理是神仙豆有效延长货架期的一个重要加工步骤。

已有的研究表明, 不同杀菌方式可能直接导致食品风味物质成分的显著变化^[1~3]。郭莉^[1]等对无核雪柑汁的研究表明, 巴氏杀菌后橙汁香气成分总含量高于微波杀菌汁, 但微波杀菌后叶醇、十二碳醛、 γ -芹子烯等含量均高于巴氏杀菌处理, 而两种杀菌处理后烃类、酯类物质总含量均下降, 酮类物质上升; 韩凯^[2]

等对酱牛肉的研究表明,采用巴氏杀菌对主要风味物质几乎无影响,而采用高温灭菌方式对产品挥发性香气成分影响较大,主要风味物质损失较多;赵冰^[3]等对熏肉的研究表明,低温巴氏杀菌和高温高压杀菌产品的挥发性风味物质差别较大。但目前国内尚未见有不同杀菌处理对豆豉类制品(如神仙豆)香气成分的研究报道。

实验以两种不同杀菌方式(高温和微波)的神仙豆为原料,以炒制后未杀菌的神仙豆做为对照^[4],采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气质联用(GC-MS)方法对其挥发性风味物质成分进行分离鉴定,同时测定神仙豆的基本成分和游离氨基酸的含量,探讨了不同杀菌方式对于神仙豆产品豉香以及神仙豆口感的影响,从而为进一步开发豆豉类风味佐料和合理控制生产工艺提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

神仙豆产品取自安徽淮南市焦岗湖忠辉食品有限公司,其豆豉采用传统工艺发酵制备。将未杀菌产品标记为S₁;高温杀菌(压力0.1~0.15 MPa/温度100 °C/时间10 min)产品标记为S₂;微波杀菌(功率1300 W/时间90 S)样品标记为S₃。样品在4 °C下保藏直至使用。C₇~C₄₀正构烷烃混合物(1000 μg/mL,溶于正己烷),美国Sigma公司。试验中采用的其它检测试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

日立L-8900全自动氨基酸分析仪,日本Hitachi公司;QP-2010气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司;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、SPME手动进样器,美国Supelco公司;DB-5MS毛细管色谱柱,美国Agilent公司;15 mL EPA/VOA螺口样品瓶,美国SuperTech公司;CT15RT台式高速冷冻离心机,上海天美科学仪器有限公司;Hanon K9840自动凯氏定氮仪,济南海能仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 基本营养成分测定

水分含量的测定采用直接干燥法(GB 5009.3-2010);粗蛋白含量的测定采用凯氏定氮法(GB 5009.5-2010);粗脂肪含量的测定采用索氏抽提法(GB 5009.6-2003);灰分含量的测定采用干法灰化法(GB

5009.4-2010);粗纤维含量的测定采用重量法(GB 5009.10-2003);总糖含量的测定采用比色法(GB 15672-2009)。

1.3.2 游离氨基酸的测定

将样品分别研磨后,用4%的磺基水杨酸定容,振荡混匀,静置1 h,12000 g离心,10 min,吸取上清液,最后上清液用0.22 μm滤膜抽滤,滤液备用。采用氨基酸全自动分析仪测定。

1.3.3 顶空固相萃取法

分别取4 g神仙豆样品,迅速加入15 mL螺口样品瓶中,加盖密封垫和铝帽,置于60 °C水浴锅中,加热平衡15 min后,通过密封垫插入已活化好的SPME萃取头,推出纤维头,顶空吸附30 min后,插入气相色谱进样口解析3 min。

1.3.4 分析条件

萃取头的活化:在使用萃取头之前,必须进行活化。将50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头于270 °C活化1 h,老化至无干扰峰出现。

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 °C,不分流进样;起始温度为40 °C,保持2 min,以6 °C/min升至120 °C,保持5 min,以8 °C/min升至200 °C,保持2 min,再以10 °C/min升至250 °C,保持8 min。

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

1.3.5 正构烷烃保留时间的确定

将C₇~C₄₀正构烷烃混合物标品在上述GC-MS条件下进行分析,得到C₇~C₄₀正构烷烃的保留时间,用于计算保留指数^[4]。

1.3.6 化合物鉴定及定量

未知化合物经计算机检索,同时与NIST library(107k compounds)和Wiley Library(320k compounds, version 6.0)相匹配。当匹配度和纯度大于800(最大值1000),计算分离出的挥发性组分的保留指数,并与相关文献报道的该组分的保留指数进行对比。按峰面积归一化法计算化合物相对百分含量。

1.3.7 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

2.1 神仙豆的基本营养成分

表 1 神仙豆的基本营养成分含量 (%，以鲜重计)

Table 1 Basic components in Shenxian beans (%，wet weight)

种类	水分	粗蛋白	粗脂肪	总糖	粗纤维	灰分
S ₁ ^[4]	53.78±0.14 ^a	15.37±0.55 ^a	15.62±1.90 ^a	8.55±0.35 ^a	2.66±0.23 ^a	3.59±0.10 ^a
S ₂	54.41±0.27 ^a	13.07±0.72 ^b	15.38±0.26 ^a	8.31±0.33 ^a	2.60±0.17 ^a	3.63±0.13 ^a
S ₃	54.01±0.49 ^a	15.20±0.91 ^a	15.45±0.96 ^a	8.46±0.18 ^a	2.72±0.31 ^a	3.67±0.21 ^a

