

SPME-GC-MS 分析内蒙古地区传统奶豆腐中挥发性风味组分

王蓓^{1,2}, 张国华³, 王娟¹, 张铭霞¹, 张梦娇², Choi Hak-Jong⁴, 何国庆³

(1. 北京工商大学北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048) (2. 食品添加剂与配料北京市高等学校工程研究中心, 北京 100048) (3. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州, 310058)

(4. 国际泡菜研究中心, Gwangju 503-360, 韩国)

摘要: 采用固相微萃取联合气质联用技术 (SPME-GC-MS), 对采集自内蒙古地区的 6 种不同传统奶豆腐样品中挥发性风味组分进行了分析研究。研究结果表明: 6 种奶豆腐样品中共检测出 84 种主要挥发性化合物, 主要以中、短碳链的脂肪酸类化合物、酯类化合物与酮类化合物为主。不同加工工艺和储藏时间下奶豆腐的挥发性风味组分差别较大, 其中酸奶豆腐 B1 中以脂肪酸类化合物和酯类化合物为主; 白奶豆腐 W1 中以脂肪酸类化合物和醇类化合物为主, 并且其烯烃及杂环类化合物含量均高于其他样品; 新鲜白奶豆腐 W2 以脂肪酸类化合物和酮类化合物为主; 不同储藏时间的熟奶豆腐 X1 与 X3 中脂肪酸类化合物含量较高, 而新鲜制备的熟奶豆腐 X2 中脂肪酸类化合物和酮类化合物含量均较高。

关键字: 奶豆腐; 奶酪; 风味化合物; 脂肪酸类化合物; 固相微萃取联合气质联用技术

文章编号: 1673-9078(2015)12-378-386

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.056

Analysis of Volatile Compounds in Traditional Hurood from Inner Mongolia Region by SPME-GC-MS

WANG Bei^{1,2}, ZHANG Guo-hua³, WANG Juan¹, ZHANG Ming-xia¹, ZHANG Meng-jiao², CHOI Hak-jong⁴, HE Guo-qing³

(1. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University (BTBU), Beijing 1000483, China)

(2. Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing Technology and Business

University (BTBU), Beijing 100048, China) (3. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang university,

Hangzhou 310058, China) (4. World Institute of Kimchi, Gwangju 503-360, Republic of Korea)

Abstract: Solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) was used to analyze the volatile compounds in traditional hurood cheese samples collected from different regions of Inner Mongolia. A total of 84 volatile flavor compounds were identified in the six hurood samples tested, and the major compounds included short- and medium-chain fatty acids, esters, and ketones. Significant differences were found in the volatile flavor components of the hurood samples that had different manufacturing processes and storage times. Fatty acids and esters were the major volatile components in the sour hurood sample B1. For white hurood sample W1, the dominant compounds were fatty acids and alcohols, and the alkene and heterocyclic compound contents in these samples were higher than those in other samples. Fatty acids and ketones were the major compounds in fresh white hurood sample W2. Cooked hurood samples X1 and X2, both with different storage times, showed a relatively high content of fatty acids, and freshly prepared cooked hurood sample X2 had relatively high contents of fatty acids and ketones.

Key words: hurood; cheeses; flavor compounds; fatty acids; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS)

收稿日期: 2015-06-30

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (31201392); 国家自然科学基金面上项目 (31371826); 国家“863”计划项目 (2011AA100903); 北京市教委科研计划资助项目 (KM201310011004); 北京市属高等学校创新团队建设与教师职业发展计划项目 (IDHT20130506)

作者简介: 王蓓 (1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为发酵乳制品风味分析

通讯作者: 张国华 (1984-), 女, 博士后, 研究方向为传统发酵食品微生物多样性及风味分析

奶豆腐是我国内蒙古地区传统酸凝奶酪的一种,是用牛奶、羊奶、马奶等经自然发酵而成的乳制品,因其形状类似豆腐,故取名为“奶豆腐”。与西方奶酪相比,奶豆腐属于农家干酪的一种,其成熟期较短,因而强烈风味物质产生的较少,口感细腻柔和,更能满足国内消费者的需求,非常适合我国当前奶酪市场发展的需要。

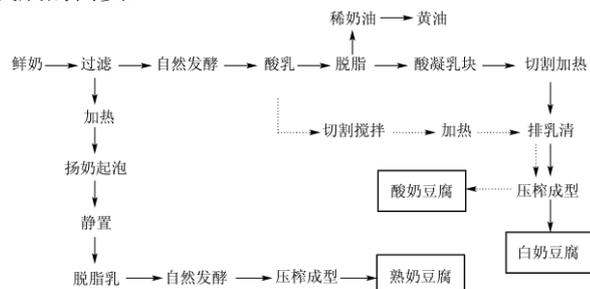


图1 传统手工奶豆腐制作工艺流程图

Fig.1 Flow chart of the traditional process of hurood preparation

内蒙古传统奶豆腐按其工艺流程的不同,主要分为3类^[1]:白奶豆腐(苏胡日都)、酸奶豆腐(胡楚泰胡日都)和熟奶豆腐(宝鲁苏胡日都),其制作工艺如图1所示。奶豆腐风味是影响其质量品质的关键因素之一,不同奶豆腐的加工工艺不同,储藏时间不同,其挥发性风味差别也较大。目前,国外对不同加工方法对西方奶酪中挥发性风味物质的影响已经做了大量细致深入的研究^[2-4],在奶酪特征风味分析方面已形成了系统的研究体系^[5]。而目前国内对于我国传统奶酪

