

生、熟浆工艺包浆豆腐挥发性风味物质差异分析

杨玉美^{1,2}, 汤鹏宇², 黄道梅², 孟繁博², 林茂^{1,2,3*}

(1. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵州贵阳 550006) (2. 贵州省农产品加工研究所, 贵州贵阳 550006)

(3. 贵阳豆品乐食品有限公司, 贵州贵阳 550006)

摘要: 利用电子鼻和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱质联用技术(HS-SPME-GC-MS)对生浆工艺和熟浆工艺制作包浆豆腐的挥发性风味物质进行测定和分析。研究发现,在两种样品中共检测到59种化合物,其中醇类15种、酯类9种、烷烃类2种、醛类18种、酮类11种、酚类2种与其他化合物2种。相对气味活度值(ROAV)结果表明包浆豆腐中关键性风味物质(ROAV \geq 1)有23种,其中,正己醛、庚醛、正辛醛、2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、癸醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、2-十一烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、正戊醇、1-辛烯-3-醇、正庚醇、正壬醇、仲辛酮、2-壬酮和2-正戊基呋喃是两种包浆豆腐共有的特征挥发性物质,对包浆豆腐的独特风味起着重要作用。反式-2-癸烯醛、2-庚酮是熟浆样品中特有的关键风味物质,壬醛、正壬醇、正己酸乙酯、己酸-2-苯乙酯是生浆样品中特有的关键风味物质。了解熟浆工艺和生浆工艺制作包浆豆腐的风味物质,这对于包浆豆腐的实际生产具有一定指导意义。

关键词: 包浆豆腐; 挥发性风味物质; 电子鼻; 气味活度值

文章编号: 1673-9078(2024)05-231-239

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.5.0632

Analysis of Differences in Volatile Flavor Substances in Soybean Curd Coated by Raw and Cooked Pulping Techniques

YANG Yumei^{1,2}, TANG Pengyu², HUANG Daomei², MENG Fanbo², LIN Mao^{1,2,3*}

(1. School of Brewing and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550006, China) (2. Guizhou Institute of Agricultural Products Processing, Guiyang 550006, China) (3. Guiyang Doupinle Food Co. Ltd., Guiyang 550006, China)

Abstract: Electronic nose and headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) were used to determine and analyze volatile flavor substances in the preparation of packaged tofu after raw and cooked pulping processes. A total of 59 compounds were detected in two samples, including 15 alcohols, 9 esters, 2 alkanes, 18 aldehydes, 11 ketones, 2 phenols, and 2 other compounds. The results of the relative odor activity value (ROAV) showed that there were 23 key flavor substances (ROAV \geq 1) in packaged tofu. Notably among these were, N-hexyl aldehyde, heptanal, n-octanal, 2-heptenal, trans-2-octanal, capric aldehyde, (E,E)-2, 4-nonadienal, 2-undecylenal, trans-2, 4-decandienal, n-amyl alcohol, 1-octane-3-ol, 1-heptanol, 1-nonanol, 2-octanone, 2-nonanone and 2-n-amyifuran. These characteristic volatile substances are shared by both kinds of wrapped tofu, contributing significantly to their unique flavor. Trans-2-decenal and 2-heptanone were identified as key flavor substances in cooked pulp samples, while nonanal, 1-nonanol, ethyl n-caproate

引文格式:

杨玉美,汤鹏宇,黄道梅,等.生、熟浆工艺包浆豆腐挥发性风味物质差异分析[J].现代食品科技,2024,40(5):231-239.

YANG Yumei, TANG Pengyu, HUANG Daomei, et al. Analysis of differences in volatile flavor substances in soybean curd coated by raw and cooked pulping techniques [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(5): 231-239.

收稿日期: 2023-05-28

基金项目: 贵州省服务企业行动计划(黔科合平台人才[2016]5712号)

作者简介: 杨玉美(1998-),女,硕士研究生,研究方向:农产品加工, E-mail: 2668571431@qq.com

通讯作者: 林茂(1979-),女,博士,研究员,研究方向:农产品加工与品质调控, E-mail: linmao520132@163.com

and 2-phenethyl caproate were key flavor substances in raw pulp samples. Understanding the flavor components of bean curd generated by cooked and raw pulping processes has significant implications for the actual production of bean curd.

Key words: coated tofu; volatile flavor substance; electronic nose; odor activity values

作为我国西南地区的特色食品,包浆豆腐含有丰富的营养成分,包括蛋白质,大豆异黄酮^[1]。包浆指的是在经过煎炸、烤制等方法烹制之后,外表会变成硬壳,外表酥脆,里面的口感细腻,具有独特的风味特点^[2]。在当地特产产业化的过程中,由于其特有的口感和风味,包浆豆腐在市场上独树一帜,在国内市场中获得了新的机遇,受到更多消费者青睐。

