基于电子舌和气相色谱-离子迁移谱分析不同等级佛跳墙的风味特征

袁红飞[1]，钟小清[2]，唐胜春[2]，赵 峰[3]，孔云靖[2]，郭泽镔[*1]

（1. 福建农林大学 食品科学学院，福建 福州 350002；2. 福建佰翔天厨食品有限公司，福建 福州 350209；3. 福建中医药大学 药学院，福建 福州 350122）

摘要：为合理科学评价不同等级（特级款（尊享版佛跳墙）、一级款（乐享版佛跳墙）、大众款（自助版佛跳墙））佛跳墙的风味特征，测定了 3 种不同等级佛跳墙的呈味氨基酸和核苷酸的含量，并结合电子舌、气相色谱-离子迁移谱（Gas chromatography-ion mobility spectrometry，GC-IMS）技术分析其风味差异。电子舌研究结果表明：自助版佛跳墙的滋味更为丰富，其鲜味强度值明显高于另两种佛跳墙，但与此同时，苦味及苦味回味强度值也较高，这一结果与氨基酸、呈味核苷酸、味精当量（Equivalent umami concentration，EUC）结果一致。GC-IMS 共鉴定出 36 种挥发性物质，包括醇类、醛类、酮类、酯类以及其他类别，其中醛类化合物的阈值较低，对佛跳墙的整体气味有较大贡献。尊享版佛跳墙的挥发性物质总体含量高于乐享版佛跳墙和自助版佛跳墙，通过分析不同等级佛跳墙的特征峰区域及 PCA 图，可区分 3 种不同等级的佛跳墙样品的风味差异。本文研究结果可为佛跳墙生产加工提供思路和理论依据，对构建佛跳墙挥发性物质指纹图谱、数据库及佛跳墙分类鉴别提供指导。

关键词：佛跳墙；电子舌；气相色谱-离子迁移谱

中图分类号：TS 201.4　**文章编号：**1673-1689（2021）09-0073-12　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.09.010

Analysis of Flavor Substances of Different Grades of ‘Fo Tiao Qiang’ Based on Electronic Tongue and Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry

YUAN Hongfei[1]，*ZHONG Xiaoqing*[2]，*TANG Shengchun*[2]，*ZHAO Feng*[3]，*KONG Yunjing*[2]，*GUO Zebin*[*1]

（1. College of Food Science, Fujian Agricultural and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Fujian Fliport Foods Co., Ltd., Fuzhou 350209, China; 3. College of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China）

Abstract: In order to reasonably and scientifically evaluate the flavor characteristics of different grades (i.e., the premium model (Zunxiang), the first-grade model (Lexiang) and the popular model (Zizhu)) of ‘Fo Tiao Qiang’, the content of flavor amino acids and nucleotides in the three different grades were determined, and their flavor differences were analyzed by electronic tongue and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS). The results of electronic tongue research

收稿日期：2020-12-18

基金项目：福建省区域发展项目（2019N3002）。

* **通信作者：**郭泽镔（1986—），男，博士，副教授，博士研究生导师，主要从事食品营养与化学研究。E-mail：gzb8607@163.com

showed that the taste of Zizhu 'Fo Tiao Qiang' was richer, and the intensity of its umami and umami aftertaste were significantly higher than those of the other two 'Fo Tiao Qiang', but at the same time, the intensity of bitterness and bitter aftertaste were also higher. This result was consistent with the results of amino acids, flavor nucleotides, and the equivalent umami concentration (EUC). A total of 36 compounds were identified through GC-IMS, including alcohols, aldehydes, ketones, esters and other categories. Among them, the threshold of aldehyde compounds was low, greatly contributing to the overall flavor of 'Fo Tiao Qiang'. The total content of volatile substances in the Zunxiang 'Fo Tiao Qiang' was higher than that of the Lexiang or Zizhu 'Fo Tiao Qiang'. By analyzing the characteristic peak areas and PCA diagrams of different 'Fo Tiao Qiang', three different levels of 'Fo Tiao Qiang' could be well distinguished. The research results on the taste and flavor of different grades of 'Fo Tiao Qiang' could provide ideas and theoretical basis for the production, processing and utilization of 'Fo Tiao Qiang', and provide valuable guidance for the construction of fingerprint map, database and classification of volatile substances in the 'Fo Tiao Qiang'.

Keywords: 'Fo Tiao Qiang', electronic tongue, gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)

佛跳墙,又名"满坛香""福寿全"等,是福州当地的特色名菜,也是闽菜的代表作,始于道光年间。它通常以鲍鱼、海参、甲鱼裙、鱼胶、杏鲍菇、蹄筋、花菇、瑶柱、鸽子蛋等为原料,加入熬制好的高汤后文火煨制而成。佛跳墙结合了煎、炒、蒸、煨等烹饪手法,味道鲜美,浓郁可口,物材丰富,浓郁可口,营养价值高,深受消费者喜爱。

目前,佛跳墙的研究主要集中在其原材料处理、烹饪工艺,以及杀菌工艺等方面,而对佛跳墙的风味物质研究较少。关于风味物质的检测分析,国内外已建立了十分广泛的食品风味仪器分析平台,如近年来使用频繁的电子鼻、电子舌、气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、气相色谱-吸闻检测技术(GC-O)、离子迁移谱(IMS)等,还包括相关检测仪器的研究。气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)是近年来使用特别广泛的一种新型分离与检测技术[1-3]。气相色谱和离子迁移谱联用(GC-IMS)可兼得高分离度与低检出限的分析需求,成为了检测风味物质的较好选择[4],目前主要应用于干腌制品的分类及风味分析[5-7]、植物油种类鉴别及掺假检测[8-10]、菌类和乳制品类风味成分分析[11-12]、鲜冻肉品储藏时间及解冻方式判别、不同贮藏时间水果的风味变化[13-14]等方面,尚未见 GC-IMS 应用于佛跳墙的文献报道。

作者以 3 种不同等级的佛跳墙为研究对象,运用电子舌、GC-IMS 等手段对其风味物质进行分析,以期探究造成其感官品质特性差异的物质基础,进而了解佛跳墙风味物质的组成,并为实现佛跳墙产品的高值化提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

佛跳墙样品:福建佰翔天厨食品有限公司提供,包括尊享版佛跳墙、乐享版佛跳墙、自助版佛跳墙,并将样品放置于-18 ℃冰柜保存。色谱级甲醇、乙腈、氨基酸标准储备液 A:美国 Sigma 公司产品;氨基酸标准储备液 B:华培贸易公司和索莱宝科技有限公司产品;AccQ·Fluor™ 氨基酸衍生试剂盒:美国 Waters 公司产品;试剂级甲酸铵:J & K Scientific 公司产品;酒石酸:西陇化工股份有限公司产品;氯化钾:天津市光复科技有限公司产品。

1.2 仪器与设备

TS-5000Z 型味觉分析系统:日本 Insent 公司产品;Sciex 4500 Qtrap 质谱仪:美国 Sciex 公司产品;Nexera X2LC-30A 高效液相色谱仪:日本

