

不同贮藏时间即食燕窝特征风味成分分析

林园¹, 张小江², 柳训才^{2*}, 黄玉容², 熊雅婷¹, 王健^{1*}

¹中国食品发酵工业研究院有限公司 北京 100015

²厦门市燕之屋丝浓食品有限公司燕窝研究院 福建厦门 361100

摘要 为探究不同贮藏时间即食燕窝的风味特征,采用气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)对 5 个贮藏时间市售即食燕窝的挥发性有机物进行差异分析。结果表明,不同贮藏时间即食燕窝的挥发性成分存在显著差异($P<0.05$),共鉴定出 44 个挥发性有机物(包含单聚体和二聚体),主要为醛和酯类。主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA)能有效判别 5 个贮藏时间的即食燕窝。依据 PLS-DA 模型的变量投影重要性分析值(VIP)和指纹图谱结合层次聚类分析,最终筛选出 12 个(VIP>1)特征挥发性物质,分别为乙酸(单聚体和二聚体)、(Z)-4-庚烯醛、2-丁酮(单聚体)、3-甲基-3-丁烯-1-醇、庚醛、乙酸乙酯(二聚体)、乙酸丙酯(单聚体)、戊醛、丁醛、丙酸乙酯(单聚体和二聚体)。通过这些特征化合物可以较好地判别不同贮藏时间的即食燕窝样品。

关键词 气相色谱-离子迁移谱; 即食燕窝; 主成分分析; 偏最小二乘-判别分析; 变量投影重要性分析值

文章编号 1009-7848(2024)04-0398-13 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.04.038

燕窝是由雨燕的唾液与绒羽凝结制成的巢,主产于印度尼西亚、马来西亚、越南等地,经过深加工后可供人们食用^[1-2]。研究人员对可食用鸟巢的成分、营养和药用价值进行了研究,燕窝含有 8 种人体必需氨基酸、燕窝酸、矿质元素、维生素、糖蛋白以及类表皮生长因子等,这些物质更好地诠释了诸多生物功效,例如抗氧化,延缓衰老,促进表皮生长,保护软骨组织等^[3],因此在消费市场中作为名贵的中药和保健产品进行销售^[4-5]。目前市场上常见的燕窝产品主要为干燕窝和燕窝制品,为了迎合人们快节奏的生活方式,降低人工炖煮时间,方便消费者食用,即食燕窝越来越受到青睐。货架期是衡量即食燕窝品质的一项重要因素^[6],炖煮后的燕窝随贮藏时间的延长风味会产生一定变化,而目前未有对即食燕窝货架期风味变化的文献报道。

风味通常是决定消费者对食物接受和偏好的关键因素,与物质基础直接关联,目前已有研究人员通过检测分析挥发性物质来评价产品品质,比如酒类^[7-9]、水果^[10-11]、谷物^[12]、肉制品^[13]以及干燕窝^[14]等。挥发性成分的检测方法也日渐成熟,如气

相色谱-质谱法、气相色谱-嗅闻法、电子鼻等^[15],而以上检测方法存在准确性差、样品预处理复杂以及检测时间长等问题,在实际应用中有较多局限性^[16]。气相色谱离子迁移谱(Gas chromatography-ion mobility spectroscopy,GC-IMS)作为一种新兴且较先进的风味成分分析检测技术,将离子迁移谱法与气相色谱法相结合,根据气相色谱预分离与电场中离子迁移率的差异分析样品组成^[17],有效结合气相色谱的高分离能力和离子迁移谱的快速响应、高分辨、高灵敏度能力,获得高灵敏度的样品化学信息^[18]。目前此技术已成功应用于军事、医学以及食品等多个领域,并取得了较多丰硕成果^[19-21]。

本研究通过 GC-IMS 分析技术对 5 个贮藏时间的即食燕窝挥发性成分进行检测,比较货架期内不同贮藏时间即食燕窝风味差异及动态变化规律,结合化学计量学方法,运用聚类分析、主成分分析(Principal component analysis,PCA)以及偏最小二乘判别分析(Partial least squares-discriminant analysis,PLS-DA),对 5 个贮藏时间的燕窝样品进行判别分析,并根据 PLS-DA 模型的变量投影重要性分析值(Variable important in the projection,VIP)和相关性分析对样品中关键风味成分进行研究,以实现即食燕窝不同贮藏时间的快速判别,为即食燕窝的货架期研究以及产品的

收稿日期: 2023-04-25

第一作者: 林园,女,硕士生

通信作者: 柳训才 E-mail: liuxc_m@163.com

王健 E-mail: 81214112@qq.com

品质控制提供新的研究思路。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

材料:由某品牌提供的20个同款即食燕窝产品,其中包括5个贮藏时间即贮藏2,5,7,10,13个月,相同贮藏时间的样品有4个。所有即食燕窝

均为同一天开封,使用电子天平先称取2.5g的燕窝固体于顶空进样瓶中,再加入液体至5g,密封,于常温下(约25℃)上机测样。详细样品信息见表1。

试剂:丙酮、2-丁酮;2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮(均为分析纯级),北京国药集团化学试剂有限公司。

表1 样品信息表

Table 1 The information table of samples

样品名称	贮藏时间/月	组号	备注
YW2011-1、YW2011-2、YW2011-3、YW2011-4	13	2011	
YW2102-1、YW2102-2、YW2102-3、YW2102-4	10	2102	所有相同贮藏时间的样品均为不同批次
YW2105-1、YW2105-2、YW2105-3、YW2105-4	7	2105	
YW2107-1、YW2107-2、YW2107-3、YW2107-4	5	2107	
YW2110-1、YW2110-2、YW2110-3、YW2110-4	2	2110	

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®1H1-00053型气相离子迁移谱,德国G.A.S.公司;CTC-PAL顶空自动进样装置,瑞士CTC Analytics AG公司;WAX毛细管柱(30m×0.53mm,1μm),美国RESTEK公司;20mL顶空进样瓶、密封磁帽,浙江哈迈科技有限公司;冰箱,合肥市长虹美菱股份有限公司;电子天平,上海市天美仪拓实验室设备有限公司。

1.3 检测方法

顶空进样条件:以上制备的样品在60℃,500r/min转速下孵育15min,进样500μL,进样针的温度为85℃。

气相色谱(GC)条件:使用FS-SE-54-CB-1型极性毛细管柱(30m×0.53mm,1μm),柱温为60℃,所使用的漂移气为高纯氮气(N₂,纯度≥99.999%),初始流速2mL/min,保持2min后在8min内线性上升至10mL/min,随后在10min内线性提升至100mL/min,总分析时间为20min。

离子迁移谱(IMS)条件:所使用电离源为β射线(氚,3H,6.5keV),漂移气为高纯氮气(N₂,纯度≥99.999%),对应流速为150mL/min,漂移管温度为45℃。