包浆豆腐加工方法工序多样复杂,包括浸泡、磨浆、煮制、过滤、点浆、压制、切片、泡碱水等工序,其中制浆是包浆豆腐生产全过程中的核心重要工序^[3],不但影响豆浆营养成分的提取和豆浆的稳定性^[4],还对包浆豆腐质量和风味产生了明显的影响^[5]。制浆工艺主要分为生浆工艺和熟浆工艺。生浆工艺指的是将磨好的豆浆和豆渣混合液进行过滤和分离,从而获得生豆浆,再经过加热煮浆等后续步骤,从而制备出包浆豆腐的一种常用工艺方法^[5]。熟浆工艺是将磨好的豆浆豆渣混合液加热煮沸后进行过滤豆渣得到熟豆浆后,再进行后续操作制备包浆豆腐的工艺方法。目前国内对于包浆豆腐的研究主要集中于生产工艺优化等方面,针对不同制浆方式制作的包浆豆腐挥发性风味鲜少有研究。

电子鼻、顶空固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME-GC-MS)联用法是一种常用于研究食品挥发性风味物质的方法^[6]。电子鼻能快速识别并区分挥发性成分,但无法进行定量分析^[7]。通过将电子鼻与GC-MS技术相结合,不仅能够对香气进行宏观鉴定,还能够对香气成分的类型和含量进行判断。

本论文采用电子鼻对包浆豆腐的主要挥发性成分进行分析,并结合SPME-GC-MS技术,对其挥发性风味组分进行比较和分析。采用内标法对豆腐中的各风味物质进行定量分析,相对气味活度值(ROAV)分析其关键风味活性物质,了解熟浆工艺和生浆工艺对于包浆豆腐风味的影响,对于包浆豆腐的实际生产具有一定指导意义。

1 材料与方法

1.1 原料

市售安徽大豆,2,4,6-三甲基吡啶标准溶液

(MACKLIN公司)。

1.2 实验设备

电子天平(精度1 mg);恒温水浴锅;PEN3电子鼻,德国Airsense公司;固相微萃取手动进样器、50/30 μm DVB/CAR/PDMS、三重四极气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),赛默飞公司;DB-WAX色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm),美国Agilent公司;萃取头,美国Supelco公司。

1.3 实验方法

1.3.1 实验室自制包浆豆腐制作工艺及保存方法

工艺参照贵州地区包浆豆腐的制作方法^[8]:

生浆工艺:干豆→浸泡→磨浆→过滤→煮浆→加入凝固剂→压制→切片→泡碱水→成品

熟浆工艺:干豆→浸泡→磨浆→带渣煮浆→过滤→加入凝固剂→压制→切片→泡碱水→成品

将制作好的两种包浆豆腐装盒后进行真空包装放入4℃冰箱中冷藏。

1.3.2 电子鼻测定

将2组样品称取3.0 g,立刻装入15 mL电子鼻进样瓶,并将瓶塞封好,利用顶空取样的方式,使用电子鼻进行检测,分别做3次平行。检测的时间是90 s,传感器清洗的时间是120 s,使用PEN3所携带的软件,对其进行了主成分分析法(Principal Component Analysis, PCA)分析。电子鼻传感器性能描述见表1。

1.3.3 固相微萃取方法及条件选取

精确地称取3.0 g处理好的包浆豆腐样品,并装入15 mL顶空萃取瓶中,在一定的温度下平衡30 min,然后将老化好的萃取头插入到顶空瓶中进行萃取,在萃取完成后,将其置于气相色谱汽化室中解吸5 min,每个样本重复测定三次。

GC条件:DB-WAX(60 m×0.25 mm, 0.25 μm),进样口温度250℃,载气氦气,流速1.0 mL/min,不分流。程序升温:开始时,40℃维持4 min,之后再以3℃/min升温速度升温至120℃维持3 min,再以4℃/min的速度升温至180℃,维持3 min,最

后 5 °C /min 的速度升温至 250 °C，维持 20 min。

表 1 电子鼻传感器性能描述

阵列 序号	传感器 名称	性能描述	备注
1	W1C	芳香成分	10 mL/m ³ 甲苯
2	W5S	灵敏度大, 对氮氧化合物灵敏	1 mL/m ³ 二氧化氮
3	W3C	氨水, 对芳香成分灵敏	10 mL/m ³ 苯
4	W6S	对氢气有选择性	100 mL/m ³ 氢气
5	W5C	烷烃芳香成分	1 mL/m ³ 丙烷
6	W1S	对甲烷灵敏	100 mL/m ³ 甲烷
7	W1W	对硫化物灵敏	1 mL/m ³ 硫化氢
8	W2S	对乙醇灵敏	100 mL/m ³ 一氧化碳
9	W2W	芳香成分, 对有机硫化物灵敏	1 mL/m ³ 硫化氢
10	W3S	对烷烃灵敏	10 mL/m ³ 甲烷

MS 条件: 电离方式 EI, 发射电流 350 μA, 电子能量 70 eV, 离子温度 200 °C, 质量范围 33~450 u, 接口温度 250 °C。

萃取温度选择: 采用单因素实验法对萃取温度这一因素进行优化, 在预热时间 30 min, 萃取时间 30 min, 以及其它条件相同的前提下, 实验选用了 70、80、90 °C 来对萃取温度进行了最优选择。

萃取时间的选取: 选用最适萃取温度, 在预热条件为 30 min 及其他条件不变的情况下, 实验选择了 30、40、50 min 三种不同萃取时间对萃取效果的影响进行分析。

定性方法: 将样品谱图与 NIST 标准数据库中搜索得到的数据进行比对, 筛选出与样品谱图相似性大于 80% 的香气成分, 同时对各种香气成分的保留时间进行参照。