Shimadzu 公司产品;FlavourSpec® 气相色谱-离子迁移谱仪:德国 G.A.S.公司产品。

1.3 方法

1.3.1 佛跳墙的制作原料及工艺 佛跳墙的主料配料表及高汤配料表分别见表 1 和表 2,主要工艺流程见图 1。

1.3.2 氨基酸的测定 参照陈思彤等的 AQC 衍生法[16]。

表 1 佛跳墙的主料配料表

Table 1 Ingredients list of 'Fo Tiao Qiang'

名称	等级	海参	鲍鱼	鱼翅	贝类	蛋品	食用菌	蹄筋类	其他
尊享版佛跳墙	特级	纯淡干海参	南非干鲍	金钩排翅	纯淡进口干瑶柱	鸽子蛋	干花菇	鹿筋	甲鱼裙
乐享版佛跳墙	一级	纯淡干海参	国产鲍鱼	翅裙边	国产瑶柱	鸽子蛋	干花菇	猪蹄筋	黄花鱼胶
自助版佛跳墙	大众	南美海参	无	无	干贝	鹌鹑蛋	干香菇	猪蹄筋	干鱼肚、目鱼干、鸭胗

表 2 佛跳墙的高汤配料表

Table 2 Soup stock ingredients list of 'Fo Tiao Qiang'

名称	材料
尊享版佛跳墙、乐享版佛跳墙	鲜筒骨、番鸭、猪蹄七寸、土鸡、鲜猪皮、鸡爪、花雕酒、生姜、葱、大豆油、八角、桂皮、鸡鲜粉调味料、食用盐、冰糖、水
自助版佛跳墙	鸡汤、猪皮、猪蹄七寸、筒骨、鸡骨架、鸡爪、花雕酒、生姜、葱、大豆油、八角、桂皮、鸡鲜粉调味料、食用盐、冰糖、水

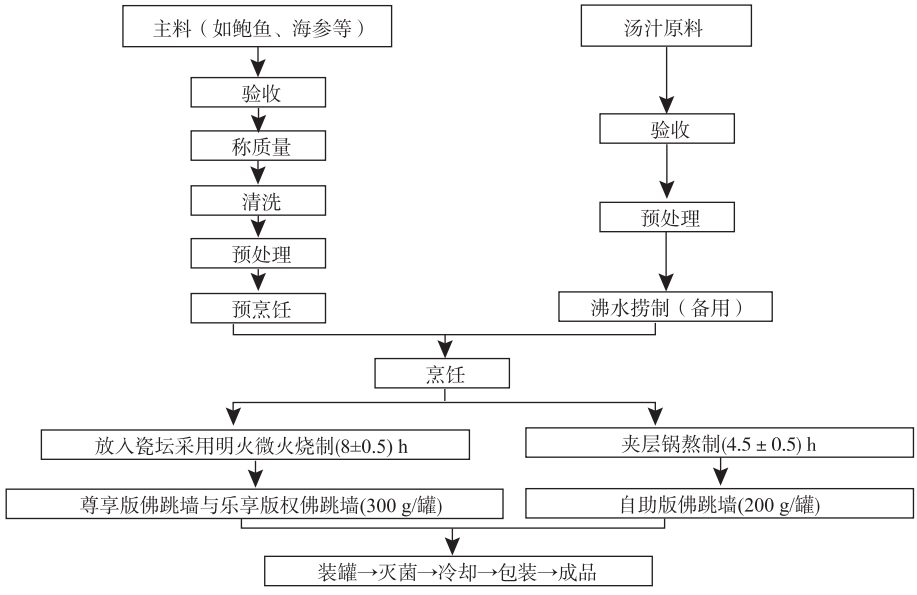


图 1 工艺流程

Fig. 1 Process flow diagram

1.3.3 呈味核苷酸的测定 按照国标 GB 5413.40—2016 测定。

1.3.4 滋味活性值的计算 滋味活性值(taste active value,TAV)按照如下公式[17]计算:

$$TAV=C/K \quad (1)$$

式中:C 为样品中某呈味物质的绝对浓度值,K 为该

物质的味道阈值。

1.3.5 味精当量的计算 味精当量(equivalent umami concentration,EUC)引用龚骏等[17]的方法,计算公式如下:

$$EUC(g/hg)=\sum a_i b_i+1\ 218(\sum a_i b_i)(\sum a_j b_j) \quad (2)$$

式中:EUC 表示味精当量,即 100 g 样品中含味精(MSG)的克数,g/hg;a_i 和 a_j 分别表示鲜味氨基酸和呈味核苷酸的质量分数,g/hg;b_i 和 b_j 分别表示鲜味氨基酸和呈味核苷酸的相对呈鲜系数(Glu 为 1.0,Asp 为 0.077,IMP 为 1.0,AMP 为 0.18,GMP 为 2.3);1 218 为协同作用常数。

1.3.6 电子舌的检测分析 参照曹荣等[4]的方法并稍做修改,将冷冻的佛跳墙样品置于 40 ℃左右的水中,使其解冻,称取 20 g 样品置于 250 mL 的烧杯中,再称取 80 g 纯净水加入到样品中,充分混合后上机测试。采用 TS-5000Z 型味觉分析系统,加载酸、甜、苦、咸、鲜、涩味 6 种传感器电极,并按照设定程序进行检测。以氯化钾(30 mmol/L)和酒石酸(0.3 mmol/L)混合溶液模拟人体唾液,并作为参比溶液。每个样品 3 次平行,并使用电子舌设备自有数据库及软件对检测数据进行分析。

1.3.7 GC-IMS 检测分析 参照王辉等[14]和刘常园等[18]的方法并稍做修改,采用自动顶空进样,取 1 g 样品置于 20 mL 顶空瓶中,孵化温度为 80 ℃,孵化 15 min 后样品进入风味分析仪进行检测。使用仪器配套的分析软件 LAV 及 GC-IMS Library Search 软件内置的数据库对采集到的特征风味物质进行定性分析。

1.4 数据处理

使用 SPSS 25.0 软件和 Excel 2016 软件处理数据,使用 Origin 2018 绘制雷达图、气泡图和多柱状图。

2 结果与分析

2.1 氨基酸和呈味核苷酸的质量分数分析

2.1.1 不同等级佛跳墙中氨基酸的比较分析 不同等级佛跳墙的氨基酸组成情况及其对应的滋味活性值如表 3 所示。由表 3 可以看出,3 种不同等级佛跳墙的氨基酸质量分数有较大差异,尊享版佛跳墙、乐享版佛跳墙、自助版佛跳墙的氨基酸总质量分数分别为 1 224.41、1 132.99、2 225.17 mg/hg。尊享版佛跳墙中含量较高的几种氨基酸与乐享版相同,依次为 Glu、Ala、Arg、Gly,其中尊享版佛跳墙中含量最高的 Glu 质量分数达到 332.84 mg/hg,占氨基酸总量的 27.2%;乐享版佛跳墙中 Glu 质量分数为 333.67 mg/hg,占氨基酸总量的 29.5%;自助版佛跳墙中含量较高的氨基酸依次为 Glu、Arg、Ala、Gly,Glu 质量分数达到 583.95 mg/hg,占氨基酸总量的 26.2%。Glu 为鲜味氨基酸,是佛跳墙中鲜味的主要来源。

