



基于GC-MS、智鼻、智舌评价川味火锅调料的风味特征

夏亚男¹, 赵 赞², 王俊林³, 李金桩³, 双 全^{1*}

(1.内蒙古农业大学食品科学与工程学院, 内蒙古呼和浩特 010018; 2.邯郸职业技术学院食品与生物工程系, 河北 邯郸 056000; 3.内蒙古红太阳食品有限公司, 内蒙古呼和浩特 011700)

摘要: 为研发高品质川味火锅调料, 基于GC-MS、电子鼻、电子舌技术探究4种川味火锅调料的关键风味化合物。结果表明, 4种川味火锅调料共检测到风味物质162种, 其中醛酮类30种、萜烯类28种、醇类25种、酯类18种、酚类17种、酸类10种。名扬样品风味最浓郁。4种川味火锅调料的共有贡献成分有 β -月桂烯、2,4-癸二烯醛、D-柠檬烯、柠檬醛、2-乙酰基吡咯、苯乙醇、乙酸苯乙酯7种。电子舌显示4种川味火锅调料中呈味最明显的是咸味, 其次是鲜味, 构成火锅调料的重要滋味。电子鼻结果显示萜烯类和无机硫化物、氮氧化物、甲基类、醇类和芳香族化合物对川味火锅调料的气味影响较大。海底捞、红99、红太阳3种样品在滋味上较相似, 红99和名扬样品气味上有一定相似。

关键词: 川味火锅调料; 风味物质; 气相色谱-质谱联用技术; 电子鼻; 电子舌

中图分类号: TS 264.2⁺4 文献标志码: A 文章编号: 1005-9989(2021)03-0267-09

DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2021.03.043

Evaluation of Flavor Characteristics of Sichuan Hotpot Condiments by GC-MS, Electronic Nose and Electronic Tongue

XIA Yanan¹, ZHAO Yun², WANG Junlin³, LI Jinzhuang³, SHUANG Quan^{1*}

(1.School of Food Science and Engineering, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China; 2.Department of Food and Bioengineering, Handan Polytechnic College, Handan 056000, China; 3.Inner Mongolia Red Sun Food Co., LTD., Hohhot 011700, China)

Abstract: In order to develop high-quality Sichuan-style hotpot seasonings, the key flavor compounds of four kinds of Sichuan hotpot seasonings was explored based on GC-MS, electronic nose and electronic tongue technology. The results showed that 162 kinds of flavor compounds were found, including 30 aldehydes, 28 terpenes, 25 alcohols, 18 esters, 17 phenols and 10 acids. Mingyang sample has the strongest flavor. The common contributing compounds of the four kinds of Sichuan hotpot seasonings were β -laurene, 2,4-decadienal, D-limonene, citral, 2-acetyl-pyrrole, phenylethanol, and phenylethyl acetate. The electronic tongue results showed that salty is the most obvious taste, followed by umami,

收稿日期: 2020-11-02

*通信作者

基金项目: 内蒙古科技创新引导奖励资金项目(KCBI2018011); 内蒙古“草原英才”创业团队项目(T12019071920974); 内蒙古农业大学博士启动项目(NDYB2018-45)。

作者简介: 夏亚男(1988—), 女, 博士, 讲师。

which constitutes the important taste of the hotpot seasonings. The electronic nose results showed that terpenes and inorganic sulfides, nitrogen oxides, methyl groups, alcohols and aromatic compounds had great influence on the odour of Sichuan hotpot seasonings. The samples of Haidilao, Red 99 and Red Sun were similar in taste, while red 99 was similar to Mingyang samples in smell.

Key words: Sichuan hotpot seasoning; flavor substance; gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; electronic tongue

中国是火锅的故乡,川味火锅因其独有的麻辣鲜香特色,受到越来越多消费者的喜爱,2007年重庆火锅年创产值150亿元^[1]。底料是川味火锅的灵魂,目前市场上的川味火锅底料有很多,备受消费者喜爱的主要有海底捞、草原红太阳红99、名扬等品牌,源自于其正宗的风味和口感^[2]。这些风味成分一方面来源于其特有的原料成分,如花椒中的月桂烯、柠檬烯、芳樟醇和乙酸芳樟酯^[3-4],辣椒中的柠檬烯、 β -月桂烯、桉烯、罗勒烯、乙酸芳樟酯等^[5-6]。另一方面火锅底料在加工过程中一些理化反应也会产生大量的风味物质成分,如美拉德反应形成的杂环、含氮类风味物质,焦糖化和含硫化物的热分解等^[7-8]。此外,一些原料本身经过其他处理,如豆瓣发酵等产生特有的物质,为火锅底料的风味成分形成提供了大量的前体物质^[9-10]。

川味火锅底料的风味是决定其品质和质量的重要因素,但关于川味火锅底料风味物质的系统研究较少。汪冬冬^[11]采用HS-SPME-GC-MS研究了辣椒、花椒和豆瓣等不同辅料对比对火锅底料风味成分的影响。7个样品检测到84种风味物质,其中醇类、酯类和烯类为主要成分。牛油火锅的主体成分为乙酸芳樟酯、茴香脑、D-柠檬烯、芳樟醇、3-烯丙基-6-甲氧基苯酚、反式肉桂醛、 β -月桂烯等。辣椒为火锅底料提供3-萜烯、 β -甜没药烯和2-十一烯醛;花椒为火锅底料提供乙酸芳樟酯,豆瓣为火锅底料提供山梨酸等特殊风味成分。3种辅料在火锅底料中添加量比例越大,风味物质相对含量越高。