定量分析: 以 2,4,6-三甲基吡啶为内标物, 根据被测组分与 2,4,6-三甲基吡啶的对应峰面积的比值, 通过以下公式计算出其含量:

$$C_1 = \frac{S_T \times C_{\text{标}}}{S_{\text{标}}} \times \frac{V_{\text{标}}}{m} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中:

C_1 ——待检化合物的质量浓度, μg/kg;

S_T ——总离子流图中化合物峰面积;

$C_{\text{标}}$ ——内标物质质量浓度, μg/mL;

$S_{\text{标}}$ ——内标物质峰面积;

$V_{\text{标}}$ ——内标物加入的体积, μL;

m ——样品质量, kg。

1.3.4 关键香气化合物评定方法

气味活度值 (Odor Activity Value, OAV) 是一种能够从香气成分含量和香气阈值两方面较为客观全面地评价某挥发性成分贡献度的方法^[9]。当香气成分 OAV > 1 则被认为对包浆豆腐的整体风味有贡献, 且 OAV 值越大贡献就越大^[10]。OAV 计算公式:

$$B_i = \frac{C_i}{T_i} \quad (2)$$

式中:

B_i ——某挥发性化合物的气味活度值 (OAV_i);

C_i ——某挥发性化合物的含量, μg/kg;

T_i ——某挥发性化合物香气阈值, μg/kg。

参照刘登勇等^[11]的研究方法, 根据下式计算出各香气成分的相对气味活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV), 当香气成分 ROAV ≥ 1, 则为对样品风味起到决定性作用的关键香气成分, 当香气成分 0.1 ≤ ROAV < 1 时则被认为对样品风味起到修饰作用。

$$D_i \approx \frac{C_i}{C_{\text{max}}} \times \frac{T_{\text{max}}}{T_i} \times 100 = \frac{B_i}{B_{\text{max}}} \times 100 \quad (3)$$

式中:

D_i ——某挥发性化合物的相对气味活度值 (ROAV_i);

C_i ——某挥发性化合物的含量, μg/kg;

C_{max} ——对样品风味贡献度最大组分的含量, μg/kg;

T_i ——某挥发性化合物香气阈值, μg/kg;

T_{max} ——对样品风味贡献度最大组分的香气阈值, μg/kg;

B_i ——某挥发性化合物的气味活度值;

B_{max} ——对样品风味贡献度最大组分的气味活度值。

1.4 数据分析

数据使用 Excel 2018 软件进行统计分析, 使用 SPSS 19.0 软件进行单因素方差分析及多重比较, $P < 0.05$ 为显著相关, 采用 Origin 2018 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测结果

采用主成分分析 (PCA) 对生、熟浆工艺制作的包浆豆腐进行电子鼻数据分析, 得到了如图 1 所示的第一主成份和第二主成份分别有 97.93% 和 2.04%, 两者的累计贡献率为 99.97%, 表明该方法几乎涵盖了所有样本的信息。图中两种样品并不相互重叠, 具有很好的总体区别。生浆样品和熟浆样品在第一主

成分上距离较大,说明二者风味存在一定差异。

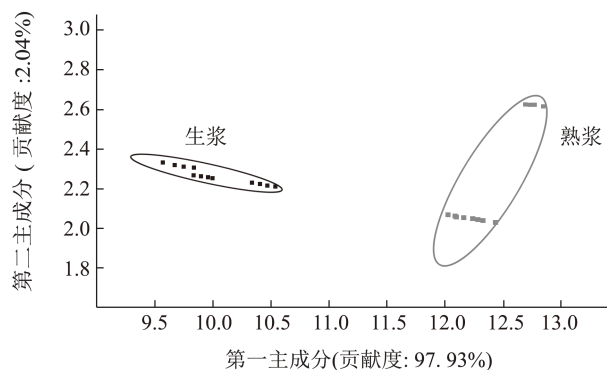


图1 基于电子鼻两种工艺制作的包浆豆腐的PCA分析
Fig.1 PCA analysis of beancurd made by two kinds of technology based on electronic nose

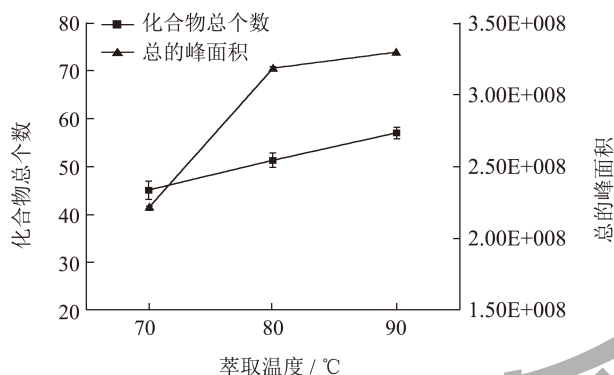


图2 不同萃取温度对包浆豆腐样品的萃取效果
Fig.2 Extraction effects of different extraction temperatures on soybean curd samples

