

HS-GC-MS联用测定河南传统西瓜豆酱中的挥发性成分

袁贵英^{1*}, 娄方慧¹, 杨会会¹, 刘宁波²

(1. 河南农业职业学院食品工程学院, 河南郑州 451450)

(2. 富鼎精密工业(郑州)有限公司, 河南郑州 451450)

摘要: 以河南传统发酵的西瓜豆酱为研究对象, 采用自动顶空进样-气质联用(HS-GC-MS)法测定其挥发性成分。通过单因素试验分别考察了平衡温度、平衡时间、震动频率及样品氯化钠的添加量对挥发性成分的影响。结果表明, 平衡温度 90 °C, 平衡时间 50 min, 震动频率 6 次/秒, 不添加氯化钠为测定较优条件。在此条件下, 鉴定出自然发酵西瓜豆酱中挥发性成分有 10 类共 82 种, 其中醇类 12 种, 酯类 10 种, 烯烃类 14 种, 醛类 6 种, 酮类 8 种, 醚类 4 种, 酸类 1 种, 烷烃类 10, 含 N 化合物 7 种和其他 10 种。相对含量较高的是烯烃类、醛类和醇类, 分别为 23.848%, 22.537% 和 19.743%, 三者之和占挥发性成分总量的 66.12%, 其次是酯类和酮类, 分别占 11.945% 和 6.839%, 这三种成分对河南传统西瓜豆酱的特征风味起着至关重要的作用。

关键词: 自动顶空进样-气质联用; 西瓜豆酱; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2024)07-219-226

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.7.0799

Analysis of the Volatile Components in Henan Traditional Watermelon Soybean Paste by HS-GC-MS

YUAN Guiying^{1*}, LOU Fanghui¹, YANG Huihui¹, LIU Ningbo²

(1. Food Engineering College of Henan Agricultural Vocational College, Zhengzhou 451450, China)

(2. Fuding Precision Industry (Zhengzhou) Co. Ltd., Zhengzhou 451450, China)

Abstract: Taking the traditional fermented watermelon soybean paste from Henan as the research object, the volatile components of the paste were analyzed by HS-GC-MS. The effects of equilibrium temperature, equilibrium time, vibration frequency and the amount of sodium chloride on the volatile compounds were investigated by single factor experiments. The results showed that the optimal conditions were as follows: equilibrium temperature, 90 °C; equilibrium time, 50 min; vibration frequency, 6 times per second; no sodium chloride added. Under these conditions, 10 classes and 82 kinds of volatile compounds were identified in naturally fermented watermelon soybean paste, including 12 alcohols, 10 esters, 14 olefins, 6 aldehydes, 8 ketones, 4 ethers, 1 acid, 10 alkanes, 7 nitrogen-containing compounds and 10 other compounds. The relative contents of alkenes, aldehydes and alcohols were relatively high, accounting for 23.848%, 22.537% and 19.743%, respectively. The sum of these three kinds accounted for 66.12% of the total volatile components, followed by esters and

引文格式:

袁贵英, 娄方慧, 杨会会, 等. HS-GC-MS联用测定河南传统西瓜豆酱中的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2024, 40(7):219-226.

YUAN Guiying, LOU Fanghui, YANG Huihui, et al. Analysis of the volatile components in Henan traditional watermelon soybean paste by HS-GC-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 219-226.

收稿日期: 2023-07-03

作者简介: 袁贵英 (1972-), 女, 副教授, 研究方向: 食品营养分析、食品加工, E-mail: sdl011208@126.com

ketones (accounting for 11.945% and 6.839%, respectively). It can be concluded that the top three kinds of compounds play a vital role in the characteristic flavor of Henan traditional watermelon soybean paste.

Key words: HS-GC-MS; watermelon soybean paste; volatile components

西瓜豆酱在河南及鲁西南一带民间一直有一家一户自产自食的传统消费习惯。它是在传统黄豆酱发酵的基础上,用西瓜瓢汁拌醅进行发酵而成的一种半固体黏稠状的调味品。西瓜豆酱将西瓜的风味和营养物质结合到豆酱中^[1],使产品具有浓郁鲜美的独特风味而深受人们喜爱。西瓜豆酱的风味是衡量其品质的重要指标,但传统西瓜豆酱发酵过程复杂,不同地区不同时期,不同的原辅料及加工工艺生产的西瓜豆酱风味差别很大,很难建立品质比较的统一指标。

