

不同淀粉质原料对高盐稀态酱油香气品质的影响

赵谋明, 许瑜, 苏国万, 陈子杰, 冯云子

(华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 为了研究不同淀粉质原料(面粉、麸皮)对高盐稀态酱油香气品质的影响, 本文利用定量描述分析(QDA)对面粉类酱油(FSS)、麸皮类酱油(WSS)的感官特征进行分析, 通过顶空-固相微萃取(HS-SPME)和液液萃取(LLE)结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)定量对比分析了两种酱油挥发性化合物组成。FSS中酸香、土豆香、麦芽香显著性高于WSS, 焦糖香、烟熏香显著性低于WSS($p<0.05$)。GC-MS共分离鉴定出94种挥发性化合物, 其中以酸类、酮类、醛类占主要比例, HS-SPME法能萃取出较多的醛类、含硫化合物, LLE法对呋喃(酮)类、酸类化合物萃取效果较好。通过对酱油中17种关键香气活性物质定量分析以及香气活性值(OAV)的计算, 有9种化合物OAV值大于20。其中3-甲基丁醛OAV值最高, HDMF、愈创木酚均有较高的OAV值, 且在WSS中高于FSS, 与感官分析中的焦糖香、烟熏香结果一致; FSS中2-甲基丁醛、3-甲硫基丙醛的OAV值高于WSS, 与麦芽香、土豆香感官分析结果相符。

关键词: 淀粉质原料; 高盐稀态酱油; 感官分析; 气相色谱-质谱联用; 香气活性值

文章篇号: 1673-9078(2018)06-130-142

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.6.018

Effects of Starch Materials on the Aroma Quality of High-salt Liquid Fermentation Soy Sauce

ZHAO Mou-ming, XU Yu, SU Guo-wan, CHEN Zi-jie, FENG Yun-zi

(School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The sensory characteristics of flour soy sauce (FSS) and bran soy sauce (WSS) were analyzed using quantitative descriptive analysis (QDA) to study the effects of different starch materials (flour and wheat bran) on the aroma quality of high-salt liquid fermentation soy sauce. The volatile profiles of soy sauce were compared by using headspace-solid-phase microextraction (HS-SPME) and liquid-liquid extraction (LLE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). As shown in sensory analysis results, the acid, fragrant and malt aromas in FSS were significantly higher than those in WSS, and the caramel and smoke aroma were significantly weaker than in WSS ($p<0.05$). 94 volatiles were identified by GC-MS, of which acids, ketones and aldehydes were the main proportions. HS-SPME could extract high-volatile compounds, such as aldehydes and sulfur-contained compounds, and LLE was more efficient for extracting low-volatile compounds, such as furan (one)s and acid. Through the quantitative analysis of 17 key aroma-active compounds in soy sauce and calculation of aroma activity value (OAV), there were 9 key aroma-active compounds with OAVs greater than 20. The OAV value of 3-methylbutanal was the highest, while 4-hydroxy-, 2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HDMF) and 2-methoxyphenol had higher OAVs than others. These compounds showed higher content in WSS than in FSS ($p<0.05$), which was consistent with the results of caramel-like and smoky flavor intensities in sensory analysis. The OAV value of 2-methylbutanal and 3-(methylthio) propanal in FSS were significantly higher than those in WSS ($p<0.05$), which was consistent with the sensory analysis of malty and potato-like flavor.

Key words: starch materials; high-salt liquid fermentation soy sauce; sensory analysis; GC-MS; OAV

收稿日期: 2018-01-06

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划课题(2013AA102106-02); 国家自然科学基金青年基金项目(51064108A0498-0931); 广东省自然科学基金项目(2016A030310406); 广东省科技计划(2011A020102001)

作者简介: 赵谋明(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 食品生物技术

通讯作者: 冯云子(1987-), 女, 助理研究员, 研究方向: 食品生物技术和风味化学

酱油是我国传统的调味品, 以大豆、面粉和小麦等为主要原料, 利用微生物的作用及酶促或非酶促反应, 经过长时间日晒夜露, 发酵形成具有独特色泽、香气和滋味的调味品, 其成分复杂, 含有多种氨基酸、糖类、有机酸等成分^[1]。酱油的酿造主要由制曲及酱醪发酵两个阶段组成, 制曲过程中, 微生物生长并产生降解大分子物质所需要的各种酶, 而酱醪发酵则是依靠微生物和酶的作用将原料中的糖、蛋白质等大分

子物质降解为小分子,如游离氨基酸和有机酸等,形成酱油丰富的风味^[2]。近年来,有研究表明改变酱油用原料比例或对酱油用原料进行处理能改变酱油的风味。闫华娟等^[3]利用 HS-SPME-GC 对比分析了添加小麦麸皮酶解液对酱油风味的影响,发现添加小麦麸皮酶解液可以明显提高酱油中 4-EG 和 HEMF 的含量。欧阳珊^[4]等通过 HS-SPME 与 GC-MS 联用,探究了焙炒原料(面粉、小麦)对酱油品质的影响,发现小麦类酱油醛酮类、酸类和含硫化合物均高于面粉类酱油,醇类和酯类低于面粉类酱油。刘贞诚^[5]等利用 SPME、LLE、V-SDE 结合 GC-MS 对比分析了酱油 A(脱脂大豆、小麦为原料)、酱油 B(大豆、面粉)、和酱油 C(大豆、麸皮和面粉)三种不同原料酱油中的风味物质,发现麸皮的加入可以增加酱油中酸类物质含量,降低醇类、酯类含量,不足的是该实验没有检测到酱油关键焦糖糖物质 HEMF 和 sotolone^[6],没有深入的进行定量和感官分析。

大豆中含有 20%左右的脂类,在发酵过程中能被微生物等降解产生脂肪酸,与醇类结合生成酯类物质,赋予酱油独特的酯香^[5];含有 40%左右的蛋白质,可被降解为氨基酸等,微生物利用氨基酸代谢可以产生醛类等物质^[8]。

小麦经过研磨加工后分为面粉和麸皮两部分,面粉的主要成分是蛋白质(8~14%)和糖类(约 75%),其中糖类绝大部分以淀粉的形式存在;而对比面粉,麸皮(小麦的外皮)中蛋白(12~18%)和膳食纤维(35~50%)含量更加丰富。目前对于酱油风味的研究大多集中在酱油中蛋白质、脂质等对其风味形成的影响上,然而对于不同淀粉质原料对酿造酱油香气品质的影响仍然不是很明确。

本文采用顶空-固相微萃取(HS-SPME)、液液萃取(LLE)结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)研究不同淀粉质原料(面粉、麸皮)对高盐稀态酱油香气品质的影响,在本团队前期研究基础上,通过对高盐稀态酱油的关键香气活性物质进行定量分析以及香气活性值的计算,对比分析不同淀粉质原料酱油的香气品质及关键香气物质的组成特点,本研究将为高盐稀态酱油风味品质的调控提供研究方法及理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

面粉、麸皮、大豆、食用盐均为市售;酱油曲精(沪酿 3.042 米曲霉)购于济宁玉园生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