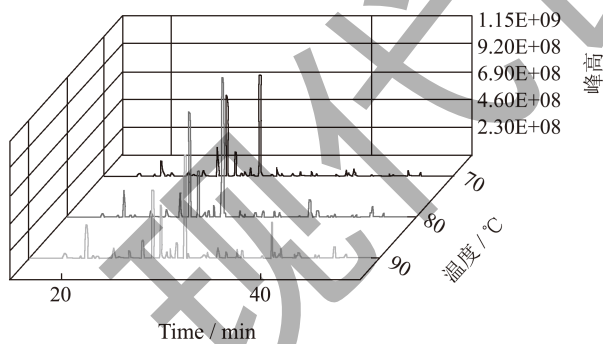


图3 不同萃取温度的总离子流图

Fig.3 Total ion flow diagrams at different extraction temperatures

2.2 固相微萃取单因素试验结果

2.2.1 萃取温度的选取

不同的萃取温度对萃取头对待测定样品中的挥发性物质的种类和含量有直接的影响。从图2中可以看到,在70 °C、80 °C的萃取温度下,检测到的化合物数目较少,且总峰面积较小。90 °C时化合物数目增多,总峰面积增大。由图3可看出,萃取

温度为90 °C时,图像的平稳性较好,且杂峰更少。因此选择90 °C作为最优萃取温度。

2.2.2 萃取时间的选取

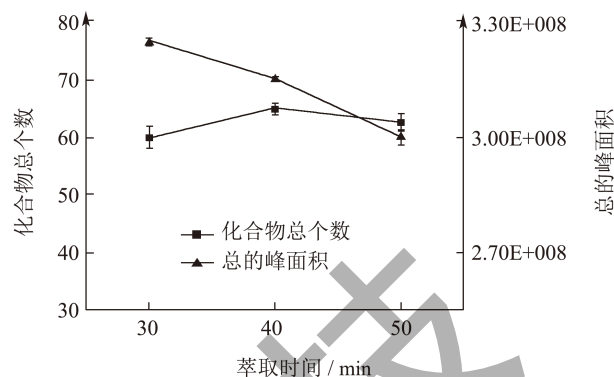


图4 不同萃取时间对包浆豆腐样品的萃取效果

Fig.4 Extraction effects of different extraction times on soybean curd samples

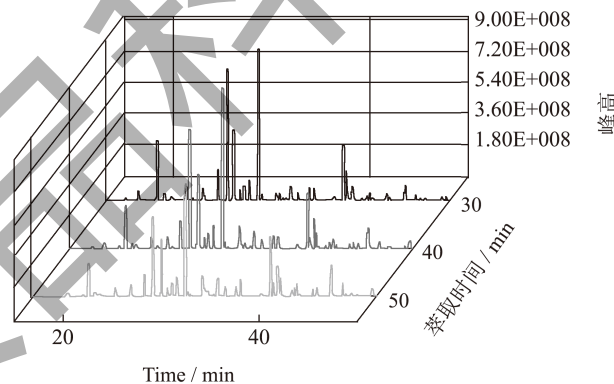


图5 不同萃取时间的总离子流图

Fig.5 Total ion flow diagrams at different extraction times

由图4可看出,随着萃取时间的延长,萃取出的有效化合物个数在40 min达到最大值,而总峰面积则呈下降趋势。这是由于随着提取时间的延长,提取头部所吸收的挥发性成分逐步趋于饱和所致。结合图5来看,萃取时间分别为40 min与50 min时,总离子流图中的杂峰均较少,而萃取时间为40 min时,最高峰的丰度达到 9.13×10^8 ,萃取时间为50 min时,最高峰丰度达到 6.18×10^8 。因此,选取40 °C作为最佳萃取时间。

2.3 SPME-GC-MS对两种工艺制作的包浆豆腐挥发性风味物质结果及ROAV分析

在萃取温度为90 °C、平衡时间为30 min、萃取时间为40 min的条件下,采用气相色谱-质谱联用法测定了两种包浆豆腐的挥发性成分,得到GC-MS总离子流图和各种风味物质的种类及含量如图6、表2和表3所示。

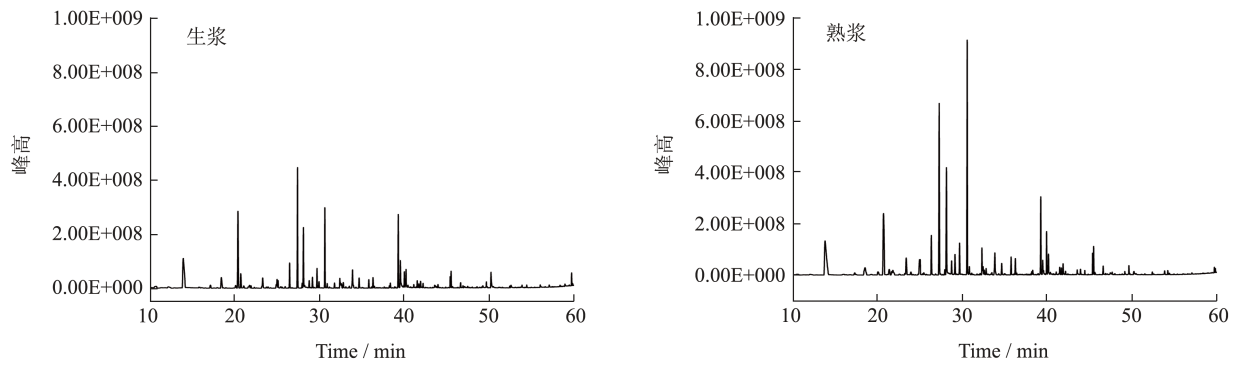


图 6 两种工艺制作包浆豆腐样品气相色谱图

Fig.6 Gas chromatogram of two kinds of beancurd samples

表 2 两种工艺制作包浆豆腐挥发性化合物定性、定量结果

Table 2 Qualitative and quantitative results of volatile compounds in soybean curd made by two technologies