目前,针对豆酱中挥发性成分分析采用最广泛的方法是有顶空固相微萃取(Headspace Solid Phase Microextraction, HS-SPME)结合气质联用(Gas Chromatography-massspectrometry, GC-MS)^[2-5]。固相微萃取(SPME)是依据有机化合物能吸附在涂于石英细丝表面的色谱固定相上,且被吸附的分析物在气相色谱的进样口遇热可定量解吸的原理而设计的技术。SPME法萃取头较贵,检测周期较长,检测范围较窄,精确度不高。顶空气相色谱法(HS-GC)是一种以分析置于密闭容器中的样品上方的蒸气组成为基础的气相色谱分析法,特别对于含固形物较多的液体样品或固体样品,不能直接进行气相色谱分析,采用HS-GC便可以简便、快速的分析样品中的挥发性成分。自动顶空进样-气质联用(HS-GC-MS)是将具有挥发性成分的样品置于顶空瓶中,保持恒定温度,使其上部(顶空)的气体与样品中的组分达到平衡^[6],自动定量取样品瓶上层气体进行GC-MS分析。与其他方法相比,HS-GC-MS可以实现样品的自动化处理,精确控制温度和时间,有效地减少用于样品前处理的时间和金钱^[7],定量准确、操作简单又迅速,近年来在食品、卫生等行业得到广泛应用^[8-10]。目前,国内关于HS-GC-MS法直接测定西瓜豆酱中挥发性成分的研究鲜有报道。

本研究采用自动顶空进样和气质联用(HS-GC-MS)的方法,分析了河南传统西瓜豆酱的挥发性成分,以峰面积归一法定量,并考察了自动顶空进样器平衡温度、平衡时间、样品震动频率及样品食盐添加量等条件对结果的影响,旨在为进一步研究河

南传统西瓜豆酱生产工艺及风味等品质控制提供数据支撑和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

西瓜豆酱样品:河南省高校发酵食品工程技术研究中心根据传统西瓜豆酱发酵工艺自制的自然发酵产品。

1.2 仪器与设备

HS-27A自动顶空进样器(使用配有铝制瓶盖和硅胶密封垫的20 mL玻璃顶空瓶),上海思达分析仪器有限公司;Agilent 7890-5975气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;BSA423S-CW分析天平,德国赛多利斯集团。

1.3 方法

1.3.1 西瓜豆酱发酵方法

1.3.1.1 制曲方法

新鲜黄豆除杂后水中浸泡至豆粒充分吸水膨胀,蒸煮到手指能将豆粒捏碎无硬心,取出晾凉,拌入面粉,使面粉均匀包裹在豆粒表层,厚度约3 cm平摊在苇席上,表面盖麻叶于阴凉通风处自然发酵,至菌丝布满豆粒表面且由白色变成黄绿色时,将曲料结块搓散,太阳下晒干即为成曲。

1.3.1.2 制酱方法

晒干的成曲除去表面的霉菌孢子,放入干净的坛子或缸中,加入打碎的西瓜瓢汁以及食盐、生姜、花椒等调味料密封,放在阳光下自然发酵,日晒夜露,20~30 d即可完成成为酱醅,既可单独佐餐也可拌炒调味之用。

1.3.2 样品制备

准确称取1.0 g(精确至0.01 g)西瓜豆酱于20 mL顶空样品瓶中,加入10 mL去离子水混合均匀,立即拧紧瓶盖,置于自动顶空进样器中。

1.3.3 自动顶空进样条件的选择

进样环体积1 mL,样品瓶加压压力15 kPa,加压时间0.20 min,充样时间0.20 min,充样平衡时间

0.05 min, 进针时间 0.20 min, 清扫时间 1.00 min, 载气: 氦气 (He)。

平衡温度、平衡时间、样品是否震动及样品基质都会影响样品中挥发性成分的逸出, 故本试验重点对这几个条件进行单因素试验进行考察。

1.3.3.1 平衡温度的选择

其他顶空条件不变, 将自动顶空进样器的平衡温度分别设定为 40、50、60、70、80、90 °C, 启动仪器对西瓜豆酱样品进行测定, 采集数据, 重复 3 次取平均值。

1.3.3.2 平衡时间的选择

其他顶空条件不变, 将自动顶空进样器的平衡时间分别设定为 10、20、30、40、50、60、70 min, 启动仪器对西瓜豆酱样品进行测定, 采集数据, 重复 3 次取平均值。

1.3.3.3 样品震动频率选择

其他顶空条件不变, 将顶空加热位样品瓶的震动频率分别设定为 0、2、4、6、8、10 次/秒, 启动仪器对西瓜豆酱样品进行测定, 采集数据, 重复 3 次取平均值。

1.3.3.4 氯化钠的添加量

其他顶空条件不变, 在样品瓶中分别加入不同质量的氯化钠 (0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g), 启动仪器对西瓜豆酱样品进行测定, 采集数据, 重复 3 次取平均值。

1.3.4 色谱-质谱条件

色谱条件: DB-WAX 柱子 (30 m×250 μm×0.25 μm), 载气氦气 (纯度为 99.999%), 流量 1.0 mL/min, 进样口温度 220 °C, 自动进样量为 1 mL, 分流比: 10:1。

