

宝泉大豆酱发酵过程中挥发性成分 GC-MS 分析

庞惟俏, 姜雪, 杨洋, 郭德军

(黑龙江八一农垦大学食品学院, 黑龙江大庆 163319)

摘要: 利用对甲氧基苯甲醛作为内标物, 采用顶空固相微萃取法和气相色谱-质谱技术, 对宝泉大豆酱发酵过程中的挥发性成分进行分析和鉴定, 并根据因子分析对大豆酱的挥发性香气成分进行综合评价。结果显示: 宝泉大豆酱中共鉴定出 45 种挥发性成分, 其中酯类 17 种、醇类 7 种、酸酚类 7 种、酮醛类 4 种和其他类 10 种, 发酵初期和发酵后期挥发性成分总量差别很大, 发酵到 34 d 时最大为 941.91 ng/g, 是发酵初期的 6 倍, 其中酯和醇含量最大值分别为 62.76 ng/g 和 801.20 ng/g。根据因子分析显示: 醇类、酯类及其他类化合物对宝泉大豆酱香气贡献较大, 酸酚类和酮醛类贡献较小; 其发酵到 34 d 时, 香气品质最佳, 与实际生产感官评价相一致, 这些结果为更好地工业化生产大豆酱并促进其香气的形成提供参考信息。

关键词: 大豆酱; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法

文章编号: 1673-9078(2016)12-359-365

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.054

Volatile Component Analysis of Baoquan Soybean Paste Fermentation Process by GC-MS

PANG Wei-qiao, JIANG Xue, YANG Yang, GUO De-jun

(School of Food Science, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China)

Abstract: Volatile components of Baoquan soybean paste produced during fermentation were extracted using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), with p-methoxybenzaldehyde as an internal standard. A comprehensive evaluation of soybean paste was performed based on a factor analysis of the aroma components. A total of 45 kinds of volatile components were detected in Baoquan soybean paste, including 17 esters, seven alcohols, seven acids and phenols, four aldehydes and ketones, and 10 other compounds. The total content of volatile components at early and later stages of fermentation showed a large difference, at a maximum value of 941.91 ng/g at 34 d, which was six times the value at initial stage of fermentation. At the same time, the maximum contents of esters and alcohols were 62.76 and 801.20 ng/g, respectively. Factor analysis showed that alcohols, esters, and other compounds contributed the highest to the aroma components of Baoquan soybean paste, while acid and phenol, aldehyde, and ketones contributed to a lesser extent. Peak flavor of Baoquan soybean paste was noted at 34 d, coinciding with actual production of sensory evaluation. These findings regarding flavor production provide valuable information to optimize industrialized production of soybean paste.

Key words: soybean paste; volatile components; headspace solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry

宝泉酱业是黑龙江省调味品行业中的龙头企业, 也是目前国内单体产能最大、工艺领先的大豆酱生产加工企业。该酱业具有 60 余年专业酿造的历史, 其发酵生产的大豆酱已成为东北大酱中的一个典型代表, 由无公害、无污染、安全优质的北大荒绿色大豆为主要原料, 运用国内最先进的多菌种发酵技术酿造而成。其无论是从质量、风味还是口感上均已获得国内外消费者的认同。

大豆酱复杂而具多样性的挥发性成分是衡量其发酵品质的重要指标之一^[1], 顶空固相微萃取法(HS-

SPME)和气质联用技术(GC-MS)^[2]被广泛用于测定该项指标。田甜^[3]等人利用该法对传统发酵工艺豆酱不同的发酵时期的香气成分进行鉴定从而确定最佳发酵时间。孙洁雯^[4]等人对东北许氏大酱挥发性成分进行分析, 鉴定出 33 种挥发性成分。

随着经济的快速发展和生活水平的不断提高, 消费者对大豆酱的品质、感官和营养价值等方面提出更高的要求, 与此同时, 传统发酵工艺生产的农家大豆酱发酵周期较长、风味不稳定以及易受环境等因素的影响^[1], 已经不能满足消费者的需求。所以, 机械化与工业化发酵生产大豆酱已成为一种必然趋势。目前, 对传统农家大豆酱香气成分的研究较多, 有关工业化大豆酱发酵过程中挥发性香气成分的分析研究相对较