序号	风味物质	保留时间/min	CAS 号	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
				熟浆样品	生浆样品
1	正己醛	13.92	66-25-1	141.71	99.80
2	庚醛	18.65	111-71-7	20.87	21.27
3	反式-2-己烯醛	20.15	6728-26-3	7.70	5.34
4	反式-2-壬醛	21.48	18829-56-6	10.93	11.47
5	正辛醛	23.47	124-13-0	25.95	15.07
6	2-庚烯醛	25.04	57266-86-1	21.79	11.41
7	壬醛	28.13	124-19-6	—	64.53
8	反-2-辛烯醛	29.75	881395.00	29.94	19.35
9	(E,E)-2,4-庚二烯醛	32.51	881395.00	10.11	4.57
10	癸醛	32.87	112-31-2	6.83	8.79
11	苯甲醛	33.90	100-52-7	29.71	27.60
12	反式-2-壬醛	34.70	18829-56-6	12.04	11.47
13	反式-2-癸烯醛	39.53	3913-81-3	13.12	—
14	(E,E)-2,4-壬二烯醛	41.72	5910-87-2	5.91	3.65
15	4-乙基苯甲醛-	41.92	4748-78-1	9.70	7.63
16	2-十一烯醛	43.59	2463-77-6	5.23	2.27
17	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	43.97	25152-83-4	4.55	3.49
18	反式-2,4-癸二烯醛	45.52	25152-84-5	22.30	14.26
总量				378.39	331.97
19	1-戊烯-3-醇	17.55	616-25-1	1.57	—
20	正戊醇	21.75	71-41-0	4.62	2.91
21	1-辛炔-3-醇	23.96	818-72-4	—	2.35
22	2-辛炔-1-醇	24.03	20739-58-6	4.55	—
23	正己醇	26.43	111-27-3	40.83	23.18
24	1-辛烯-3-醇	30.65	3391-86-4	208.87	69.32
25	正庚醇	30.90	111-70-6	6.07	5.42
26	2-乙基己醇	32.47	104-76-7	—	3.68
27	正辛醇	35.81	111-87-5	16.66	8.40

续表 2

序号	风味物质	保留时间/min	CAS 号	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	
				熟浆样品	生浆样品
28	反式-2-辛烯-1-醇	38.23	18409-17-1	2.54	2.30
29	(2Z)-2-辛烯-1-醇	38.35	26001-58-1	3.06	5.13
30	正壬醇	40.22	143-08-8	—	17.03
31	2-乙基己-2-烯醇	40.43	50639-00-4	1.45	2.30
32	3-壬烯醇	41.12	10339-61-4	2.65	2.98
33	2-壬烯-1-醇	42.22	22104-79-6	3.07	4.26
	总量			295.94	149.26
34	2-庚酮	18.50	110-43-0	5.06	—
35	6-甲基-3-庚酮	21.90	624-42-0	9.14	—
36	仲辛酮	23.32	111-13-7	2.28	2.14
37	2-壬酮	28.02	821-55-6	5.73	4.59
38	3-辛烯-2-酮	28.81	18402-82-9	15.15	7.38
39	甲基辛基甲酮	32.65	693-54-9	3.79	5.16
40	3-壬烯-2-酮	33.54	14309-57-0	1.94	2.40
41	二正戊基酮	34.35	927-49-1	1.87	—
42	3,5-辛二烯-2-酮	36.31	30086-02-3	16.48	12.77
43	1-(3-丁基-2-环氧乙烷基)乙酮	39.30	17257-80-6	70.61	71.07
44	香叶基丙酮	46.94	3796-70-1	—	1.55
	总量			132.05	107.06
45	3-(1-甲基乙基)-环己烯	22.07	761015.00	3.97	1.99
46	2-1,3,6-二甲基-辛烷	53.86	118452-32-7	3.84	—
	总量			7.81	1.99
47	正己酸乙酯	20.76	123-66-0	—	19.69
48	己酸-2-苯乙酯	21.78	6290-37-5	—	5.39
49	正己酸乙烯酯	24.93	3050-69-9	—	3.80
50	辛酸乙酯	29.97	106-32-1	—	5.61
51	4-辛烯酸乙酯	31.80	138234-61-4	—	5.01
52	4-羟基扁桃酸乙酯	34.01	68758-68-9	2.48	0.56
53	γ -壬内酯	52.42	104-61-0	2.54	1.83
54	邻苯二甲酸二甲酯	59.72	131-11-3	4.18	10.17
55	2-水杨酸乙己酯	59.83	118-60-5	3.20	1.60
	总量			12.40	53.66
56	2-甲氧基-4-乙烯苯酚	57.08	7786-61-0	1.34	2.53
57	麦芽酚	50.26	118-71-8	6.10	22.10
	总量			7.44	24.63
58	2-正戊基咪喃	20.81	3777-69-3	135.81	106.40
59	2,4,6-三甲基吡啶	27.35	108-75-8	184.00	122.67
	总量			319.81	229.07