表 3 不同等级佛跳墙的氨基酸组成

Table 3 Composition of amino acid in different grades of 'Fo Tiao Qiang'

氨基酸	滋味贡献	阈值/(mg/hg)	尊享版佛跳墙		乐享版佛跳墙		自助版佛跳墙	
			质量分数/(mg/hg)	滋味活性值(TAV)	质量分数/(mg/hg)	滋味活性值(TAV)	质量分数/(mg/hg)	滋味活性值(TAV)
Asp 天冬氨酸	鲜	100	58.90±3.88^b	0.59	58.18±4.64^b	0.58	122.04±4.44^a	1.22
Glu 谷氨酸	鲜	30	332.84±8.20^b	11.09	333.67±2.07^b	10.56	583.95±6.39^a	19.46
Ser 丝氨酸	甜	150	62.25±3.86^b	0.41	60.10±7.62^b	0.40	126.71±2.83^a	0.81
Gly 甘氨酸	甜	130	104.06±3.76^b	0.80	70.20±8.90^c	0.54	156.17±1.75^a	1.20
Thr 苏氨酸	甜	260	42.67±1.31^b	0.16	38.94±3.34^b	0.15	84.41±6.01^a	0.32
Ala 丙氨酸	甜	60	108.89±0.93^b	1.81	110.37±5.89^b	1.75	157.63±2.29^a	2.75
Pro 脯氨酸	甜	–	66.05±1.31^b	/	60.39±5.88^b	/	127.48±7.97^a	/
Lys 赖氨酸	甜/苦	50	62.49±1.84^b	1.25	61.19±7.11^b	1.22	116.18±6.34^a	2.32
Asn 天冬酰胺	甜	–	44.96±0.82^b	/	44.13±5.33^b	/	87.42±7.62^a	/

续表 3

氨基酸	滋味贡献	阈值/(mg/hg)	尊享版佛跳墙		乐享版佛跳墙		自助版佛跳墙	
			质量分数/(mg/hg)	滋味活性值(TAV)	质量分数/(mg/hg)	滋味活性值(TAV)	质量分数/(mg/hg)	滋味活性值(TAV)
Tyr 酪氨酸	苦	–	41.45±1.11^{b}	/	40.68±4.98^{b}	/	76.56±5.45^{a}	/
Val 缬氨酸	苦/甜	40	47.96±0.41^{b}	1.20	46.19±4.45^{b}	1.15	89.73±7.48^{a}	2.24
Ile 异亮氨酸	苦	90	33.70±2.50^{b}	0.37	28.86±4.41^{b}	0.32	61.93±5.95^{a}	0.69
Leu 亮氨酸	苦	190	67.08±1.15^{b}	0.35	61.79±4.50^{b}	0.33	109.43±8.19^{a}	0.58
Arg 精氨酸	苦/甜	50	105.41±5.86^{b}	2.11	73.69±0.68^{c}	1.62	223.31±6.62^{a}	4.47
His 组氨酸	苦	20	26.69±0.10^{b}	1.33	26.29±2.29^{b}	1.31	47.14±2.57^{a}	1.31
Met 甲硫氨酸	苦	30	12.03±0.28^{b}	2.11	12.19±1.18^{b}	0.41	39.25±4.63^{a}	1.31
Trp 色氨酸	苦	–	6.98±0.23^{b}	/	6.13±0.67^{b}	/	15.83±1.43^{a}	/
总量			1 224.41±37.55^{a}		1 132.99±73.94^{a}		2 225.17±87.96^{b}	

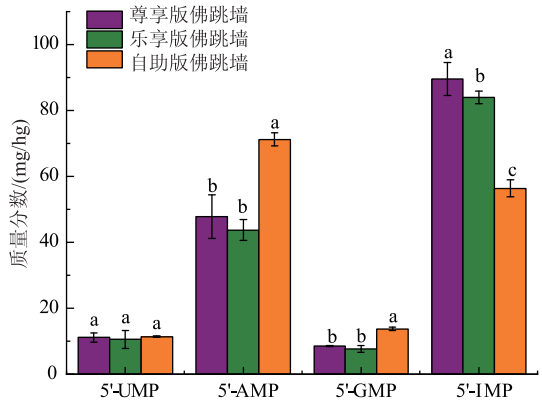
注:“–”代表未查得资料,“/”代表未计算出,同一行标注不同字母表示差异显著(P<0.05)。

氨基酸是重要的呈味物质,种类不同其阈值也不同,滋味强度一般由呈味物质的含量及其阈值共同决定,用 TAV 表示。TAV 与滋味贡献程度成正比[4]。其中 Glu(鲜)、Arg(苦/甜)、Ala(甜)为自助版佛跳墙中滋味贡献程度靠前的 3 种氨基酸;Glu(鲜)、Ala(甜)、Arg(苦/甜)为尊享版佛跳墙与乐享版佛跳墙中滋味贡献较大的前 3 种氨基酸。从氨基酸总量看,由于尊享版佛跳墙、乐享版佛跳墙所用原材料很大程度上相似,且加工工艺相同,所以差异不显著;而这两种佛跳墙与自助版佛跳墙之间均存在显著性差异,自助版佛跳墙所用的材料较前两者有较大差异,并且在产品出锅时会加入鸡精粉调味,这可能是造成自助版佛跳墙 Glu 质量分数明显较高的原因。

2.1.2 不同等级佛跳墙中呈味核苷酸的比较分析

不同等级佛跳墙中呈味核苷酸的质量分数及其差异如图 2 所示,除 5′-UMP 外,另 3 种呈味核苷酸都存在显著性差异(P<0.05)。

在 5′-核苷酸中,5′-IMP、5′-GMP 和 5′-AMP 对食品鲜味的贡献最为突出,5′-IMP 主要存在于海鲜和畜禽肉类中,而 5′-GMP 则主要存在于菌类比如香菇中[19]。3 种不同等级佛跳墙中 5′-IMP、5′-GMP 和 5′-AMP 的质量分数及其滋味活性值见表 4。呈味核苷酸与鲜味氨基酸产生的协同效应一般用 EUC(味精当量)来衡量[20]。经过计算,尊享版佛跳墙、乐享版佛跳墙、自助版佛跳墙的味精当量分别为 48.72、45.39、73.39 g/hg,说明自助版佛跳墙的鲜味强度最高,这种差异主要是由鲜味氨基酸造成的。



同一核苷酸标注不同字母表示差异显著(P<0.05)。

图 2 不同等级佛跳墙的核苷酸质量分数

Fig. 2 Nucleotide content of different grades of ‘Fo Tiao Qiang’

