

10种市售牛油火锅底料理化指标及挥发性物质差异分析

烟胜男, 魏晓博, 刘慧燕, 王文骏, 杨正苍, 方海田

Analysis of Chemical Indexes and Volatile Substances in 10 Kinds of Commercially Available Butter Hotpot Base Materials

YAN Shengnan, WEI Xiaobo, LIU Huiyan, WANG Wenjun, YANG Zhengcang, and FANG Haitian

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100279>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

HS-SPME结合GC-MS分析麻辣火锅底料炒制和熬煮过程中挥发性物质的变化

Analysis of Changes in Volatile Components during Parching and Boiling of Spicy Hot Pot Seasoning by GC-MS Combined with HS-SPME

食品工业科技. 2020, 41(19): 52-59 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.19.009>

基于电子鼻、HS-GC-IMS和HS-SPME-GC-MS分析五种水产原料的风味特征

Analysis of Flavor Characteristics of Five Aquatic Raw Materials Based on Electronic Nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2021, 42(19): 106-117 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021030193>

基于HS-SPME-GC-MS与电子鼻分析芹菜贮藏期间挥发性物质的变化

Change of the Volatile Compounds from Celery Leaves during Storage Based on HS-SPME-GC-MS and E-nose

食品工业科技. 2024, 45(5): 212-222 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040101>

基于电子鼻和HS-SPME-GC-MS技术分析9种新疆石榴果实挥发性成分

Analysis of Volatile Components of Nine *Punica granatum* L. Cultivars Grown in Xinjiang Based on Electronic Nose and HS-SPME-GC-MS

食品工业科技. 2023, 44(6): 325-334 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022060146>

基于E-nose、HS-SPME-GC-MS和GC-IMS检测三种草莓鲜榨汁的香气

Aroma Determination of Three Freshly Squeezed Strawberry Juice Based on E-nose, HS-SPME-GC-MS and GC-IMS

食品工业科技. 2023, 44(3): 286-296 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022040207>

基于HS-SPME-GC-MS和多元统计分析三种红茶特征挥发性成分

Analysis of Characteristic Volatile Components of Three Kinds of Black Tea Based on HS-SPME-GC-MS and Multivariate Statistics

食品工业科技. 2023, 44(17): 342-350 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022110267>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

烟胜男, 魏晓博, 刘慧燕, 等. 10 种市售牛油火锅底料理化指标及挥发性物质差异分析 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(20): 252–261.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100279

YAN Shengnan, WEI Xiaobo, LIU Huiyan, et al. Analysis of Chemical Indexes and Volatile Substances in 10 Kinds of Commercially Available Butter Hotpot Base Materials[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(20): 252–261. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100279

· 分析检测 ·

10 种市售牛油火锅底料理化指标及挥发性物质差异分析

烟胜男¹, 魏晓博^{1,*}, 刘慧燕¹, 王文骏², 杨正苍³, 方海田^{1,*}

(1. 宁夏大学食品科学与工程学院, 宁夏食品微生物应用技术与安全控制重点实验室,
宁夏银川 750021;
2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058;
3. 宁夏红山河食品股份有限公司, 宁夏吴忠 751100)

摘要: 为探究 10 种市售牛油火锅底料的品质及挥发性物质的差异, 本文对火锅底料基本理化指标进行测定, 进一步采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱 (headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 和顶空-气相色谱-离子迁移谱 (headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry, HS-GC-IMS) 技术对 10 种市售牛油火锅底料挥发性物质进行分析。理化指标分析结果表明, 10 种市售牛油火锅底料中 N4、N7 样品的氨基酸态氮含量较高, N1、N2、N3 样品的脂肪含量较高, N6 样品的蛋白质和总酸含量较高。HS-SPME-GC-MS 分析结果表明, 10 种不同市售牛油火锅底料共鉴定出 107 个挥发性物质, 其中桉烯、 γ -松油烯、蒎品油烯、芳樟醇等 15 种关键差异挥发性物质可用于区分麻辣牛油火锅底料和醇香、酱香、孜然牛油火锅底料。正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA) 表明 6 种麻辣牛油火锅底料中 N1 与 N4、N5、N7、N8、N9 样品相比具有更丰富的挥发性物质。醇香、酱香、孜然牛油火锅底料中, 与 N3、N10 样品相比, N2 样品具有更丰富的挥发性物质。HS-GC-IMS 结果表明 γ -丁内酯、3-甲硫基丙酸乙酯是 N2 样品特有的挥发性物质, 乙酸异丁酯、丁酸乙酯是 N4、N6、N10 样品中特有的挥发性物质, 2-己烯醛、2,6-三甲吡啶是 N4、N5、N10 样品特有的挥发性物质。这些结果表明不同类型火锅底料样品的特征性指纹图谱不同。

关键词: 牛油火锅底料, 挥发性物质, HS-SPME-GC-MS, HS-GC-IMS

中图分类号: TS251.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)20-0252-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023100279



本文网刊:

Analysis of Chemical Indexes and Volatile Substances in 10 Kinds of Commercially Available Butter Hotpot Base Materials

YAN Shengnan¹, WEI Xiaobo^{1,*}, LIU Huiyan¹, WANG Wenjun², YANG Zhengcang³, FANG Haitian^{1,*}

(1. Ningxia Key Laboratory of Food Microbial Application Technology and Safety Control, School of Food Science and Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;
2. School of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;
3. Ningxia Hongshanhe Foods Co., Ltd, Wuzhong 751100, China)

Abstract: To explore the differences in the quality and volatiles of 10 kinds of commercial butter hotpot base, the basic physicochemical indexes of hotpot base were determined. The volatiles of hotpot base were further analyzed by headspace

收稿日期: 2023-11-01

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划项目 (2022BFH02009)。

作者简介: 烟胜男 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 健康食品生物制造, E-mail: 2516825597@qq.com。

* 通信作者: 魏晓博 (1992-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 健康食品生物制造, E-mail: weixiaobo1992@126.com。

方海田 (1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 健康食品生物制造, E-mail: fanght@nxu.edu.cn。

solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) in this study. The physicochemical indexes analysis results showed that the 10 kinds of commercially available butter hot pot base, samples N4 and N7 had higher amino acid nitrogen content, samples N1, N2 and N3 had higher fat content, and sample N6 had higher protein and total acid content. The HS-SPME-GC-MS analysis results indicated that a total of 107 volatiles were identified in 10 kinds of commercial butter hotpot base, and 15 key differentiated volatiles including hinokiene, γ -pinene, terpinolene and linalool could be used to differentiate the spicy butter hotpot base from the mellow, saucy, and cumin butter hotpot bases. The orthogonal partial least-squares discrimination analysis (OPLS-DA) results showed that the volatiles content in the N1 sample was higher than that in the N4, N5, N7, N8 and N9 samples among the six spicy butter hotpot bases. In the mellow, saucy and cumin butter hotpot base, the volatiles content in the N2 sample was higher than that in the N3 and N10. The HS-GC-IMS results showed that γ -butyrolactone and ethyl 3-methylthiopropionate were the characteristic volatiles of the N2 sample, isobutyl acetate and ethyl butyrate were the characteristic volatiles in the N4, N6, and N10 samples, and 2-hexenal and 2,6-trimethylpyridine were the characteristic volatiles of the N4, N5, and N10 samples. These results indicated that 10 kinds of the commercial butter hotpot base had different characteristic fingerprints.