注: N: 未查阅到相关数据; —: 未检测出。

表 3 两种工艺制作包浆豆腐关键挥发性化合物OAV
Table 3 Key volatile compounds OAV were produced by two processes

序号	风味物质	阈值 ^[15,23,24] /(μg/kg)	OAV 值		ROAV 值		描述
			熟浆	生浆	熟浆	生浆	
1	正己醛	4.5	31.49	22.18	30.15	25.24	呈生的油脂和青草气及苹果香味
2	庚醛	10	2.09	2.13	2.00	2.42	烤香、豆奶味
3	反式-2-己烯醛	30	0.26	0.18	0.25	0.20	呈浓郁新鲜水果、绿叶清香气
4	正辛醛	0.7	37.07	21.52	35.49	24.49	水果香味
5	2-庚烯醛	13	1.68	0.88	1.61	1.00	水果, 柑橘香
6	壬醛	1	—	64.53	—	73.42	油脂味、青草味
7	反-2-辛烯醛	4	7.49	4.84	7.17	5.51	呈脂肪和肉类香气, 并有黄瓜和鸡肉香味。
8	(E,E)-2,4-庚二烯醛	30	0.34	0.15	0.33	0.17	坚果油脂味
9	癸醛	0.1	68.26	87.89	65.36	100.00	柑橘味
10	苯甲醛	41.7	0.71	0.66	0.68	0.75	樱桃或杏仁味
11	反式-2-癸烯醛	0.4	32.81	—	31.42	—	类似甜橙香气, 略带油脂、花香及青香
12	(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.06	98.43	60.87	94.25	69.26	呈强烈的花果和油脂香气, 有鸡汤香味
13	2-十一烯醛	0.78	6.70	2.91	6.42	3.31	呈强烈新鲜醛气味
14	反式-2,4-癸二烯醛	10	2.23	1.43	2.14	1.63	脂肪香、柑橘香、豆香
15	正戊醇	0.67	6.70	4.34	6.42	4.94	略有甜味
16	正己醇	250	0.16	0.09	0.15	0.10	青草豆腥味
17	1-辛烯-3-醇	2	104.44	34.66	100.00	39.44	蘑菇、玫瑰味
18	正庚醇	3	2.022	1.81	1.94	2.06	有强烈芳香气味, 有油脂气息和辛辣香气
19	2-乙基己醇	300	—	0.01	—	0.01	有甜味和淡淡的花香
20	正辛醇	110	0.15	0.08	0.14	0.09	有强烈的油脂气味和柑橘气息
21	正壬醇	2	—	8.52	—	9.69	略有玫瑰香味
22	2-庚酮	1	5.06	—	4.84	—	有类似梨的水果香味
23	仲辛酮	0.05	45.52	42.78	43.58	48.67	呈苹果似香气
24	2-壬酮	5	1.15	0.92	1.10	1.05	呈水果、花、油脂和药草似香气
25	3-辛烯-2-酮	0.25	60.61	29.53	58.03	33.60	花生味、豆奶味、香草味
26	香叶基丙酮	60	—	0.03	—	0.03	清新的花香
27	正己酸乙酯	3	—	6.56	—	7.46	水果香气味
28	己酸-2-苯乙酯	1	—	5.39	—	6.13	具有新鲜的水果青香香气, 近似菠萝香气
29	辛酸乙酯	19.3	—	0.29	—	0.33	有水果香气, 并有菠萝、苹果样的香韵和白兰地的酒香味
30	γ-壬内酯	9.7	0.26	0.19	0.25	0.22	有椰子香气, 稀释后则有桃、杏、梨似的果香香气。
31	2-甲氧基-4-乙烯苯酚	2.8	0.48	0.90	0.46	1.02	呈强烈香辛料、丁香和发酵似香气, 有炒花生气息
32	2-正戊基咪喃	6	22.64	17.73	21.68	20.17	豆香、果香

注: —: 未检测出。

不同制浆方式制作的包浆豆腐共检测到 59 种化合物, 分别为: 醇类 15 种、酮类 9 种、醛类 18 种、酯类 9 种、烷烃类 2 种、酚类 2 种、其他化合物 2 种, 其中熟浆样品中含有 49 种化合物, 生

浆样品中含有 52 种。熟浆样品挥发性化合物含量为 1 153.84 μg/kg, 生浆样品挥发性化合物含量为 897.64 μg/kg, 熟浆样品挥发性化合物含量显著高于生浆 ($P < 0.05$)。这是可能因为熟浆样品在制作过

程中,豆浆与豆渣共同煮至沸腾后,大豆蛋白中的次级键被破坏,7S和11S蛋白质结构均发生了变性,又因为大豆蛋白中11S组分占比约70%^[12],所以豆浆稳定性增强,营养物质提取率升高,挥发性物质含量增多^[13]。