Sartorius BP211D 分析天平,中科院广州化学研究所;ZJP-A1430 霉菌培养箱,上海智诚分析仪器制造有限公司;LDZX-30KBS 立式压力蒸汽灭菌锅,上海申安医疗器械厂;HHW-21CO-6W 型电热恒温水浴锅,上海福玛实验设备有限公司;离心机,美国 Waters 公司;韦氏分馏装置,广州丛源仪器有限公司;QSC-12T 型水浴式氮吹浓缩仪,上海泉岛公司;固相微萃取头,75 μm CAR/PDMS;气相色谱-质谱联用仪,DSQ II,美国 Thermo 公司。

1.3 试剂

标准品:3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、苯乙醛、3-甲基丁酸、3-甲硫基丙醛、HEMF、sotolone 购于 Sigma 公司;HDMP 购于 Fluka 有限公司;3-甲基丁醇、2-甲基丁醇、1-辛烯-3-醇、苯乙醇、2-甲基丙醛、2-甲基丁酸、乙酸乙酯、乙酸、愈创木酚购于阿拉丁试剂公司。其他试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;C6-C33 正构烷烃,色谱纯,购于 Sigma 公司;二氯甲烷、氯化钠、无水硫酸钠为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

1.4 实验方法

1.4.1 不同淀粉质原料高盐稀态酱油样品的制备

参考高献礼^[7]的方法,大豆→清洗除杂→浸泡 8 h→蒸煮 20 min→加 0.05%米曲霉曲精和面粉或麸皮→霉菌培养箱中制曲→培养 44 h 得到成曲→加盐水(20%, 1:2.2 (g:g))→入发酵罐发酵→发酵 90 d 得到酱油(面粉类酱油用 FSS 表示,麸皮类酱油用 WSS 表示)→样品过滤→4 °C 冰箱贮藏待测

1.4.2 挥发性化合物的萃取^[8]

顶空-固相微萃取(HS-SPME):将 8 mL 酱油样品,20 μL 内标(1.724 mg/L 的 2-甲基-3-庚酮甲醇溶液)以及 1 g 氯化钠加入 20 mL 顶空进样瓶中。45 °C 下保温平衡 20 min 后,用 75 μm CAR/PDMS 萃取头在 45 °C 下萃取 40 min,萃取结束后在 GC 进样口 250 °C 下解析 3 min。两个样品间萃取头 270 °C 老化 10 min,以防止样品间相互污染。

液液萃取(LLE):将 30 mL 酱油,30 mL 二氯甲烷,20 μL 内标(1.724 mg/L 的 2-甲基-3-庚酮甲醇溶液)加入 100 mL 碘量瓶中,萃取 30 min 后,8000 r/min 离心 10 min,分离乳化层后,得到提取液,该操作共重复两次,合并溶剂,加入无水硫酸钠除水,于 -20 °C

冷冻过夜, 随后用韦氏分馏装置蒸馏浓缩至 2 mL 左右, 用氮吹浓缩至 0.5 mL, 过 0.22 μm 有机膜到 GC-MS 分析瓶中, 进样分析。

1.4.3 GC-MS 条件^[8,9]

样品采用 TR-5MS 柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 进行分离。气相色谱条件为: 以高纯氮气为载体, 流速为 1.0 mL/min, 分流比为 20:1。质谱条件: 电子倍增器电压 350 V; 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 电子轰击电离 (EI) 离子源, 离子化能量为 70 eV; 质量范围 35~350 m/z , 扫描速度 3.00 scans/s。

程序升温条件 (HS-SPME): 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 然后 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 2 min, 最后以 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min。

程序升温条件 (LLE): 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 然后 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 2 min, 最后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 5 min, 进样 1 μL 。

1.4.4 香气物质的定性和定量

使用 Xcalibur 软件 (版本 2.0) 分析处理数据。通过检索 NIST08 和 Wiley 数据库对本试验质谱图进行解谱。本试验所报道化合物为正反匹配度 >750 (最大 1000) 的化合物。

化合物的定性: 将 TR-5ms 色谱柱上得到的保留指数 (RI) 与标准物质及谱库文献 RI 进行对比, RI 值通过正构烷烃 (C6-C33) 的保留时间计算得到。化合物的定量: 通过内标 (2-甲基-3-庚酮) 结合外标标准曲线法对其进行定量分析, 方法参考冯云子^[8]等。

1.4.5 酱油香气的感官评定

定量感官描述分析 (QDA) 用于评价不同样品之间滋味和香气感官上的差异^[10]。本实验由 6 位 (3 名男性、3 名女性) 经过训练的感官人员对不同淀粉质原料酱油香气进行评价, 训练方法及人员选择参照 Steinhaus^[6]等。感官人员嗅闻一系列梯度稀释、阈值以上浓度的标准溶液之后, 再嗅闻酱油样品, 并对酱油特征性味道进行评分, 主要包括乙醇 (醇香)、乙酸 (酸香)、3-甲基丁醛 (麦芽香) 和甲硫基丙醛 (土豆香)、HEMF (焦糖香)、4-乙基愈创木粉 (烟熏香)、苯乙醛 (花香) 以及 2-甲基吡嗪 (焦烤香), 分数范围为 1~9, 9 分为最高值^[8]。

1.4.6 数据分析

采用 SPSS 软件 (SPSS 18.0) 单因素 ANOVA 方法分析样品间的显著性差异。所有测定均重复 3 次, 数据采用 Microsoft Office Excel 2007 进行分析处理, 实验结果表示为平均值 \pm 标准偏差。

2 结果与讨论

2.1 不同淀粉质原料对高盐稀态酱油感官评价的影响

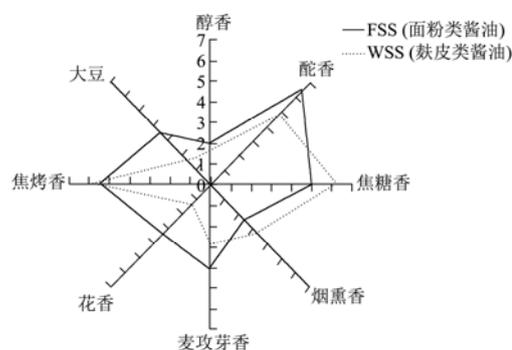


图 1 不同淀粉质原料高盐稀态酱油香气感官评价

Fig.1 Sensory evaluation of aroma of high-salt liquid soy sauce fermented with different starch materials

本文以酱油风味特征的 8 个标度为研究对象, 对比分析了不同淀粉质原料酱油样品香气的差异, 并进行香气感官评分, 结果如图 1 所示。酸香、焦烤香和焦糖香在两类酱油中评分均较高, 除了 WSS 中的酸香 (4.70) 稍低, 其余分值均在 5 分以上; 麦芽香在 FSS 中评分较高 (4.13), 比 WSS 中麦芽香评分高 1.3 分; 而余下标度土豆香、花香、醇香等在两种酱油中评分则均在 4 分以下, 这与冯云子^[8]的分析结果相近, 高盐稀态酱油香气以焦糖/烤香为主, 以土豆香、麦芽香为辅。