收稿日期: 2015-12-30

作者简介: 庞惟俏 (1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品微生物

通讯作者: 郭德军 (1968-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 食品微生物

少。所以,本研究以不同发酵时期的宝泉大豆酱作为研究对象,对其发酵过程中挥发性化学成分变化进行半定量分析,并通过因子分析方法确定化合物对其香气有所贡献,相对客观地确定宝泉大豆酱产生香气最佳的发酵时间,为更好地促进其发酵过程中香气成分的合成提供理论依据。

1 材料与amp;方法

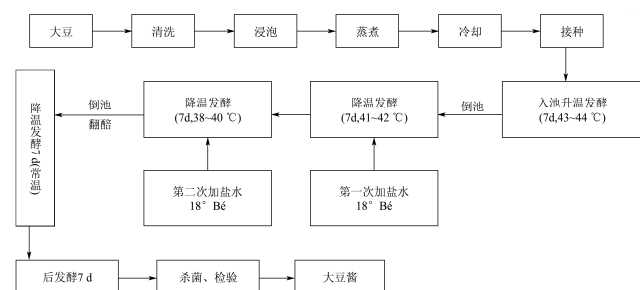
1.1 材料与试剂

大豆酱:黑龙江宝泉大豆酱厂;对甲氧基苯甲醛(色谱纯,纯度 $\geq 99.5\%$):上海岚派生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

6890-MS 5973N 型气相色谱-质谱联用仪美国 Agilent 公司;固相微萃取装置及(DVB/CAR/PDMS) 50/30 μm 萃取头:美国 J & W Sci.公司;色谱柱:DB-5 (60 m \times 0.25 mm, 0.25 μm film thickness) 美国 J&W Sci.公司。

1.3 宝泉大豆酱发酵工艺



1.4 实验方法

1.4.1 样品的采集及处理

大豆酱大豆与面粉比为 2:1,加入 0.4%曲精,混匀。将已处理好的酱醅投入发酵池后第 1 次采集酱样,之后,每隔 7 d 在其倒池结束后采集 1 个酱样,直至宝泉大豆酱发酵成熟即 34 d,停止采样,共计 6 个酱样。采集后的酱样立即装入已灭菌的密封袋,置-20 $^{\circ}\text{C}$ 保存,待采集结束后立即进行后序实验。

1.4.2 大豆酱风味物质萃取

取 5 g 样品加入 40 mL 样品瓶中,加入 99.5%纯度的对甲氧基苯甲醛内标溶液 0.5 μL ,将样品瓶放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中平衡 10 min,将老化好的萃取针头插入样品瓶中,并将石英纤维头暴露于样品瓶的顶空气体中,恒温 60 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 30 min,用手柄将纤维头推回针头内拔出,插入 GC-MS 的进样器于 250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下解

析 1 min,同时启动仪器采集数据。

1.4.3 GC-MS 分析条件

1.4.3.1 气相色谱条件

进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,载气 He,流速 1.0 mL/min。采用程序升温方式,由室温升至 80 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min,然后以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,降温至 80 $^{\circ}\text{C}$,不分流进样。

1.4.3.2 质谱条件

MS 离子源在 225 $^{\circ}\text{C}$ 全扫描,电离方式 EI,电子能量 70 eV;扫描质量范围:33~450 u。

1.4.4 定性定量分析大豆酱挥发性成分

1.4.4.1 定性分析

利用计算机对采集到的质谱图进行检索,辅助人工解析图谱,与 NIST 02.L 标准谱库进行对照匹配。

1.4.4.2 定量分析

根据内标物的浓度、样品中各组分的峰面积与内标峰面积的比值^[3],通过公式计算大豆酱样品中各组分的含量

$$X = [A_i/A_0 \times 1.121 \mu\text{g}(\text{内标物})] / m \times 10^3$$

式中: A_0 为内标物对甲氧基苯甲醛的峰面积; A_i 为待样品的峰面积; X 为待测样品的含量, (ng/g); m 为处理前样品的质量, g。

1.4.5 数据分析

采用数据分析软件 SPASS 18.0 对主要的挥发性香气成分进行因子分析。其中, $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$, 表示相关关系的变量即检测出的挥发性香气化合物的种类。

