

# 发酵时间对青稞全粉浆香气成分的影响

朱俊超, 张成志, 张增江, 郑波, 陈玲\*

(淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

**摘要:** 该研究采用顶空-固相微萃取-气质联用仪分析了青稞全粉浆中挥发性成分, 研究了经过不同的发酵时间后青稞全粉浆中的挥发性成分的组成, 并探讨了其对粉浆香气的贡献程度和呈味表现。结果表明: 未发酵粉浆中检测出 14 种挥发性成分, 其中 6 种为关键成分, 贡献程度最大的是正己醛; 发酵 3 h 粉浆中检测出 22 种挥发性成分, 壬醛是唯一的关键挥发性成分; 发酵 6 h 粉浆中检测出 22 种挥发性成分, 其中有 5 种关键成分, 贡献程度最大的是辛酸乙酯; 发酵 12 h 粉浆中检测出 24 种挥发性成分, 壬醛和(E,E)-2,4-壬二烯醛是关键挥发性成分。相比于其他时间发酵, 发酵 6 h 的青稞全粉浆中酯类相对含量最高 (50.20%), 贡献了令人愉悦的水果香气。发酵 6 h 的青稞全粉浆中关键挥发性成分是正己酸乙酯 (14.94%) 和辛酸乙酯 (17.87%), ROAV 值分别为 19.45 和 100。该研究可为全谷物青稞发酵食品的创制提供基础数据。

**关键词:** 青稞全粉浆; 顶空固相微萃取; 挥发性成分; 风味

文章篇号: 1673-9078(2022)04-208-215

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.4.0579

## Effect of Fermentation Time on the Aroma Components of Whole-Grain Highland Barley Flour Slurry

ZHU Junchao, ZHANG Chengzhi, ZHANG Zengjiang, ZHENG Bo, CHEN Ling\*

(Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In this study, the volatile components in the whole-grain highland barley slurry were analyzed by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the volatile compositions of the whole grain slurry after fermentation for different times as well as their contributions to the aroma and flavor performance of the flour slurry were also examined. The results showed that 14 volatile components were detected in unfermented flour slurry, with 6 compounds being key components and n-hexanal being the most significant contributor. Twenty-two volatile components were detected in the slurry after fermentation for 3 h, with nonanal being the only key volatile component. Twenty-two volatile components were detected in the slurry after fermentation for 6 h, with 5 compounds being the key components and ethyl octanoate being the most significant contributor. Twenty-four volatile components were detected in the slurry after fermentation for 12 h, with nonanal and (E, E)-2,4-nonadienal being the key volatile components. Compared with the fermentation for other time periods, the fermentation for 6 h led to the highest relative content of esters (50.20%) in the slurry, which contributed to a pleasant fruity aroma. The key volatile components in the slurry after fermentation for 6 h were ethyl caproate (14.94%) and ethyl caprylate (17.87%), with their ROAV values being 19.45 and 100, respectively. The research can provide basic data for the creation of whole-grain highland barley-based fermented foods.

引文格式:

朱俊超,张成志,张增江,等.发酵时间对青稞全粉浆香气成分的影响[J].现代食品科技,2022,38(4):208-215

ZHU Junchao, ZHANG Chengzhi, ZHANG Zengjiang, et al. Effect of fermentation time on the aroma components of whole-grain highland barley flour slurry [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(4): 208-215

收稿日期: 2021-05-31

基金项目: 广州市科技计划重点项目 (201804020036)

作者简介: 朱俊超 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品组分结构与营养调控, E-mail: zjc904@gmail.com

通讯作者: 陈玲 (1961-) 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品组分结构与营养调控, E-mail: felchen@scut.edu.cn

**Key words:** highland barley flour slurry; headspace solid phase microextraction; the volatile components; flavor

青稞是一种高原粗粮作物, 包含膳食纤维、蛋白质、矿物质和氨基酸等营养物质。有研究表明, 相比于高粱、紫米和大黄米等粗粮作物, 青稞具有更高含量的膳食纤维和亚麻酸, 分别达 12.88% 和 4.19%<sup>[1,2]</sup>。与燕麦相比, 青稞中  $\beta$ -葡聚糖和矿物质的含量更高, 含量高达 8.72%, 其中  $\beta$ -葡聚糖可以有效地降低血浆胆固醇和调节血糖水平, 有益身体健康<sup>[3]</sup>。高品质营养健康食品已成为人们新的消费趋势, 因此基于高营养价值理念所创制的青稞食品, 如青稞面条、青稞奶茶、青稞面包等逐渐受到消费者的青睐与追捧<sup>[4]</sup>。

发糕是一种中国传统食品, 属于谷物发酵类食物。发酵是谷物发酵类食品加工过程中最为重要的工序, 可形成令人愉悦的特征风味。因此, 掌握谷物食品发酵过程中特征风味物质的演变规律对高品质营养健康食品的创制十分关键。近年来, 低 GI 食品受到了大家的广泛关注, 传统主食食品已向全谷物食转变。因此, 利用青稞全谷物制作而成的食品如青稞发糕、青稞馒头、青稞面包等逐渐受到关注。经过前期实验探索发现, 不同的发酵条件获得的青稞制品的风味差异很大, 尤其是经历不同发酵时间获得的青稞制品风味差异最为显著。由此可见, 掌握青稞全粉浆发酵过程中风味物质的演变规律对青稞发酵类食品的创制具有重要意义, 而目前该研究鲜少报道。