升温程序: 40 °C 保持 8 min, 以 3 °C/min 升温至 85 °C, 保持 1 min, 以 5 °C/min 升温至 230 °C, 保持 12 min。

质谱条件: 电轰击电离 (EI) 源; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 电离能量: 70 eV; 传输线温度: 280 °C; 全扫模式, 扫描范围 (m/z): 50-500, 质谱检索图库: 美国国家标准与技术研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 标准谱库。

1.3.5 挥发性成分的定性定量

挥发性风味成分利用 MS 全离子扫描模式 (scan) 下的总离子流图谱, 采用随机 Xcalibur 工作站 NIST MS Search 2.0 标准谱库并结合参考文献

进行挥发性成分定性分析, 要求 SI 和 RSI 均大于 750, 才确定为该化合物。按峰面积归一化法计算各组分相对含量, 重复测定 3 次, 取平均值。

2 结果与分析

2.1 自动顶空进样条件的选择

2.1.1 平衡温度的选择

平衡温度对西瓜豆酱挥发性成分的影响, 结果见图 1。

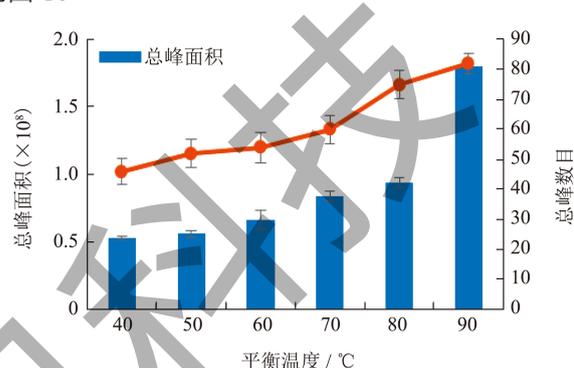


图 1 平衡温度对西瓜豆酱挥发性成分的影响

Fig.1 Effect of equilibrium temperature on volatile components of watermelon soybean paste

由图 1 可知, 随着平衡温度的升高, 挥发性物质总峰面积和总峰数目均持续增加, 呈递增趋势。这是由于温度升高加速了挥发性物质的分子运动速率, 有助于其从样品溶液扩散挥发。但如果温度过高, 大量水蒸汽从顶空部分进入色谱柱会影响色谱柱使用寿命, 所以本实验没有选择更高温度, 确定平衡温度为 90 °C。

2.1.2 平衡时间的选择

平衡时间对西瓜豆酱挥发性成分的影响, 结果见图 2。

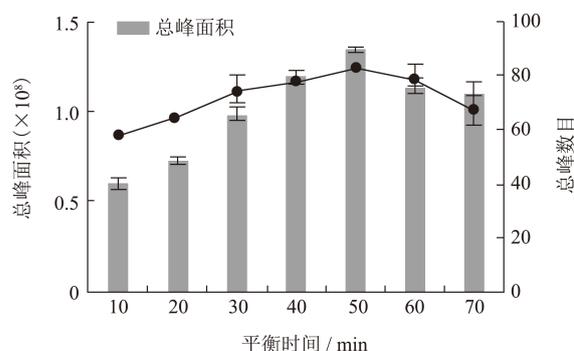


图 2 平衡时间对西瓜豆酱挥发性成分的影响

Fig.2 Effect of equilibrium time on volatile components of watermelon soybean paste

由图2可知,平衡时间10~50 min时总峰面积及总峰数目呈增长趋势,在50 min达到最高点后又降低。可能平衡时间较短时,样品中挥发性成分没有完全挥发;而平衡时间过长时,可能某些成分不稳定发生了氧化分解或聚合等副反应^[11]。故平衡时间选择为50 min。

2.1.3 样品震动频率选择

顶空加热位样品瓶的震动频率对西瓜豆酱挥发性成分的影响结果见图3。

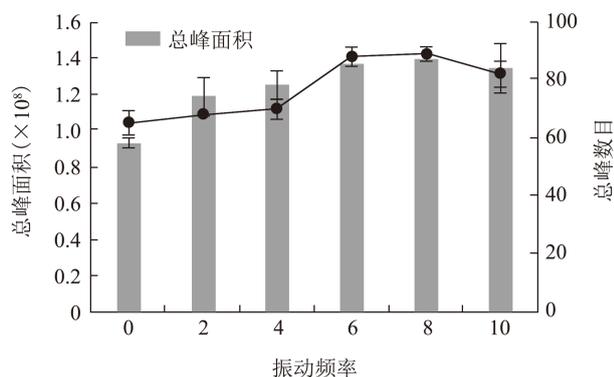


图3 震动频率对西瓜豆酱挥发性成分的影响

Fig.3 Effect of vibration frequency on volatile components of watermelon soybean paste