2 结果与分析

2.1 宝泉大豆酱不同发酵时期的挥发性成分

GC-MS 分析

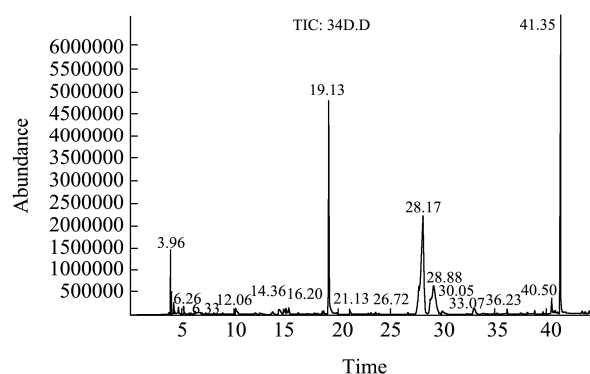


图 1 宝泉大豆酱发酵 34 d 时的挥发性成分总离子流色谱图

Fig.1 Total ion current GC-MS chromatogram of volatile compounds in Baoquan soybean sauce at 34 d

利用HS-SPME和GC-MS技术检测宝泉大豆酱发酵过程中产生的挥发性成分的组成见表1,并结合图1可知,共检出45种挥发性成分(匹配度均大于80%)^[2],与许氏大豆酱相比多12种^[4],主要由7种醇类、17种酯类、7种酸和酚类、4种醛和酮类和其他类10种组成。由图2可以看出,在发酵初期(0~7 d)和中期(8~21 d),宝泉大豆酱随着发酵时间的延长,产生的挥发性成分总含量也不断增加,可能是因为其中有益发酵的微生物数量在不断增加,代谢生产风味物质,抑或是制曲

形成的酶制剂水解相应底物形成风味物,21 d时,挥发性成分总含量达到630.34 ng/g。但在28 d时,大豆酱的挥发性成分总含量又降低到285.42 ng/g,可能是由于此时已经接近其发酵后期,需要多次翻醅降低发酵温度至室温,同时每次采样是在大豆酱倒池之后进行,这些都造成其中一些具有挥发性的成分损失;34 d发酵成熟期,尽管仅有28种挥发性成分被检出,但其总量已经达到最大,最大值为941.56 ng/g。

表1 宝泉大豆酱不同发酵时期的挥发性成分组成及含量

Table 1 Composition and content of volatile compounds in Baoquan soybean sauce at different fermentation periods

保留时间 /min	化合物名称	分子式	CAS号	香气成分浓度含量/(ng/g)					
				0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	34 d
醇类 (X ₁)									
3.95	乙醇	C ₂ H ₆ O	124-38-9	16.75	20.32	21.90	35.90	8.47	32.47
5.24	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O	123-51-3	-	0.87	0.22	1.09	0.47	2.05
5.28	2-甲基-1-丁醇	C ₅ H ₁₂ O	137-32-6	-	-	-	0.45	0.26	1.66
5.90	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	513-85-9	0.56	0.66	0.55	0.63	0.16	1.53
14.36	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	60-12-8	3.68	5.97	6.55	12.33	18.38	25.05
14.82	麦芽醇	C ₆ H ₆ O ₃	118-71-8	-	-	5.07	-	-	-
18.65	对甲氧基苯乙醇	C ₉ H ₁₂ O ₂	702-23-8	-	1.80	-	-	-	-
不同发酵时期醇类成分总含量				20.99	29.62	34.29	50.40	27.74	62.76
酯类 (X ₂)									
16.20	苯甲酸乙酯	C ₉ H ₁₀ O ₂	93-89-0	-	-	-	0.63	-	1.28
23.12	4-甲氧基苯甲酸甲酯	C ₉ H ₁₀ O ₃	121-98-2	3.17	2.16	2.09	-	-	-
23.63	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	000084-69-5	22.29	-	-	-	-	-
27.76	(Z,Z)-9,12-十八烷二烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	7619-08-1	-	24.07	-	-	-	-
27.92	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	544-35-4	18.80	35.95	105.29	246.86	104.24	387.05
28.88	油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	111-62-6	5.48	15.12	51.46	100.27	45.39	171.41
30.05	反油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	6114-18-7	-	-	2.37	-	-	-
33.07	硬脂酸乙酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	111-61-5	1.01	1.80	4.08	9.34	6.87	16.23
36.23	肉豆蔻酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	124-06-1	-	1.39	1.21	2.27	0.95	3.20
38.88	十五酸乙酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	41114-00-5	-	1.44	2.76	1.81	1.05	2.17
39.67	十六烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	5129-60-2	-	0.36	0.50	0.90	0.47	1.15
40.84	9-十六碳烯酸乙酯	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	54546-22-4	0.92	1.08	1.49	5.53	2.00	3.07
41.35	棕榈酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	55.51	90.83	68.89	132.54	65.11	207.46
43.70	亚麻酸乙酯	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	1191-41-9	2.40	5.71	-	-	0.53	1.92
44.05	十七酸乙酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	14010-23-2	-	1.03	0.77	1.18	0.63	1.92
44.17	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2462-85-3	-	0.72	1.05	1.72	1.00	2.81
44.33	(Z)-11-十八碳烯酸甲酯	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1937-63-9	-	-	-	-	-	1.53
不同发酵时期酯类成分总含量				109.58	156.56	241.87	503.05	228.24	801.20
酸、酚类 (X ₃)									
4.47	乙醛酸	C ₂ H ₂ O ₃	298-12-4	-	-	4.51	-	-	-
14.36	甲基麦芽酚	C ₆ H ₆ O ₃	118-71-8	-	-	-	-	5.73	4.35

