

基于 GC-IMS 的符离集烧鸡挥发性物质指纹图谱分析

王兆明^{1,2}, 马云昊^{1,2}, 浦馨源^{1,2}, 周凯^{1,2}, 周辉^{1,2}, 徐宝才^{1,2*}

¹合肥工业大学食品与生物工程学院 合肥 230009

²农产品生物化工教育部工程研究中心 合肥 230009

摘要 为探明传统符离集烧鸡的风味特点,以 5 个品牌的符离集烧鸡为研究对象,采用气相色谱-离子迁移谱法(GC-IMS)测定样品中的挥发性化合物,建立指纹图谱并分析不同挥发性成分含量分布。结果表明:GC-IMS 可以定性 64 种挥发性物质,其中醛类、烃类、醇类、酮类和酯类较多,而醚类和杂环类较少。聚类分析表明不同品牌的符离集烧鸡的挥发性化合物间存在差异性。指纹图谱表明 5 个品牌样品的挥发性成分含量虽不尽相同,但一些较低阈值的化合物在所有产品中均具有较高的含量,如正己醛、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -松油烯、桉叶油醇、芳樟醇、4-萜烯醇、乙酸乙酯、茴香脑、2-戊基呋喃可以作为符离集烧鸡的特征风味物质。本研究结果为符离集烧鸡的风味识别、评价和控制提供理论依据。

关键词 符离集烧鸡; 气相色谱-离子迁移谱; 挥发性物质; 指纹图谱

文章编号 1009-7848(2022)11-0343-12 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2022.11.036

酱卤鸡肉制品是我国最有代表性的传统肉制品,具有风味优良,滋味醇厚等优点,深受消费者青睐。在我国北方地区,诞生了蜚声海内外的德州扒鸡、符离集烧鸡、道口烧鸡和沟帮子熏鸡,称为“中国四大名鸡”^[1]。酱卤鸡肉制品富有特色的风味是其经久不衰的重要原因。长期以来,人们对酱卤鸡肉制品的特征风味进行了广泛研究^[2-5]。

符离集烧鸡是酱卤鸡肉制品中的典型代表,具有 2 000 年的历史^[6],是国家地理标志产品。近年来,符离集烧鸡发展迅速,区域品牌进入全国区域品牌百强。在传统符离集烧鸡产业现代化进程中,如何在加工工艺转型升级的同时保真传统产品的特征风味品质,成为行业亟需解决的重大难题。探明符离集烧鸡的特征风味轮廓是实现风味保真的首要条件。熊国远等^[7]采用电子鼻和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术研究了符离集烧鸡在不同加工阶段的挥发性风味成分变化。浦馨源等^[8]以某一知名品牌的符离集烧鸡为研究对象,分析生鸡、油炸、卤煮和杀菌各加工阶段的风味特征及消长规律。这些研究在一定程度上揭示了符离集烧鸡的特征风味发育机制,然而,尚未见

关于符离集烧鸡挥发性物质的相关报道,这极大地限制了符离集烧鸡产业的现代化升级。阐明符离集烧鸡的特征风味势在必行,这将有助于实现机械生产过程中对传统符离集烧鸡风味的精准检测与调控,从而最大限度地保留其传统风味品质,继而推进产业的升级。

气相色谱离子迁移谱(Gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)是目前较为先进的挥发性有机化合物分析技术,具有响应快、灵敏度高、操作方便等优点,广泛应用于药物检测、环境监测和食品风味测定等诸多领域^[9]。近年来,GC-IMS 技术在食品风味,特别是肉制品风味分析方面发展迅速。Martín-Gómez 等^[10]利用 GC-IMS 建立了伊比利亚火腿的挥发性成分指纹图谱,实现对其真、伪的快速、准确鉴别。Aheto 等^[11]通过 GC-IMS 技术高效鉴定了中国传统腌腊肉制品中的挥发性化合物。孟维一等^[12]采用 GC-IMS 技术分析不同部位和品种猪肉的挥发性风味化合物。

基于此,本研究采集市面上占有率较高的传统符离集烧鸡 5 大品牌,其中包括具有绝对市场占有率的两大知名品牌和在符离集当地深受消费者喜爱的 3 个品牌,利用 GC-IMS 来精准检测、比较符离集烧鸡的挥发性成分,构建其挥发性成分指纹图谱,以期为符离集烧鸡的现代化加工提供理论和技术支撑。

收稿日期: 2021-11-26

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目
(2019YFC1605905)

第一作者: 王兆明,男,博士,讲师

通信作者: 徐宝才 E-mail: baocaixu@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所用符离集烧鸡以淮北麻鸡作为原材料,经传统工艺加工而成。样品来自5个品牌,分别标记为HXY、JD、LH、LLE和WJK,所有产品均产自宿州市符离集镇,执行标准均为GB/T 23586-2009《酱卤肉制品》。

2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮等为分析纯级,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

ME204E-02 电子天平,瑞士梅特勒托利多公司;FlavourSpec®风味分析仪、气相色谱-离子迁移谱联用仪(GC-IMS),山东海能科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品采集及试验前处理方法 样品采集自5个品牌的工厂,取回样品后于4℃冷库中制样(取鸡胸肉),搅碎后真空包装并置于-80℃冰箱冷冻保存,以待后续检测。

1.3.2 GC-IMS 检测方法 精确称取5.00 g搅碎的鸡胸肉样品,置于20 mL顶空瓶中,70℃孵育15 min后进样400 μL。GC-IMS具体仪器参数见表1。

1.4 数据分析

每个品牌符离集烧鸡取5个平行的样品进行GC-IMS分析。利用GC-IMS仪器自带软件VO-Cal,根据物质的保留时间(Rt)、迁移时间(Dt)与数据库中的NIST及IMS谱库比对,进行定性分析;利用Reporter插件绘制并对比样品之间的谱图差异(三维谱图、二维俯视图和差异谱图);利用Gallery Plot插件绘制指纹图谱,直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异;利用Dynamic PCA插件进行动态主成分分析并绘制相似度分析图,用于将样品进行聚类分析和相似度分析。

2 结果与分析

2.1 符离集烧鸡挥发性物质 GC-IMS 谱图分析

采用GC-IMS对比研究市场占有率较高的5个品牌的挥发性成分差异,GC-IMS三维谱图(保留时间、迁移时间和峰强度)如图1所示。通过比

表1 GC-IMS分析条件

Table 1 Analysis conditions of GC-IMS		
仪器单元	参数	值
自动进样器单元	孵育温度	70℃
	孵育时间	15 min
	孵育方式	振荡加热
	顶空进样针温度	85℃
	进样体积	400 μL
	孵化转速	500 r/min
GC单元	色谱柱温度	60℃
	色谱柱型号	MXT-5, 15 mL, 0.53 mm ID, 1 μm FT
	载气	N ₂
	运行时间	20 min
IMS单元	载气流量	开始流速 2 mL/min, 保持 2 min 后 18 min 内线性增至 80 mL/min.
	电离源	氙
	漂移管长度	10 cm
	管内电压	400 V/cm
	载气流速	150 mL/min
	IMS探测器温度	45℃

