

不同盐浓度东北农家酱挥发性风味物质的差异分析

刘东傲, 解双瑜, 李 智, 李天一, 彭 媛, 孙 波

Analysis on the Difference of the Volatile Flavor Compounds of Northeast Farmhouse Soybean Paste with Different Salt Concentrations

LIU Dongao, XIE Shuangyu, LI Zhi, LI Tianyi, PENG Yuan, and SUN Bo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022010003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电子鼻和气质联用评价煮制方式对香菇汤挥发性风味物质的影响

Effect of Cooking Methods on Volatile Flavor Compounds in *Lentinus edodes* Soups Analyzed by Electronic Nose and SPME-GC-MS
食品工业科技. 2020, 41(20): 6-11,19

电子鼻结合气相-离子迁移谱联用技术分析兰茂牛肝菌气调贮藏期间挥发性风味物质的变化

Changes in Volatile Compounds of *Lanmaoa asiatica* during Controlled Atmosphere Storage Using Electronic Nose Combined with Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy
食品工业科技. 2021, 42(21): 111-117

基于电子鼻与SPME-GC-MS法分析咸鲛鱼加工过程挥发性风味成分变化

Analysis of Volatile Flavor Compounds Changes during Salted Spanish Mackerel Processing by Electronic Nose and SPME-GC-MS
食品工业科技. 2018, 39(24): 266-272

电子鼻结合顶空固相微萃取-气质联用法分析微生物脂肪酶对猪肉风味的影响

Analysis of the effect of microbial lipase on pork flavor by electronic nose combination HS-SPME-GC-MS
食品工业科技. 2017(22): 246-252

基于电子鼻和HS-SPME-GC-MS技术解析乌牛早茶的挥发性风味物质

Volatile Flavor Compounds of Different Wu Niuzao Leaves and Different Heating Temperatures Based on Electronic Nose and GC-MS
食品工业科技. 2018, 39(14): 223-230

响应面法优化HSPMEGCMS法检测猪肉中挥发性风味物质

Optimization of the HS-SPME-GC-MS Technique for Determination of Volatile Flavor Compounds in Pork by Response Surface Methodology
食品工业科技. 2021, 42(6): 252-259



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘东傲, 解双瑜, 李智, 等. 不同盐浓度东北农家酱挥发性风味物质的差异分析 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(19): 356–363. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022010003

LIU Dongao, XIE Shuangyu, LI Zhi, et al. Analysis on the Difference of the Volatile Flavor Compounds of Northeast Farmhouse Soybean Paste with Different Salt Concentrations[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(19): 356–363. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022010003

· 分析检测 ·

不同盐浓度东北农家酱挥发性风味物质的 差异分析

刘东傲¹, 解双瑜^{1,*}, 李 智¹, 李天一², 彭 媛¹, 孙 波^{1,*}

(1. 东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030;

2. 芜湖职业技术学院食品与生物工程学院, 安徽芜湖 241002)

摘 要: 本文研究了东北农家酱发酵过程中盐浓度对其挥发性风味物质的影响。采用顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用技术 (HS-SPME-GC-MS) 与电子鼻技术对不同盐浓度 (8%、10%、12%) 东北农家酱发酵过程中 (0、30、60 d) 挥发性风味物质的变化与风味特征进行检测, 同时通过 PCA 与聚类分析对样品间的差异性进行统计分析。HS-SPME-GC-MS 检测结果表明, 发酵 0 d 时 OAV $\geq$ 0.1 的风味物质有 2 种; 发酵 30 d 时 8%、10% 与 12% 盐浓度样品其 OAV $\geq$ 0.1 的风味物质分别增加至 12、8 和 8 种, 发酵 60 d 时 8%、10%、12% 盐浓度样品其 OAV $\geq$ 0.1 的风味物质分别增加至 19、11 和 10 种。且大部分风味物质的 OAV 值都随着盐浓度的增加而减小。这表明盐浓度对其挥发性风味物质的种类与含量都会产生影响。电子鼻检测结果表明, 盐浓度的增加会促进有机硫化化合物的产生, 抑制烷烃类、醇类与氯化物类化合物的产生; 随发酵时间的增加甲基类、醇类、醛酮类化合物会相应增加而氨基物质、短链烷烃与有机硫化物会相应减少。PCA 与聚类分析结果表明, 发酵 0 d 时不同盐浓度样品之间差异很小; 而随发酵时间的增加不同盐浓度样品之间的差异会越来越大。综上所述, 盐浓度对东北农家酱中的挥发性风味成分会产生显著影响。

关键词: 东北农家酱, 不同盐浓度, 顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用技术, 挥发性风味物质, 电子鼻

中图分类号: TS264.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)19-0356-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022010003

本文网刊:



Analysis on the Difference of the Volatile Flavor Compounds of Northeast Farmhouse Soybean Paste with Different Salt Concentrations

LIU Dongao¹, XIE Shuangyu^{1,*}, LI Zhi¹, LI Tianyi², PENG Yuan¹, SUN Bo^{1,*}

(1. College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2. Department of Food and Biological Engineering, Wuhu Institute of Technology, Wuhu 241002, China)

Abstract: This paper studied the influence of salt concentration on the volatile flavor compounds during the fermentation of Northeast farmhouse soybean paste. HS-SPME-GC-MS combined with electronic nose technology were used to analyze the changes of volatile flavor substances and flavor characteristics of soybean paste with different salt concentrations (8%, 10%, 12%) during the fermentation process (0, 30, 60 d). The differences between samples were statistically analyzed through PCA and cluster analysis. The results of HS-SPME-GC-MS showed that there were 2 flavors with OAV $\geq$ 0.1 at 0 days of fermentation. At the time of 30 days, 8%, 10% and 12% salt concentration samples of flavor substances with OAV $\geq$ 0.1 increased to 12, 8 and 8, respectively. At the time of 60 days, 8%, 10% and 12% salt concentration samples of the flavor substances with OAV $\geq$ 0.1 increased to 19, 11 and 10, respectively. And the OAV values of most flavor

收稿日期: 2022-01-04 +并列第一作者

作者简介: 刘东傲 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工及贮藏工程, E-mail: LDA1995@163.com。