转下页

接上页

17.98	邻甲氧基苯酚	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	-	0.82	-	-	0.79	-	
21.10	对乙烯基愈疮木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	7786-61-0	3.48	5.12	5.94	15.68	10.37	-	
24.84	对甲氧基苯甲酸	C ₈ H ₈ O ₂	100-09-4	-	-	-	-	0.53	-	
35.27	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	544-63-8	-	-	-	0.91	-	-	
40.51	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3	5.25	8.59	7.81	13.69	6.05	14.19	
不同发酵时期酸酚类成分总含量					8.73	14.58	18.26	30.28	23.47	18.54
醛、酮类 (X ₄)										
12.06	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	122-78-1	-	-	-	-	-	1.92	
14.81	2,2,4,4-四甲基-3-戊酮	C ₉ H ₁₈ O	815-24-7	-	1.75	2.37	4.17	5.84	7.16	
21.13	2-羟基-5-甲基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₂	1450-72-2	9.22	8.85	-	-	-	6.39	
26.72	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	C ₁₃ H ₁₆ O	21834-92-4	-	-	-	-	-	1.28	
不同发酵时期醛酮类成分总含量					9.22	10.60	2.37	4.17	5.84	16.75
其他类 (X ₅)										
6.26	甘脲	C ₄ H ₆ N ₄ O ₂	496-46-8	-	4.11	5.39	9.61	3.73	15.34	
6.33	六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	541-05-9	-	2.31	2.86	11.97	2.10	19.56	
8.95	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	000629-78-7	2.67	-	-	-	-	-	
12.49	1-甲基-2-苯基吡啶	C ₁₅ H ₁₃ N	3558-24-5	-	-	-	-	0.32	-	
13.73	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	000593-45-3	5.68	-	-	-	-	-	
17.76	八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	556-67-2	-	5.45	3.91	10.24	4.47	1.28	
17.77	2,3-二氢苯并呋喃	C ₈ H ₈ O	496-16-2	-	2.16	1.71	-	-	-	
18.66	4-羟基苯甲酰胺	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	5351-23-5	-	-	1.27	-	-	3.32	
22.91	十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	541-02-6	-	2.62	2.53	10.62	1.89	7.16	
23.11	4-甲氧基苯甲酰胺	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂	3290-99-1	-	-	-	-	1.95	-	
不同发酵时期其他类成分总含量					8.35	16.65	17.67	42.44	18.51	46.51
挥发性成分总含量					154.87	227.96	307.91	630.34	285.42	945.91