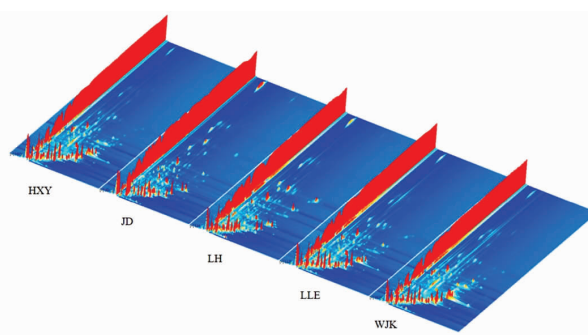


图1 5种品牌符离集烧鸡样品中挥发性物质成分三维谱图
Fig.1 3D spectra of volatile components in 5 brands of Fuliji-braised chicken samples

较不同符离集烧鸡样品中挥发性物质的保留时间、迁移时间和峰强度,可以明显地看出不同品牌符离集烧鸡挥发性物质存在差异。结合对应的二维俯视图(保留时间和迁移时间)(图2),可以更直观地看出挥发性物质的差异和变化。在二维俯视图中,纵坐标为挥发性物质分离时的保留时间,

横坐标为相对于反应离子峰 (横坐标 1.0 处的红色竖线) 的迁移时间, 反应离子峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物。蓝色为背景, 颜色代表物质的浓度, 白色表示浓度较低, 红色表示浓度较

高, 颜色越深表示浓度越大。由图 2 可以看出, 5 个品牌符离集烧鸡样品中的挥发性物质通过 GC-IMS 得到了很好的分离, 可以直观地看出其间的差异。

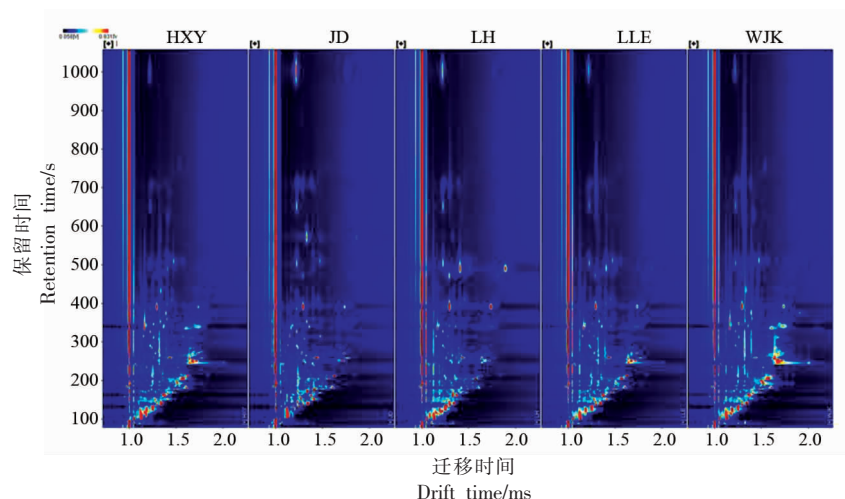


图 2 5 种品牌符离集烧鸡样品中挥发性物质成分二维谱图

Fig.2 2D spectra of volatile components in 5 brands of Fuliji-braised chicken

为了更好地反映不同品牌样品间挥发性风味物质的含量差别, 以知名品牌 HXY 谱图作为背景, 扣除其谱图后得到其它 4 种品牌符离集烧鸡样品谱图 (图 3)。在被参比样品中, 蓝色区域越深表示该物质浓度与参比样品浓度相比越低。反之,

红色越深, 说明对应物质浓度比参比样品 (HXY 品牌) 中浓度高的越多。由图 3 可以看出, JD 牌和 LH 牌符离集烧鸡挥发性成分与 HXY 牌差异较大, 而 LLE 牌和 WJK 牌符离集烧鸡与 HXY 牌差异较小。

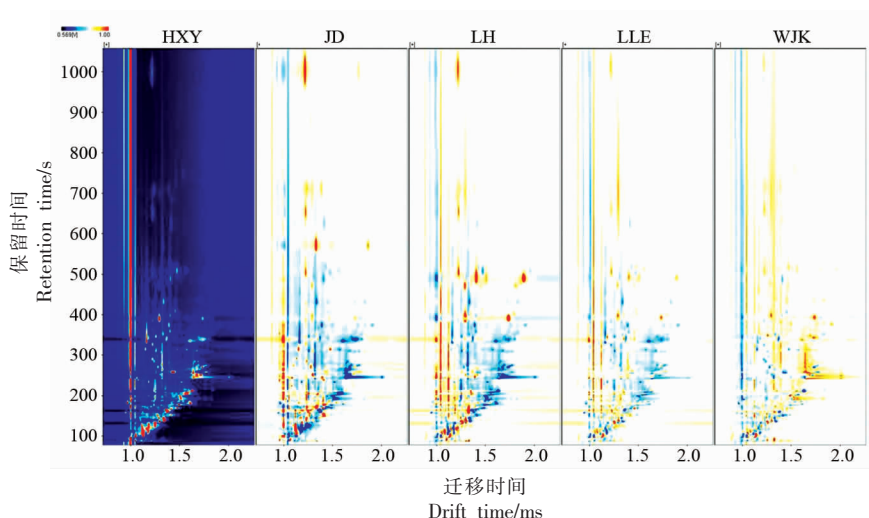


图 3 5 种品牌符离集样品中挥发性物质成分二维对比差异图

Fig.3 2D comparison of volatile components in 5 brands of Fuliji-braised chicken

2.2 符离集烧鸡挥发性物质定性、定量对比分析

根据 GC-IMS 保留时间 (Rt) 和漂移时间 (Dt) 可以对挥发性化合物进行定性分析, 基于信号强

度可以进行定量分析^[13]。符离集烧鸡挥发性化合物定性、定量分析如表 2 所示。由表 2 可知, 本研究中一些化合物 (苯甲醛、2-己烯醛、正己醛、2-壬

酮、5-壬酮、茴香脑、桉叶油醇、1-辛烯-3-醇、正己醇、丙酸丁酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯)在分离过程中不仅存在单体,还存在二聚体。Arce等^[14]指出在IMS谱图中,由于化合物的浓度不同,一些单一的化合物可能产生多个信号或斑点。Liu等^[15]利用GC-IMS分离金华火腿风味时也观察到了类似的现象。本研究中,共定性出64种挥发性风味物质,包括醛类15种、酮类10种、烃类8种、醇类11种、酯类12种、醚类5种、杂环类3种。