顶空固相微萃取是一种有效、快速的分析技术, 能够快速分析风味物质中的挥发性成分<sup>[5,6]</sup>。本研究在课题组前期研究的基础上<sup>[7]</sup>, 基于青稞发糕的最佳实验制备条件, 采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用仪对不同发酵时间下青稞全粉浆中挥发性成分的变化进行了分析, 明晰了不同发酵时间的青稞全粉浆中挥发性成分的种类和含量, 阐明了不同种类的挥发性风味成分对系统整体风味的贡献程度和呈味表现, 为青稞全粉浆香气成分的研究奠定了基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

青稞粉(食用级), 青稞藏禾源有限公司; 酵母, 安琪酵母有限公司。

### 1.2 仪器与设备

BS210S 电子天平, 德国 Sartorius 公司; C21-SDHC8E15D 电磁灶, 绍兴 SUPOR 生活电器有限公司; LRH-70 生化培养箱, 上海恒科仪器有限公

司; ACAR/PDMS/DVB 型固相微萃取头, 青岛贞正分析仪器有限公司; 三重串联四极杆气质联用仪, 美国 Agilent 科技有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 青稞全粉浆的制作

青稞全粉浆的制作参考张成志等<sup>[8]</sup>的方法并作适当修改。酵母浓度为 15% ( $m/m$ ), 放置 37 °C 培养箱 5 min 培养; 分别取 50 g 青稞粉和白砂糖于 500 mL 烧杯中, 加 100 mL 蒸馏水并搅拌均匀, 滴加酵母溶液(添加量控制在 0.3%~0.7%)。青稞全粉浆倒入模具之中, 覆盖保鲜膜, 放置于 37 °C 的生化培养箱进行发酵, 时间分别是 3 h、6 h、12 h。

#### 1.3.2 青稞全粉浆挥发性成分的萃取

参考梁言<sup>[9]</sup>的方法, 移取 8 g 样品于顶空瓶中。测试条件如下: 45 °C 保温 10 min, 萃取 20 min, 升温至 250 °C 解吸 5 min。为了避免出现交叉污染, 每次萃取之前对萃取头进行老化处理, 温度是 270 °C, 时间是 10 min。

#### 1.3.3 气质联用的分析条件

气相色谱: 采取 HP-5 石英毛细管柱; 首先于 50 °C 稳定 2 min, 然后按照 2 °C/min 的升温速度进行升温, 直至温度为 70 °C。然后再次升温, 速率为 6 °C/min, 于 250 °C 稳定 2 min, 并进行注射, 分流比为 5:1。

质谱: 采用电子轰击离子源, 测试条件如下: 离子源温度为 250 °C, 电子能量为 70 eV, 四极杆温度为 150 °C, 传输线温度为 280 °C。

#### 1.3.4 青稞全粉浆挥发性成分的分析

定性分析: 使用电脑软件 Mass Hunter 对 GC-MS 图谱进行分析处理, 然后和 NIST14 库中的标准图谱进行对比分析, 确定系统中的挥发性成分, 结合 Chemical Book 库中关于该挥发性成分的信息, 判断这种成分的挥发性质 (SI<700 的物质不计算在内)。

含量分析: 采取峰面积归一化的方法, 得出各挥发性成分的峰面积 (AU) 和相对含量。

#### 1.3.5 青稞全粉浆挥发性成分的香气评价

气味活度值 (OAV) 是一种可以反映系统中的部分挥发性成分对系统整体的香气贡献程度的指标, 计算方法如下:

$$OAV = c / T^{[10]}$$

式中:

$c$ —挥发性风味的绝对浓度,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;

$T$ —挥发性风味的感觉阈值,  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

虽然通过 OAV 值可以反映部分挥发性成分对系统整体的香气贡献值,但是系统中挥发性成分数量多,通过对这些成分进行测定得到的结果误差大。为了降低误差以及便于计算,使用相对含量进行计算,即相对气味活度值 (ROAV),为了便于分析,我们定义系统中对挥发性风味贡献最大的组分: ROVA=100,对其他组分则有:

$$ROAV_i = \frac{OAV_i}{OAV_{max}} = 100 \times \frac{rc_i}{rc_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i} \quad [11]$$

式中:

ROAV<sub>i</sub>——该成分对系统整体的相对气味活度值;

rc<sub>i</sub>——该成分相对含量;

T<sub>i</sub>——该成分的感觉阈值;

rc<sub>max</sub>——系统中对挥发性风味贡献最大的成分的相对含量;

T<sub>max</sub>——系统中对挥发性风味贡献最大的成分的感觉阈值。

由公式可知,所有组分的 ROAV 值≤100,挥发性成分的 ROVA 反映其对体系的贡献程度。ROVA 愈大,贡献程度愈大。结合其他文献关于 ROAV 值的研究<sup>[10]</sup>, 1<ROAV≤100 定义为系统的关键风味成分, 0.1<ROAV≤1 表示该挥发性风味对系统整体风味评价具有重要的修饰作用,而 ROAV≤0.1 为该系统中的潜在成分。

### 1.3.6 数据分析处理

使用 Mass Hunter 软件对气质联用图谱进行处理,借助 Origin 2018 软件绘制图谱。采用 IBM SPSS Statistics 23 软件数据分析。*p*<0.05 表示有显著性差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 青稞全粉浆挥发性成分定性分析