Key words: butter hotpot base; volatile substances; HS-SPME-GC-MS; HS-GC-IMS

牛油火锅底料是市面上常见的火锅底料^[1], 它是以多种调味料为原料, 经特殊的风味设计, 通过原辅料预处理、配制、油炸等工艺研制而成。作为一种具有独特风味的专用型调味料, 牛油火锅底料具有呈味成分多、口感复杂的特点, 持续受到广大消费者喜欢^[2], 此外, 火锅底料是火锅独特口感和质地的关键^[3]。但是, 牛油火锅底料存在风味保持难、特色风味不突出、商品同质化等问题。因此, 从分子水平上研究食品的挥发性成分对开发高品质的火锅底料产品十分必要。

火锅底料风味物质易挥发, 选择合适的手段提取挥发性物质至关重要。顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)法在挥发性物质富集过程实现自动化, 具有便捷、快速等优点^[4], 气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)是一种结合了 GC 分离能力强和 MS 鉴别能力强的优点的分析方法, 已广泛应用于环境样品、生物样品, 特别是食品样品的气味分析^[5]。顶空-气相色谱-离子迁移谱(headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry, HS-GC-IMS)无需样品预处理, 能得到反映食品内部特征的图谱, 具有整体性、系统性、特征性和稳定性的特点^[6]。杨莉等^[7]采用 HS-SPME-GC-MS 研究了火锅底料炒制和煮制过程中风味物质的变化。Sun 等^[8]采用 SPME 和溶剂辅助风味蒸发(solvent assisted flavor evaporation, SAFE), 通过 GC-O-MS 检测了 4 种市售火锅底料中的挥发性化合物。目前有关火锅底料风味的研究主要集中在工艺优化、加工过程的变化以及通过 GC-MS 研究风味物质的变化, 但是通过 GC-IMS 测定分析牛油火锅底料挥发性物质以及指纹图谱的研究较少。

为比较分析 10 种市售牛油火锅底料的理化品质及挥发性物质差异, 本文测定了 10 种市售牛油火锅底料的基本理化性质, 进一步采用 HS-SPME-GC-MS 和 HS-GC-IMS 对火锅底料的挥发性物质测定

分析, 建立不同市售牛油火锅底料的指纹图谱并筛选出牛油火锅底料关键挥发性物质。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

火锅底料 不同地区具有代表性且常见的 10 种火锅底料, 包括 6 种麻辣味、2 种醇香、1 种孜然味和 1 种酱香味火锅底料, 具体信息如表 1 所示, 市售; 2-辛醇(色谱纯) 德国 Merck 公司; 浓硫酸、丙酮 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 石油醚(分析纯) 天津市鑫源伟业贸易公司。

表 1 不同市售牛油火锅底料
Table 1 Different brands of butter hot pot base

样品名称	生产厂家	代号
麻辣牛油火锅底料	宁夏某食品公司	N1
酱香牛油火锅底料	宁夏某食品公司	N2
孜然牛油火锅底料	宁夏某食品公司	N3
麻辣牛油火锅底料	陕西某食品公司	N4
麻辣牛油火锅底料	内蒙古某食品公司	N5
醇香牛油火锅底料	四川某生物公司	N6
麻辣牛油火锅底料	四川某食品公司	N7
麻辣牛油火锅底料	重庆某食品公司	N8
麻辣牛油火锅底料	云南某食品公司	N9
醇香牛油火锅底料	安徽某食品公司	N10

GC-2010 PULUS 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司; Flavour Spec®风味分析仪 德国 G.A.S 公司; DF-101Z 集热式恒温加热磁力搅拌器 河南予华仪器有限公司; K9860 全自动凯氏定氮仪 山东格林凯瑞仪器; 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头、Rtx-Wax 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m) Sigma 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 理化指标测定 总酸含量参考 GB 5009.236-2016《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》中的酸度计法测定^[9]; 灰分含量参考 GB 5009.4-2016《食品

安全国家标准 食品中灰分的测定》食品中灰分的测定中的第一法测定^[10]; 蛋白质含量参考 GB 5009.5-2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》食品中蛋白质的测定中的凯氏定氮法测定^[11]; 脂肪含量参考 GB 5009.6-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》食品中脂肪的测定中的索氏抽提法测定^[12]; 色价参考丙酮-超声波提取方法提取色素, 采用 GB 1886.34-2015《食品安全国家标准 食品中色价的测定》中的分光光度计法测定^[13]; 酸价参考 GB 5009.229-2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中的第一法测定^[14]; 过氧化值参考 GB 5009.227-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》中的第一法测定^[15]。

1.2.2 GC-MS 测定 样品处理: 分别称取 10 种不同市售牛油火锅底料 10 g 于 20 mL 顶空瓶中, 加入 5 μ L 2-辛醇(8.2 mg/mL)于 60 $^{\circ}$ C 水浴锅中平衡 30 min。

GC 条件: Rtx-Wax 毛细管色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m), 升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}$ C, 保持温度恒定 3 min, 随后以 3.5 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 142 $^{\circ}$ C; 以 2 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 200 $^{\circ}$ C; 以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 230 $^{\circ}$ C, 保持温度恒定 3 min。使用高纯度氮气(纯度不小于 99.999%)作为载气, 以 1.2 mL/min 的速度作为载气的恒定流速; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 设置不分流状态。

MS 条件: 电子轰击离子源, 电子能量 70 eV、离子源温度 230 $^{\circ}$ C、四极杆温度 150 $^{\circ}$ C, 扫描方式为全扫描方式, 质量扫描范围 m/z 40~250。

定性定量分析: 基于 NIST14S、NIST14 数据库, 对样本经 GC-MS 检测的代谢物进行质谱定性分析, 定量分析通过与内标物的峰面积比较, 计算得到挥发性物质的含量, 单位为 mg/g, 即: 挥发性物质成分含量=挥发性物质成分物质含量/峰面积 $\times$ 内标物含量/

内标物峰面积。

1.2.3 GC-IMS 测定 样品处理: 准确称取 2.0 g 不同市售牛油火锅底料于 20 mL 顶空瓶中, 60 $^{\circ}$ C、500 r/min 振荡 10 min。

GC 条件: 选用 MXT-5 气相色谱柱(15 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1 μ m), 柱温为 60 $^{\circ}$ C; 载气为 99.99% 的纯氮气, 载气流量系统初始流量为 2 mL/min, 保持 2 min 增加到 100 mL/min, 此后保持此流量, 直至 20 min。

IMS 条件: IMS 温度为 45 $^{\circ}$ C, EI 漂移气流速为 150 mL/min。

定性分析: 根据 GC-IMS 库中标准物质的保留指数和实验测定的保留时间对 VOCs 进行鉴定, 采用 Reporter、Gallery Plot、GC $\times$ IMS LibrarySearch 等仪器分析软件对 IMS 数据进行分析。

1.3 数据处理

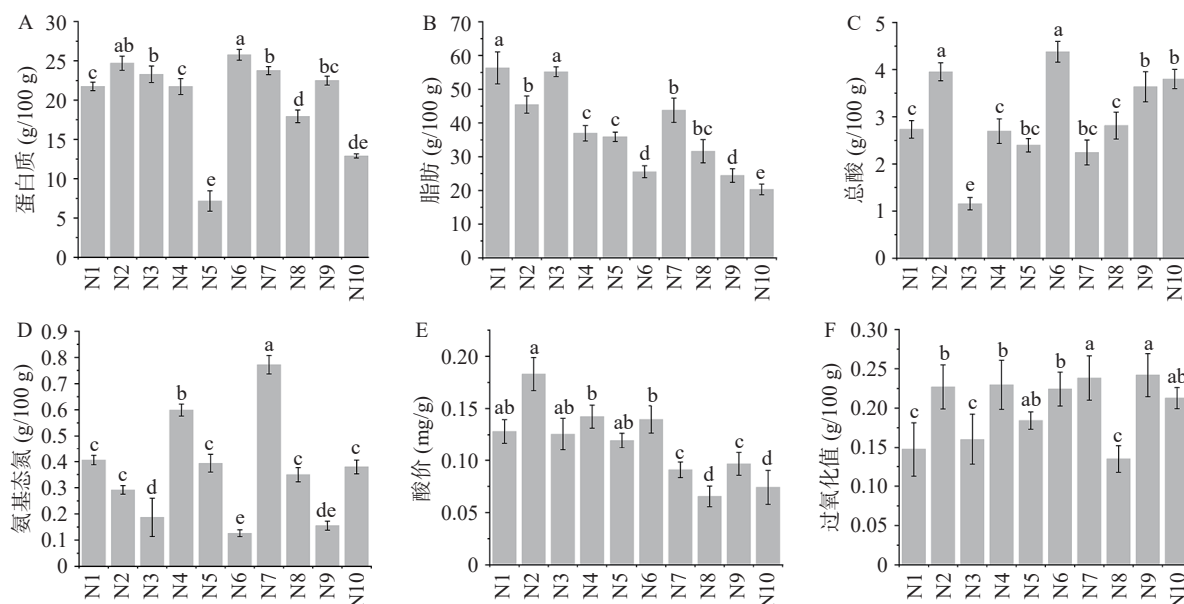
采用 Origin 2021 软件绘图; 采用 SIMCA 14.1 软件进行 OPLS-DA 分析; 利用结合 SPSS 22.0 软件进行单因素分析, 显著性水平设定为 $P<0.05$, 选择显著性检验方法为 LSD; 数据表示为三组重复的平均值 $\pm$ 标准差。