醛类化合物可能是脂肪氧化、降解以及与氨基酸Strecker反应的产物。例如,己醛是由n-6多不饱和脂肪酸氧化产生的,戊醛是脂肪降解反应的产物,辛醛和壬醛是由n-9多不饱和脂肪酸氧化生成的,2-甲基丁醛主要由异亮氨酸Strecker降解反应生成^[16]。对于肉制品而言,醛类物质因阈值较低而对风味具有较大的贡献。Jin等^[17]研究发现中国本土品种鸡肉中醛含量最高,可以作为鸡肉的特征风味,其中己醛是中国本土优质肉鸡的主要挥发性有机化合物。本研究中,HXY样品中正己醛(二聚体)含量最高,而JD样品中正己醛(二聚体)含量最低。尽管己醛是鸡肉中重要的挥发性风味物质,但是较高的己醛含量并不代表鸡肉产品具有优良的风味。通常而言,肉的热风味(Warmed over flavors, WOF)会影响其货架期,而己醛是WOF发展的最重要标志^[18]。因此,本研究中JD样品中较低的正己醛(二聚体)含量可能有助于其货架期内优良风味的保持。

醇类是一类芳香化合物,主要由脂肪氧化和Strecker降解反应产生^[19]。一般来说,不饱和醇的阈值相对较低,而线性饱和醇因其在水中溶解能力的增强而具有相对较高的阈值^[20]。与醛类相比,醇类对肉类风味形成的影响有限^[21]。然而,醇类与醛类物质叠加后,对肉类风味却有显著贡献^[22]。本研究中,4-萜烯醇、桉叶油醇(单体+二聚体)、1-辛烯-3-醇(单体+二聚体)、正己醇(单体+二聚体)具有较强的信号强度。1-辛烯-3-醇是一种具有8个碳(C8)的挥发性不饱和醇,会产生甜味、黄油味和蘑菇味^[23]。Qi等^[24]指出,1-辛烯-3-醇是熟鸡肉中脂肪特征风味的贡献者。1-辛烯-3-醇是除己醛外,中国本土优质肉鸡的另一种主要挥发性有机化合物^[17]。在醇类物质中,一些风味化合物并不是

来自于鸡肉本身,而是来自于香辛料,例如芳樟醇、桉叶油醇、4-萜烯醇等。Qin等^[25]报道了八角茴香肉汤中可以鉴定出芳樟醇和4-萜烯醇等醇类。桉叶油醇已经作为一种香料广泛应用于食品中,然而,本研究中其具体来源仍需进一步明确。

烃类化合物是肉制品中一类重要的挥发性风味物质,主要来源于脂肪的热降解或长链脂肪酸的氧化降解^[23]。不饱和烃可能来自中国传统香料,这些香料构成了传统中式制品特有香气^[26]。在烃类化合物中,芳香族烃类对肉的风味具有重要贡献^[27]。其中,甲苯含量较高,这是一种具有化学和溶剂香味的化合物。 α -蒎烯和 β -蒎烯均是萜烯类化合物,主要来自于加工过程的香辛料^[28]。Yang等^[29]研究发现 γ -松油烯在烟熏鸡肉中起重要作用,并且作者认为这种风味物质主要来源于辣椒和肉豆蔻。

肉制品中酯类化合物主要来源是羧酸和醇的酯化反应^[30]。酯类由于其阈值较低,对肉制品的整体香气有很大影响^[30]。C1~C10脂肪酸的酯类具有典型的果香,而长链脂肪酸的长链酯类则表现出油腻的味道^[31]。本研究中,对所有样品而言,乙酸乙酯含量最高。Qian等^[19]认为油炸过程发生的美拉德反应可能是生成乙酸乙酯等化合物的重要途径。另外,八角中也含有己酸乙酯等酯类,这些酯类可以使卤煮鸡肉的脂肪味与甜味、果味相协调^[32]。

含硫化合物主要由硫胺素降解产生,在肉中通常浓度低,但其阈值也较低,因此,是一大类贡献肉类香气的重要化合物。茴香脑具有大茴香香气,为八角、茴香的重要特征挥发性风味物质^[33]。Qin等^[25]报道了茴香脑是八角茴香中含量最高的一种特征性香气化合物,对肉制品的风味有重要影响。Sun等^[34]研究发现八角茴香不仅使鸡肉中挥发性成分的组成和比例发生了很大的变化,而且赋予了鸡肉香辛料的特征风味。

酮类化合物来自于脂肪氧化、降解或美拉德反应,具有有奶油和水果香味。酮类主要是在鸡肉高温蒸煮过程中产生的,其阈值远远高于其异构体的醛类,因此对鸡肉整体香气的贡献相对较小^[29]。呋喃和吡嗪是由美拉德反应和Strecker降解生成的,通常表现为甜味、焦味和烘烤味^[35]。呋喃对肉

表 2 HS-GC-IMS 分析不同品牌符离集烧鸡的挥发性化合物
Table 2 Volatile flavor compounds identified in the different brands of Fuliji-braised chicken by HS-GC-IMS