尽管整体上的风味趋势一致, 但不同淀粉质原料酱油在各香气标度上是有一定差异的。FSS 中酸香 (6.35)、麦芽香 (4.13)、土豆香 (3.53)、花香 (3.35) 均比 WSS 中的评分高 1.3 分以上。较之 FSS, WSS 中的焦烤香 (6.12)、焦糖香 (6.45) 和烟熏香 (3.40) 更加浓厚 (约高于 FSS 1 分左右)。整体上, 不同淀粉质原料酱油在香气上有相似之处但又各有特色, 但是感官分析的结果还需要分子感官科学技术的配合, 对其中的关键香气活性物质定性、定量分析, 进一步探讨引起香气感官差异的物质基础。

2.2 不同淀粉质原料高盐稀态酱油中风味化合物的鉴定及分析

用 HS-SPME 和 LLE 法对不同淀粉质原料酱油中挥发性化合物进行分析, 结果如表 1、表 2 所示。HS-SPME 共检测到 62 种挥发性化合物, LLE 共 60 种, 共有的有 28 种。用两种方法检测到呋喃 (酮) 类 (17) 最多, 但两种酱油中共有的只有 3 种; 另外检

测到的酯类(2)最少,仅在HS-SPME法中检测到。

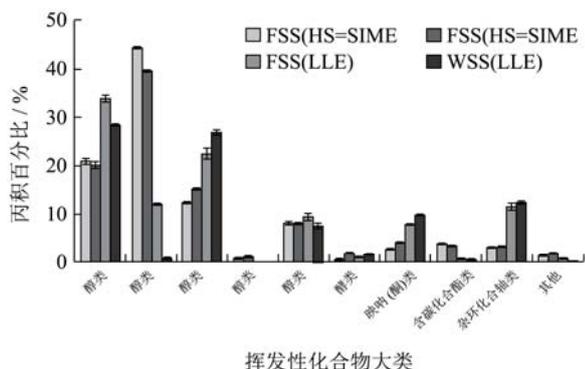


图2 不同淀粉质原料高盐稀态酱油不同种类挥发性化合物的面积百分比

Fig.2 Area percent of different kinds of high-salt liquid soy sauce fermented with different starch materials

HS-SPME法对酮类(12)、酸类(9)、醛类(7)物质的萃取效果较好,且醛类所占百分比显著性高于LLE法($p < 0.05$);而LLE法则适合于吡喃(酮)类化合物和杂环化合物,HDMF、HEMF、sotolone、麦芽酚等关键香气活性物质仅在LLE法中检测到,并且

LLE检测到的杂环化合物数量是HS-SPME结果的2倍。

虽然不同淀粉质原料酱油中有共有的挥发性化合物,但是两种酱油各物质在面积百分比上有很大的差异。两种方法检测到的不同种类挥发性化合物面积百分比可见图2,HS-SPME法中醛类面积百分比最高,其次是酸类、酮类、醇类、吡喃(酮)类,2-甲基丁醛在醛类中所占比例最突出,在FSS和WSS中分别为26.54%和20.43%。LLE法中酸类面积百分比最高,酮类、醇类、杂环化合物类、吡喃(酮)类次之,乙酸在醛类中所占面积比例最大,在FSS和WSS中分别为26.22%和22.70%,WSS中酮类、酚类、吡喃(酮)类所占比例显著性高于FSS($p < 0.05$)。总的来说,两种方法检测到的挥发性化合物中差异性最大的是醛类物质,且HS-SPME法中比例显著性高于LLE法($p < 0.05$),杂环化合物、吡喃(酮)、含硫化合物、酯类在两种方法中的面积百分比也有较大差异,其中HS-SPME法可以检测到更多的含硫化合物和酯类,而LLE法可检测到较多的杂环化合物、吡喃(酮)。

表1 不同淀粉质原料高盐稀态酱油中挥发性化合物的种类

Table 1 Types of volatiles in high-salt liquid soy sauce fermented with different starch materials

化合物种类	HS-SPME		LLE		共有种类 ^a
	FSS(面粉类酱油)	WSS(麸皮类酱油)	FSS(面粉类酱油)	WSS(麸皮类酱油)	
酸类	9	9	9	9	8
醛类	7	7	6	6	4
酮类	12	12	8	8	5
酯类	2	2	0	0	0
醇类	7	7	7	7	3
酚类	1	1	3	3	1
吡喃(酮)类	9	9	11	11	3
含硫化合物类	6	6	3	3	1
杂环化合物类	5	5	10	10	3
其他类	4	4	3	3	0
总计	62	62	60	60	28

注:^a表示两种方法、两种酱油中共有的挥发性化合物。

表2 不同淀粉质原料高盐稀态酱油中挥发性化合物的组成

Table 2 Composition of volatile compounds in high-salt liquid soy sauce fermented with different starch materials

种类	RI(TR-5ms) ^a	化合物	CAS号	定性定量碎片(m/z) ^b	面积百分比 ^c	
					HS-SPME ^d	
					FSS	WSS
	622	乙酸	64-19-7	60	15.98±0.52	16.48±0.62
	700	丙酸	79-09-4	74	0.4±0.00	0.32±0.01
	763	2-甲基丙酸	79-31-2	43	0.97±0.06	0.86±0.01
	786	丁酸	107-92-6	60	0.12±0.01	0.14±0.00

转下页

接上页						
酸 (10)	856	3-甲基丁酸	503-74-2	60	1.96±0.26 ^b	1.48±0.20 ^a
	867	2-甲基丁酸	116-53-0	74	1.36±0.01 ^b	1.03±0.11 ^a
	953	4-甲基戊酸	646-07-1	57	0.16±0.00	0.14±0.03
	993	戊酸	109-52-4	60	0.10±0.01	0.07±0.00
	1169	苯甲酸	65-85-0	105	0.22±0.04	0.18±0.08
	1336	苯丙酸	501-52-0	91	-	-
醛 (9)	<600	乙醛	75-07-0	44	0.38±0.01	0.47±0.04
	<600	2-甲基丙醛	78-84-2	43	4.74±0.05 ^b	4.03±0.00 ^a
	650	3-甲基丁醛	590-86-3	44	10.70±0.11	12.95±0.89
	660	2-甲基丁醛	96-17-3	57	26.54±0.38 ^b	20.43±0.84 ^a
	777	(E)-2-戊烯醛	1576-87-0	84	0.11±0.00	0.09±0.02
	969	苯甲醛	100-52-7	105	1.65±0.09 ^b	1.07±0.14 ^a
	1040	苯乙醛	122-78-1	91	1.47±0.07	1.67±0.27
	1174	(E)-2-癸烯醛	3913-81-3	55	-	-
	1212	2,4-二甲基-苯甲醛	15764-16-6	133	-	-
	酮 (15)	<600	丙酮	67-64-1	43	6.84±0.19
<600		2,3-丁二酮	431-03-8	86	0.10±0.00	0.22±0.01
605		2-丁酮	78-93-3	72	2.19±0.02	2.11±0.01
655		1-羟基-2-丙酮	116-09-6	74	0.35±0.01 ^a	0.90±0.00 ^b
655		2-戊酮	107-87-9	43	0.67±0.02 ^a	0.92±0.04 ^b
706		3-羟基-2-丁酮	513-86-0	45	1.27±0.04 ^a	2.83±0.03 ^b
760		1-羟基-2-丁酮	5077-67-8	57	-	-
806		2-羟基-3-戊酮	5704-20-1	45	0.04±0.00 ^a	0.34±0.02 ^b
850		2-庚酮	110-43-0	43	0.16±0.01	0.18±0.02
862		5-甲基-2-己酮	110-12-3	58	0.15±0.00	0.12±0.00
951		2,3-辛二酮	585-25-1	99	0.02±0.00	0.04±0.01
995		3-辛酮	106-68-3	99	0.04±0.00	0.08±0.00
1012		2-甲基-3-辛酮	923-28-4	43	-	-
1021		2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮 (MCP)	80-71-7	112	-	-
1023		2,6-二甲基-3-庚酮	19549-83-8	43	0.65±0.01	0.65±0.07
酯 (2)	<600	乙酸甲酯	79-20-9	74	0.10±0.00	0.19±0.00
	<600	乙酸乙酯	141-78-6	61	0.70±0.03	0.75±0.05
醇 (11)	<600	乙醇	64-17-5	45	5.37±0.12 ^b	4.04±0.04 ^a
	<600	2-甲基丙醇	78-83-1	43	0.10±0.01	0.32±0.01
	731	3-甲基丁醇	123-51-3	55	0.54±0.03	0.78±0.04
	735	2-甲基丁醇	137-32-6	57	0.48±0.01 ^a	1.49±0.04 ^b
	781	2,3-丁二醇	513-85-9	45	-	-
	863	4-甲基-1-戊醇	626-89-1	85	0.03±0.00	0.05±0.01
	990	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	57	1.82±0.10 ^b	1.26±0.08 ^a
	1028	2-乙基-1-己醇	104-76-7	57	-	-
	1095	1,2,3-丙三醇	26446-35-5	43	-	-
	1110	苯乙醇	60-12-8	91	0.06±0.00	0.03±0.00
	1300	2-己基-1-辛醇	19780-79-1	57	-	-