解双瑜 (1994-), 女, 硕士, 实习研究员, 研究方向: 农产品加工及贮藏工程, E-mail: xiesy12345@163.com。

* 通信作者: 孙波 (1962-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 农产品加工及贮藏工程, E-mail: bosun1962@163.com。

substances decreased with the increase of salt concentration. This indicated that salt concentration affected the type and content of volatile flavor compounds. The results of the electronic nose showed that the increase in salt concentration would promote the production of organic sulfur compounds and inhibit the production of alkanes, alcohols and hydride compounds. With the extension of the fermentation time, the methyl, alcohol, aldehyde and ketone compounds in the soybean paste would gradually increase, while the ammonia, short-chain alkanes and organic sulfides would gradually decrease. The results of PCA and cluster analysis showed that the difference between samples with different salt concentrations fermented for 0 days was very small, and with the extension of the fermentation time, the difference between the soybean paste with different salt concentrations would become more and more significant. To sum up, the salt concentration has a significant effect on the volatile flavor components in the Northeast farmhouse soybean paste.

Key words: Northeast farmhouse soybean paste; different salt concentrations; HS-SPME-GC-MS; volatile flavor compounds; electronic nose

东北农家酱是我国东北地区的一种传统发酵食品,它是以大豆、食盐与水为原料经过自然发酵形成的半固态调味品^[1]。由于其生产过程是在开放环境中进行的,因此原料与环境中的大量微生物菌群都会进入其中参与发酵过程^[2-4]。其中许多不同种类的有益微生物菌群利用自身增殖与代谢过程中所产生的丰富酶类经过一系列复杂的生理生化反应将大豆原料中的蛋白质、碳水化合物等大分子物质部分地进行生物降解分解成小分子的多肽、游离氨基酸、还原糖类等物质,同时也完成了酒精的发酵,有机酸、高级醇和酯的形成等发酵过程,从而形成农家酱的独特风味^[5-6]。但是在这个发酵过程中也会有许多有害微生物菌群与有益微生物竞争营养物质并产生具有不良风味甚至有食品安全风险的代谢产物。因此在实际生产中通常采用添加一定浓度食盐的方式来控制这些微生物菌群的增殖与代谢活动。然而当食盐的添加量过低时,食盐对有害微生物菌群不能起到有效的抑制作用^[7-8],进而无法控制其不良风味代谢产物的生成。当食盐添加量过高时,虽然能够有效抑制有害微生物菌群的增殖与代谢活动,但同时也会在一定程度上抑制有益微生物菌群增殖与代谢活动,不利于其产品风味的形成,同时也不符合现代人对于低盐健康食品的追求^[9-10]。因此在东北农家酱的发酵过程中对食盐的添加量精准控制是至关重要的。

气相色谱-质谱(GC-MS)分析是目前在食品挥发性成分的定性与定量分析中应用最广泛的分析手段之一^[11]。其在食品中可用于产品质量控制^[12]、加工产品成分鉴定^[13]、样品差异性分析^[14]等方面,在发酵豆制品中也有非常广泛的应用^[15-17]。电子鼻是一种模拟人体生理嗅觉的智能感官分析设备^[18],在各种食品的气味评价中均有广泛的应用^[19-20]。与 GC-MS 相比,电子鼻的操作更加简便,数据结果稳定,但电子鼻无法对挥发性风味物质的具体成分进行分析。而近年来,气相色谱-质谱结合电子鼻技术对食品的风味进行研究已成为一个热门课题^[21-23],其中也包括在部分豆酱类产品中的应用^[24]。然而目前联用技术在豆酱类产品挥发性风味物质研究中的应用仍然较少,一般都采用单一仪器分析的方式,且研究内容大多围绕发酵过程中风味的监控与不同产品之间

的差异分析^[1, 25]。鲜少有围绕盐浓度对豆酱类产品挥发性风味物质影响的研究。

基于此,本文通过 HS-SPME-GC-MS 对不同盐浓度东北农家酱发酵过程中挥发性风味物质进行检测并结合电子鼻研究其风味特征变化;同时利用主成分分析(PCA)和聚类分析等多元统计手段对不同样品之间的差异性进行分析。其目的是对食盐在东北农家酱发酵过程中挥发性风味物质生成所产生的影响进行初步探究,为未来低盐化东北农家酱工业生产提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

大豆 黑龙江农垦北安管理局红星农场;盐 中盐天津市长芦盐业有限公司;对甲氧基苯甲醛内标(纯度 $\geq 98\%$) 美国 Sigma-Aldrich 公司。

XZG-3-A 旋转蒸锅 温州市博泰机械科技有限公司;GC-2014AFSPL 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司;50/30 μm 固相微萃取三相头(DVB/CAR/PDMS) 上海安谱科学仪器有限公司;PEN3 型便携式电子鼻 德国 Airsense 公司;LG10-2.4A 高速离心机 北京医用离心机厂;FA2004 分析天平 上海衡平仪器仪表厂。

1.2 实验方法

1.2.1 东北农家酱的生产工艺流程 大豆→除杂→浸泡→煮豆→卡块→制曲→曲块入酱缸→加盐水→发酵→打耙、晒酱→灌装封袋→杀菌→成品。

操作要点:室温下将除杂后的大豆在泡豆池中用自来水浸泡 8~12 h 至充分膨胀无硬芯,送入旋转蒸锅中进行加压蒸煮,蒸煮条件:压力为 0.15 MPa、时间为 30 min。蒸煮结束后进行粉碎并使用模具卡块制成 30 cm $\times$ 20 cm $\times$ 10 cm、重约 6 kg 的曲块。再用牛皮纸包裹后置于温度:18 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度:60% RH 的曲室中约 60 d 制成成熟酱曲。选择 9 个 150 kg 的酱缸,在每个酱缸中加入 30 kg 粉碎后的成熟酱曲与 70 kg 水,然后分别按酱曲与水总量的 8%(W/W)、10%、12% 的比例加盐,每个盐浓度 3 个酱缸。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行自然发酵,每天上、下午各打耙一次,60 d 后发酵结束。上述发酵生产过程均在黑龙