目前,检测风味物质的仪器和技术有很多,如气相色谱、气相色谱-质谱联用、嗅闻仪、电子鼻、电子舌、GC-IMS等^[12-14]。食品中挥发性香气成分种类繁多、组成复杂、含量分布不均,应用单一的分析技术很难捕捉食品的风味信息。其中,气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)是目前使用范围最广且应用最早的联用技术。但是,食品的香气成分很复杂,每种香气组分对食品的香气

特征贡献不同,高浓度并不代表香气贡献高。当前,香气阈值(Odor threshold)与香气活力值(Odor activity value, OAV)理论的结合是现代风味化学领域的重要突破^[15-17]。每种成分香气阈值均不同,而香气活力值OAV最能够表示该组分对酒类整体香气的贡献程度。OAV大于1的组分,表示对酒类整体香气特征有贡献;OAV大于10的组分,认为是酒样的重要香气成分。对食品中香气成分进行定量检测,结合香气阈值计算该组分的OAV,是目前判定某组分香气贡献的主要方式^[18-20]。

风味物质是决定川味火锅底料品质和质量的重要因素,是高品质火锅底料研发和检测的衡量标准,值得进行深入的研究。因此,本试验选取4种川味火锅调料,结合气质联用、电子鼻、电子舌等技术,挖掘川味火锅底料的主体风味物质,探究风味化合物的风味贡献度,为川味火锅底料的研发及品质优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

草原红太阳火锅底料:内蒙古红太阳食品有限公司;海底捞火锅底料:颐海国际控股有限公司;名扬火锅底料:成都扬名食品有限公司;红99火锅底料:重庆红九九食品有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 SPME-GC-MS检测方法 取10 g川味火锅底料,加入0.5 g NaCl、适量内标物(3-辛醇)于20 mL顶空瓶中,50 °C水浴SPME萃取40 min,于GC-MS(7890A-7000B型气质联机,美国Agilent公司)进样口解析6 min,上机检测。

GC-MS:流速为1.0 mL/min,进样量为1 μ L;进样口温度230 °C;程序升温:起始温度60 °C,以5 °C/min升至160 °C,再以10 °C/min升至230 °C,保持9 min。以Nist质谱库定性,以内标法定量。

1.2.2 电子鼻检测 前处理:稀释各原料10%离心处理,取10 mL 50 °C水浴30 min,上机检测。

电子鼻(AIRSENSE PEN3电子鼻, 德国AIRSENCE公司)参数设置: 检测时间120 s, 清洗时间80 s, 预进样时间5 s, 进样流量400 mL/min, 载气流速400 mL/min。开始测定时传感器随时间变化开始波动, 到达110 s后开始趋于平缓, 取114、115、116 s处数据进行分析。每种样平行测定2次。PEN3型电子鼻传感器由10种金属氧化物传感器阵列构成, 不同传感器性能描述如表1所示。

表1 PEN3电子鼻传感器阵列及其主要特性

| 阵列序号 | 传感器名称 | 性能描述 |
|------|-------|-----------------|
| 1 | W1C | 对芳香型化合物敏感 |
| 2 | W5S | 对氮氧化物敏感 |
| 3 | W3C | 对氨类和芳香族化合物敏感 |
| 4 | W6S | 对氢类敏感 |
| 5 | W5C | 对烷烃、芳香族化合物敏感 |
| 6 | W1S | 对甲基类敏感 |
| 7 | W1W | 对无机硫化物和萜烯类敏感 |
| 8 | W2S | 对醇类和部分芳香族化合物敏感 |
| 9 | W2W | 对芳香族化合物和有机硫化物敏感 |
| 10 | W3S | 对烷烃敏感 |

1.2.3 电子舌检测 前处理: 稀释各原料10%离心处理, 过滤, 各取80 mL分别置于电子舌专用塑料杯中, 安置在电子舌测量盘中, 并安置好基准液, 准备测量。测量前先用纯净水清洗探头, 然后再设置电子舌的检测参数, 设置完成后开始检测样品, 不同样品之间要用纯净水清洗探头。电子舌(SA402B电子舌-味觉分析系统, 日本INSENT公司)检测条件: 最大电压: 1 V, 最低电压: -1 V, 脉冲间隔: 100 mV, 灵敏度: 10^5 。

1.2.4 统计分析方法 采用SIMCA-P进行PCA和PLS-DA分析。

2 结果与分析

2.1 4种川味火锅调料的风味成分分析

未经数据处理情况下, 名扬样品挥发性物质种类最多, 红99峰面积最大。经分析后, 4种川味火锅调料共检测出风味物质162种, 其中醛酮类30种、萜烯类28种、醇类25种、酯类18种、酚类17种、酸类10种。其中, 名扬的总个数、总含量均最高, 表示其风味最浓郁。每类风味成分个数及含量差异明显, 具体见图1。从含量上看, 萜烯类和醇类物质在4种川味火锅调料中含量最高, 是川味火锅调料的主要物质。