注：同一列字母相同表示没有显著差异 (P>0.05)；字母不同表示有显著差异性 (P<0.05)。

由表 1 可知，高温杀菌导致神仙豆中粗蛋白含量下降，而微波杀菌对粗蛋白含量影响不大，同时两种杀菌方式对神仙豆的水分含量、粗脂肪含量、总糖含量、粗纤维含量以及灰分含量基本没有影响。孔书敬等^[5]的研究表明，微波杀菌对软包装酱牛肉的粗蛋白、粗脂肪等含量几乎没有影响，但高温杀菌会导致蛋白质等含量下降。这与本文的研究结果基本相一致，即微波杀菌对食品营养成分的影响较小，有助于食品营养成分的最大保留，而高温杀菌对食品营养成分具有一定的破坏作用，尤其是对蛋白质的影响较大。

2.2 游离氨基酸的组成成分及含量

表 2 神仙豆的游离氨基酸含量

Table 2 Free amino acid content in Shenxian beans

氨基酸种类	含量/(mg/100g)		
	S ₁ ^[4]	S ₂	S ₃
赖氨酸 Lys	26.45±3.13 ^{ab}	31.77±3.57 ^a	20.20±8.98 ^b
亮氨酸 Leu	16.19±2.25 ^{ab}	19.84±1.31 ^a	15.14±4.05 ^b
缬氨酸 Val	10.45±0.69 ^{ab}	12.38±0.67 ^a	8.53±2.94 ^b
异亮氨酸 Ile	8.96±0.97 ^a	9.80±1.73 ^a	5.80±2.91 ^b
苏氨酸 Thr	10.84±0.36 ^a	11.34±1.92 ^a	8.53±0.71 ^a
苯丙氨酸 Phe	38.18±3.06 ^a	48.73±2.03 ^a	39.97±13.90 ^a
蛋氨酸 Met	5.87±0.24 ^{ab}	6.85±0.61 ^a	5.32±1.43 ^b
精氨酸 Arg	9.10±8.24 ^a	9.97±8.54 ^a	2.38±2.32 ^b
组氨酸 His	11.84±1.51 ^{ab}	14.12±1.66 ^a	9.51±3.70 ^b
谷氨酸 Glu	273.14±15.17 ^a	346.22±20.60 ^{b*}	451.51±30.23 ^{c*}
天冬氨酸 Asp	4.79±0.42 ^a	6.46±2.15 ^a	5.87±0.59 ^a
丙氨酸 Ala	10.20±0.95 ^a	11.25±0.41 ^b	10.10±0.65 ^a
甘氨酸 Gly	3.21±0.05 ^a	3.30±1.01 ^a	3.93±1.13 ^a
丝氨酸 Ser	3.92±0.53 ^a	4.46±1.08 ^a	3.98±0.96 ^a
酪氨酸 Tyr	32.75±2.68 ^a	41.95±1.22 ^b	29.40±18.34 ^c
半胱氨酸 Cys	5.37±0.11 ^a	5.76±0.11 ^a	6.58±0.44 ^a
氨基酸总量	471.27±6.80 ^a	584.19±8.90 ^{b*}	626.76±31.96 ^{c*}

注：同一行字母相同表示没有显著差异 (P>0.05)；字母不同表示有显著差异性 (P<0.05)；“*”表示有极显著差异性 (P<0.01)。

氨基酸是重要的呈味物质，特别是游离氨基酸对于神仙豆的独特风味的形成密切相关。由表 2 可知，

未杀菌神仙豆的游离氨基酸含量相对较低 (471.27 mg/100g)，而微波杀菌和高温杀菌神仙豆的游离氨基酸含量接近，分别为 626.76 mg/100g 和 584.19 mg/100g。已有的研究认为^[6]，加热杀菌过程中，由于体系中的蛋白部分水解，导致游离氨基酸的含量增高，同时也导致美拉德反应和 Strecker 氨基酸降解，消耗游离氨基酸，产生的醛、酚、醇、吡嗪等挥发性芳香物质，因此游离氨基酸总量将不会发生明显变化，这与本文结果一致。

食物的鲜美程度一定程度取决于鲜味氨基酸 (谷氨酸 Glu、天冬氨酸 Asp、甘氨酸 Gly、丙氨酸 Ala) 的组成和含量，鲜味氨基酸中 Glu 和 Asp 为呈鲜味的特征氨基酸，而 Gly 和 Ala 是呈甘味的特征氨基酸。由表 3 可知，微波杀菌神仙豆的鲜味氨基酸含量最高 (471.41 mg/100g)，高温杀菌神仙豆的含量次之 (367.23 mg/100g)，未杀菌神仙豆的含量最低 (291.34 mg/100g)。其中尤以谷氨酸的含量变化最大，微波杀菌和高温杀菌后有助于提高其含量，两者分别达到未杀菌的 1.6 倍和 1.26 倍，而其他三种氨基酸 (天冬氨酸、丙氨酸和甘氨酸) 的含量基本上较为接近，变化不显著。因此，采用微波杀菌的神仙豆具有较强的鲜味口感。