江农垦北安管理局红星农场北大荒亲民有机食品有限公司东北农家酱生产车间完成。

1.2.2 东北农家酱发酵过程中的样品采集 发酵 0、30、60 d 时在酱缸同一位置进行取样,每次取样量均为 200 g。将上述所有样品按表 1 进行编号后在 -18 ℃ 条件下密封保存并用于 GC-MS 与电子鼻进行检测分析。

表 1 东北农家酱样品编号

Table 1 Sample number of Northeast farmhouse soybean paste

编号	盐浓度(%)	采样时间(d)
LS1	8	0
LS2	8	30
LS3	8	60
MS1	10	0
MS2	10	30
MS3	10	60
HS1	12	0
HS2	12	30
HS3	12	60

1.2.3 东北农家酱挥发性风味物质的收集与分析

1.2.3.1 顶空固相微萃取 分别取样品 5.0 g 加入 20 mL 样品瓶并加入 1% 的对甲氧基苯甲醛内标溶液 20 μ L,将样品瓶放入 60 ℃ 的水浴中平衡 10 min;将老化 6 min 的 50/30 μ m(DVB/CAR/PDMS)萃取针头插入样品瓶,将石英纤维头暴露于样品瓶的顶空气体中,60 ℃ 恒温水浴萃取 30 min 后,插入 GC-MS 的进样器于 250 ℃ 条件下解析 1 min,同时启动仪器采集数据^[26]。

1.2.3.2 气相色谱-质谱检测 色谱条件:进样口温度 250 ℃,载气 He,流速 1.0 mL/min。采用程序升温方式,由室温升至 80 ℃ 保持 2 min,然后以 4 ℃/min 升至 180 ℃ 在此温度下保持 3 min,再以 5 ℃/min 升至 230 ℃,保持 5 min,不分流进样。

质谱条件:MS 离子源在 225 ℃ 全扫描,电离方式:EI,电子能量 70 eV;扫描质量范围:50~500 amu^[7]。

1.2.3.3 挥发性风味物质定性、定量方法及气味活性值分析 挥发性风味物质的定性分析:利用计算机对采集到的质谱图进行检索,辅助人工解析图谱,与 NIST02.L 标准谱库进行对照匹配。

挥发性风味物质的定量分析:根据内标物的浓度、样品中各组分的峰面积与内标峰面积的比值,通过下列公式计算农家酱样品中各组分的含量^[27]。

$$C = \frac{A_x \times C_0 \times V}{A_0 \times m}$$

式中: C 为待测东北农家酱挥发性成分含量(μ g/kg); A_x 为待测东北农家酱的峰面积(AU/min); C_0 为内标物的质量浓度(μ g/ μ L); A_0 为内标的峰面积(AU/min); V 为内标的加样量(μ L); m 为样品质量(kg)。

OAV 分析:采用 OAV 评价各化合物对样品总

体风味的贡献; $OAV \geq 1$ 的组分为样品的关键风味物质, $0.1 \leq OAV < 1$ 的组分对样品的总体风味具有重要的修饰作用^[28]。风味阈值通过查阅文献,按下式计算 OAV 值:

$$OAV = \frac{C}{T}$$

式中: C 为挥发性化合物含量(μ g/kg); T 为该化合物的察觉阈值(μ g/kg)。

1.2.4 东北农家酱电子鼻检测

1.2.4.1 样品前处理方法 称取 5 g 东北农家酱样品于 20 mL 电子鼻样品瓶中,然后置于 55 ℃ 下水浴加热 20 min, 25 ℃ 下平衡 10 min 后插入电子鼻探头对东北农家酱样品中挥发性风味物质进行采集,并由 10 个金属氧化电极对其进行数据采集和分析^[29]。

1.2.4.2 电子鼻检测方法 表 2 为 PEN3 型便携式电子鼻传感器性能描述。测试条件:样品测试时间 75 s,采集周期 1.0 s;载气为高纯空气,流速 150 mL/min,顶空注射体积 500 μ L,注射速度 500 μ L/s,注射总体积 2.5 mL,平行测定 3 次,清洗时间 120 s,内部流量 300 mL/min,样品流量 300 mL/min。电子鼻检测器经校准后,将前处理好的样品按顺序放入电子鼻样品托盘中进行分析。

表 2 电子鼻传感器性能描述

Table 2 Electronic nose sensor performance description

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化物很灵敏
3	W3C	氨水,对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲烷灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对乙醇灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏

1.3 数据处理

每个样品试验均独立重复三次。单因素方差分析与显著性分析采用 SPSS 22(IBM, 美国)进行($P < 0.05$);主成分分析(principal components analysis, PCA)采用 SIMCA-P+13 软件(Umetrics, 瑞典)进行并绘图;聚类分析与相关性分析采用 R version 4.1.2 (Bird Hippie)及 Origin 2021 进行并绘图。

2 结果与分析

2.1 不同盐浓度东北农家酱样品中挥发性风味物质分析

采用 HS-SPME-GC-MS 联用技术对发酵过程中不同盐浓度东北农家酱进行挥发性风味物质检测,共鉴定出挥发性化合物 67 种,它们在不同盐浓度东北农家酱样品中的组成如图 1 所示。其中,酯类物质 18 种,酸类物质 14 种,醇类物质 13 种,萜烯类物

质 5 种, 酚类物质 4 种, 杂环类物质 4 种, 酮类物质 4 种, 醛类物质 3 种, 硫醚类物质 2 种。而 $OAV \geq 0.1$ 的风味物质有 20 种, 其结果如表 3 所示。

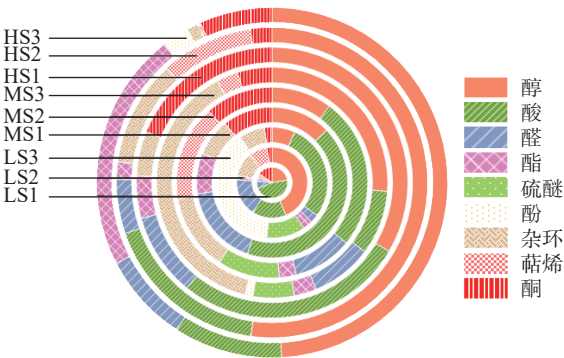


图 1 不同盐浓度东北农家酱样品中挥发性风味物质组成
Fig.1 The composition of volatile flavor compounds in Northeast farmhouse soybean paste samples with different salt concentrations