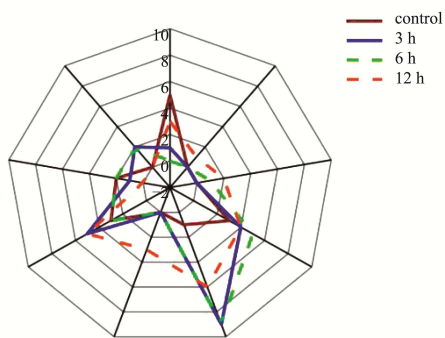


图1 三种发酵时间下青稞全粉浆挥发性成分的种类

Fig.1 Variety of volatile components of whole highland barley flour under three fermentation times

微生物发酵是谷物发酵类食品如发糕等制作中的

一道关键工艺,通过研究不同发酵时间下青稞全粉浆挥发性成分的演变规律可为青稞发糕感官品质优劣提供科学依据<sup>[12,13]</sup>。由图1可知,未发酵青稞全粉浆中的主要挥发性成分是醛类、醇类、烷烃类以及杂环类,醇类和酯类是发酵后的青稞全粉浆的主要挥发性成分。青稞粉浆在发酵6 h后首次检出了羧酸类,未检测出醛类;在经过12 h发酵后首次检出了酮类和芳香类,且醛类被再次检测出来,而杂环类和胺类未检测出。

### 2.2 青稞全粉浆挥发性成分定量分析

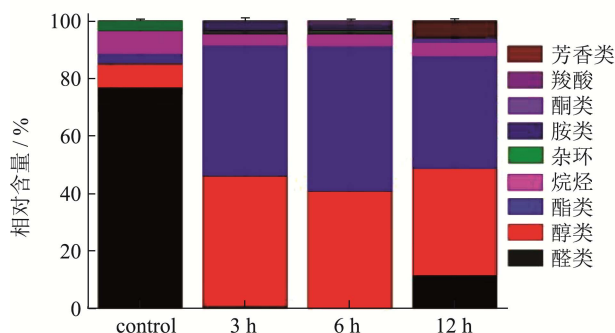


图2 三种发酵时间下青稞全粉浆挥发性成分的相对含量

Fig.2 Relative content of volatile components in whole highland barley flour under three fermentation times

图2为三种发酵时间下青稞全粉浆的挥发性物质相对含量。未发酵的青稞全粉浆中检测出14种挥发性成分,种类最多的是醛类(5种),其次是烷烃类(3种)、醇类(3种)和杂环类(2种),酯类(1种)最少,这与青稞及糌粑中风味物质的变化分析结果相似<sup>[14,15]</sup>;其中占比最高的是醛类(76.59%),其他几类化合物占比依次减少,分别是:醇类(8.53%)、烷烃类(7.69%)、杂环类(3.96%)和酯类(3.23%)。发酵3 h的青稞全粉浆中检测出22种挥发性成分,酯类(9种)的种类最多,其次是醇类(5种)、烷烃类(4种)和胺类(2种),最少的是醛类(1种)和杂环类(1种);通过与未发酵的青稞全粉浆进行比较可知,酯类和醇类的相对含量变高,分别占比45.09%和45.54%,最低的是醛类仅占有0.37%,这可能是因为发酵过程中酵母菌和细菌作用导致葡萄糖降解和氨基酸分解产生大量酯类<sup>[16]</sup>。在发酵6 h后的青稞全粉浆中,检测出22种挥发性成分,其中酯类(9种)最多,其次是烷烃类(5种)、醇类(3种),种类较少的是杂环类(2种)、胺类(2种)和羧酸类(1种);相比于3 h发酵,经过6 h的发酵后的粉浆中,首次出现了羧酸类,却没有醛类,造成这种情况的原因可能是青稞全粉浆发酵过程中醛类转化成了醇类和酯类,残余部分氧化生成了羧酸类;而且与发酵3 h相比,酯类(50.20%)

的相对含量略高, 然后分别是醇类 (40.59%)、烷烃类 4.65%, 杂环类 1.20%, 胺类 1.67%。在发酵 12 h 后的青稞全粉浆中, 挥发性成分共有 24 种, 其中酯类 (6 种)、醇类 (4 种) 和烷烃类 (5 种) 种类较多, 醛类 (3 种) 和芳香类 (3 种) 次之, 相对较少的是羧酸类 (2 种) 和酮类 (1 种)。经过 12 h 发酵后的粉浆, 首次检测到了酮类 (1.48%) 和芳香类化合物 (5.72%)。而且检测出了醛类物质, 其含量为 11.41%, 醛类物质是游离氨基酸在微生物作用下脱氨和去羰基反应生成, 也有学者认为醛类物质形成与美拉德反应有关<sup>[17,18]</sup>。杂环类和胺类均未检出, 可知青稞全粉浆香气品质有了较为明显的变化。刘冲冲<sup>[18]</sup>采用 HS-SPME-GC-MS 方法分析不同发酵时间的酒醅中的风味物质, 发现肚里黄酒醅含有更多的醇类化合物和

羰基类化合物, 而黑老鸦青稞酒醅含有更多的酯类化合物。酯和醇类的相对含量分别为 38.87% 和 37.15%, 与发酵 6 h 的青稞全粉浆相比有所下降。其他几类挥发性化合物的相对含量占比分别是羧酸类 0.62%, 烷烃类 4.00%。发酵之后的青稞全粉浆中相对含量较高的组分一般为酯类和醇类, 随着发酵时间的增加, 酯类和醇类的变化趋势呈现先增加后降低, 当发酵时间为 6 h 时酯类含量最高。酵母降解脂质产生的醇和酸发生酯化反应, 长时间的发酵及大量的酵母促进了酯化反应的进行<sup>[19]</sup>。此外, 未发酵和 3 种发酵时间的青稞全粉浆种均有不同程度的杂环类物质被检测出, 主要为呋喃化合物, 产生途径可能是还原糖和氨基酸的反应或美拉德反应中 Amadori 重排化合物的热降解反应<sup>[17]</sup>。