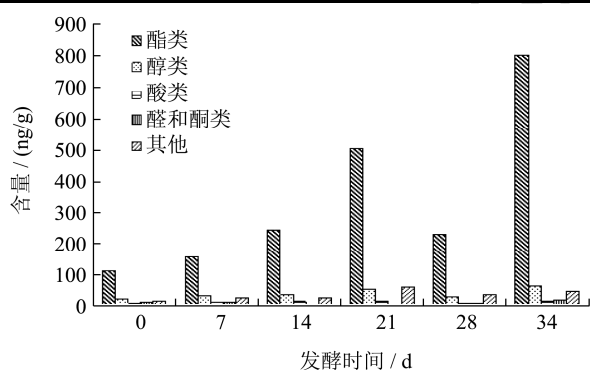


图2 宝泉大豆酱不同发酵时期产生的挥发性成分的含量变化
Fig.2 The changing content of volatile compounds in Baoquan soybean paste at different fermentation periods

2.1.1 醇类组分变化

醇类化合物能赋予大豆酱宜人的特殊香气。麦芽醇、异戊醇和苯乙醇等高级醇^[5], 通常是由大豆酱中耐盐酵母菌的氨基酸合成代谢和分解代谢所产生的。乙醇、苯乙醇和2,3-丁二醇在不同发酵时期均有检出, 其含量较高, 最大值分别为32.47 ng/g、25.05 ng/g和1.53 ng/g。对甲氧基苯乙醇和麦芽醇这类次级代谢产

物只在发酵中期被检出, 可能是因为在发酵前期, 产生该产物的酵母菌的次级代谢途径尚未启动, 而发酵后期这两种醇未被检出, 可能是由于其合成途径被关闭所导致的。孙洁雯^[6]等人在农家酱中检出的醇仅有2种分别是乙醇、1-己烯-3-醇, 相对含量为1.68%和9.98%。

2.1.2 酯类组分变化

在大豆酱发酵的整个过程中, 酯类化合物能赋予其悦人的果香、甜香^[7]。由图2可知, 宝泉大豆酱主要的挥发性成分是酯类物质, 其含量最大且种类最丰富, 34 d时总量可达801.20 ng/g, 而田甜^[3]等人测定成熟农家酱中的酯含量为636.44 ng/g。宝泉大豆酱中具有油脂香气的亚油酸乙酯(387.05 ng/g)、亚油酸甲酯(2.87 ng/g)、硬脂酸乙酯(16.23 ng/g)、油酸乙酯(171.41 ng/g)和棕榈酸乙酯(207.46 ng/g)在发酵成熟期的含量是前期的2~10倍。在大豆酱发酵的前期和中期, 随着产酯微生物数量的增加, 其中的酯类物质的含量也不断增加。酯类物质的形成也与微生物的无氧呼吸有关, 在大豆酱发酵成熟期, 尽管温度略有降低, 但由

于酱醪的翻醅频率减少,随着酱醪内氧气的减少,微生物无氧呼吸增强有利于酯类物质的生成。由于原料东北大豆中富含丰富的酯,尽管在刚开始检测时,有些酯化反应还未开始,但仍能检出少量的几种酯,如:邻苯二甲酸二异丁酯(22.29 ng/g)、亚油酸乙酯(18.80 ng/g)、亚麻酸乙酯(2.40 ng/g)等。十五酸乙酯、十六烷酸甲酯、十七酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯和亚油酸甲酯在发酵初期未被检出,可能是在刚开始发酵时,酱醪会产生一些烷烃及烷烃衍生物、醇,这些物质和大豆中的脂肪酸发生一系列的酯化反应生成相应的酯类物质,整个发酵过程中含量变化较平稳。

2.1.3 酸类和酚类组分变化

宝泉大豆酱中被检出的酸、酚类化合物种类和含量相对较少,在 21 d 时总含量达到最大值为 30.28 ng/g。大豆酱中检出的酸类化合物大部分为饱和脂肪酸,是由于酱醪中乳酸菌等微生物发酵生成的或酯类物质发生分解反应所产生的^[8];酚类化合物是由芳香族氨基酸在酶的作用下形成的^[9]。棕榈酸是一种高级饱和脂肪酸,也是形成棕榈酸乙酯的底物,在每个不同发酵时期的酱样中均被检出,21 d 和 34 d 时含量较大,分别为 13.69 ng/g 和 14.19 ng/g。乙醛酸和肉豆蔻酸只在发酵中期才检出,可能是因为产生这两种酸的酵母只适合在这个时期生长;在发酵后期未检出,可能是它们和醇反应生成相应的酯和酮类化合物。孙洁雯^[6]等人在农家酱中检出乙酸(相对含量 5.26%),而在宝泉大豆酱中并未检出乙酸,这可能是产乙酸菌在大豆酱发酵过程中受到盐等环境因子抑制的结果。具有辛香味的对乙炔基愈创木酚在很多种类的大酱中均被检出,它对大酱香气成分的贡献很大^[4]。宝泉大豆酱中的乙炔基愈创木酚随着发酵时间的增加,含量也不断增加,21 d 时,达最大值为 15.68 ng/g,在发酵后期逐渐减少,34 d 时完全消失。甲基麦芽酚只在发酵后期产生,其含量呈现下降趋势,34 d 时降到 4.35 ng/g。