发酵 0 d 时, $OAV \geq 0.1$ 的挥发性风味物质只有两种, 且这两种物质的 OAV 值在 8%、10%、12% 盐浓度样品中无显著性差异 ($P>0.05$)。其中, 三甲基吡嗪的 OAV 值大于 1, 可以认为三甲基吡嗪是发酵 0 d 样品中的重要挥发性风味物质。

发酵 30 d 时, $OAV \geq 0.1$ 的挥发性风味物质为 12 种, 其中, 8% 盐浓度样品中有 12 种, 10% 和 12% 盐浓度样品中各有 8 种。而这 12 种挥发性风味物质中 $OAV>1$ 的关键风味物质有 9 种, 包括苯乙醛、异戊酸乙酯、苯丙酸乙酯、二甲基三硫醚、二甲基二硫醚、丁香酚、愈创木酚、吡嗪和三甲基吡嗪。其中, 三甲基吡嗪与发酵 0 d 相比有显著增加 ($P<0.05$)。随着盐浓度的增加, 除丁香酚和愈创木酚外其它每种关键风味物质的 OAV 均显著下降 ($P<0.05$)。丁香酚只存在于 8% 盐浓度样品中, 而愈创木酚只存在于 12% 盐浓度样品中。

发酵 60 d 时, $OAV \geq 0.1$ 的挥发性风味物质为

表 3 不同盐浓度东北农家酱样品中挥发性风味物质的 OAV

Table 3 OAV of volatile flavor compounds in Northeast farmhouse soybean paste samples with different salt concentrations

风味化合物	CAS号	气味特征	阈值 ($\mu\text{g/kg}$) ^[30]	OAV								
				LS1	LS2	LS3	MS1	MS2	MS3	HS1	HS2	HS3
异辛醇	589-98-0	苔藓、蘑菇	100.00	—	0.2967± 0.0251 ^b	0.4800± 0.0700 ^a	—	—	—	—	—	—
苯乙醇	60-12-8	橡胶味 ^[31]	45.00	—	0.1367± 0.0116 ^b	0.5733± 0.0322 ^a	—	—	0.1000± 0.0300 ^c	—	—	0.0500± 0.0100 ^d
苯甲醛	100-52-7	丁香味 ^[32]	300.00	—	0.0067± 0.0058 ^c	0.1300± 0.0360 ^a	—	—	0.0800± 0.0100 ^b	—	—	0.0167± 0.0058 ^c
苯乙醛	122-78-1	甜香味 ^[33]	4.00	0.6000± 0.0300 ^f	1.7833± 0.1234 ^d	6.5500± 0.4351 ^a	0.5800± 0.0436 ^f	1.0367± 0.0851 ^e	5.4467± 0.2957 ^b	0.5733± 0.0603 ^f	0.8000± 0.0458 ^f	4.4233± 0.3213 ^c
己醛	66-25-1	香草味	30.00	—	0.0733± 0.0116 ^b	0.1467± 0.0306 ^a	—	—	—	—	—	—
正丁酸	107-92-6	—	2700.00	—	0.0100± 0.0000 ^c	0.4267± 0.0503 ^a	—	—	0.1067± 0.0252 ^b	—	—	0.0233± 0.0058 ^c
2-甲基丁酸	116-53-0	—	500.00	0.0067± 0.0058 ^c	0.0267± 0.0058 ^c	0.2567± 0.0416 ^a	0.0100± 0.0000 ^c	0.0167± 0.0058 ^c	0.0867± 0.0306 ^b	0.0133± 0.0058 ^c	0.0133± 0.0058 ^c	0.0333± 0.0116 ^c
丙酸乙酯	105-37-3	—	1000.00	—	—	0.1633± 0.0451 ^a	—	—	—	—	—	—
辛酸乙酯	106-32-1	脂肪、水果味	0.10	—	—	2.7067± 0.2290 ^a	—	—	—	—	—	—
异戊酸乙酯	108-64-5	水果味	0.03	—	5.0367± 0.1872 ^d	9.4433± 0.4148 ^a	—	4.0700± 0.2234 ^c	7.1267± 0.5948 ^b	—	1.6300± 0.0600 ^f	6.7533± 0.3863 ^c
苯丙酸乙酯	2021-28-5	水果味	1.60	—	2.0700± 0.1709 ^b	3.2600± 0.1637 ^a	—	0.7567± 0.0306 ^c	1.5533± 0.0710 ^c	—	0.6400± 0.0500 ^e	1.1400± 0.0964 ^d
二甲基三硫醚	3658-80-8	刺激性气味	3.00	—	4.1167± 0.1950 ^b	17.3533± 0.4606 ^a	—	2.4500± 0.0954 ^d	3.6700± 0.1015 ^c	—	1.6467± 0.1026 ^c	3.4433± 0.2875 ^c
二甲基二硫醚	624-92-0	洋葱味	2.50	—	11.1733± 0.8571 ^b	18.5767± 1.1134 ^a	—	7.2000± 0.3764 ^c	7.4633± 0.4438 ^c	—	2.6300± 0.1015 ^e	5.5900± 0.5197 ^d
苯酚	108-39-4	粪臭味	2.00	—	0.8000± 0.0964 ^b	14.5400± 0.7835 ^a	—	—	0.0633± 0.0153 ^c	—	—	—
愈创木酚	90-05-1	木材/香料	0.17	—	—	—	—	—	—	—	21.1167± 0.5066 ^b	26.3600± 0.7233 ^a
丁香酚	97-53-0	柑橘味、芹菜味	1.00	—	3.9967± 0.2031 ^b	21.3667± 2.1504 ^a	—	—	4.5300± 0.2425 ^b	—	—	2.1933± 0.1850 ^c
异丁香酚	97-54-1	—	10.00	—	0.0767± 0.0153 ^b	0.4500± 0.0529 ^a	—	—	—	—	—	—
吡嗪	120-72-9	粪臭味	20.00	0.0100± 0.0000 ^c	7.9033± 0.4362 ^b	13.8667± 0.7122 ^a	0.0067± 0.0058 ^c	0.2000± 0.0300 ^d	13.2233± 1.1301 ^a	0.0100± 0.0000 ^c	0.1833± 0.0252 ^d	1.6900± 0.0819 ^c
2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	焙烤香味 ^[34]	20.00	—	0.9200± 0.0600 ^d	2.2300± 0.1778 ^a	—	0.2067± 0.0322 ^c	1.5667± 0.0681 ^b	—	—	1.0667± 0.0757 ^c
三甲基吡嗪	14667-55-1	霉味	10.00	1.2700± 0.0436 ^f	4.5000± 0.3659 ^d	10.6300± 1.0165 ^a	1.3100± 0.0656 ^f	4.5700± 0.3027 ^d	7.4300± 0.3989 ^b	1.2400± 0.0500 ^f	2.4167± 0.1210 ^c	6.2200± 0.4359 ^c

