

## 不同凝固剂对豆腐风味的影响

刘香英,康立宁,田志刚,宋志峰,牛红红

(吉林省农业科学院 农产品加工研究中心,吉林 长春 130033)

**摘要:**采用同时蒸馏萃取法(SDE)提取不同凝固剂制作的豆腐中的挥发性成分,并利用气相色谱-质谱联用法(GC-MS)进行分离鉴定。对所鉴定出的挥发性成分进行比较,结果表明:以 $\text{CaSO}_4$ 为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有28种;以 $\text{MgCl}_2$ 为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有21种;以内酯为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有24种。其中共有成分18种,以 $\text{CaSO}_4$ 为凝固剂的豆腐独有成分为:2-乙基己醇、反式-2-壬烯-1-醇、壬醇、十八烷和正十九烷;以内酯为凝固剂的豆腐独有成分为:1-辛烯-3-醇乙酸酯和己二酸异丁酯。

**关键词:**豆腐;挥发性风味;同时蒸馏萃取法;气相色谱-质谱联用法。

**中图分类号:**S565.1

**文献标识码:**A

**文章编号:**1000-9841(2011)06-0993-04

## Influence of Different Coagulant on Volatile Flavor of Tofu

LIU Xiang-ying, KANG Li-ning, TIAN Zhi-gang, SONG Zhi-feng, NIU Hong-hong

(Center of Agro-Food Technology, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130033, Jilin, China)

**Abstract:** Volatile constituents of tofu extracted by Simultaneous Distillation Extraction (SDE) method were identified by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Twenty-eight, 21 and 24 volatile constituent of tofu processed by  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  and glucolactone were extracted, respectively. Eighteen volatile constituent were in common. The specific volatile constituent of tofu processed by  $\text{CaSO}_4$  were 1-Hexanol, 2-ethyl-, 2-Nonen-1-ol, (E)-, 1-Nonanol, Octadecane and Nonadecane. 1-Octen-3-yl-acetate and diisobutyl adipate were the specific volatile constituent of tofu processed by glucolactone.

**Key words:** Tofu; Volatile flavor; SDE; GC-MS

豆腐是我国产销量最大的传统大豆食品,在我国居民日常饮食中扮演着重要角色。豆腐的化学本质是在凝固剂和热变性作用下形成的一种凝胶。豆腐的凝固剂种类很多,一般包括盐类、酸类和酶类凝固剂。实际生产上,我国应用较多的是盐卤(主要成分为 $\text{MgCl}_2$ )、石膏( $\text{CaSO}_4$ )和葡萄糖酸内酯(GDL)。不同的凝固剂作用机理和生产工艺不同,导致产品产量和质地结构也各不相同。凝固剂种类还可能影响到豆腐产品的风味。例如,很多消费者经验性地认为盐卤豆腐具有比石膏和GDL豆腐较好的风味。

风味是食品的重要品质属性,也是人们选择食物商品的重要参考依据。前人对大豆蛋白<sup>[1-3]</sup>、豆奶<sup>[4]</sup>、豆酱<sup>[5-6]</sup>和酱油<sup>[7-9]</sup>等大豆食品的风味进行了大量研究。伴随着豆腐加工从传统的小作坊逐渐向工业化规模化生产模式的转变,科技工作者在对豆腐得率、质地等品质特性进行广泛研究的基础

上,也开始注重对豆腐风味的分析与评价。亓顺平等<sup>[10]</sup>通过同时蒸馏萃取(SDE)及气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析技术,研究了上海当地市场商品豆腐的挥发性风味成分,共检出有44种化合物。李晶等<sup>[11]</sup>应用同时蒸馏萃取和固相微萃取技术分析卤水干豆腐挥发性成分。但在凝固剂种类对豆腐风味的影响方面尚未见研究报道。