2 结果与分析

2.1 不同市售牛油火锅底料基本理化指标分析

蛋白质、脂肪、总酸、氨基态氮、灰分以及酸价、过氧化值、色价是反映牛油火锅底料品质的重要方面。图 1 为 10 种市售牛油火锅底料的 8 个理化指标测定结果。

较高的蛋白质含量对火锅底料的营养成分有重要作用, N5(7.23 g/100 g)样品与其他样品中的蛋白质含量差异显著($P<0.05$), N6(25.72 g/100 g)样品中的蛋白质含量最高。N1、N2、N3 样品中的脂肪含量与其他样品存在较大差异, 可能是其他样品中的脂肪在炒制过程中分解脂肪酸与醇类物质反应生成了酯



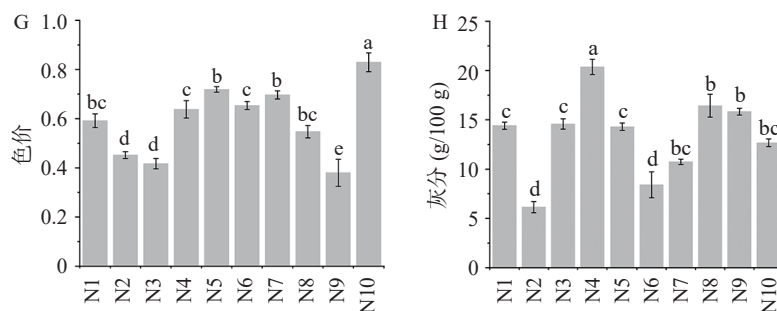


图 1 不同市售牛油火锅底料基础理化指标分析

Fig.1 Analysis of basic physicochemical indicators of different brands of butter hot pot base materials

注: 不同小写英文字母表示组间差异显著($P < 0.05$)。

类物质。牛油火锅底料中适宜的总酸含量有利于牛油火锅底料形成良好的风味^[16], N2(3.75 g/100 g)、N6(4.36 g/100 g)样品总酸含量较高。氨基态氮赋予牛油火锅底料鲜味浓郁, 回味绵长的特点, N4(0.68 g/100 g)、N7(0.77 g/100 g)样品氨基态氮含量显著高于其他样品($P < 0.05$), 较高的氨基态氮含量能为火锅底料的鲜味提供一定的作用。酸价(AV)和过氧化值(POV)的高低直接反应牛油火锅底料品质的好坏, 10 种火锅底料的酸价和过氧化值都小于国家标准的规定范围($AV < 4 \text{ mg/g}$, $POV < 0.25 \text{ g/100 g}$)^[17]。灰分是评价食品的质量指标, 不同市售牛油火锅底料灰分含量范围为 6.2~16.4 g/100 g, 除 N2 样品其他样品灰分相差不大。结合 8 个理化指标分析结果, N4、N7、N8 样品具有较好的品质。

2.2 基于 HS-SPME-GC-MS 分析 10 种市售牛油火锅底料挥发性物质

2.2.1 10 种市售火锅底料挥发性物质总量和化合物种类分析

为研究 10 种市售牛油火锅底料的挥发性物质特征, 采用 HS-SPME-GC-MS 对 10 种市售火锅底料的挥发性成分及相对含量进行鉴定及分析。结果表明, 10 种不同市售火锅底料中共鉴定出了 107 种挥发性物质(表 2), 包括 27 种萜烯类、15 种醇类、10 种酯类、16 种醛类、8 种烷烃类、6 种醚类、6 种酸类、8 种酮类、2 种酚类物质以及 9 种其他类物质。N1(126.96 mg/g)样品挥发性物质总量最高, N10(9.26 mg/g)样品挥发性物质总量最低, 其他样品挥发性物质总量介于 33.28~60.32 mg/g。

如图 2 所示, 萜烯类化合物普遍存在于各个样品, 但在 N1、N8 样品中相对含量最高, 单萜类化合物, 如(R)-(+)-柠檬烯、月桂烯、 α -水芹烯和桉烯, 在 10 个样品中的相对含量都较高, 这些化合物已被证明是火锅底料中辣椒、花椒的关键挥发性化合物^[18]。醇类化合物在 N1、N3、N9 样品中相对含量较高。而醚类化合物在 N10 样品中相对含量最低, 在其他样品中相差不大。醛类化合物在 N1 样品中相对含量高于其他样品, 醛类物质是牛油火锅底料脂肪味的重要来源, 并且牛油中本身就含有丰富的醛类物质^[19]。其他类物质主要包括美拉德反应产生的含氮

化合物, 如吡嗪、吡咯、呋喃以及含硫类物质, 含氮化合物是含有肽的美拉德模型体系中鉴定最多的风味产物, 主要贡献了爆米花、烤坚果和肉香味^[20], 而含硫化合物如二烯丙基硫醚、二烯丙基二硫醚等物质主要来自牛油火锅底料生产过程中添加的大蒜, 提供一定抑菌效果, 同时也增强了整体的蒜香气味。10 种牛油火锅底料中均能检测到乙基麦芽酚和丁香酚 2 种酚类物质, 具有焦糖香味, 可延长食品的保质期, 有研究推断乙基麦芽酚可能来源于火锅底料中的食品调味料^[21], 对火锅底料的风味改善和香气提升起到了关键作用。

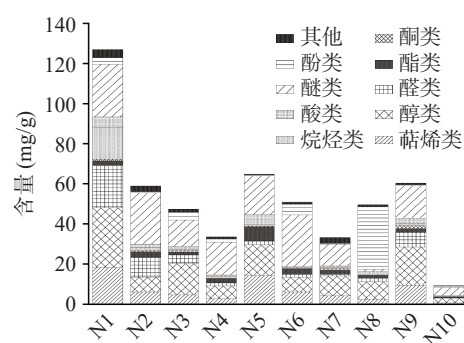


图 2 10 种市售牛油火锅底料化合物含量

Fig.2 Compound contents of 10 commercially available butter hot pot base ingredients

2.2.2 10 种市售牛油火锅底料关键差异挥发性物质的筛选

正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)可以提取挥发性化合物中的有效信息并体现不同样品间挥发性物质的差异情况^[22], 在样品挥发性物质特征分析中有着广泛应用, 适用于解释变量数量较多的情况。为进一步分析 10 种市售牛油火锅底料挥发性物质之间的关系, 采用 OPLS-DA 对 10 种市售牛油火锅底料挥发性化合物进行分析, 将麻辣味样品 N1、N4、N5、N7、N8、N9 作为第 1 组, 酱香味 N2, 孜然味 N3, 醇香味 N6、N10 样品作为第 2 组。如图 3A 所示, OPLS-DA 分析可以实现不同市售牛油火锅底料风味的有效区分。本次分析中的自变量拟合指数(R^2_x)为 0.66, 因变量拟合指数(R^2_y)为 0.986, 模型预测指数(Q^2)为 0.953, R^2 和 Q^2 超过 0.5 表示

表 2 不同市售火锅底料挥发性物质及含量

Table 2 Volatile substances and contents of different brands of hotpot bottom materials

