

γ -氨基丁酸豆酱的挥发性风味物质分析

李拂晓¹, 李冬龙¹, 王晖怡¹, 李秋凤¹, 刘继栋^{1,2*}

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004)

(2. 广西蔗糖产业协同创新中心, 广西大学, 广西南宁 530004)

摘要: 为了解 γ -氨基丁酸豆酱与市售豆酱风味品质的差异, 采用顶空固相微萃取和气相质谱-色谱联用技术 (HS-SPME-GC-MS) 对 9 个市售豆酱样品 (S1-S9) 和 γ -氨基丁酸豆酱样品 (S10) 中的挥发性物质进行鉴定及对各样品的常规指标进行测定, 并结合主成分分析 (PCA) 和气味活度值 (OAV) 确定豆酱中的关键挥发性成分。结果表明, S10 中的 γ -氨基丁酸含量达 1.87 mg/g, pH 为 4.69, 色泽亮丽无杂质, 10 种豆酱样品中检测到 8 大类化合物, 共 144 种, 其中酯类、醇类和酸类物质相对含量占总挥发性成分的 60% 以上。41 种共有挥发性成分的 PCA 结果中, 对豆酱风味形成有较大贡献的为 2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、二甲基三硫及愈创木酚等。 γ -氨基丁酸豆酱风味种类丰富, 其中 2-戊基呋喃、2-乙基-6-甲基吡嗪、愈创木酚及二甲基三硫含量显著高于其他样品, 呈绿豆香、坚果香和丁香芳香味, 这可能是 γ -氨基丁酸豆酱与其他样品在风味物质上存在一定差异的原因。该研究结果可为功能性豆酱的开发及豆酱制品的风味改善提供理论参考。

关键词: 豆酱; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分; 主成分分析

文章编号: 1673-9078(2021)10-247-260

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.10.0209

Analysis of Volatile Flavor Compounds of γ -Aminobutyric Acid Soybean Paste

LI Fu-xiao¹, LI Dong-long¹, WANG Hui-yi¹, LI Qiu-feng¹, LIU Ji-dong^{1,2*}

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(2. Collaborative Innovation Center of Guangxi Sugarcane Industry, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: To evaluate the flavor difference between commercial soybean paste and γ -aminobutyric acid (GABA) bean paste, headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used to measure and analyze the volatile components and the common indexes in nine commercial soybean paste samples (S1-S9) and the GABA soybean paste sample (S10). The key volatile components were determined by principal component analysis (PCA) and odor activity value (OAV). The results showed that 144 compounds in eight categories were detected in 10 soybean paste samples and the content of γ -aminobutyric acid in S10 reached 1.87 mg/g, the pH value was 4.69, and the color was bright without impurities. Among them, esters, alcohols and acids accounted for more than 60% of the total volatile components. Additionally, the results of PCA of 41 common volatile substances were identified in 10 soybean paste samples, demonstrating that 2-methyl-butylaldehyde, 3-methyl-butylaldehyde, dimethyl-trisulfide and guaiacol significantly contributed to the flavor formation of bean paste. Besides, the GABA soybean paste has a rich variety of flavors, in which the contents of 2-pentylfuran, 2-ethyl-6-methylpyrazine, guaiacol and dimethyl trisulfide (which exhibited aromas of mung bean, nut and clove) were significantly higher than other samples. This could be the reason for some differences in flavor substances between GABA soybean paste and other samples. The results of this study could provide theoretical reference for the development of functional soybean paste and the flavor improvement in soybean paste products.

引文格式:

李拂晓, 李冬龙, 王晖怡, 等. γ -氨基丁酸豆酱的挥发性风味物质分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(10): 247-260

LI Fu-xiao, LI Dong-long, WANG Hui-yi, et al. Analysis of volatile flavor compounds of γ -aminobutyric acid soybean paste [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(10): 247-260

收稿日期: 2021-02-28

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (2018GXNSFAA050126; 2020GXNSFAA297104); 崇左市科技计划项目 (崇科 FA2020001)

作者简介: 李拂晓 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 发酵工程, E-mail: 1816301009@st.gxu.edu.cn

通讯作者: 刘继栋 (1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 发酵工程, E-mail: liujd@gxu.edu.cn

Key words: soybean paste; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile components; principal component analysis (PCA)

豆酱是一类具有适口的咸、鲜等滋味,广泛流行于中国、日本及韩国等亚洲国家和多个地区的调味品^[1]。传统豆酱生产中,豆酱基质经微生物发酵降解形成独特风味^[2],维生素、氨基丁酸及异黄酮等有益物质也得到有效提升^[3],赋予豆酱一定的功能特性。各地区间的豆酱产品因地域和工艺差异在形态及感官品质上有所不同^[4],如中国的黄豆酱与豆瓣酱、韩国大酱及日本纳豆等^[5]。基于此,学者们在工艺研究及产品开发上进行了诸多研究,如恒温发酵^[6]、混菌复配发酵^[7]及低盐发酵^[8]等工艺研究与高酚含量绿豆酱^[9]、低盐豆酱^[10]、及抗氧化豆酱^[11]等功能性产品开发。 γ -氨基丁酸是一种中枢神经的抑制性神经递质,具有降血压^[12]及改善睡眠^[13]等作用,在前期研究中,本实验室开发了一款高 γ -氨基丁酸(γ -Aminobutyric Acid, GABA)功能性豆酱,该豆酱富含的高 γ -氨基丁酸可为功能性豆酱产品的开发提供一定的参考价值。相较于商业豆酱,此产品在功能性及营养性方面已有较大提升,但与消费者接受度密切相关的一些指标仍未得到较好阐明。

通常,除氨基酸态氮含量、色值和 pH 等常规指标外,风味是衡量豆酱品质以及消费者接受度的重要指标之一^[14]。然而,加工工艺条件变化会导致风味物质组成出现差异,如炒籽温度会导致葵花籽酱香味物质种类和含量的差异^[15],生产工艺及发酵基质的不同也会导致豆酱香味物质组成差异^[16]。迄今为止,研究者们从豆酱中检测到超百种风味物质,并且豆酱独特风味由多种挥发性物质间相互调和形成^[17],全面分析挥发性物质组成难度较大^[18],因此学者们开始尝试寻找豆酱的特征风味物质以替代全量检测分析。目前,4-乙炔基愈创木酚、2,6-二甲氧基-4-乙炔基苯酚、3-甲基丁醛、异戊酸乙酯、1-辛醇及 3-甲基硫代丙醛等被认为是豆酱的特征风味物质^[2]。然而,使用常规手段无法准确分析豆酱风味物质组成,顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术(Headspace Solid Phase Microextraction Gas Chromatography Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)因快速、简便及重现性好等优点已被广泛用于挥发性成分的组分分析^[2],同时,气味活度值^[19](Odor Activity Values, OAV)及主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)可用于鉴定对整体风味有较大影响的挥发性成分。基于此,本研究使用 HS-SPME-GC-MS 对 9 种商业豆酱和 GABA 豆酱的挥发性成分进行定性定量检测,结合

OAV 和 PCA 进一步明确豆酱中贡献度较大的风味物质,同时分析商业豆酱与 GABA 豆酱间的挥发性成分差异,为豆酱风味品质评价、功能性豆酱开发及风味改善提供一定参考依据。

1 材料方法

1.1 材料与仪器

大豆、糙米,产地广西,购于广西南宁市冠超市;小麦粉,香满园特一小麦粉(73.50%淀粉、11%蛋白质);米曲霉孢子粉(*Aspergillus oryzae* 3.042),上海佳民酿造食品有限公司;2-苯基乙酸乙酯标准品、2-辛醇标准品及甲醇,色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;C7-C40 饱和烷烃混合标准物,色谱纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。 γ -氨基丁酸标准品(纯度>99%)、邻苯二甲醛、 β -巯基乙醇,色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司;乙腈,色谱纯,广东光华科技股份有限公司;氢氧化钠、甲醛溶液、乙酸钠、蔗糖,AR,成都科隆化学品有限公司。

BMJ-160C 霉菌培养箱,上海博迅实业有限公司;pH 计,青州市精诚机械有限公司;CM-3600d 分光测色计,日本柯尼卡美能达公司;安捷伦 1100 高效液相色谱仪、安捷伦气相色谱质谱联用仪(7890B-5977),安捷伦有限公司;固相微萃取萃取头 50/30 μ m (DVB/CAR/PDMS),美国 Supelco 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 豆酱的制备

参考李冬龙等^[20]方法进行豆酱的制曲,挑选颗粒较为饱满的黄豆,洗净后浸泡于清水中约 12 h 以除豆腥味。将浸泡后的黄豆蒸煮 30 min,冷却后以黄豆:小麦粉 10:2 比例制作酱坯,并添加 9.0%糙米粉和 6.1%蔗糖,接种 0.1%米曲霉孢子粉于霉菌培养箱制曲,湿度设置为 95%,温度控制为 28~30 $^{\circ}$ C,制曲时间 65 h。将制成的酱曲与 17%的盐水按重量比例混合于发酵罐中,于霉菌培养箱中恒温发酵,温度 37 $^{\circ}$ C,发酵时间 35 d,每日翻酱一次,取样前充分混合,该豆酱记为 S10。其余豆酱样品购于市场,其中,厨邦黄豆酱(S1)、李锦记黄豆酱(S2)、李锦记辣豆酱(S3)、海天辣豆酱(S4)、海天黄豆酱(S5)、欣和黄豆酱(S6)、家庭自制黄豆酱(S7)、欣和甜面酱(S8)、嘉泰甜面酱(S9)。