2.2 不同等级佛跳墙的电子舌滋味特征分析

不同等级佛跳墙电子舌味觉特征如图 3 所示。图中坐标轴代表味道强度值,该值是电子舌基于韦伯-费希纳定律将呈味物质 20%的强度变化定义为一个味道单位。参比溶液(Reference solution)由氯化钾和酒石酸组成味觉值,以参比溶液的输出为无味点(Tasteless,即 0 点),除了酸味和咸味,其他指标的无味点均为 0,酸味的无味点为-13,咸味的无味点为-6,当样品的味觉值低于无味点时说明样品

表 4　不同等级佛跳墙的核苷酸质量分数及滋味活性值

Table 4　Nucleotide content and their TAVs of different grades of 'Fo Tiao Qiang'

核苷酸	阈值/ (mg/hg)	尊享版佛跳墙		乐享版佛跳墙		自助版佛跳墙	
		质量分数/ (mg/hg)	滋味活性值 (TAV)	质量分数/ (mg/hg)	滋味活性值 (TAV)	质量分数/ (mg/hg)	滋味活性值 (TAV)
5′-AMP 腺苷酸	50	47.82±6.58^{b}	0.96	43.72±3.21^{b}	0.87	71.19±2.02^{a}	1.42
5′-GMP 鸟苷酸	12.5	8.52±0.14^{b}	0.68	7.65±1.07^{b}	0.61	13.73±0.54^{a}	1.10
5′-IMP 肌苷酸	25	89.53±4.95^{a}	3.58	83.93±1.97^{b}	3.36	56.34±2.55^{c}	2.25

注:同一行标注不同字母表示差异显著(P<0.05)。

没有这种味道,反之则有[21]。由图 3 可知,佛跳墙的酸味在无味点以下,故佛跳墙样品无酸味特征。鲜味、咸味、丰富性、苦味、涩味、苦味回味、涩味回味均在无味点以上,因此可以作为 3 种佛跳墙样品的有效味觉指标。

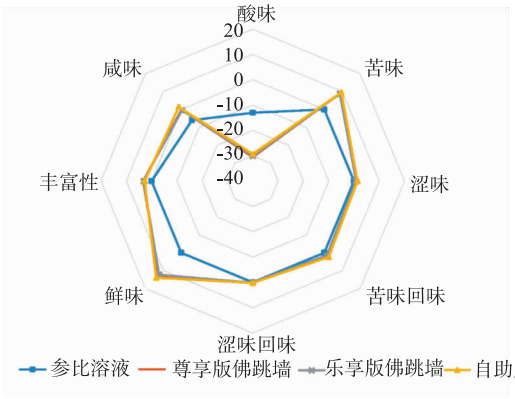
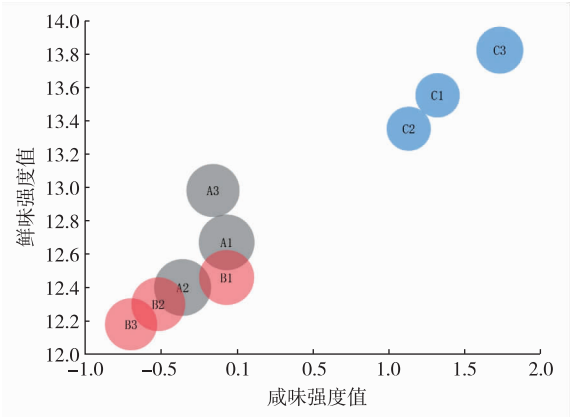


图 3　不同等级佛跳墙样品有效味觉指标雷达图

Fig. 3　Radar chart of effective taste index of samples of different grades of 'Fo Tiao Qiang'

如图 4 所示,横纵坐标分别代表咸味强度值和鲜味强度值,气泡大小代表丰富性(鲜味回味,可持续感知的鲜味)大小,从图中首先可见同一样品的 3 个平行样整体的味道非常相似;其次,自助版佛跳墙的鲜味值与尊享版佛跳墙、乐享版佛跳墙之间的差异明显(P<0.05),其具有较足的鲜味,与 EUC 的分析结果一致,但丰富性(鲜味回味)较小,鲜味回味与呈味物质的含量及呈味物质的组成密切相关;最后尊享版佛跳墙和乐享版佛跳墙在咸味、鲜味和丰富性方面非常接近。



A1—A3 分别为尊享版佛跳墙的 3 个平行样;B1—B3 分别为乐享版佛跳墙的 3 个平行样;C1—C3 分别为自助版佛跳墙的 3 个平行样。

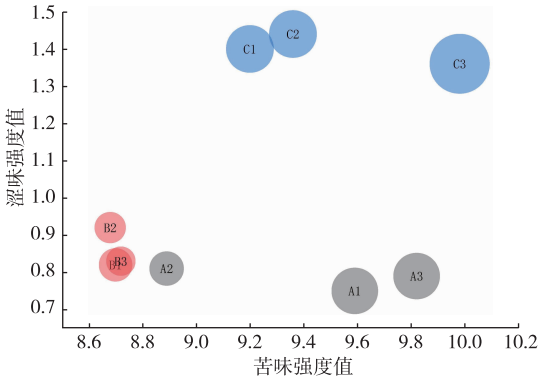
图 4　不同等级佛跳墙的咸味、鲜味和丰富性气泡图

Fig. 4　Saltiness,umami and richness bubble chart of different grades of 'Fo Tiao Qiang'

苦味、涩味也是佛跳墙滋味的组成部分,佛跳墙样品所得的苦涩味并不同于咖啡、茶等样品给人的苦涩味感,可能是佛跳墙在熬制过程中加入的黄酒、香辛料或其他物质等对传感器产生了应答,苦涩味反映了样品的另一种风味。如图 5 所示,横纵坐标分别代表苦味强度值和涩味强度值,气泡大小代表苦味回味(啤酒,咖啡等一般食品的苦味)大小。

同一样品的 3 个平行样在苦味上存在一定的差异,差值有时会超过 0.5 个刻度;几个样品的涩味值较小,涩味值在 0.5~1.5;自助版佛跳墙的苦、涩味和苦味回味均相对较大,主要是由于自助版佛跳墙中含有较多的 Arg、Leu 等苦味氨基酸;乐享版佛跳墙的 3 个样品平行性很好,苦、涩味和苦味回味均

最小;尊享版佛跳墙则是苦味略大但涩味较小。综合来说,自助版佛跳墙的鲜味、丰富性等滋味强度更高,但苦味和涩味也较大,总体滋味较丰富。



A1—A3 分别为尊享版佛跳墙的 3 个平行样;B1—B3 分别为乐享版佛跳墙的 3 个平行样;C1—C3 分别为自助版佛跳墙的 3 个平行样。

图 5　不同等级佛跳墙的苦味、涩味和苦味回味气泡图

Fig. 5　Bitterness, astringency and bitter aftertaste bubble chart of different grades of 'Fo Tiao Qiang'