醇类化合物通常具有清香、花果香等令人愉快的的气味。熟浆样品醇类物质含量为295.94 μg/kg,生浆样品含量为149.26 μg/kg,主要关键挥发性化合物有正戊醇、1-辛烯-3-醇、正庚醇,赋予包浆豆腐脂肪香气、甜味、蘑菇味^[14]。1-戊烯-3-醇、2-辛烯-1-醇是熟浆样品中特有的挥发性化合物,含量分别为1.57、4.55 μg/kg,增强熟浆样品的水果香味。正壬醇是生浆样品中特有的关键挥发性化合物,含量为17.03 μg/kg,增强生浆样品甜花香和玫瑰味。

醛类是一种在豆腐中被脂肪氧化酶催化分解的产物,一般会呈现一种油脂香味^[15]。样品中共检测到18种醛类物质,己醛、庚醛、反式-2-己烯醛、正辛醛、2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、癸醛、苯甲醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、2-十一烯醛、反式-2,4-癸二烯醛是两个样品中共存在的香味物质,使包浆豆腐呈现脂肪香、柑橘香、豆香。醛类物质的形成途径主要有两种:一种是加热加速了不饱和脂肪酸的氧化,另一种可能是包浆豆腐中氨基酸的Strecker降解反应^[16]。在全部样本中,己醛的含量是最高的,呈现青草、清新、脂肪味^[15],是豆腥味的主要相关化合物^[17],其在熟浆样品中的相对含量为9.6%,生浆样品中为9.88%,即豆渣豆浆混合液经过加热煮沸后,己醛相对含量有所减少。结合ROAV来看,己醛在两个样品中ROAV均大于1,说明己醛在包浆豆腐挥发性风味中起重要贡献。(E,E)-2,4-壬二烯醛在熟浆样品和生浆样品中的含量较低,但由于其阈值较低所以ROAV均大于1说明(E,E)-2,4-壬二烯醛对包浆豆腐挥发性风味的贡献值较大,赋予包浆豆腐花果和油脂香气、鸡汤味。并且,(E,E)-2,4-壬二烯醛在熟浆样品中ROAV为94.25,在生浆样品中ROAV为69.26,通过显著性分析,熟浆样品贡献度显著高于生浆样品($P < 0.05$)。壬醛是生浆样品的特有的关键风味物质,呈现青草味^[18],当它的含量超过一定的限度时,就会发出令人不愉快的气味,对食物的感官造成影响^[19]。反式-2-癸烯醛是熟浆样品的特征风味物质,呈现油脂、花香及青草^[20]。

酯类是由醇和酸经过酯化反应而生成的,它是豆腐中香气成分的一个重要组成部分,赋予包浆豆腐花果香或油脂香^[21]。实验中共检测到9种酯类物质。熟浆样品和生浆样品的酯类挥发性化合物含量分别为12.40、53.66 μg/kg。生浆样品酯类挥发性化合物含量高于熟浆样品含量,并且正己酸乙酯、己酸-2-苯乙酯、正己酸乙酯、辛酸乙酯、4-辛烯酸乙酯等物质只在生浆样品中检测到,在熟浆样品中并未检出。结合ROAV来看,正己酸乙酯、己酸-2-苯乙酯ROAV>1,对生浆样品的风味贡献度较高,辛酸乙酯ROAV介于0.1到1之间,对生浆样品的风味起到修饰作用,三者均赋予生浆样品水果香气。γ-壬内酯在熟浆样品和生浆样品中均检测到,含量分别为2.54、1.83 μg/kg,ROAV介于0.1到1之间,呈现椰子香气,对两种样品的风味起到修饰作用。

酮类是一类重要的风味物质,在两种样品中共检测到11种酮类物质,其中熟浆样品10种,生浆样品8种。2-庚酮、6-甲基-3-庚酮、二正戊基酮三种酮类物质只在熟浆样品中检测到。结合ROAV来看,2-庚酮ROAV>1,在熟浆样品风味中起关键作用,呈现类似梨的水果香味。仲辛酮、3-辛烯-2-酮、2-壬酮ROAV>1,对两种样品的风味有重要影响,丰富包浆豆腐风味,使其具有果香、花香、油脂香和豆奶味^[22]。

烷烃类物质阈值较高,对包浆豆腐风味贡献不大,共检测到2种烷烃类物质,熟浆样品含量为7.81 μg/kg,生浆样品含量为1.99 μg/kg;其他类物质中2-正戊基呋喃ROAV大于1,包浆豆腐的主要风味物质之一,提供豆香味、果香^[23],熟浆样品ROAV(21.68)>生浆样品(20.17)。

3 结论

本研究利用电子鼻结合SPME-GC-MS技术对两种制浆方式的包浆豆腐的挥发性成分进行分析。熟浆电子鼻PCA结果显示,生浆样品和熟浆样品通过电子鼻可以很好地区别开来。GC-MS结果表明,生浆样品和熟浆样品共检测到59种化合物,通过ROAV分析,包浆豆腐中关键性风味物质(ROAV≥1)有23种。其中,正辛醛、2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、2-十一烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、正戊醇、1-辛烯-3-醇、正庚醇、正壬醇、仲辛酮、2-壬酮、3-辛烯-2-酮和2-正戊基呋喃是两种包浆豆腐共有的挥发性物质,对包浆豆腐的独