转下页

接上页

酚 (3)	1082	愈创木酚	90-05-1	109	0.38±0.04 ^a	1.61±0.14 ^b
	1194	邻苯二酚	120-80-9	110	-	-
	1307	4-乙烯基愈创木酚	7786-61-0	150	-	-
呋喃 (酮) (17)	<600	2-甲基呋喃	96-47-9	82	0.27±0.00 ^a	0.75±0.06 ^b
	676	2,5-二甲基呋喃	625-86-5	96	0.33±0.00 ^a	0.93±0.08 ^b
	802	2-甲基四氢呋喃-3-酮	3188-00-9	72	0.06±0.00	0.06±0.00
	828	糠醛	98-01-0	95	0.39±0.02	0.22±0.01
	850	2-糠醇	98-00-0	98	1.20±0.04 ^a	1.63±0.10 ^b
	905	2 (5H)-呋喃酮	497-23-4	55	-	-
	907	二氢-2 (3H)-呋喃酮 (γ-丁内酯)	96-48-0	42	0.17±0.01	0.23±0.02
	918	2-乙酰基呋喃	1192-62-7	95	0.16±0.00	0.18±0.02
	951	5-甲基-2-糠醇	3857-25-8	95	-	-
	955	3-甲基-2 (3H)-呋喃酮	1679-47-6	42	-	-
	961	1-(2-糠基)-2-丙酮	6975-60-6	81	0.11±0.00	0.23±0.02
	1036	二氢-3-羟基-4,4-二甲基-2(3H)呋喃酮 (DL-泛解酸内酯)	599-04-2	71	-	-
	1065	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮 (HDMF)	3658-77-3	128	-	-
	1101	3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)呋喃酮 (sotolone)	28664-35-9	83	-	-
	1136	4-羟基-2-甲基-5-乙基-3(2H)-呋喃酮 (HEMF1)	27538-09-6	142	-	-
	1143	4-羟基-5-甲基-2-乙基-3(2H)-呋喃酮 (HEMF2)	27538-09-6	142	-	-
	1223	5-羟甲基-糠醛	67-47-0	97	-	-
1201	3-苯基呋喃	13679-41-9	144	0.13±0.00	0.10±0.01	
含硫化合物 (8)	<600	甲硫醇	74-93-1	47	0.38±0.01	0.40±0.00
	<600	二甲基硫醚	75-18-3	47	0.31±0.01	0.46±0.03
	715	二甲基二硫	624-92-0	94	1.88±0.04	1.51±0.04
	904	3-甲硫基丙醛	3268-49-3	48	0.93±0.00 ^b	0.88±0.10 ^a
	975	二甲基三硫	3658-80-8	126	0.23±0.02	0.16±0.01
	977	3-甲硫基丙醇	505-10-2	106	-	-
	1010	糠基甲硫醚	1438-91-1	81	0.02±0.00	0.02±0.00
1189	3-甲硫基丙酸乙酯	13532-18-8	134	-	-	
杂环化合物 (12)	825	2-甲基吡嗪	109-08-0	94	0.72±0.03 ^b	0.48±0.03 ^a
	915	2,6-二甲基吡嗪	108-50-9	108	0.99±0.06 ^a	1.32±0.09 ^b
	1018	2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	121	0.15±0.00	0.27±0.03
	1014	2,3,5-三甲基吡嗪	14667-55-1	121	0.03±0.00	0.09±0.01
	1077	2-吡咯烷酮	616-45-5	85	-	-
	1064	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	94	1.21±0.03 ^b	0.97±0.08 ^a
	1107	3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮 (麦芽酚)	118-71-8	126	-	-
	1143	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮 (DDMP)	28564-83-2	144	-	-
	1153	5,6-二氢-4-甲基-2H-吡喃-2-酮	2381-87-5	82	-	-
	1184	3-羟基-2,6-二甲基-4H-吡喃-4-酮	2298-99-9	69	-	-
	1185	2-甲基-3-甲氧基-4H-吡喃-4-酮	4780-14-7	69	-	-
	1240	2-甲基-3-丙基吡嗪	15986-80-8	108	-	-

转下页

接上页

	839	unknown	NA	57	0.52±0.07	0.64±0.02
	955	unknown	NA	88	-	-
其他 (7)	987	unknown	NA	101	0.27±0.00	0.21±0.02
	1020	unknown	NA	99	0.32±0.01 ^a	0.57±0.05 ^b
	1069	unknown	NA	128	-	-
	1073	苯甲酰甲醛水合物	1075-06-5	105	0.33±0.01	0.43±0.07
	1135	unknown	NA	99	-	-