1.2.2 氨基酸态氮及总酸含量的测定

氨基酸态氮与总酸含量的测定参考国标 GB/T 5009.40-2003《中华人民共和国国家标准酱卫生标准的分析方法》，采用甲醛电位滴定法。

1.2.3 豆酱色值与 pH 的测定

取适量豆酱用水稀释，利用 pH 计进行测定。豆酱色值通过分光测色计测定，使用 ΔE 、 L^* 、 a^* 及 b^* 值表述，色值 ΔE 的计算公式为：

$$\Delta E = \sqrt{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2}$$

式中：

ΔE ——色值；

L^* ——亮度；

a^* ——红绿变化；

b^* ——黄蓝差异。

1.2.4 γ -氨基丁酸含量的测定

利用高效液相色谱 (HPLC) 测定豆酱中的 γ -氨基丁酸含量。色谱条件：色谱柱 Agilent HC-C18 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m)；流动相 A 为 25 mmol/L 乙酸钠溶液，流动相 B 为乙腈，梯度洗脱程序：0~5 min，流动相为 90% A、10% B；5~20 min，B 相由 10% 上升至 35%；20~28 min，流动相保持 65% A、35% B；在 28~30 min，B 相由 35% 降低至 10%。检测条件：安捷伦 VWD 检测器，检测波长 338 nm；柱温 40 $^{\circ}$ C；总进样量：10 μ L。

1.2.5 挥发性成分的萃取

参考 Lu 等^[2]的方法，称取混匀的豆酱样品 5.000 g 放置于 20 mL 顶空瓶中，加入混合基准物质 2-辛醇与乙酸苯乙酯的甲醇溶液 10 μ L (浓度均为 10 mg/mL)。将装样的顶空瓶置于 50 $^{\circ}$ C 水浴中平衡 10 min，把已老化的萃取头 (50/30 μ m DVB/CAR/PDMS) 插入顶空瓶中萃取 30 min，在进样器中解吸附 3 min 后进样。

1.2.6 GC-MS 分析条件

色谱条件：进样方式不分流；色谱柱：DB-Wax (60 m×320 μ m×0.25 μ m)；升温程序：40 $^{\circ}$ C 保持 3 min，3 $^{\circ}$ C/min 升温至 150 $^{\circ}$ C，6 $^{\circ}$ C/min 至 240 $^{\circ}$ C，240 $^{\circ}$ C 保持 6 min。进样口温度 250 $^{\circ}$ C；进样方式：不分流；载气为氦气 (纯度 $\geq 99.99\%$)，流速 1.0 mL/min。

质谱条件：电子离子源，离子源温度 200 $^{\circ}$ C；离子能量 70 eV；检测电压 350 V；质量扫描范围 35~550 m/z ，扫描速率 0.2 s/scans。

1.2.7 挥发性物质定性定量分析

挥发性成分使用 NIST 谱库检索及保留指数结合进行定性，保留指数以 C_7 - C_{40} 正构烷烃进行计算，计算公式为：

$$RI_z = RI_n + (RI_{n+1} - RI_n) / (RT_{n+1} - RT_n) \times [RT_z - RT_n]$$

式中：

RI_z 、 RI_n 及 RI_{n+1} ——未知物、含 n 及 n+1 个碳原子正构烷烃的保留指数；

RT_z 、 RT_n 及 RT_{n+1} ——未知物、含 n 及 n+1 个碳原子正构烷烃的保留时间/min。

检出物质的保留指数参考相关文献及数据库 www.odour.org.uk；风味描述查询网址 www.flavornet.org 及相关文献。

挥发性物质的含量测定采用内标半定量法，计算公式为：

$$C_2 = (C_1 \times S_2) / (m \times S_1)$$

式中：

C_2 ——待测风味组分浓度；

C_1 ——2-辛醇浓度；

S_2 ——待测风味组分峰面积；

S_1 ——内标物峰面积；

m ——样品取样量。

1.2.8 感官分析评价

参照 GB/T 24399-2009 的感官检验方法，随机选择 10 名受过专业培训的感官分析人员在食品感官分析室中进行评价 (评分标准见表 1)。

表 1 感官评定评分标准

Table 1 Scoring criteria for sensory assessment		
评价项目	评分标准	分值/分
色泽	红褐色，鲜艳，有光泽	18~20
	红褐色，有光泽	15~17
	红褐色，略有光泽	11~14
	灰褐色，无光泽	0~10
香味	酱香味浓郁，柔和，无不良气味	27~30
	酱香味浓郁，无不良气味	23~26
	有酱香，无不良气味	19~22
	酱香味淡，有异味	0~18
滋味	咸甜适中，鲜味柔和、细腻，无异味	36~40
	咸甜适中，鲜味醇厚，无异味	31~35
	有鲜味，无异味	26~30
	有酸、苦、焦糊等异味	0~25
组织形态	黏稠适度，均匀，无杂质	9~10
	黏稠适度，无杂质	7~8
	偏稀或偏甜，无杂质	5~6
	偏稀或偏甜，杂质	0~5

1.2.9 数据分析处理

所有数据均为三次平行所得，使用 SPSS 26.0 和 Origin 9.6.5 对数据进行处理及显著性分析，使用 Amdis 2.1 对气质质谱图解卷积，NIST 14 谱库检索及保留指数匹配风味物质，使用 Illustrator 23.0.2 软件制图。

2 结果与讨论

2.1 不同豆酱的基础指标及 GABA 含量对比

对各豆酱样品的基础指标进行测定, 结果如表 2 所示。不同发酵酱产品因工艺及原料的不同而导致 pH 值存在一定差异, 实验结果表明, 10 种豆酱的 pH 值分布于 3.81 至 4.88 间, 其中 S6 的 pH 值最高达 4.88, S9 的 pH 值最低为 3.81, 而 S10 的 pH 值为 4.69, 与其他豆酱已无明显差异。

有机酸作为发酵酱中的重要呈味物质, 主要由乳酸菌等微生物代谢产生, 与生产过程中的优势菌种及各发酵步骤工艺差异相关^[17]。各样品中, 总酸含量高低与 pH 值高低呈现趋势相同, 与赵建新^[21]的豆酱自然发酵研究结果呈现相似趋势。S10 的总酸含量较高, 可能因发酵基质中的糖类物质含量较高, 促进了发酵酱中有机酸的生成及累积。

氨基酸态氮含量为发酵酱中最具代表性指标之一, 各豆酱样品中的氨基酸态氮含量分布于 0.55 g/100 g 至 1.13 g/100 g 间, 均符合国家标准。其中, S10 的氨基酸态氮含量最高达 1.13 g/100 g, 显著高于其余 9 个样品, 同时还高于前人对豆酱制品的研究^[22]。传统发酵酱因整体发酵时间较长, 在发酵过程中美拉德反应及微生物代谢减少游离氨基酸积累量, 导致氨基酸态氮含量相对较低。而 S10 因酱曲蛋白酶活较高且发酵时间相对较短, 基质降解较快同时美拉德反应消耗的氨基酸有限导致氨基酸态氮含量相对较高。

各样品中的 GABA 含量分布于 0.54 mg/g 至 1.87 mg/g 间, 各市售酱的 GABA 含量与 Xu 等^[3]测定商业豆酱中的 GABA 含量范围相吻合。S10 的 GABA 含量显著高于其余 9 个检测样品, 相较于最低含量样品 S3 提升了 244.00%, 较其余样品中最高的 S6 也有 46.00% 的提升, 相较前人研究, S10 的 GABA 含量也提升较多^[23]。发酵酱中的 GABA 多由发酵基质带入或经微生物发酵富集, 发酵工艺及基质均会导致其含量差异。S10 因制曲工艺、制酱工艺、原料与其他样品有所不同, 导致其 GABA 含量存在差异。糙米具有富集 GABA 的作用^[24], S10 制作过程中利用糙米作为额外碳源, 促进了 S10 中 GABA 含量增长。此外, 传统豆酱生产中通常使用淀粉作为除小麦粉外的碳源, 淀粉经米曲霉产生的淀粉酶水解时, 在一定程度上增大了菌体负荷, 而 S10 制作工艺中将淀粉替换为蔗糖, 蔗糖作为易代谢碳源, 利于微生物生长繁殖, 同时, 在液态培养中添加外源天然糖也可促进米曲霉产生^[25]。

色泽作为豆酱的基础指标之一, 需达到红褐色或棕褐色要求。a*为正值时表示色泽偏红, 10 个样品的 a*值均为正值, 其中 S1 至 S7 共 7 个样品的 a*值均在 10 以上, 特征色为红色。S8、S9 因发酵基质中含有糖类且发酵周期较长, 使得 a*值相对较小, 色泽偏黑。S10 作为快速发酵豆酱, 与色泽形成相关美拉德反应的反应历程较短, 因此呈现更高 b*值达 32.12, 特征色为黄色。色差综合评定指标 ΔE 显示, GABA 豆酱 S10 的色值 ΔE 高于其余检测样, 色泽相对亮丽并已达到国家标准中对发酵豆酱色泽的要求。