表 3 神仙豆的游离致鲜氨基酸含量

Table 3 Free umami amino acid content in Shenxian beans

氨基酸种类	含量/(mg/100g)		
	S ₁ ^[4]	S ₂	S ₃
谷氨酸 Glu	273.14±15.17 ^a	346.22±20.60 ^{b*}	451.51±30.23 ^{c*}
天冬氨酸 Asp	4.79±0.42 ^a	6.46±2.15 ^a	5.87±0.59 ^a
丙氨酸 Ala	10.20±0.95 ^a	11.25±0.41 ^b	10.10±0.65 ^a
甘氨酸 Gly	3.21±0.05 ^a	3.30±1.01 ^a	3.93±1.13 ^a
鲜味氨基酸总量	291.34±13.85 ^a	367.23±21.33 ^{b*}	471.41±27.86 ^{c*}

注：同一行字母相同表示没有显著差异 (P>0.05)；字母不同表示有显著差异性 (P<0.05)；“*”表示有极显著差异性 (P<0.01)。

2.3 不同杀菌处理方式的神仙豆挥发性组分分析

2.3.1 不同杀菌方式提取的挥发性成分总离子流图

图1和2分别为采用两种不同杀菌方式(高温杀菌和微波杀菌)的神仙豆挥发性成分总离子流色谱图。由图1和2可知,采用HS-SPME和GC-MS方法得到的神仙豆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。

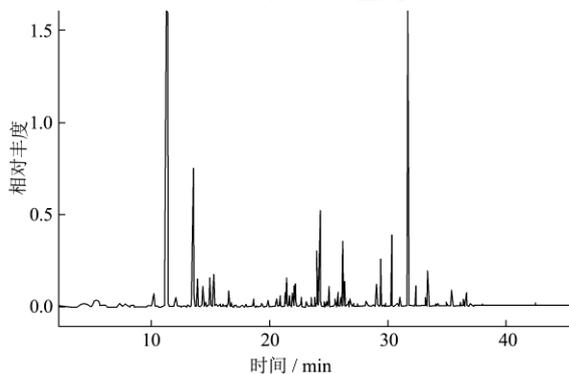


图1 高温杀菌神仙豆挥发性成分总离子色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram (TIC) of volatile compounds derived from high temperature sterilized Shenxian beans

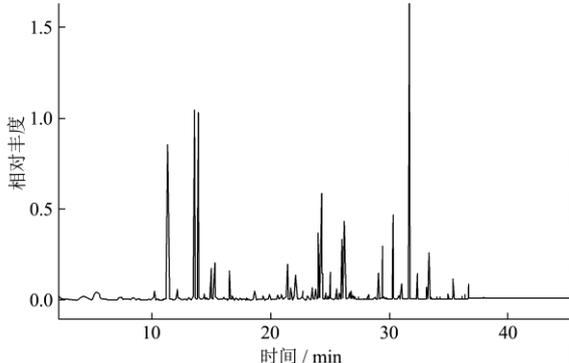


图2 微波杀菌神仙豆挥发性成分总离子色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram (TIC) of volatile compounds derived from microwave sterilized Shenxian beans

2.3.2 不同杀菌处理方式的神仙豆挥发性成分种类差异

由表4分析可知,未杀菌、高温杀菌、微波杀菌三种不同处理方式的神仙豆的挥发性风味物质差异较大。共鉴定出95种挥发性化合物,包括醇类(26种)、烃类(21种)、醛类(18种)、酮类(5种)、酸类(5种)、酚类(4种)、酯类(4种)、醚类(3种)和含氮类(9种)九类挥发性化合物。未杀菌神仙豆含有72种挥发性化合物,其中醇类16种,占总挥发性成分的19.81%;烃类18种,占8.79%;醛类14种,占9.52%;酮类4种,占6.41%,酸类3种,占3.76%;酚类4种,占6.12%;酯类2种,占3.58%;醚类3种,占27.20%;含氮类8种,占11.23%。高温杀菌神仙豆含有74种挥发性化合物,其中醇类22种,占

总挥发性成分的48.57%;烃类20种,占8.33%;醛类12种,占4.40%;酮类2种,占12.91%,酸类4种,占4.40%;酚类3种,占1.28%;酯类3种,占2.39%;醚类3种,占11.20%;含氮类5种,占1.67%。微波杀菌神仙豆含有71种挥发性化合物,其中醇类20种,占总挥发性成分的43.57%;烃类19种,占9.62%;醛类11种,占2.95%;酮类3种,占9.45%,酸类4种,占5.04%;酚类4种,占4.41%;酯类1种,占2.36%;醚类3种,占15.74%;含氮类6种,占1.41%。