的研究主要集中在生产工艺优化等方面,对其挥发性风味物质的研究相对较少。已有研究者对我国传统酸凝奶酪成熟过程中挥发性风味物质及其可能形成途径进行了相关研究^[6],此外,本研究团队对我国传统奶酪与常见西方奶酪的挥发性风味方面也做了一些工作^[7,8]。虽然目前我国传统奶酪风味方面的研究工作已经初步开展,但对于相同地区不同加工工艺下传统奶酪风味组分方面的研究还相对较少,因而有待于研究工作的进一步的展开。

本论文采用 SPME-GC-MS 技术,对内蒙古地区传统奶豆腐中的挥发性风味组分进行比较和分析,对各风味组分的来源及其对奶豆腐风味的贡献进行了深入讨论,为我国传统发酵乳制品风味化学研究提供理论基础,亦可为我国传统奶豆腐工业化发展提供参考依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本试验所用的传统奶豆腐样品采集自我国内蒙古自治区,其样品编号及主要成分见表1(脂肪含量:哥特里—罗兹法;蛋白含量:微量凯氏定氮法 GB5511-85;水分的测定:干燥法 GB5497-85);正构烷烃(C₆-C₃₀,色谱纯),购自美国 Sigma-Aldrich 公司。

表1 内蒙古地区传统奶豆腐样品及其主要成分

Table 1 Main components in the traditional hurood samples collected from Inner Mongolia region

| 样品 | 采集地点 | 脂肪含量% | 蛋白质含量% | 水分含量% | 类别 | 样品采样时间 距离制作时间 |
|----|----------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|------|------------------|
| B1 | 内蒙古巴彦淖尔盟 | 45.16±0.99 ^a | 38.61±0.67 ^c | 5.64±0.80 ^e | 酸奶豆腐 | 2周内 |
| W1 | 内蒙古乌兰察布盟 | 12.78±1.08 ^b | 68.13±0.91 ^a | 8.64±0.76 ^{cd} | 白奶豆腐 | 2周内 |
| W2 | 内蒙古乌兰察布盟 | 11.75±0.88 ^b | 65.16±2.94 ^{ab} | 18.54±1.24 ^a | 白奶豆腐 | 1天 |
| X1 | 内蒙古锡林郭勒盟 | 11.17±1.03 ^b | 65.20±1.24 ^{ab} | 10.23±0.47 ^c | 熟奶豆腐 | 2周内 |
| X2 | 内蒙古锡林郭勒盟 | 10.16±0.66 ^b | 62.76±1.61 ^b | 14.56±0.44 ^b | 熟奶豆腐 | 3天 |
| X3 | 内蒙古锡林郭勒盟 | 11.28±0.21 ^b | 68.66±1.20 ^a | 6.58±0.68 ^{de} | 熟奶豆腐 | 约1个半月 |

注:标有不同小写字母者表示组间差异显著(P<0.05);标有相同小写字母者表示组间差异不显著(P>0.05)。

1.2 仪器与设备

6890N-5973I 气相色谱-质谱联用仪和 DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),购自美国 Agilent 公司;SPME 装置的手柄、固定搭载装置及 65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS 和 50 μm/30 mm DVB/CAR/PDMS 萃取头,购自美国 Supelco 公司;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器,购自河南予华仪器有限公司。

1.3 固相微萃取单因素分析

固相微萃取基本条件:将 2.0 g 奶豆腐样品装入到 15 mL 的萃取瓶中,放置于一定温度水浴中并保持 30min,然后将已老化好的萃取头插入到萃取瓶中进行萃取,萃取结束后,取出纤维头并插入到气相色谱汽化室中进行 GC-MS 分析,每个样品重复分析三次。

GC 条件:采用 DB-WAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),载气为 He,流速为 1 mL/min。色谱

柱升温程序为: 起始柱温 35 ℃, 保持 4 min, 以 4 ℃/min 升到 100 ℃, 保持 2 min, 然后以 3 ℃/min 升到 150 ℃, 最后以 10 ℃/min 升到 230 ℃, 保持 2 min。进样口温度 250 ℃, 无分流进样。

MS 条件: 电子电离 (electron ionization) 源, 电离能量 70 eV, 离子源温度为 230 ℃, 接口温度 250 ℃, 四级杆温度 150 ℃, 检测器温度为 280 ℃, 扫描模式为全扫描, 质量范围为 20-350 amu。

1.3.1 萃取头的选择

在相同的仪器条件, 以及吸附条件 (70 ℃ 下吸附 30 min) 和解吸条件 (250 ℃ 下解吸 5 min) 下, 对 65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS 和 50 μm/30 mm DVB/CAR/PDMS 三种不同极性的萃取头进行吸附能力的检测。

1.3.2 固相微萃取的温度选择

选用最佳萃取头, 在相同的仪器条件, 以及 30 min 吸附时间和解吸条件 (250 ℃ 下解吸 5 min) 下, 对 70 ℃、80 ℃、90 ℃ 三个不同的温度进行单因素分析, 筛选最佳吸附温度。

1.3.3 固相微萃取时间的选择

选用最佳萃取头和最佳吸附温度, 在相同的仪器条件和解吸条件 (250 ℃ 下解吸 5 min) 下, 分析 30 min、40 min 和 50 min 三种不同萃取时间对萃取效果的影响。

1.4 SPME 最佳条件分析

以单因素确定的最佳萃取条件, 分析不同奶豆腐样品中的挥发性风味成分。

1.5 化合物鉴定方法

化合物的鉴定通过 NIST08 谱库对比和计算待测物的保留指数确定, 其中, 保留指数 RI 计算公式如下:

$$RI = 100 \times n + \frac{100(t_i - t_n)}{t_{n+1} - t_n}$$

注: RI-保留指数; n-碳原子数; t_n -碳原子数为 n 的正构烷烃的保留时间; t_{n+1} -碳原子数为 n+1 的正构烷烃的保留时间; t_i 为样品 i 的保留时间。