表 2 豆酱样品基础指标的测定

Table 2 Analysis of common indicators of soybean samples

样品	pH	氨基酸态氮 (g/100 g)	总酸含量 (g/100 g)	GABA 含量 (mg/g)	色值			
					L*	a*	b*	ΔE
S1	4.67±0.15 ^{ab}	0.88±0.06 ^b	2.58±0.10 ^b	1.09±0.08 ^c	24.83±0.38 ^c	13.11±0.95 ^e	26.36±1.14 ^b	38.52±1.53 ^c
S2	4.59±0.12 ^{abc}	0.65±0.03 ^{cde}	2.22±0.10 ^{bc}	0.78±0.04 ^e	22.48±1.54 ^{cd}	13.75±0.19 ^{bc}	25.94±2.06 ^{bc}	36.97±2.58 ^c
S3	4.42±0.25 ^{abc}	0.62±0.03 ^{de}	2.28±0.10 ^{bc}	0.54±0.04 ^f	17.07±1.29 ^f	14.97±0.77 ^{ab}	21.77±1.59 ^{def}	31.46±2.18 ^e
S4	4.76±0.18 ^{ab}	0.72±0.02 ^{cd}	2.16±0.19 ^c	0.56±0.03 ^f	20.03±0.46 ^{de}	16.04±0.52 ^a	23.11±0.65 ^{cde}	34.53±0.95 ^d
S5	4.74±0.16 ^{ab}	0.76±0.03 ^{bc}	2.43±0.16 ^{bc}	0.57±0.04 ^f	19.23±1.85 ^{ef}	13.04±0.30 ^c	19.70±1.48 ^f	30.47±2.39 ^e
S6	4.88±0.17 ^a	0.76±0.02 ^{bcd}	2.12±0.03 ^c	1.28±0.08 ^b	18.30±0.21 ^{ef}	12.96±0.71 ^c	20.39±0.65 ^{ef}	30.30±0.98 ^e
S7	4.13±0.18 ^{cd}	0.65±0.03 ^f	3.33±0.24 ^a	0.89±0.04 ^d	32.61±0.45 ^b	10.88±0.02 ^d	24.08±0.34 ^{bcd}	41.97±0.56 ^b
S8	4.38±0.16 ^{bc}	0.63±0.04 ^{de}	3.26±0.05 ^a	0.92±0.08 ^d	12.17±0.46 ^g	7.48±0.10 ^e	11.62±0.15 ^g	18.42±0.49 ^f
S9	3.81±0.13 ^d	0.56±0.05 ^e	3.50±0.09 ^a	0.91±0.04 ^d	7.73±0.06 ^h	3.17±0.09 ^f	5.00±0.06 ^h	9.74±0.13 ^g
S10	4.69±0.14 ^{ab}	1.13±0.05 ^a	3.23±0.15 ^a	1.87±0.09 ^a	46.47±0.44 ^a	6.84±0.34 ^e	32.12±0.31 ^a	56.90±0.64 ^a

注: 数据为平均值±标准偏差, 同一行的不同字母表示样品间存在显著性差异

表3 豆酱样品中的风味物质组成 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)Table 3 Composition of volatile flavor compounds in 10 fermented pastes ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

RT/min	RI	名称	特征风味	S1	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
5.575	-	异丁醛	辛辣、麦芽及青香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	360.43±22.89 ^b	420.00±35.07 ^a	ND
7.252	913	2-甲基丁醛	可可、杏仁香	510.30±35.21 ^b	516.48±22.21 ^b	524.43±21.50 ^b	412.59±38.16 ^{bc}	504.46±42.37 ^b	460.41±33.61 ^{bc}	1495.55±131.33 ^a	1511.70±147.39 ^a	505.43±20.72 ^b
7.352	918	3-甲基丁醛	麦芽香	525.03±21.53 ^{cd}	482.18±46.77 ^{cd}	338.48±12.02 ^c	475.47±26.86 ^{cd}	649.11±23.69 ^c	460.41±45.12 ^{de}	1406.73±99.88 ^b	1831.40±147.43 ^a	486.64±35.04 ^{cd}
12.975	1102	2-甲基-2-丁烯醛	青香、果香	48.97±3.31 ^b	ND	27.81±1.67 ^c	26.03±1.91 ^c	119.31±10.74 ^a	ND	53.58±5.30 ^b	ND	ND
29.168	1465	糠醛	杏仁味	ND	ND	ND	ND	ND	339.97±15.30 ^c	842.59±69.93 ^b	6118.20±544.52 ^a	ND
31.656	1525	苯甲醛	杏仁、焦糖香	624.27±38.08 ^d	441.85±15.69 ^e	617.37±15.74 ^d	618.18±26.58 ^d	1020.27±41.32 ^{ab}	821.44±50.52 ^c	1075.82±57.56 ^{ab}	1079.82±71.81 ^a	936.22±88.47 ^{bc}
33.679	1575	5-甲基呋喃醛	杏仁、焦糖及糖香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	189.04±10.30 ^b	1221.61±50.09 ^a	ND
36.426	1645	苯乙醛	山楂、蜂蜜及甜香	280.16±23.67 ^d	646.51±56.57 ^b	508.23±12.96 ^c	668.31±65.16 ^b	488.09±34.90 ^c	513.73±34.16 ^c	632.47±47.75 ^b	859.62±43.41 ^a	229.32±11.92 ^d
45.755	1939	α -亚乙基-苯乙醛	霉香、花香、可可及红茶香	40.78±2.49 ^{cd}	42.29±2.09 ^{cd}	65.33±3.66 ^{cd}	51.76±1.76 ^{cd}	81.67±3.51 ^c	301.18±26.50 ^b	602.70±27.12 ^a	621.48±27.66 ^a	32.11±2.68 ^d
45.979	1948	4-甲基-2-苯基-2-戊烯醛	可可香	14.46±1.27 ^b	15.64±0.45 ^b	27.70±2.63 ^a	ND	16.16±1.52 ^b	ND	ND	ND	ND
48.920	2073	可卡醛	可可、坚果、蜜糖及烘烤	51.78±4.22 ^d	26.85±2.38 ^d	84.82±4.20 ^d	94.87±7.97 ^d	79.10±6.96 ^d	279.39±12.43 ^c	450.09±22.05 ^b	2288.30±157.89 ^a	65.79±2.73 ^d
16.757	1184	2-庚酮	果香	17.11±0.55 ^c	ND	ND	ND	ND	32.61±2.12 ^b	ND	154.78±14.86 ^a	ND
19.886	1254	3-辛酮	香草、黄油及树脂	ND	ND	ND	ND	ND	188.74±9.53 ^a	ND	ND	ND
20.445	1266	2-甲基四氢呋喃-3-酮	甜、坚果及奶油香	ND	27.50±1.07 ^a	ND	10.33±0.86 ^c	13.93±0.95 ^b	ND	ND	ND	ND
21.386	1286	2-辛酮	花、青香	112.61±4.95 ^{cd}	49.22±4.53 ^{cd}	127.62±3.32 ^{cd}	18.48±0.90 ^d	143.80±6.11 ^c	959.63±53.26 ^b	51.71±2.17 ^{cd}	35.42±3.44 ^{cd}	1232.69±110.94 ^a
21.416	1286	3-羟基-2-丁酮	黄油、奶油香	ND	ND	ND	184.17±5.62 ^b	ND	ND	ND	ND	335.39±27.17 ^a
23.133	1325	4-壬酮	-	ND	ND	ND	ND	ND	156.90±15.38 ^a	ND	ND	60.35±3.17 ^b
25.939	1389	2-壬酮	肥皂、果及青香	ND	ND	ND	ND	ND	545.36±23.45 ^a	ND	ND	ND
29.762	1479	(3E,5E)-3,5-庚二烯-2-酮	-	ND	53.19±4.28 ^b	ND	ND	35.58±2.06 ^c	ND	ND	ND	ND
32.015	1534	4-十一烷酮	-	ND	ND	ND	ND	ND	357.39±28.06 ^b	ND	ND	414.14±35.62 ^a
34.691	1600	2-十一烷酮	果、花香	ND	ND	ND	ND	ND	66.11±4.76 ^a	ND	ND	59.94±2.76 ^b
43.044	1836	3,5-二甲基-1,2-环戊二酮	槭树、焦糖香	38.60±3.11 ^a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
43.055	1836	甲基环戊烯醇酮	糖、甘草香	ND	63.49±5.33 ^b	ND	ND	80.54±6.08 ^a	ND	ND	ND	ND