1.4 数据处理

样品经GC-IMS正离子化模式分析后,采集样本的挥发性成分信号峰,得到矩阵数据(3077×

4500),并由颜色表达信号峰得到可视化二维图谱。由于大多数信号出现在200~800s的保留时间和1.0~2.0ms的漂移时间,因此选取此区间的数据进行分析。以n-酮(C4-C9)为外部参考^[22],通过GC×IMS Library Search软件的NIST数据库和IMS数据库根据保留指数(Retention index,RI)和漂移时间(Drift time,Dt)实现对特定挥发性化合物的识别鉴定^[23];对样品所鉴定出的挥发性成分的峰体积为数据,利用LAV软件中的Galley Plot程序得到燕窝样品的直观指纹图。使用Matlab 2018a对定性出的挥发性成分峰体积进行PLS-DA分析和VIP值挑选;通过OriginPro 2020对样品进行PCA分析和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 GC-IMS图谱差异对比分析

为直观分析不同贮藏时间即食燕窝风味物质的差异,分别选取5个贮藏时间的样品各一个,进行图谱差异对比分析。谱图中X轴为迁移时间,Y轴为保留时间,左侧的红色竖线表示反应离子峰(RIP),RIP两侧的每个点代表样品中的一种挥发性有机化合物,整个光谱代表样品所检测的所有挥发性化合物。

图1显示了5个贮藏时间(2,5,7,10,13个月)即食燕窝的GC-IMS二维差异(2D)光谱,以贮

藏2个月样品(YWX2110-4b)作为参比(图1最左侧图谱),其它样品的图谱扣减参比。如果挥发性成分信号峰强度一致,则扣除后的背景为白色,红色表示物质信号峰高于参考值,蓝色表示物质信号峰低于参考值^[24]。差异对比图表明,不同贮藏

时间即食燕窝的挥发性成分存在较大差异,且具有明显的随时间变化规律。红框中的大部分物质含量随贮藏时间的延长不断增加,绿框中的部分物质含量随着贮藏时间的延长不断减少。

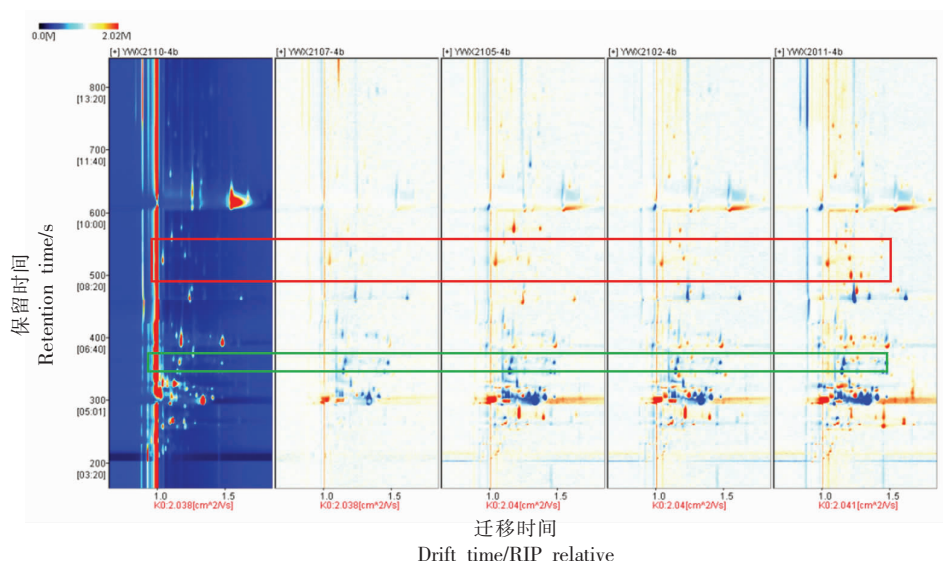


图1 不同贮藏时间即食燕窝GC-IMS二维差异谱图

Fig.1 Two-dimensional difference map of GC-IMS of instant bird's nest with different storage time

2.2 不同贮藏时间即食燕窝中挥发性成分的鉴定、筛选

采用GC-IMS方法对即食燕窝样品的挥发性化合物进行非靶向分析。以正构酮C4-C9作为外标校准,结合GC保留时间(Rt)和在IMS管中的漂移时间(Dt)与仪器数据库对比匹配,对挥发性物质进行鉴定,样品中挥发性成分的相对定量结果来自峰值体积的信号强度,所定性成分的详细信息如表2所示。在即食燕窝中共鉴定出44个物质(包含物质单聚体和多聚体),其中包括9种醛类、7种酮类、7种酯类、5种醇类、1种酸类以及1种吡嗪类。二聚体的形成与高气体浓度密切相关,其与单聚体之间的差异已有文献报道^[25]。

为了确定贮藏时间对燕窝风味成分的影响,对样本8次测定($N=4, n=2$)的“平均值±标准差”进行单因素方差分析探究样本均值是否有显著差异,分析结果见表2,结果表明贮藏时间对燕窝风味品质有较大影响,并采用多重比较分析(Duncan多重范围检验)对所鉴定出的物质在不同贮藏时

间样品间的显著性差异进行检验,可知除壬醛、正辛醛这两种物质,其它成分在5个贮藏时间的信号峰存在显著性差异($P \leq 0.05$),进一步了解各物质在不同贮藏时间样本间的风味差异。

2.3 GC-IMS指纹图谱分析

为了直观地评估单个挥发性化合物在不同贮藏时间的变化趋势,将综合的定性图谱结果转化为指纹图谱^[26]。通过比较挥发性有机物在不同阶段的光斑颜色强度,可以确定燕窝样品中挥发性有机物的变化(增加、减少、消失、波动),揭示各物质的动态变化^[27]。

如图2所示,横坐标代表挥发性有机化合物,纵坐标代表样品名称,颜色的面积和亮度代表物质的含量。从整张图谱横纵向比较可知,5个不同贮藏时间样品间的挥发性成分种类和含量存在较大差异,其中贮藏2个月的样品(2110)风味物质种类及含量更丰富,而贮藏13个月(2011)的燕窝样品挥发性成分种类及含量最少,说明贮藏时间的延长会使得挥发性成分种类及含量减少。