PCA 主成分分析是一种常见的数学统计分析方法,可以保留样本的大量原始信息,常用来做不同样品之间的聚类分析。对电子舌数据进行主成分分析,结果如图 6 所示。从图中可以得出 PC1 贡献率为 74.5%,PC2 贡献率为 22.9%,总贡献率达 97.4%(大于 85%),说明 PC1 和 PC2 能够代表传感器的原始信息,很好地反映样本的整体情况。图 6 结果显示,尊享版佛跳墙和乐享版佛跳墙在 PCA 分布上较为接近,故整体味道上较为相似,而自助版佛跳墙则与二者存在明显的差异。

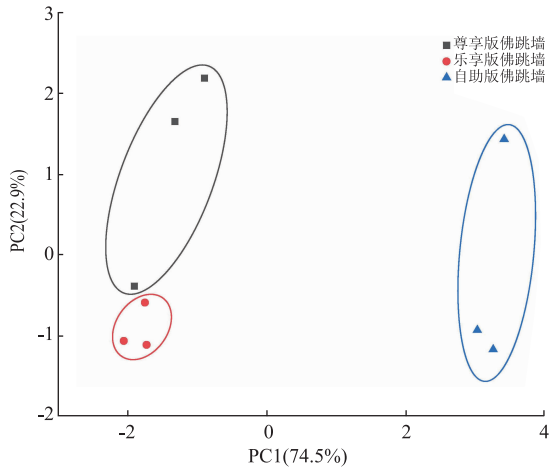


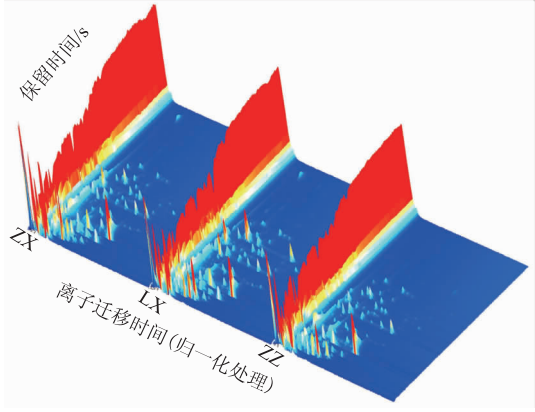
图 6　不同等级佛跳墙的 PCA 主成分分析图

Fig. 6　PCA principal component analysis diagram of different grades of 'Fo Tiao Qiang'

自助版佛跳墙的挥发性有机物种类较少,而尊享版佛跳墙和乐享版佛跳墙的挥发性有机物种类比较相似。

2.3　不同等级佛跳墙挥发性物质的 GC-IMS 结果分析

2.3.1　不同等级佛跳墙挥发性物质的 GC-IMS 谱图对比分析　图 7 是由 LAV 分析软件中 Reporter 插件程序制作的不同等级佛跳墙的 GC-IMS 3D 对比图。图 8 为图 7 投影到二维平面的 GC-IMS 谱图俯视图,整个图背景为蓝色,横坐标 1.0 处红色竖线为 RIP 峰(反应离子峰,经归一化处理),RIP 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物,颜色代表物质浓度,白色表示浓度较低,红色表示浓度较高,点的颜色越深,表示该挥发性有机物的浓度越高[22-24]。从图 7 和图 8 中可知,不同等级佛跳墙样品的挥发性物质具有不同的特征信息。由图 8 可以直观得出,



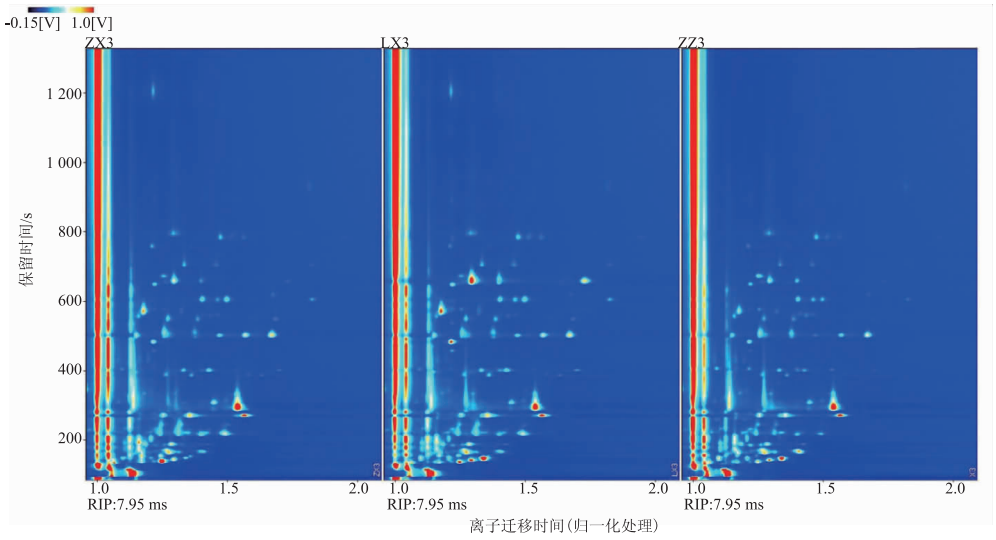
ZX 为尊享版佛跳墙,LX 为乐享版佛跳墙,ZZ 为自助版佛跳墙。

图 7　不同等级佛跳墙 GC-IMS 谱图(三维图)

Fig. 7　3D-topographic in different grades of 'Fo Tiao Qiang' (three-dimensional plot)

2.3.2　不同等级佛跳墙挥发性物质的 GC-IMS定性分析　应用 GC-IMS Library Search 软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对物质进行定性分析,共鉴定出 36 种挥发性物质,主要包括醇类、醛类、酮类、酯类及其他类别,具体物质定性结果见表 5。

制作佛跳墙的原材料经过加热熬煮后产生了香气,随着熬煮时间的增加,发生了一系列的化学



ZX 为尊享版佛跳墙,LX 为乐享版佛跳墙,ZZ 为自助版佛跳墙。

图 8　不同等级佛跳墙 GC–IMS 谱图(俯视图)

Fig. 8　3D–topographic in different grades of 'Fo Tiao Qiang'(top view)

表 5　不同等级佛跳墙挥发性物质定性分析

Table 5　Qualitative analysis of volatile substances in different grades of 'Fo Tiao Qiang'