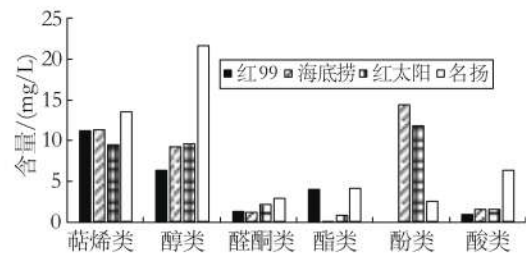


图1 4种川味火锅调料风味物质含量比较

萜烯类是火锅调料中主要风味物质成分。其中萜烯类在名扬中含量最高, 为13.663 mg/L, 其次是海底捞(11.378 mg/L)和红99(11.231 mg/L), 草原红太阳最低(9.6 mg/L)。4种川味火锅调料中, 共有的萜烯类物质有桉烯、 β -月桂烯、D-柠檬烯、异松油烯、姜黄烯5种。红99特有的萜烯类物质有b-榄香烯、 γ -榄香烯、枯烯、蛇麻烯4种。海底捞特有的萜烯类物质有d-杜松烯、2-萜烯2种。红太阳特有的萜烯类物质有 α -去二氢菖蒲烯1种。名扬特有的萜烯类物质有 β -蒎烯、 α -胡椒烯2种。由图2可知, 4种川味火锅调料中, 萜烯类物质中的最主要物质是D-柠檬烯, 其中海底捞D-柠檬烯含量最高, 其次是红太阳和红99, 名扬最低。名扬样品中 β -月桂烯含量最高, 其次是红99、海底捞、红太阳。桉烯含量最高的是红太阳样品, 其次是名扬和海底捞, 含量最低的是红99。3-萜烯中含量最高的是名扬, 其次是红太阳, 而在红99和海底捞中未检测到此物质, 可能是因为4种川味火锅调料的辅料不同所导致。4种川味火锅调料中萜烯类物质的含量差异显著($P < 0.05$)。

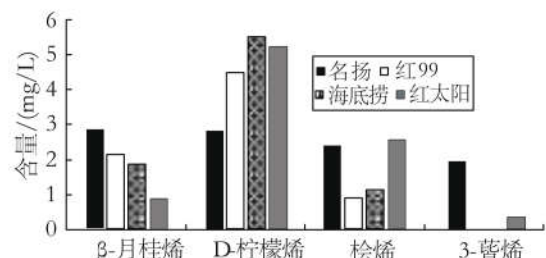


图2 4种川味火锅调料风味成分萜烯类比较

由图1可知, 醇类物质中, 含量最高的是名扬(21.660 mg/L), 其次是红太阳(9.622 mg/L), 排名第三的是海底捞(9.332 mg/L), 含量最低的是红99(6.324 mg/L)。4种川味火锅调料中, 共有的醇类物质有芳樟醇、p-薄荷-2-烯-1-醇、2-糠醇、松油醇、香茅醇、苯甲醇、苯乙醇7种。红99特有的醇类物质有香茅醇1种。海底捞未检测出特有的醇

类物质。红太阳特有的醇类物质有3-甲硫基丙醇1种。名扬特有的醇类物质有桃金娘烯醇、茴香甲醇、肉桂醇3种。4种川味火锅调料中最主要的醇类物质是芳樟醇,名扬的含量明显最高($P<0.05$),其次是红太阳和海底捞。萜品烯-4-醇含量最高的是名扬,其次是红太阳,在红99和海底捞中未检测出此物质。

醛酮类物质在名扬中含量最高(2.978 mg/L),其次是红太阳(2.198 mg/L)和红99(1.364 mg/L),含量最低的是海底捞(1.235 mg/L)。4种川味火锅调料中,共有的醛酮类物质有侧柏酮、苯甲醛、5-甲基-2-糠醛、Z-柠檬醛、2,4-癸二烯醛5种。红99特有的醛酮类物质有癸醛1种。海底捞特有的醛酮类物质有4-羟基-环己酮、胡椒醛2种。红太阳特有的物质有2-茨酮、苯乙醛、对甲氧基苯基丙酮3种。名扬特有的醛酮类物质有香茅醛、2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛、2,3-二氢-1H-茛-4-甲醛3种。

酯类物质含最高的是名扬(4.181 mg/L),其次是红99(4.095 mg/L),含量较低的是红太阳(0.8 mg/L)和海底捞(0.121 mg/L)。4种川味火锅调料中,共有的酯类物质只有乙酸苯乙酯1种。红99特有的酯类物质有甲酸芳樟酯、乙酸-1,7,7-三甲基-庚二环-2-酯、癸酸乙酯、丁二酸二乙基酯、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇、二氢猕猴桃内酯6种。未检测到海底捞特有的酯类物质。红太阳特有的酯类物质有2,4-己二烯酸乙酯、3-(甲硫基)-丙酸乙酯、磷酸三乙酯3种。名扬特有的酯类物质有苯甲酸甲酯、肉桂酸乙酯、对甲氧基肉桂酸乙酯3种。

酚类物质含量最高的是海底捞(14.519 mg/L),其次是红太阳(11.846 mg/L),名扬(2.559 mg/L)和红99(0.061 mg/L)的酚类物质含量较低。4种川味火锅调料中,未检测出共有的酚类物质。红99特有的酚类物质只有4-乙基-苯酚1种。海底捞特有的酚类物质有4-甲氧基-苯硫酚、丁子香酚2种。红太阳特有的酚类物质有2,6-二甲氧基苯酚1种。名扬特有的酚类物质有甲基胡椒酚、丁子香酚、4-烯丙基酚、异丁子香酚4种。

酸类物质含量最高的是名扬(6.324 mg/L),其次是红太阳(1.568 mg/L)和海底捞(1.547 mg/L),红99(1.003 mg/L)酸类物质含量最少。4种川味火锅调料中最主要的酸类物质是乙酸,名扬最高,其次是海底捞和红99,最低的是红99,差异显著($P<0.05$)。4种川味火锅调料共有的酸类物质只有乙酸1种。红99、海底捞、名扬各含有一种特有的