表 2 GC-IMS 鉴定样品中挥发性化合物结果

物质类别	序号	中文名称	英文名称	CAS 号	RI	Rt/s	Df/a.u.	风味描述	信号峰面积				
									2011	2102	2105	2107	
醛	1	壬醛	nonanal	124-19-6	1 380	984.904	1.47358	花香、青草香	192.457 ± 24.026 ^a	183.401 ± 44.859 ^a	166.841 ± 21.571 ^a	172.666 ± 13.766 ^a	170.136 ± 15.107 ^a
	2	正辛醛	octanal	124-13-0	1 298.9	795.926	1.40232	油脂香味、强烈果香	181.682 ± 28.303 ^a	161.531 ± 8.487 ^a	169.201 ± 28.687 ^a	148.753 ± 15.142 ^a	180.114 ± 23.597 ^a
	7	丁醛	butanal	123-72-8	900.2	311.184	1.29507	微量香蕉、焦糖气	42.287 ± 3.82 ^d	108.194 ± 52.254 ^c	71.011 ± 11.19 ^c	298.706 ± 31.888 ^b	511.256 ± 114.715 ^a
	21	庚醛	heptanal	111-71-7	1 202.2	622.05	1.67471	有刺激性果味、脂肪味	1 311.816 ± 20.63 ^a	1 282.163 ± 35.374 ^b	1 225.947 ± 19.291 ^c	1 168.079 ± 19.124 ^d	1 164.294 ± 17.873 ^d
	26	(Z)-4-庚烯醛	(Z)-hept-4-enal	6728-31-0	1 262	723.722	1.1381	乳香味	170.875 ± 13.215 ^a	150.537 ± 12.011 ^b	120.363 ± 6.995 ^c	109.83 ± 12.19 ^d	99 ± 4.017 ^d
	37	异丁醛	2-methylpropanal-M	78-84-2	816.4	263.737	1.0983	焦糖、香蕉气	913.314 ± 31.316 ^a	847.831 ± 50.64 ^a	826.683 ± 34.139 ^b	816.451 ± 16.168 ^b	832.543 ± 70.078 ^a
	38	异丁醛	2-methylpropanal-D	78-84-2	816.2	263.629	1.28431	焦糖、香蕉气	249.072 ± 22.157 ^b	207.405 ± 30.329 ^a	198.153 ± 11.228 ^b	192.471 ± 7.177 ^b	207.718 ± 40.327 ^a
	39	丙醛	propionaldehyde-M	123-38-6	807.1	259.174	1.0454	苹果、櫻桃香气	818.159 ± 24.498 ^{bc}	797.122 ± 29.788 ^{cd}	773.389 ± 21.797 ^d	836.785 ± 26.968 ^b	925.499 ± 29.98 ^a
	40	丙醛	propionaldehyde-D	123-38-6	806.9	259.091	1.14736	苹果、櫻桃香气	247.081 ± 10.625 ^c	257.882 ± 20.851 ^{bc}	268.003 ± 15.764 ^{ab}	252.636 ± 15.993 ^{bc}	276.775 ± 19.316 ^a
	41	戊醛	pentanal	110-62-3	975	364.661	1.42381	苦杏仁味	31.205 ± 7.662 ^b	39.999 ± 9.344 ^b	44.906 ± 14.864 ^b	57.281 ± 4.039 ^b	111.613 ± 55.946 ^a
	43	己醛	hexanal-M	66-25-1	1 093.2	477.225	1.25813	青草、苹果香	513.688 ± 199.781 ^a	330.222 ± 35.904 ^b	322.332 ± 92.148 ^b	355.761 ± 24.838 ^b	307.193 ± 42.514 ^b
	44	己醛	hexanal-D	66-25-1	1 093	476.949	1.56481	青草、苹果香	76.576 ± 38.274 ^a	46.816 ± 7.19 ^b	48.06 ± 13.677 ^b	47.181 ± 3.403 ^b	38.946 ± 6.446 ^b
	酮	6	丙酮	propan-2-one	67-64-1	832.4	271.93	1.11825	有刺激性果味	2 716.475 ± 168.916 ^b	2 964.886 ± 255.103 ^a	2 636.629 ± 106.896 ^{bc}	2 464.98 ± 113.328 ^c
13		4-甲基-2-戊酮	4-methyl-2-pentanone-M	108-10-1	1 012.2	395.974	1.18153	微弱的樟脑香	2 941.747 ± 78.967 ^b	3 002.721 ± 43.12 ^b	2 995.288 ± 63.02 ^b	3 101.349 ± 59.709 ^a	3 013.082 ± 41.848 ^b

(续表2)

物质类别	序号	中文名称	英文名称	CAS号	RI	Ri/s	Df/a.u.	风味描述	信号峰体积				
									2011	2102	2105	2107	2110
醇	14	4-甲基-2-4-甲基-2-戊酮-二聚 pentanone-D 体	108-10-1	1 008.8	392.915	1.48501	微弱的樟脑香	3 072.961 ± 54.4 ^a	3 107.868 ± 88.244 ^a	2 968.251 ± 34.25 ^{bc}	3 003.564 ± 27.59 ^{ab}	2 919.297 ± 60.641 ^c	
	15	2,3-丁二酮 dione (diacetyl)	431-03-8	946.5	342.863	1.17195	糕点、黄油及酵母香	254.646 ± 26.383 ^d	353.126 ± 21.547 ^a	152.028 ± 14.458 ^c	324.045 ± 9.126 ^b	286.734 ± 12.007 ^c	
	16	2-丁酮单 butan-2-one-M 体	78-93-3	897.1	309.253	1.06804	令人愉悦的水果香	560.328 ± 44.476 ^a	545.624 ± 15.489 ^b	444.911 ± 45.388 ^b	285.042 ± 19.447 ^c	236.268 ± 32.652 ^c	
	17	2-丁酮二 butan-2-one-D 聚体	78-93-3	896.4	308.775	1.24864	令人愉悦的水果香	763.249 ± 121.047 ^{ab}	894.732 ± 92.131 ^a	490.559 ± 135.908 ^c	236.789 ± 31.238 ^d	194.347 ± 35.12 ^{bc}	
	20	3-辛酮 3-octanone	106-68-3	1 235.8	676.986	1.30585	轻度果味、黄油味、草本味	84.998 ± 6.673 ^d	123.742 ± 7.613 ^c	64.901 ± 3.747 ^c	199.047 ± 14.797 ^a	152.283 ± 14.271 ^b	
	27	2-戊酮单 2-pentanone-M 体	107-87-9	976	365.404	1.1199	香蕉、菠萝、什锦水果香	245.011 ± 15.003 ^c	291.686 ± 13.715 ^b	246.551 ± 69.89 ^{bc}	333.368 ± 12.834 ^a	244.74 ± 17.045 ^c	
	28	3-戊酮二 2-pentanone-D 聚体	107-87-9	976.2	365.616	1.37342	香蕉、菠萝、什锦水果香	28.392 ± 3.858 ^c	40.337 ± 2.056 ^b	28.025 ± 13.847 ^c	50.318 ± 4.073 ^a	29.078 ± 3.518 ^c	
	42	2-己酮 hexan-2-one	591-78-6	1 092.1	475.933	1.19151	刺鼻的丙酮味	120.539 ± 12.587 ^b	125.365 ± 9.257 ^a	106.13 ± 21.346 ^{ab}	111.643 ± 7.414 ^{ab}	101.346 ± 6.905 ^b	
	醚	4	正丁醇单 butanol-M 体	71-36-3	1 172.4	577.755	1.18272	果香、甜味	308.325 ± 57.592 ^{cd}	722.554 ± 329.7 ^b	913.034 ± 79.214 ^a	393.253 ± 34.887 ^c	258.386 ± 31.388 ^d
		5	正丁醇二 butanol-D 聚体	71-36-3	1 172.2	577.504	1.37795	果香、甜味	33.374 ± 7.914 ^{cd}	113.422 ± 74.478 ^b	142.211 ± 23.621 ^a	41.143 ± 5.231 ^c	27.274 ± 3.158 ^{cd}
		18	甲硫醇 methanethiol	74-93-1	709.6	218.004	1.04723	辛辣味	821.639 ± 7.406 ^a	732.38 ± 2.841 ^a	796.019 ± 4.289 ^b	714.71 ± 1.636 ^b	748.04 ± 9.367 ^{bc}
		19	3-甲基-3-甲基-3-丁烯-1-醇	763-32-6	1 247.2	696.832	1.27865	甜果味	81.139 ^a	45.001 ^{ab}	43.013 ^a	39.327 ^b	65.526 ^{ab}
		23	2-丁醇-单 butan-2-ol-M 体	78-92-2	1 020.6	403.491	1.14512	果香、强烈薄荷香味、甜味	746.669 ± 102 ^a	568.964 ± 29.275 ^b	631.587 ± 144.083 ^{ab}	438.878 ± 31.509 ^b	550.712 ± 119.334 ^b
		24	2-丁醇二 butan-2-ol-D 聚体	78-92-2	1 019.8	402.778	1.3231	果香、强烈薄荷香味、甜味	221.596 ± 37.934 ^a	151.38 ± 10.437 ^b	174.123 ± 47.487 ^{ab}	113.494 ± 11.989 ^c	132.266 ± 22.924 ^{bc}
33		乙醇单 ethanol-M	64-17-5	924.5	327.305	1.04355	酒精气味	1 804.397 ± 179.485 ^b	1 882.186 ± 37.003 ^{ab}	2 014.839 ± 69.298 ^a	2 025.525 ± 85.964 ^a	2 012.194 ± 122.456 ^a	