编号	化合物名称	CAS#	分子式	相对分子质量	R_I 保留指数	R_t 保留时间/s	D_t 迁移时间/ms
1	甲乙酮	C78933	C_4H_8O	72.1	593.8	139.491	1.248 4
2	乙酸乙酯二聚体	C141786	$C_4H_8O_2$	88.1	613.4	148.758	1.339 7
3	乙酸乙酯	C141786	$C_4H_8O_2$	88.1	615.3	149.657	1.098 5
4	异戊醛	C590863	$C_5H_{10}O$	86.1	650.9	168.389	1.405 2
5	2,3–戊二酮	C600146	$C_5H_8O_2$	100.1	683.4	187.742	1.222 4
6	戊醛	C110623	$C_5H_{10}O$	86.1	686.9	189.969	1.183 0
7	戊醛二聚体	C110623	$C_5H_{10}O$	86.1	686.6	189.819	1.425 1
8	异戊醇	C123513	$C_5H_{12}O$	88.1	729.6	219.641	1.488 8
9	己醛	C66251	$C_6H_{12}O$	100.2	792.0	272.183	1.563 3
10	*D*–乳酸乙酯	C97643	$C_5H_{10}O_3$	118.1	817.7	297.571	1.538 9
11	糠醛	C98011	$C_5H_4O_2$	96.1	829.4	309.934	1.084 4
12	2–庚酮	C110430	$C_7H_{14}O$	114.2	893.3	387.915	1.632 4
13	庚醛	C111717	$C_7H_{14}O$	114.2	904.0	402.793	1.329 3
14	庚醛二聚体	C111717	$C_7H_{14}O$	114.2	904.0	402.793	1.700 1
15	α–蒎烯	C80568	$C_{10}H_{16}$	136.2	940.8	458.963	1.218 7
16	5–甲基–2–呋喃甲醇	C3857258	$C_6H_8O_2$	112.1	966.1	502.227	1.570 6
17	苯甲醛	C100527	C_7H_6O	106.1	967.0	503.870	1.153 6
18	苯甲醛二聚体	C100527	C_7H_6O	106.1	967.0	503.870	1.471 2
19	反–2–庚烯醛	C18829555	$C_7H_{12}O$	112.2	967.5	504.692	1.675 3
20	1–辛烯–3–酮	C4312996	$C_8H_{14}O$	126.2	992.4	551.532	1.270 7
21	1–辛烯–3–酮二聚体	C4312996	$C_8H_{14}O$	126.2	992.0	550.711	1.685 9
22	1–辛烯–3–醇	C3391864	$C_8H_{16}O$	128.2	996.0	558.769	1.159 6
23	甲基庚烯酮	C110930	$C_8H_{14}O$	126.2	1 002.9	572.738	1.176 9
24	正辛醛	C124130	$C_8H_{19}O$	128.2	1 019.0	606.591	1.403 8

续表 5

编号	化合物名称	CAS#	分子式	相对分子质量	R_I 保留指数	R_t 保留时间/s	D_t 迁移时间/ms
25	正辛醛二聚体	C124130	$C_8H_{19}O$	128.2	1 019.0	606.591	1.829 6
26	桉叶油醇	C470826	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 042.8	660.769	1.294 8
27	桉叶油醇二聚体	C470826	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 042.8	660.769	1.730 8
28	苯乙醛	C122781	C_8H_8O	120.2	1 048.4	674.181	1.255 6
29	反-2-辛烯醛	C2548870	$C_8H_{14}O$	126.2	1 061.8	707.466	1.333 5
30	反-2-辛烯醛二聚体	C2548870	$C_8H_{14}O$	126.2	1 061.8	707.466	1.821 7
31	顺-氧化玫瑰醚	C3033236	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 081.8	760.197	1.364 9
32	麦芽酚	C118718	$C_6H_6O_3$	126.1	1 081.9	760.648	1.212 3
33	壬醛	C124196	$C_9H_{18}O$	142.2	1 091.7	787.888	1.473 2
34	壬醛二聚体	C124196	$C_9H_{18}O$	142.2	1 090.8	785.294	1.949 6
35	β-苯乙醇	C60128	$C_8H_{10}O$	122.2	1 095.8	799.562	1.293 1
36	α-松油醇	C98555	$C_{10}H_{18}O$	154.3	1 211.3	1 212.011	1.214 2

反应,其中最为显著的就是美拉德反应及脂肪氧化,从而贡献出很多对佛跳墙汤汁香味有用的挥发性风味物质[25]。

经检测发现,醇类、醛类、酮类、酯类都是形成佛跳墙挥发性风味物质的重要组成部分。其中醇类共检出 6 种,包括 α-松油醇、β-苯乙醇、5-甲基-2-呋喃甲醇、1-辛烯-3-醇、异戊醇、桉叶油醇。醇类化合物主要来源于氨基酸的还原和脂肪的氧化,具有果香味和花香味,但阈值一般较高[26],对佛跳墙的气味贡献不大;其中 1-辛烯-3-醇主要来源于香菇,几乎所有食用菌中都含有 1-辛烯-3-醇[27];桉叶油醇有类似樟脑香气,可用于制作药草型香精;α-松油醇具有紫丁香的花香,广泛应用于食用香精的配制;其他长链醇对佛跳墙风味也有一定程度的贡献[28]。

醛类物质共检出 11 种,主要包括壬醛、反-2-辛烯醛、苯乙醛、正辛醛、苯甲醛、己醛、庚醛、异戊醛、戊醛、糠醛、反-2-庚烯醛。大部分醛类物质主要来源于脂肪酸的氧化和 Strecker 降解,挥发性较强,由于其阈值较低,风味特征比较明显,具有脂肪芳香和水果香气,是很关键的香味物质[29-31]。其中苯乙醛主要是通过佛跳墙主料中鲍鱼的苯丙氨酸发生美拉德反应产生,具有焦香味[25];己醛和庚醛分别是亚油酸和花生四烯酸的氧化产物[32],具有青草味[33];壬醛则由油酸氧化产生[34],具有烤焦香味;苯乙醛可产生青草香味或花香味。

酮类物质共检出 5 种,包括甲基庚烯酮、1-辛烯-3-酮、2-庚酮、2,3-戊二酮、甲乙酮。酮类物质的阈值一般较高[35],对气味贡献较小。酯类物质共检出两种,包括 D-乳酸乙酯、乙酸乙酯,这两种酯类均为短链脂肪酸(C1~C10),一般具有水果香甜气味。

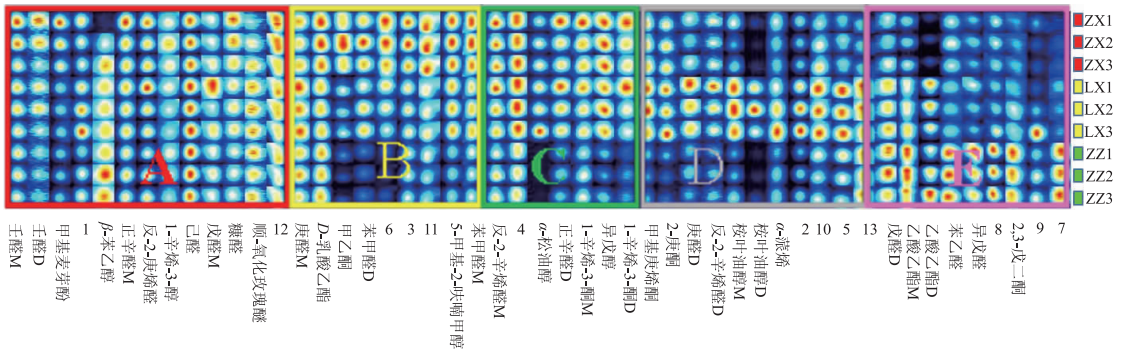
2.3.3 不同等级佛跳墙挥发性物质的 GC-IMS 指纹图谱分析 由图 9 可知,不同等级佛跳墙中挥发性物质分布不一致,有共同区域,但也有各自的特征峰。A 框中框出的己醛、反-2-庚烯醛、壬醛、糠醛、甲基麦芽酚、β-苯乙醇、1-辛烯-3-醇、顺-氧化玫瑰醚等风味物质在 3 个等级佛跳墙样品中含量类似。