转下页

接上页

46.496	1970	2-甲基-3-甲氧基-4H-吡喃-4-酮	-	43.28±3.55 ^b	16.40±1.35 ^c	ND	ND	34.06±2.93 ^b	ND	43.77±2.47 ^b	ND	140.66±10.76 ^a
5.781		乙酸甲酯	芳香	ND	ND	ND	ND	ND	391.69±28.40 ^b	ND	ND	506.27±26.07 ^a
6.728	886	乙酸乙酯	菠萝、凤梨香	640.78±19.86 ^d	2026.18±57.75 ^a	188.59±7.92 ^f	142.40±13.31 ^f	280.27±19.90 ^{ef}	391.69±35.64 ^c	776.85±75.74 ^d	1051.40±102.51 ^c	643.06±35.05 ^d
8.622	981	2-甲基丙酸乙酯	花香	233.53±21.02 ^b	ND	ND	ND	ND	800.58±75.25 ^a	ND	ND	ND
9.193	990	丁酸甲酯	酯、果及甜香	ND	ND	37.05±1.15 ^a	32.98±1.68 ^b	35.34±1.98 ^{ab}	ND	ND	ND	ND
10.063	1027	乙酸异丁酯	果香	ND	ND	ND	ND	ND	184.29±7.74 ^a	ND	ND	ND
10.869	1048	丁酸乙酯	苹果香	129.58±4.21 ^a	18.30±1.78 ^c	7.87±5.55 ^d	ND	ND	31.84±1.80 ^b	32.79±3.23 ^b	ND	ND
11.293	1059	琥珀酸单甲酯	花香	ND	ND	ND	ND	ND	581.87±41.31 ^a	ND	ND	ND
11.469	1064	2-甲基丁酸乙酯	苹果、菠萝及李子香	1095.77±86.02 ^a	35.93±1.29 ^{def}	9.99±3.76 ^f	5.10±2.45 ^f	20.81±5.14 ^{ef}	727.13±61.08 ^b	116.01±9.63 ^{de}	348.20±19.85 ^c	121.15±11.09 ^d
12.016	1078	3-甲基丁酸乙酯	水果香	691.65±25.25 ^a	ND	ND	ND	ND	320.09±15.20 ^b	109.85±8.18 ^d	231.74±19.81 ^c	101.50±8.07 ^d
13.163	1107	琥珀酸单乙酯	芳香	ND	ND	ND	ND	ND	90.08±8.38 ^a	ND	ND	ND
14.157	1128	乙酸异戊酯	香蕉香	194.66±10.41 ^c	93.74±9.14 ^d	9.04±0.85 ^e	7.84±0.49 ^e	23.43±1.21 ^{fg}	668.30±33.75 ^a	63.88±4.28 ^{def}	497.51±34.83 ^b	45.45±4.16 ^{efg}
16.504	1180	2-甲基丁酸异丁酯	水果香	9.77±0.26 ^c	ND	ND	ND	ND	46.70±3.74 ^a	ND	18.56±0.76 ^b	ND
17.463	1204	异丁酸异戊酯	杏子、菠萝和桃子	ND	ND	ND	ND	ND	148.26±13.42 ^a	ND	ND	ND
19.080	1236	己酸乙酯	甜、水果香	101.44±9.38 ^b	56.63±3.74 ^d	16.20±0.87 ^e	15.09±1.23 ^c	58.98±4.72 ^d	102.78±6.83 ^b	81.58±3.88 ^c	161.82±8.66 ^a	21.24±1.67 ^c
21.027	1275	2-甲基丁酸-3-甲基丁酯	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	101.71±8.34 ^a	ND
21.004	1278	2-甲基丁酸-2-甲基丁酯	果香、酯香、青香及蜡香	ND	ND	ND	ND	ND	166.12±12.21 ^a	ND	59.52±3.27 ^b	ND
21.845	1296	异戊酸异戊酯	苹果、香蕉及水果香	34.68±2.15 ^a	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
23.562	1335	庚酸乙酯	水果香	34.97±2.22 ^a	ND	ND	ND	25.28±1.74 ^b	ND	33.94±2.00 ^a	ND	ND
24.015	1345	乳酸乙酯	水果香	168.82±14.60 ^c	426.39±21.53 ^a	ND	ND	104.40±8.56 ^d	ND	ND	288.98±23.99 ^b	ND
24.574	1358	甲酸己酯	苹果和未成熟梅子似甜香气	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	63.55±4.80 ^a
28.027	1438	辛酸乙酯	橙子香	132.06±5.15 ^{cde}	139.51±12.97 ^{cd}	45.73±1.94 ^e	51.79±3.65 ^e	105.51±6.91 ^{ef}	84.79±7.72 ^f	362.31±14.67 ^b	468.00±19.66 ^a	112.25±11.06 ^{def}
30.403	1494	壬酸甲酯	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	268.65±12.36 ^a
31.056	1510	山梨酸乙酯	-	ND	207.95±18.30 ^a	ND	ND	ND	ND	100.86±4.74 ^c	159.41±12.99 ^b	ND
32.233	1539	乙酸糠酯	糖、水果香	ND	28.65±2.11 ^b	14.42±0.90 ^d	21.30±1.40 ^c	37.11±3.15 ^a	ND	ND	ND	ND
32.25	1540	壬酸乙酯	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	76.39±6.88 ^b	139.86±10.42 ^a	26.00±1.63 ^c
32.98	1558	硫代糠酸甲酯	肉香、海鲜香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	164.69±8.23 ^a	ND

转下页

接上页

33.497	1571	3-甲基丙酸乙酯	肉香、蒜及洋葱香	23.74±1.71 ^b	ND	ND	ND	ND	17.55±0.80 ^c	25.42±2.48 ^b	93.91±3.76 ^a	ND
35.179	1613	乙酰丙酸乙酯	苹果香	ND	ND	ND	ND	49.55±4.06 ^a	ND	ND	ND	ND
35.644	1625	2-糠酸乙酯	坚果香	ND	ND	ND	ND	ND	37.74±3.17 ^a	ND	ND	ND
35.668	1626	苯甲酸甲酯	西梅、生菜、 香草和甜香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	92.56±5.09 ^a
35.862	1631	丁内酯	甜、焦糖香	47.44±4.25 ^e	47.61±2.74 ^e	40.63±1.77 ^e	38.38±3.76 ^e	86.19±8.02 ^c	119.99±6.36 ^b	48.38±4.55 ^{de}	161.07±14.25 ^a	67.64±3.82 ^{cd}
36.256	1641	癸酸乙酯	苹果、水果香	ND	ND	ND	ND	ND	42.66±3.65 ^c	124.70±10.85 ^b	199.17±9.96 ^a	ND
37.409	1671	苯甲酸乙酯	柑橘、花、 水果及芹菜香	660.64±37.99 ^c	686.59±33.64 ^c	119.45±8.06 ^e	104.74±2.99 ^e	383.62±31.46 ^d	380.71±18.08 ^d	1181.21±60.83 ^a	364.11±29.49 ^d	22.98±1.33 ^e
37.762	1680	琥珀酸二乙酯	葡萄酒、水果香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	294.32±14.57 ^b	965.91±74.86 ^a	ND
38.726	1706	醋酸 α -甲基苄酯	梔子花清香气	90.48±9.00 ^f	165.73±9.94 ^{cd}	201.50±5.74 ^{bcd}	206.65±16.95 ^{bc}	146.59±14.44 ^c	124.78±11.60 ^{ef}	155.94±8.34 ^{de}	227.75±12.41 ^b	464.65±39.73 ^a
39.732	1734	乙酸苯甲酯	茉莉花香	42.43±3.95 ^{de}	43.40±2.93 ^{cd}	52.45±4.20 ^{bcd}	55.49±3.55 ^b	58.73±4.58 ^b	54.03±2.92 ^{bc}	50.05±4.03 ^{bcd}	78.94±6.24 ^a	54.03±3.81 ^{bc}
41.373	1781	水杨酸甲酯	薄荷香	ND	ND	33.81±1.17 ^a	ND	ND	ND	ND	ND	ND
41.714	1791	苯乙酸乙酯	甜、水果香	1843.66±50.70 ^b	79.79±6.26 ^{de}	42.29±0.32 ^e	51.56±3.48 ^e	148.61±9.36 ^{de}	744.72±47.29 ^c	694.68±49.67 ^c	2023.37±115.33 ^a	84.71±4.45 ^{de}
43.067	1837	乙酸龙葵酯	水果香	ND	ND	68.12±4.36 ^b	61.63±4.99 ^b	ND	ND	49.92±3.07 ^c	ND	111.79±6.82 ^d
43.402	1849	月桂酸乙酯	叶子香	18.00±1.21 ^d	34.86±1.38 ^{cd}	19.04±1.88 ^d	19.09±1.39 ^d	21.61±1.67 ^d	53.13±3.27 ^c	86.42±12.23 ^b	278.15±16.27 ^a	22.54±1.22 ^d
44.496	1888	异丁酸苯乙酯	青香、水果及玫瑰	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	40.94±2.11 ^a	ND
44.596	1891	苯丙酸乙酯	花香	25.55±1.06 ^c	ND	ND	ND	29.94±2.11 ^c	21.31±1.60 ^c	ND	148.44±8.16 ^a	67.63±5.61 ^b
48.308	2047	十四酸乙酯	香草香	23.16±0.68 ^{fg}	30.82±2.25 ^{efg}	17.93±0.91 ^f	27.49±2.24 ^{efg}	39.51±3.22 ^{de}	61.49±3.72 ^c	126.53±5.95 ^b	278.18±11.13 ^a	15.33±0.94 ^g
49.373	2090	十一酸乙酯	白兰地、椰子香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99.54±8.16 ^a	ND
50.29	2132	十五酸乙酯	-	ND	ND	ND	ND	ND	18.34±1.01 ^b	ND	90.97±8.73 ^a	ND
51.455	2181	棕榈酸甲酯	油脂香	ND	ND	ND	27.62±2.11 ^c	ND	117.14±10.48 ^b	42.73±2.52 ^c	ND	993.38±69.04 ^a
52.072	2207	棕榈酸乙酯	奶油香	379.08±28.43 ^e	587.24±33.77 ^e	351.88±19.88 ^e	655.38±58.33 ^{de}	471.52±36.07 ^c	979.06±91.54 ^{cd}	1994.49±138.62 ^b	3847.13±294.31 ^a	446.72±36.18 ^c
55.102	2336	油酸甲酯	油脂香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	408.48±20.63 ^a
55.619	2358	油酸乙酯	油脂香	ND	ND	ND	ND	ND	651.19±26.70 ^b	817.15±74.77 ^a	786.99±34.23 ^a	ND
55.878	2369	亚油酸甲酯	油脂香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	642.52±46.58 ^a
56.413	2392	亚油酸乙酯	油脂香	709.22±43.26 ^c	526.52±42.12 ^d	566.96±45.64 ^{cd}	675.60±55.74 ^{cd}	608.10±53.21 ^{cd}	618.59±30.62 ^{cd}	1306.49±112.36 ^a	1425.63±113.34 ^a	547.33±30.65 ^{cd}
7.887	944	乙醇	甜、酒香	2309.45±142.03 ^c	7287.69±575.73 ^a	3445.30±267.01 ^{bc}	3232.61±223.05 ^{bc}	3497.13±183.60 ^b	7600.62±687.86 ^a	7706.28±489.35 ^a	6643.33±451.75 ^a	3961.03±235.68 ^b
13.328	1110	异丁醇	葡萄酒香	37.75±3.42 ^{cd}	245.50±24.06 ^{ab}	64.23±4.34 ^{cd}	76.58±5.71 ^c	34.87±1.19 ^{cd}	254.40±15.01 ^a	213.00±21.09 ^{ab}	241.66±22.23 ^{ab}	22.77±1.54 ^d
15.41	1156	1-丁醇	药香、水果香	43.45±2.65 ^{de}	45.54±4.01 ^d	32.29±1.81 ^{ef}	32.61±2.59 ^{def}	40.58±2.62 ^{de}	21.90±1.24 ^{fg}	58.96±2.59 ^c	13.29±1.08 ^g	127.92±9.53 ^a
18.069	1215	3-甲基-1-丁醇	威士忌、麦芽及焦香	381.37±28.98 ^f	1290.33±119.36 ^c	503.11±25.66 ^f	964.18±84.85 ^{de}	252.76±9.23 ^f	2966.66±189.87 ^a	908.35±44.51 ^c	2049.70±191.65 ^b	930.68±81.90 ^c