种类	编号	化合物名称	英文名称	RI	Rt/s	Dt/ms	峰面积				
							HXY	JD	LH	LLE	WJK
醛类	1	壬醛	Nonanal	1 109.3	508.195	1.4749	782.01 ± 256.79	805.07 ± 75.31	411.88 ± 44.53	957.19 ± 151.21	1 139.04 ± 60.89
	2	2-壬烯醛	(E)-2-Nonenal	1 193.7	629.556	1.4185	246.27 ± 22.87	90.28 ± 8.72	131.89 ± 7.16	106.99 ± 10.75	302.23 ± 7.22
	3	辛醛	Octanal	1 006.7	360.641	1.4046	300.76 ± 88.16	263.00 ± 49.04	123.88 ± 13.64	271.79 ± 50.95	367.94 ± 12.03
	4	苯甲醛 (单聚体)	Benzaldehyde-M	961.4	316.012	1.15497	342.77 ± 53.60	855.94 ± 67.96	318.49 ± 43.86	351.51 ± 37.28	114.54 ± 24.93
	5	庚烯醛	(E)-Hept-2-enal	956.6	311.911	1.26363	400.91 ± 38.38	88.59 ± 14.60	151.59 ± 10.53	144.61 ± 13.13	357.37 ± 9.64
	6	2-己烯醛 (二聚体)	(E)-2-Hexenal-D	849.9	234.272	1.52612	144.96 ± 37.50	19.68 ± 2.55	30.52 ± 2.49	34.53 ± 3.25	255.24 ± 25.68
	7	3-甲硫基丙醛	Methional	866.1	242.945	1.09098	61.52 ± 16.53	245.34 ± 43.11	116.62 ± 29.45	59.59 ± 5.06	15.40 ± 2.45
	8	苯甲醛 (二聚体)	Benzaldehyde-D	961.3	315.889	1.47807	132.10 ± 40.46	495.50 ± 102.38	127.50 ± 31.00	172.84 ± 17.74	52.85 ± 8.57
	9	庚醛	Heptanal	902.5	265.695	1.33029	610.18 ± 62.27	386.40 ± 39.03	277.23 ± 19.14	489.51 ± 46.84	570.41 ± 21.31
	10	2-己烯醛 (单聚体)	(E)-2-Hexenal-M	848.8	233.686	1.18601	213.56 ± 28.78	53.18 ± 2.48	109.76 ± 13.11	96.68 ± 5.07	167.37 ± 7.95
	11	糠醛	Furfural	831.3	224.298	1.08492	25.60 ± 4.37	117.66 ± 33.79	42.40 ± 4.24	41.80 ± 3.38	17.65 ± 2.00
	12	正己醛 (二聚体)	Hexanal-D	796.4	205.596	1.57504	3 145.81 ± 254.65	1 506.94 ± 201.17	2 226.17 ± 35.22	2 607.40 ± 165.89	2 695.71 ± 81.44
	13	异戊醛	3-Methylbutanal	657.3	151.86	1.41988	492.16 ± 89.65	1 338.93 ± 196.95	186.71 ± 14.66	642.78 ± 137.87	186.00 ± 60.33
	14	2-甲基丁醛	2-Methylbutanal	670.5	155.42	1.40418	293.72 ± 71.94	1 071.45 ± 169.47	145.37 ± 16.44	473.87 ± 91.12	218.91 ± 87.03
	15	正己醛 (单聚体)	Hexanal-M	797	205.905	1.25931	249.21 ± 31.45	530.10 ± 25.55	344.94 ± 20.72	296.93 ± 8.30	171.72 ± 9.06
酮类	16	2-壬酮 (单聚体)	2-Nonanone-M	1 098.9	493.203	1.40793	402.84 ± 182.59	275.99 ± 27.13	3 111.12 ± 262.60	1 281.71 ± 127.85	492.98 ± 98.28
	17	2-壬酮 (二聚体)	2-Nonanone-D	1 099.9	494.631	1.89257	141.35 ± 15.36	112.68 ± 11.26	2 937.57 ± 686.89	412.91 ± 76.56	143.20 ± 26.97
	18	5-壬酮 (单聚体)	5-Nonanone-M	1 059.7	436.806	1.34272	828.70 ± 117.52	128.90 ± 13.61	211.93 ± 12.78	297.42 ± 18.22	1 016.36 ± 27.06
	19	5-壬酮 (二聚体)	5-Nonanone-D	1 059.7	436.806	1.83441	114.78 ± 13.86	43.90 ± 4.76	45.16 ± 3.98	47.69 ± 4.57	202.42 ± 18.83

(续表2)

种类	编号	化合物名称	英文名称	RI	Rt/s	DU/ms	峰面积				
							HXY	JD	LH	LLE	WJK
	20	2-庚酮	2-Heptanone	893.1	257.71	1.64043	1 070.68 ± 105.83	217.35 ± 31.25	756.23 ± 167.43	921.76 ± 32.15	1 474.63 ± 262.27
	21	3-戊酮	3-Pentanone	700.6	165.16	1.3622	2 160.50 ± 291.23	424.73 ± 77.69	743.88 ± 76.51	1 347.30 ± 60.01	2 615.91 ± 128.50
	22	2-戊酮	2-Pentanone	689.4	160.632	1.38073	2 206.86 ± 191.26	1 236.07 ± 187.13	1 584.80 ± 287.23	2 091.79 ± 128.76	1 622.56 ± 251.78
	23	2-丁酮	2-Butanone	591.6	134.139	1.25628	1 803.09 ± 443.26	2 211.23 ± 202.26	3 718.05 ± 477.24	3 889.38 ± 444.16	3 226.35 ± 713.33
	24	3-羟基-2-丁酮	3-Hydroxybutan-2-one	721.4	173.583	1.33827	205.10 ± 46.28	1 824.62 ± 664.24	454.81 ± 219.39	383.15 ± 93.47	242.22 ± 46.80
	25	2-己酮	2-Hexanone	786.5	200.292	1.18705	144.84 ± 24.49	82.99 ± 9.93	126.88 ± 15.02	59.54 ± 5.97	83.71 ± 3.71
烃类	26	γ -松油烯	γ -Terpinene	1 053.7	428.208	1.22786	98.37 ± 11.14	180.21 ± 29.32	118.13 ± 11.16	70.00 ± 6.62	69.36 ± 4.67
	27	β -蒎烯	β -Pinene	975.5	328.024	1.22694	432.09 ± 41.02	598.79 ± 53.51	379.94 ± 26.54	233.52 ± 9.26	263.51 ± 15.62
	28	α -蒎烯	α -Pinene	932.6	291.402	1.22553	363.44 ± 18.26	399.93 ± 30.71	365.80 ± 24.98	296.67 ± 35.46	254.80 ± 23.53
	29	苯乙烯	Styrene	866.1	252.945	1.09098	1 750.02 ± 131.06	2 318.48 ± 125.89	1 808.54 ± 263.03	1 934.25 ± 44.36	1 433.18 ± 322.88
	30	双戊烯	Limonene	1 025.2	387.205	1.22835	199.09 ± 27.44	291.12 ± 18.64	129.27 ± 5.16	131.93 ± 4.18	113.26 ± 4.02
	31	对二甲苯	<i>p</i> -Xylene	868	243.94	1.06606	145.63 ± 14.85	190.08 ± 42.26	141.72 ± 27.55	146.92 ± 6.92	149.41 ± 45.43
	32	甲苯	Toluene	766.9	192.061	1.02118	862.87 ± 47.09	988.73 ± 62.00	659.73 ± 48.14	645.75 ± 47.30	654.56 ± 97.12
	33	α -松油烯	α -Terpinene	1 009.8	365.038	1.22287	144.95 ± 12.30	187.99 ± 13.20	152.89 ± 4.59	115.92 ± 12.25	114.54 ± 10.38
醇类	34	4-萜烯醇	Terpinen-4-ol	1 212.2	656.156	1.22809	744.30 ± 32.25	1 727.44 ± 59.24	1 458.65 ± 56.46	1 032.20 ± 34.04	1 096.95 ± 27.12
	35	芳樟醇	Linalool	1 104.9	501.77	1.22641	463.64 ± 16.51	1 261.07 ± 32.55	1 305.40 ± 46.40	944.64 ± 17.87	773.65 ± 5.42
	36	桉叶油醇(单萜)	1,8-Cineole-M	1 028.9	392.476	1.29534	3 000.81 ± 207.91	3 666.85 ± 230.98	4 542.90 ± 101.01	3 927.50 ± 138.88	3 431.29 ± 83.58
	37	桉叶油醇(二萜)	1,8-Cineole-D	1 030.4	394.749	1.7388	706.57 ± 107.69	940.59 ± 140.25	2 456.34 ± 220.77	1 324.24 ± 105.29	1 211.30 ± 64.29
	38	1-辛烯-3-醇(二聚体)	Oct-1-en-3-ol-M	991.3	341.475	1.16681	3 761.86 ± 45.62	1 260.30 ± 105.81	2 307.18 ± 65.38	2 521.76 ± 66.53	3 728.69 ± 66.35
	39	1-辛烯-3-醇(二聚体)	Oct-1-en-3-ol-D	992.8	342.775	1.73719	1 124.27 ± 199.36	84.90 ± 12.81	376.59 ± 61.51	345.56 ± 29.17	1 117.82 ± 85.68
	40	正己醇(二聚体)	n-Hexanol-D	871.8	245.991	1.64325	2 545.11 ± 400.20	261.80 ± 45.33	532.64 ± 204.74	2 389.29 ± 142.03	3 777.69 ± 51.74
	41	正己醇(单萜)	n-Hexanol-M	871.8	245.991	1.32573	574.44 ± 87.12	375.18 ± 54.44	385.58 ± 64.61	483.89 ± 26.22	166.16 ± 5.82
	42	1-戊醇	pentan-1-ol	768.1	192.538	1.52188	751.66 ± 427.49	244.07 ± 35.10	309.86 ± 53.62	929.29 ± 81.44	1 596.63 ± 62.98
	43	异戊醇	3-Methylbutan-1-ol	733.5	178.495	1.49465	781.01 ± 83.03	742.68 ± 121.71	441.72 ± 64.25	821.04 ± 73.26	699.93 ± 39.57
	44	正丙醇	1-Propanol	559.7	125.532	1.25422	885.67 ± 402.39	141.63 ± 56.63	1 491.14 ± 52.84	1 382.39 ± 51.33	1 281.56 ± 251.37