种类	RI(TR-5ms)a	化合物	面积百分比% ^c	
			LLEd	
			FSS	WSS
酸 (10)	622	乙酸	26.22±0.15 ^B	22.70±0.22 ^A
	700	丙酸	0.74±0.00 ^B	0.49±0.01 ^A
	763	2-甲基丙酸	2.39±0.15 ^B	1.64±0.09 ^A
	786	丁酸	0.34±0.01	0.35±0.00
	856	3-甲基丁酸	4.35±0.65 ^B	3.82±0.22 ^A
	867	2-甲基丁酸	1.66±0.02 ^B	1.39±0.01 ^A
	953	4-甲基戊酸	0.20±0.02	0.15±0.02
	993	戊酸	-	-
	1169	苯甲酸	0.72±0.05	0.65±0.00
	1336	苯丙酸	0.15±0.01	0.06±0.01
醛 (9)	<600	乙醛	-	-
	<600	2-甲基丙醛	-	-
	650	3-甲基丁醛	2.24±0.08	2.46±0.03
	660	2-甲基丁醛	2.35±0.07 ^B	1.15±0.00 ^A
	777	(E)-2-戊烯醛	-	-
	969	苯甲醛	0.03±0.00	0.02±0.00
	1040	苯乙醛	0.62±0.10	0.38±0.09
	1174	(E)-2-癸烯醛	0.25±0.15	0.10±0.01
1212	2,4-二甲基-苯甲醛	0.12±0.03	0.22±0.02	
酮 (15)	<600	丙酮	-	-
	<600	2,3-丁二酮	-	-
	605	2-丁酮	6.71±0.55 ^B	4.84±0.03 ^A
	655	1-羟基-2-丙酮	4.97±0.17 ^B	7.75±0.28 ^A
	655	2-戊酮	-	-
	706	3-羟基-2-丁酮	9.11±0.14 ^A	12.36±0.53 ^B
	760	1-羟基-2-丁酮	1.89±0.02 ^A	2.30±0.06 ^B
	806	2-羟基-3-戊酮	0.10±0.01 ^A	0.52±0.01 ^B
	850	2-庚酮	-	-
	862	5-甲基-2-己酮	-	-
	951	2,3-辛二酮	-	-
	995	3-辛酮	-	-
	1012	2-甲基-3-辛酮	0.53±0.01 ^A	0.85±0.03 ^B
	1021	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮 (MCP)	0.22±0.01	0.30±0.01

转下页

接上页				
	1023	2,6-二甲基-3-庚酮	0.82±0.04	0.54±0.44
酯 (2)	<600	乙酸甲酯	-	-
	<600	乙酸乙酯	-	-
醇 (11)	<600	乙醇	-	-
	<600	2-甲基丙醇	-	-
	731	3-甲基丁醇	0.17±0.00	0.16±0.00
	735	2-甲基丁醇	0.11±0.00 ^A	0.20±0.00 ^B
	781	2,3-丁二醇	9.20±0.25 ^B	7.16±0.11 ^A
	863	4-甲基-1-戊醇	-	-
	990	1-辛烯-3-醇	-	-
	1028	2-乙基-1-己醇	0.11±0.03	0.11±0.00
	1095	1,2,3-丙三醇	0.33±0.01	0.36±0.04
	1110	苯乙醇	0.12±0.00 ^B	0.06±0.00 ^A
	1300	2-己基-1-辛醇	0.10±0.02	0.13±0.00
酚 (3)	1082	愈创木酚	0.12±0.00 ^A	0.48±0.00 ^B
	1194	邻苯二酚	0.76±0.08	1.09±0.08
	1307	4-乙基愈创木酚	0.03±0.00	0.17±0.03
呋喃 (酮) (17)	<600	2-甲基呋喃	-	-
	676	2,5-二甲基呋喃	-	-
	802	2-甲基四氢呋喃-3-酮	-	-
	828	糠醛	trace	trace
	850	2-糠醇	2.64±0.01 ^A	2.88±0.01 ^B
	905	2 (5H)-呋喃酮	1.35±0.06 ^A	1.64±0.01 ^B
	907	二氢-2 (3H)-呋喃酮 (γ-丁内酯)	1.62±0.04 ^A	1.85±0.02 ^B
	918	2-乙酰基呋喃	-	-
	951	5-甲基-2-糠醇	0.04±0.00	0.05±0.00
	955	3-甲基-2 (3H)-呋喃酮	0.15±0.00	0.11±0.00
	961	1- (2-糠基)-2-丙酮	-	-
	1036	二氢-3-羟基-4,4-二甲基-2(3H)呋喃酮 (DL-泛解酸内酯)	0.65±0.03 ^A	0.95±0.02 ^B
	1065	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮 (HDMF)	1.23±0.01 ^A	2.34±0.02 ^B
	1101	3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)呋喃酮 (sotolone)	0.08±0.00	0.03±0.00
	1136	4-羟基-2-甲基-5-乙基-3(2H)-呋喃酮 (HEMF1)	0.05±0.00	0.07±0.00
	1143	4-羟基-5-甲基-2-乙基-3(2H)-呋喃酮 (HEMF2)	0.12±0.01	0.18±0.01
	1223	5-羟甲基-糠醛	0.14±0.00	0.04±0.00
1201	3-苯基呋喃	-	-	
含硫化合物 (8)	<600	甲硫醇	-	-
	<600	二甲基硫醚	-	-
	715	二甲基二硫	-	-
	904	3-甲硫基丙醛	0.44±0.01 ^B	0.27±0.01 ^A
	975	二甲基三硫	-	-
	977	3-甲硫基丙醇	0.13±0.01	0.12±0.00
1010	糠基甲硫醚	-	-	

转下页

接上页

	1189	3-甲硫基丙酸乙酯	0.02±0.00	0.02±0.00
	825	2-甲基吡嗪	0.22±0.00	0.14±0.01
	915	2,6-二甲基吡嗪	0.25±0.00	0.30±0.01
	1018	2-乙基-5-甲基吡嗪	-	-
	1014	2,3,5-三甲基吡嗪	-	-
	1077	2-吡咯烷酮	2.86±0.14 ^A	3.58±0.08 ^B
	1064	2-乙酰基吡咯	3.52±0.1 ^B	2.67±0.02 ^A
杂环化合物 (12)	1107	3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮 (麦芽酚)	2.29±0.17 ^A	2.91±0.07 ^B
	1143	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮 (DDMP)	1.83±0.04	1.93±0.11
	1153	5,6-二氢-4-甲基-2H-吡喃-2-酮	0.27±0.01 ^A	0.41±0.00 ^B
	1184	3-羟基-2,6-二甲基-4H-吡喃-4-酮	0.70±0.06	0.72±0.04
	1185	2-甲基-3-甲氧基-4H-吡喃-4-酮	0.51±0.03 ^A	0.84±0.01 ^B
	1240	2-甲基-3-丙基吡嗪	0.14±0.00	0.20±0.01
	839	unknown	-	-
	955	unknown	0.05±0.01	0.06±0.00
	987	unknown	-	-
其他 (7)	1020	unknown	-	-
	1069	unknown	0.28±0.09	0.52±0.01
	1073	苯甲酰甲醛水合物	-	-
	1135	unknown	0.66±0.02 ^B	0.21±0.01 ^A

注: a.RI 是 Kovats 指数, 是风味化合物在 TR-5ms 柱上的保留指数; b.以离子碎片积分方式 (SIM) 得到各挥发性化合物面积; c.表示该化合物面积占化合物总面积的比例; d.同一行, 不同方法中不同字母标记的面积百分比表示具有显著性差异 ($p<0.05$)。

两种方法均检测出 7 种醇类物质, HS-SPME 法中所占比例最高的是乙醇, 在 FSS 和 WSS 中百分比含量分别为 5.37%、4.04%, FSS 中比例显著性高于 WSS 中该物质的比例 ($p<0.05$)。LLE 法中 2,3-丁二醇所占面积百分比含量最高, 在 FSS 和 WSS 中的比例分别为 9.20% 和 7.16%。