转下页

接上页

26.315	1397	3-辛醇	苔藓、坚果及蘑菇香	37.93±2.31 ^b	ND	ND	ND	16.33±1.05 ^c	41.34±2.34 ^a	ND	ND	ND
28.986	1460	庚醇	青香	ND	135.14±12.50 ^a	136.86±6.98 ^a	143.16±12.60 ^a	ND	ND	ND	ND	ND
32.474	1545	2,3-丁二醇	水果、洋葱香	963.68±25.54 ^b	309.93±8.83 ^{de}	243.83±6.46 ^c	93.02±8.70 ^c	1808.94±98.59 ^a	1997.67±184.78 ^a	693.38±39.18 ^c	1752.47±162.10 ^a	1061.62±104.57 ^b
47.432	2010	苯酚	酚香	63.15±12.12 ^a	24.86±6.50 ^b	21.49±3.24 ^b	18.04±4.18 ^b	55.89±13.05 ^a	57.45±11.70 ^a	19.71±3.02 ^b	ND	ND
47.990	2034	4-乙基愈创木酚	丁香、香料香	1231.49±51.72 ^b	1392.53±107.92 ^b	88.97±7.96 ^d	44.71±2.95 ^d	490.47±41.20 ^c	303.41±18.81 ^{cd}	205.53±15.83 ^{cd}	4737.41±419.26 ^a	153.75±7.38 ^{cd}
50.772	2152	4-乙基苯酚	强烈木酚、轻微香甜	1380.10±71.08 ^a	972.54±93.26 ^b	222.00±20.20 ^{dc}	277.46±14.71 ^{dc}	568.70±33.55 ^c	22.13±1.64 ^f	29.29±1.95 ^f	471.36±43.37 ^c	206.32±13.41 ^c
51.184	2170	4-乙基-2-甲氧基苯酚	丁香、咖喱香	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	177.40±17.30 ^a
4.981	-	2-甲基硫醚	白菜、硫味	ND	178.62±7.32 ^a	ND	ND	ND	ND	ND	95.00±5.46 ^b	ND
12.887	1100	十一烷	烷烃	97.37±4.92 ^a	26.75±4.77 ^c	28.28±5.78 ^c	27.92±1.40 ^c	ND	ND	ND	ND	22.77±1.81 ^c
17.386	1200	十二烷	烷烃	108.00±6.48 ^b	41.11±1.36 ^c	57.27±3.29 ^{dc}	43.41±2.89 ^c	76.58±7.01 ^c	17.73±1.42 ^f	71.49±6.86 ^{cd}	ND	133.44±12.54 ^a
18.769	1230	顺-5-十二烯	烯烃	43.10±6.78 ^a	ND	17.30±1.33 ^c	19.76±1.62 ^c	31.21±1.69 ^b	ND	24.00±1.62 ^c	ND	ND
19.386	1243	1-十二烯	烯烃	40.61±1.42 ^c	ND	ND	ND	ND	ND	ND	78.39±3.45 ^a	63.64±5.12 ^b
20.057	1257	反-2-十二烯	烯烃	191.97±10.46 ^a	ND	77.59±5.82 ^c	ND	27.02±1.66 ^c	ND	ND	63.89±5.69 ^d	81.16±4.75 ^c
21.927	1297	十三烷	烷烃	20.94±0.70 ^b	ND	ND	8.68±0.56 ^c	ND	ND	43.12±3.67 ^a	ND	46.07±4.54 ^a
24.562	1357	2-甲基十三烷	烷烃	ND	ND	101.62±6.55 ^a	ND	ND	ND	ND	ND	ND
25.574	1381	二甲基三硫	白菜、硫味及鱼味	22.69±0.98 ^{cd}	21.56±1.84 ^{cd}	17.32±0.49 ^{dc}	18.22±0.83 ^{cd}	23.29±1.56 ^c	20.54±1.13 ^{cd}	36.88±2.67	66.61±2.90 ^b	76.32±3.40 ^a
26.445	1400	十四烷	烷烃	ND	13.81±0.69 ^b	ND	ND	ND	ND	17.08±1.37 ^a	17.99±1.97 ^a	ND
30.633	1499	十五烷	烷烃	44.13±2.65 ^c	82.31±5.35 ^a	34.34±1.70 ^d	43.15±2.14 ^{cd}	42.35±3.28 ^{cd}	42.29±3.36 ^{cd}	ND	37.55±3.23 ^{cd}	63.35±5.29 ^b
32.915	1556	2-甲基十五烷	烷烃	ND	96.21±7.84 ^a	23.22±1.46 ^b	ND	ND	ND	ND	ND	ND
34.662	1600	反式石竹烯	丁香味	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	172.95±11.41 ^a
34.668	1600	十六烷	烷烃	27.33±2.54 ^b	94.64±6.91 ^a	32.17±2.22 ^b	ND	ND	ND	ND	ND	ND
38.532	1700	十七烷	烷烃	17.46±1.42 ^c	45.22±2.03 ^a	ND	13.07±0.79 ^d	ND	23.82±1.04 ^b	ND	ND	ND

注: ND 代表未检出; -代表未找到相应物质的特征风味; 同一行的不同字母表示样品间存在显著性差异。

2.2 不同豆酱的挥发性物质组

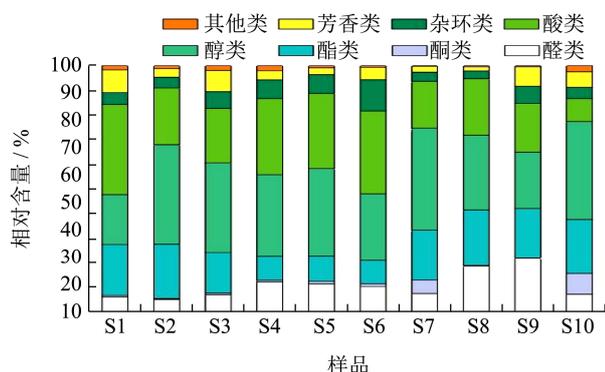


图1 不同豆酱样品中挥发性物质的相对含量

Fig.1 Relative contents of volatile substance in different soybean paste samples

使用 HS-SPME-GC-MS 对各豆酱中的挥发性物质进行测定, 如表 3 所示, 不同豆酱的挥发性成分组成及相对含量存在一定差异, 总体上各豆酱的挥发性物质种类与含量与前人的研究相似度较高^[21]。10 种豆酱样品共检出 144 种挥发性物质, 其中醛类 11 种、酮类 13 种、酯类 51 种、醇类 16 种、酸类 9 种、杂环类 18 种、芳香类 11 种及其他类 15 种。其中, S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9 和 S10 中分别检出 78、72、72、72、68、72、79、70、78 及 74 种。

因检出的挥发性物质种类较多且多为非共检出, 故将 10 个豆酱样品的所有检出物质分为醛类、酮类、酯类、醇类、酸类、杂环类、芳香类及其他类 8 类对豆酱的风味品质进行整体分析。以总挥发性组分为 100%, 各类挥发性物质占总挥发性物质相对含量如图 1 所示。

豆酱中的醛酮类物质多由氨基酸及酯类降解产生^[26], 是发酵产品中重要的香气成分, 为豆酱提供花香及焦香等特征风味。S10 中醛类和酮类物质分别占挥发性物质总含量的 7.15%和 8.37%, 其中醛类物质气味阈值较低, 对豆酱的香气有显著贡献^[27]。GABA 豆酱醛类物质检出中含量最高为苯甲醛, 特征风味为焦糖香。在酮类挥发性物质中, S1-S10 中均检出 2-辛酮, 且 S10 含量最高。酯类物质来自发酵过程中酸与醇的反应^[28], 是豆酱风味中的重要组成成分, 各豆酱样品中的酯类物质种类丰富且含量均较高。S10 中酯类检出数量最多为 25 种, 占总挥发性成分的 22.20%, 其中含量最高的为棕榈酸甲酯, 表现出油脂香。由表 1 可知, 乙酸乙酯、亚油酸甲酯和亚油酸乙酯对 GABA 豆酱的油脂香风味贡献较大。

醇类和酸类物质虽种类相对较少但含量较高, 醇类化合物有效推动豆酱风味形成^[29]。除 S1 和 S6 外,

醇类化合物总含量占比最高, 其中 S10 样品中醇类化合物占挥发性物质总含量的 39.66%, 乙醇、3-甲基-1-丁醇和苯乙醇属于常见醇类化合物, 其中 3-甲基-1-丁醇为碳水化合物在发酵时经 EMP 途径分离出来的支链醇^[30], 使 S10 具有麦芽及焦香风味。S10 及多组对照样品中, 酸类物质含量仅次于醇类和酯类, S10 中山梨酸含量较低可能因制作时未添加防腐剂山梨酸钾。杂环类和芳香类含量相对较低, 但仍是豆酱风味形成的重要组分; 其他类中则主要为烷烃、烯烃及含硫化合物等, 含硫化合物参与风味形成, 而烷烃及烯烃对风味形成的贡献较小^[31]。