(续表2)

种类	编号	化合物名称	英文名称	RI	Rt/s	Df/ms	峰面积				
							HXY	JD	LH	LLE	WJK
酯类	45	丙酸丁酯(单 体)	Butyl propionate - M	908.9	271.187	1.28198	282.60 ± 62.39	752.19 ± 36.15	174.82 ± 30.43	397.88 ± 23.67	108.99 ± 37.20
	46	丙酸丁酯(二 聚体)	Butyl propionate - D	909.2	271.48	1.73498	437.89 ± 185.74	847.25 ± 167.49	99.35 ± 44.79	793.74 ± 59.16	371.85 ± 215.33
	47	乙酸戊酯	Amyl acetate	914.1	275.582	1.77732	236.80 ± 45.51	48.11 ± 7.72	20.32 ± 4.76	70.34 ± 5.38	150.46 ± 53.34
	48	乙酸丁酯(二 聚体)	Butyl acetate-D	809.6	212.655	1.63283	2764.71 ± 160.53	3051.56 ± 214.23	1262.16 ± 362.70	2837.80 ± 139.27	1580.64 ± 522.41
	49	乙酸异丁酯	Isobutyl acetate	740.2	181.205	1.61394	700.26 ± 76.44	665.59 ± 80.70	431.98 ± 53.76	716.18 ± 54.15	671.75 ± 37.19
	50	乙酸丙酯(二 聚体)	Propyl acetate-D	711	169.38	1.4791	1356.45 ± 180.30	702.64 ± 90.47	455.69 ± 170.73	1222.69 ± 55.03	1036.52 ± 145.62
	51	乙酸乙酯	Ethyl Acetate	610.4	139.207	1.35028	6150.70 ± 511.67	4189.92 ± 241.97	3007.34 ± 289.17	4443.50 ± 411.58	4141.59 ± 713.36
	52	乙酸丁酯(单 体)	Butyl acetate-M	811	213.4	1.24163	502.90 ± 24.85	714.32 ± 16.24	368.00 ± 29.71	483.74 ± 34.22	343.51 ± 30.42
	53	乙酸丙酯(单 体)	Propyl acetate-M	714.6	170.82	1.17019	104.37 ± 38.45	52.58 ± 23.70	49.32 ± 5.23	79.65 ± 12.73	87.30 ± 8.55
	54	丁酸甲酯	Methyl butyrate	719.4	172.758	1.44105	147.83 ± 29.40	35.37 ± 5.12	207.42 ± 105.89	61.53 ± 6.15	117.37 ± 15.35
	55	2-甲基丁酸 甲酯	Methyl 2 - methylbutanoate	773.5	194.726	1.18559	38.75 ± 3.63	43.12 ± 3.80	168.48 ± 21.24	47.45 ± 3.46	26.96 ± 2.34
	56	己酸甲酯	Methyl hexanoate	925.1	285.009	1.69082	115.27 ± 21.86	187.77 ± 50.29	145.82 ± 39.54	153.79 ± 15.20	145.77 ± 56.75
醚类	57	二丁基硫醚	Butyl sulfide	1085	473.214	1.29514	234.69 ± 21.56	509.70 ± 41.68	919.26 ± 48.96	477.84 ± 30.03	273.81 ± 7.57
	58	4-烯丙基苯 甲醚	Estragole	1251.8	713.081	1.24227	328.32 ± 36.96	872.32 ± 86.84	471.44 ± 56.07	301.71 ± 28.23	371.68 ± 22.33
	59	茴香脑(单 体)	Anethol-M	1454.1	1003.927	1.22666	1969.93 ± 217.99	6661.96 ± 515.00	3962.34 ± 241.24	2915.25 ± 180.25	1971.37 ± 63.02
	60	茴香脑(二聚 体)	Anethol-D	1453.8	1003.551	1.76186	152.24 ± 16.30	418.31 ± 46.82	227.30 ± 19.89	174.55 ± 21.18	162.20 ± 13.98
杂环类	61	二乙基二硫 醚	Diethyl disulfide	934	292.603	1.13511	23.03 ± 10.60	102.81 ± 19.04	53.86 ± 12.94	42.44 ± 9.87	26.52 ± 3.10
	62	糠(基)硫醇	2-Furanmethane - thiol	914	275.526	1.10722	14.35 ± 1.74	64.92 ± 5.63	30.05 ± 3.33	21.06 ± 1.70	9.25 ± 1.42
	63	2-戊基呋喃	2-Pentylfuran	997.9	347.972	1.2616	488.70 ± 31.93	235.76 ± 34.84	226.61 ± 16.15	265.11 ± 13.70	785.37 ± 45.47
	64	2,3,5-三甲 基吡嗪	Trimethylpyrazine	985.6	336.603	1.61026	974.39 ± 29.21	80.05 ± 16.47	269.29 ± 10.23	306.77 ± 25.67	1276.78 ± 19.72