由图3可知,顶空加热位样品瓶的震动比不震动的总峰面积及总峰数目都有明显增加,震动频率在2~6次/s时总峰面积及总峰数目呈递增趋势,在6~8次/s时总峰面积及总峰数目增长平缓,但在震动频率10次/s时呈递减趋势。震动加速了挥发性成分的分子运动有利于分析物从样品溶液扩散至气相;但震动频率过高时,可能某些成分会粘附在顶空瓶壁或瓶盖上反而不利于其逸出。综合考虑,震动频率选择为6次/s。

2.1.4 氯化钠的添加量

样品瓶中氯化钠的添加量对西瓜豆酱挥发性成分的影响,结果见图4。

由图4可知,随氯化钠添加量的增加,总峰面积及总峰数目呈递减趋势,分析原因可能是传统自然发酵的西瓜豆酱中氯化钠含量较高,普遍在10%以上,过量的氯化钠使基质黏度增加,影响了挥发性成分的逸出。故本研究选择样品中不再额外添加氯化钠。

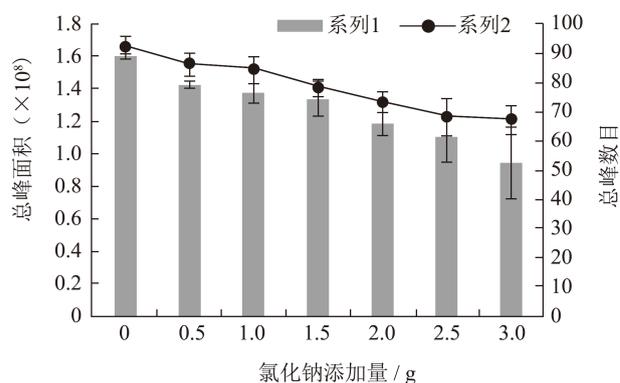


图4 氯化钠的添加量对西瓜豆酱挥发性成分的影响

Fig.4 Effect of sodium chloride on volatile components of watermelon soybean paste

2.2 较优条件下样品西瓜豆酱挥发性成分GC-MS分析结果

通过单因素试验获得HS-GC-MS测定西瓜豆酱挥发性成分的最佳条件。在此条件下测定的西瓜豆酱挥发性成分的总离子流色谱图见图5;通过NIST MS Search 2.0标准图谱库检索进行定性分析,采用峰面积归一法定量相对含量,结果见表1。

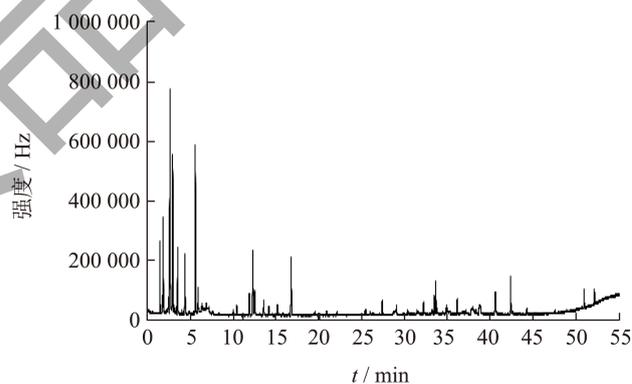


图5 西瓜豆酱挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.5 Total ion chromatogram of volatile components of watermelon soybean paste

由表1可知,传统发酵生产的西瓜豆酱挥发性成分有10类共82种,其中醇类12种,酯类10种,烯烃类14种,醛类6种,酮类8种,醚类4种,酸类1种,烷烃类10,含N化合物7种和其他类10种。相对含量较高的是烯烃类、醛类和醇类,分别为23.848%、22.537%和19.743%,三者之和占总量的66.12%,其次是酯类和酮类,分别占11.945%和6.839%。

表 1 西瓜豆酱中鉴定出的挥发性化合物及相对含量

Table 1 Volatile compounds and relative contents of them identified in watermelon soybean paste