2.3 不同豆酱的挥发性物质主成分分析与综合评价

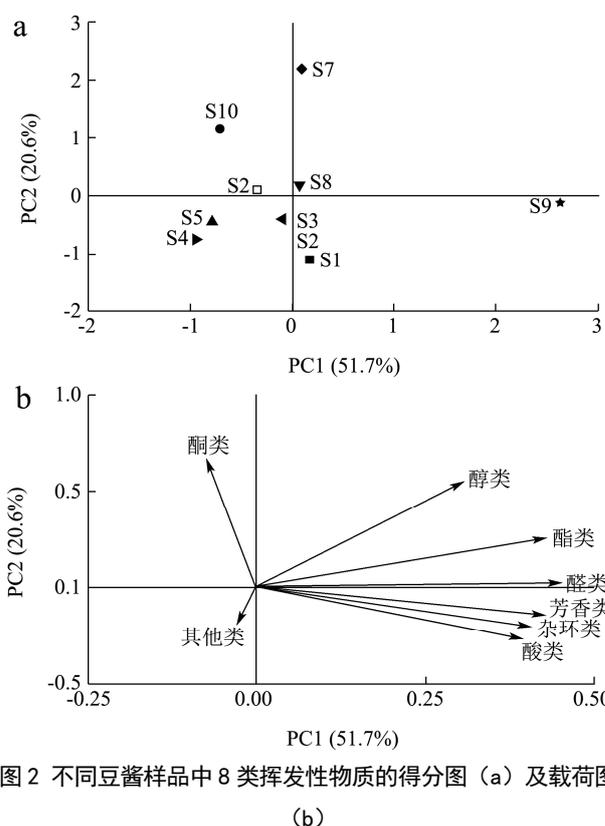


图2 不同豆酱样品中 8 类挥发性物质的得分图 (a) 及载荷图 (b)

Fig.2 Score diagram and load diagram of 8 volatile substances in different soybean paste samples

主成分分析是一种将多个变量通过降维为少数综合变量, 以简化数据反映原始信息的多元统计方法^[32]。对各豆酱样品不同种类的挥发性物质进行 PCA, 利用 8 大类挥发性物质在 PC1 (51.70%) 和 PC2 (20.60%) 上的得分图和载荷图如图 2 所示。由图 2a 可知, 不同豆酱样品的挥发性物质具有较为明显的区分性。样品 S1、S2、S3、S6、S8 在得分图上的距离较近, 表明这 5 个样品的 8 大类挥发性物质组成相似

度较高,且与其他样品有明显区分。S9与其他样品的距离较远,表明其与其他样品的风味组成有较大差异。由S10在得分图中与其他样品的距离可知,S10与S2、S7、S8的挥发性物质组成有较大相似度。由图2b可知,第一主成分中载荷值较大的为醛类、酯类、酸类、杂环类和芳香类,说明其与豆酱的挥发性组分相关性较强,为PC₁的代表变量;第二主成分中酮类及醇类的载荷值较大,为PC₂的代表变量。

根据PCA结果,S10得分较低。因占51.70%贡献率的第一主成分特征向量为醛类、杂环类、芳香类及酯类,S10中这四类物质含量相对较低,导致其综合得分较低。然而,S10在酮类有较大载荷(如图2),其中,2-庚酮含量达1232.69 μg/kg显著高于其余样品($p < 0.01$),其嗅闻阈值为45 μg/kg^[33],根据香气活性值(OAV)计算公式可得其OAV值达27.39。通常,OAV值大于1对风味有较大贡献度,OAV值越高,该物质对样品风味贡献度越大^[34]。同时,其他类中的反式石竹烯仅在S10中检出(172.95 μg/kg),其嗅闻阈值为64 μg/kg^[26],OAV值为2.70,呈现丁香花香味。从制酱时间长短分析,S10仅发酵35 d,风味物质积累时间较短,而李杨等^[35]研究发现发酵42 d前各类挥发性物质均呈现逐渐积累趋势。此外,S10采用单菌发酵,与混菌发酵相比风味可能相对不足^[36],故各类挥发性物质总量上存在一定差异。

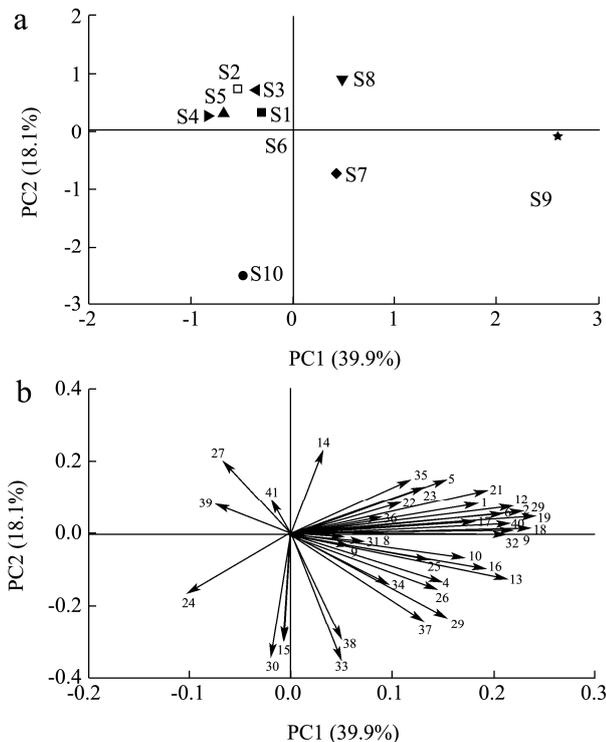


图3 41种共有风味物质的得分图(a)与载荷图(b)

Fig.3 Scores diagram (a) and loads diagram (b) of 41 common flavor substances

2.4 不同豆酱中共有特征挥发性风味物质分析

将挥发性物质归类分析可较为粗略评价豆酱的风味品质,但不同挥发性物质的特征风味及阈值均存在差异。由表1可知,10种豆酱样品中共有特征风味有43种,其中山梨酸为防腐剂,除S7、S10外的8款商业豆酱中均有标注添加,检测浓度显著高于样品S7与S10。甲氧基苯基肼在各种产品中均有检出^[37],但呈味能力较弱,对风味的贡献度较小。因此通过剩余41种共有挥发性物质来评价10种豆酱的风味品质差异,其中,醛酮类7种、酯类14种、醇类8种、杂环类7种、酸类1种、芳香类3种及其他类1种(图3和图4)。

S1-S6等6个样品在得分图中的距离较近(图3a),说明S1-S6的共有特征风味相似度较高。S10与其他样品的距离较远,在共有特征风味上面,GABA豆酱与其他样品存在一定差异。结合图4可知,S10中的2-辛酮、2-戊基呋喃、2-乙基-6-甲基吡嗪、愈创木酚、醋酸α-甲基苯酯、二甲基三硫、1-丁醇的相对含量较其他样品高,这也是S10与其他样品共有特征风味存在差异的原因。由图3b可知,3-甲基丁醛、α-亚乙基-苯乙醛、可卡醛、乙酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、丁内酯、乙酸苯甲酯、苯乙酸乙酯、月桂酸乙酯、十四酸乙酯、棕榈酸乙酯、3-甲基-1-丁醇、3-甲硫基丙醇、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、4-乙基愈创木酚与PC₁有较强的正相关性,而1-丁醇、麦芽酚则与PC₁呈现较强的负相关;苯甲酸乙酯、2-呋喃甲醇、4-乙基苯酚与PC₂呈较强的正相关,与PC₂呈负相关的是2-辛酮、2-戊基呋喃、2-乙基-6-甲基吡嗪、愈创木酚。

各豆酱样品中共有的醛酮类化合物有7种(表1),其中,2-甲基丁醛(阈值4.40 μg/kg)^[2]、苯甲醛(阈值100.00 μg/kg)^[33]的OAV值均大于1,对风味贡献显著。2-辛酮的特征风味为花香、青香,而S7、S10中的含量显著高于其余样品(图4);豆酱中的酯类物质检出种类最为丰富,各豆酱中共有的酯类挥发性物质有14种,主要呈现水果香味和花香。其中,S10中的共有酯类浓度相对较低,只有呈栀子花香醋酸的α-甲基苯酯的含量显著高于其余样品,可能为发酵时间短导致(图4);豆酱中的醇类主要由微生物代谢产生,S1-S10中均检出的醇类物质为8种。其中,作为主要醇类的乙醇由酵母菌等代谢产生,在S8中相对含量最高达7.71 mg/kg,S1最低也达2.31 mg/kg,有

研究表明,添加 7.5~15%的乙醇能丰富豆酱的风味并
获得更优异的感官评分^[38]。各豆酱中均检出苯乙醇和
3-甲基-1-丁醇,其 OAV 值均大于 1,对风味的贡献显
著,是豆酱的特征风味物质^[2]。1-丁醇及异丁醇因阈
值较高导致其 OAV<1,仍可能对豆酱的风味形成存在
辅助作用^[39]。

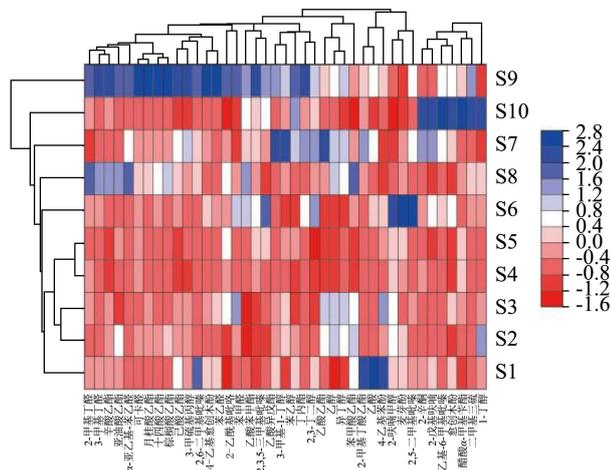


图 4 41 种共有风味物质热力图

Fig.4 Thermodynamic diagram of 41 common volatile compounds in 10 kinds of soybean pastes