类别	化合物	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	P值
萜烯类	蒎烯	0.243±0.034	0.156±0.017	0.041±0.002	0.142±0.015	0.02±0.004	0.026±0.011	0.096±0.018	0.036±0.011	0.011±0.003	0.129±0.019	0.000
	α -侧柏烯	0.079±0.015	0.032±0.012	ND	0.121±0.009	ND	0.012±0.003	0.049±0.017	0.027±0.012	0.003±0.001	0.07±0.01	0.135
	苾烯	0.041±0.014	0.035±0.016	0.046±0.004	0.058±0.006	ND	ND	0.011±0.001	0.025±0.015	ND	0.106±0.009	0.008
	(-)- β -蒎烯	0.281±0.063	ND	0.034±0.01	0.135±0.013	0.024±0.006	0.024±0.015	0.075±0.021	0.041±0.022	0.01±0.003	1.695±0.533	0.000
	桉烯	2.733±1.308	0.192±0.084	0.291±0.096	1.823±0.198	0.451±0.118	0.313±0.146	1.278±0.235	0.682±0.384	0.073±0.022	1.07±0.013	0.004
	α -水芹烯	0.481±0.078	0.042±0.011	0.025±0.006	0.54±0.012	ND	ND	0.311±0.496	0.172±0.09	0.621±0.028	0.043±0.112	0.003
	月桂烯	1.447±0.48	0.654±0.247	0.299±0.02	1.286±0.248	0.202±0.059	0.27±0.075	0.898±0.336	0.453±0.223	0.037±0.029	1.367±0.351	0.001
	4-萜烯	0.208±0.107	ND	0.457±0.743	0.071±0.022	ND	0.083±0.038	0.036±0.01	0.056±0.041	0.006±0.002	0.644±0.05	0.000
	(R)-(+)-柠檬烯	10.09±1.789	1.492±0.606	1.147±0.112	2.744±0.409	1.157±0.309	0.288±0.069	2.966±0.766	1.612±0.298	0.182±0.059	3.532±0.564	0.005
	(E)- β -罗勒烯	0.273±0.235	0.058±0.032	0.037±0.02	0.214±0.047	0.028±0.009	1.002±0.253	0.104±0.002	0.036±0.005	0.01±0.003	0.235±0.063	0.003
	γ -松油烯	0.305±0.033	2.265±0.492	0.07±0.009	0.23±0.04	0.022±0.003	ND	0.144±0.116	0.066±0.037	0.017±0.005	0.35±0.104	0.000
	萜品油烯	0.125±0.041	ND	ND	ND	ND	0.03±0.019	ND	0.051±0.043	ND	0.218±0.118	0.001
	γ -萜橙烯	0.15±0.026	ND	0.135±0.018	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.414±0.489	0.000
	异石竹烯	0.849±0.092	0.321±0.121	0.285±0.038	0.447±0.149	0.172±0.056	0.09±0.006	0.228±0.081	0.087±0.076	0.041±0.013	0.195±0.046	0.056
	大根香叶烯 D	0.083±0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	α -律草烯	0.231±0.018	ND	ND	ND	0.042±0.016	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	(+)-7-外延倍半萜烯	0.717±0.226	0.35±0.129	0.538±0.079	0.328±0.07	ND	0.153±0.063	0.319±0.128	ND	ND	2.053±0.961	0.001
	α -姜黄烯	0.848±0.201	ND	0.63±0.108	0.88±0.244	ND	0.106±0.018	0.395±0.09	0.158±0.076	ND	0.249±0.027	0.000
	白菖烯	ND	0.054±0.011	ND	ND	ND	0.072±0.034	ND	ND	ND	ND	0.000
	(E)- β -金合欢烯	ND	0.12±0.03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	β -红没药烯	ND	0.106±0.025	0.149±0.049	0.137±0.032	ND	0.028±0.008	0.092±0.052	0.059±0.031	ND	0.056±0.018	0.012
	γ -杜松烯	ND	ND	0.058±0.005	0.241±0.092	ND	0.057±0.008	0.089±0.006	0.082±0.042	ND	ND	0.000
	β -倍半水芹烯	ND	ND	0.352±0.094	0.233±0.06	ND	0.025±0.016	0.142±0.054	0.073±0.039	ND	0.775±0.269	0.000
	α -法呢烯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.031±0.014	0.025±0.012	ND	0.138±0.07	0.000
	反式角鲨烯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.026±0.012	ND	0.000
	1,4-桉叶素	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2414±0.02	
	榄香素	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.021±0.003	0.027±0.008	0.000
醇类	芳樟醇	25.3±6.321	3.822±1.383	12.58±0.991	15.615±2.3	7.629±1.352	7.072±3.512	13.57±0.932	7.734±3.682	1.503±0.484	14.43±1.049	0.026
	丙二醇	0.367±0.065	1.293±0.821	0.999±0.034	0.229±0.097	0.248±0.068	0.151±0.058	0.935±0.332	ND	0.416±0.375	0.058±0.017	0.002
	(-)-4-萜品醇	0.471±0.121	0.123±0.07	0.227±0.016	0.325±0.079	0.048±0.009	0.101±0.025	0.186±0.078	0.111±0.029	0.118±0.034	0.057±0.011	0.050
	α -松油醇	0.564±0.142	0.274±0.132	0.342±0.061	0.906±0.208	0.168±0.036	ND	ND	0.152±0.081	0.124±0.033	ND	0.006
	(1R,5R)-香芹醇	0.185±0.139	0.174±0.052	0.027±0.011	0.035±0.013	0.386±0.12	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	香叶醇	0.08±0.014	ND	0.136±0.02	0.081±0.017	ND	ND	ND	0.033±0.013	ND	0.203±0.063	0.001
	苜醇	0.065±0.006	ND	0.037±0.013	ND	ND	ND	ND	0.025±0.01	ND	ND	0.000
	苯乙醇	0.128±0.036	0.183±0.047	0.075±0.002	0.208±0.056	0.151±0.043	0.032±0.009	0.145±0.033	0.047±0.017	ND	0.088±0.018	0.000
	反式-橙花叔醇	0.078±0.006	ND	0.096±0.024	ND	0.113±0.027	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	桉叶油醇	ND	0.834±0.281	0.739±0.02	ND	ND	ND	ND	ND	0.198±0.031	ND	0.000
	3-呋喃甲醇	ND	ND	ND	0.18±0.081	0.137±0.041	ND	0.252±0.059	ND	ND	ND	0.002
	(E)-氧化芳樟醇	ND	0.069±0.013	ND	ND	0.091±0.019	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	2,3-丁二醇	ND	ND	0.114±0.011	0.058±0.026	ND	0.044±0.009	ND	ND	ND	0.037±0.014	0.000
	γ -萜品醇	ND	ND	ND	0.938±0.203	ND	ND	0.433±0.073	0.012±0.007	ND	0.06±0.003	0.000
	麦芽醇	ND	ND	ND	0.244±0.044	0.094±0.028	ND	0.063±0.024	ND	0.011±0.005	0.037±0.004	0.002
醛类	(+)-香茅醛	1.651±0.104	0.492±0.101	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	苯甲醛	0.479±0.422	0.437±0.096	0.217±0.017	0.503±0.203	0.126±0.042	0.239±0.065	0.265±0.085	0.068±0.018	0.051±0.016	0.064±0.015	0.007
	苯乙醛	0.2±0.081		0.057±0.013	0.117±0.08	ND	0.028±0.001	ND	0.05±0.018	ND	0.14±0.011	0.019
	反式-2-癸烯醛	0.281±0.147	0.093±0.008	0.1±0.026	0.141±0.05	ND	0.101±0.055	0.052±0.01	0.132±0.022	0.005±0.002	0.031±0.015	0.000
	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	0.395±0.069	ND	ND	ND	ND	ND	0.056±0.001	0.119±0.006	ND	ND	0.000
	4-异丙基苯甲醛	14.26±1.926	ND	ND	3.044±0.983	0.277±0.083	ND	0.269±0.053	ND	ND	0.641±0.09	0.000
	1,4-对薄二烯-7-醛	0.568±0.131	7.763±2.991	0.123±0.029	0.435±0.098	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.001
	反式-2,4-癸二烯醛	0.681±0.1	0.149±0.049	0.122±0.017	0.386±0.068	ND	0.092±0.063	0.052±0.022	0.032±0.002	0.013±0.005	0.037±0.013	0.000
	2,3-二氢-1H卞-4-甲醛	0.191±0.019	ND	0.065±0.017	0.07±0.017	ND	ND	0.005±0.001	ND	0.012±0.001	ND	0.000
	对甲氧基苯甲醛	0.83±0.33	0.351±0.14	0.28±0.051	0.93±0.142	ND	0.302±0.19	0.285±0.06	ND	0.135±0.041	0.671±0.181	0.000
	顺式肉桂醛	0.766±0.142	0.199±0.017	0.634±0.093	0.933±0.152	0.821±0.306	0.515±0.384	0.379±0.191	0.043±0.012	ND	0.238±0.044	0.000
	橙花醛	ND	0.179±0.066	0.281±0.073	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	壬醛	ND	0.059±0.013	0.052±0.006	0.124±0.079	ND	0.046±0.006	0.027±0.01	0.079±0.104	ND	ND	0.001
	糠醛	ND	ND	0.15±0.027	ND	1.161±0.538	0.069±0.005	ND	0.078±0.029	0.015±0.001	0.058±0.002	0.000
	柠檬醛	ND	ND	ND	0.4±0.079	ND	0.079±0.017	0.122±0.033	0.218±0.015	ND	ND	0.001
	桃金娘烯醛	ND	ND	ND	0.211±0.059	ND	ND	ND	ND	NDN	ND	0.003
脂类	乙酸芳樟酯	1.936±0.89	2.437±0.411	0.904±0.129	0.631±0.4	1.215±0.165	1.166±0.559	3.018±0.706	1.404±0.11	0.106±0.037	5.83±1.177	0.013
	(-)-菊酯D	ND	0.077±0.041	0.057±0.004	0.17±0.044	0.08±0.02	0.087±0.049	0.127±0.025	0.047±0.028	0.021±0.008	0.1±0.081	0.002
	水杨酸甲酯	0.353±0.072	0.173±0.039	0.135±0.048	ND	ND	ND	0.049±0.005	0.017±0.003	ND	ND	0.003
	乙酸香叶酯	ND	0.058±0.016	0.084±0.005	0.097±0.013	ND	0.042±0.028	0.06±0.021	0.042±0.032	0.007±0.003	0.085±0.018	0.000