注: 同一行不同小写字母代表样品之间具有显著性差异 ($P<0.05$); “—”代表该物质未检出。

20 种,其中,8% 盐浓度样品中有 19 种,10% 盐浓度样品中有 11 种,12% 盐浓度样品中有 10 种。而这 20 种挥发性风味物质中 OAV>1 的关键风味物质有 12 种,包括苯乙醛、辛酸乙酯、异戊酸乙酯、苯丙酸乙酯、二甲基三硫醚、二甲基二硫醚、苯酚、愈创木酚、丁香酚、吡嗪、2,5-二甲基吡嗪和三甲基吡嗪。其中,辛酸乙酯、苯酚与 2,5-二甲基吡嗪为发酵 60 d 时首次出现的关键风味物质,而其它 9 种关键风味物质与发酵 30 d 相比均有显著增加($P<0.05$)。随着盐浓度的增加,除愈创木酚外其它每种关键风味物质的 OAV 均有显著下降($P<0.05$)。虽然苯酚存在于 8%、10% 盐浓度样品中但只有在 8% 盐浓度样品中为关键风味物质。而愈创木酚只存在于 12% 盐浓度样品中。

由上述实验数据可以看出,在同一盐浓度条件下,随着发酵时间的延长,样品中风味物质的种类及 OAV 值均呈现出了增加的趋势。而在相同的发酵时间,随着盐浓度的增加样品中风味物质的种类及 OAV 值大部分呈现出下降的趋势。发酵 0 d 时样品的气味物质主要来源于酱曲中蛋白酶分解蛋白质的过程,因此此时的风味物质种类较少并且与后续发酵过程中的风味物质存在一定差异。而在后续的发酵过程中,盐浓度越高,其对微生物的抑制作用越强,样品中参与发酵过程的微生物越少,因此,风味物质的种类和 OAV 值与盐浓度呈现出负相关的趋势。

2.2 不同盐浓度东北农家酱样品电子鼻传感器响应值结果

不同盐浓度的东北农家酱样品电子鼻传感器响应值结果如图 2 所示。发酵 0 d 时样品的 10 个传感器响应值均低于 10,其中,W1C、W3C、W5C、W2W 传感器的响应值相对较高。这表明在发酵 0 d 时东北农家酱中可能存在着氨类、烷烃类和有机硫类^[23]等化合物。发酵 30 d 与 60 d 时样品随发酵时间的增加其 W5S、W6S、W1S、W1W、W2S、W3S 传感器响应值均有增加;而 W1C、W3C、W5C、W2W 传感器的响应值均有减少。这表明在整个发酵过程中可能有甲基类、醇类、醛酮类化合物^[28]等物质增加而氨类物质、短链烷烃与有机硫化物等物质减少。在发酵 0 d 时,8%、10%、12% 盐浓度样品之间传感器响应值并无明显差异,而在发酵 30 d、60 d 时样品随盐浓度的增加其 W2W 传感器的响应值增加,而 W5S、W6S、W1S、W1W、W2S、W3S 传感器响应值均有减少。这表明盐浓度的增加会促进有机硫化化合物的产生,抑制烷烃类、醇类与氢化物类化合物的产生^[35]。

2.3 不同盐浓度东北农家酱样品的主成分分析结果

不同盐浓度东北农家酱样品的主成分分析结果如图 3 所示。其中,a 为挥发性风味物质的 PCA 结果,其 PC1 为 93.0%,PC2 为 1.9%,前两个主成分累