(续表2)

物质类别	序号	中文名称	英文名称	CAS号	RI	Rt/s	D/a.u.	风味描述	信号峰面积				
									2011	2102	2105	2107	2110
酯	34	乙醇-二聚乙醇-D		64-17-5	925.1	327.724	1.12854	酒精气味	2 728.82 ± 1 084.756 ^b	3 446.153 ± 69.165 ^{ab}	3 846.262 ± 510.175 ^a	3 479.772 ± 283.068 ^a	3 456.09 ± 547.148 ^{ab}
	8	甲酸乙酯	ethyl formate	109-94-4	850.2	281.485	1.21918	果香	351.33 ± 35.481 ^c	841.845 ± 36.712 ^b	929.036 ± 42.662 ^a	137.508 ± 20.664 ^{ab}	154.922 ± 14.819 ^d
酸	9	乙酸丁酯-单体	butyl acetate-M	123-86-4	1 082.1	464.817	1.24301	强烈果香	387.521 ± 209.983 ^c	1 309.906 ± 583.252 ^{ab}	1 836.763 ± 94.37 ^a	1 135.838 ± 51.842 ^b	1 174.115 ± 404.653 ^b
	10	乙酸丁酯-二聚体	butyl acetate-D	123-86-4	1 081.2	463.871	1.62386	强烈果香	68.716 ± 18.436 ^c	341.406 ± 244.562 ^{ab}	559.736 ± 89.769 ^a	230.075 ± 27.621 ^{bc}	273.106 ± 142.812 ^b
烯酸乙酯	22	反式-2-丁烯酸乙酯	crotonate	623-70-1	1 151.9	549.375	1.18354	强烈酸焦香、热带水果香	112.326 ± 13.934 ^a	26.616 ^c	10.587 ^b	7.781 ^b	23.311 ^{ab}
	25	丙酸丁酯	butyl propionate	590-01-2	1 133.8	525.801	1.28847	草莓香	71 ± 14.019 ^c	100.183 ± 7.069 ^b	129.188 ± 9.552 ^a	113.462 ± 7.531 ^b	81.867 ± 19.156 ^c
酸	29	乙酸丙酯-单体	propyl acetate-M	109-60-4	971.6	361.937	1.17106	花香、水果香	447.783 ± 35.842 ^d	550.513 ± 77.791 ^{bc}	638.941 ± 36.339 ^b	608.435 ± 34.875 ^b	1 223.863 ± 411.321 ^a
	30	乙酸丙酯-二聚体	propyl acetate-D	109-60-4	971.2	361.602	1.48153	花香、水果香	49.519 ± 4.898 ^d	86.496 ± 22.542 ^c	124.704 ± 17.398 ^{ab}	118.944 ± 10.017 ^{ab}	636.245 ± 606.703 ^c
酸	31	丙酸乙酯-单体	ethyl propanoate-M	105-37-3	951.6	346.615	1.15144	水果香	28.407 ± 1.991 ^c	70.299 ± 12.877 ^c	55.566 ± 11.374 ^{cd}	223.553 ± 26.998 ^b	360.121 ± 20.324 ^a
	32	丙酸乙酯-二聚体	ethyl propanoate-D	105-37-3	950.9	346.141	1.45401	水果香	35.627 ± 3.669 ^c	37.388 ± 3.761 ^c	36.484 ± 2.86 ^c	64.981 ± 11.998 ^b	122.521 ± 9.977 ^a
酸	35	乙酸乙酯-单体	ethyl acetate-M	141-78-6	886.4	302.54	1.10456	成熟苹果香	1 944.895 ± 84.644 ^d	2 697.773 ± 369.724 ^{ab}	2 423.433 ± 50.911 ^b	2 900.598 ± 30.306 ^a	2 858.857 ± 25.518 ^a
	36	乙酸乙酯-二聚体	ethyl acetate-D	141-78-6	882.2	299.992	1.3378	成熟苹果香	402.946 ± 39.095 ^e	1 960.624 ± 1 057.202 ^c	1 539.824 ± 317.887 ^b	7 165.82 ± 606.158 ^b	10 460.61 ± 1 404.387 ^a
吡嗪	11	乙酸-单体	acetic acid-M	64-19-7	1 448.8	1 182.469	1.05257	酸味	5 999.741 ± 897.457 ^a	4 209.465 ± 514.967 ^b	3 051.683 ± 329.402 ^c	2 590.111 ± 247.8 ^d	2 212.98 ± 241.878 ^d
	12	乙酸-二聚体	acetic acid-D	64-19-7	1 450.6	1 188.322	1.15169	酸味	2 526.759 ± 972.166 ^d	1 091.85 ± 305.252 ^b	576.027 ± 117.204 ^c	430.66 ± 63.342 ^{cd}	359.817 ± 62.355 ^d
噻	3	2-甲基吡嗪	2-methylpyrazine	109-08-0	1 273.8	745.879	1.09236	坚果味, 烘焙	438.495 ± 40.3	403 ± 20.362 ^a	430.526 ± 33.286 ^a	329.412 ± 8.747 ^b	309.103 ± 58.048 ^b
								香气	40.952 ^a	20.362 ^a	33.286 ^a	8.747 ^b	58.048 ^b

注:GC-IMS数据库识别燕窝中44种挥发性化合物(结果表示为“平均值±标准差”);同一行不同字母表明均值差异性显著($P<0.05$)。

由区域图谱分析,如图2红框所示,乙酸(单聚体和二聚体)、(Z)-4-庚烯醛、2-丁酮(单聚体)、3-甲基-3-丁烯-1-醇和庚醛的相对含量随贮藏时间的延长呈逐渐增长的趋势($P<0.05$)。醛酮类物质在贮藏过程中主要与脂肪酸的氧化裂解有关,低浓度的庚醛、2-丁酮、(Z)-4-庚烯醛有淡淡的水果香和青草香(表2),高浓度会产生一定的

陈化气味^[28],可能会对贮藏时间较长的即食燕窝风味本体产生一定的影响;图2绿框所示,物质含量变化规律与红框相反,乙酸乙酯(二聚体)、乙酸丙酯(单聚体和二聚体)、戊醛、丁醛和丙酸乙酯(单聚体和二聚体)的相对含量随贮藏时间的延长呈逐渐减少的趋势($P<0.05$)。