酸类是两种酱油中种类多且含量高的物质, 两种方法均检测出 9 种酸类, 且乙酸是两种方法中所占比例最高的物质。FSS 中共检测出 10 种酸类化合物, 其中 2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、乙酸是香气活性物质^[6,12,16], 分别为酱油贡献着酸奶酪味和酸香^[8,11~15], 它们在 FSS 中百分比含量显著性高于 WSS 中该物质的比例 ($p<0.05$)。对比欧阳珊^[4]HS-SPME 法的结果, 发现 2-甲基丁酸、3-甲基丁酸、2-甲基丙酸的面积百分比含量与本实验结果相似, 而面粉类酱油的乙酸含量显著性低于小麦类酱油, 不同于本实验结果 (HS-SPME 法中 FSS 与 WSS 的乙酸面积百分比含量无显著性差异)。两种酱油有 8 种共有的酸, 戊酸仅在 HS-SPME 法中检测到, 在两种酱油中面积百分比含量很低且没有显著性差异, 而苯丙酸仅在 LLE 法中检测到, 在 FSS 和 WSS 中面积百分比分别为 0.15%、

0.06%。

HS-SPME 法检测出 7 种醛类物质, 其中面积百分比最高的是 2-甲基丁醛, 在 FSS 和 WSS 中所占比例分别为 26.54%、20.43%, 其次是 3-甲基丁醛、2-甲基丙醛, 这三种物质为酱油贡献着麦芽香^[8,11~15]。2/3-甲基丁醛是 Strecker 醛, 是酱油香气物质中重要的组分, 其主要生成途径可能有两种, 一是来源于亮氨酸和异亮氨酸的降解, 而另一种是微生物利用游离氨基酸的转氨和去羧基作用^[17]。LLE 法检测出 6 种, 2-甲基丁醛的面积百分比含量最高, 在 FSS 和 WSS 中所占比例分别为 2.35%、1.15%, 其次是 3-甲基丁醛。两种方法检测到的醛类物质面积百分比差异较大, 比例差异主要是 2-甲基丁醛和 3-甲基丁醛, 且 FSS 中 2-甲基丁醛比例均显著性高于 WSS 中该物质比例 ($p<0.05$)。

HS-SPME 法中共检测出 12 种酮类物质, 其中丙酮、2-丁酮的含量最高, 2,3-辛二酮含量最低, 但是它具有乳脂、奶油香味, 是咖啡和烟草工业常用的香料^[18]。LLE 法仅检测出 8 种物质, 其中 FSS 中 3-羟基-2-丁酮、1-羟基-2-丙酮和 1-羟基-2-丁酮含量均显著性低于 WSS ($p<0.05$)。值得一提的是 LLE 法检测到的 2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮 (MCP), 在 20 世纪末首

次被日本的研究者发现^[19], 存在于咖啡^[20]等香气中, 但是对酱油香气贡献鲜有报道。

酚类是发酵豆制品中重要的风味物质^[21]。HS-SPME 法中仅检测到愈创木酚, 在 FSS 和 WSS 中比例分别为 0.38%、1.16%, LLE 法中检测到 3 种物质, 包括邻苯二酚、4-乙基愈创木酚和愈创木酚, 前两种物质在 FSS 和 WSS 中比例均无显著性差异, 愈创木酚在 FSS 和 WSS 中比例分别为 0.12%、0.48%。两种方法中 WSS 中愈创木酚面积百分比含量均显著性高于 FSS ($p<0.05$), 虽然面积百分比不高, 但是为酱油贡献着重要的烟熏香^[8]。有研究表明, 提高原料中小麦粉的比例会增加酱油中该物质含量^[22], 这也可能是造成 WSS 中该物质面积百分比含量较高的原因。愈创木酚、4-乙基愈创木酚、4-乙基愈创木酚是酱油中常见的酚类物质, 然而本研究中未检出 4-乙基愈创木酚。

HS-SPME 法中检测出 9 种呋喃(酮)类物质, LLE 法检测出 11 种, 只有糠醇、糠醛、丁内酯是两种方法中共同检测到的物质。HS-SPME 法中, 2-糠醇所占面积百分比含量最高, 在 FSS 和 WSS 中分别为 1.20%和 1.63%, 其次是 2-甲基呋喃和 2,5-二甲基呋喃, 它们在 WSS 中的面积百分比分别为 0.75%和 0.93%, 均显著性高于 FSS 中对应物质所占比例(分别为 0.27%和 0.33%)。LLE 法中, 2-糠醇的面积百分比含量最高, 在 FSS 和 WSS 中分别占 2.64%和 2.88%, 其次是 γ -丁内酯和 2(5H)-呋喃酮, WSS 中这三种物质的面积百分比均显著性高于 FSS 中该物质比例 ($p<0.05$)。为酱油贡献焦糖香的重要物质包括 HDMF、HEMF、sotolone^[6], 这三种物质仅在 LLE 中检测到, HDMF 在 FSS 和 WSS 中所占面积百分比分

别为 1.23%和 2.34%, HEMF 和 sotolone 所占比例很低且在 FSS 和 WSS 中面积百分比含量没有显著性差异 ($p>0.05$)。酱油中的杂环类化合物在极大程度上丰富了酱油的风味, 包括吡喃、吡咯、吡嗪等。HS-SPME 法共检测出 5 种, LLE 法检测到 10 种。2-甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯是两种方法共有的杂环类物质, FSS 中 2-甲基吡嗪和 2-乙酰基吡咯所占比例均显著性高于 WSS 中该物质比例 ($p<0.05$)。麦芽酚仅在 LLE 法中检测到, 在 FSS 和 WSS 中面积百分比含量分别为 2.29%和 2.91%。

尽管含硫化合物的百分比很低, 但是它们对酱油整体风味的贡献很大。HS-SPME 检出 6 种、LLE 检出 3 种, 只有 3-甲硫基丙醛是两种方法中共有的物质, 同时它也是香气活性物质, 主要来源于甲硫氨酸的降解^[10], 为酱油贡献着烤土豆香^[8], FSS 中面积百分比显著性高于 WSS 中该物质的比例 ($p<0.05$)。

2.3 不同淀粉质原料高盐稀态酱油中风味活性物质的定量分析

不同淀粉质原料高盐稀态酱油中风味活性物质的定量分析结果, 如表 3 所示。针对 17 种重要的高盐稀态酱油香气活性物质进行了定量分析, 发现其中 11 种化合物的香气活性值(OAV)大于 1, 对本实验的研究对象具有香气贡献。OAV 值是评价香气化合物重要性的一个指标, 对于酱油来说, 我们通常用 OAV 值来判断酱油中香气化合物对酱油风味的贡献程度, 一般认为 $OAV>1$, 则表示该体系中香气化合物对食品风味有贡献, 且 OAV 值越大, 则表示该香气化合物对食品风味贡献越大。

表 3 不同淀粉质原料高盐稀态酱油中香气活性物质浓度及其香气活性值

Table 3 Concentrations and OAVs of the aroma-active substances in high-salt liquid soy sauce fermented with different starch materials