通过与未杀菌神仙豆风味物质的比较可知:高温和微波杀菌后的神仙豆风味物质总体数量没有明显变化,但各组分数量有一定变化,如醇类增加,而醛类、酮类和含氮类减少,其他的醚类、酯类、酚类、烃类和酸类基本没变化;风味物质各个组分的相对含量发生了变化,其中醇类、酮类的相对含量明显升高,醚类、醛类、酚类和含氮类的相对含量降低,而酸类、酯类和烃类的相对含量变化不明显;风味物质总体数量虽然没有明显变化,但是具体种类却发生了改变,并有新的风味物质生成。以上分析表明,神仙豆经过高温和微波杀菌处理,某些物质之间可能发生反应,生成了新的物质,或也可能某些物质降解后形成了新的物质。

2.3.3 不同杀菌方式神仙豆主要挥发性成分相对含量差异

醇类化合物有酒香和辛辣气息,是豆豉的主要香气成分。神仙豆中醇类物质主要为3-甲基-1-丁醇、DL-2,3-丁二醇、(R,S)-2,3-丁二醇、芳樟醇、4-萜烯醇、 α -松油醇、1-辛烯-3-醇、桉树脑等。其中未杀菌神仙豆的相对含量较低(19.81%),微波杀菌神仙豆的相对含量为43.56%,而高温杀菌神仙豆的相对含量最高为48.57%。经过高温杀菌和微波杀菌处理后神仙豆中醇类风味成分的相对含量明显增加,例如3-甲基-1-丁醇、DL-2,3-丁二醇、4-戊烯-2-醇、乙醇、2-丙醇、1,5-戊二醇、己醇等低级醇相对含量增加,而此前在未杀菌神仙豆中几乎没有检测出来。其中3-甲基-1-丁醇是一种具有苹果白兰地香气和辛辣味的芳香物质^[7],其相对含量分别占高温杀菌和微波杀菌神仙豆总风味成分11.00%、6.69%,由此可推断3-甲基-1-丁醇对杀菌后豆豉的芳香气味的贡献较大^[8]。2,3-丁二醇具有令人愉快的香气,高温杀菌和微波杀菌神仙豆中2,3-丁二醇等一类物质相对含量高达10.06%和13.58%,故2,3-丁二醇等对杀菌后神仙豆风味具有较大贡献^[8]。神仙豆中芳樟醇、4-萜烯醇、 α -松油醇等醇类风味物质可能部分来源八角茴香等辅料,因为此类物质在一

些传统豆豉风味物质的研究中几乎未检测出^[7-9], 而 Vijayakumar 等^[10]对八角茴香的挥发性成分的研究中检测出此类物质, 例如芳樟醇具有特征花香、凉香、清香、木香味等气味^[1], 4-萜烯醇具有呈暖的胡椒香、较淡的泥土香。1-辛烯-3-醇是一种略带蘑菇和泥土气味的芳香物质^[11], 也是豆豉的特征香气成分^[9], 高温杀菌导致其相对含量降低, 微波杀菌导致其相对含量增加。因此, 醇类化合物对神仙豆的挥发性风味贡献较大, 尤其是高温杀菌和微波杀菌处理的神仙豆。

酮类化合物具有独特的清香和果香味^[9]。神仙豆酮类风味物质主要为 3-羟基-2-丁酮、2-羟基-3-戊酮。例如 3-羟基-2-丁酮具有强烈的奶油、脂肪、白脱样香气, 也是豆豉的特征香气成分之一^[8,12]。经热杀菌处理后, 3-羟基-2-丁酮的相对含量明显上升, 分别从总风味物质的 6.10% 上升到 12.70% (高温杀菌) 和 9.31% (微波杀菌), 这可能是由多不饱和脂肪酸的热氧化或氨基酸降解产生的^[7]。

醚类物质在风味物质中也非常重要, 特别是含苯环的醚, 大多具有强烈而愉快的香气, 赋予食品特殊香味。未杀菌神仙豆醚类物质相对含量最高 (27.20%), 而高温杀菌的相对含量为 11.20%, 微波杀菌的相对含量为 15.74%。神仙豆的醚类风味物质主要为茴香脑、草蒿脑、2-正戊基呋喃。其中, 茴香脑、草蒿脑主要是来源于八角茴香等辛香料^[10]。其中茴香脑具有茴香、甘草的气味^[3], 草蒿脑具有大茴香似香气, 2-戊基呋喃有豆香和果香。虽然经过高温杀菌和微波杀菌处理, 导致神仙豆中茴香脑、草蒿脑等醚类物质的相对含量降低 (可能是由于杀菌处理过程中受热分解的缘故), 但是醚类物质仍可能构成杀菌后神仙豆的挥发性主体风味。