类型	序号	中文名称	英文名称	保留时间/min	相对含量/%
酯类	1	乙酸异丙烯酯	Isopropenyl acetate	1.86	4.854
	2	乙酸乙酯	Ethyl acetate	2.37	0.367
	3	乙酸乙烯酯	Vinyl Acetate	3.56	3.463
	4	4-羟基丙烯酸丁酯	4-hydroxy Butyl acrylate	4.22	0.084
	5	3-脱氧-D-甘露内酯	3-deoxy-D-mannitol lactone	5.45	0.209
	6	亚硝酸 1-甲基丙酯	1-Methylpropyl Nitrous acid	8.34	0.132
	7	异丙基五(三甲基硅基)二正硅酸酯	Isopropylpenta (Trimethylsilyl group) di-n-Silicon alkoxide	29.06	1.378
	8	苯甲酰对氟苯甲酸酯	Benzoyl p-fluorobenzoate	35.26	0.286
	9	8-甲基壬酸酯	8-Methyl Nonoate	44.25	0.349
	10	过氧乙酸 1-氰基-1-[2-(2-苯基-1,3-二氧戊环-2-基)乙基]戊基酯	Peracetic acid 1-cyano-1-[2-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl) ethyl] amyl ester	50.95	0.823
醇类	1	顺-1-环戊烯-3,4-二醇	Cis-1- Cyclopentene-3,4-diol	2.21	0.201
	2	乙醇	ethanol	2.96	10.454
	3	4-(1-甲基乙氧基)-1-丁醇	4-(1-methylethoxy)-1-butanol	3.36	0.324
	4	4-氨基-1-戊醇	4-Nitro-1-pentanol	6.37	2.046
	5	2-氟-3-羟基-a[(甲氨基)甲基]-苯甲醇	2-Fluoro-3-hydroxy-a[(methylazo)methyl]-Benzyl alcohol	6.89	1.241
	6	1,3,3-三甲基-2-氧杂双环[2,2,2]辛烷;(桉叶油醇)	1,3,3-trimethyl-2-oxabicyclo [2,2,2] octane;(Eucalyptol)	12.55	2.017
	7	6-氨基-2-甲基-2-庚醇	6-Amino-2-methyl-2-heptanol	18.64	0.055
	8	1-十二烯-3-醇	1-Dodecene-3-ol	25.47	0.263
	9	2-甲基-6-庚烯-1-醇	2-Methyl-6-hepten-1-ol	33.22	0.19
	10	4-异丙基-a-二甲苯基苯甲醇	4-isopropyl-a-dimethyl Benzyl alcohol	38.31	0.618
	11	1H-茛-1-醇	1H indene-1-ol	40.6	2.289
	12	1,3: 2,5-二亚甲基-1-鼠李糖醇	1,3:2,5-dimethylene-1-rhamnosol	48.86	0.045
烯炔类	1	7-乙氧基-3-庚烯	7-ethoxy-3-heptene	3.15	0.485
	2	三环烯	tricyclene	4.05	0.204
	3	3,6,6-三甲基-双环(3.1.1)庚-2-烯	3,6,6-trimethyl bicyclic (3.1.1)hept-2-ene	4.4	3.679
	4	莰烯	camphene	5.61	9.225
	5	对薄荷-1(7),3-二烯	Menthol-1(7), 3-diene	10.03	0.33
	6	β -月桂烯、香叶烯	β -Laurene, Myrcene	10.44	0.733
	7	右旋萜二烯	D-terpenadiene	11.91	1.572
	8	β -水芹烯	phellandrene	12.31	4.908
	9	3-甲基-6-(1-甲基亚乙基)-环乙烯	3-Methyl-6-(1-methylethylidene)-Cycloethylene	16.51	0.115
	10	5-(1,5-二甲基-5-己烯)-2-甲基-1,3-环己二烯	5-(1,5-dimethyl-5-hexene)-2-methyl-1,3-cyclohexane	33.65	1.544
	11	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)双环[3,1,1]庚-2-烯	2,6-Dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl) bicyclic [3,1,1] hept-2-ene	33.79	0.267
	12	(2,E)- α -金合欢烯	(2,E)- α -Leucaene	34.45	0.149
	13	雪松烯	Cedrene	34.83	0.314
	14	1,3,5,6,7-五甲基双环[3,2,0]庚烷-2,6-二烯	1,3,5,6,7-pentamethylbicyclic [3,2,0] heptane-2,6-diene	36.82	0.323