续表 2

类别	化合物	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	P值
酮类	乙酸苯乙酯	0.123±0.023	ND	0.06±0.01	ND	ND	0.023±0.012	0.081±0.04	0.02±0.01	ND	0.005±0.001	0.001
	酞酸二乙酯	0.146±0.027	0.111±0.032	0.052±0.006	0.097±0.013	ND	ND	ND	ND	0.009±0.001	ND	0.017
	山梨酸乙酯	ND	ND	ND	0.502±0.246	ND	0.081±0.044	ND	ND	0.106±0.033	ND	0.002
	邻苯二甲酸二乙酯	ND	ND	ND	ND	ND	0.041±0.012	0.06±0.014	0.032±0.016	ND	0.021±0.008	0.000
	乙酸松油酯	ND	ND	ND	ND	ND	0.286±0.122	0.447±0.163	0.13±0.019	ND	1.027±0.295	0.000
	γ -丁内酯	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.034±0.012	ND	ND	0.000
	羟基丙酮	ND	ND	0.034±0.004	ND	ND	ND	ND	ND	0.006±0.002	0.008±0.001	0.000
	(-)- α -侧柏酮	0.257±0.063	ND	0.087±0.017	0.626±0.127	0.042±0.006	0.044±0.017	0.142±0.006	0.143±0.054	0.005±0.002	0.017±0.002	0.003
	左旋香芹酮	0.469±0.045	0.397±0.094	0.474±0.089	ND	ND	ND	ND	0.046±0.018	0.184±0.027	0.056±0.007	0.000
	呋喃酮	ND	ND	0.049±0.013	0.19±0.126	ND	ND	ND	0.037±0.009	ND	0.076±0.008	0.000
	苯戊酮	0.124±0.06	ND	ND	0.075±0.026	ND	0.049±0.003	ND	ND	ND	0.035±0.019	0.000
	2-蒎酮	ND	0.08±0.008	ND	0.132±0.063	0.082±0.003	ND	ND	0.332±0.186	ND	ND	0.004
	崖柏酮	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.125±0.004	0.017±0.005	0.015±0.003	0.000
	胡椒酮	ND	ND	ND	0.544±0.157	ND	ND	ND	0.136±0.024	0.058±0.016	0.193±0.037	0.004
烷烃类	邻二甲苯	15.60±0.238	1.136±1.418	0.591±0.071	0.351±0.092	0.52±0.051	0.733±0.125	0.33±0.156	0.733±0.125	0.197±0.031	0.34±0.061	0.000
	正十四烷	0.055±0.003	ND	ND	0.071±0.004	ND	0.048±0.004	ND	0.048±0.004	ND	0.166±0.051	0.000
	正十五烷	0.096±0.002	0.118±0.01	0.102±0.01	0.121±0.042	0.035±0.009	ND	0.061±0.02	ND	0.005±0.001	0.181±0.083	0.000
	正十七烷	0.162±0.024	ND	ND	ND	ND	0.054±0.018	ND	0.054±0.018	ND	0.008±0.001	0.000
	邻-异丙基苯	ND	0.309±0.171	0.055±0.012	0.123±0.02	ND	ND	ND	0.026±0.008	0.007±0.002	0.007±0.002	0.001
	正十九烷	ND	ND	ND	ND	ND	0.068±0.015	ND	0.068±0.015	0.031±0.003	ND	0.000
	正二十一烷	ND	ND	ND	ND	0.031±0.002	ND	ND	ND	0.007±0.001	0.155±0.069	0.000
	伞花烃	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.039±0.019	ND	ND	ND	0.000
酸类	乙酸	2.504±0.028	1.164±0.466	0.725±0.075	1.408±0.415	0.619±0.165	0.324±0.15	0.447±0.143	0.361±0.162	0.234±0.092	2.56±0.022	0.013
	丁酸	0.052±0.001	ND	ND	0.144±0.051	ND	ND	0.094±0.06	0.039±0.017	ND	0.221±0.09	0.000
	山梨酸	2.55±0.325	0.251±0.075	0.641±0.054	0.994±0.65	0.526±0.166	0.444±0.27	ND	0.185±0.143	0.073±0.015	2.019±0.652	0.000
	棕榈酸	ND	0.161±0.046	ND	ND	ND	ND	ND	0.016±0.006	ND	0.026±0.012	0.004
	丙酸	ND	ND	ND	0.267±0.101	0.036±0.008	ND	ND	0.038±0.015	0.012±0.004	ND	0.002
	月桂酸	ND	ND	ND	ND	0.022±0.006	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
醚类	4-烯丙基苯甲醚	4.186±0.19	3.167±0.525	1.744±0.341	1.135±0.269	0.619±0.275	1.135±0.28	6.001±3.232	5.278±2.161	0.099±0.041	0.282±0.099	0.001
	茴香脑	21.56±0.279	22.05±6.162	10.83±2.359	11.87±1.995	5.989±9.728	11.33±7.466	19.31±5.358	3.621±2.782	3.977±1.154	15.46±12.84	0.004
	4-羟基-3-叔丁基-苯甲醚	ND	0.05±0.014	0.034±0.01	0.069±0.006	0.074±0.027	0.039±0.016	0.068±0.03	0.056±0.015	0.007±0.002	ND	0.000
	二烯丙基三硫醚	ND	ND	0.036±0.003	0.113±0.036	ND	ND	0.025±0.007	0.023±0.012	ND	0.174±0.055	0.001
	肉豆蔻醚	ND	ND	ND	ND	ND	0.047±0.03	0.144±0.022	ND	0.039±0.007	0.06±0.026	0.000
	烯丙基甲基二硫醚	ND	ND	ND	0.146±0.049	0.619±0.275	ND	ND	ND	0.021±0.007	ND	0.003
酚类	乙基麦芽酚	1.501±1.222	0.448±0.094	3.617±0.909	0.379±0.089	2.917±0.855	0.091±0.038	5.282±1.955	0.355±0.19	0.595±0.2	0.47±0.183	0.000
	丁香酚	9.545±5.691	4.111±0.969	0.18±0.008	0.083±0.025	0.153±0.058	1.616±0.66	0.137±0.028	0.083±0.079	0.089±0.02	0.009±0.001	0.000
其他类	2-甲基吡嗪	3.716±0.22	1.872±0.142	1.173±0.293	ND	0.142±0.092	ND	ND	ND	ND	ND	0.000
	γ -穆罗林	0.3±0.074	ND	ND	ND	ND	0.044±0.013	0.046±0.046	ND	ND	ND	0.000
	2-乙酰基吡嗪	ND	0.587±0.076	0.193±0.037	0.425±0.109	2.55±1.173	0.066±0.013	0.622±0.17	ND	0.064±0.01	0.37±0.158	0.035
	2-乙酰基呋咯	ND	0.344±0.073	ND	0.176±0.026	0.12±0.059	0.248±0.051	0.122±0.057	0.184±0.062	0.028±0.009	0.242±0.089	0.000
	2-乙酰基呋喃	ND	ND	0.05±0.004	ND	ND	ND	0.09±0.007	ND	0.08±0.026	0.215±0.083	0.000
	二烯丙基二硫	0.607±0.192	1.003±0.256	0.389±0.05	1.833±0.592	0.07±0.016	0.023±0.004	0.099±0.03	0.09±0.02	0.39±0.07	0.035±0.004	0.001
	4-甲基-5-羟乙基噻唑	ND	ND	ND	ND	0.801±0.114	0.177±0.012	0.177±0.004	ND	ND	ND	0.001
	2-乙酰基噻唑	ND	ND	ND	0.224±0.009	ND	0.178±0.015	ND	0.0562±0.011	ND	ND	0.001