就含氮类物质而言, 主要是吡嗪类化合物, 在豆豉发酵期间由蛋白质、氨基酸热分解、糖与蛋白质或氨基酸的美拉德反应所形成。而吡嗪类化合物具有浓郁持久的烤香、坚果气息和烘焙香气^[12,13], 2,5-二甲基吡嗪、三甲基吡嗪、四甲基吡嗪等多种吡嗪物质等构成了神仙豆的主要香气成分, 四甲基吡嗪又名川芎嗪, 具有扩张血管、改善微循环及抑制血小板积聚等功能, 此类物质在后酵的末阶段出现, 其存在极大提高了豆豉的营养保健功^[7]。例如 Dajanta 等^[9]在对传统豆豉挥发性成分的研究中曾大量检测出吡嗪类化合物。Azokpota 等^[14]的研究认为, 吡嗪类化合物是决定豆豉风味的主要成分。本研究结果表明, 未杀菌神仙豆的含氮化合物相对含量为 11.23%, 高温杀菌的为 1.67%,

微波杀菌的为 1.41%。经加热杀菌处理后, 吡嗪类挥发性成分的相对含量明显下降, 尤其是 2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2,3,5,6-四甲基吡嗪、2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪, 因此, 高温杀菌和微波杀菌对神仙豆的风味有一定的影响。

就醛类物质而言, 醛类物质的感觉阈值较低, 赋予辛辣、刺激性气味, 尤其是不饱和醛, 也是豆豉和豆酱的特征风味^[9,11]。饱和的直链醛如己醛、庚醛、辛醛、壬醛等通常会产生一些令人不愉快的辛辣刺激性气味; 不饱和醛如 2,4-癸二烯醛具有油炸气味, 苯甲醛具有苦杏仁味, 苯乙醛具有不愉快的、刺激性的、苦的风味^[12]。热杀菌处理后, 醛类物质相对含量从 9.53% 下降到 4.40% (高温杀菌) 和 2.95% (微波杀菌), 在一定程度上降低了神仙豆的辛辣、刺激性的风味, 但是杀菌后醛类主要风味物质, 例如 2,4-癸二烯醛、壬醛、苯甲醛、苯乙醛仍对神仙豆的风味有贡献作用。

酚类化合物具有木香, 辛香和药香^[12]。神仙豆中主要酚类物质如丁香酚、愈创木酚、甲基麦芽酚等赋予了豆豉特殊的香气。例如丁香酚呈强烈香辛料、丁香和发酵似香气, 似炒花生气息, 愈创木酚具特有的甜香香气, 微带酚的气息, 甲基麦芽酚具有似焦香奶油糖特殊香气。经加热杀菌后, 神仙豆酚类物质的总相对含量出现下降, 相对含量从 6.12% 下降到 1.28% (高温杀菌) 和 4.41% (微波杀菌), 其中丁香酚的相对含量下降较明显从 3.74% 下降到 1% 左右。虽然经过杀菌处理后酚类物质的相对含量较低, 但是由于其感觉阈值较低, 仍对神仙豆的香气成分有一定的作用^[13]。

除了上述六类挥发性物质相对含量变化明显外, 其他三类挥发性物质, 例如酸类、酯类以及烃类物质的相对含量变化不明显。酸类化合物的小分子羧酸普遍具有尖酸的气息与淡淡的乳香, 而神仙豆的主要酸类风味物质为 2-甲基丁酸和 3-甲基丁酸, 对神仙豆的风味也有一定贡献。例如 2-甲基丁酸具有果香、奶酪、酸性的乳制品的香气^[13]。酯类化合物中的中低级脂肪酸酯通常具有甜香和果香, 且强度适中、香气柔和^[1], 它们是构成豆类发酵调味品风味的重要组成部分^[12]。例如己酸乙酯具有强烈的果香和酒香香气, 并有苹果、菠萝、香蕉样香气; 乙酸芳樟酯有令人愉快的花香和果香, 香气似香柠檬和薰衣草, 透发而不持久^[7]。此外, 烃类物质虽然较易检出, 但由于其感觉阈值较高, 且气味温和, 一般不具气味活性, 因此对香气贡献较小, 通常不将其视作豆豉的挥发性风味物质^[7,11]。

表4 不同杀菌方式处理的神仙豆挥发性物质成分及其相对含量

Table 4 Relative content of volatile components in Shenxian beans obtained using different sterilization methods