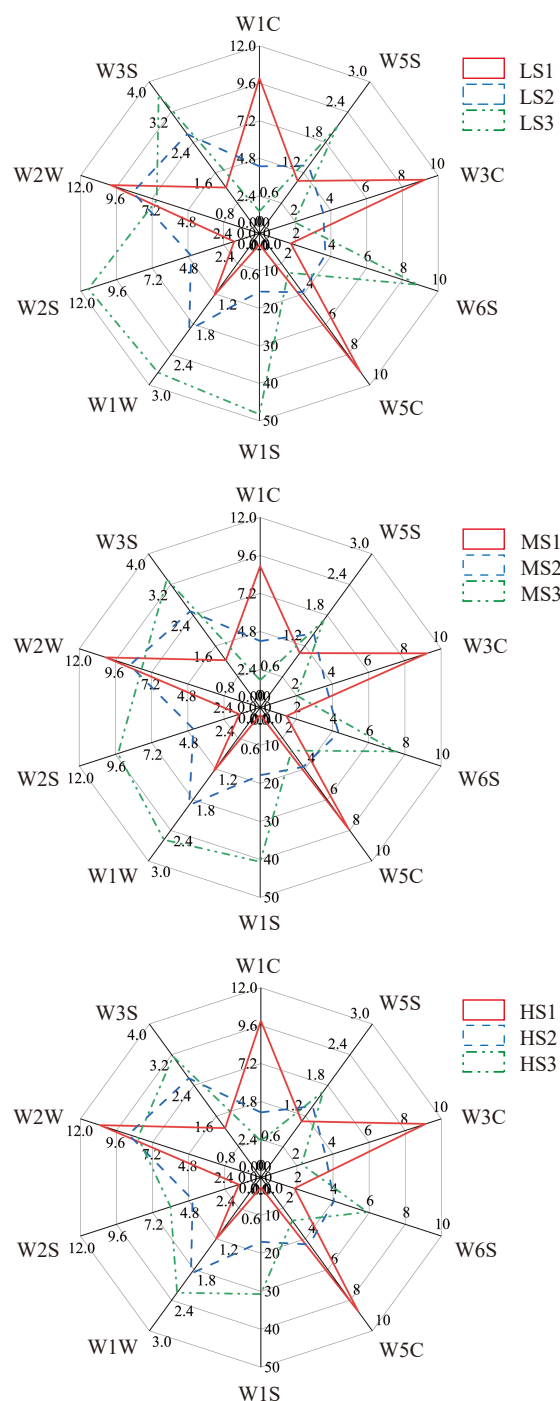


图 2 不同盐浓度东北农家酱样品电子鼻数据变化雷达图

Fig.2 Radar chart of electronic nose data of Northeast farmhouse soybean paste samples with different salt concentrations

计方差贡献率为 94.9%,可以代表挥发性风味物质的总体信息。b 为电子鼻的 PCA 结果,其 PC1 为 80.4%,PC2 为 8.7%,前两个主成分累计方差贡献率为 89.1%,可以代表电子鼻数据的总体信息。

从两个 PCA 图可以看出,发酵 0 d 时样品都集中横坐标的左侧,发酵 30 d 与 60 d 时样品随发酵时间的增加整体向横坐标的右侧移动。在发酵 0 d 时,8%、10%、12% 盐浓度样品之间距离很近,说明发酵 0 d 时不同盐浓度样品之间差异很小。而在发酵 30 d 与 60 d 的样品中,随着盐浓度的增加样品在

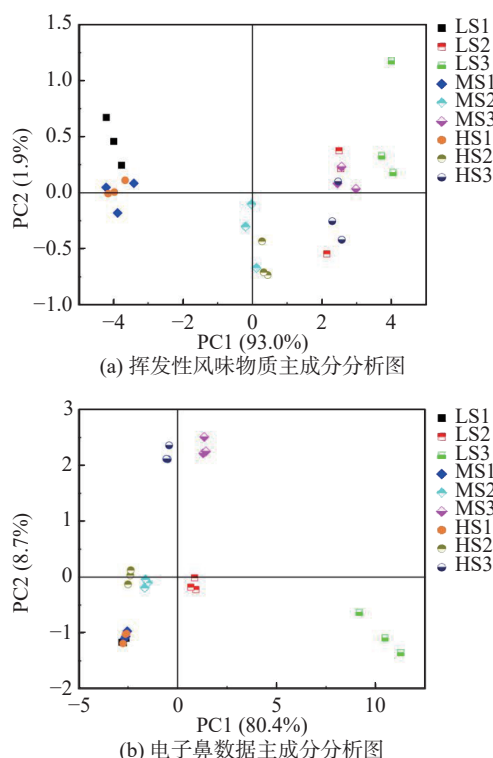


图 3 不同盐浓度东北农家酱样品的主成分分析图

Fig.3 PCA of Northeast farmhouse soybean paste samples with different salt concentrations

横坐标上逐渐从右向左移动,且不同盐浓度样品之间的距离逐渐增加。其中,8%盐浓度样品与10%、12%盐浓度样品之间距离较远,而10%与12%盐浓度样品之间的距离较近,说明8%盐浓度样品与10%、12%盐浓度样品之间差异较大,10%与12%盐浓度样品之间的差异较小。这与前面HS-SPME-GC-MS的分析结果相一致。

2.4 不同盐浓度东北农家酱样品的热图与聚类分析

图4中a为不同盐浓度的东北农家酱样品中OAV ≥ 0.1 的挥发性风味物质的热图与聚类分析。9组东北农家酱样品可以分为3类,其中,LS1、MS1、HS1、MS2、HS2为一类;LS2、MS3、HS3为一类;LS3为一类。聚类分析结果表明,发酵0d时8%、10%、12%盐浓度样品之间相似度较高,而这3个样品与发酵30d时10%、12%盐浓度样品之间也存在一定的相似性,发酵30d8%盐浓度样品与发酵60d10%、12%盐浓度样品相似度也比较高,而发酵60d8%盐浓度样品与其他所有样品都存在着一定差异。图4中b为不同东北农家酱样品电子鼻传感器响应值的热图与聚类分析。图中9组东北农家酱样品可以分为3类,其中,LS1、MS1、HS1为一类,LS2、MS2、HS2为一类,LS3、MS3、HS3为一类。聚类分析结果表明,相同发酵时间的样品相似度较高。图4中聚类分析的结果与PCA的结果相似,这说明盐浓度会对东北农家酱的风味产生显著的影响。这是由于参与其发酵过程中不同微生物菌群对盐浓度耐受性差异很大,随着盐浓度变化这些微生物菌群增殖及