酸类物质,分别是辛酸、癸酸和5-丁香酸。未检测到红太阳特有的酸类物质。

此外,4种川味火锅调料风味成分中还检测到茴香脑,其中名扬与红太阳的含量较高,其次是海底捞,含量最低的是红99。茴香脑有甜润的茴香香气,可用作茴香香精、甘草香精及水果香精中。名扬与红太阳样品中检测到乙酸芳樟酯,乙酸芳樟酯有类似铃兰、薰衣草等香精油的幽雅香气,存在于薰衣草、香柠檬、柠檬、香紫苏、茉莉、依兰、玫瑰、芳樟、橙花、橙叶及罗勒等精油中,食品工业中可用于配制食品香精。名扬样品中还检测出少量的甲基胡椒酚,而其他样品未检出,甲基胡椒酚是香料中的主要成分之一,可用于香辛料、啤酒香精和调味剂的配制。

4种川味火锅调料中,名扬的风味最浓郁。从含量上看,主要风味物质是芳樟醇、茴香脑、5-丁香酸、乙酸芳樟酯、 β -月桂烯、D-柠檬烯、桉烯、乙酸、3-萜烯、萜品烯-4-醇、甲基胡椒酚等。

2.2 关键风味物质分析

香气活力值是用于评价特定物质对样品风味的贡献程度,由物质含量/香气阈值计算获得,当OAV>1时表示该物质对样品风味程度有贡献,其值越高贡献越大,反之其对样品的贡献可以忽略;当OAV>10时,可认为是重要香气物质。4种川味火锅调料风味物质的OAV值见表2。

红99样品的重要香气成分有5种(OAV>10),按贡献程度由高到低分别是 β -月桂烯(130.8434)、2,4-癸二烯醛(112.0000)、柠檬醛(32.8000)、D-柠檬烯(20.4318)、癸醛(11.4286),此外,香气贡献成分(OAV>1)还包括2-乙酰基吡咯(8.9000)、香叶醇(6.0000)、2-十一酮(4.6000)、4-乙基-苯酚(3.3000)、对乙烯基愈创木酚(3.2000)、苯乙醇(2.7333)、壬醛(2.3203)、乙酸苯乙酯(1.8500)、癸酸乙酯(1.8000)、4-松油醇(1.4400)10种。海底捞样品鉴定出重要香气成分8种,分别是乙基麦芽酚(319.1591)、2,4-癸二烯醛(202.0000)、2,3-丁二醇(144.3850)、 β -月桂烯(112.5301)、柠檬醛(33.0000)、D-柠檬烯(25.1727)、2-乙酰基吡咯(17.8000)、香叶醇(14.1333);香气贡献成分还有2-十一酮(5.4000)、4-松油醇(2.2978)、苯乙醇(2.0667)、乙酸苯乙酯(1.9500)、苯甲醛(1.7400)、壬醛(1.2337)、2,5-二甲基-吡嗪(1.1667)7种。