表 1 三种发酵时间下青稞全粉浆关键挥发性成分的相对含量

Table 1 The relative content of key volatile components of highland barley flour slurry under three fermentation times

| 项目 | 挥发性成分          | 英文名称                             | 相对含量/%                  |                         |                         |                         |
|----|----------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|    |                |                                  | control                 | 3 h                     | 6 h                     | 12 h                    |
| 醇类 | 正己醇            | 1-Hexanol                        | 6.31±0.05 <sup>a</sup>  | -                       | -                       | 0.23±0.04 <sup>b</sup>  |
|    | 1-辛烯-3-醇       | 1-Octen-3-ol                     | 1.22±0.04 <sup>a</sup>  | -                       | -                       | -                       |
|    | 苯乙醇            | Phenylethyl Alcohol              | -                       | 14.47±0.06 <sup>b</sup> | 17.02±0.60 <sup>a</sup> | 16.42±0.19 <sup>a</sup> |
|    | 异戊醇            | 1-Butanol, 3-methyl-             | -                       | -                       | -                       | 20.58±0.17 <sup>a</sup> |
| 醛类 | 正己醛            | Hexanal                          | 59.53±0.11 <sup>a</sup> | -                       | -                       | 9.64±0.06 <sup>b</sup>  |
|    | 正庚醛            | Heptanal                         | 3.59±0.07 <sup>a</sup>  | -                       | -                       | -                       |
|    | 2-庚烯醛          | 2-Heptenal, (Z)-                 | 1.16±0.07 <sup>a</sup>  | -                       | -                       | -                       |
|    | 反-2-辛烯醛        | 2-Octenal, (E)-                  | 1.93±0.03 <sup>a</sup>  | -                       | -                       | -                       |
|    | 壬醛             | Nonanal                          | -                       | 0.37±0.06 <sup>a</sup>  | -                       | 0.29±0.02 <sup>b</sup>  |
|    | (E,E)-2,4-壬二烯醛 | 2,4-Nonadienal, (E,E)-           | -                       | -                       | -                       | 1.48±0.04 <sup>a</sup>  |
| 酮  | 甲基庚烯酮          | 5-Hepten-2-one, 6-methyl-        | -                       | -                       | -                       | 1.48±0.03 <sup>a</sup>  |
| 杂环 | 2-正戊基呋喃        | Furan, 2-pentyl-                 | 2.55±0.13 <sup>a</sup>  | -                       | -                       | -                       |
| 酯类 | 乙酸异戊酯          | 1-Butanol, 3-methyl-, acetate    | -                       | 8.36±0.03 <sup>c</sup>  | 10.14±0.15 <sup>b</sup> | 12.65±0.2 <sup>a</sup>  |
|    | 正己酸乙酯          | Hexanoic acid, ethyl ester       | -                       | 13.46±0.04 <sup>b</sup> | 14.94±0.25 <sup>a</sup> | 14.78±0.05 <sup>a</sup> |
|    | 庚酸乙酯           | Heptanoic acid, ethyl ester      | -                       | 1.14±0.14 <sup>a</sup>  | 1.15±0.51 <sup>a</sup>  | 1.11±0.10 <sup>a</sup>  |
|    | 辛酸乙酯           | Octanoic acid, ethyl ester       | -                       | 16.28±0.18 <sup>b</sup> | 17.87±1.39 <sup>a</sup> | 8.61±0.09 <sup>c</sup>  |
|    | 乙酸苯乙酯          | Acetic acid, 2-phenylethyl ester | -                       | 0.45±0.05 <sup>a</sup>  | 0.3±0.03 <sup>b</sup>   | -                       |
|    | 壬酸乙酯           | Nonanoic acid, ethyl ester       | -                       | 0.57±0.06 <sup>a</sup>  | 0.58±0.18 <sup>b</sup>  | 0.51±0.08 <sup>c</sup>  |
|    | 癸酸乙酯           | Decanoic acid, ethyl ester       | -                       | 4.08±0.08 <sup>a</sup>  | 4.37±0.27 <sup>a</sup>  | 1.21±0.33 <sup>b</sup>  |
|    | 月桂酸乙酯          | Dodecanoic acid, ethyl ester     | -                       | 0.4±0.08 <sup>a</sup>   | 0.52±0.16 <sup>a</sup>  | -                       |
|    | 棕榈酸乙酯          | Hexadecanoic acid, ethyl ester   | -                       | 0.34±0.04 <sup>a</sup>  | 0.33±0.05 <sup>a</sup>  | -                       |

注: “-”表示未检出, 下同;  $p < 0.05$  表示有显著性差异。

为了明晰挥发性风味对系统整体的影响程度, 结合前人文献记录<sup>[8]</sup>从检测得到的所有数据中遴选出了 21 种香气显著的化合物。表 1 是经过 Mass Hunter 对 GC-MS 图谱分析得出的经历不同发酵时间后系统中 21 种香气特征显著的化合物的相对含量。由表 1 可知,