B 框中框出的 D-乳酸乙酯、甲乙酮、苯甲醛、5-甲基-2-呋喃甲醇等风味物质在尊享版佛跳墙中含量最高,乐享版佛跳墙次之,自助版佛跳墙最少,可能是尊享版佛跳墙中所加原材料比如鲍鱼、鱼翅、蹄筋等物料等级不一,从而导致这些挥发性风味物质产生的含量不一致。

C 框中框出的 α-松油醇、异戊醇、正辛醛、1-辛烯-3-酮等风味物质在尊享版佛跳墙和乐享版佛跳墙中含量高于自助版佛跳墙,原因可能是尊享版佛跳墙和乐享版佛跳墙中加入的鲍鱼、瑶柱等经过熬煮产生。

D 框中框出的甲基庚烯酮、2-庚酮、庚醛、反-2-辛烯醛、桉叶油醇、α-蒎烯等风味物质在乐享版佛跳墙中较高,可以作为乐享版佛跳墙的特征物质。

E 框中框出的戊醛、异戊醛、苯乙醛、乙酸乙酯、2,3-戊二酮等风味物质在自助版佛跳墙中含量较高,可以作为自助版佛跳墙的特征风味物质。



其中每一行是一个样品检测出的所有挥发性物质,每一列是不同样品间同一种物质的对比。

图 9　不同等级佛跳墙 GC-IMS 指纹图谱

Fig. 9　GC-IMS fingerprint in different grades of 'Fo Tiao Qiang'

2.3.4　不同等级佛跳墙挥发性物质的 GC-IMS 主成分分析　通过仪器软件自带的 Dynamic 进行主成分分析,可更直观地了解不同等级佛跳墙的风味差异,结果见图 10。PC1 贡献率为 58%,PC2 贡献率为27%,累积贡献率为 85%(>70%),说明能够代表佛跳墙的挥发性物质信息。由图 10 可知,不同等级的佛跳墙样品各自聚类,尊享版佛跳墙与乐享版佛跳墙在图中距离较近,说明两种佛跳墙在风味上较为相似。以尊享版佛跳墙为对照,自助版佛跳墙与对照样品差异最大,表明它们之间存在较大差异,而乐享版佛跳墙居中,且样品之间没有重叠部分,说明不同等级佛跳墙样品能够明显区分。

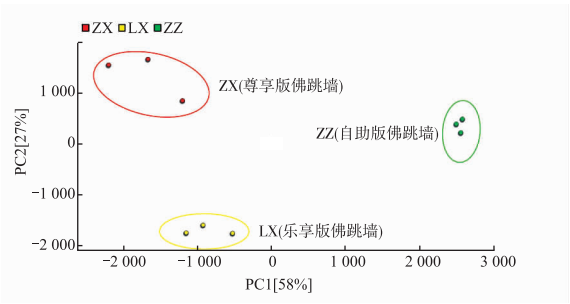


图 10　不同等级佛跳墙的 PCA 分析图

Fig. 10　PCA analysis chart of different grades of 'Fo Tiao Qiang'

3 结　语

3 种佛跳墙在滋味方面存在显著差异，从整体上看,自助版佛跳墙的滋味更为丰富,其鲜味强度值明显高于另两种佛跳墙,但与此同时,苦味和苦味回味强度值也较高,这一结果与氨基酸、呈味核苷酸、味精当量分析情况一致。通过电子舌技术能更直观地反映出 3 种佛跳墙在不同滋味上的轮廓差异。采用 GC-IMS 技术进一步分析 3 种佛跳墙的挥发性化合物,共鉴定出 36 种挥发性物质,包括醇类、醛类、酮类、酯类以及其他类别,其中醛类化合物的阈值较低，对佛跳墙的整体气味有较大贡献。GC-IMS 指纹图谱结果显示，尊享版佛跳墙的挥发性物质总体含量高于乐享版佛跳墙和自助版佛跳墙,通过分析不同佛跳墙的特征峰区域,绘制 PCA 主成分分析图,能较好地区分 3 种不同等级的佛跳墙样品。将电子舌技术与 GC-IMS 技术结合,能快速、简单、无损地分析出不同产品的滋味及气味特征,丰富了佛跳墙的风味数据库,也为佛跳墙产品的判别提供理论支持。

作者研究了不同等级佛跳墙营养成分和风味物质,这为以后佛跳墙产品的开发提供了思路。在生产佛跳墙时,应将不同种类的佛跳墙风味及其气味充分考虑在内,实现产品的高值化。

参考文献:

[1] 杨芳,杨莉,粟立丹. 基于电子鼻和气相 - 离子迁移谱对美人椒酱的风味分析[J]. 食品工业科技,2019,40(23):193-198.

[2] LIEDTKE S,SEIFERT L,AHLMANN N,et al. Coupling laser desorption with gas chromatography and ion mobility spectro-

metry for improved olive oil characterisation[J]. **Food Chemistry**，2018，255：323-331.

[3] ARMENTA S，ALCALA M ，BLANCO M. A review of recent，unconventional applications of ion mobility spectrometry（IMS）[J]. **Analytica Chimica Acta**，2011，703（2）：114-123.

[4] 曹荣，胡梦月，谭志军，等. 基于电子舌和气相 - 离子迁移谱分析坛紫菜与条斑紫菜的风味特征[J]. 食品科学，2021，42（8）：186-191.

[5] RODRÍGUEZ-MAECKER R，VYHMEISTER E，MEISEN S，et al. Identification of terpenes and essential oils by means of static headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**，2017，409（28）：6595-6603.

[6] MARTÍN-GÓMEZ A，ARROYO-MANZANARES N，RODRÍGUEZ-ESTÉVEZ V，et al. Use of a non-destructive sampling method for characterization of Iberian cured ham breed and feeding regime using GC-IMS[J]. **Meat Science**，2019，152：146-154.

[7] ZHANG Q，DING Y，GU S，et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. **Food Research International**，2020，137：1-8.

[8] GARRIDO-DELGADO R，DOBAO-PRIETO M M，ARCE L，et al. Ion mobility spectrometry versus classical physico-chemical analysis for assessing the shelf life of extra virgin olive oil according to container type and storage conditions[J]. **Journal of Agr–icultural and Food Chemistry**，2015，63（8）：2179-2188.

[9] 陈鑫郁，陈通，陆道礼，等. 气相 - 离子迁移质谱在植物油种类识别中的应用[J]. 食品与发酵工业，2018，44（12）：245-249.

[10] 李淑静，赵婷，葛含光，等. 气相色谱 - 离子迁移谱应用于橄榄油的掺假鉴别[J]. 食品研究与开发，2018，39（15）：109-116.