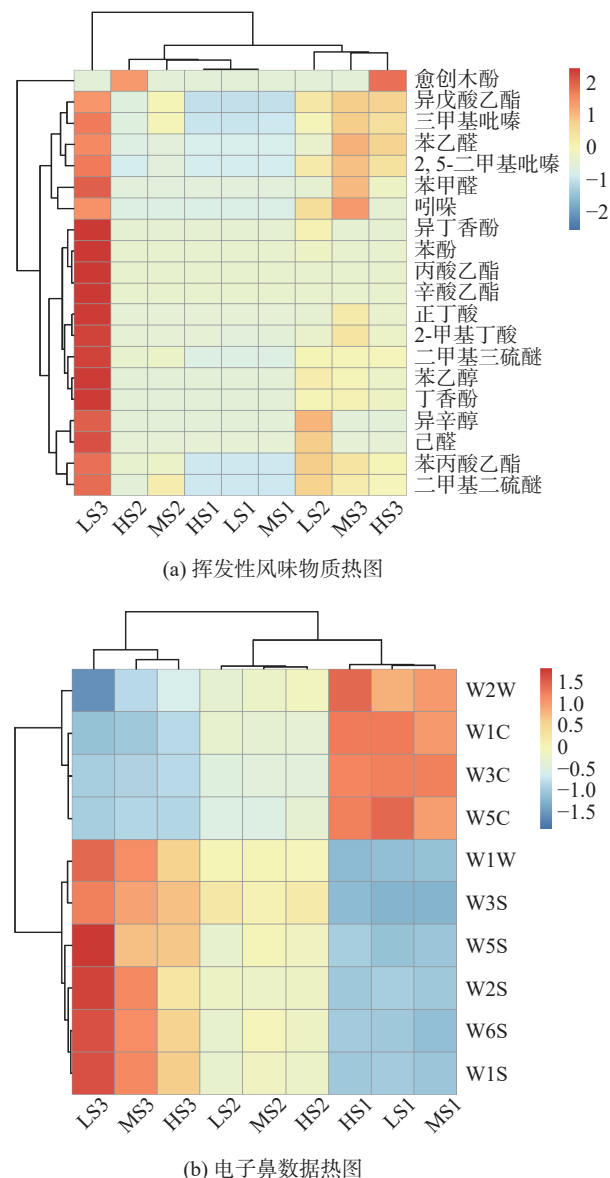


图 4 不同盐浓度东北农家酱样品的热图与聚类分析

Fig.4 Heat map and cluster analysis of Northeast farmhouse soybean paste samples with different salt concentrations

代谢产物生成也会相应发生变化所造成的。

3 结论

本研究采用顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)与电子鼻技术对不同盐浓度(8%、10%、12%)东北农家酱发酵过程中(0、30、60d)挥发性风味物质的变化与风味特征进行检测并通过PCA与聚类分析对样品间的差异性进行统计分析。结果表明盐浓度会对东北农家酱发酵过程中的挥发性风味成分的生成产生显著影响,当盐浓度越低时其风味成分种类及含量就越丰富。该实验结果不仅有利于提升产品质量与风味,而且也为开发低盐化产品提供理论支持。应该注意的是盐浓度对东北农家酱中微生物菌群多样性及其代谢机制的影响目前尚不明确。所以未来仍然需要在确保东北农家酱食品安全的前提下减少食盐添加量,在促进挥发性风味物质生成方面进行更深入研究。

参考文献

- [1] 安飞宇, 姜静, 武俊瑞, 等. 自然发酵豆酱的滋味特性与微生物多样性分析[J]. 中国食品学报, 2020, 20(7): 207-215. [AN F Y, JIANG J, WU J R, et al. Analysis of the taste characteristics and microbial diversity of naturally fermented soybean paste[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(7): 207-215.]
- [2] LEE S, LEE S, SINGH D, et al. Comparative evaluation of microbial diversity and metabolite profiles in Doenjang, a fermented soybean paste, during the two different industrial manufacturing processes[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1578-1586.
- [3] YUE X, LI M, LIU Y, et al. Microbial diversity and function of soybean paste in East Asia: What we know and what we don't[J]. Current Opinion in Food Science, 2021, 37: 145-152.
- [4] KIM T W, LEE J H, KIM S E, et al. Analysis of microbial communities in Doenjang, a Korean fermented soybean paste, using nested PCR-denaturing gradient gel electrophoresis[J]. International Journal of Food Microbiology, 2009, 131(2-3): 265-271.
- [5] AN F Y, LI M, ZHAO Y, et al. Metatranscriptome-based investigation of flavor-producing core microbiota in different fermentation stages of Dajiang, a traditional fermented soybean paste of Northeast China[J]. Food Chemistry, 2020, 348: 128509.
- [6] KIMM J, KWAKH S, JUNG H Y, et al. Microbial communities related to sensory attributes in Korean fermented soy bean paste (Doenjang)[J]. Food Research International, 2016, 89: 724-732.
- [7] CHUN B H, KIM K H, SANG E J, et al. The effect of salt concentrations on the fermentation of Doenjang, a traditional Korean fermented soybean paste[J]. Food Microbiology, 2020, 86: 122-131.
- [8] 解双瑜, 孙波, 刘丽, 等. 减盐对东北农家酱中生物胺形成的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 92-97. [XIE S Y, SUN B, LIU L, et al. Effects of salt reduction on biogenic amine formation in Northeast farm sauce[J]. Food Science, 2021, 42(3): 92-97.]
- [9] CAPPUCCIO F P, CAMPBELL N R. Population dietary salt reduction and the risk of cardiovascular disease: A commentary on recent evidence[J]. Journal of Clinical Hypertension, 2017, 19(1): 4-5.
- [10] ZANDSTRA E H, LION R, NEWSON R S. Salt reduction: Moving from consumer awareness to action[J]. Food Quality and Preference, 2016, 48: 376-381.
- [11] ZHANG K Y, ZHANG C, GAO L L, et al. Analysis of volatile flavor compounds of green wheat under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. Journal of Food Biochemistry, 2021: e13875.
- [12] 石芬, 徐军, 姜宗伯, 等. HS-SPME-GC-MS 结合多元统计分析初榨椰子油常温储藏过程中挥发性风味成分[J]. 食品工业科技, 2022, 43(10): 314-322. [SHI F, XU J, JIANG Z B, et al. Analysis of volatile flavor components of virgin coconut oil during normal temperature storage based on HS-SPME-GC-MS and multivariate statistical analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(10): 314-322.]
- [13] LI M Q, DU H P, LIN S Y. Flavor changes of *Tricholoma matsutake* singer under different processing conditions by using HS-GC-IMS[J]. Foods, 2021, 10(3): 531.
- [14] 刘杨, 黄佳, 贾洪锋, 等. 不同烹饪方法对牛肉挥发性风味物质的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(10): 305-313. [LIU Y, HUANG J, JIA H F, et al. Effects of different cooking methods on volatile flavor compounds in beef[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(10): 305-313.]
- [15] WANG X J, MENG Q, SONG H L. Characterization of odor-active compounds in high-salt liquid-state soy sauce after cooking[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131460.
- [16] CHEN X F, LU Y L, ZHAO A Q, et al. Quantitative analyses for several nutrients and volatile components during fermentation of soybean by *Bacillus subtilis* natto[J]. Food Chemistry, 2022, 374: 131725.
- [17] HENRYK J, MALGORZATA M, ALEXANDRA G, et al. Determination of compounds responsible for tempeh aroma[J]. Food Chemistry, 2013, 141: 459-465.
- [18] 李晓晗, 陈慧敏, 王宝怡, 等. 电子鼻评价不同萎凋工艺对红茶香气的影响[J]. 茶叶通讯, 2020, 47(1): 102-106. [LI X H, CHEN H M, WANG B Y, et al. Effect of different withering process on aroma of black tea evaluated by electronic nose[J]. Journal of Tea Communication, 2020, 47(1): 102-106.]
- [19] BLANCO-RODRIGUEZ A, CAMPO F, MORALES O, et al. Development of an electronic nose to identify and classify odours from spirits beverages[J]. Chemical Engineering Transactions, 2016, 54: 337-342.
- [20] GEBICKI J, SZULCYNski B. Discrimination of selected fungi species based on their odour profile using prototypes of electronic nose instruments[J]. Measurement, 2018, 116: 307-313.
- [21] 曹伟峰, 张悦妍, 向情儒, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 GC-IMS 结合电子鼻分析真空冷却对酱牛肉风味的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(9): 341-348. [CAO W F, ZHANG Y Y, XIANG Q R, et al. Analysis of the effect of vacuum cooling on the flavor of sauce beef based on HS-SPME-GC-MS and GC-IMS combined with electronic nose[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(9): 341-348.]
- [22] DU H Z, CHEN Q, LIU Q, et al. Evaluation of flavor characteristics of bacon smoked with different woodchips by HS-SPME-GC-MS combined with an electronic tongue and electronic nose[J]. Meat Science, 2021, 182: 108626.
- [23] 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/OL]. 食品科学: 1-14[2022-03-22]. [BAO C L G, GUAN C B, XIN M H, et al. To analyze the effects of roasting on volatile flavor compounds of *Stropharia rugosoannulate* using HS-SPME-GC-MS and electronic nose[J/OL]. Food Science: 1-14[2022-03-22].]
- [24] YU S S, HUANG X Y, WANG L, et al. Characterization of selected Chinese soybean paste based on flavor profiles using HS-SPME-GC/MS, E-nose and E-tongue combined with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131840.
- [25] ZHANG X, WEI J, ZHAO S, et al. Flavor differences between commercial and traditional soybean paste[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 142(6): 111052.
- [26] 庞惟俏, 姜雪, 杨洋, 等. 宝泉大豆酱及农家酱挥发性成分的比较分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3): 1130-1137.