红太阳样品OAV值大于10的物质有乙基麦芽酚(238.4773)、2,4-癸二烯醛(84.0000)、 β -



表2 4种川味火锅调料的OAV值分析

| 保留时间/ min | 风味成分/(mg/L) | 含量/(mg/L) | | | | 阈值/(mg/L) | OAV值 | | | |
|--------------|---------------|-----------|--------|--------|-------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| | | 红99 | 海底捞 | 红太阳 | 名扬 | | 红99 | 海底捞 | 红太阳 | 名扬 |
| 萜烯类 | | | | | | | | | | |
| 7.416 | β-月桂烯 | 2.172 | 1.868 | 0.877 | 2.793 | 0.0166 | 130.8434 | 112.5301 | 52.8313 | 168.2530 |
| 7.933 | β-蒎烯 | — | — | — | 0.897 | 36.1 | — | — | — | 0.0248 |
| 8.291 | D-柠檬烯 | 4.495 | 5.538 | 5.237 | 2.755 | 0.22 | 20.4318 | 25.1727 | 23.8045 | 12.5227 |
| 10.274 | 异松油烯 | 0.474 | 0.318 | 0.026 | 0.22 | 2.14 | 0.2215 | 0.1486 | 0.0121 | 0.1028 |
| 醇类 | | | | | | | | | | |
| 17.403 | 2,3-丁二醇 | 0.187 | 0.027 | — | — | 1000 | 0.0002 | 144.3850 | — | — |
| 17.824 | 丙二醇 | — | 0.063 | 0.949 | 0.9 | 1400 | — | 0.0000 | 0.0007 | 0.0006 |
| 18.201 | 4-松油醇 | 0.648 | 1.034 | — | — | 0.45 | 1.4400 | 2.2978 | — | — |
| 19.527 | 2-糠醇 | 0.087 | 0.217 | 0.176 | 0.441 | 0.3 | 0.2900 | 0.7233 | 0.5867 | 1.4700 |
| 21.655 | 香茅醇 | 0.044 | 0.029 | 0.027 | 0.171 | 7.6 | 0.0058 | 0.0038 | 0.0036 | 0.0225 |
| 23.139 | 香叶醇 | 0.045 | 0.106 | — | 0.321 | 0.0075 | 6.0000 | 14.1333 | — | 42.8000 |
| 23.817 | 苯甲醇 | 0.024 | 0.019 | 0.012 | 0.032 | 40.927 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0003 | 0.0008 |
| 24.363 | 苯乙醇 | 0.123 | 0.093 | 0.072 | 0.124 | 0.045 | 2.7333 | 2.0667 | 1.6000 | 2.7556 |
| 醛酮类 | | | | | | | | | | |
| 11.682 | 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | 0.098 | 0.028 | — | — | 0.5 | 0.1960 | 0.0560 | — | — |
| 13.07 | 壬醛 | 0.284 | 0.151 | — | 0.204 | 0.1224 | 2.3203 | 1.2337 | — | 1.6667 |
| 15.193 | 香茅醛 | — | — | — | 0.287 | 0.0035 | — | — | — | 82.0000 |
| 15.643 | 癸醛 | 0.08 | — | — | — | 0.007 | 11.4286 | — | — | — |
| 16.528 | 苯甲醛 | 0.047 | 0.087 | 0.095 | 0.184 | 0.05 | 0.9400 | 1.7400 | 1.9000 | 1.9000 |
| 18.013 | 2-十一酮 | 0.046 | 0.054 | — | — | 0.01 | 4.6000 | 5.4000 | — | — |
| 19.183 | 2-癸烯醛 | 0.084 | 0.077 | — | 0.183 | 0.092 | 0.9130 | 0.8370 | — | 1.9891 |
| 19.381 | 苯乙醛 | — | — | 0.048 | — | 0.1 | — | — | 0.4800 | — |
| 21.176 | 柠檬醛 | 0.164 | 0.165 | 0.163 | 0.148 | 0.005 | 32.8000 | 33.0000 | 32.6000 | 29.6000 |
| 22.699 | 2,4-癸二烯醛 | 0.056 | 0.101 | 0.042 | 0.07 | 0.0005 | 112.0000 | 202.0000 | 84.0000 | 140.0000 |
| 26.274 | 肉桂醛 | — | — | 0.226 | 0.081 | 0.09 | — | — | 2.5111 | 0.9000 |
| 酯类 | | | | | | | | | | |
| 17.007 | 乙酸芳樟酯 | — | — | 0.525 | 3.378 | 0.5 | — | — | 1.0500 | 6.7560 |
| 18.888 | 癸酸乙酯 | 0.036 | — | — | — | 0.02 | 1.8000 | — | — | — |
| 22.82 | 乙酸苯乙酯 | 0.037 | 0.039 | 0.04 | 0.112 | 0.02 | 1.8500 | 1.9500 | 2.0000 | 5.6000 |
| 27.623 | 肉桂酸乙酯 | — | — | — | 0.058 | 0.0011 | — | — | — | 52.7273 |
| 28.469 | 棕榈酸乙酯 | 0.04 | 0.063 | — | — | 1 | 0.0400 | 0.0630 | — | — |
| 酚类 | | | | | | | | | | |
| 25.708 | 甲基丁香酚 | — | — | — | 0.257 | 1.25 | — | — | — | 0.2056 |
| 25.717 | 苯酚 | 0.012 | — | 0.012 | — | 18.9093 | 0.0006 | — | 0.0006 | — |
| 25.867 | 乙基麦芽酚 | — | 14.043 | 10.493 | 0.665 | 0.044 | — | 319.1591 | 238.4773 | 15.1136 |
| 26.665 | 对甲酚 | — | 0.071 | — | 0.038 | 0.3 | — | 0.2367 | — | 0.1267 |
| 27.759 | 4-乙基-苯酚 | 0.033 | — | — | — | 0.01 | 3.3000 | — | — | — |
| 28.078 | 对乙炔基愈创木酚 | 0.016 | — | — | 0.137 | 0.005 | 3.2000 | — | — | 27.4000 |
| 28.474 | 丁子香酚 | — | — | — | 0.064 | 0.0212 | — | — | — | 3.0189 |
| 28.905 | 2,6-二甲氧基苯酚 | — | — | 0.032 | — | 0.4 | — | — | 0.0800 | — |
| 30.104 | 异丁子香酚 | — | — | — | 0.09 | 0.0225 | — | — | — | 4.0000 |

续表

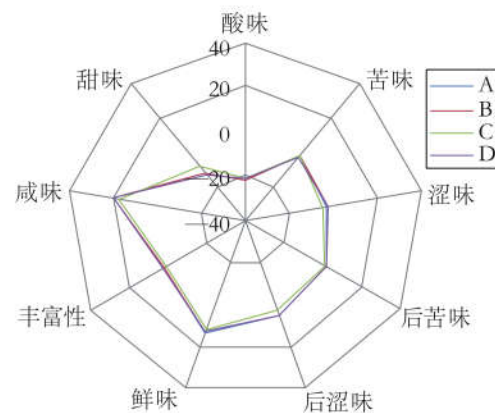
| 保留时间/ min | 风味成分/(mg/L) | 含量/(mg/L) | | | | 阈值/(mg/L) | OAV值 | | | |
|--------------|-------------|-----------|-------|-------|-------|-----------|--------|---------|---------|---------|
| | | 红99 | 海底捞 | 红太阳 | 名扬 | | 红99 | 海底捞 | 红太阳 | 名扬 |
| 酸类 | | | | | | | | | | |
| 14.922 | 乙酸 | 0.921 | 0.966 | 0.844 | 2.001 | 1.2 | 0.7675 | 0.8050 | 0.7033 | 1.6675 |
| 23.497 | 己酸 | 0.036 | 0.088 | — | 0.079 | 0.2 | 0.1800 | 0.4400 | — | 0.3950 |
| 25.084 | 庚酸 | 0.017 | 0.026 | — | 0.035 | 13.8213 | 0.0012 | 0.0019 | — | 0.0025 |
| 26.457 | 辛酸 | 0.029 | — | — | — | 0.5 | 0.0580 | — | — | — |
| 27.812 | 山梨酸 | — | 0.144 | 0.404 | — | 135 | — | 0.0011 | 0.0030 | — |
| 29.002 | 癸酸 | — | 0.078 | — | — | 0.5 | — | 0.1560 | — | — |
| 34.046 | 苯甲酸 | — | — | 0.152 | — | 340 | — | — | 0.0004 | — |
| 其他 | | | | | | | | | | |
| 11.343 | 2,5-二甲基-吡嗪 | 0.008 | 0.035 | — | 0.021 | 0.03 | 0.2667 | 1.1667 | — | 0.7000 |
| 11.474 | 2,6-二甲基-吡嗪 | 0.015 | 0.032 | 0.009 | 0.028 | 0.1 | 0.1500 | 0.3200 | 0.0900 | 0.2800 |
| 15.962 | 2-乙酰基咪喃 | — | 0.074 | — | 0.14 | 0.5 | — | 0.1480 | — | 0.2800 |
| 25.272 | 2-乙酰基吡咯 | 0.089 | 0.178 | 0.116 | 0.37 | 0.01 | 8.9000 | 17.8000 | 11.6000 | 37.0000 |