注:RI表示保留指数。

类风味至关重要^[6]。2-戊基呋喃是一种非羧酸化合物,来源于亚油酸和其它 n-6 脂肪酸,具有相对较低的阈值和植物芳香气味^[6]。

对比 5 个品牌符离集烧鸡挥发性风味物质峰强度可以发现,壬醛、正己醛(二聚体)、2-丁酮、3-戊酮、2-戊酮、苯乙烯、4-萜烯醇、桉叶油醇(单体+二聚体)、1-辛烯-3-醇(单体)、正己醇(二聚体)、乙酸丁酯(二聚体)、乙酸丙酯(二聚体)、乙酸乙酯、茴香脑(单体)具有较高的信号强度。值得注意的是 JD 样品茴香脑(单体)、4-萜烯醇、 β -蒎烯等可能来源于香辛料的风味物质信号强度明显高于其它品牌产品,说明该品牌符离集烧鸡加工过程中所用香辛料(添加量或种类)可能与其它品牌差异较大。在符离集烧鸡加工过程中,其风味形成是多种因素共同作用的结果。本研究中,通过对所检测到的风味物质分析,不难发现,除外源香辛料对风味的影响外,加工过程中发生的美拉德反应、脂肪氧化等生化反应也可能在风味形成中发挥了

重要的作用。通常而言,香辛料中含有多种抗氧化组分。因此,在加工过程中,香辛料应用的差异可能通过抗氧化等作用对符离集烧鸡的风味产生影响。

2.3 符离集烧鸡挥发性物质聚类分析

为了更具体直观地表现出不同品牌符离集烧鸡间挥发性物质的差异,利用不同品牌符离集烧鸡挥发性物质的特征峰强度进行主成分分析,结果如图 4 所示。由图 4 可知,降维后前 2 个主成分的累积贡献率为 76%,能够较好地表征原始数据的特征。通过图 4 可以直观地看出平行样品之间的距离较近,聚集紧密,而不同品牌的样本之间则距离较远,特征的差异更大。相对而言,WJK 和 HXY 二者之间的距离较近,特征相近。欧氏距离是最常用的相似性度量^[36]。不同品牌符离集烧鸡间的欧氏距离图如图 5 所示。从图 5 可以看出 JD 和 WJK 之间的距离最远,相似度最低,而 HXY 与 WJK 之间的距离则很近,样本相似度最高,这与主成分分析结果一致。

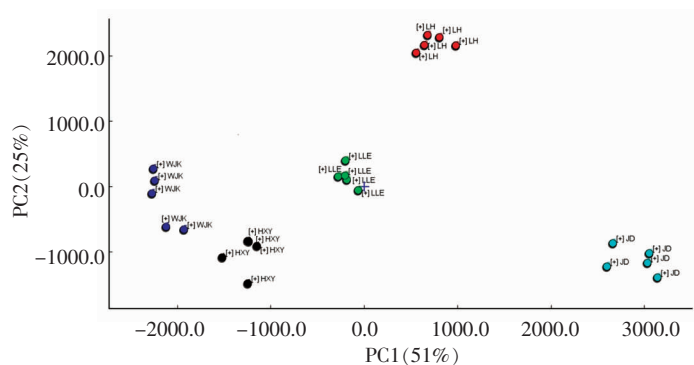


图 4 不同品牌符离集烧鸡中挥发性物质的主成分分析图(PCA)

Fig.4 Principal component analysis (PCA) of volatile compounds in different brands of Fuliji-braised chicken

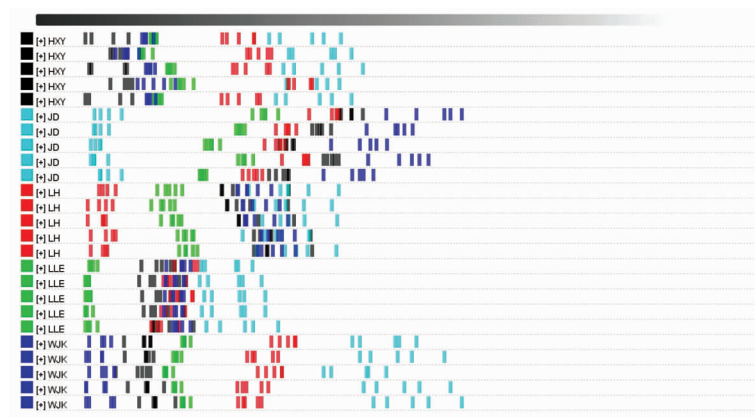


图 5 不同品牌符离集烧鸡间的欧氏距离图

Fig.5 Euclidean distance between different brands of Fuliji-braised chicken

2.4 符离集烧鸡挥发性物质指纹图谱分析

选取所有峰,利用 Gallery Plot 插件绘制挥发性物质的指纹谱图(图 6),不仅可以直观定量地比较不同品牌符离集烧鸡之间的挥发性有机物的不同,还可以构建传统符离集烧鸡挥发性风味物质的数据库。图中同一行代表一个样品的挥发性成分组成,同一列代表某种挥发性物质在不同样品中的信号峰;信号峰的颜色明、暗代表该物质的浓度高、低。由图 6 可以直观地对所有样品的风味物质组成进行对比,可以看出 5 个品牌的烧鸡中风味物质组成和含量具有差异性。例如,5-壬酮(单体),5-壬酮(二聚体)、2-己烯醛(二聚体)等化合物在 HXY 和 WJK 中含量较高,2-壬酮(二聚体)、2-甲基丁酸甲酯、二丁基硫醚等化合物在 LH 中含量较高,3-羟基-2-丁酮、糠醛、糠(基)硫醇等在 JD 中含量较高。

通过前文的研究发现,不同品牌的符离集烧鸡挥发性成分既存在差异性,又存在相似性。这种不同品牌之间的相似性可以作为符离集烧鸡这一传统酱卤鸡肉制品的特征品质。通过对 5 个品牌符离集烧鸡挥发性物质指纹谱图对比发现,部分挥发性物质在所有品牌中具有较高的含量,主要

包括正己醛、庚醛、壬醛、2-己酮、2-丁酮、异戊醇、桉叶油醇、甲苯、对二甲苯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -松油烯、芳樟醇、4-萜烯醇、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸乙酯、2-戊酮、乙酸丙酯、茴香脑、2-戊基呋喃等,这些物质中大多具有较低的阈值,对符离集烧鸡的特征风味起着决定性的贡献作用。结合前文所述,这些化合物中的正己醛、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -松油烯、桉叶油醇、芳樟醇、4-萜烯醇、乙酸乙酯、茴香脑、2-戊基呋喃等已经被证实在鸡肉或者酱卤肉制品风味形成中具有重要作用,可以作为符离集烧鸡的特征风味物质。