2.1.4 醛类组分变化

大豆酱产生醛类物质的途径有很多,如酵母代谢产生饱和醛^[10]。宝泉大豆酱只在发酵结束时,检出苯乙醛、5-甲基-2-苯基-2-己烯醛,它们分别是通过高级醇和不饱和脂肪酸的氧化产生,其含量相近,分别为 1.92 ng/g 和 1.28 ng/g。酮类物质具有果香和花香,一般是通过三种途径:微生物代谢、不饱和脂肪酸热氧化降解、氨基酸降解产生的^[11]。2,2,4,4-四甲基-3-戊酮的含量随着发酵时间的延长呈上升趋势,最大值达 7.16 ng/g。田甜^[3]在农家酱中检出的醛酮总量为 227.04 ng/g,是成品宝泉大豆酱的 10 倍左右,但这并不表示其对香气成分贡献大。

2.1.5 其他类组分变化

在所有的样品中检测出如甘脲(4.11 ng/g)、4-甲氧基苯甲酰肼(1.27 ng/g)和六甲基环三硅氧烷(2.31 ng/g)等其他成分的含量相对较低。烷烃及其衍生物对大豆酱香气的贡献较小,多被利用形成酯类^[10],在刚开始发酵时检出少量的烷烃如十七烷(2.67 ng/g),十八烷(5.68 ng/g)而后其衍生物不断生成,而在一些农家酱中并未检出十七烷及十九烷^[3,6]。含氮类成分如甘脲、吡啶类等可能由美拉德反应和热解反应生成^[12];呋喃类成分一般呈焦香、甜、苦和可可豆的风味^[12],宝泉大豆酱中仅 2,3-二氢苯并呋喃在 7 d 和 14 d 被检出,其含量分别为 2.16 ng/g 和 1.71 ng/g,对于农家酱在后期仍有检出,含量为 1.78 ng/g^[3],这可能是与大豆酱中的某些微生物代谢有关。

2.2 宝泉大豆酱不同发酵时期产生的香气成分的因子分析

因子分析是一种多元统计的方法,其不受主观因素的影响,把多指标变量归结成少数几个相互独立且包含原有变量大部分信息的综合指标。利用因子分析法可以寻找出支配原始变量多个指标的少数因子或共性因子,使其能够反映原始变量的大部分信息,然后根据相关性的大小将原始变量分组^[13]。

2.2.1 KMO 和 Bartlett's 检验

为保证能够进行因子分析,前提条件是变量具有较强的相关性。因此,利用 Bartlett's 球体检验和 KMO 检验判断数据是否适合作因子分析。

表 2 KMO 和 Bartlett's 检验

Table 2 KMO and Bartlett's test

KMO 样本量检测		0.548
Bartlett 球形检验	均方差	43.744
	df	10
	Sig.	0.000

在对样本进行 KMO 值和 Bartlett's 球形检验时,KMO 的值越接近于 1 则说明变量间的相关程度越强,越适合做因子分析^[13]。由表 2 可知,KMO 值为 0.548,且球形检验的 Sig.值(相伴概率值)为 0,表明检出的香气成分数据比较适合进行因子分析。

2.2.2 宝泉大豆酱香气成分的因子分析

通过 SPSS 软件进行分析,根据相关系数负特征值并且大于 1^[13],从而提取公共因子,结果如表 3。

表 3 显示有 2 个大于 1 的特征值:3.429 和 1.416,因此只能提取 2 个因子,同时,结合这两个因子的累计方差贡献率已达到 96.914%来看,即这 2 个因子包

含了 5 类香气成分的全部信息，所以提取 2 个公因子是比较合适。不旋转时的 2 个因子贡献率分别是 68.586%和 28.329%，旋转后，2 个新的因子贡献率