2 结果与讨论

2.1 固相微萃取单因素试验结果

2.1.1 不同萃取头对萃取效果的影响

不同固相微萃取的萃取头, 其纤维表面具有不同极性的涂层, 导致其对挥发性组分的萃取吸附能力不

同^[9]。因此, 需要根据待测样品特征风味, 筛选适宜奶豆腐样品的萃取头。

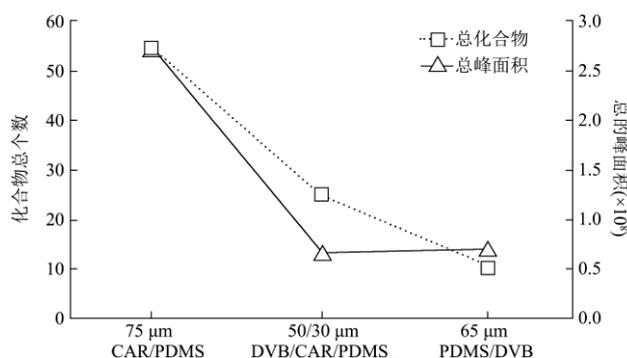


图2 不同萃取头对传统奶豆腐样品的萃取效果

Fig.2 Effect of different extraction fibers on the extraction efficiency of traditional hurood

由图2可以看出: 选择 75 μm CAR/PDMS 的萃取头, 检测的化合物总的峰面积最大 (2.7×10^8), 化合物也最多 (54 种), 而 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 的萃取头检测的化合物总峰面积最小 (6.7×10^7), 65 μm PDMS/DVB 的萃取头则检测的化合物仅有 11 种。75 μm CAR/PDMS 萃取头不仅分析鉴定的化合物较全面, 而且其强度也大, 色谱分析响应值高, 因此, 选择 75 μm CAR/PDMS 的萃取头作为传统奶豆腐挥发性风味物质的分析。

2.1.2 固相微萃取温度的选择

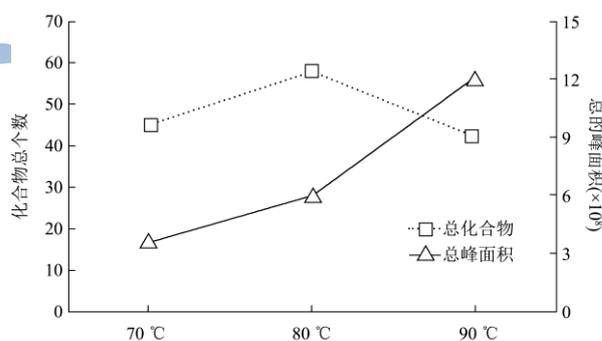


图3 不同萃取温度对传统奶豆腐样品的萃取效果

Fig.3 Effect of different extraction temperatures on the extraction efficiency of traditional hurood

不同的萃取温度直接影响萃取头富集待测样品中挥发性化合物种类和数量。由图3可看出, 萃取温度在 70 ℃ 时化合物总的峰面积较小, 且检出的化合物个数也较少; 而萃取温度升高到 90 ℃ 时, 虽然萃取量 (即总的峰面积) 仍有增加, 但能检出的有效化合物的个数却降低了。因此, 选择 80 ℃ 作为最佳萃取温度。

2.1.3 固相微萃取时间的选择

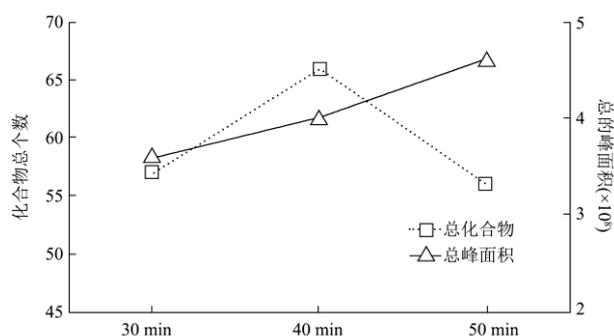


图4 不同萃取时间对传统奶豆腐样品的萃取效果

Fig.4 Effect of different extraction times on the extraction efficiency of traditional huorod samples

固相微萃取是一个吸附-解吸的平衡过程，图4可以看出，随着萃取时间的延长，总的萃取量略有增

加，但增加幅度不大。这是因为萃取时间从30 min增加到40 min时，检出的化合物有所增加，而萃取时间增加到50 min时，检出的有效化合物个数却减少了，说明此温度下解吸过程占优势，因此综合考虑选择40 min作为最佳萃取时间。

2.2 SPME-GC-MS 对不同奶豆腐挥发性风味物质分析

选择75 μm CAR/PDMS萃取头，在80 °C吸附温度下，热吸附40 min，分离不同奶豆腐样品中挥发性风味物质，并进行GC-MS分析，其结果见表2，对表2中84种化合物进行类别分析及主成分PCA分析，见图5和图6。

表2 SPME-GC-MS分析的不同奶豆腐样品中挥发性风味组分

Table 2 Results of volatile components in different huorod samples analyzed by SPME-GC-MS