- [PANG W Q, JIANG X, YANG Y, et al. Comparative analysis of aroma components in Baoquan soybean paste and village soybean paste[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(3): 1130–1137.]
- [27] 周慧敏, 赵冰, 吴倩蓉, 等. 黑白胡椒腊肠贮藏期中气味活性物质演变及异味分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(24): 162–171. [ZHOU H M, ZHAO B, WU Q R, et al. Changes in odor-active compounds and analysis of off-flavor compounds in Chinese sausage added with black and white pepper during storage[J]. *Food Science*, 2020, 41(24): 162–171.]
- [28] 辛明航, 曹旭, 滕旭, 等. HS-SPME-GC-MS 联用及电子鼻分析不同提取方法油莎豆油香气特征[J]. *食品科学*, 2022, 43(10): 281–288. [XIN M H, CAO X, TENG X, et al. HS-SPME-GC-MS and electronic nose to analyze the aroma characteristics of *Cyperus esculentus* oil by different extraction methods[J]. *Food Science*, 2022, 43(10): 281–288.]
- [29] 舒娜, 颜娜, 望诗琪, 等. GC-MS 和电子鼻联用对番茄酱风味品质的研究[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(7): 144–148. [SHU N, YAN N, WANG S Q, et al. Study on flavor quality of tomato sauce by GC-MS and electronic nose[J]. *Food Research and Development*, 2019, 40(7): 144–148.]
- [30] 里奥·范海默特. 化合物香味阈值汇编[M]. 化合物香味阈值汇编, 2015. [VAN GEMERT L J. Flavour thresholds: Compilations of flavour threshold values in water and other media[M]. *Olie-mans Punter*, 2015.]
- [31] 刘建彬, 刘梦娅, 何聪聪, 等. 三种市售牛奶巧克力气味活性化合物的对比及其与感官知觉的关系[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(1): 299–303. [LIU J B, LIU M Y, HE C C, et al. Comparison of aroma-active compounds among three types of commercial milk chocolate: Relationship to sensory perception[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(1): 299–303.]
- [32] 杨继红, 王华. 美国大杏仁烘烤和贮存过程中的香气成分分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2010, 38(12): 210–214. [YANG J H, WANG H. Analysis of the flavor components during the processing of almond roasting and storage[J]. *Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition)*, 2010, 38(12): 210–214.]
- [33] 谭伟, 李晓梅, 董志刚, 等. 5 个意大利酿酒葡萄品种与我国酿酒主栽品种果实品质特性比较[J]. *果树学报*, 2018, 35(6): 729–740. [TAN W, LI X M, DONG Z G, et al. A comparison of the fruit quality among five wine grape varieties introduced from Italy and two main cultivated varieties in China[J]. *Journal of Fruit Science*, 2018, 35(6): 729–740.]
- [34] 关丽娜, 刘艳香, 刘明, 等. 挤压温度对豌豆粉特征风味化合物的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(12): 269–278. [GUAN L N, LIU Y X, LIU M, et al. Effect of extrusion temperature on characteristic flavor compounds in pea flour[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(12): 269–278.]
- [35] 刘鑫, 牟柏德, 鞠铭, 等. 基于 SPME-GC-MS、电子鼻、电子舌技术联用对不同替代盐干腌火腿风味成分表征[J]. *食品科学*, 2022, 43(6): 246–256. [LIU X, MU B D, JU M, et al. Characterization of flavor components of different alternative salt-cured hams based on SPME-GC-MS electronic nose and electronic tongue technology[J]. *Food Science*, 2022, 43(6): 246–256.]