注:热图数值含义为相对含量经标准化得到,数值越高说明
相对含量越高。

各豆酱中共有的酸类和杂环类较少,分别为 9 种
和 7 种,与现有研究使用固相微萃取法检出酸类种类
较少的结果相似^[40]。杂环类风味物质多来源于发酵过
程中的美拉德反应,在豆酱特有风味形成中起积极作

用^[41]。由图 4 可知,S10 中 2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙
酰基吡咯、2,3,5-三甲基吡嗪相对含量高于多数样品,
说明 S10 具有更丰富的坚果及焙烤风味,这与制作过
程中添加蔗糖促进麦拉德反应的发生有很大关系。

芳香类物质在 10 个豆酱样品中仅共同检出 4 种,
其中愈创木酚、4-乙基愈创木酚及 4-乙基苯酚是酱油、
豆酱的特征风味物质^[17],为木酚、芳香味。其中,S10
中的愈创木酚相对含量最高达 241.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在其他
类中,仅共检出二甲基三硫,各样品的 OAV 值均远
大于 1,对风味有较大贡献,其中 S10 的二甲基三硫
相对含量最高,为 76.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

综上,S10 样品经短时发酵,检出的挥发性化合
物种类丰富,多数共检出风味物质含量已接近商业豆
酱,部分香味物质含量已高于商业产品,其中 S10 中
的杂环物质与芳香物质含量高于其他样品,这使得
GABA 豆酱与其他样品在共有特征风味上存在一定差
异(图 4)。

2.5 各豆酱产品的感官评价分析

感官评价结果(表 4)表明,各豆酱产品的感官
评价得分较高,色泽、香味、滋味和组织状态方面均
有较好品质。其中,S5 的各项评价得分较高,S10 次
之,在香味方面,S10 的感官评价得分高于其他样品,
这与 S10 中的杂环类物质相对含量较高导致其与其他
样品风味存在差异相符合。S10 及其他样品的色泽相
对亮丽、组织状态黏稠均匀无杂质。综合评价结果可
知, γ -氨基丁酸豆酱的感官品质较佳。

表 4 感官评价得分

Table 4 Sensory evaluation score

样品	色泽	香气	滋味	组织形态	总分/分
S1	17.15±1.75	27.49±1.49	37.21±1.21	8.21±1.21	90.65±5.65
S2	18.29±1.29	26.55±2.55	35.74±1.74	8.79±0.79	89.37±6.37
S3	17.80±1.80	27.59±1.59	37.16±1.66	8.22±1.21	90.765±6.26
S4	18.71±0.71	28.16±1.16	37.47±1.47	9.36±0.36	93.7±3.70
S5	19.41±0.41	27.82±1.60	38.13±0.97	9.53±0.03	94.89±3.01
S6	18.06±1.06	27.99±0.99	36.63±1.63	7.58±1.58	90.26±5.26
S7	17.20±1.20	26.69±1.14	35.72±1.72	7.96±0.96	87.57±5.02
S8	16.92±1.92	27.40±1.28	36.12±1.62	8.57±0.57	89.01±5.39
S9	17.94±0.94	26.22±1.38	35.89±1.01	7.99±0.99	88.04±4.32
S10	19.38±0.38	28.01±1.01	37.45±1.45	8.13±0.31	92.97±3.15

3 结论

在本研究中,通过多项基础指标、游离氨基酸及
挥发性香味成分组成等方面对 γ -氨基丁酸豆酱(S10)
与商业豆酱(S1-S9)的综合品质进行准确评价。对各

豆酱样品的基础指标进行测定表明,各豆酱的 pH 值
差别不大,本研究中所制得的 γ -氨基丁酸豆酱的 pH
值正常,色泽鲜艳亮丽,氨基酸态氮(1.13 g/100 g)
和 γ -氨基丁酸豆酱 GABA(1.87 mg/g)含量不仅高于
本研究中其他样品,且高于前人对多种豆酱制品的相

关研究,赋予了GABA豆酱高 γ -氨基丁酸的功能特性。在HS-SPME-GC-MS分析10种不同来源豆酱中的挥发性成分时,共检测出144种挥发性风味物质,共有挥发性物质为41种,包含醛类、酮类、酯类、醇类、酸类、杂环类、芳香类和其他类。其中,醛类、酯类、酸类、杂环类、芳香类及醇类对豆酱特征风味形成的贡献度较大。 γ -氨基丁酸豆酱与商业发酵将的风味物质组成成分无明显差异,且部分特征风味位置含量高于商业产品,具有一定的工业化应用潜力。OAV值大于1的各挥发性物质中,2-甲基-丁醛、3-甲基-1-丁醛、苯乙醛、二甲基三硫和愈创木酚对豆酱风味的形成影响较大。结合共有挥发性物质PCA结果,不同来源的豆酱挥发性物质种类和含量有一定差异,S1-S6六个样品的共有挥发性物质相似度较高。 γ -氨基丁酸豆酱中的酱香味风味物质2-戊基呋喃、2-乙基-6-甲基吡嗪和愈创木酚等显著高于其余样品,赋予了 γ -氨基丁酸豆酱更浓郁的酱香风味。综上,本文基于豆酱产品风味物质组成与制备工艺的相关性分析,综合分析研究了 γ -氨基丁酸豆酱作为快速发酵豆酱产品与商业豆酱的成分分析,可为功能性豆酱多元化生产开发提供借鉴。

参考文献

- [1] Cao Z H, Green-Johnson J M, Buckley N D, et al. Bioactivity of soy-based fermented foods: a review [J]. *Biotechnology Advances*, 2019, 37(1): 223-238
- [2] Lu Y, Chi Y, Lv Y, et al. Evolution of the volatile flavor compounds of Chinese horse bean-chili-paste [J]. *LWT*, 2019, 102: 131-135
- [3] Xu L, Cai W X, Xu B J. A systematic assesment on vitamins (B2, B12) and GABA profiles in fermented soy products marketed in China [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, 41(5): e13126
- [4] Kim H G, Hong J H, Song C K, et al. Sensory characteristics and consumer acceptability of fermented soybean paste (doenjang) [J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75(7): S375-S383
- [5] Adebo O A, Oyeyinka S A, Adebisi J A, et al. Application of gas chromatography-mass spectrometry (GC - MS) - based metabolomics for the study of fermented cereal and legume foods: a review [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020
- [6] 谢思,赵晓燕,杨舒郁,等.郟县豆瓣自然与恒温后熟发酵工艺对比分析[J].*食品科学*,2020,41(10):138-144
XIE Si, ZHAO Xiao-yan, YANG Shu-yu, et al. Comparative analysis of natural and thermostatic post-fermentation processes for Pixian broad-bean paste [J]. *Food Science*, 2020, 41(10): 138-144
- [7] 古小露.复合菌发酵豆酱的研究[D].成都:西华大学,2018
GU Xiao-lu. Study on fermentation of soybean paste with compound strain [D]. Chengdu: Xihua University, 2018
- [8] 李大鹏,高玉荣,马晶.富含纤溶酶低盐豆酱加工工艺及品质分析[J].*中国酿造*,2014,33(5):157-160
LI Da-ping, GAO Yu-rong, MA Jing. Processing technology and quality analysis of low-salt soybean paste enriched in fibrinolytic enzyme [J]. *China Brewing*, 2014, 33(5): 157-160
- [9] Sikora M, Swieca M, Gawlik-Dziki U, et al. Nutritional quality, phenolics, and antioxidant capacity of mung bean paste obtained from seeds soaked in sodium bicarbonate [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2018, 97: 456-461
- [10] Kim J S, Lee J H, Kim S, et al. Evaluation of *Lactobacillus plantarum* KCTC 3928 in fermentation of Korean soybean paste (doenjang) [J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2014, 57(2): 237-243
- [11] Bahuguna A, Shukla S, Lee J S, et al. Garlic augments the functional and nutritional behavior of doenjang, a traditional Korean fermented a soybean paste [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 5436
- [12] 姜国川,闫晓慧,谭传欣,等. γ -氨基丁酸对鸡蛋贮藏性能的影响[J].*食品科学*,2019,40(15):249-254
JIANG Guo-chuan, YAN Xiao-hui, TAN Chuan-xin, et al. Effect of γ -aminobutyric acid on storage quality of eggs [J]. *Food Science*, 2019, 40(15): 249-254
- [13] Kim S, Jo K, Hong K-B, et al. GABA and L-theanine mixture decreases sleep latency and improves NREM sleep [J]. *Pharmaceutical Biology*, 2019, 57(1): 65-73
- [14] 郝红梅,张生万,郭彩霞,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析山楂果醋易挥发成分[J].*食品科学*, 2016, 37(2):138-141
HAO Hong-mei, ZHANG Sheng-wan, GUO Cai-xia, et al. Analysis of volatile components in hawthorn vinegar by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) [J]. *Food Science*, 2016, 37(2): 138-141
- [15] 李翠翠,侯利霞,汪学德,等.炒籽温度及初始水分含量对葵花籽酱挥发性风味成分的影响[J].*食品科学*,2020,41(14): 278-285
LI Cui-cui, HOU Li-xia, WANG Xue-de, et al. Effect of different roasting temperatures and initial moisture contents on the volatile flavor components of sunflower butters [J].