续表 1

类型	序号	中文名称	英文名称	保留时间/min	相对含量/%
醛类	1	乙醛	acetaldehyde	1.48	3.842
	2	3-甲基丁醛(异戊醛)	3-Methylbutyaldehyde (Isovaleraldehyde)	2.66	16.351
	3	5-(2-氨基乙基)-1H-咪唑-2-碳醛	5-(2-aminoethyl)-1H-imidazole-2-carbofural	6.76	0.136
	4	(2E,4E)-2,4-庚二烯-6-炔醛	(2E,4E)-2,4 heptadiene-6-propanal	27.4	0.706
	5	3-苄氧基-2-氟-4-甲氧基苯甲醛	3-Benzoyloxy-2-fluoro-4-neneneba methoxy Benzaldehyde	31.49	0.598
	6	5-苯甲酰氧基戊醛	5-Benzoyloxyvaleraldehyde	34.93	0.904
酮类	1	3-羟基环己酮	3-hydroxy Cyclohexanone	1.77	0.923
	2	6,10-二甲基-5,9-十二烯-2-酮	6,10-dimethyl-5,9-dodecadien-2-one	2.48	1.102
	3	10-[(二甲氨基)甲基]4-乙基-4,9-二羟基-1H-吡喃(3',4':6,7)吲哚-[1,2-b]-喹啉-3,14(4H,12H)-二酮	10-[(dimethylamino) methyl] 4-ethyl-4,9-dihydroxy-1H-pyran (3',4':6,7) indole - [1,2-b] quinoline-3,14 (4H,12H) - dione	7.64	0.463
	4	3-氨基恶唑烷-2-酮	3-Amino Oxazolidine 2-one	11.5	0.043
	5	3,3-二甲基-4-(甲基氨基)-2-丁酮	3,3-dimethyl-4-(methylamino)-2-butanone	15.83	0.095
	6	3-羟基-2-丁酮	3-hydroxy-2-butanone	16.79	4.008
	7	3-叔丁基-5-氯-2-羟基二苯甲酮	3-tert-butyl-5-chloro-2-hydroxybenzophenone	36.95	0.17
	8	6-丙基四氢-2-氢-噻喃-2-酮	6-Propyltetrahydro-2-hydro-thian-2-one	49.05	0.035
醚类	1	二甲基二硫醚	dimethyl disulfide	5.92	1.409
	2	4-烯丙基苯甲醚(茴香脑)	4-neneneba allyl Anisole	32.23	0.505
	3	对丙烯基茴香醚(大茴香脑)	P-propenylanisole (Anethole)	36.14	0.675
	4	12-三氟甲基-3,6,9-三乙二醇丁基醚	12-trifluoromethyl-3,6,9-triethylene glycol butyl ether	50.68	0.145
酸类		5-叔丁氧基苯-2-羧酸	5-tert butoxybenzene-2- carboxylic acid	15.38	0.086
烷烃类	1	2,3-环氧-4,4-二甲基戊烷	2,3-epoxy-4,4-dimethylpentane	13.59	1.175
	2	8,9,9,10,10,11-六氟-4,4-二甲基-3,5-二氧杂环[5,4,1,0(2,6),0(8,11)]十二烷	8,9,9,10,10,11 Hexafluoro-4,4-dimethyl-3,5-dioxane [5,4,1,0(2,6),0(8,11)] dodecane	19.59	0.241
	3	十六甲基环六硅氧烷	Hexamethylcyclohexane	22.14	0.172
	4	1,2-环氧-5-甲基乙烷	1,2-Epoxy-5-methylethane	30.37	0.158
	5	2-三氟乙酰氧基十三烷	2-Trifluoro Acetoxy group Tridecane	30.47	0.075
	6	1-乙基-3-乙烯-金刚烷	1-Ethyl-3-ethylene Adamantane	33.32	0.066
	7	十六甲基环八硅氧烷	Hexamethylcyclooctasiloxane	33.49	0.845
	8	3-三氟乙酰十二烷	3-trifluoroacetyldodecane	33.92	0.047
	9	四氨基乙基环十二硅氧烷	Tetraaminoethylcyclododecylsiloxane	37.15	0.224
	10	1-乙基-1(1-环丁烯基乙基)环丁烷	1-Ethyl-1 (1-neneneba cyclobutenylethyl) Cyclobutane	47.55	0.101
含N化合物	1	N,N-二氨基甲酰肼	N, N-diamino Formylhydrazine	4.9	0.278
	2	N-三氟乙酰基-0,0,0-三甲基硅-三氟乙酰胺	N-trifluoro Acetyl group-0,0,0-trimethylsilyl-tri Fluoroacetamide	13.15	0.149
	3	1-金刚烷乙胺	1-neneneba adamantane ethylamine	14.57	0.147
	4	氨基甲酰肼	Amino Formylhydrazine	15.03	0.036
	5	N-[(4-羟基)氯苯基]-苯乙胺	N-[(4-hydroxy) hydrochloronaoyl]-Phenethylamine	15.19	0.682
	6	2-甲酰胺	2-Formamide	19.44	0.077
	7	1,1,3,3-四甲基硫脲	1,1,3,3-tetramethylthiourea	37.97	1.888

续表 1

类型	序号	中文名称	英文名称	保留时间/min	相对含量/%
	1	2-正戊基呋喃	2-n-pentylfuran	14.2	0.599
	2	二甲硫基磷	Dimethylthiophosphate	20.9	0.239
	3	5-羧基嘧啶	5-Carboxypyrimidine	25.34	0.191
	4	4,4'-双三唑	4,4'-Bistriazole	25.97	0.22
其他	5	5,7-二乙基-5,6-萘二烯-3-炔	5,7-Diethyl-5,6-Quinodien-3-yne	26.3	0.101
	6	3-甲基-2-(2-氧丙基)呋喃	3-Methyl-2-(2-oxopropyl) furan	26.91	0.048
	7	2-氨基-5-[(2-羧基)乙烯基]-咪唑	2-Amino-5-[(2-carboxyl) vinyl]-imidazole	32.95	0.188
	8	1,2-苯并异噻唑	1,2-Benzo Isothiazole	38.86	1.881
	9	2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉	2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline	42.38	2.073
	10	4,8-二甲基喹啉	4,8-Dimethylquinoline	42.57	0.367