正己醛 (59.53%) 和正己醇 (6.31%) 是未发酵青稞全粉浆中的主要挥发性成分, 但经过发酵之后, 其相对含量显著降低, 甚至未检出; 发酵 3 h 的青稞全粉浆中, 相对含量最高的是辛酸乙酯 (16.28%)、其次是苯乙醇 (14.47%) 和正己酸乙酯 (13.46%), 最少

的是乙酸异戊酯(8.36%),它们都是主要挥发性成分。发酵6 h得到的结果与发酵3 h相似,主要是苯乙醇(17.02%)、乙酸异戊酯(10.14%)、正己酸乙酯(14.94%)和辛酸乙酯(17.87%);发酵12 h得到的青稞全粉浆中的挥发性成分变化显著,主要表现为:挥发性成分相对含量最高的是异戊醇(20.58%),其次是苯乙醇(16.42%)、正己酸乙酯(14.78%)和乙酸异戊酯(12.65%),相对含量依次减少。

在未发酵的青稞全粉浆的挥发性成分中,占比最大的是醛类,它是系统中的主要香气成分,这与刘洪<sup>[20]</sup>的研究结果一致。经历过不同时间发酵后的青稞全粉浆中,醇类和酯类是主要的挥发性成分,产生这种结果的原因可能是因为醛类经过微生物的发酵作用之后转化成了醇类和酯类,影响了系统的香气评价<sup>[21]</sup>。具体而言,发酵产物中存在的醇类应该是多不饱和脂肪酸分解产生,或者是酵母菌发生分解和糖代谢或氨基酸发生脱氨形成<sup>[22]</sup>。而且醇类的香气阈值会受到其羟基数目、不饱和键数目以及位置的影响;脂肪醇由

于受到了碳原子数目的影响,其香气主要呈现为酒香味、果香味以及油脂气味<sup>[23,24]</sup>。由于体系中醇类与有机酸之间相互作用生成了风味阈值低的酯类物质,对风味有较大贡献,呈现香味显著的水果香气(具体是碳数较低的酯类)<sup>[25]</sup>。然而,发酵12 h的青稞全粉浆中检测出醛类,造成这种情况的原因可能是酵母等微生物氧化体系发生Strecker降解而重新形成了香气阈值低的醛类<sup>[26]</sup>。蒲立柠等<sup>[27]</sup>认为青稞中脂肪和蛋白质分解产生挥发性成分也可能改变体系的香气。

### 2.3 青稞全粉浆挥发性成分的贡献程度

采用归一化法计算得到的峰面积和相对含量,并不能准确知道其对系统香气评价的贡献程度。当一种处在最低浓度状态的挥发性风味成分依然存在嗅觉感应,这个浓度被称作对应组分的感觉阈值<sup>[28]</sup>。挥发性风味成分的ROAV值,可以反映其对青稞全粉浆香气评价的贡献程度。

表2 三种发酵时间下青稞全粉浆挥发性成分的ROAV值

Table 2 ROAV value of volatile components of highland barley flour slurry under three fermentation times

| 项目 | 挥发性成分          | 保留时间/min | 感官阈值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | ROAV 值  |       |       |       |
|----|----------------|----------|----------------------------------|---------|-------|-------|-------|
|    |                |          |                                  | control | 3 h   | 6 h   | 12 h  |
| 醇类 | 正己醇            | 7.40     | 1400 <sup>[14]</sup>             | <0.10   | -     | -     | <0.10 |
|    | 1-辛烯-3-醇       | 10.76    | 0.01 <sup>[28]</sup>             | 16.41   | -     | -     | -     |
|    | 苯乙醇            | 25.48    | 21322.73 <sup>[29]</sup>         | -       | <0.10 | <0.10 | <0.10 |
|    | 异戊醇            | 26.21    | 171514.9 <sup>[29]</sup>         | -       | -     | -     | <0.1  |
| 醛类 | 正己醛            | 5.83     | 0.08 <sup>[27]</sup>             | 100     | -     | -     | 0.70  |
|    | 正庚醛            | 8.77     | 0.0648 <sup>[30]</sup>           | 7.45    | -     | -     | -     |
|    | 2-庚烯醛          | 10.22    | 0.05 <sup>[30]</sup>             | 4.72    | -     | -     | -     |
|    | 反-2-辛烯醛        | 15.65    | 0.003 <sup>[31]</sup>            | 11.48   | -     | -     | -     |
|    | 壬醛             | 21.67    | 0.0011 <sup>[31]</sup>           | -       | 100   | -     | 1.75  |
|    | (E,E)-2,4-壬二烯醛 | 20.73    | 0.0001 <sup>[32]</sup>           | -       | -     | -     | 100   |
| 酮  | 甲基庚烯酮          | 21.36    | 0.068 <sup>[32]</sup>            | -       | -     | -     | 0.15  |
| 杂环 | 2-正戊基咪唑        | 11.29    | 0.0058 <sup>[32]</sup>           | 59.11   | -     | -     | -     |
| 酯类 | 乙酸异戊酯          | 4.91     | 93.93 <sup>[29]</sup>            | -       | <0.10 | 7.77  | <0.10 |
|    | 正己酸乙酯          | 11.34    | 55.33 <sup>[29]</sup>            | -       | <0.10 | 19.45 | <0.10 |
|    | 庚酸乙酯           | 14.38    | 13153.17 <sup>[29]</sup>         | -       | <0.10 | <0.10 | <0.10 |
|    | 辛酸乙酯           | 17.56    | 12.87 <sup>[29]</sup>            | -       | 0.38  | 100   | <0.10 |
|    | 乙酸苯乙酯          | 21.17    | 148.90 <sup>[29]</sup>           | -       | <0.10 | <0.10 | -     |
|    | 壬酸乙酯           | 22.83    | 3150.61 <sup>[29]</sup>          | -       | <0.10 | <0.10 | <0.10 |
|    | 癸酸乙酯           | 27.66    | 1122.30 <sup>[29]</sup>          | -       | <0.10 | 0.28  | <0.10 |
|    | 月桂酸乙酯          | 31.58    | 5.90 <sup>[31]</sup>             | -       | <0.10 | 6.34  | -     |
|    | 棕榈酸乙酯          | 32.20    | 2.00 <sup>[31]</sup>             | -       | <0.10 | 12.04 | -     |