月桂烯(52.8313)、柠檬醛(32.6000)、D-柠檬烯(23.8045)、2-乙酰基吡咯(11.6000),这6种成分为重要香气物质;此外,OAV值介于1~10的物质有肉桂醛(2.5111)、乙酸苯乙酯(2.0000)、苯甲醛(1.9000)、苯乙醇(1.6000)、乙酸芳樟酯(1.0500)5种,也属于该样品的香气贡献成分。名扬样品中鉴定出的重要香气成分种类最多,有10种,分别为β-月桂烯(168.2530)、2,4-癸二烯醛(140.0000)、香茅醛(82.0000)、肉桂酸乙酯(52.7273)、香叶醇(42.8000)、2-乙酰基吡咯(37.0000)、柠檬醛(29.6000)、对乙烯基愈创木酚(27.4000)、乙基麦芽酚(15.1136)、D-柠檬烯(12.5227);还有乙酸芳樟酯(6.7560)、乙酸苯乙酯(5.6000)、异丁子香酚(4.0000)、丁子香酚(3.0189)、苯乙醇(2.7556)、2-癸烯醛(1.9891)、苯甲醛(1.9000)、乙酸(1.6675)、壬醛(1.6667)、2-糠醇(1.4700)10种香气贡献成分。

4种川味火锅调料的共有贡献成分有β-月桂烯、2,4-癸二烯醛、D-柠檬烯、柠檬醛、2-乙酰基吡咯、苯乙醇、乙酸苯乙酯7种。不同样品由于辅料配比及制作工艺的不同,香气贡献成分有一定差异。癸醛和4-乙基-苯酚仅在红99样品中检测到,肉桂酸乙酯、丁子香酚和异丁子香酚仅在名扬样品中检测到,且对整体风味有贡献,表明这些成分是不同的样品中特有辅料引入的。

2.3 4种川味火锅调料电子舌检测

采用电子舌对样品的滋味进行检测,对比结果如图3所示。



注: A、B、C、D分别为海底捞、红99、名扬、红太阳。下图同。

图3 4种川味火锅调料的电子舌检测结果

由图3可知,4种川味火锅调料中呈味最明显的是咸味,构成火锅调料的重要滋味,其次是鲜味,然后是后涩味、丰富性、后苦味、苦味依次降低。咸味和鲜味是火锅调料的主要呈味,红太阳咸味最高,名扬咸度最低;鲜味最强的是海底捞,最弱的是名扬。