2.2.1 烯烃类化合物

西瓜豆酱中检测出烯烃类化合物 14 种, 总含量为 23.848%, 其中含量较高的是苧烯 9.225%、 β -水芹烯 4.908%、D-柠檬烯 1.572%。苧烯有类似樟脑香气, β -水芹烯具有近似胡椒、柑橘果香^[12]; D-柠檬烯有类似柠檬香气, 具有良好的镇咳、祛痰、抑菌作用。

2.2.2 醛类化合物

西瓜豆酱中检出的醛类物质 6 种, 相对含量占到了总挥发性成分的 22.537%, 其中含量最高的是 3-甲基丁醛 16.351%。3-甲基丁醛具有果香和脂香, 有资料显示^[13]3-甲基丁醛是酱油关键香气活性物质。

2.2.3 醇类化合物

检出的醇类化合物有 12 种, 占西瓜豆酱总挥发性成分的 19.743%, 其中含量较高的依次为乙醇、1H-萘-1-醇、4-氨基-1-戊醇、桉叶油醇, 含量占醇类总量的 85%。乙醇具有清爽香气, 是乙基酯类风味物质产生的重要底物, 已被证实对豆酱风味具有很重要的作用^[14]; 桉叶油醇有樟脑气息和清凉的草药香味。

2.2.4 酯类化合物

西瓜豆酱中检测出 10 种酯类化合物, 占西瓜豆酱挥发性成分的 11.945%, 其中含量较高的是乙酸异丙酯 4.854% 和乙酸乙烯酯 3.463%, 占酯类总量的 69.6%。乙酸异丙酯具有水果香, 稀释后有苹果香气; 乙酸乙烯酯有甜的醚香味, 乙酸乙酯有甜味, 有浓郁果香味。

2.2.5 酮类化合物

西瓜豆酱中共检测出 8 种酮类化合物, 占挥发性成分的 6.839%, 其中含量最高的是 3-羟基-2-

丁酮 4.008%, 它具有强烈的奶油、脂肪香气^[15], Leejeerajumnean 等^[16]研究发现纳豆中的主要风味物质为 3-羟基-2-丁酮, 纳豆是细菌型发酵的代表, 说明在西瓜豆酱发酵过程中有细菌型微生物参与。

2.2.6 醚类化合物

醚类化合物检出 4 种, 相对含量 2.734%, 其中较高的是二甲基二硫醚 1.409%、茴香脑 0.505% 及大茴香脑 0.675%, 三者占醚类总量的 95%。二甲基二硫醚具有洋葱、大蒜样气味, 在西瓜汁及西瓜发酵液中也都有检测到, 是瓜类的重要香气物质^[17], 推测二甲基二硫醚是西瓜豆酱区别于其他黄豆酱的特征性风味物质。茴香脑、大茴香脑带有甜味, 有茴香的特殊香气, 推测是西瓜豆酱加工中加入了茴香八角等香辛料的原因。

2.2.7 烷烃类化合物

西瓜豆酱中检测出的烷烃类化合物 10 种, 总含量为 3.104%。虽然烷烃检出种类及含量都不少, 但是它们大多数不具有香味^[18], 风味阈值较高^[19], 所以对西瓜豆酱风味的实际贡献并不大。

2.2.8 酸类及其他化合物

本研究检出的酸类物质较少。其他化合物 10 种, 其中包括一些具有呈香作用的呋喃、喹啉类化合物, 如 2-戊基呋喃, 有豆香、果香、青香及类似蔬菜的香味^[20], 4,8-二甲基喹啉有类似茴香油和苯甲醚气味, 在其他豆酱中均有被检测到^[21]。