注: 试验结果以“均值±标准偏差”表示n=3; ND表示未检测到这种化合物。

模型拟合结果可接受。置换检验(permutation test) 200 次的模型 $Q^2=-0.8625$, 表明模型不存在过度拟合现象, 结果较为可靠。

变量投影重要度(variable importance for the projection, VIP)作为衡量 OPLS-DA 模型变量的权重程度^[23]。VIP 值越大, 挥发性化合物对火锅底料整体风味的贡献率越大。图 3B 为通过 OPLS-DA($P<0.05$, $VIP>1$)筛选出的关键差异挥发性物质, 分别为桉烯、 α -水芹烯、 γ -松油烯、萜品油烯、(E)- β -金合欢烯、芳樟醇、丙二醇、香叶醇、桉叶油醇、苯乙醛、(-)-菊酯 D、胡椒酮、正十四烷、正十七烷、丁酸, 以上 15 种挥发性物质是对牛油火锅底料风味贡献最大的物质, 并且可用于麻辣牛油火锅底料和醇香、酱

香、孜然牛油火锅底料的区分。

萜烯类是植物中结构最多样化的次级代谢产物之一^[24], 也是香辛料中辛香、果香、药味和清凉感的重要来源^[18], 桉烯存在于各个样品中(表 2), 但在 N1、N4、N7、N10(麻辣牛油火锅底料)的含量高于 N2(酱香)、N3(孜然)、N6(醇香)样品; γ -松油烯只在 N6 样品未检测出, (E)- β -金合欢烯只在 N2 样品中检测出。芳樟醇是辣椒和花椒中的主要成分, α -水芹烯是辣椒中常见的主要芳香活性化合物^[25], 本实验中发现具有麻味和辣味的芳樟醇、 α -水芹烯^[26]在麻辣味火锅底料中的含量明显高于其他味火锅底料。具有清凉味道的桉叶油醇^[27]只在 N2、N3 样品中检出, 呈青草香味的香叶醇^[28]只在 N1、N8、N9 样品中

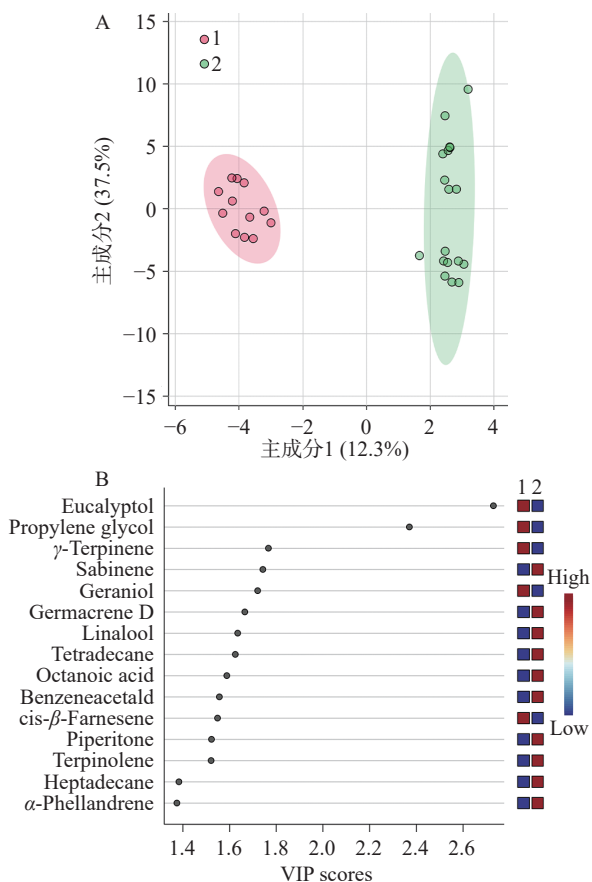


图3 偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)

Fig.3 Partial least squares discriminant analysis OPLS-DA
注: A: 得分图; B: VIP>1 结果。

检出。因此,麻辣味火锅底料和其他火锅底料可以通过香辛料中的萜烯类物质区分。

2.2.3 6种麻辣牛油火锅底料关键差异挥发性成分差异比较 N1与N4、N1与N5、N1与N7、N1与N8、N1与N9分别进行 OPLS-DA 分析(VIP>1, $P<0.05$), OPLS-DA 模型评价参数见表3, 5组麻辣牛油

表3 OPLS-DA 参数及化合物类型个数

Table 3 OPLS-DA parameters and compound type

样品	R^2X	R^2Y	Q^2	up	down
N1vsN4	0.869	0.999	0.997	19	6
N1vsN5	0.872	0.996	0.993	22	6
N1vsN7	0.904	0.998	0.997	27	1
N1vsN8	0.929	0.999	0.997	19	2
N1vsN9	0.837	0.999	0.986	16	4
N4vsN5	0.846	0.971	0.995	8	16
N4vsN7	0.751	0.946	0.990	8	9
N4vsN8	0.865	0.953	0.995	5	7
N4vsN9	0.859	0.999	0.997	23	23
N5vsN7	0.813	0.991	0.997	24	9
N5vsN8	0.892	0.948	0.997	7	21
N5vsN9	0.833	0.922	0.986	6	3
N7vsN8	0.853	0.976	0.990	11	7
N7vsN9	0.876	0.998	0.977	4	30
N8vsN9	0.923	0.997	0.980	3	24
N2vsN3	0.781	0.997	0.992	16	5
N2vsN10	0.902	0.999	0.995	22	1
N3vsN10	0.928	0.988	0.999	22	2

火锅底料分别筛选出 25、28、28、22、20 种关键差异挥发性物质(表3), 与 N4、N5、N7、N8、N9 样品相比, N1 样品中筛选出的大部分关键差异挥发性成分上调, 表明 N1 样品具有更丰富的挥发性物质。其中, 桉烯、 α -蒎烯主要存在于肉豆蔻中, 柑橘果香的反式-橙花醇^[29]、苯戊酮、(+)-香茅醛、 γ -萜橙茄烯在 N1 样品中的含量高于其他样品, (+)-香茅醛的氨基衍生物是辣椒素类物质, 是火锅底料辣味的主要来源^[30]; γ -萜橙茄烯是花椒的主要成分^[31], 是火锅底料麻味的主要来源^[32]。

N4 与 N5、N4 与 N7、N4 与 N8、N4 与 N9 分别进行 OPLS-DA 分析(表3), 分别检出 24、17、13、26 种关键差异挥发性物质, 与 N5、N7、N8、N9 样品相比, N4 样品中的大部分关键差异挥发性物质下调, 表明 N5、N7、N8、N9 样品比 N4 样品具有更丰富的挥发性成分。其中, (R)-(+)-柠檬烯、 α -侧柏烯以及如美拉德反应典型产物二甲基吡嗪和 2-乙酰基吡咯^[33] 等在其他样品中的含量高于 N4 样品。

N5 与 N7、N5 与 N8、N5 与 N9 分别进行 OPLS-DA 分析(表3), 分别检测出 33、28、9 种关键差异挥发性物质。N5 与 N7、N8 样品相比大部分挥发性成分上调, N5 与 N9 样品相比大部分挥发性成分下调, 表明 N5 比 N7、N8 样品具有更丰富的挥发性物质, 而 N9 比 N5 样品的挥发性成分更丰富。其中, 柠檬醛主要存在于生姜中, 以及具有苦杏仁香味的苯甲醛^[34]、(-)- α -侧柏酮的相对含量在 N5 样品中更高。

N7 与 N8、N7 与 N9、N8 与 N9 分别进行 OPLS-DA 分析(表3), 分别检测出 18、34、27 种关键差异挥发性物质, N7 与 N8 样品相比大部分关键差异挥发性物质上调, N7 与 N9 样品相比大部分关键差异挥发性物质下调, 表明 N7 比 N8 样品具有更丰富的挥发性成分, N9 比 N7 样品具有更丰富的挥发性成分。N8 与 N9 样品相比大部分关键挥发性物质下调, 表明 N9 比 N8 样品具有更丰富的挥发性成分。所以 6 种麻辣火锅底料中, 与 N4、N5、N8 样品相比, N1、N7、N9 样品具有更丰富的挥发性物质, 且存在于花椒、辣椒、生姜等香辛料中的挥发性物质的含量在 N1、N7、N9 样品中的含量较高, 表明麻辣火锅底料的大部分差异来源于香辛料。