| 挥发性风味组分 | RI 值 | 不同奶豆腐样品中挥发性风味组分的相对含量 % | | | | | |
|----------------|------|------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| | | B1 | W1 | W2 | X1 | X2 | X3 |
| 脂肪酸类化合物 | | | | | | | |
| 3-甲基-2-三甲基苯甲酸 | 1120 | - | - | - | - | - | 0.02±0.07 |
| 乙酸 | 1438 | 0.44±0.04 | 3.74±0.32 | 4.76±0.21 | 2.91±0.07 | 2.29±0.18 | 2.14±0.38 |
| 丁酸 | 1618 | 1.36±0.42 | 0.90±0.27 | 0.89±0.10 | 2.81±0.48 | 0.71±0.02 | 3.82±0.59 |
| 3-甲基丁酸 | 1661 | - | - | - | - | 0.12±0.02 | 0.57±0.11 |
| 戊酸 | 1729 | - | 0.27±0.17 | - | - | - | 0.08±0.01 |
| 己酸 | 1836 | 10.04±0.82 | 6.00±1.02 | 5.39±0.77 | 13.53±1.09 | 6.07±0.79 | 15.68±1.83 |
| 庚酸 | 1950 | 0.32±0.08 | 0.98±0.35 | 0.07±0.01 | 0.23±0.01 | 0.11±0.02 | 0.27±0.06 |
| 辛酸 | 2054 | 22.37±2.87 | 7.66±0.92 | 5.85±0.72 | 16.48±1.21 | 14.03±0.97 | 18.65±2.73 |
| 壬酸 | 2160 | - | 1.00±0.08 | - | 0.30±0.02 | 0.17±0.01 | 0.27±0.10 |
| 正癸酸 | 2269 | 11.48±1.48 | 7.51±0.69 | 18.50±2.23 | 12.48±1.82 | 8.65±0.76 | 15.39±2.60 |
| 癸烯酸 | 2330 | 1.44±0.77 | 0.86±0.04 | - | - | 1.26±0.49 | 2.03±0.28 |
| 月桂酸 | 2488 | 1.93±0.67 | 2.47±0.41 | 5.36±0.15 | 7.01±0.84 | 2.10±0.30 | 4.98±0.77 |
| 脂肪酸类化合物 | | 8 | 10 | 7 | 8 | 10 | 12 |
| 相对含量总计 | | 49.38 | 31.39 | 40.82 | 55.75 | 35.51 | 63.90 |
| 醇类化合物 | | | | | | | |
| 乙醇 | 946 | 3.79±0.67 | 6.72±0.86 | 2.78±0.03 | 3.93±0.68 | 10.82±2.54 | 2.14±0.69 |
| 2-甲基丙醇 | 1102 | 0.07±0.05 | - | 0.11±0.01 | 0.21±0.01 | 0.05±0.01 | 0.03±0.01 |
| 正戊醇 | 1253 | - | - | - | 0.25±0.02 | - | 0.12±0.01 |
| 2-庚醇 | 1322 | - | - | - | - | - | 0.25±0.02 |
| 2-甲基-3-戊醇 | 1332 | - | - | - | - | - | 0.27±0.1 |
| 正己醇 | 1354 | 0.14±0.01 | 2.26±0.32 | 1.71±0.59 | - | - | 0.80±0.37 |
| 2-乙基正己醇 | 1486 | - | 0.61±0.21 | 0.66±0.05 | - | - | 0.47±0.05 |
| 2-壬醇 | 1518 | - | - | - | - | - | 0.16 |

转下页

接上页

| | | | | | | | |
|-----------|------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| 正辛醇 | 1556 | 0.03±0.01 | 0.11±0.01 | 0.09±0.01 | 0.15±0.02 | 0.44±0.02 | 0.18±0.01 |
| 2,3-丁二醇 | 1572 | 0.05±0.01 | - | 0.66±0.05 | 0.20±0.01 | - | 0.29±0.07 |
| 糠醇 | 1652 | - | - | - | - | 0.39 | 0.20 |
| 苯甲醇 | 1862 | 0.03±0.01 | 0.34±0.02 | 0.06±0.01 | 0.04±0.01 | 0.13±0.01 | 0.42±0.14 |
| 苯乙醇 | 1896 | 0.45±0.15 | 0.38±0.0 | 0.23±0.02 | 0.66±0.06 | 0.25±0.02 | 0.64±0.18 |
| 丙醇 | 1054 | 0.03±0.01 | - | - | - | - | - |
| 壬醇 | 1658 | 0.06±0.01 | - | - | 0.10±0.01 | - | - |
| 庚醇 | 1450 | - | 0.39±0.02 | - | 0.28±0.01 | - | - |
| 1-辛烯-3-醇 | 1445 | - | 1.28±0.52 | - | - | - | - |
| 醇类化合物 | | 9 | 8 | 8 | 9 | 6 | 13 |
| 相对含量总计 | | 4.65 | 12.09 | 6.30 | 5.82 | 12.08 | 5.97 |
| 酮类化合物 | | | | | | | |
| 2,3-丁二酮 | 1000 | 2.51±0.69 | - | 2.82±0.58 | 1.54±0.77 | 0.15±0.18 | 1.68±0.73 |
| 2-庚酮 | 1180 | 0.18±0.08 | 2.45±0.84 | 3.06±1.12 | 0.93±0.28 | 6.17±0.96 | 2.03±0.45 |
| 3-羟基-2-丁酮 | 1276 | 0.12±0.07 | 0.74±0.34 | 15.89±3.78 | 8.98±2.45 | 4.52±1.56 | 0.50±0.79 |
| 2-壬酮 | 1384 | 0.18±0.11 | 1.15±0.63 | 1.31±0.42 | 0.98±0.48 | 0.05±0.02 | 2.08±0.96 |
| 2-十一烷酮 | 1590 | 0.11±0.08 | 0.77±0.26 | 0.30±0.21 | 0.25±0.08 | 1.64±0.98 | 1.47±0.69 |
| 2-十三烷酮 | 1800 | | 0.64±0.23 | 0.25±0.02 | - | 0.57±0.14 | 0.77±0.23 |
| 2-十五烷酮 | 2011 | 0.50±0.23 | 1.13±0.60 | 0.08±0.03 | 0.13±0.07 | 0.22±0.12 | 0.32±0.09 |
| 2-丁酮 | 901 | - | - | 0.50±0.21 | 0.32±0.08 | 0.70±0.34 | - |
| 2-戊酮 | 998 | - | - | 0.06±0.01 | - | 0.18±0.01 | - |
| 丙酮 | 814 | - | 2.58±1.01 | - | - | 1.06±0.62 | - |
| 壬酮 | 1284 | - | - | - | - | 5.36±0.84 | - |
| 5-丁二氢呋喃酮 | 1892 | - | 0.10±0.06 | - | - | - | - |
| 2-癸酮 | 2012 | - | 0.40±0.29 | - | - | - | - |
| 酮类化合物 | | 6 | 9 | 9 | 7 | 11 | 7 |
| 相对含量总计 | | 3.60 | 9.96 | 24.27 | 13.13 | 20.62 | 8.85 |
| 醛类化合物 | | | | | | | |
| 乙醛 | 678 | 1.66±0.21 | - | 1.02±0.21 | 5.82±1.96 | - | 0.88±0.23 |
| 己醛 | 1086 | 0.04±0.01 | 1.19±0.59 | 1.87±0.68 | 0.95±0.31 | 3.52±0.79 | 1.00±0.53 |
| 庚醛 | 1183 | - | 0.58±0.43 | - | - | - | 0.55±0.03 |
| 辛醛 | 1284 | - | 0.50±0.26 | - | - | - | 0.39±0.12 |
| 壬醛 | 1388 | 0.15±0.1 | 1.13±0.1 | 0.75±0.1 | - | - | 0.51±0.14 |
| 糠醛 | 1448 | 0.07±0.02 | 0.82±0.31 | 0.22±0.07 | 0.14±0.10 | 0.76±0.27 | 0.29±0.08 |
| 2-壬烯醛 | 1524 | - | - | - | 0.14±0.02 | - | 0.16±0.03 |
| 3-甲基丁醛 | 917 | - | 0.86±0.42 | 0.74±0.06 | 0.17±0.03 | 0.57±0.16 | - |
| 癸烯醛 | 1524 | 0.03±0.01 | - | - | - | - | - |
| 3-乙基苯甲醛 | 1688 | - | 0.43±0.18 | - | - | - | - |
| 2,4-癸二烯醛 | 1794 | - | 0.42±0.22 | - | - | - | - |
| 2,4-二烯醛 | 1479 | - | 0.93±0.39 | - | - | - | 0.04±0.02 |