50.683%和 38.746%，明显缩小了两个因子的贡献率的差距。

表 3 宝泉大豆酱中香气成分的特征值和方差贡献率

Table 3 Eigen values and variance contributions of aroma components of Baoquan soybean paste

	初始特征值			提取平方和载荷			提取旋转平方和载荷		
	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	3.429	65.586	68.586	3.429	65.586	65.586	2.732	50.683	50.683
2	1.416	28.329	96.914	1.416	28.329	96.914	1.917	38.746	96.914
3	0.129	2.576	99.490						
4	0.019	0.386	99.876						
5	0.006	0.124	100.000						

为了使因子分析能更好地解释变量间的相关性，利用最大方差法对数据进行因子旋转求解其因子载荷矩阵^[13]，如表 4。数据经过旋转后，各因子的载荷值趋向于两级分化。第一个公因子在 X₁、X₂ 和 X₅ 上有较大的载荷，说明醇类、酯类和其它类这三大类成分具有较强的相关性，也表明宝泉大豆酱在发酵过程中产生的香气成分：醇类、酯类和其它类随着发酵时间的增加，其含量和种类也在不断的增加，可以归为一类，命名为贡献型香气因子；第二公因子在 X₃ 和 X₄ 上有较大的载荷，说明酸酚类、醛酮类之间相关性较强，归为一类，命名为特征型香气因子，结合图 2 可知，这两大类香气成分含量在大酱发酵的整个过程中所占比例很小，这可能是由于随着大豆酱不断地发酵，产生的部分酸和羰基化合物在微生物分泌的酶的作用下生成诸如酯类等物质。

表 4 旋转后的载荷矩阵和因子得分系数矩阵

Table 4 Loading and component score coefficient matrix after rotation

	成分 1		成分 2	
	载荷	因子得分系数	载荷	因子得分系数
醇类(X ₁)	0.985	0.287	0.066	0.038
酯类(X ₂)	0.977	0.284	0.156	0.102
酸酚类(X ₃)	0.601	0.182	-0.766	-0.546
醛酮类(X ₄)	0.392	0.106	0.893	0.627
其它类(X ₅)	0.994	0.291	-0.065	-0.054

根据表 4 旋转后的因子得分系数矩阵，可建立如下的因子得分模型：

$$F_1=0.287X_1+0.284X_2+0.182X_3+0.106X_4+0.291X_5$$

$$F_2=0.038X_1+0.102X_2-0.546X_3+0.627X_4-0.054X_5$$

2.2.3 宝泉大豆酱香气成分的综合评价

根据各公共因子的方差贡献率占公共因子总方差

贡献率的比重作为权重，建立因子综合得分函数^[17]。F（综合因子得分）=0.50683F₁+0.38746F₂，最后根据求得 F 值对不同发酵时期的大豆酱进行排序，如表 5。

表 5 因子综合得分表

Table 5 Component composite scores

发酵时间/d	F ₁	F ₂	因子综合得分	排序
0	-1.0928	0.8145	-0.2383	4
7	-0.5579	0.5581	-0.0665	3
14	-0.4398	-0.6638	-0.4801	6
21	0.9298	-1.2827	-0.0257	2
28	-0.3586	-0.6550	-0.4355	5
34	1.5193	1.2290	1.2462	1

根据综合得分排序结果可知，宝泉大豆酱发酵到 34 d 时产生的香气成分最多，醇酯香气最佳，香气愉悦程度最好，这与其实际生产中的感官评价结果相一致，这也为工厂更好地生产大豆酱提供客观且有利的数据支持。

3 结论

3.1 宝泉大豆酱在发酵过程中共检出 45 种挥发性成分，其中醇类 7 种、酯类 17 种、酸酚类 7 种、醛酮类 4 种及其他类 10 种。宝泉大豆酱发酵到 34 d 时产生的挥发性成分总含量达到 945.51 ng/g 为最大值，是发酵初期总含量的 6 倍。

3.2 通过因子分析，宝泉大豆酱中，酯类、醇类和其他物质对其香气成分的形成贡献较大，酸酚类和醛酮类贡献相对较小；经因子综合评价显示，宝泉大豆酱 34 d 时香气品质最好，酯香及醇香浓郁，与其实际生产中的感官评价结果相一致；较传统方式生产的农家酱香气物质更加稳定，可能是农家酱发酵过程中微生物的不可控因素太多，导致香气的差异，其微生物的多样性有待研究。