化合物 ^a	气味描述 ^b	浓度 ^c /($\mu\text{g}/\text{kg}$)		阈值 ^d /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAVs 值 ^e	
		FSS	WSS		FSS	WSS
3-甲基丁醛	麦芽香、杏仁香	3187.75 \pm 75.62	2752.78 \pm 79.49	1.2	2656	2294
2-甲基丁醛	麦芽香、杏仁香	5537.88 \pm 270.68 ^b	3038.33 \pm 129 ^a	4.4	1259	691
4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮(HDMF) ^f	焦糖香	3751.07 \pm 40.08 ^a	7558.33 \pm 145.31 ^b	1.1	67	140
1-辛烯-3-醇	蘑菇香	186.01 \pm 5.64 ^b	39.78 \pm 9.29 ^a	1.5	124	27
2-甲基丙醛	麦芽香、坚果香	300.81 \pm 7.46 ^b	182.66 \pm 0.08 ^a	4.4	68	42
愈创木酚	烟熏香、焦香	206.74 \pm 13.43 ^a	628.7 \pm 53.52 ^b	9.5	22	66
苯乙醛	花香、蜂蜜香	107 \pm 1.93	74.05 \pm 22.33	4	27	19
乙酸乙酯	果香	122.06 \pm 0.48 ^b	93.08 \pm 6.01 ^a	5	24	19
2-甲基丁醇	麦芽香	197.13 \pm 12.21 ^a	432.48 \pm 13.63 ^b	16	12	27

转下页

接上页

3-甲硫基丙醛	烤土豆香	8.52±0.12 ^b	4.97±0.83 ^a	1.4	6	4
4-羟基-2-甲基-5-乙基-3(2H)-咪喃酮(HEMF) ^f	焦糖香	576.42±30.95 ^a	892.52±41.25 ^b	20	<1	1
3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)咪喃酮(sotolone) ^f	焦糖香	252.75±4.82 ^b	110.27±5.17 ^a	25	<1	<1
乙酸	酸味	132.52±8.03 ^b	100.69±3.46 ^a	22000	<1	<1
3-甲基丁酸	酸奶酪	57.5±9.64 ^b	30.95±4.3 ^a	1200	<1	<1
2-甲基丁酸	酸奶酪	29.58±0.21 ^b	15.9±1.71 ^a	1200	<1	<1
3-甲基丁醇	麦芽香	121.5±9.96	125.98±6.04	220	<1	<1
苯乙醇	花香、甜香	12.16±0.04	11.42±0.02	390	<1	<1

注: a.此前在文献中已经报道的酱油中常见的关键香气活性物质, 参看文献[8,11~15]; b.此前在文献中已经报道的该化合物的气味描述, 参看文献[8,11~15]; c.浓度平均值由内标法加外标法计算得到, 每行中不同字母标记的浓度平均值表示有显著性差异($p<0.05$); d.指文献报道该化合物在水中的阈值, 参看文献[6,21,23,24]; e.表示 OAV 值=该化合物浓度/其在水中的阈值; f.HDMF、HEMF、sotolone 表示用 LLE 法萃取及用标曲进行定量。

由表 3 可知, OAV 值最高的是 3-甲基丁醛 (OAV_{FSS}=2656, OAV_{WSS}=2294), 其次是 2-甲基丁醛 (1259, 691), HDMF (67, 140), 它们分别为酱油贡献着麦芽香和焦糖香^[8,11~15]。3-甲基丁醛的浓度在 FSS 和 WSS 中没有显著性差异 ($p>0.05$), 但 FSS 中 2-甲基丁醛的 OAV 值显著性高于 WSS ($p<0.05$), 与麦芽香感官分析结果一致, 表明 FSS 中麦芽香强于 WSS 主要由 2-甲基丁醛引起。WSS 中 HDMF 的 OAV 值为 140, 约为 FSS 中 OAV 值的 2 倍, 两种酱油中 HDMF 的 OAV 值均与前期研究相符 (OAV 范围在 0~109)^[6,25,26], 该结果与感官分析中 WSS 中焦糖香明显强于 FSS 的结果一致, 表明该香气差异可能与 HDMF 的浓度密切相关。这可能与麸皮中含有大量的纤维素、木质素^[27]有关, 这些物质被微生物及酶水解后大多数生成五碳糖, 不易被微生物充分利用^[11], 但却是美拉德反应的重要前体物质^[27], 能产生焦糖香物质 HDMF^[11]。1-辛烯-3-醇在 FSS 中该物质的 OAV 值约为 WSS 的 4.5 倍, 为酱油贡献蘑菇味, 是霉菌孢子的特征香气^[28], 由于酱油在制曲时加入霉菌, 所以该物质可能主要来源于制曲阶段。愈创木酚在两种酱油中的 OAV 值分别为 22 (FSS) 和 66 (WSS), WSS 中 OAV 值高的原因可能是由于 WSS 的麸皮原料中含有大量的木质素^[27], 该物质可经过曲霉的分解利用形成阿魏酸, 进一步被酵母菌利用生成具有烟熏味的愈创木酚^[11], 这可能是 WSS 中烟熏香较 FSS 明显的原因之一。此外, 苯乙醇也有较高的 OAV 值, 但在两种酱油中 OAV 值没有明显差异, 此结果与感官分析花香的结果相一致。除酱油外, 上述几种物质也常被认为是味增^[24]、豆酱^[21]中关键香气化合物之一。

OAV 值在 1~10 之间的只有 3-甲硫基丙醛, 它是甲硫氨酸的降解产物^[29], 对酱油整体风味贡献很大, 在 FSS 中该物质的 OAV 值约是 WSS 中的 1.5 倍, 可

能是由于面粉质原料更容易被微生物利用从而产生更多的氨基酸, 经过降解生成 3-甲硫基丙醛, 这一结果与感官分析中土豆香结果一致。OAV 值小于 1 的共有 7 种物质, HEMF 和 sotolone 的 OAV 值符合文献报道的范围 (OAV_{HEMF} 在 0.5~2163 之间, OAV_{sotolone} 在 0~203 之间)^[6,12,16], 但相对来说 OAV 值偏低, 这与实验室发酵采用小型发酵罐可能有一定关系。WSS 中 HEMF 的 OAV 值约为 FSS 的 1.5 倍, 与感官分析中 WSS 的焦糖香强于 FSS 相一致。2/3-甲基丁酸、乙酸在 FSS 中的浓度均显著性高于 WSS 中该物质的浓度 ($p<0.05$), 然而该类物质阈值较高, 导致 OAV 值小于 1, 该结果与感官分析中酸味评分相符。

3 结论

不同淀粉质原料酱油在香气上有一定差异, 对比 WSS, FSS 中酸香、麦芽香、土豆香较明显, 而焦糖香、焦烤香、烟熏香较弱。通过 HS-SPME 法和 LLE 法结合 GC-MS 对比分析了两种酱油中挥发性化合物的组成, 共检测到 94 种物质, 其中共同组分有 28 种。两类酱油中挥发性化合物种类相差不大, 但各物质的面积百分比有很大的差异。WSS 中以酮类、酚类、咪喃(酮)类、杂环类化合物为主, 而 FSS 中则以酸类、醛类、醇类、含硫化合物类的比例更高。通过对 17 种酱油常见的香气活性化合物进行定量及 OAV 值计算, 发现 12 种物质的浓度高于其阈值, OAV 值最高的是 3-甲基丁醛, 其次是 2-甲基丁醛和 HDMF。FSS 中 2-甲基丁醛的 OAV 值高于 WSS, 与麦芽香感官分析结果相符。WSS 中 HDMF 的 OAV 值高于 FSS, 与感官分析中的焦糖香结果一致。由此可见, 淀粉质原料对酱油风味品质影响较大, 使用不同淀粉质原料有可能成为调控酱油风味品质的有效手段, 本研究将为高品质酱油的生产提供理论基础。