转下页

接上页

| | | | | | | | |
|-----------|------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 醛类化合物 | | 5 | 9 | 5 | 5 | 3 | 8 |
| 相对含量总计 | | 1.95 | 6.86 | 4.60 | 7.22 | 4.85 | 3.82 |
| ----- | | | | | | | |
| 酯类化合物 | | | | | | | |
| 乙酸乙酯 | 886 | 0.09±0.03 | 2.26±1.05 | 2.55±0.89 | 0.99±0.43 | 1.59±0.74 | 1.42±0.35 |
| 己酸乙酯 | 1234 | 0.85±0.30 | 1.65±0.98 | 1.96±0.74 | 1.62±1.04 | 1.97±0.96 | 0.25±0.09 |
| 辛酸乙酯 | 1430 | 28.13±4.78 | - | - | 1.79±0.81 | 5.81±2.57 | 0.42±0.23 |
| 2-羟基-丙酸丁酯 | 1535 | - | - | - | - | - | - |
| 癸酸乙酯 | 1633 | 5.45±1.38 | - | 1.65±0.86 | 1.24±0.45 | 1.40±0.76 | 0.70±0.23 |
| 肉豆蔻酸异丙酯 | 2034 | - | - | - | - | - | 0.03±0.01 |
| 十四酸乙酯 | 2046 | 0.56±0.15 | 0.06±0.11 | 0.11±0.08 | 0.14±0.07 | 0.03±0.01 | 0.06±0.03 |
| 丁酸甲酯 | 1007 | - | - | 0.30±0.11 | - | 0.40±0.09 | - |
| 丁酸乙酯 | 1048 | 0.16±0.07 | - | 1.71±1.05 | 0.65±0.10 | 1.84±0.98 | - |
| 己酸甲酯 | 1187 | 0.02±0.1 | 0.42±0.1 | 0.52±0.1 | - | 1.47±0.87 | - |
| 氟丙酸壬酯 | 1658 | - | - | - | - | 0.12±0.05 | - |
| 癸烯酸乙酯 | 1684 | 1.31±0.69 | - | - | - | 0.26±0.18 | - |
| 庚酸乙酯 | 1332 | 0.32±0.09 | - | - | - | - | - |
| 壬酸乙酯 | 1531 | 0.15±0.11 | - | - | - | - | - |
| 辛酸异丁酯 | 1547 | 0.12±0.04 | - | - | - | - | - |
| 十一酸乙酯 | 1735 | 0.02±0.01 | - | - | - | - | - |
| 己酸乙烯酯 | 1645 | - | 0.66±0.23 | - | - | - | - |
| 酯类化合物 | | 12 | 5 | 7 | 6 | 10 | 6 |
| 相对含量总计 | | 37.18 | 5.05 | 8.80 | 6.43 | 14.89 | 2.88 |
| ----- | | | | | | | |
| 含硫化合物 | | | | | | | |
| 甲硫醇 | 1074 | - | 0.15±0.04 | 0.14±0.03 | 0.03±0.01 | 0.13±0.07 | 0.82±0.32 |
| 二甲基二硫 | 1367 | - | 0.51±0.21 | 0.09±0.02 | 0.09±0.04 | 0.05±0.02 | 0.07±0.02 |
| 含硫化合物 | | 0 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 相对含量总计 | | 0 | 0.66 | 0.23 | 0.12 | 0.18 | 0.89 |
| ----- | | | | | | | |
| 烯烃类化合物 | | | | | | | |
| 苯乙烯 | 1250 | 0.14±0.05 | 3.17±1.34 | - | - | - | 0.20±0.1 |
| 石竹烯 | 1582 | - | - | 0.24±0.11 | - | - | - |
| β-月桂烯 | 1165 | - | - | - | - | - | - |
| 烯烃类化合物 | | 2 | 3 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| 相对含量总计 | | 0.18 | 7.64 | 0.60 | 0.13 | 0.69 | 0.37 |
| ----- | | | | | | | |
| 苯环类化合物 | | | | | | | |
| 甲苯 | 1046 | 0.11±0.08 | 1.25±0.98 | 1.22±0.86 | 0.36±0.21 | 1.65±1.00 | 4.39±2.82 |
| 苯酚 | 1992 | - | 0.53±0.19 | 0.11±0.06 | 0.09±0.03 | 0.16±0.08 | 0.14±0.03 |
| 4-甲基苯酚 | 2071 | - | 0.31±0.21 | - | - | 0.16±0.09 | - |
| 苯甲腈 | 1585 | - | - | - | - | 0.08±0.05 | - |
| 苯环类化合物 | | 1 | 3 | 2 | 3 | 4 | 2 |