2.2.9 含N化合物

本研究检出了 7 种含 N 化合物, 相对含量为 3.257%, 分属于乙胺、苯乙胺、甲酰胺、乙酰胺、组胺、氨基脲等之类, 一般有氨味或对人体有毒害

作用^[22], 导致产品有潜在不安全因素, 还需进一步研究其形成因素及控制方法。

3 结论

本研究以河南传统发酵的西瓜豆酱为研究对象, 采用自动顶空进样-气质联用法测定其挥发性风味成分, 并通过单因素试验分别考察了自动顶空进样器平衡温度、平衡时间、震动频率及样品氯化钠的添加量对挥发性成分的影响。结果表明, 平衡温度 90 ℃, 平衡时间 50 min, 震动频率 6 次/s, 不添加氯化钠为测定较优条件。在此条件下, 鉴定出自然发酵西瓜豆酱中挥发性成分有 10 类共 82 种, 其中醇类 12 种, 酯类 10 种, 烯烃类 14 种, 醛类 6 种, 酮类 8 种, 醚类 4 种, 酸类 1 种, 烷烃类 10, 含 N 化合物 7 种和其他 10 种。相对含量较高的是烯烃类、醛类和醇类, 分别为 23.848%、22.537% 和 19.743%, 三者之和占挥发性成分总量的 66.12%, 其次是酯类和酮类, 分别占 11.945% 和 6.839%, 它们对传统西瓜豆酱的特征风味起着至关重要的作用。

此外, 本研究检测到一些生物胺类化合物, 可能导致西瓜豆酱存在潜在的不安全因素, 还需时一步深入研究其形成因素及控制方法, 提高传统西瓜豆酱的食用安全性。

参考文献

- [1] 李丽民,张彦茹,吴瑞华,等.西瓜豆酱的生产工艺[J].大连工业大学学报,2010,29(3):175-177.
- [2] 张鹏飞,乌日娜,武俊瑞.传统发酵大豆制品挥发性成分和微生物多样性的研究进展[J].中国酿造,2018,37(12):1-6.
- [3] 王婷婷,贾娟.传统西瓜豆酱中的香气成分研究[J].中国调味品,2019,44(2):137-140.
- [4] 乔鑫,付雯,乔宇等.豆酱挥发性风味物质的分析[J].食品科学,2011,32(2):222-226.
- [5] 赵建新,戴小军,田丰伟,等.气相-嗅闻法分析传统豆酱风味活性物质[J].食品科学,2009,30(20):394-397.
- [6] 邱珊莲,李海明,张少平,等.炉温和平衡时间对HS-GC-MS分析戴云山羊肉挥发性物质的影响[J].江苏农业科学,2021,49(17):166-171.
- [7] 孙文佳,汪廷彩,雷毅,等.基于静态顶空-气质联用法分析酱香型白酒空杯香气成分[J].中国酿造,2021,40(11):93-97.
- [8] 李紫薇,李芳,粟有志,等.自动顶空进样-气相色谱-质谱法测定熏衣草中挥发性成分[J].分析科学学报,2020,36(3):395-399.
- [9] 程碧君,李天娇.顶空-气质联用对芹菜叶粉贮藏过程中挥发性成分变化研究[J].食品研究与开发,2020,41(15):46-50.
- [10] 田卉玄,杨瑞琦,邹慧琴,等.电子鼻与HS-GC-MS技术快速鉴别肉豆蔻霉变过程中气味变化及其物质基础[J].中国中药杂志,2021,46(22):5853-5860.
- [11] 庞惟俏,姜雪,郭德军.野生蓝莓果蔬汁及其发酵果酒挥发性成分分析[J].中国酿造,2017,36(1):180-185.
- [12] 张蓓,马晓华,朱智志,等.芫荽籽挥发性成分的分析研究[J].中国调味品,2021,46(2):139-141.
- [13] 赵谋明,蔡宇,冯云子,等.HS-GC-MS/联用分析酱油中的香气活性化合物[J].现代食品科技,2014,30(11):204-213.
- [14] 李红玫,刘忠华.豆瓣酱发酵工艺的优化[J].中国调味品,2012,37:65-70.
- [15] 赵驰,李治华,董玲,等.豆瓣酱在不同油温下挥发性成分分析[J].中国调味品,2020,45(2):149-153.
- [16] LEEJEERAJUMNEAN A, DUCKHAM S C. Volatile compounds in bacillus fermented soybeans [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2001, 81(5): 525-529.
- [17] BAUCHOT A D, MOTTRAM D S, DODSON A T, et al. Effect of aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase antisense gene on the formation of volatile esters in cantaloupe charentaismelon (*Cv.Vedrandais*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998, 46(11): 4787-4792.
- [18] 胡见曙.食品风味化学中的美拉德反应[J].无锡轻工业学院学报,1989,8(2):85-90.
- [19] 董丹,王猛,车振明,等.甜瓣子发酵不同时期挥发性风味物质组成分析[J].中国酿造,2015,34(6):139-144.
- [20] 黄明泉,韩书斌,孙宝国,等.固相微萃取/气质联机分析郟县豆瓣酱挥发性香成分的研究[J].食品与发酵工业,2009,35(4):147-152.
- [21] 赵建新,顾小红,刘杨岷,等.传统豆酱挥发性风味化合物的研究[J].食品科学,2006,27(12):684-687.
- [22] 张菁.黄豆酱发酵过程中生物胺形成的影响因素研究[D].天津:天津科技大学,2014.