种类	保留时间	化合物名称	匹配度	保留指数 RI/RI*	定性方法	相对百分含量/%		
						S1 ^[4]	S2	S3
醇类	5.468	乙醇	872	543	MS	-	0.253	0.076
	5.528	2-丙醇	945	595	MS	-	0.124	0.108
	11.275	4-戊烯-2-醇	920	948	MS	-	16.364	-
	11.32	3-甲基-1-丁醇	892	956	MS	-	11.008	6.690
	12.299	(S)-2-甲基-1-丁醇	918	961	MS	-	-	0.187
	12.527	1-戊醇	873	962	MS	0.059	0.080	0.115
	13.036	DL-2,3-丁二醇	927	971	MS	4.552	5.997	8.142
	13.404	(R,S)-2,3-丁二醇	947	998	MS	4.455	4.067	5.440
	13.890	1,5-戊二醇	957	1013	MS	-	1.512	10.715
	15.438	3,3-二甲基-1-丁醇	932	1124/1120 ^[15]	MS/RI	-	0.043	-
	15.722	糠醇	873	1136	MS	0.056	0.099	-
	16.282	正己醇	862	1149/1154 ^[15]	MS/RI	0.433	0.630	1.168
	17.180	1-环戊基-1-丙醇	842	1150/1168 ^[15]	MS/RI	-	0.048	-
	20.543	(SS)-4-甲基-2,3-戊二醇	839	1168/1160 ^[15]	MS/RI	0.686	-	-
	20.749	6-庚烯-2,4-二醇	803	1183/1184 ^[15]	MS/RI	-	-	0.053
	21.334	1-辛烯-3-醇	888	1198/1210 ^[15]	MS/RI	1.158	1.062	1.459
	21.609	1-环戊基-2-丙烯-1-醇	804	1211/1210 ^[15]	MS/RI	0.134	0.048	-
	24.218	桉树脑	942	1274/1276 ^[15]	MS/RI	2.776	3.424	4.212
	25.505	顺式-1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己醇	942	1307/1307 ^[15]	MS/RI	0.555	0.278	0.41
	26.160	芳樟醇	942	1323/1330 ^[15]	MS/RI	2.211	1.878	2.566
	26.601	(1 α ,2 β ,5 α)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己烷-2-醇	875	1368	MS	0.229	0.157	0.224
	26.927	苯乙醇	900	1379/1384 ^[15]	MS/RI	0.286	0.092	0.157
	29.072	4-萜烯醇	832	1398/1395 ^[15]	MS/RI	1.149	1.030	1.221
	29.567	邻苯二甲醇	827	1418/1392 ^[15]	MS/RI	-	-	0.100
	33.155	α -松油醇	893	1502/1491 ^[15]	MS/RI	0.787	0.318	0.424
	36.133	(2Z)-5-[(1S,5S,6R)-2,6-二甲基二环[3.1.1]庚-2-烯-6-基]-2-甲基-2-戊烯-1-醇	806	1850	MS	0.284	0.067	0.101
烃类	13.838	甲苯	922	1061/990 ^[15]	MS/RI	1.052	-	-
	17.046	1,4-二甲苯	873	1150/1142 ^[15]	MS/RI	-	0.059	0.043
	19.927	反式- β 罗勒烯	870	1158/1160 ^[15]	MS/RI	0.217	0.309	0.294
	20.706	萜烯	928	1179/1164 ^[15]	MS/RI	0.217	0.463	0.266
	21.087	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	876	1254/1251 ^[21]	MS/RI	0.406	0.900	0.799
	21.555	4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己烷	871	1206/1186 ^[15]	MS/RI	0.300	0.496	0.621
	21.858	β -蒎烯	864	1214/1189 ^[15]	MS/RI	0.285	0.515	0.631
	22.332	癸烷	910	1125/1124 ^[15]	MS/RI	-	0.158	0.123
	23.437	萜品油烯	879	1257/1255 ^[15]	MS/RI	0.188	0.337	0.489
	23.747	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,3-环己二烯	849	1262/1254 ^[15]	MS/RI	0.266	0.330	0.388

转下页

接上页

23.950	柠檬烯	933	1267/1261 ^[15]	MS/RI	1.596	1.961	2.652
24.127	β -水芹烯	901	1271/1266 ^[15]	MS/RI	0.545	0.891	0.765
24.971	γ -松油烯	904	1294/1264 ^[15]	MS/RI	0.540	0.677	1.008
27.087	1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯	885	1384/1370 ^[15]	MS/RI	-	0.073	0.103
34.231	(1R,2S,6S,7S,8S)-1,3-二甲基-8-(1-甲基乙基)-三环[4.4.0.0 ^{2,7}]癸-3-烯	834	1752	MS	0.160	0.081	0.098
34.379	1-甲基-1-乙基-2,4-二-(1-甲基乙基)环己烷	834	1767	MS	0.105	0.035	0.036
35.252	反- α -香柠檬烯	899	1808/1791 ^[15]	MS/RI	0.097	0.033	0.045
35.389	1-石竹烯	891	1815/1792 ^[15]	MS/RI	1.076	0.472	0.700
36.377	[S-(R*,S*)]-2-甲基-5-(1,5-二甲基-4-己烯基)-1,3-环己二烯	812	1861	MS	0.597	0.347	0.103
36.638	(+)-香橙烯	894	1874/1854 ^[15]	MS/RI	0.912	0.152	0.461
37.008	雪松烯	837	1891/1868 ^[15]	MS/RI	0.233	0.041	-
8.362	2-甲基戊醛	901	897/897 ^[15]	MS/RI	0.051	-	-
13.904	己醛	919	1015/1023 ^[15]	MS/RI	0.354	1.207	-
15.526	呋喃甲醛	858	1120	MS	-	0.037	-
17.989	正庚醛	811	1153/1145 ^[15]	MS/RI	-	0.122	-
20.440	(E)-2-庚烯醛	873	1165/1168 ^[15]	MS/RI	0.094	0.288	0.053
21.182	苯甲醛	939	1274/1279 ^[15]	MS/RI	0.868	0.577	0.563
22.592	辛醛	951	1255/1260 ^[15]	MS/RI	-	0.104	0.076
24.561	苯乙醛	966	1365/1365 ^[15]	MS/RI	0.521	0.176	0.252
24.767	(E)-2-辛烯醛	820	1372/1376 ^[15]	MS/RI	0.116	0.167	0.103
26.323	壬醛	901	1363/1358 ^[15]	MS/RI	1.307	0.760	0.682
28.097	(E)-壬烯醛	905	1389/1394 ^[15]	MS/RI	0.141	0.177	0.115
30.742	4-异丙基苯甲醛	882	1440	MS	0.140	-	-
30.804	(E)-2-癸烯醛	893	1441/1442 ^[15]	MS/RI	0.242	-	0.072
30.966	柠檬醛	918	1446/1447 ^[15]	MS/RI	0.215	0.192	-
31.524	2-亚苄基丙二醛	887	1461	MS	-	-	0.053
32.352	2,4-癸二烯醛	932	1482/1483 ^[15]	MS/RI	3.500	0.597	0.896
40.254	肉豆蔻醛	829	1940/1930 ^[15]	MS/RI	0.064	-	-
42.481	十六碳醛	820	2245/2234 ^[15]	MS/RI	1.915	-	0.092
3.128	丙酮	873	475	MS	0.159	-	-
10.339	3-羟基-2-丁酮	864	950	MS	6.100	12.707	9.314
14.150	2-羟基-3-戊酮	824	1032	MS	0.066	0.211	0.105
17.475	2-庚酮	803	1151/1156 ^[15]	MS/RI	-	-	0.034
32.583	1,3-二氢-5-甲基-2H-苯并咪唑-2-酮	826	1494/1505 ^[15]	MS/RI	0.093	-	-
7.324	乙酸	909	676	MS	-	0.429	-
11.398	2-甲基丙酸	881	958	MS	0.393	0.647	0.899
14.633	3-甲基丁酸	899	1064	MS	1.529	1.662	2.122
14.990	2-甲基丁酸	884	1083	MS	1.841	1.663	1.981
20.331	己酸	826	1159/1150 ^[15]	MS/RI	-	-	0.047
21.064	苯酚	890	1183/1185 ^[15]	MS/RI	0.091	0.019	0.176