转下页

接上页

| | | | | | | | |
|-----------|------|-----------|-----------|------|------|------|-----------|
| 相对含量总计 | | 0.11 | 2.09 | 1.33 | 0.61 | 2.05 | 4.53 |
| 杂环类化合物 | | | | | | | |
| 2-戊基呋喃 | 1230 | 0.02±0.01 | 3.31±1.25 | - | - | - | 0.09±0.06 |
| 2-乙基呋喃 | 965 | - | 0.96±0.47 | - | - | - | - |
| 2-己基呋喃 | 1327 | - | 1.08±0.62 | - | - | - | - |
| 杂环类化合物 | | 1 | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| 相对含量总计 | | 0.02 | 5.35 | 0 | 0 | 0 | 0.09 |
| 挥发性组分个数总计 | | 43 | 52 | 42 | 41 | 47 | 53 |

注:-表示未检出。

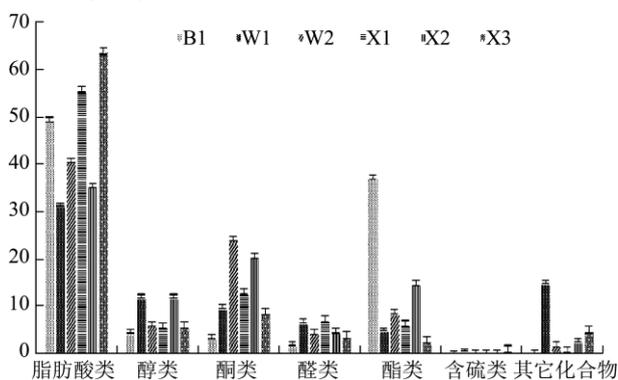


图 5 不同传统奶豆腐中各类化合物总峰面积百分比统计结果

Fig.5 Percentages of the total peak areas of all volatile compounds in different huorod samples

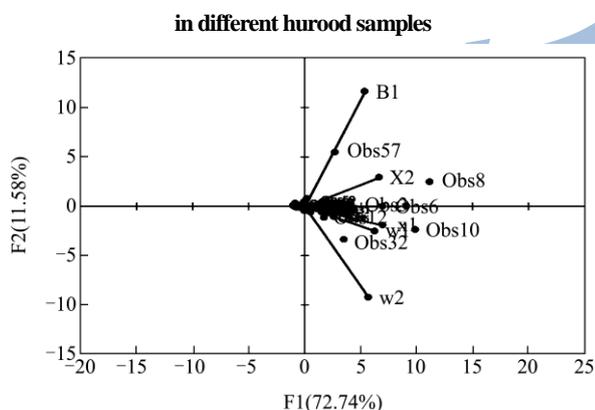


图 6 不同传统奶豆腐中各类化合物主成分分析结果

Fig.6 Results from the principal component analysis (PCA) on the volatile compounds in different huorod samples

采集自内蒙古地区的 6 个奶豆腐样品中共检测出 84 种挥发性风味组分 (见表 2), 其中酸奶豆腐 B1 中含有 43 种化合物, 以脂肪酸类 (49.38%) 和酯类化合物 (37.18%) 为主; 白奶豆腐 W1 含 52 种化合物, 以脂肪酸类化合物为主 (31.39%), 其次是醛类化合物 (6.86%), 此外烯烃和杂环类化合物含量均高于其他样品; 新鲜制备的白奶豆腐 W2 检测得到 42 种化合物, 其中含量最多的是脂肪酸类化合物 (40.82%), 并且其酮类化合物含量明显高于其他样品 (24.27%); 熟奶豆腐 X1 中含有 41 种主要挥发性化合物, 脂肪酸

类化合物含量较高 (55.75%), 其次是酮类化合物 (13.13%), 新鲜制备的熟奶豆腐 X2 中含有 47 种挥发性化合物, 该样品脂肪酸含量相对较少 (35.51%), 但酮类化合物含量相对较多 (20.62%); 而储存相对较久的熟奶豆腐 X3 中含有 53 种挥发性化合物, 主要以脂肪酸类化合物为主 (63.90%), 为 6 种奶豆腐中含量最高的, 其次是酮类化合物 (8.85%), 此外该样品中含硫化合物的相对含量也高于其他样品。

对不同样品中各类化合物进行分析 (图 5), 并对其进行讨论结果如下:

(1) 脂肪酸类化合物

脂肪酸类物质种类和数量对于奶豆腐的风味具有重要影响, 不仅因为它们本身是风味物质, 而且它们是很多其他风味组分的前体物质 (如甲基酮、醇、酯等)。已有研究表明奶酪发酵过程中乳脂肪或氨基酸降解会产生一系列碳原子数大于 4 的中、短碳链的脂肪酸, 这类脂肪酸会赋予奶酪一种特有的乳臭风味, 是奶酪最典型的特征风味组分, 也是评价奶豆腐成熟程度的重要标志之一。

6 种奶豆腐样品中脂肪酸类化合物的含量在风味物质总量中所占的比例均为最高值, 且都含有丁酸、己酸、辛酸、癸酸这四种奶酪中常见的挥发性较强的中、短碳链脂肪酸。其中奶豆腐样品 W1、W2 与 X2 中所含的脂肪酸的相对较少, 这主要与其制备工艺有关, W1、W2 是白奶豆腐, 加工过程有脱脂环节, 脂肪含量相对较少, 因而脂肪酸产生的也相对较少。而 W2 与 X2 均属于新鲜制备的奶豆腐, 由于奶豆腐中的脂肪酸产生主要在后熟过程中产生, 因此储存时间越短其生成的脂肪酸含量也越低, 而储存时间最长的 X3 样品中脂肪酸含量最多。

(2) 酯类化合物

奶酪中的酯类化合物, 大多挥发性较强, 阈值较低, 并且其可以缓和因中、短碳链脂肪酸浓度过高所带来的刺激性味道, 赋予奶豆腐更加柔和的香气, 因

而该类化合物对奶豆腐特征香气的形成具有重要意义,尤其是中、短碳链的脂肪酸乙酯和丁酯类化合物^[10]。大部分的奶豆腐是将牛乳加热搅拌分离上浮脂肪后进行自然发酵,待酪蛋白凝乳后将凝乳块在加热状态下搅拌,最后装模制成^[1]。在制作过程中由于牛乳中大部分乳脂被除去,产品中脂肪含量较低,因而其在发酵过程中所生成的脂肪酸及其相应的酯类物质的含量也相对较少。但样品 B1 中酯类化合物的相对含量较高(37.18%),这主要是由于酸奶豆腐加工过程中脂肪未被除去,后续加热搅拌排乳清的过程中乳脂降解产生的短链脂肪酸及中长链脂肪酸与发酵过程中乳糖发酵或氨基酸代谢产生的伯醇及仲醇发生酯化反应产生^[11]。

(3) 醛类化合物

醛类化合物的化学性质比较活泼,属于不稳定的中间体化合物,在一定条件下易被还原成相应的醇,因此通常而言这类化合物在奶酪中的含量都不高,尽管如此,由于这类化合物阈值较低,因而仍是奶酪风味中不可缺少的部分。6种奶豆腐中 W1 与 X1 样品中醛类物质含量相对较高,分别为 6.86% 与 7.22%,且以乙醛、己醛和壬醛为主,已有研究表明奶酪中较常见的直链醛类如己醛、壬醛,一般具有青草味和霉腐味,其含量一旦超过某个阈值就会产生令人不愉快的气味,影响奶酪感官品质。

(4) 酮类化合物

酮类化合物,尤其是甲基酮类物质是稀奶油中的特征风味组分,其产生于脂肪酸的 β 氧化过程中,它们会赋予奶酪水果味、花香味及霉腐味。6种奶豆腐中挥发性风味分析结果表明,新鲜制备的奶豆腐样品 W2 和 X2 中的酮类化合物的含量均相对较多,分别为 24.27% 和 20.62%,这类化合物可以赋予奶酪清新的奶油香气,使其风味变得更为丰满,进一步提高奶豆腐的感官品质。

(5) 醇类化合物

醇类,尤其是乙醇、2-丙醇、2-丁醇、2-辛醇、2-壬醇,在大部分软质奶酪(Soft Cheese)和蓝纹奶酪(Blue Cheese)中都能检测得到,但含量相对较少。通常而言奶酪中醇类物质主要有四种来源:一是乳糖代谢。例如乙醇和 2,3-丁二醇分别由磷酸戊糖途径和混合酸途径生成。二是甲基酮还原。例如 1-辛烯-3-醇由 3-羟基-1-辛酮还原得到。三是氨基酸代谢。乳中的氨基酸可以通过 Strecker 降解产生醇类。四是亚油酸、亚麻酸降解,此途径可以产生含 8 个碳原子的香味化合物^[11]。6 种样品中样品 W1 和 X2 中的醇类组分高,分别占总峰面积的 12.09% 和 12.08%,其中乙醇

含量最高,醇类物之间的差别可能和不同地域样品中微生物的多样性有关系^[12]。

(6) 其它化合物

从表 2 可以看出,6 种奶豆腐样品中,样品 W1 中芳香及杂环类化合物的含量最高,这类化合物在一定浓度内会使奶酪风味更加饱满。例如,甲苯赋予奶酪坚果味、杏仁味及苦涩味,呋喃类化合物也通常也会呈现出水果味等令人愉快的风味。此外,6 种奶豆腐样品中还检测出来较少的含硫化合物,如甲硫醇等,该类化合物具有辛辣的气味,是切达奶酪中常见的特征风味组分,对奶豆腐整体特征香气轮廓的形成发挥着显著的作用。含硫化合物阈值极低,主要来源于乳蛋白中甲硫氨酸的降解,通常而言是霉菌表面成熟奶酪及涂抹奶酪成熟后期中的重要香气组分。样品中 X3 样品中的含硫化合物含量最高,这与其储存时间较长,在储存过程中奶酪发生进一步后熟,有较大关系^[13]。