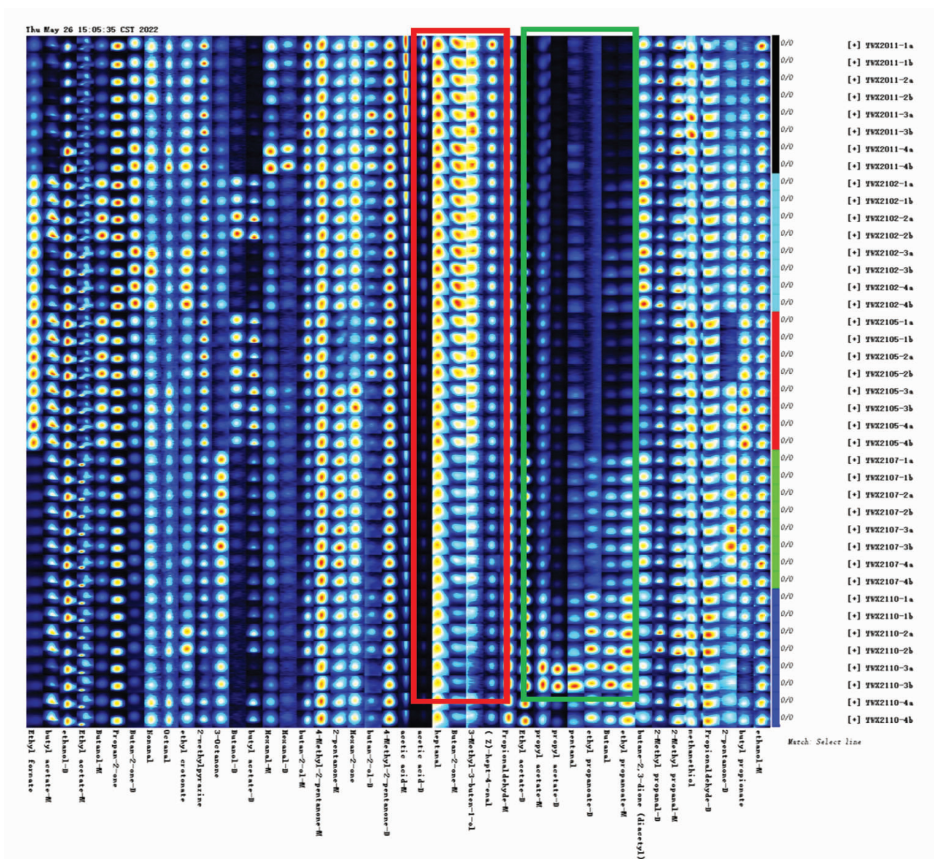


图2 不同贮藏时间燕窝样品的指纹图谱

Fig.2 Gallery plot of instant bird's nest samples with different storage times

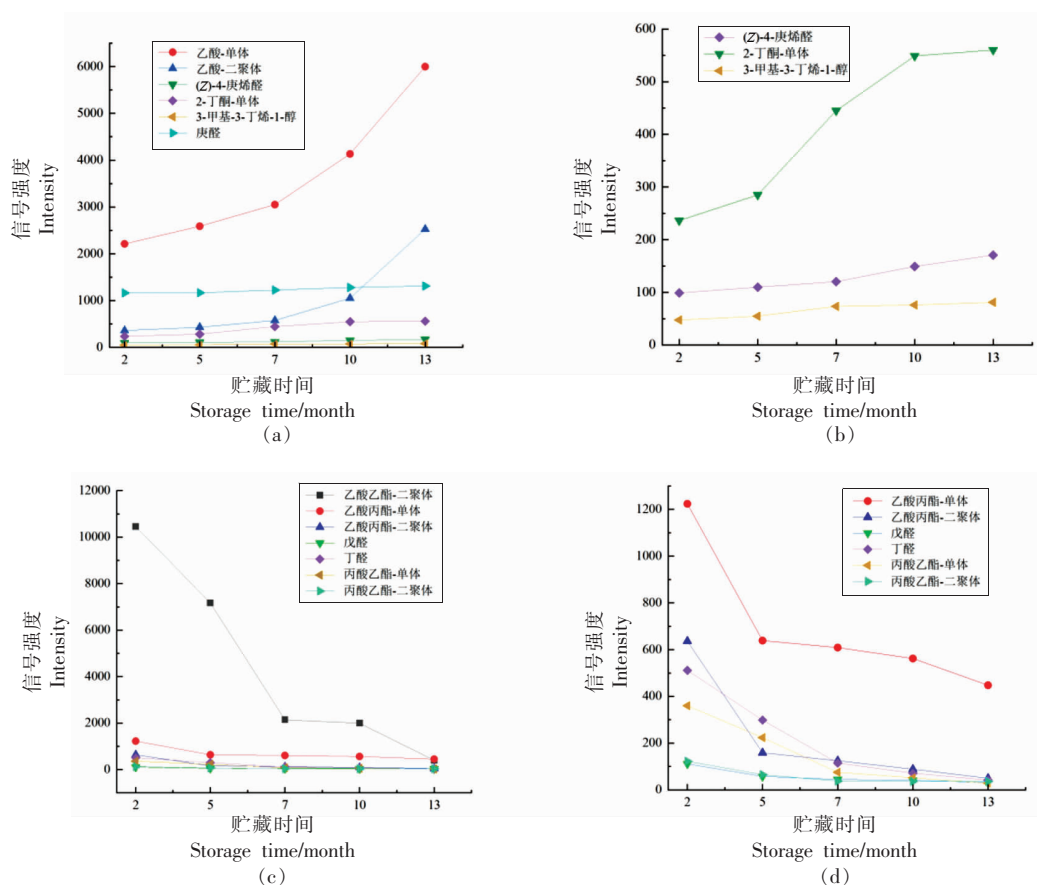
图3a和图3c为以上图谱(图2)框内物质相对含量随贮藏时间变化的折线图,由于GC-IMS对乙酸和乙酸乙酯的响应值过高,难以在图中观察到信号峰较低物质随贮藏时间的变化趋势,图3b和图3d分别为图3a和图3c的部分物质相对含量随贮藏时间的变化图,图3中各物质的变化进一步验证了图谱所得结果,初步筛选出13个特征挥发性成分。

2.4 多变量统计分析

为明确即食燕窝样本的贮藏时间与风味成分之间的相关性,根据风味成分特征建立不同贮藏

时间即食燕窝的判别模型,遴选重要挥发性成分,将每个样品所鉴定化合物的信号峰体积作为变量组成数据矩阵,采用无监督PCA、有监督PLS-DA模式识别方法以及层次聚类分析对GC-IMS数据进行多变量统计分析。

2.4.1 PCA分析 基于GC-IMS所定性物质峰体积为变量参数,进行PCA分析,PCA得分图显示了不同贮藏时间燕窝样本的聚类结果(图4a)。前2个主成分PC1和PC2解释了总方差的96.1%,表明前2个PC可以解释大部分风味信息,且将5个贮藏时间的20个样本(每个样本2个平行,共