本研究中,通过 GC-IMS 构建的符离集烧鸡挥发性物质指纹图谱包括了市售符离集烧鸡的主要品牌,覆盖面较广,因此,该指纹图谱可以作为传统符离集烧鸡的挥发性物质数据库,用于评价传统符离集烧鸡特征风味。在符离集烧鸡的现代化加工过程中,不可避免的会出现传统工艺的变动,而该指纹图谱可以作为标准,确保新产品挥发性物质与传统符离集烧鸡一致,同时通过上述含量较高的关键化合物的重点比对,从而实现现代化加工过程中传统符离集烧鸡特征风味的保真。

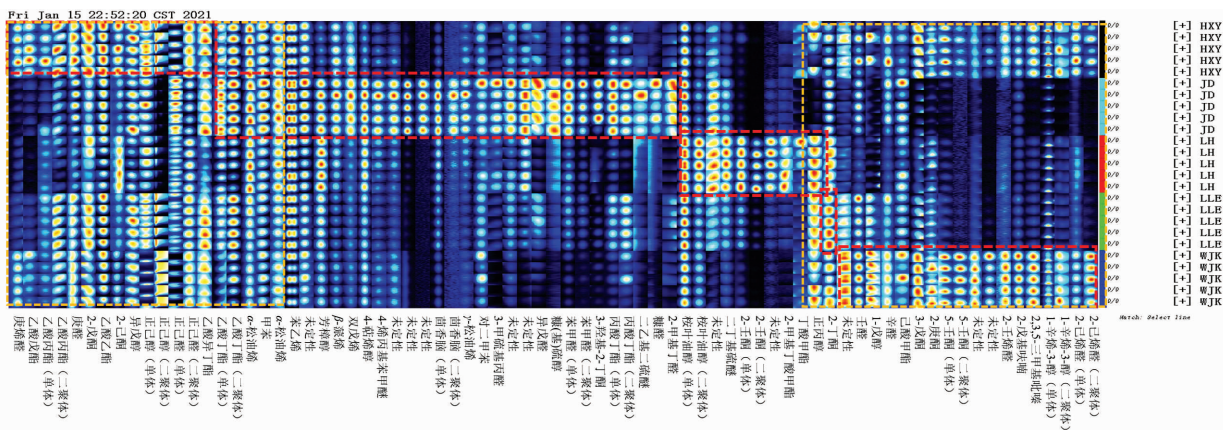


图 6 5 种品牌符离集样品中挥发性物质 Gallery Plot 指纹谱图

Fig.6 Gallery Plot fingerprints of volatile compounds in 5 brands Fuliji braised-cooked chicken

3 结论

采用 GC-IMS 可以较好地鉴别不同品牌符离集烧鸡挥发性成分的差异。GC-IMS 共定性了挥发性物质 64 种,包括醛类、烃类、醇类、酮类、酯类、醚类和杂环类物质,其中醛类、烃类、醇类、酮类和酯类挥发性成分种类较多,而醚类和杂环类

较少。聚类分析结果表明不同品牌符离集烧鸡挥发性物质具有一定的差异性和相似性。指纹图谱结果表明正己醛、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -松油烯、桉叶油醇、芳樟醇、4-萜烯醇、乙酸乙酯、茴香脑、2-戊基呋喃等化合物可以作为符离集烧鸡的特征风味物质。本研究不仅为符离集烧鸡挥发性成分的

检测提供了一种基于 GC-IMS 技术的新方法,还构建了符离集烧鸡挥发性成分指纹图谱,为符离集烧鸡风味分析和控制提供了理论依据和技术支持,助力符离集烧鸡产业的现代化加工转型升级。

参 考 文 献

- [1] 熊国远, 夏陆阳, 贾敬敏, 等. 符离集烧鸡加工过程中的营养和理化品质变化[J]. 食品工业科技, 2020, 41(6): 47-52.
XIONG G Y, XIA L Y, JIA J M, et al. Nutritional and physicochemical quality changes of Fuliji braised chicken during processing [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(6): 47-52.
- [2] DUAN Y, ZHENG F P, CHEN H T, et al. Analysis of volatiles in Dezhou braised chicken by comprehensive two-dimensional gas chromatography/high resolution-time of flight mass spectrometry[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(2): 1235-1242.
- [3] 崔晓莹, 张庆永, 刘登勇, 等. 德州扒鸡关键挥发性风味物质分析[J]. 肉类研究, 2019, 33(11): 50-54.
CUI X Y, ZHANG Q Y, LIU D Y, et al. Analysis of key flavor substances in Dezhou braised chicken [J]. Meat Research, 2019, 33(11): 50-54.
- [4] 刘登勇, 赵志南, 吴金城, 等. 基于 SPME-GC-MS 分析熏制材料对熏鸡腿挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(24): 220-227.
LIU D Y, ZHAO Z N, WU J C, et al. Effects of different smoking materials on volatile flavor compounds in smoked chicken thighs[J]. Food Science, 2019, 40(24): 220-227.
- [5] WANG Z M, SHI Y, ZHOU K, et al. Effects of different thermal temperatures on the shelf life and microbial diversity of Dezhou-braised chicken [J]. Food Research International, 2020, 136: 109471.
- [6] XIONG G Y, XIA L Y, GAO X Q, et al. Evaluation of the taste profile of traditional Chinese Fuliji Red-cooked chicken during processing [J]. CyTA - Journal of Food, 2020, 18(1): 344-351.
- [7] 熊国远, 刘源, 高韶婷, 等. 符离集烧鸡加工过程中挥发性风味成分变化研究[J]. 南京农业大学学报, 2014, 37(6): 103-110.
XIONG G Y, LIU Y, GAO S T, et al. Study on the changes of volatile compounds of Fuliji red-cooked chicken during processing[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2014, 37(6): 103-110.
- [8] 浦馨源, 周辉, 王兆明, 等. 不同加工阶段对符离集烧鸡风味影响研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 89-98.
PU X Y, ZHOU H, WANG Z M, et al. Research on the effect of different processing stages on the flavor of Fuliji red-cooked chicken the flavor of Fuliji red-cooked chicken[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 89-98.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] AHETO J H, HUANG X Y, TIAN X Y, et al. Evaluation of lipid oxidation and volatile compounds of traditional dry-cured pork belly: The hyperspectral imaging and multi-gas-sensory approaches [J]. Journal of Food Process Engineering, 2020, 43(1): e13092.
- [12] 孟维一, 古瑾, 徐淇淇, 等. 顶空气相色谱-离子迁移谱分析不同部位和品种猪肉的挥发性风味化合物[J/OL]. 食品科学, (2021-05-24) [2021-06-25]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210524.0901.024.html>.
MENG W Y, GU J, XU Q Q, et al. Analysis of volatile flavor compounds in different parts and different varieties of pork by gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Science, (2021-05-24) [2021-06-25]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210524.0901.024.html>.
- [13] ZHANG Q, DING Y C, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 137: 109339.
- [14] ARCE L, GALLEGOS J, GARRIDO-DELGADO R, et al. Ion mobility spectrometry a versatile analytical tool for metabolomics applications in food science[J]. Current Metabolomics, 2014, 2(4): 264-271.
- [15] LIU D Y, BAI L, FENG X, et al. Characterization