2.2.4 醇香、酱香、孜然牛油火锅底料关键差异挥发性成分差异比较 依据地区选择 2 种醇香火锅底料中的 N10 样品进行分析。N2 与 N3、N2 与 N10、N3 与 N10 分别进行 OPLS-DA(VIP>1, $P<0.05$)(表3) 分析, 分别筛选出 21、23、24 种挥发性物质。与 N3、N10 样品相比, N2 样品中大部分挥发性成分上调, 表明 N2 比 N3、N10 样品具有更丰富的挥发性成分, 其中, 具有甜香、果香和花香^[35] 的脂类物质在 N2 样品的含量更高。N3 与 N10 样品相比, N3 样品中大部分关键挥发性成分上调, 表明 N3 比 N10 样

品具有更丰富的挥发性成分。表明醇香、酱香、孜然牛油火锅底料的大部分差异来源于脂类物质。

2.3 基于 HS-GC-IMS 建立不同市售牛油火锅底料指纹图谱

利用气相色谱-质谱联用仪(GC-IMS)对 10 种市售牛油火锅底料的挥发性物质进行分析。以市售牛油火锅底料 N1 为参考, 去除背景色, 图中每一个点代表一个挥发化合物, 不同的色调表示不同的浓度, 样品中的红色斑点表明化合物的浓度高于对照品, 且红色越深, 含量越高。图 4A 表明通过 GC-IMS 能对 10 种市售火锅底料的挥发性物质较好地分离, 10 种市售火锅底料呈现的 GC-IMS 特征谱信息有一定差异, 大多数风味物质的保留时间在 100~500 s 之间。有些化合物浓度较高, 能结合更多的水合氢离子从而在同一个保留时间形成二聚体或者三聚体, 图 4A 中放大部分为同一种物质的单体和二聚体。

采用 GC-IMS 内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库, 根据保留指数、保留时间和迁移时间对火锅底料中挥发性风味物质定性分析。共鉴定出 80 个挥发性物质, 包括单体及部分物质的二聚体以及 5 种未在库中定性出的挥发性物质。 γ -丁内酯、4-异丙基苯甲醛、苯乙酸、3-甲硫基丙酸乙酯(图 4B 的区域 a)只在 N2 样品中检测到, 表明这些物质是 N2 样品区别于其他样品特有的; 2-甲基丁醛、(E)-2-己烯-1-醇、丙酸、乙偶姻、2,3-戊二酮、乙酸异丙酯(图 4B 的区域 b)等在 N4 样品中的含量明显高于其他样品。乙酸异丁酯、丁酸乙酯(图 4B 的区域 c)存在于 N4、N6、N10 样品中, 可以通过这 2 种脂类区分 N4、N6、N10 与其他样品。(E,E)-2,4-己二烯醛、2-己烯醛、2,6-三甲基吡啶(图 4B 的区域 d)存在于 N4、N5、N10 样品中。由此, 不同市售牛油火锅底料特有的指纹图谱不同。在指纹图谱中可以通过某一物质含量的高低来区分麻辣火锅底料和其他火锅底料, 例如柠檬烯、月桂烯(图 4B 绿色圈)等香辛料中

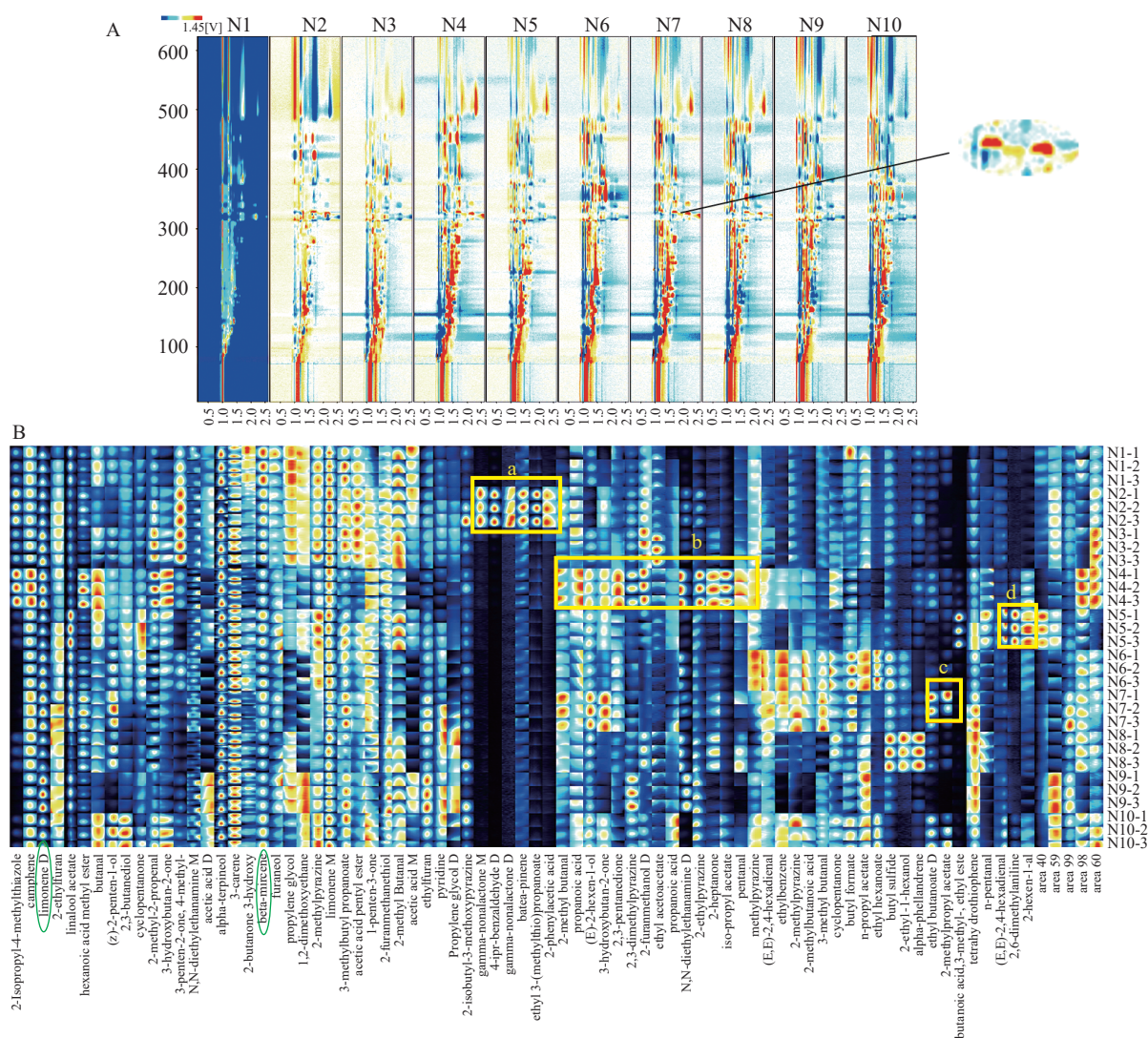


图 4 不同市售牛油火锅底料挥发性成分的二维色谱图和指纹图谱

Fig.4 Two-dimensional chromatograms and fingerprints of volatile components of different commercially available butter hotpot base ingredients

注: M 为单体, D 为二聚体; 标注小图为二维色谱图局部放大图。

的主要成分在麻辣火锅底料中的含量高于其他火锅底料,这与文中 GC-MS 的分析结果一致。

3 结论

采用 HS-SPME-GC-MS 结合 GC-IMS 技术,对不同市售牛油火锅底料的挥发性成分进行比较分析,结果表明不同市售牛油火锅底料的挥发性成分在种类和含量上均存在差异。10 种市售火锅底料中共检测出 107 个挥发性成分,通过进一步筛选得到麻辣、醇香、酱香、孜然味牛油火锅底料挥发性成分品质相关的 α -水芹烯、 γ -松油烯、蒎品油烯等 15 个关键挥发性物质。OPLS-DA 分析表明 6 种麻辣牛油火锅底料中 N1 与 N4、N5、N7、N8、N9 样品相比具有更丰富的挥发性物质,N5 比 N7、N8 样品相比具有更丰富的挥发性成分,N7 比 N8 样品含有的挥发性成分更多,N9 比 N5、N7、N8 样品具有的挥发性成分更丰富;醇香、酱香、孜然牛油火锅底料中,与 N3、N10 样品相比,N2 样品具有更丰富的挥发性物质。HS-GC-IMS 结果表明 10 种市售牛油火锅底料的指纹图谱不同。