表2是三种发酵时间下青稞全粉浆挥发性成分的感觉阈值和ROAV值。由表2可知,在未经发酵的青

稞全粉浆中:1-辛烯-3-醇、正己醛、正庚醛、2-庚烯醛、反-2-辛烯醛和2-正戊基杂环这6种化合物是关键

挥发性风味成分,其 ROAV 值分别是 16.41、100、7.45、4.72、11.48 和 59.11。经过 3 h 发酵的青稞全粉浆中。壬醛 (ROAV=100) 是关键挥发性风味成分; 辛酸乙酯 (ROAV=0.38) 是重要修饰作用。发酵 6 h 的青稞全粉浆中, 辛酸乙酯 ROAV=100, 其次是正己酸乙酯、棕榈酸乙酯、乙酸异戊酯和月桂酸乙酯, ROAV 值分别为 19.45、12.04、7.77 和 6.34, 它们都是关键挥发性风味成分, 这与前文关于香气贡献度的研究结果一致; 癸酸乙酯 (ROAV=0.28) 是重要修饰作用; ROAV<0.10 的挥发性成分有三种, 分别是苯乙醇、庚酸乙酯、乙酸苯乙酯和壬酸乙酯。经历了 12 h 发酵的青稞全粉浆中, 壬醛 (ROAV=1.75) 和(E,E)-2,4-壬二烯醛 (ROAV=100) 是关键挥发性风味成分; 正己醛 (ROAV=0.7) 和甲基庚烯酮 (ROAV=0.15) 是重要修饰挥发性风味成分。

2.4 青稞全粉浆挥发性风味成分的呈味表现

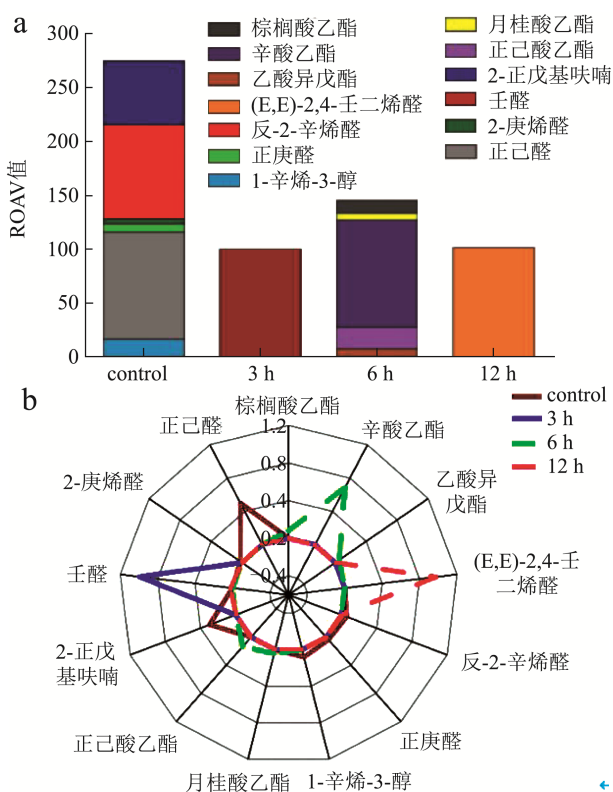


图3 三种发酵时间下青稞全粉浆的关键挥发性成分 (a) 及其相对含量轮廓图 (b)

Fig.3 Key volatile components (a) and their relative content contours (b) of highland barley flour slurry under three fermentation times

图 3a 表示的是不同发酵时间下青稞全粉浆的关键挥发性风味成分 ROVA 值堆积柱形图, 图 3b 为关键挥发性风味成分相对含量的香气轮廓图。结合图 3 中各化学成分的风味特征描述, 选择 ROVA 值较高的

风味物质为主体特征, 可以表征不同发酵时间下青稞全粉浆的风味特征。结果表明, 正己醛是未发酵的青稞全粉浆中的关键挥发性风味成分, 它贡献了生油脂和苹果香味, 脂肪香由反-2-辛烯醛贡献, 豆香、果香等果蔬香味由 2-正戊基杂环贡献, 1-辛烯-3-醇贡献了药草香并带有强烈、独特的青草香, 青草香和果子香分别由 2-庚烯醛和正庚醛贡献; 经历了 3 h 发酵的青稞全粉浆中, 蜜蜡花香由唯一的关键挥发性风味成分壬醛贡献, 并可能伴随着柑橘香和醋味, 此外, 伴随着类似白兰地香气的辛酸乙酯对粉浆也具有重要的修饰功能; 经历了 6 h 发酵的青稞全粉浆中, 具有最重要的贡献度的是辛酸乙酯, 乙酸异戊酯、正己酸乙酯、月桂酸乙酯和棕榈酸乙酯分别贡献了令人愉悦的香蕉味、水果香、花生味以及微弱蜡香、奶香; 经历了 12 h 发酵的青稞全粉浆中, ROAV 值最大的(E,E)-2,4-壬二烯醛为粉浆贡献了难闻的油脂味, 伴随着壬醛贡献的蜜蜡花香和柑橘味。