转下页

接上页								
	26.775	甲基麦芽酚	901	1370/1364 ^[15]	MS/RI	0.731	0.248	0.326
酚类	25.973	愈创木酚	888	1317/1325 ^[15]	MS/RI	1.563	-	2.348
	33.350	丁香酚	946	1507/1508 ^[15]	MS/RI	3.741	1.017	1.563

	7.879	乙酸乙烯酯	982	746	MS	-	0.225	-
酯类	8.381	乙酸乙酯	901	904	MS	-	0.282	-
	29.555	4-乙酰氧基苯乙炔	843	1411/1410 ^[15]	MS/RI	0.167	-	-
	30.311	乙酸芳樟酯	897	1425/1430 ^[15]	MS/RI	3.414	1.891	2.367

	21.982	2-正戊基呋喃	905	1241/1242 ^[15]	MS/RI	0.730	0.791	1.024
醚类	29.385	草蒿脑	933	1406/1400 ^[15]	MS/RI	2.339	1.460	1.877
	31.690	茴香脑	951	1465/1461 ^[15]	MS/RI	24.135	8.956	12.843

	3.178	1,2-二甲基二氮烯	998	494	MS	0.124	-	-
	5.167	二甲胺	990	594	MS	0.098	0.347	0.266
	5.811	2-硝基乙醇	904	658	MS	0.122	0.149	0.119
	12.708	吡啶	848	970	MS	-	-	0.059
含氮类	15.495	2,4,5-三甲基唑	848	1112	MS	0.107	-	-
	18.408	2,5-二甲基吡嗪	971	1154/1160 ^[15]	MS/RI	2.873	0.337	0.400
	22.598	2,3,5-三甲基吡嗪	909	1255/1250 ^[15]	MS/RI	2.522	0.388	0.359
	25.757	2,3,5,6-四甲基吡嗪	956	1314/1325 ^[15]	MS/RI	5.243	0.452	0.210
	27.981	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	867	1385/1378 ^[15]	MS/RI	0.254	-	-

		合计				96.565	95.194	94.589

注: MS表示质谱定性, RI表示保留指数定性, RI*表示保留指数文献值, -表示未检测出。

3 结论

3.1 本文对两种不同杀菌方式(高温和微波)的神仙豆基本成分进行了测定,研究表明,神仙豆的水分含量约 53~54%,粗蛋白含量约 13~15%,总糖含量约 8~9%,粗纤维含量约 2~3%,粗脂肪含量约 15~16%,灰分含量约 3~4%。其中高温杀菌对神仙豆的营养损失较大,尤其是对蛋白质损失较大,而微波杀菌的营养损失较小。

3.2 豆豉中的氨基酸和挥发性风味的变化对于研究其独特风味的形成具有重要的意义。神仙豆经过微波杀菌与高温杀菌处理后,游离氨基酸含量明显增加,且鲜味氨基酸含量显著升高,微波杀菌神仙豆的谷氨酸含量最高,由此可知,微波杀菌的神仙豆具有较强的鲜味口感。