同时蒸馏萃取法(Simultaneous Distillation Extraction, SDE)是用于分析样品中半挥发性、挥发性成分的分离方法。该法将水蒸气蒸馏和溶剂萃取结合到一起,既减少了试验步骤、缩短了分析时间,又节省了萃取所用的试剂<sup>[12]</sup>。因此,该研究采用同时蒸馏萃取法(SDE)和气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)技术分析鉴定不同凝固剂制作的豆腐的挥发性风味成分,旨在研究不同凝固剂对豆腐风味的影响,为豆腐的口感风味及凝固剂的选择提供理论依据。

收稿日期:2011-09-18

基金项目:吉林省农科院引进人才启动基金资助项目(00105);吉林省人力资源和社会保障厅资助项目(00401)。

第一作者简介:刘香英(1981-),女,硕士,研究实习员,现主要从事大豆加工方面的研究。E-mail:liuxiangying9999@tom.com。

通讯作者:康立宁(1973-),男,博士,副研究员,研究方向为植物蛋白工程。E-mail:lnkang@sina.com。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

豆腐:吉林省农科院农产品加工研究中心大豆加工实验室制作。

凝固剂: $\text{MgCl}_2$ (卤水)、 $\text{CaSO}_4$ 、内酯,食品级。

### 1.2 仪器设备

SDE装置,上海嘉定生声玻璃仪器厂;三球浓缩仪,泰兴市铭泰科教仪器有限公司;Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)仪,美国安捷伦科技公司;DDJ-80 豆浆机,北京康得利机械设备制造有限公司。

### 1.3 豆腐试样的制作方法

称取一定量大豆清洗干净,以干豆与水的比例为1:3加水20℃浸泡16 h;清水漂洗后用DDJ-80 豆浆机磨浆并煮浆,磨浆过程中以干豆与水的比例为1:8加入蒸馏水,采用头遍浆与二遍浆对配的制浆方法,即第一遍磨豆时,用五分之三的总用水量,获得的豆浆称为头遍浆(浓豆浆)。然后将五分之二的总用水量与所得豆渣混合,缓慢喂入磨浆机内,所得豆浆称为二遍浆(稀豆浆)。将头遍浆与二遍浆混合煮浆,浆面温度达到100℃时保持10 min后停止加热,放出豆浆分装成3份,分别制作以 $\text{MgCl}_2$ (卤水)、 $\text{CaSO}_4$ 和内酯为凝固剂的豆腐。其中, $\text{MgCl}_2$ (卤水)豆腐的点脑温度为75~80℃,而 $\text{CaSO}_4$ 和内酯豆腐的点脑温度则为80~85℃。

### 1.4 挥发性风味物质的提取与浓缩

称取300 g豆腐样品,放入SDE装置的样品瓶中,并加入500 mL蒸馏水及3  $\mu\text{L}$  硝基苯(作为内标)。另取50 mL重蒸乙醚,加入溶剂瓶中。萃取时间为3 h。萃取完毕后,取乙醚相,加入适量干燥的无水硫酸钠,冻藏12 h后,采用三球浓缩仪浓缩至1 mL,再用缓和氮气吹扫至0.05 mL,冻藏供分析。

### 1.5 气相色谱-质谱联用分析

Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪;进样口温度:250℃,分流进样,进样1  $\mu\text{L}$ ,分流比5:1;色谱柱:HP-5(30 m  $\times$  0.25 mm ID  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )石英毛细管柱;载气(He)流量:1 mL  $\cdot$  min<sup>-1</sup>;程序升温:35℃(20 min)→250℃(2℃  $\cdot$  min<sup>-1</sup>, 20 min);离子源温度:230℃;四级杆温度:150℃;电离方式:EI;电子能量:70 eV;质量扫描范围:40~600 amu。通过比较挥发性风味物质的质谱数据与计算机标准谱图库 NIST08 中的数据,对各种挥发性风味物

质进行鉴定。

## 2 结果与分析

SDE 萃取的豆腐的挥发性成分的气相色谱图如图1所示。3种凝固剂所制作豆腐总离子流图的峰型比较相似,但是各特定峰的峰面积不同。通过比较挥发性风味物质的质谱数据与计算机标准谱图库 NIST08 中的数据,对各种挥发性风味物质进行鉴定,鉴定出的挥发性风味成分及相对含量如表1所示。