参考文献

- [1] 包启安. 酱油科学与酿造技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011
BAO Qi-an. Soy Sauce Science and Brewing Technology [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2011
- [2] 胡根河, 王中良. 淀粉质原料在酱油生产中的重要性[J]. 江苏调味副食品, 2002, 77: 10-12
HU Gen-he, WANG Zhong-liang. The importance of starch materials in soy sauce production [J]. Jiangsu Condiment and Subsidiary Food, 2002, 77: 10-12
- [3] 闫华娟, 刘金福, 王晓闻, 等. 小麦麸皮酶解液对低盐固态发酵酱油品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(9): 85-88
YAN Hua-juan, LIU Jin-fu, WANG Xiao-wen, et al. Effect of wheat bran enzymolysis liquid on the quality of low-salt solid-state fermented soy sauce [J]. Food and Fermentation Industry, 2014, 40(9): 85-88
- [4] 欧阳珊. 淀粉质原料焙炒对酱油品质影响的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013
OU Yang-shan. Effect of roasted starch raw materials on soy sauce quality [D]. Guangzhou: South China University of Science and Technology, 2013
- [5] 刘贞诚. 传统酿造酱油风味成分的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012
LIU Zhen-cheng. The study on volatile flavor compounds of chinese traditional soy sauce [D]. Guangzhou: South China University of Science and Technology, 2012
- [6] Steinhaus P, Schieberle P. Characterization of the key aroma compounds in soy sauce using approaches of molecular sensory science [J]. Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55: 6262-6269
- [7] 高献礼. 高盐稀态酱油在发酵和巴氏杀菌过程中风味物质的形成和变化的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010
GAO Xian-li. Study on the formation and changes of flavor compounds in high-salt and diluted-state soy sauce during fermentation and pasteurization [D]. Guangzhou: South China University of Science and Technology, 2010
- [8] 冯云子. 高盐稀态酱油关键香气物质的变化规律及形成机理的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015
FENG Yun-zi. The evolution and formation mechanism of key aroma compounds during the process of high-salt liquid fermentation soy sauce [D]. Guangzhou: South China University of Science and Technology, 2015
- [9] 赵谋明, 蔡宇, 冯云子, 等. HS-SPME-GC-MS/O 联用分析酱油中的香气活性化合物[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 204-212
ZHAO Mou-ming, CAI Yu, FENG Yun-zi, et al. Identification of aroma-active compounds in soy sauce by HS-SPME-GC-MS/O [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(11): 204-212
- [10] Gao X L, Cui C, Zhao H F, et al. Changes in volatile aroma compounds of traditional Chinese-type soy sauce during moromi fermentation and heat treatment [J]. Food Science and Biotechnology, 2010, 19: 889-898
- [11] Feng Y Z, Cai Y, Su G W, et al. Evaluation of aroma differences between high-salt liquid-state fermentation and low-salt solid-state fermentation soy sauces from China [J]. Food Chemistry, 2014, 145: 126-134
- [12] Leon N, Yusa V, Pardo-O, et al. Determination of 3-MCPD by GC-MS/MS with PTV-LV injector used for a survey of Spanish foodstuffs [J]. Talanta: The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry, 2008, 75(3)
- [13] Fan W L, Xu Y, Michael C Q. Identification of Aroma Compounds in Chinese 'Maotai' and 'Langjiu' Liquors by Normal Phase Liquid Chromatography Fractionation Followed by Gas Chromatography/Olfactometry [A]. American Chemical Society symposium on flavor chemistry of wine and other alcoholic beverages, Boston, MA(US), Flavor chemistry of wine and other alcoholic beverages [C], August 22-26, 2010
- [14] Kim T H, Thuy N T, Shin J H, et al. Aroma-active compounds of miniature beefsteakplant (*Mosla dianthera Maxim*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(7)
- [15] Lee S M, Seo B C, Kim Y S. Volatile compounds in fermented and acid-hydrolyzed soy sauce [J]. Journal of Food Science, 2006, 71: C146-C156
- [16] 冯笑军, 吴惠勤, 黄晓兰, 等. 气相色谱-质谱对天然酿造酱油与配制酱油风味成分的分析比较[J]. 分析测试学报, 2009, 28(6): 661-665
FENG Xiao-jun, WU Hui-qin, HUANG Xiao-lan, et al. Comparison of substances in natural fermented soy sauce and blended soy sauce by GC-MS discriminant analysis. [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2009, 28(6): 661-665
- [17] Ramaswamy H S, Richards J F. Flavor of poultry meat-a review [J]. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 1982, 15(1): 7-18
- [18] Akiyama M, Murakami K, Ohtani N, et al. Analysis of volatile compounds released during the grinding of roasted coffee beans using solid-phase microextraction [J]. Journal of

- Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(7): 1961-1969
- [19] Bull S M, Yong F M, Wong H A. The production of aroma by *Aspergillus oryzae* during the preparation of soy sauce koji [J]. Food Chemistry, 1985, 17: 251-264
- [20] 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
- [21] Mebazaa R, Mahmoudi A, Fouchet M, et al. Characterisation of volatile compounds in Tunisian fenugreek seeds [J]. Food Chemistry, 2009, 115(4): 1326-1336
- [22] Jo Y J, Cho I H, Song C K, et al. Comparison of fermented soybean paste (doenjang) prepared by different methods based on profiling of volatile compounds [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(3): C368-379
- [23] Anupam G, Kazufumi O, Akira K, et al. Olfactometric characterization of aroma active compounds in fermented fish paste in comparison with fish sauce, fermented soy paste and sauce products [J]. Food Research International, 2010, 43: 1027-1040
- [24] Buttery R G, Ling L C, Stern D J. Studies on popcorn aroma and flavor volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 837-843
- [25] Kaneko S, Kumazawa K, Nishimura O. Comparison of key aroma compounds in five different types of Japanese soy sauces by aroma extract dilution analysis (AEDA) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60: 3831-3836
- [26] Kaneko S, Kumazawa K, Nishimura O. Study on the key aroma compounds in raw (unheated) and heated Japanese soy sauce [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61: 3396-3402
- [27] 高献礼,赵谋明,曹鸣凯. 酱油风味及其检测方法的研究进展[J]. 中国酿造, 2009, 4(205): 1-4
GAO Xian-li, ZHAO Mou-ming, CAO Ming-kai. Research progress of soy sauce flavor and its detection methods [J]. China Brewing, 2009, 4(205): 1-4
- [28] Nunomura N, Sasaki M. Japanese soy sauce flavor with emphasis on off flavors [J]. Off-Flavors in Foods and Beverages, 1992, 28: 287-312
- [29] 孙宝国,郑福平,刘玉平,等. 香料与香精[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000
SUN Bao-guo, ZHENG Fu-ping, LIU Yu-ping, et al. Perfume and Essence [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000