- of Jinhua ham aroma profiles in specific to aging time by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Meat Science*, 2020, 168: 108178.
- [16] QI J, LIU D Y, ZHOU G H, et al. Characteristic flavor of traditional soup made by stewing Chinese yellow-feather chickens[J]. *Journal of Food Science*, 2017, 82(9): 2031-2040.
- [17] JIN Y X, CUI H X, YUAN X Y, et al. Identification of the main aroma compounds in Chinese local chicken high-quality meat[J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129930.
- [18] SAMPAIO G R, SALDANHA T, SOARES R A M, et al. Effect of natural antioxidant combinations on lipid oxidation in cooked chicken meat during refrigerated storage[J]. *Food Chemistry*, 2012, 135(3): 1383-1390.
- [19] QIAN M, ZHENG M Y, ZHAO W H, et al. Effect of marinating and frying on the flavor of braised pigeon[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2021, 45(3): e15219.
- [20] VILAR E G, O'SULLIVAN M G, KERRY J P, et al. Volatile compounds of six species of edible seaweed: A review[J]. *Algal Research*, 2020, 45: 101740.
- [21] ZOU Y H, KANG D C, LIU R, et al. Effects of ultrasonic assisted cooking on the chemical profiles of taste and flavor of spiced beef[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 46: 36-45.
- [22] WANG F, GAO Y Q, WANG H B, et al. Analysis of volatile compounds and flavor fingerprint in Jingyuan lamb of different ages using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. *Meat Science*, 2021, 175: 108449.
- [23] SONG S, ZHANG X, HAYAT K, et al. Formation of the beef flavour precursors and their correlation with chemical parameters during the controlled thermal oxidation of tallow[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(1): 203-209.
- [24] QI J, WANG H H, ZHOU G H, et al. Evaluation of the taste-active and volatile compounds in stewed meat from the Chinese yellow-feather chicken breed[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(sup3): S2579-S2595.
- [25] QIN Y, CAI D D, ZHANG D, et al. Characteristics of volatile flavor components in stewed meat and meat broths prepared with repeatedly used broths containing star anise[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14(1): 557-572.
- [26] LI H, LI X, ZHANG C H, et al. Flavor compounds and sensory profiles of a novel Chinese marinated chicken[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2016, 96(5): 1618-1626.
- [27] MAGGIOLINO A, LORENZO J M, MARINO R, et al. Foal meat volatile compounds: Effect of vacuum ageing on semimembranosus muscle[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2019, 99(4): 1660-1667.
- [28] LEE J H, ALFORD L D, KANNAN G, et al. Curing properties of sodium nitrite in restructured goat meat (chevon) jerky[J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(3): 526-537.
- [29] YANG C, ZHAO Z N, ZOU Y F, et al. Comparative analysis of flavor differences of six Chinese commercial smoked chicken[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2021, 19(1): 163-173.
- [30] DOMÍNGUEZ R, PURRIÑOS L, PÉREZ-SANTAESCOLÁSTICA C, et al. Characterization of volatile compounds of dry-cured meat products using HS-SPME-GC/MS technique[J]. *Food Analytical Methods*, 2019, 12(6): 1263-1284.
- [31] CHANG H, WANG Y, XIA Q, et al. Characterization of the physicochemical changes and volatile compound fingerprinting during the chicken sugar-smoking process[J]. *Poultry Science*, 2021, 100(1): 377-387.
- [32] RASINSKA E, RUTKOWSKA J, CZARNIECKA-SKUBINA E, et al. Effects of cooking methods on changes in fatty acids contents, lipid oxidation and volatile compounds of rabbit meat[J]. *LWT*, 2019, 110: 64-70.
- [33] 黄苓, 孙震, 曾小群, 等. 多食材替代亚硝酸盐对腊肉挥发性风味的影响[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(3): 324-333.
- HUANG L, SUN Z, ZENG X Q, et al. Effects of multi-ingredients for nitrite on the volatile flavor compounds in cured meat[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(3): 324-333.
- [34] SUN L X, CHEN J P, LI M Y, et al. Effect of star anise (*Illicium verum*) on the volatile compounds of stewed chicken[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2014, 37(2): 131-145.
- [35] GE S, CHEN Y Y, DING S H, et al. Changes in

volatile flavor compounds of peppers during hot air drying process based on headspace - gas chromatography - ion mobility spectrometry (HS - GC - IMS)[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(7): 3087-3098.

[36] XU L P, WANG X D, HUANG Y, et al. A predictive model for the evaluation of flavor attributes of raw and cooked beef based on sensor array analyses[J]. *Food Research International*, 2019, 122: 16-24.

The Fingerprint Analysis of Violate Flavor Compounds in Fuliji-braised Chicken by Gas Chromatography-ion Mobility Spectroscopy

Wang Zhaoming^{1,2}, Ma Yunhao^{1,2}, Pu Xinyuan^{1,2}, Zhou Kai^{1,2}, Zhou Hui^{1,2}, Xu Baocai^{1,2*}

(¹*School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009*

²*Engineering Research Center of Bio-process, Ministry of Education, Hefei 230009*)

Abstract To explore the flavor characteristics of traditional Fuliji-braised chicken, five brands of Fuliji-braised chicken were selected and were used to determine the volatile compounds by gas chromatography ion mobility spectrometry (GC-IMS). Meanwhile, the fingerprint was established to analyze the content distribution of different volatile compounds. The results showed that 64 kinds of volatile compounds could be identified by GC-IMS, and among which, aldehydes, hydrocarbons, alcohols, ketones and esters exhibited more kinds, while ethers and heterocycles has less kinds. Cluster analysis revealed that there were differences among different brands of Fuliji-braised chicken. The fingerprint showed that the contents of volatile components in five brands were different, while some compounds with lower thresholds exhibited higher contents in all brands, mainly including hexanal, α -pinene, β -pinene, γ -terpinene, 1,8-cineole, linalool, terpinen-4-ol, ethyl acetate, anethol, 2-pentylfuran, which could be considered as the characteristic flavor compounds of Fuliji-braised chicken. To a certain extent, this work could provide theoretical basis and technical support for flavor identification, evaluation and control of Fuliji-braised chicken.

Keywords Fuliji-braised chicken; GC-IMS; violate flavor compounds; fingerprint