参考文献

- [1] 张玉玉,孙宝国,陈海涛,等.顶空-固相微萃取两种传统面酱挥发性成分的气相色谱-质谱联用分析[J].食品科技,2012,3:255-260
ZHANG Yu-yu, SUN Bao-guo, CHEN Hai-tao, et al. Extract and analysis of the volatile compounds of the traditional fermented flour paste by HS-SPME and GC-MS [J]. Food Science and Technology, 2012, 3: 255-260
- [2] 周春丽,刘伟,陈冬,等.基于电子鼻与 SPME-GC-MS 法分析不同南瓜品种中的挥发性风味物质[J].现代食品科技,2015,7:293-301
ZHOU Chun-Li, LIU Wei, CHEN Dong, et al. Detection of volatile flavor compounds in pumpkin species using solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 7: 293-301
- [3] 田甜,武俊瑞,岳喜庆.基于因子分析研究豆酱香气品质最佳的发酵时期[J].食品与发酵工业,2014,8:163-170
TIAN Tian, WU Jun-rui, YUE Xi-qing. Based on factor analysis of fermentation period of the best quality soy sauce aroma [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 8: 163-170
- [4] 孙洁雯,杨克玉,李燕敏,等.东北特产许氏大酱中挥发性成分的提取与分析[J].食品研究与开发,2015,14:115-120
SUN Jie-wen, YANG Ke-yu, LI Yan-min, et al. Extraction and analysis of volatile flavor constituents of xushi soybean paste as northeast special product [J]. Food Research and Development, 2015, 14: 115-120
- [5] Seung-Beom Hong, Dae-Ho Kim, Mina Lee, et al. Zygomycota associated with traditional meju, a fermented soybean starting material for soy sauce and soybean paste [J]. Journal of Microbiology, 2012, 50(3): 386-393
- [6] 孙洁雯,李燕敏,刘玉平.固相微萃取结合气-质分析东北大酱的挥发性成分[J].中国酿造,2015,8:139-142
SUN Jie-wen, LI Yan-min, LIU Yu-ping. Analysis of volatile components from northeast soybean paste by SPME-GC/MS [J]. China Brewing, 2015, 8: 139-142
- [7] Jun Rui Wu, Jia Chao Zhang, Pu Shi, et al. Bacterial community involved in traditional fermented soybean paste dajiang made in northeast [J]. China Annals of Microbiology, 2013, 63(4): 1417-1421
- [8] Seon-Jeong Choi, Nan-Hee Lee, Ung-Kyu Choi. Comparison of the quality characteristics of Korean fermented red pepper-soybean paste (Gochujang) Meju made with soybeans (*Glycine max* L.) germinated under dark and light conditions [J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(5): 1223-1230
- [9] Jian-xin Zhao, Xiao-jun Dai, Xiao-ming Liu, 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(6): 1008-1013
- [10] 康旭,乔鑫,李冬生,等.豆酱中黄豆氨基酸变化与挥发性物质的关系[J].食品科技,2011,6:281-286
KANG Xu, QIAO Xin, LI Dong-sheng, et al. Amino acid changes relating with volatile flavor compound in the soybean paste [J]. Food Science and Technology, 2011, 6: 281-286
- [11] 石娇娇,张建军,邓静,等.自然发酵甜面酱中耐高温生香酵母的鉴定与挥发性香气成分分析[J].食品与发酵工业,2014,9:167-171
SHI Jiao-Jiao, ZHANG Jian-Jun, DENG Jing, et al. Analysis and identification of aroma components of high temperature resistant yeast fermentation of sweet sauce [J]. Food and Fermentation Industries, 2014, 9: 167-171
- [12] Hyeong-Eun Kim, Yong-Suk Kim. Biological activities of fermented soybean paste (Doenjang) prepared using germinated soybeans and germinated black soybeans during fermentation [J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(5): 1533-1540
- [13] 李红松,邓旭东.统计数据分析方法与技术[M].北京:经济管理出版社,2014
LI Hong-song, DENG Xu-dong. Statistical data analysis methods and techniques [M]. Beijing: Economic Management Publishing Company, 2014