3.3 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)和气质联用(GC-MS)技术对高温和微波杀菌神仙豆的挥发性成分分析,分别鉴定出 74 种和 71 种挥发性成分。相比于未杀菌神仙豆,高温杀菌和微波杀菌神仙豆的总数量没有明显变化,但是醇类、酮类化合物的相对含量明显升高,而醛类、酚类、醚类和含氮类化合物的相对含量降低,而酸类、酯类和烃类含量变化不明显。通过检索并查阅文献,鉴定出杀菌后的主要挥发性风

味物质为 3-羟基-2-丁酮、茴香脑、3-甲基-1-丁醇、DL-2,3-丁二醇、(R,S)-2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、芳樟醇、桉树脑、4-萜烯醇、1-辛烯-3-醇、丁香酚、草蒿脑、乙酸芳樟酯、2,4-癸二烯醛、壬醛、苯甲醛、3-甲基丁酸、2-甲基丁酸。

参考文献

- [1] 郭莉,黄明发,吴厚玖,等.杀菌方式对无核雪柑汁香气成分的影响[J].食品科学,2012,33(20):162-166
GUO Li, HANG Ming-fa, WU Hou-jiu, et al. Effects of sterilization methods on aromatic components of orange juice from seedless 'xuegan' sweet orange [J]. Food Science, 2012, 33(20): 162-166
- [2] 韩凯,王宇,臧明伍.杀菌方式对酱牛肉风味的影响[J].肉类研究,2010,11:51-53
HAN Kai, WANG Yu, ZANG Ming-wu. Effect of different sterilization ways on volatile flavor compounds of traditional braised beef with soy sauce [J]. Meat Research, 2010, 11: 51-53
- [3] 赵冰,任琳,张春江,等.不同杀菌方式对熏肉的影响[J].肉类研究,2012,26(10):13-17
ZHAO Bing, REN Lin, ZHANG Chun-jiang, et al. Effect of different sterilization methods on smoked meat [J]. Meat

- Research, 2012, 26(10): 13-17
- [4] 王伟,张永进,蒋中辉,等.皖北特色神仙豆的营养及其挥发性成分分析[J].食品与发酵工业,2014,40(7):225-231
WANG Wei, ZHANG Yong-jing, JIANG Zhong-hui, et al. Analysis on the nutrition and volatile components of *shenxian* (fairy) soybean product in the north anhui region [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 40(7): 225-231
- [5] 孔书敬,段善海,赵凯,等.杀菌方式对软包装酱牛肉品质的影响[J].肉类工业,2001,12:31-33
KONG Shu-jing, DUAN Shan-hai, ZHAO Kai, et al. Effect of different sterilization ways on the quality of braised beef seasoned with soy sauce by flexible packaging [J]. Meat Industry, 2001, 12: 31-33
- [6] Martins S I F S, Jongen W M F, Van Boekel M A J S. A review of maillard reaction in food and implications to kinetic modeling [J]. Trends in Food Science & Technology, 2000, 11(9): 364-373
- [7] 范琳,陶湘林,欧阳晶,等.曲霉型豆豉后发酵过程中挥发性成分的动态变化[J].食品科学,2012,33(22):274-277
FAN Lin, TAO Xiang-lin, OUYANG Jing, et al. Dynamic changes in volatile components in *Aspergillus*-type douchi during post-fermentation [J]. Food Science, 2012, 33(22): 274-277
- [8] Wang L J, Mu H L, Liu H J, et al. Volatile components in three commercial douchies, a chinese traditional salt-fermented soybean food [J]. International Journal of Food Properties, 2010, 13(5): 1117-1133
- [9] Dajanta K, Apichartsrangkoon A, Chukeatirote E. Volatile profiles of *thua nao*, a thai fermented soy product [J]. Food chemistry, 2011, 125(2): 464-470
- [10] Vijayakumar A, Duraipandiyan V, Jeyaraj B, et al. Phytochemical analysis and *in vitro* antimicrobial activity of *Illicium griffithii* Hook. f. & Thoms extracts [J]. Asian Pacific Journal of Tropical Disease, 2012, 2(3): 190-199
- [11] 陈建良,芮汉明,陈号川.不同鸡种的鸡肉挥发性风味特性的比较研究[J].现代食品科技,2009,25(10):1129-1134
CHEN Jian-liang, RUI Han-ming, CHEN Hao-chuan. Comparison of volatile flavor characteristic of different kinds of chicken muscles [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(10): 1129-1134
- [12] Zhang Y, Li X, Lo C K, et al. Characterization of the volatile substances and aroma components from traditional soypaste [J]. Molecules, 2010, 15(5): 3421-3427
- [13] Lee S J, Ahn B. Comparison of volatile components in fermented soybean pastes using simultaneous distillation and extraction (SDE) with sensory characterization [J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 600-609
- [14] Azokpota P, Hounhouigan J D, Aman N T, et al. Diversity of volatile compounds of *afitin*, *iru* and *sonru*, three fermented food condiments from benin [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2008, 24(6): 879-885
- [15] The LRI and odour database[DB/OL].<http://www.odour.org.uk/>