由图4可知,第一、二主成分贡献率分别为86.2%、7.3%,总贡献率93.5%,表明主成分分析

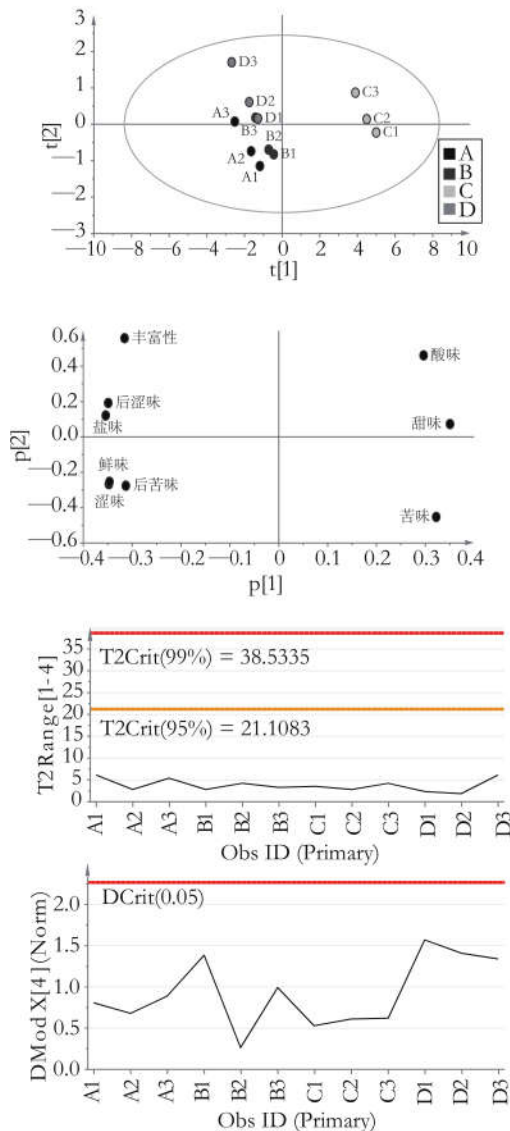


图4 4种川味火锅调料的电子舌检测主成分分析及验证结果

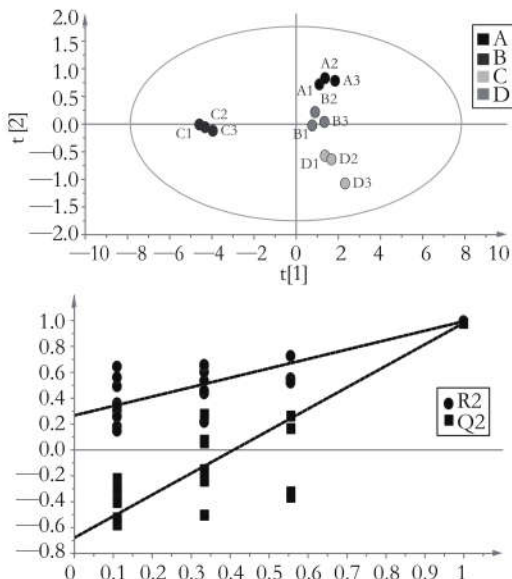


图5 4种川味火锅调料的电子舌PLS-DA分析

可说明样本整体情况。由主成分分析结果可知，海底捞、红99、红太阳在一定程度上有聚集趋势，与名扬样品远离，表明海底捞、红99、红太阳3种样品在滋味上较相似，与名扬样品有一定差别。海底捞、红99、红太阳3种样品丰富性、咸味、鲜味、涩味、后苦味和后涩味较突出，名扬样品酸味、甜味、苦味较突出。经Hotelling验证，火锅调料数据均处于99%置信区间，DModx图中数值均未超过2.4，表明PCA分析结果准确可靠。PLS-DA分析结果(图5)与主成分分析相似，且对海底捞、红99、红太阳3种样品间的组别分类更加清晰，表明PLS-DA分析更适用于不同火锅调料样品间的区分。

2.4 4种川味火锅调料电子鼻检测

采用电子鼻对样品的气味进行检测，对比结果如图6所示。

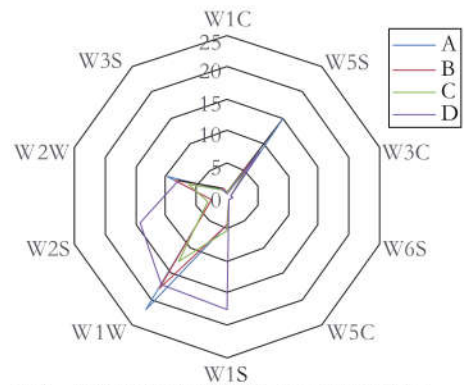


图6 4种川味火锅调料的电子鼻检测结果

由图6可知，电子鼻中响应值比较高的传感器是W5S、W1W、W1S、W2S，它们分别对氮氧化合物、无机硫化物和萜烯类、甲基类、醇类和部分芳香族化合物物质敏感，说明这些物质对川味火锅调料的气味影响较大。海底捞中W1W的响应值明显较高，说明海底捞中萜烯类与无机硫化物含量较高，与气质检测结果基本一致。红太阳中W1S、W2S的响应值明显高于其他3个样品($P < 0.05$)，说明甲基类、醇类和芳香族化合物含量较丰富。

由图7可知，第一、二主成分贡献率分别为71.5%、26.9%，总贡献率98.4%，表明主成分分析可说明样本整体情况。结合主成分和PLS-DA分析结果，红太阳和海底捞样品分别位于不同象限，红99和名扬样品同时处于同一象限，表明4种川味火锅调料气味上有一定差别，红99和名扬样品气味较相似。PLS-DA分析经Permutation计算