以 $\text{CaSO}_4$ 为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有28种,其中醛类化合物11种、醇类化合物6种、酯类化合物4种、酮类化合物1种及其它化合物6种。主要风味物质为反式-2,4-癸二烯醛(22.16%)、邻苯二甲酸二异丁酯(19.52%)、己醛(7.75%)、壬醛(7.25%)、丁二酸二异丁酯(5.69%)和蘑菇醇(5.12%)等。

以 $\text{MgCl}_2$ 为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有21种,其中醛类化合物11种、醇类化合物3种、酯类化合物5种、酮类化合物1种及其它化合物1种。主要风味物质为邻苯二甲酸二异丁酯(18.11%)、反式-2,4-癸二烯醛(15.45%)、己醛(14.19%)、壬醛(8.59%)、丁二酸二异丁酯(6.93%)、蘑菇醇(6.00%)和甲酸己酯(5.33%)等。

以内酯为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有24种,其中醛类化合物9种、醇类化合物3种、酯类化合物7种、酮类化合物1种及其它化合物4种。主要风味物质为邻苯二甲酸二异丁酯(18.58%)、反式-2,4-癸二烯醛(17.02%)、己醛(14.79%)、正己醇(8.34%)、壬醛(6.81%)和蘑菇醇(5.34%)等。

3种凝固剂制作的豆腐共有成分18种,其中主要的相同物质分别为邻苯二甲酸二异丁酯、反式-2,4-癸二烯醛、己醛、正己醇、蘑菇醇、壬醛和丁二酸二异丁酯,其相对含量均在5%以上。独有成分则分别为,以 $\text{CaSO}_4$ 为凝固剂的豆腐:2-乙基己醇、反式-2-壬烯-1-醇、壬醇、十八烷和正十九烷;以内酯为凝固剂的豆腐:1-辛烯-3-醇乙酸酯和己二酸异丁酯。

2-乙基己醇有甜味和淡淡的花香味,反式-2-壬烯-1-醇具有脂肪和紫罗兰香气,壬醇有强烈的玫瑰香气和橙花香气<sup>[10]</sup>,它们可能对构成 $\text{CaSO}_4$ 豆腐独有风味具有一定的作用;1-辛烯-3-醇乙酸酯又称乙酸辛烯酯,具有蘑菇香气和泥土味<sup>[13]</sup>,己二酸异丁酯没有显著地香味,它们可能是内酯豆腐的独有风味的重要组成成分。