注:图 b 和 d 分别为图 a 和 c 中部分挥发性成分随时间变化图。

图 3 挥发性成分随贮藏时间变化总图

Fig.3 The variation of volatile components with storage time

40 个样本)聚为 5 类。通过 PC1 可以将 5 类样本分为两组,说明当贮藏时间超过 5 个月即食燕窝风味特征将发生较大变化。

为了可视化风味成分和样本之间的变量关系^[29],对 PCA 的 Bi-plot 图(图 4b)进行分析,可知乙酸(单聚体和二聚体)、乙酸乙酯、乙醇、乙酸丁酯、甲酸乙酯和丁醛这 6 类物质的重要性程度较大,其它物质与原点相距较近,重要性程度较低。其中乙酸和乙酸乙酯 2 个物质呈负相关,在第 1 成分中将贮藏 13 个月(2011)和贮藏 2 个月(2110)的样本聚为两类;甲酸乙酯与丁醛 2 个物质之间的相关性较强,能作为贮藏 7 个月(2105)的样品特征成分。

2.4.2 PLS-DA 分析及特征成分选取 为进一步阐明导致样品风味差异的重要挥发性化合物,以定性出的 44 个挥发性成分信号峰体积为 x 变量,

以不同贮藏时间样本为 y 变量,进行 PLS-DA 分析以获得不同贮藏时间即食燕窝样品的分离模型,并选取关键风味成分^[30]。PLS-DA 与 PCA 相比,属于有监督的分析方法,可用于预测和描述性建模以及判别变量选择。PLS-DA 模型(图 5a)更有效地将贮藏 13 个月(2011)、10 个月(2102)和 7 个月(2105)的样本进行区分,相对 PCA 聚类效果更好,这进一步支持了上述 PCA 结果。在 PLS-DA 中使用了 10 倍交叉验证对模型进行评价,模型的拟合能力(解释方差为 0.9774)和预测能力(预测解释方差为 0.930935)都较好,未出现过拟合现象,可以作为不同贮藏时间即食燕窝的预测模型。

在构建以上 PLS-DA 模型的基础上,依据变量投影重要性分析值(VIP 值)(图 5b)对不同样品的重要挥发性风味物质进行筛选。通常物质的 VIP 得分大于 1 被认为是区分样本间差异的潜在

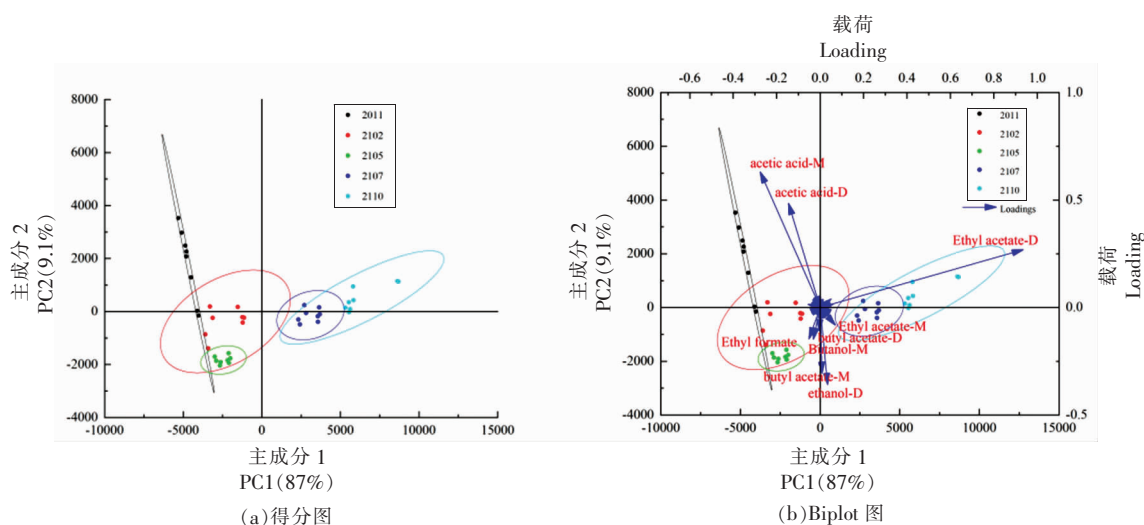


图4 不同贮藏时间样品中挥发性成分的PCA图

Fig.4 PCA plot for discriminating volatile compounds in samples with different storage times

标记,VIP值越高,差异越大。在图5b中,基于GC-IMS的19种挥发性化合物的VIP得分大于1($P<0.05$),作为即食燕窝的重要成分。结合以上图谱(图2和图3)结果对比可知,其中12种挥发性成分随贮藏时间的变化呈规律性变化,分别为乙

酸(单聚体和二聚体)、(Z)-4-庚烯醛、2-丁酮(单聚体)、3-甲基-3-丁烯-1-醇、庚醛、乙酸乙酯(二聚体)、乙酸丙酯(单聚体)、戊醛、丁醛、丙酸乙酯(单聚体和二聚体)。

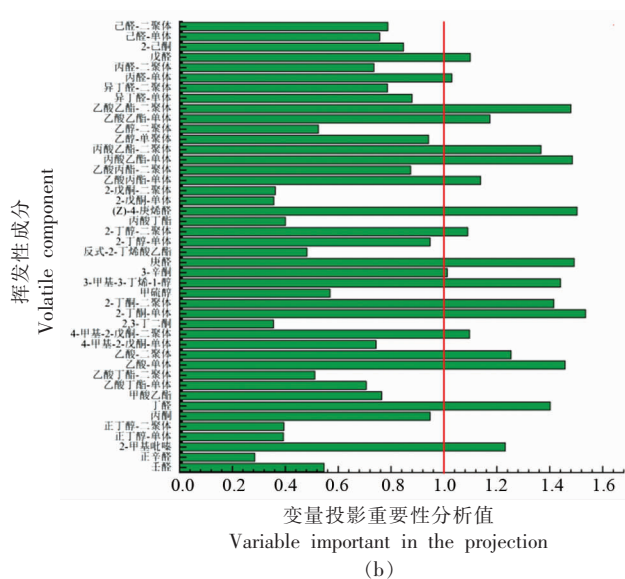
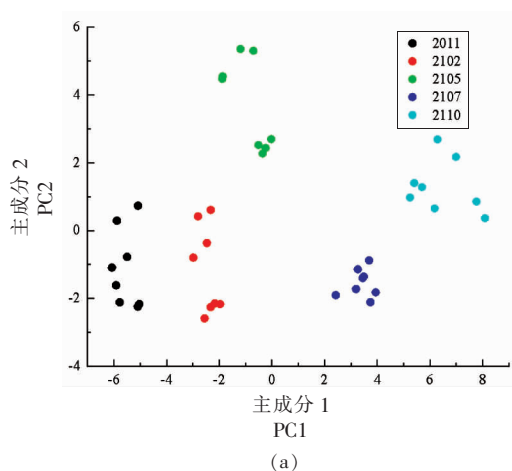


图5 PLS-DA得分图(a)和变量投影重要性分析值(b)

Fig.5 PLS-DA score plot (a) and variable important in the projection (b)

2.4.3 特征成分层次聚类分析 基于Euclidean和Ward聚类法分别对VIP值>1的19种重要成分和其中随贮藏时间呈规律性变化的12种重要成分进行层次聚类分析,结果如图6a和6b所示。