对 6 种奶豆腐中 84 种挥发性风味物质进行了主成分(PCA)分析(见图 6),其中第一主成分对样品差异贡献值为 72.74%,第二主成分对样品差异贡献值为 11.58%。影响 6 个样品差异的风味化合物主要为辛酸乙酯(标号为 Obs57),3-羟基-2-丁酮(标号为 Obs32),辛酸(标号为 Obs8),己酸(标号为 Obs6),正癸酸(标号为 Obs10),月桂酸(标号为 Obs12),乙醇(标号为 Obs13)等,其中辛酸乙酯是造成 B1 样品与其他样品之间差异的主要成分,3-羟基-2-丁酮是导致 W2 样品与其他样品之间差异的主要特征成分。样品中风味成分组成较为相近是 X1 与 W1 样品,而样品 B1 与所有样品的差别最大,即虽然熟奶豆腐和白奶豆腐的加工工艺略有不同,但两者的风味相似度仍较高,而未脱去脂肪的酸奶豆腐,则与另外两类奶豆腐的风味差别较大,因此加工过程中脱脂肪的工艺是影响奶豆腐挥发性风味的一个非常重要的因素。

3 结论

奶豆腐中的挥发性风味物质组成比较复杂。通过 SPME-GC-MS 分离与检测,6 种奶豆腐样品中共检测到 84 种挥发性风味组分,酸奶豆腐 B1 中含有 43 种化合物,白奶豆腐 W1 含 52 种化合物,样品 W2 中 42 种化合物,熟奶豆腐 X1 中 41 种,样品 X2 中 47 种,样品 X3 中 53 种。其中中、短碳链的脂肪酸是奶豆腐样品中最重要的挥发性风味组分,这与西方常见奶酪相同^[14],但是和需要后熟的西方奶酪相比,我国传统奶豆腐中乙酸含量相对较多,而丁酸等这类能够赋予奶酪特殊的奶臭味的酸类组分含量相对较少^[8],

因而我国传统奶酪相对于西方传统奶酪相比,其风味更佳柔和,更加符合国人乳制品消费习惯。此外对这几种奶酪的主成分分析结果表明,加工工艺中的脱脂步骤对不同加工方法得到的奶豆腐的风味影响最大。

参考文献

- [1] 肖芳.内蒙古锡盟地区传统手工奶豆腐的加工工艺及其营养分析[J].中国乳品工业,2011,39(8):28-29
XIAO Fang. Processing and nutrition analysis of fermented and nanual milk curd in xilingoleague of innermongolia [J]. Dairy Industry, 2011, 39(8): 28-29
- [2] Deigao F J, Gonz áez-crespo J, Cava R, et al. Characterisation by SPME-GC-MS of the volatile profile of a Spanish soft cheese P.D.O. torta del casar during ripening [J]. Food Chemistry, 2010, 118: 182-189
- [3] Riu-aumatell M, Vargas L, Vichi S, et al. Characterisation of volatile composition of white salsify (Tragopogonporrifolius L.) by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation-extraction (SDE) coupled to GC-MS [J]. Food Chemistry, 2011, 129: 557-564
- [4] Kurtovic I, Marshall S N, Miller M R, et al. Flavour development in dairy cream using fish digestive lipases from Chinook salmon (Oncorhynchustshawytscha) and New Zealand hoki (Macruronusnovaezealandiae) [J]. Food Chemistry, 2011, 127: 1562-1568
- [5] Rychlik M, Bosset J O. Flavour and off-flavour compounds of Swiss Gruyere cheese evaluation of potent odorants [J]. International Dairy Journal, 2001, 11(11): 895-901
- [6] 马丽娅,林捷,苏建军,等.新疆酸凝硬质干酪成熟条件的研究[J].中国乳品工业,2010,38(3):27-30
MA Li-ya, LIN Jie, SU Jian-jun, et al. Study on ripening condition of Xinjiang acid coagulated hard cheese [J]. Dairy Industry, 2010, 38 (3): 27-30
- [7] 马艳丽,曹雁平,杨贞耐,等.SPME-GC-MS 对不同中西方奶酪的挥发性风味物质比较[J].食品科学,2013,34(20): 103-107
MA Yan-li, CAO Yan-ping, YANG Zhen-nai, et al. Comparative analysis of volatile compounds in different cheese samples by SPME-GC-MS [J]. Food Science, 2013, 34(20): 103-107
- [8] 马艳丽,曹雁平,郑福平,等.奶酪的风味组分研究进展[J].中国乳品工业,2013,41(5):36-39
MA Yan-li, CAO Yan-ping, ZHENG Fu-ping, et al. Review on the advancement of cheese flavor components [J]. Dairy Industry, 2013, 41(5):36-39
- [9] 欧阳刚锋,Pawliszyn J.固相微萃取原理与应用[M].北京,化学工业出版社,2008
OUYANG Gang-feng, Pawliszyn J. Principle and application of solid phase microextraction [M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2008
- [10] Nogueira M C L, Lubachevsky G, Rankin S A. A study of the volatile composition of Minas cheese [J]. Lebensm- Wissu-Technology, 2005, 38: 555-563
- [11] MolimardMolimard P, SPINNLER H E. Review: Compounds Involved inthe Flavor of Surface Mold-ripened Cheeses: Origins and Properties [J].Journal of Dairy Science, 1996,79: 169-184
- [12] Ordiales E, Mart ín A, Benito M J, et al. Role of the microbial population on the flavor of the soft-bodied cheese Torta del Casar [J]. Journal of Dairy Science, 2013, 96(9):5477-5486
- [13] Guneser O, Yuceer Y K. Characterisation of aroma-active compounds, chemical and sensory properties of acid-coagulated cheese: Circassian cheese [J]. International Journal of Dairy Technology, 2011, 64(4):517-525
- [14] Drake, M. A, R. E. Miracle, D. J. McMahon.Influence of fat on flavour and flavour development in cheddar cheese [J].Australian Journal of Dairy Technology, 2010, 65, (3), 195-199