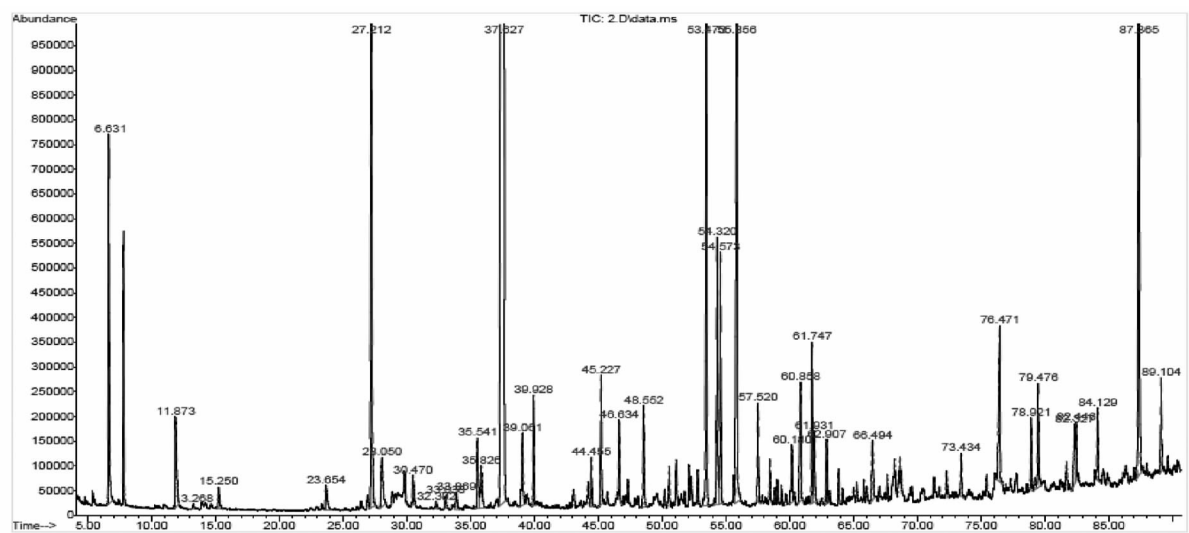


图 1 豆腐挥发性风味成分的总离子流图

Fig. 1 Gas chromatography grams of constituents extracted from Tofu

表 1 检测到的三种凝固剂豆腐的挥发性成分比较

Table 1 Comparison for volatile constituents extracted by SDE

序号 No.	保留时间 Retain time/min	化合物名称 Components	CAS 号 CAS.	相对含量 Relative content/%		
				CaSO <sub>4</sub> /%	MgCl <sub>2</sub>	glucolactone/%
1	6.632	己醛	66-25-1	7.75	14.19	14.79
2	11.872	正己醇	111-27-3	2.11	2.61	8.34
3	15.335	庚醛	111-71-7	1.14	2.40	1.74
4	19.419	甲酸己酯	629-33-4	—	5.33	1.39
5	23.669	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	0.52	0.24	—
6	27.251	蘑菇醇	3391-86-4	5.12	6.00	5.43
7	28.008	甲基丙烯酸丁酯	3050-69-9	0.83	0.68	0.46
8	29.802	由辛醛	124-13-0	1.97	3.43	—
9	30.470	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	0.40	0.71	0.56
10	33.053	2-乙基己醇	104-76-7	0.36	—	—
11	35.534	反式-2-辛烯醛	2548-87-0	1.21	1.42	1.33
12	35.769	苯乙酮	98-86-2	1.11	1.75	1.29
13	39.084	3,5-二甲基己醇	5441-52-1	2.09	1.67	3.21
14	39.937	壬醛	124-19-6	7.25	8.59	6.81
15	41.024	1-辛烯-3-醇乙酸酯	2442-10-6	—	—	0.84
16	44.447	反式-2-壬烯醛	18829-56-6	1.43	1.65	1.13
17	45.465	反式-2-壬烯-1-醇	31502-14-4	0.69	—	—
18	45.739	壬醇	143-08-8	1.53	—	—
19	48.513	反,反-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	2.15	1.85	1.83
20	54.315	反,反-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	3.31	2.70	2.66
21	55.829	反式-2,4-癸二烯醛	2363-88-4	22.16	15.45	17.02
22	58.787	γ-壬内酯	104-61-0	2.49	3.75	2.87
23	66.434	丁二酸二异丁酯	925-06-4	5.68	6.93	4.46
24	73.407	十六烷	544-76-3	0.63	—	1.39
25	76.416	2-羟基苯并噻唑	934-34-9	1.91	0.56	0.71
26	78.261	己二酸异丁酯	141-04-8	—	—	0.98
27	78.878	十七烷	629-78-7	1.16	—	1.82
28	82.295	肉豆蔻酸	544-63-8	1.87	—	0.35
29	84.108	十八烷	593-45-3	1.57	—	—
30	87.295	邻苯二甲酸二异丁酯	84-69-5	19.52	18.11	18.58
31	89.076	正十九烷	629-92-5	2.01%	—	—

### 3 结论与讨论

通过 SDE-GC-MS 分析鉴定,3 种凝固剂制作的豆腐共检出 31 种挥发性风味物质,其中以  $\text{CaSO}_4$  为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有 28 种,以  $\text{MgCl}_2$  为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有 21 种,以内酯为凝固剂的豆腐检测出的挥发性成分有 24 种。其中共有成分 18 种,但是共有成分的含量却有很大差别。还检测出了以  $\text{CaSO}_4$  为凝固剂的豆腐的独有成分:2-乙基己醇、反式-2-壬烯-1-醇、壬醇、十八烷和正十九烷;以内酯为凝固剂的豆腐的独有成分:1-辛烯-3-醇乙酸酯和己二酸异丁酯。