3 结论

本研究基于固相微萃取技术系统地研究了不同发酵时间对青稞全粉浆中的挥发性成分组成和差异的影响, 通过与 NIST14 标准谱库对比鉴定得到了 21 种典型的挥发性成分, 并根据各挥发性风味成分的相对含量, 阐明了在不同发酵时间下关键挥发性成分对青稞全粉浆的贡献程度及呈味表现。结果显示不同发酵时间的青稞全粉浆中挥发性成分组成与含量具有显著性差异, 未发酵、发酵 3 h 和发酵 12 h 青稞全粉浆中, 壬醛、正己醛和(E,E)-2,4-壬二烯醛贡献了较大的 ROVA 值, 所产生的生油脂、醋味和鸡汤味等风味令人不悦。而发酵 6 h 的青稞全粉浆中酯类占比最高 (50.20%), 乙酸异戊酯、正己酸乙酯和辛酸乙酯是关键挥发性成分, ROAV 值分别为 7.77、19.45、100, 贡献了令人愉悦的水果香气, 包括呈现白兰地香气的辛酸乙酯和水果香气的乙酸异戊酯等, 此时呈味最佳, 令人愉悦的酯类风味可以赋予青稞制品特殊的香气。本研究结果为青稞全粉浆香气品质的评价提供了有效方法。

参考文献

[1] Bhatti R S. The potential of hull-less barley [J]. Cereal Chemists, 1999, 76(5): 589-599  
 [2] 申迎宾. 四种谷物多酚抗氧化、降血脂作用评价研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016  
 SHEN Yingbin. Evaluation of antioxidant and lipid-lowering effects of four cereals polyphenols [D]. Wuxi: Jiangnan

- University, 2016
- [3] Stacey B, Valerie M G, Bruce R B, et al. Effect of  $\beta$ -glucan from oats and yeast on serum lipids [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2006, 39(2): 189-202
- [4] Guo T L, Horvath C, Chen L, et al. Understanding the nutrient composition and nutritional functions of highland barley (Qingke): a review [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2020, 103(94): 109-117
- [5] Bryan R J, McClung A M. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC-MS [J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(2): 501-513
- [6] Lv H P, Zhong Q S, Lin Z, et al. Aroma characterization of pu-erh tea using headspace-solid phase microextraction combined with GC/MS and GC-olfactometry [J]. *Food Chemistry*, 2012, 130(4): 1074-1081
- [7] 张成志.青稞全粉发糕的制备及其品质评价的研究[D].广州:华南理工大学,2020  
ZHANG Chengzhi. Research on preparation and quality evaluation of highland barley steamed spongecake [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020
- [8] 张成志,郑波,梁毅,等.基于模糊二元对比决策的青稞发糕感官评定体系的建立[J].现代食品科技,2020,36(4):284-289  
ZHANG Chengzhi, ZHENG Bo, LIANG Yi, et al. Establishment of sensory quality evaluation system for highland barley steamed sponge cake based on fuzzy binary contrast [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2020, 36(4): 284-289
- [9] 梁言.乳杆菌与酵母发酵籼米粉浆及制备米发糕的研究[D].广州:华南理工大学,2019  
LIANG Yan. Study on fermentation of Indica rice flour with lactobacillus and yeast and preparation of rice cake [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019
- [10] 丁丹,王松磊,罗瑞明,等.基于 SPME-GC-MS 分析不同烤制时间新疆烤羊腿表层及内层挥发性化合物[J].食品科学, 2021,42(2):227-234  
DING Dan, WANG Songlei, LUO Ruiming, et al. Analysis of volatile compounds in the surface and inner layers of Xinjiang roast leg of lamb based on SPME-GC-MS [J]. *Food Science*: 2021, 42(2): 227-234
- [11] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,7: 370-374  
LIU Dengyong, ZHOU Guanghong, XU Xinglian. A new method for determining key flavor compounds in food: "ROAV" method [J]. *Food Science*, 2008, 7: 370-374
- [12] Damian C F, Caroline M O, John P. Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2004, 37(2): 139-154
- [13] 王玉玮,袁亚宏,岳田利.雪莲菌发酵豇豆工艺优化及其挥发性风味成分分析[J].食品与机械,2021,37(5):176-182  
WANG Yuwei, YUAN Yahong, YUE Tianli. Process optimization of fermented cowpea by kefir grains and analysis of volatile flavor components [J]. *Food and Machinery*, 2021, 37(5): 176-182
- [14] Park S E, Seo S H, Kim E J, et al. Changes of microbial community and metabolite in kimchi inoculated with different microbial community starters [J]. *Food Chemistry*, 2019, 274(32): 558-565
- [15] 于翠翠,王波,张文会.西藏地区青稞加工前后品质及风味物质分析[J].食品工业,2020,41(5):163-166  
YU Cuicui, WANG Bo, ZHANG Wenhui. Analysis of quality and flavor substances of Tibetan highland barley and zanba [J]. *The Food Industry*, 2020, 41(5): 163-166
- [16] Chen C, Lu Y Q, Yu H Y, et al. Influence of 4 lactic acid bacteria on the flavor profile of fermented apple juice influence of 4 lactic acid bacteria [J]. *Food Bioscience*, 2019, 27(6): 30-36
- [17] 时玉强,刘锡潜,李顺秀,等.基于气相离子迁移谱的大豆分离蛋白风味控制研究[J].农业机械学报,2021,52(2):355-363  
SHI Yuqiang, LIU Xiqian, LI Shunxiu, et al. Flavor control of soy protein isolate by GC-IMS [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(2): 355-363
- [18] 刘冲冲.青稞原料对青稞酒发酵过程微生物菌群演替的影响[D].无锡:江南大学,2019  
LIU Chongchong. Effects of highland barley on the succession of microbial community during highland barley baijiu fermentation [J]. Wuxi: Jiangnan University, 2019
- [19] 张玉玉,孙宝国,冯军,等.不同发酵时间的郫县豆瓣酱挥发性成分分析[J].食品科学,2010,31(4):166-170  
ZHANG Yuyu, SUN Baoguo, FENG Jun, et al. Analysis of volatile composition of Pixian bean sauces with different fermentation time [J]. *Food Science*, 2010, 31(4): 166-170
- [20] 刘洪.自然发酵与人工接种泡菜发酵过程中品质变化规律的动态研究[D].成都:西华大学,2012  
LIU Hong. Dynamic study of quality variation rule between the natural fermentation and artificial inoculation process of kimchi [D]. Chengdu: Xihua University, 2012
- [21] 徐丹.旧金山乳杆菌对酸面团面包品质影响机理及面包风