以19个挥发性成分和12个挥发性成分为变量,都可以将不同贮藏时间的即食燕窝进行聚类区分,且图6b能更加清楚地展现不同贮藏时间样品间的挥发性成分差异变化,因此,可将乙酸(单聚

体和二聚体)、(*Z*)-4-庚烯醛、2-丁酮(单聚体)、3-甲基-3-丁烯-1-醇、庚醛、乙酸乙酯(二聚体)、乙酸丙酯(单聚体)、戊醛、丁醛、丙酸乙酯(单聚体

和二聚体)这 12 个物质作为不同贮藏时间即食燕窝样品的特征挥发性成分。

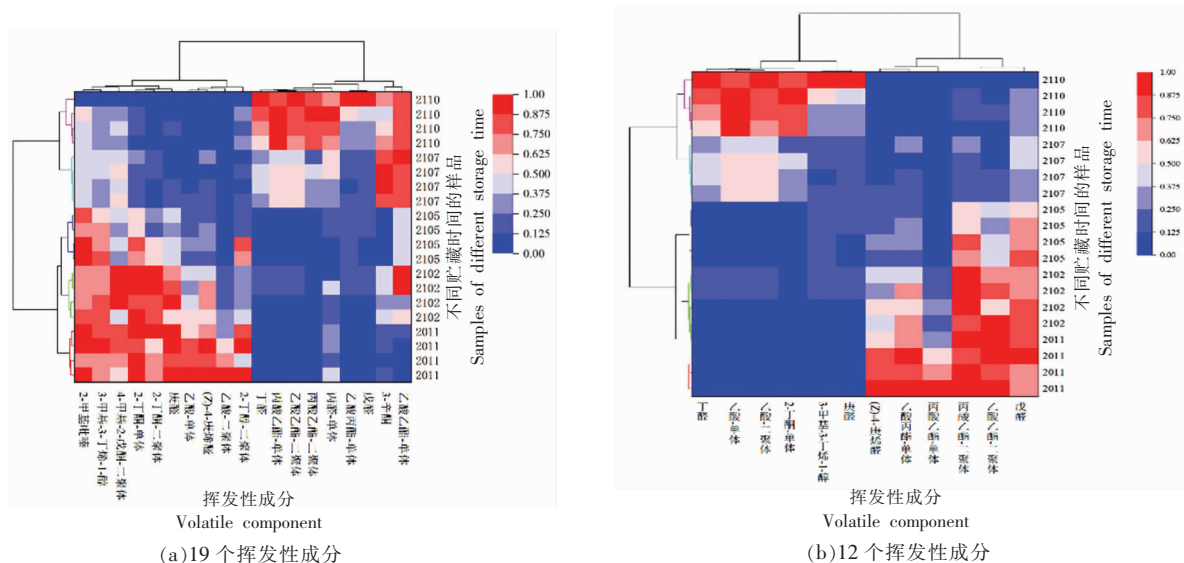


图 6 不同贮藏时间即食燕窝挥发性成分聚类热图

Fig.6 Clustering heat map of volatile components of instant bird's nests at different storage times

3 结论

本研究采用 GC-IMS 对 5 个不同贮藏时间即食燕窝样品的挥发性成分进行分析。鉴定出 44 种挥发性成分,包括 12 个醛类、10 个酮类、8 个醇类、11 个酯类、2 个酸类以及 1 个吡嗪类(包含单聚体和二聚体)。通过指纹图谱以及聚类热图分析找到了 13 个随贮藏时间呈规律变化的挥发性物质,其中乙酸(M、D)、庚醛、2-丁酮、3-甲基-3-丁烯-1-醇以及(*Z*)-4-庚烯醛含量随着贮藏时间的延长呈增长的趋势,乙酸乙酯(D)、乙酸丙酯(M、D)、丙酸乙酯(M、D)、丁醛以及戊醛含量随着贮藏时间的延长呈降低的趋势。结合多变量统计分析建立了不同贮藏时间即食燕窝样品的判别模型,将不同贮藏时间的样本进行较好的判别区分。依据 VIP 值(VIP>1)和指纹图谱结果结合层次聚类分析最终遴选出 12 个特征挥发性成分,分别是乙酸(单聚体和二聚体)、(*Z*)-4-庚烯醛、2-丁酮(单聚体)、3-甲基-3-丁烯-1-醇、庚醛、乙酸乙酯(二聚体)、乙酸丙酯(单聚体)、戊醛、丁醛、丙酸乙酯(单聚体和二聚体),且能实现不同贮藏时间即食燕窝样品的较好区分。该研究基于 GC-IMS 技术

建立了不同贮藏时间即食燕窝的挥发性成分指纹图谱和判别模型,并遴选出不同贮藏时间即食燕窝的特征挥发性成分,为即食燕窝货架期的风味品质研究提供参考。

参 考 文 献

- [1] 柳训才, 张小江, 张晓婷, 等. 固相微萃取/气相色谱-质谱联用技术测定燕窝中挥发性成分[J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 205-211.
LIU X C, ZHANG X J, ZHANG X T, et al. Detection of volatile compounds in edible bird's nest by using solid phase micro-extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2020, 39(2): 205-211.
- [2] 付龙威, 连建梅, 叶淑贤, 等. 不同干燥工艺对燕窝品质特性的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(18): 36-43.
FU L W, LIAN J M, YE S X, et al. Effect of different drying processes on the quality of edible bird's nest [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(18): 36-43.
- [3] GOH D L, CHUA K Y, CHEW F T, et al. Im-