综上所述,3 种凝固剂制作的豆腐风味具有明显的差别,除了共有风味物质在含量上的差别之外, $\text{CaSO}_4$  豆腐和内酯豆腐还都具有自己独有的风味物质。可见,凝固剂是影响豆腐风味的最主要因素之一。

### 参考文献

- [1] 黄友如,华欲飞,裴爱泳.大豆蛋白制品风味物质分析[J].粮食与油脂,2005(7):7-10. (Huang Y R, Hua Y F, Qiu A Y. Studies on the flavors of soybean protein products[J]. Cereals & Oils, 2005(7):7-10.)
- [2] 黄友如,裴爱泳,华欲飞,等.大豆分离蛋白风味物质的气相色谱-质谱分析[J].分析化学,2005(3):389-391. (Huang Y R, Qiu A Y, Hua Y F, et al. GC-MS analysis of volatile compounds in soybean protein isolate[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005(3):389-391.)
- [3] 樊永华,华欲飞.改性醇法大豆浓缩蛋白的风味物质分析[J].中国油脂,2009,34(2):24-27. (Fan Y H, Hua Y F. Identification of flavor compounds in modified alcohol leached soy protein concentrate[J]. China Oils and Fats, 2009, 34(2):24-27.)
- [4] Min S, Yu Y, Yoo S, et al. Effect of soybean varieties and growing locations on the flavor of soymilk[J]. Journal of Food Science, 70(1):C1-C7.
- [5] 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. (Qiao X, Fu W, Qiao Y, et al. GC-MS analysis of volatile compounds in soybean paste[J]. Food Science, 2011, 32(2):222-226.)
- [6] 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. (Zhao J X, Gu X H, Liu Y M, et al. Study on the volatile flavor compounds of the traditional Chinese soybean paste[J]. Food Science, 2006, 27(12):684-687.)
- [7] Wanakhachornkrai P, Lertsiri S. Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce [J]. Food Chemistry, 2003, 83:619-629.
- [8] 陈敏,蒋予箭,张海珍,等.酿造酱油挥发性风味成分测定方法的建立与组成比较[J].中国食品学报,2011,11(3):197-204. (Chen M, Jiang Y J, Zhang H Z, et al. Establishment of method for determination of volatile flavor compounds in soy sauce and comparison of the components[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(3):197-204.)
- [9] 冯志成,张庆庆,阚清华,等.酱油中主要风味物质的测定分析[J].安徽工程科技学院学报(自然科学版),2010,25(1):8-10. (Feng Z C, Zhang Q Q, Kan Q H, et al. Determination and analysis on flavor components of soy sauce[J]. Journal of Anhui University of Technology and Science (Natural Science Edition), 2010, 25(1):8-10.)
- [10] 卞顺平,翁新楚.豆腐挥发性风味成分的研究[J].上海大学学报,2008,14(1):100-105. (Bian S P, Weng C X. Volatile flavor constituents of tofu[J]. Journal of Shanghai University, 2008, 14(1):100-105.)
- [11] 李晶,辛广,张博,等.同时蒸馏萃取和固相微萃取分析卤水干豆腐挥发性成分比较[J].大豆科学,2010,29(3):502-505. (Li J, Xin G, Zhang B, et al. Comparison between simultaneous distillation extraction and solid-phase micro-extraction methods for analysis of volatile constituents in brine dried tofu[J]. Soybean Science, 2010, 29(3):502-505.)
- [12] 吕健,阮晓明,盛志艺,等.固相微萃取与同时蒸馏萃取法分析香精成分比较[J].烟草科技/烟草化学,2003(2):52-56. (Lv J, Ruan X M, Sheng Z Y, et al. Comparison between solid phase micro-extraction and simultaneous distillation and extraction methods for analysis of aroma components in tobacco flavor[J]. Tobacco Science & Technology, 2003(2):52-56.)
- [13] Fenaroli G, Burdock G. Fenaroli's handbook of flavor ingredients [M]. 4th ed. Boca Baton, FL: CRC Press, 2002.