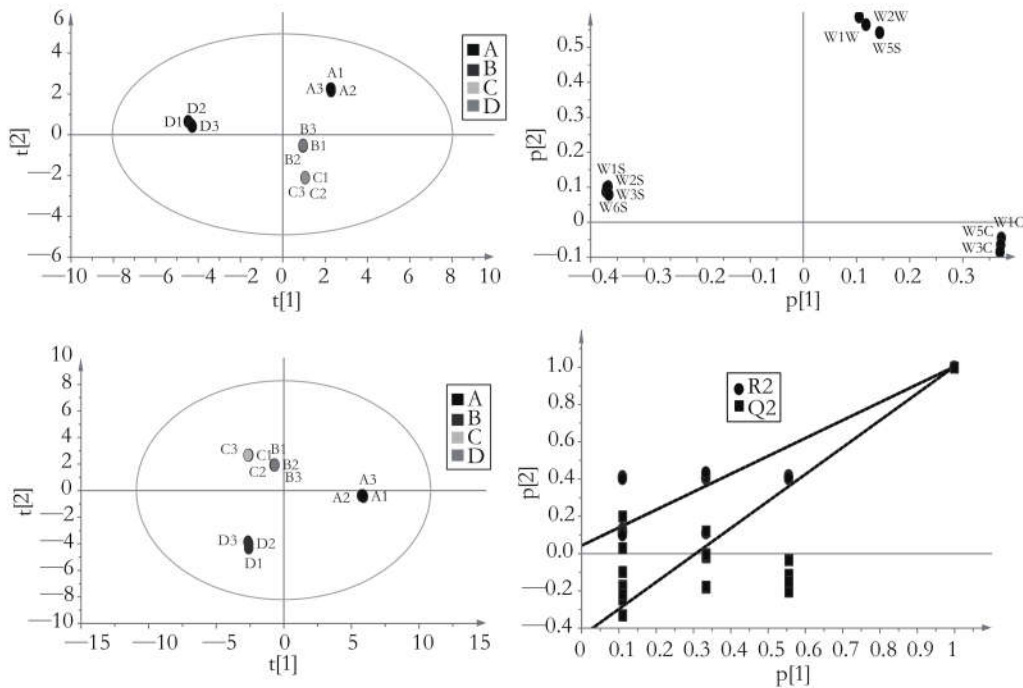


图7 4种川味火锅调料电子鼻检测PCA及PLS-DA分析

200次验证,分析结果可靠。由PCA载荷图可知,海底捞样品对应的响应值较高的传感器为W1W、W2W、W5S,表明有机硫化物、萜烯类、芳香族化合物、氮氧化物较丰富;红太阳样品对应的响应值较高的传感器为W2S、W3S、W6S,表明醇类、烷烃、氢类物质较丰富;红99和名扬样品对应的响应值较高的传感器为W1C、W3C、W5C,表明芳香型化合物、氨类、烷烃类物质较丰富。

3 结论

本试验选取4种川味火锅调料,结合气相色谱-质谱(GC-MS)、电子鼻、电子舌技术探究川味火锅调料的主要风味物质。4种川味火锅调料共检测出风味物质162种,其中醛酮类30种、萜烯类28种、醇类25种、酯类18种、酚类17种、酸类10种。4种川味火锅调料中,名扬风味最浓郁。经OAV值分析,4种川味火锅调料的共有贡献成分有 β -月桂烯、2,4-癸二烯醛、D-柠檬烯、柠檬醛、2-乙酰基吡咯、苯乙醇、乙酸苯乙酯7种。电子舌结果显示,4种川味火锅调料中呈味最明显的是咸味,构成火锅调料的重要滋味,其次是鲜味,然后是后涩味、丰富性、后苦味、苦味依次降低。电子鼻结果显示,萜烯类和无机硫化物、氮氧化物、甲基类、醇类和芳香族化合物对川味火锅调料的气味影响较大。经PCA及PLS-DA分析,海底

捞、红99、红太阳3种样品在滋味上较相似,红99和名扬样品气味上有一定相似。

参考文献:

- [1] 张长贵,王兴华,曾文强.火锅用香辣复合调味蘸料的研发[J].中国调味品,2013,38(5):81-84.
- [2] 豆海港,杨改,曹德玉,等.火锅底料生产技术研究[J].中国调味品,2018,43(10):130-132,136.
- [3] 魏俊桃,纪晓梅,胡君景,等.火锅蘸料贮藏过程中挥发性成分变化研究[J].中国调味品,2020,45(7):144-147.
- [4] 陈艳,饶朝龙,郭梁艳.藤椒火锅底料的研制及其挥发性风味成分分析[J].中国调味品,2019,44(1):10-14.
- [5] 谢跃杰,韩燕,许晶冰,等.麻辣火锅底料风味物质及其形成因素的研究进展[J].中国调味品,2019,44(9):196-200.
- [6] 李波,要志宏,张琛,等.麻辣味型火锅底料的制作工艺[J].中国调味品,2018,43(3):80-82,90.
- [7] 杨保刚.火锅底料熬煮过程理化指标动态变化研究[D].重庆:西南大学,2006.
- [8] 曾朝懿,史颖,张丽珠,等.棕榈油复合火锅底料不同贮藏温度品质变化及货架期预测[J].中国调味品,2016,41(4):32-37.
- [9] 刘平,崔刚,陈功,等.郫县豆瓣特征香气物质的研究鉴定[J].中国酿造,2015,34(1):27-32.
- [10] 刘平,黄湛,车振明,等.采用同时蒸馏萃取-气质联用技术分析不同等级传统郫县豆瓣中挥发性风味物质[J].西华大学学报(自然科学版),2014,33(4):65-71,75.
- [11] 汪东东.差异性分析香辅料对火锅底料风味成分的影响[J].食品与发酵工业,2018,54(3):64-69,112.

- [12] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2020,315:126158.
- [13] CONTRERAS M D M, APARICIO L, ARCE L. Usefulness of GC-IMS for rapid quantitative analysis without sample treatment: Focus on ethanol, one of the potential classification markers of olive oils[J]. LWT-Food Science and Technology,2020,120.
- [14] GALLEGOS J, ARCE C, JORDANO R, et al. Target identification of volatile metabolites to allow the differentiation of lactic acid bacteria by gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Chemistry, 2017,220:362-370.
- [15] GERHARDT N, SCHWOLOW S, ROHN S, et al. Quality assessment of olive oils based on temperature ramped HS-GC-IMS and sensory evaluation: comparison of different processing approaches by LDA, kNN, and SVM[J]. Food Chemistry,2019,278:720-728.
- [16] 程宏桢,蔡志鹏,王静,等.基于GC-MS、GC-O和电子鼻技术评价百香果酒香气特征[J/OL].食品科学,http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20200601.1452.078.html.
- [17] 张翼鹏,廖头根,何邦华,等.基于GC-O、OAV和S型曲线法研究西梅特征香气[J].食品科学,2020,41(22):271-278.
- [18] 何天鹏,赵镭,钟葵,等.气相色谱-嗅闻/质谱联用分析酵母菌发酵酱油中香气物质[J].食品工业科技,2020,41(16):259-265.
- [19] 杜静怡,朱婷婷,黄明泉,等.清香型志都五谷酒关键香气成分分析[J].食品科学,2021,42(2):185-192.
- [20] 刘平,王雪梅,向琴,等.郫县豆瓣智能后发酵工艺优化及品质分析[J].食品科学,2020,41(22):166-176.