- munochemical characterization of edible bird's nest allergens [J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2001, 108(2): 197.
- [4] 白伟娟, 张小江, 张晓婷, 等. 燕窝加工及其营养成分分析概述[J]. *食品工业*, 2022, 43(6): 342-346.
- BAI W J, ZHANG X J, ZHANG X T, et al. Summary of edible bird's nest processing and its nutrient composition analysis [J]. *The Food Industry*, 2022, 43(6): 342-346.
- [5] 阙茂垚, 张晓婷, 柳训才, 等. 燕窝营养成分分析与品质综合评价[J]. *食品安全导刊*, 2021(32): 92-95.
- QUE M Y, ZHANG X T, LIU X C, et al. Nutrient composition analysis and comprehensive quality evaluation of bird's nest[J]. *China Food Safety Magazine*, 2021(32): 92-95.
- [6] 袁颖, 王慧森, 刘璇, 等. 贮藏过程中低铝海蜇产品品质变化及货架期模型预测[J]. *中国调味品*, 2022, 47(3): 53-58.
- YUAN Y, WANG H S, LIU X, et al. Quality change and shelf life model prediction of low-aluminum jellyfish products during storage [J]. *China Condiment*, 2022, 47(3): 53-58.
- [7] WEI J, FAN Z B, AN D, et al. Characterisation of key odorants causing honey aroma in Feng-flavour Baijiu during the 17-year ageing process by multivariate analysis combined with foodomics [J]. *Food Chemistry*, 2022, 374: 131764.
- [8] DENG Y K, HUANG D, HAN B, et al. Correlation: Between autochthonous microbial diversity and volatile metabolites during the fermentation of Nongxiang Daqu[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 688981.
- [9] HU S Q, WANG L, ELFALLEH W. Age discrimination of Chinese Baijiu based on midinfrared spectroscopy and chemometrics[J]. *Journal of Food Quality*, 2021, 2021: 1-14.
- [10] 李可, 朱永清, 邹应龙, 等. 基于 GC-IMS 解析植物乳杆菌发酵对猕猴桃果汁挥发性物质的影响[J]. *现代食品科技*, 2022, 38(5): 254-260, 182.
- LI K, ZHU Y Q, WU Y L, et al. Effect of *Lactobacillus plantanum* fermentation on the flavor of kiwifruit juice by GC-IMS [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2022, 38(5): 254-260, 182.
- [11] 谢林君, 成果, 王海军, 等. 基于电子鼻及气相-离子迁移谱法分析阳光玫瑰葡萄贮藏期挥发性成分[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(7): 167-174.
- XIE L J, CHENG G, WANG H J. et al. Analysis of volatile components of shine muscat grapes during storage periods by electronic nose and GC-IMS [J]. *Food Research and Development*, 2022, 43 (7): 167-174.
- [12] HU X L, TIAN R J, WANG K L, et al. The prokaryotic community, physicochemical properties and flavors dynamics and their correlations in fermented grains for Chinese strong-flavor Baijiu production[J]. *Food Research International*, 2021, 148: 110626.
- [13] 陈通, 吴志远, 王正云, 等. 基于气相离子迁移谱和化学计量学方法判别肉的种类[J]. *中国食品学报*, 2019, 19(7): 221-226.
- CEHN T, WU Z Y, WANG Z Y, et al. Identification of meat species by gas chromatography-ion mobility spectrometry and chemometrics [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2019, 19(7): 221-226.
- [14] 潘柯伊, 杜方敏, 陈述文, 等. 气相离子迁移谱分析市售燕盏挥发性物质成分[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(12): 251-255.
- PAN K Y, DU F M, CHEN S W, et al. Analysis of volatile substances in bird's nest by GC-IMS technique [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(12): 251-255.
- [15] CHEN S, TANG J, FAN S S, et al. Comparison of potent odorants in traditional and modern types of Chinese Xiaoqu Liquor (Baijiu) based on odor activity values and multivariate analyses [J]. *Foods*, 2021, 10(10): 2392.
- [16] ALLERS M, LANGEJUERGEN J, GAIDA A, et al. Measurement of exhaled volatile organic compounds from patients with chronic obstructive pulmonary disease (COPD) using closed gas loop GC-IMS and GC-APCI-MS [J]. *Journal of breath research*, 2016, 10(2): 26004.
- [17] WANG W, JIN S, GUO Y L. Exploration of a method of distinguishing different Nongxiang Tieguanyin tea grades based on aroma determined by GC-MS combined with chemometrics [J]. *Molecules*, 2019, 24(9): 1707
- [18] LIU H C, XU Y J, WU J J, et al. GC-IMS and olfactometry analysis on the tea aroma of Yingde

- black teas harvested in different seasons[J]. Food Research International, 150(Pt A): 110784.
- [19] CAPITAIN C, WELLER P. Non-targeted screening approaches for profiling of volatile organic compounds based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS) and machine learning[J]. Molecules, 2021, 26(18): 5457.
- [20] GU S, ZHANG J, WANG J, et al. Recent development of HS-GC-IMS technology in rapid and non-destructive detection of quality and contamination in agri-food products[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2021, 144(2021): 116435.
- [21] CHEN T, QI X P, LU D L, et al. Gas chromatography-ion mobility spectrometric classification of vegetable oils based on digital image processing[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 13(3): 1973-1979.
- [22] 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.
- [23] DOU X J, ZHANG L X, YANG R N, et al. Adulteration detection of essence in sesame oil based on headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Chemistry, 2022, 370: 131373.
- [24] 王帆, 张亚新, 吴寒, 等. 气相离子迁移谱测定不同养殖模式河蟹风味物质的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(20): 7931-7939.
- WANG F, ZHANG Y X, WU H, et al. Study on determination of flavor compounds of river crab (*Eriocheir sinensis*) in different breeding modes by gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(20): 7931-7939.
- [25] WANG D, ZHANG J, ZHU Z S, et al. Effect of ageing time on the flavour compounds in Nanjing water-boiled salted duck detected by HS-GC-IMS[J]. LWT, 2022, 155: 112870.
- [26] ZHANG Y D, XU J G, DING F, et al. Multidimensional profiling indicates the shifts and functionality of wheat-origin microbiota during high-temperature Daqu incubation[J]. Food Research International, 2022, 156: 111191.
- [27] LIU A, LIU Q Q, BU Y S, et al. Aroma classification and characterization of *Lactobacillus delbrueckii* subsp. bulgaricus fermented milk[J]. Food Chemistry: X, 2022, 15: 100385.
- [28] 金文刚, 赵萍, 姜鹏飞, 等. 基于 GC-IMS 技术结合多元统计模型分析不同色泽小米粥挥发性有机物差异[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 277-284.
- JIN W G, ZHAO P, JIANG P F, et al. Analysis of volatile organic compounds in millet porridge with different colors based on gas chromatography ion mobility chromatography combined with multivariate statistics[J]. Food Science, 2023, 44(6): 277-284.
- [29] LI C, AL-DALALI S, WANG Z P, et al. Investigation of volatile flavor compounds and characterization of aroma-active compounds of water-boiled salted duck using GC-MS-O, GC-IMS, and E-nose[J]. Food Chemistry, 2022, 386: 132728.
- [30] XU N, YE J J, LI L Y, et al. Exploration of flavor and taste of soft-boiled chicken at different post-mortem aging time: Based on GC-IMS and multivariate statistical analysis[J]. Food Bioscience, 2021, 43: 101326.

Analysis of Characteristic Flavor Components of Instant Bird's Nests at Different Storage Time

Lin Yuan¹, Zhang Xiaojiang², Liu Xuncai^{2*}, Huang Yurong², Xiong Yating¹, Wang Jian^{1*}

¹China National Research Institute of Food and Fermentation Industries, Beijing 100015

²Bird's Nest Research Institute of Xiamen Yan Palace Seelong Food Co., Ltd, Xiamen 361100, Fujian)

Abstract In order to explore the flavor characteristics of instant bird's nests with different storage times. Gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS) was used to analyze the volatile organic compounds of commercial bird's nests at five storage times. The results showed that the volatile components of instant bird's nests varied significantly at different storage times ($P < 0.05$). A total of 44 volatile organic compounds (including monomers and dimers) were identified, mainly for aldehydes and esters. Principal component analysis (PCA) and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) could effectively discriminate the instant bird's nests with five storage time. According to the variable impor-

tant in the projection (VIP) of PLS-DA model, the results of fingerprint map and hierarchical clustering analysis, 12 (VIP>1) characteristic volatile substances were finally selected. These characteristic flavor components are acetic acid (M, D), (*Z*)-hept-4-enal, butan-2-one (M), 3-methyl-3-buten-1-ol, heptanal, ethyl acetate (D), propyl acetate (M), pentanal, butanal and propyl acetate (M, D). The samples of instant bird's nests with different storage times can be better discriminated by these characteristic compounds.

Keywords gas chromatography-ion mobility spectroscopy; instant bird's nests; principal component analysis; partial least squares-discriminant analysis; variable important in the projection