特风味起着重要作用,其中生浆样品 ROAV 值均小于熟浆样品 ROAV 值,表明生浆样品脂肪香、柑橘香、豆香减弱。正己醛作为豆腥味主要物质,在熟浆样品中相对减少,说明熟浆样品豆腥味减弱。除此之外,熟浆样品关键特征香气化合物还包括反式-2-癸烯醛、2-庚酮,增强熟浆样品的油脂香、花香、果香。生浆样品中关键特征风味物质还包括壬醛、正壬醇、正己酸乙酯、己酸-2-苯乙酯,增强了生浆样品的青草味,玫瑰味、水果味。综上所述所述风味物质的分析,生浆样品在豆香、花香、果香方面较于熟浆样品有所减弱,在豆腥味,青草味方面有所增强。了解熟浆工艺和生浆工艺对于包浆豆腐风味的影响,这对于包浆豆腐的实际生产具有一定指导意义。

参考文献

- [1] CHEN C, HSIEH J, KUO M. Insight into the processing, gelation and functional components of Tofu: A review [J]. *Processes*, 2023, 11 (1): 202-202.
- [2] 郭顺堂,张雄,李玥,等.一种低温长保质期包浆豆腐及其制备方法:中国,202110838344.X[P].2021-07-23.
- [3] HE W, HUANG Z, ZHAO L, et al. Optimization of Tofu production from filtered raw soybean milk [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021,37(10): 188-196.
- [4] 何婉莹,黄展锐,赵良忠,等.生浆法制作豆腐的工艺优化[J].*现代食品科技*,2021,37(10):188-196.
- [5] HUANG Z, LIU H, ZHAO L, et al. Evaluating the effect of different processing methods on fermented soybean whey-based tofu quality, nutrition, and flavour [J]. *LWT*, 2022, 158: 113139.
- [6] LI Y, YUAN L, LIU H, et al. Analysis of the changes of volatile flavor compounds in a traditional Chinese shrimp paste during fermentation based on electronic nose, SPME-GC-MS and HS-GC-IMS [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2023, 12(1): 173-182.
- [7] CHEN L, NING F, ZHAO L, et al. Quality assessment of royal jelly based on physicochemical properties and flavor profiles using HS-SPME-GC/MS combined with electronic nose and electronic tongue analyses[J]. *Food Chemistry*, 2023, 403: 134392-134392.
- [8] 王茂才.一种包浆豆腐及其制备方法:中国, 201810987166.5[P].2018-08-28.
- [9] 陈丽兰,杨心怡,乔明锋,等.基于GC-IMS、GC-MS和OAV法分析花椒粉颗粒度对花椒油挥发性香气成分的影响[J].*食品工业科技*,2023,44(8):301-310.
- [10] TANG H, ZHONG R, ZHU J, et al. Analysis of volatile flavor compounds and odor-active compounds of stinky tofu brine by electronic nose combined with OAV [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology* 2021, 21(3):351-359.
- [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*,2008,344(7):370-374.
- [12] 李芳,郭亚丽,朱亚军等.热处理对大豆蛋白乳液稳定性的影响研究[J].*粮食与饲料工业*,2016,347(3):35-39.
- [13] TIAN H, HE X, LI L, et al. Research progress about the affecting factors and eliminating methods of beany flavor in soymilk [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2021, 37(10): 340-347.
- [14] 包陈力根,关淳博,辛明航,等.HS-SPME-GC-MS结合电子鼻分析烘烤对大球盖菇挥发性风味物质的影响[J].*食品科学*,2022,43(14):226-233.
- [15] LI J X, WU X, BI J, et al. Characterization of key aroma compounds of apple slices dried by hot-air at different temperatures by GC-MS and electronic nose [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(18): 272-282.
- [16] ZHOU Q, XIAO J, YAO Y, et al. Characterization of the aroma-active compounds in commercial fragrant rapeseed oils via monolithic material sorptive extraction [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019, 67(41): 11454-11463.
- [17] YANG Y, WANG B, FU Y, et al. HS-GC-IMS with PCA to analyze volatile flavor compounds across different production stages of fermented soybean whey tofu [J]. *Food Chemistry*, 2020, 346(prepublish): 128880.
- [18] 冯笑笑.豆浆关键挥发性异味成分的形成机制及加工工艺对豆浆风味影响的研究[D].无锡:江南大学,2021.
- [19] 王蓓,张国华,王娟,等.SPME-GC-MS分析内蒙古地区传统奶豆腐中挥发性风味组分[J].*现代食品科技*,2015, 31(12):378-386.
- [20] 袁波,张佳敏,王卫,等.豆豉兔丁在贮藏过程中挥发性风味成分测定及其动态分析[J].*中国调味品*,2022,47 (10): 34-40.
- [21] DAI Y, XU Z, WANG Z, et al. Effects of fermentation temperature on bacterial community, physicochemical properties and volatile flavor in fermented soy whey and its coagulated tofu [J]. *LWT*, 2023, 173: 114355.
- [22] 张文灿,邹焱,朱辰,等.豆奶风味物质的研究[J].*大豆科技*,2014,4:32-38.
- [23] 尤秋爽,石亚丽,朱荫,等.加工工艺对绿茶关键呈香成分的影响[J].*食品科学*,2023,44(8):194-200.
- [24] (荷)里奥·范海默特著;李智宇等译. 化合物嗅觉阈值汇编原书第2版[M].北京:科学出版社,2018.