本实验对 10 种市售牛油火锅底料挥发性成分进行分析比较,为辨别不同种类牛油火锅底料提供理论参考。由于不同牛油火锅底料挥发性成分品质可能受到其他因素的影响,还需进一步结合 GC-嗅闻、电子鼻、电子舌等技术,为不同市售牛油火锅底料的品质评定提供客观依据。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 何雨婕,詹莹娇,陈诗晴,等. 棕榈油添加对火锅底料布料吸附性的影响研究[J]. 中国油脂, 2023, 48(10): 134-141. [HE Yujie, ZHAN Yingjiao, CHEN Shiqing, et al. Effect of palm oil on the cloth-absorbed flavor substances of hot pot seasoning[J]. China Oil and Fats, 2023, 48(10): 134-141.]
- [2] ZHANG D, FAN Y J, SUN X X, et al. SERS determination of hydroxy- α -sanshool in spicy hotpot seasoning: The strategy to restrain the interference of capsaicin and its mechanism[J]. Food Chemistry, 2023, 413: 135644.
- [3] 邵淑贤,徐梦婷,林燕萍,等. 基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(4): 232-239. [SHAO Shuxian, XU Mengting, LIN Yanping, et al. Differential analysis of aroma components of huang-guanyin oolong tea from different geographical origins using electronic nose and headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2023, 44(4): 232-239.]
- [4] 王子妍,窦博鑫,贾健辉,等. GC-IMS 结合 PCA 法分析不同焙炒程度留胚米挥发性化合物指纹差异[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 212-218. [WANG Ziyang, DOU Boxin, JIA Jianhui, et al. Differential fingerprint analysis of volatile compounds in rice with remained germ roasted to different degrees by gas chromatography-ion mobility spectrometry and principal component analysis[J]. Food Science, 2023, 44(8): 212-218.]
- [5] 刘静,开超凡,绪扩,等. 指纹图谱技术在食品质量与安全中的应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(10): 3189-3197. [LIU Jing, QI Chaofan, XU Kuo, et al. Research progress on the application of fingerprint technology in the field of food quality and safety[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(10): 3189-3197.]
- [6] LIU H C, YU Y S, ZOU B, et al. Evaluation of dynamic changes and regularity of volatile flavor compounds for different green plum (*Prunus mume* Sieb. et Zucc.) varieties during the ripening process by HS-GC-IMS with PLS-DA[J]. Foods, 2023, 12(3): 551.
- [7] 杨莉,贾洪峰,杨芳,等. HS-SPME 结合 GC-MS 分析麻辣火锅底料炒制和熬煮过程中挥发性物质的变化[J]. 食品工业科技, 2020, 41(19): 52-59. [YANG Li, JIA Hongfeng, YANG Fang, et al. Analysis of changes in volatile components during parching and boiling of spicy hot pot seasoning by GC-MS Combined with HS-SPME[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(19): 52-59.]
- [8] SUN J, SUN B G, REN F Z, et al. Characterization of key odorants in Hanyuan and Hancheng fried Pepper oil[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(23): 6403-6411.
- [9] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.235-2016《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.235-2016 National Standard for Food Safety Determination of total acid in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [10] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.4-2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.4-2016 National standard for food safety. Determination of ash in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [11] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.5-2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.5-2016 National standard for food safety. Determination of protein in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [12] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.6-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.6-2016 National Standard for Food Safety Determination of fat in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [13] 国家卫生和计划生育委员会. GB 1886.34-2015《食品安全国家标准 食品中色价的测定》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. [National Health and Family Planning Commission. GB 1886.34-2015 National standard for food safety. Determination of color value in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.]
- [14] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.229-2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.229-2016 National standard for food safety. Determination of acid price in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [15] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.227-2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.227-2016 National standard for food safety. Determination of peroxide value in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]
- [16] 唐源,于明光,王宝松,等. 郫县豆瓣酱香气萃取方法优化与

- 其成分表征[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(15): 271–278. [TANG Yuan, YU Mingguang, WANG Baosong, et al. Optimization of aroma extraction methods and characterization of odorants of Pixian bean paste[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(15): 271–278.]
- [17] ZHAO M, LI T, YANG F, et al. Characterization of key aroma-active compounds in hanyuan zanthoxylum bungeanum by GC-O-MS and switchable GC×GC-O-MS[J]. Food Chemistry, 2022, 385: 132659.
- [18] SONG S Q, ZHANG X M, XIAO Z B, et al. Contribution of oxidized tallow to aroma characteristics of beeflike process flavour assessed by gas chromatography–mass spectrometry and partial least squares regression[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1254: 115–124.
- [19] NIE J Y, ZHANG Y, LI R, et al. Screening of radical scavenging activity and chemical constituents of the essential oil from star anise by ultra-fast GC electronic nose coupled with DPPH, and ABTS assays[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(1): e15022.
- [20] PENG J F, WEI M L, HU Y W, et al. Simultaneous determination of maltol, ethyl maltol, vanillin, and ethyl vanillin in foods by isotope dilution headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(8): 1725–1735.
- [21] SHAO J J, YANG Y, WANG T Y, et al. Establishment of a novel loach-deodorization technology based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy analysis[J]. Food Bioscience, 2023, 53: 102783.
- [22] 周昀菲, 孙志强, 杜庆鑫, 等. 基于电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 分析蒸汽爆破对杜仲嫩叶和成熟叶茶香气特征的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(1): 91–100. [ZHOU Yunfei, SUN Zhiqiang, DU Qingxin, et al. Effect of steam explosion on the aroma characteristics of *Eucommia ulmoides* tender and mature leaf tea based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2024, 45(1): 91–100.]
- [23] 王浩文, 张峰轶, 王传明, 等. 香辛料对牛油火锅风味品质的影响[J]. 食品工业, 2023, 44(4): 154–159. [WANG Haowen, ZHANG Fengyi, WANG Chuanming, et al. The contribution of spices to the flavor of beef-tallow hotpot[J]. Food Industries, 2023, 44(4): 154–159.]
- [24] ZHANG Wentao, LAO Fei, BI Shuang, et al. Insights into the major aroma-active compounds in clear red raspberry juice (*Rubus idaeus* L. cv. Heritage) by molecular sensory science approaches[J]. Food Chemistry, 2021, 336: 127721.
- [25] LI T, ZHAO M, YANG J J, et al. Characterization of key aroma-active compounds in bobaizhi (*Angelica dahurica*) before and after boiling by sensomics approach[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 105: 104247.
- [26] YANG X G. Aroma constituents and alkylamides of red and green huajiao (*Zanthoxylum bungeanum* and *Zanthoxylum schinifolium*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(5): 1689–1696.
- [27] 陈艳, 王靓, 谢晓芳, 等. 茶香型火锅底料的配方优化及其挥发性风味成分分析[J]. 中国调味品, 2023, 48(7): 190–195. [CHEN Yan, WANG Liang, XIE Xiaofang, et al. Formula optimization of tea-flavor hotpot seasoning and analysis of its volatile flavor components[J]. China Condiment, 2023, 48(7): 190–195.]
- [28] CUI Y Y, SHI X M, TANG Y, et al. The effects of heat treatment and fermentation processes on the formation of furfurals in milk-based dairy products using a QuEChERS technique followed by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2020, 313: 125930.
- [29] 梁子钧, 俞滢, 张磊, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 分析茶树新品系‘白云 0492’白茶香气特征成分[J]. 食品科学, 2023, 44(22): 313–321. [LIANG Zijun, YU Ying, ZHANG Lei, et al. Analysis of aroma characteristics of new strain ‘Baiyun 0492’ white tea based on HS-SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2023, 44(22): 313–321.]
- [30] WANG B, WU W, LIU J, et al. Flavor mystery of spicy hot pot base: Chemical understanding of pungent, numbing, umami and fragrant characteristics[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 139: 104137.
- [31] FENG X Y, WANG H W, WANG Z R, et al. Discrimination and characterization of the volatile organic compounds in eight kinds of huajiao with geographical indication of China using electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131671.
- [32] LIU S X, WANG H, MA S J, et al. Radiofrequency-assisted hot-air drying of Sichuan pepper (huajiao) [J]. LWT, 2021, 135: 110158.
- [33] WATANABE A, KAMADA G, IMANARI M, et al. Effect of aging on volatile compounds in cooked beef[J]. Meat Science, 2015, 107: 12–19.
- [34] UMANO K, SHIBAMOTO T. Analysis of headspace volatiles from overheated beef fat[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1987, 35(1): 14–18.
- [35] YU M G, LI T, WAN S Y, et al. Sensory-directed establishment of sensory wheel and characterization of key aroma-active compounds for spicy tallow hot pot seasoning[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134904.