- 味改良的研究[D].无锡:江南大学,2019
- XU Dan. Study on the mechanism of *Lactobacillus sanfranciscensis* on sourdough bread quality and improvement of its bread flavor [J]. Wuxi: Jiangnan University, 2019
- [22] 朱惠莲,李春蕾,吴尚灵,房爱萍.营养与血小板功能-系统综述[J].营养学报,2018,40(4):317-321
- ZHU Huilian, LI Chunlei, WU Shangling, et al. Nutrition and platelet function: a systematic review [J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2018, 40(4): 317-321
- [23] Polster J, Schieberle P. Structure-odor correlations in homologous series of alkanethiols and attempts to predict odor thresholds by 3D-QSAR Studies [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(5): 1419-1432
- [24] 杨晓帆,高媛,韩梅梅,等.云南高原区酿酒葡萄果实香气物质的积累规律[J].中国农业科学,2014,47(12):2405-2416
- YANG Xiaofan, GAO Yuan, HAN Meimei, et al. Accumulation characteristics of volatile compounds in wine grape berries grown in high altitude regions of Yunnan [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(12): 2405-2416
- [25] 刘晓艳,叶月华,钱敏,等.大型发酵酱油酿造过程中风味物质的动态变化分析[J].食品科学,2021,42(12):242-247
- LIU Xiaoyan, YE Yuehua, QIAN Min, et al. Analysis of dynamic changes of flavor components during large-scale brewing of soy sauce [J]. Food Science, 2021, 42(12): 242-247
- [26] Yang W J, Yu J, Pei F, et al. Effect of hot air drying on volatile compounds of *Flammulina velutipes* detected by HS-SPME-GC-MS and electronic nose [J]. Food Chemistry, 2016, 196(97): 860-866
- [27] 蒲立柠,陈光静,阚建全.响应面优化青稞麸皮薏仁红曲霉发酵工艺[J].食品科学,2017,38(2):264-270
- PU Lining, CHEN Guangjing, KAN Jianquan. Optimization of fermentation process of amixture of highland barley bran and coix seed by *Monascus purpureus* using response surface methodology [J]. Food Science, 2017, 38(2): 264-270
- [28] Chen Q Q, Song J J, Bi J F, et al. Characterization of volatile profile from ten different varieties of Chinese jujubes by HS-SPME/GC-MS coupled with E-nose [J]. Food Research International, 2018, 105(54): 605-615
- [29] 范文来,徐岩.白酒 79 个风味化合物嗅觉阈值测定[J].酿酒, 2011,38(4):80-84
- FAN Wenlai, XU Yan. Determination of the olfactory threshold of 79 flavor compounds in liquor [J]. Liquor Making, 2011, 38(4): 80-84
- [30] K S, K K, P L, et al. Intraocular angiostromyoliasis: clinical findings, treatments and outcomes [J]. Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene, 2007, 101(5): 497-501
- [31] Pino J A, Mesa J. Contribution of volatile compounds to mango (*Mangifera indica* L.) aroma [J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21(2): 207-213
- [32] 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, 2009, 120(2): 621-631

---

(上接第 18 页)

- [34] 付建芳,姬秋和,张锐,等.2 型糖尿病患者血糖和氧化应激水平相关性研究[J].实用预防医学,2011,18(4):604-605
- FU Jianfang, JI Qiuhe, ZHANG Rui, et al. Study on correlation between plasma glucose and oxidative stress in patients with type 2 diabetes mellitus [J]. Practical Preventive Medicine, 2011, 18(4): 604-605
- [35] Sherien Kamal Hassan, Nermin Mohammed El-Sammad, Amria Mamdouh Mousa, et al. Hypoglycemic and antioxidant activities of *Caesalpinia ferrea* Martius leaf extract in streptozotocin-induced diabetic rats [J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2015, 5(6): 460-470
- [36] Qiong Luo, Yizhong Cai, Jun Yan, et al. Hypoglycemic and hypolipidemic effects and antioxidant activity of fruit extracts from *Lycium barbarum* [J]. Life Sciences, 2004, 76(2): 137-149