[11] GUO Y，CHEN D，DONG Y，et al. Characteristic volatiles fingerprints and changes of volatile compounds in fresh and dried *Tricholoma matsutake* Singer by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. **Journal of Chromatography B**，2018，1099：46-55.

[12] 李娟，任芳，甄大卫，等. 气相色谱 - 离子迁移谱分析几种乳制品挥发性风味化合物[J]. 食品科学，2021，42（10）：235-240.

[13] 于林宏，王淑玲，孙京新，等. 基于离子迁移谱技术对冰鲜鸡肉和解冻鸡肉的鉴别[J]. 肉类研究，2017，31（3）：51-55.

[14] 王辉，田寒友，李文采，等. 基于顶空气相色谱 - 离子迁移谱技术的冷冻猪肉贮藏时间快速判别方法[J]. 食品科学，2019，40（2）：269-274.

[15] 李亚会，龚霄，任芳，等. 基于气相离子迁移谱分析不同贮藏条件下番荔枝的风味变化[J]. 食品工业科技，2019，40（18）：263-266.

[16] 陈思彤，赵峰，王淑燕，等. 基于 AQC 衍生和液质联用的茶叶游离氨基酸分析[J]. 南方农业学报，2019，50（10）：2278-2285.

[17] 龚骏，陶宁萍，顾赛麒. 食品中鲜味物质及其检测研究方法概述[J]. 中国调味品，2014，39（1）：129-135.

[18] 刘常园，方东路，汤静，等. 基于电子鼻和 GC-IMS 分析复热对香菇汤挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学技术学报，2020，38（4）：46-53.

[19] HAJEB P J S. Umami taste components and their sources in Asian foods[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**，2015，55（6）：778-791.

[20] 曹荣，赵玲，孙慧慧，等. 南极磷虾（*Euphausia superba*）与脊尾白虾（*Exopalaemon carinicauda*）营养学特征分析及鲜味评价[J]. 食品科学，2018，39（4）：149-153.

[21] 邓亚军，刘登勇，郭晨，等. 红烧肉咀嚼过程中咸味和鲜味的释放规律[J]. 食品科学，2017，38（18）：80-86.

[22] LI M，YANG R，ZHANG H，et al. Development of a flavor fingerprint by HS-GC-IMS with PCA for volatile compounds of *Tricholoma matsutake* Singer[J]. **Food Chemistry**，2019，290：32-39.

[23] 姚文生，蔡莹暄，刘登勇，等. 不同材料熏制鸡腿肉挥发性物质 GC- IMS 指纹图谱分析[J]. 食品科学技术学报，2019，37（6）：37-45.

[24] 肖冬来，张迪，黄小菁，等. 香菇挥发性风味成分的气相色谱 - 离子迁移谱分析[J]. 福建农业学报，2018，33（3）：309-312.

[25] 王崇人. 即食“佛跳墙”食品生产工艺优化及品质保持研究[D]. 大连：大连工业大学，2018.

[26] SUZUKI J，ICHIMURA N，ETOH T. Volatile components of boiled scallop[J]. **Food Reviews International**，2009，6（4）：537-552.

[27] 刘培基. 香菇柄酶解液美拉德反应引起的风味及抗氧化性变化的研究[D]. 泰安：山东农业大学，2020.

[28] 史晓杰,朱瑞,祁立波,等. 砂锅鱼高汤的工艺优化及挥发性风味物质分析[J]. 中国调味品,2020,45(4):5-12.
[29] 棘怀飞,李晔,张迪雅,等. 美拉德反应对金枪鱼红肉酶解液挥发性物质和游离氨基酸的影响[J]. 食品工业科技,2020,41(4):205-210.
[30] 杨立平,仪淑敏,李学鹏,等. 秘鲁鱿鱼丝在加工过程中挥发性风味物质的变化规律[J]. 食品工业科技,2015,36(11):265-272.
[31] ZHAO J,WANG M,XIE J,et al. Volatile flavor constituents in the pork broth of black-pig[J]. **Food Chemistry**,2017,226:51-60.
[32] LI Q,LI R,CAO G,et al. Direct differentiation of herbal medicine for volatile components by a multicapillary column with ion mobility spectrometry method[J]. **Journal of Separation Science**,2015,38(18):3205-3208.
[33] 李延华. 牛乳加热及乳粉加工中热相关工艺对氧化风味的影响研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
[34] TANIMOTO S,KITABAYASHI K,FUKUSIMA C,et al. Effect of storage period before reheating on the volatile compound composition and lipid oxidation of steamed meat of yellowtail *Seriola quinqueradiata*[J]. **Fisheries Science**,2015,81(6):1145-1155.
[35] GIRI A,OSAKO K,OHSHIMA T. Identification and characterisation of headspace volatiles of fish miso,a Japanese fish meat based fermented paste,with special emphasis on effect of fish species and meat washing[J]. **Food Chemistry**,2010,120(2):621-631.

科　技　信　息

新药研究国家重点实验室揭示代谢型谷氨酸受体结构、二聚化及功能调控机制

代谢型谷氨酸受体(mGlu)属于C类G蛋白偶联受体(GPCR)家族,是人体内最重要的神经递质受体之一。目前在人体内共发现了8种代谢型谷氨酸受体(mGlu1—8),其功能涉及学习、记忆、情绪以及疼痛感知等,是阿尔兹海默症和精神分裂症等疾病的治疗靶点。然而,因其结构与功能研究方面尚无突破,迄今尚无这类受体的靶向药物成功上市。

近期,新药研究国家重点实验室联合中国科学院生物物理所和华中科技大学组成的研究团队通过解析不同代谢型谷氨酸受体的结构,发现不同受体以不同方式形成同源二聚体将各自构象稳定在非活化状态。mGlu2二聚体中的两个跨膜结构域彼此靠近,通过各自的第4跨膜螺旋(TM4)形成紧密的相互作用,这种二聚体界面为该受体亚型所特有。基于mGlu2分别处于非激活态、激活中间态和完全激活态的结构,该联合研究团队首次完整阐释了代谢型谷氨酸受体在整个活化过程中的精细构象变化。此外,研究发现与其他类型GPCR的G蛋白结合模式不同,mGlu2和mGlu4与G蛋白结合时,受体的TM6并未向外迁移,而是通过其胞内侧环区形成浅槽与G蛋白的C末端结合,这些发现充分体现了GPCR信号转导机制的特异性和多样化。

该联合研究团队首次全面阐释了代谢型谷氨酸受体从非活化到完全活化状态精细构象变化过程,为深入认识该类受体在中枢神经系统中的功能调控机理提供了重要依据。相关研究成果于近期以姊妹篇论文形式发表在*Nature*杂志上。

[信息来源]中华人民共和国科学技术部.新药研究国家重点实验室揭示代谢型谷氨酸受体结构、二聚化及功能调控机制[EB/OL]. (2021-8-9).http://www.most.gov.cn/gnwkjdt/202108/t20210809_176335.html