- Food Science, 2020, 41(14): 278-285
- [16] Kojo T, Kawai M, Shiraiishi Y, et al. Effect of maturation time on koji-like smell and volatile compounds of barley miso (Japanese soybean paste) during fermentation [J]. Food Science and Technology Research, 2019, 25(2): 313-319
- [17] Lee S M, Kim S B, Kim Y S. Determination of key volatile compounds related to long-term fermentation of soy sauce [J]. J Food Sci, 2019, 84(10): 2758-2776
- [18] Jung H Y, Kwak H S, Kim M J, et al. Comparison of a descriptive analysis and instrumental measurements (electronic nose and electronic tongue) for the sensory profiling of Korean fermented soybean paste (doenjang) [J]. Journal of Sensory Studies, 2017, 32(5): e12282
- [19] Capone S, Tufariello M, Siciliano P. Analytical characterisation of Negroamaro red wines by "Aroma Wheels" [J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2906-2915
- [20] 李冬龙,李拂晓,葛艳静,等.二次回归正交旋转组合设计优化富含 γ -氨基丁酸豆酱制曲工艺[J].食品与发酵工业,2020, 46(24):159-166
- LI Dong-long, LI Fu-xiao, GE Yan-jing, et al. Optimization of γ -aminobutyric acid bean paste koji making process through quadratic regression orthogonal rotational combination design method [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(24): 159-166
- [21] 赵建新.传统豆酱发酵过程分析与控制发酵的研究[D].无锡:江南大学,2011
- ZHAO Jian-xin. Investigation of traditional soybean paste fermentation process and study on the inoculation fermentation [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011.
- [22] 姜静,郭晶晶,安飞宇,等.豆酱自然发酵过程中理化指标与滋味特性分析[J].食品科技,2018,43(11):319-325
- JIANG jing, GUO jing-jing, AN Fei-yu, et al. Analysis of physicochemical index and sensory characteristics during the natural fermentation of soybean pastes [J]. Food Science, 2018, 43(11): 319-325
- [23] 马艳莉,张晓阳,卢忆,等.中国传统发酵豆制品 γ -氨基丁酸研究[J].中国食物与营养,2012,18(11):31-34
- MA Yan-li, ZHANG Xiao-yang, LU Yi, et al. Determination of γ -aminobutyric acid content in Chinese traditional fermented soybean products [J]. Food and Nutrition in China, 2012, 18(11): 31-34
- [24] 王斌,丁俊胃,贾才华,等.环境胁迫植物富集 γ -氨基丁酸的研究进展[J].食品工业科技,2018,39(18):342-346,352
- WANG Bin, DING Jun-zhou, JIA Cai-hua, et al. Research progress on enrichment of γ -aminobutyric acid in plants under environmental stress [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(18): 342-346, 352
- [25] Wan-Mohtar W a I, Ab Kadir S, Halim-Lim S A, et al. Vital parameters for high gamma-aminobutyric acid (GABA) production by an industrial soy sauce koji *Aspergillus oryzae* NSK in submerged-liquid fermentation [J]. Food Science and Biotechnology, 2019, 28(6): 1747-1757
- [26] 张蕾,王杰,罗理勇,等.老鹰茶特征性香气成分分析[J].食品科学,2019,40(10):220-228
- ZHANG Lei, WANG Jie, LUO Li-yong, et al. Analysis of characteristic aroma constituents of hawk tea [J]. Food Science, 2019, 40(10): 220-228
- [27] Gao P, Wang W, Jiang Q, et al. Effect of autochthonous starter cultures on the volatile flavour compounds of Chinese traditional fermented fish (Suanyu) [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2016, 51(7): 1630-1637
- [28] Marin R N, Mejias R C, Moreno W D G, et al. Headspace solid-phase microextraction analysis of aroma compounds in vinegar - validation study [J]. Journal of Chromatography A, 2002, 967(2): 261-267
- [29] 何天鹏,刘少敏,薛丹丹,等.SPME 结合 GC-O-MS 分析酵母菌对大酱中挥发性香气物质的影响[J].食品科技,2018,43(1):284-289
- HE Tian-peng, LIU Shao-min, XUE Dan-dan, et al. Analysis of the effects of yeast on volatile components in soybean paste by SPME combined with GC-O-MS [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(1): 284-289
- [30] Giri A, Osako K, Ohshima T. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish miso, a Japanese fish meat based fermented paste, with special emphasis on effect of fish species and meat washing [J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 621-631
- [31] 任欣,娄阁,沈群.高压热处理对复合芝麻酱品质特性的影响[J].中国食品学报,2016,16(8):140-148
- REN Xin, LOU Ge, SHEN Qun. Effect of high-pressure thermal sterilization on quality attributes of compound sesame paste [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(8): 140-148
- [32] Zhou Q, Yang M, Huang F, et al. Effect of pretreatment with dehulling and microwaving on the flavor characteristics of cold-pressed rapeseed oil by GC-MS-PCA and electronic nose discrimination [J]. Journal of Food Science, 2013, 78(7): C961-C970
- [33] 冯涛,水梦竹,宋诗清,等.云南新鲜松露和干制松露挥发性风味成分的对比分析[J].精细化工,2019,36(2):262-270

- FENG Tao, SHUI Meng-zhu, SONG Shi-qing, et al. Comparative analysis of volatile flavor compounds of fresh truffles and dried truffles in Yunnan [J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(2): 262-270
- [34] 李素,周慧敏,赵冰,等. 卤汤牛肉贮藏过程中挥发性风味物质分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(18): 203-209
- LI Su, ZHOU Hui-min, ZHAO Bing, et al. Analysis of volatile flavor compounds in stewed beef with broth during storage [J]. *Food Science*, 2020, 41(18): 203-209
- [35] 李杨,李明达,刘军,等. 酱油酿造过程中风味物质的形成与鉴定[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(4): 251-256
- LI Yang, LI Ming-da, LIU Jun, et al. Formation and identification of flavor substances during soy sauce brewing [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(4): 251-256
- [36] Lee M-H, Li F-Z, Lee J, et al. Next-generation sequencing analyses of bacterial community structures in soybean pastes produced in northeast China [J]. *Journal of Food Science*, 2017, 82(4): 960-968
- [37] 樊艳,李浩丽,郝怡宁. 基于电子舌与 SPME-GC-MS 技术检测腐乳风味物质[J]. *食品科学*, 2020, 41(10): 222-229
- FAN Yan, LI Hao-li, HAO Yi-ning. Analysis of characteristic flavor compounds of fermented bean curd using electronic tongue and solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2020, 41(10): 222-229
- [38] Chiou R Y Y, Ferng S, Beuchat L R. Fermentation of low-salt miso as affected by supplementation with ethanol [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 1999, 48(1): 11-20
- [39] 白乐宜,颜振敏,冯梦茹,等. 四种芝麻香型白酒中香气活性成分分析[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(2): 272-276
- BAI Le-yi, YAN Zhen-min, FENG Meng-ru, et al. Analysis of odor-active compounds in four sesame-flavor Chinese Baijiu [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(2): 272-276
- [40] 张妍,武俊瑞,曹承旭,等. 芽孢杆菌对发酵大豆产生氨基酸和挥发性香气成分的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(20): 242-248
- ZHANG Yan, WU Jun-rui, CAO Cheng-xu, et al. Effect of *Bacillus* on amino acids and volatile aroma components of fermented soybean [J]. *Food Science*, 2020, 41(20): 242-248
- [41] 贾潇,周琦,杨旖旎. 3 种坚果油的挥发性成分提取及关键风味成分分析[J]. *中国油脂*, 2020, 45(7): 35-41
- JIA Xiao, ZHOU Qi, YANG Yi-ni. Extraction of volatile flavors of three kinds of nut oils and their key flavor compounds [J]. *China Oils and Fats*, 2020, 45(7): 35-41

(上接第 236 页)

- [14] 孟望霓,田志强. 酱香型白酒风味物质贮藏周期变化规律分析[J]. *酿酒科技*, 2015, 7: 21-27
- MENG Wang-ni, TIAN Zhi-qiang. The change rules of the flavoring compounds of Jiangxiang Baijiu (Liquor) during the storage period [J]. *Brewing Science and Technology*, 2015, 7: 21-27
- [15] 张义杰,李磊,潘际林,等. 高能电子束辐照剂量方式对白酒挥发性成分的影响[J]. *中国酿造*, 2020, 39(7): 151-155
- ZHANG Yi-jie, LI Lei, PAN Ji-lin, et al. Effect of high-energy electron beam irradiation dose on volatile components in Baijiu [J]. *China Brewing*, 2020, 39(7): 151-155
- [16] 许蓉珠,刘香段,吴庆和. 气相色谱法分析⁶⁰Co- γ 辐照前后的白酒成分[J]. *原子能科学技术*, 1989, 23(2): 60-63
- XU Rong-zhu, LIU Xiang-duan, WU Qing-he. Analysis of white spirits and ⁶⁰Co- γ irradiated white spirits constituents by gas chromatography [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 1989, 23(2): 60-63
- [17] 谢彦岑,甘格格,王一帆,等. 白酒辐照加速陈化实验研究[J]. *广西物理*, 2020, 41(1-20): 9-13
- XIE Yan-cen, GAN Ge-ge, WANG Yi-fan, et al. Experimental study on accelerated aging of liquor by irradiation [J]. *Guangxi Physics*, 2020, 41(1-20): 9-13
- [18] 唐平,山其木格,王丽,等. 白酒风味化学研究方法及其进展[J]. *食品科学*, 2020, 41(17): 315-323
- TANG Ping, SHAN Qi-muge, WANG Li, et al. A review of research methods in Baijiu flavor chemistry and recent progress in the flavor chemistry of Maotai-flavored Baijiu [J]. *Food Science*, 2020, 41(17): 315-323