

基于气相色谱离子迁移谱分析松茸酱油的挥发性风味化合物

苏月,王莞欣,段翠翠,马福敏,李晓磊,李丹*

(长春大学农产品加工吉林省教育厅重点实验室,吉林 长春 130022)

摘要:该研究采用常规理化测定方法、气相色谱离子迁移谱(GC-IMS)法及电子鼻法对三种品牌松茸酱油(A、B、C)的理化指标、色度、感官以及挥发性风味物质进行测定,并采用主成分分析(PCA)和偏最小二乘分析(OPLS-DA)法对挥发性风味物质进行差异分析,基于变量重要性投影(VIP)值 >1 筛选差异挥发性风味物质。结果显示,三种松茸酱油的总酸含量差异不显著($P>0.05$),总糖含量和色度值差异显著($P<0.05$)。通过GC-IMS共检测出49种挥发性风味物质,指纹图谱显示,三种松茸酱油共有的主要挥发性风味物质是2,3-戊二酮、正丁醛、叔丁醇等,主要为酱油提供焦糖味。PCA和OPLS-DA可有效区分三种不同品牌松茸酱油,基于VIP >1 共筛选出16种差异挥发性风味物质,其中丙二醇贡献甜味,2-甲基四氢呋喃-3-酮贡献焦香味,2,6-二甲基吡嗪贡献鲜味。感官评定得出A品牌酱油的总体可接受度最高。综上,三种不同品牌松茸酱油在风味物质含量和感官特性上存在差异。

关键词:松茸酱油;风味特征;挥发性风味物质;气相色谱离子迁移谱;指纹图谱;多元统计分析

中图分类号:TS264.2

文章编号:0254-5071(2025)12-0233-07

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.12.033

引文格式:苏月,王莞欣,段翠翠,等.基于气相色谱离子迁移谱分析松茸酱油的挥发性风味化合物[J].中国酿造,2025,44(12):233-239.

Analysis of volatile compounds in matsutake soy sauce based on gas chromatography ion mobility spectrometry

SU Yue, WANG Wanxin, DUAN Cuicui, MA Fumin, LI Xiaolei, LI Dan*

(Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Education Department of Jilin Province, Changchun University, Changchun 130022, China)

Abstract:In this study, the physicochemical indicators, color intensity, sensory and volatile flavor substances of three brands of matsutake soy sauce (A, B, C) were determined by conventional physicochemical determination methods, gas chromatography ion mobility spectrometry (GC-IMS) method and electronic nose method. Differential analysis of volatile flavor substances was conducted using principal component analysis (PCA) and partial least squares analysis (OPLS-DA) methods. Differential volatile flavor substances were screened based on the variable importance projection (VIP) value >1 . The results showed that there was no significant difference in the total acid content among the three types of matsutake soy sauce ($P>0.05$), while there were significant differences in the total sugar content and chromatic value ($P<0.05$). A total of 49 volatile flavor substances were detected by GC-IMS. The fingerprint chromatogram showed that the main volatile flavor substances shared by the three types of matsutake soy sauce were 2,3-pentanedione, n-butyral, tert-butanol, etc., which mainly provided the caramel flavor of the soy sauce. PCA and OPLS-DA could effectively distinguish three different brands of matsutake soy sauce. Based on VIP value >1 , a total of 16 differentially volatile flavor substances were screened out. Among them, propylene glycol contributed sweetness, 2-methyltetrahydrofuran-3-one contributed baking aroma, and 2,6-dimethylpyridazine contributed umami taste. Sensory evaluation showed that the overall acceptability of brand A soy sauce was the optimal. To sum up, there were differences in the content of flavor substances and sensory characteristics among the three different brands of matsutake soy sauce.

Key words:matsutake soy sauce; flavor characteristic; volatile flavor substance; GC-IMS; fingerprints; multivariate statistical analysis

松茸 (*Tricholoma matsutake* (S. Ito & S. Imai) Singer) 也被称为松口蘑、松蕈等。它是口蘑科口蘑属真菌,被认为是世界上稀有且珍贵的天然药用菌,并有着“菌中之王”的称号^[1]。松茸在全球范围内分布相对狭窄,主要集中在亚洲地区。在我国,松茸主要分布于海拔较高的高山林地中。由于松茸对生长环境要求极为苛刻,近年来,受生态环境变化、过度采摘等因素影响,松茸产量呈下降趋势。

松茸具有优质的蛋白质和碳水化合物资源,富含多种活性成分,具有极高营养价值^[2]。其中蛋白质含量约占其干质量的15%~25%,且其中含有人体必需的8种氨基酸,易被机体吸收和利用。松茸还含有丰富的多糖类物质,能够激活巨噬细胞、T淋巴细胞等免疫细胞,有明显的免疫调节作用,另外松茸多糖在抗肿瘤、抗病毒等方面也发挥着重要作用。松茸中的萜类化合物包括松茸醇等,具有抗氧化、

收稿日期:2025-03-19

修回日期:2025-07-10

基金项目:吉林省发改委产业技术与开发(2024C016-1)

作者简介:苏月(2001-),女,硕士研究生,研究方向为食品生物技术。

*通讯作者:李丹(1972-),男,教授,博士,研究方向为食品生物技术。

抗炎、抗菌等活性。能够清除体内自由基,减轻氧化应激对细胞的损伤,可以抑制炎症因子的释放,减轻炎症反应,从而起到延缓衰老、预防慢性疾病的作用。松茸中的核酸类物质参与人体的新陈代谢和遗传信息传递,对细胞的生长、分化和修复等具有重要意义。此外,松茸中还含有一定量的脂肪、膳食纤维以及多种维生素(如维生素B₁、B₂、C、D等)和矿物质元素(如钾、钙、镁、铁、锌等),这些成分共同为人体提供了必要的营养支持,有助于维持人体正常的生理功能。

酱油富含多种氨基酸、糖类、酯类等风味物质,能够赋予菜肴浓郁的咸香味道,增强菜肴的鲜味,丰富口感层次。其中的色素成分可以改变菜肴的外观颜色,使其更具吸引力。近年来,消费者对于酱油的香气^[3]提出了更多的要求,使得酱油产品种类发展更加丰富多样,如海鲜酱油、食药菌风味发酵酱油、草菇酱油、纳豆枸杞沙棘酱油等。松茸酱油是以大豆、小麦、松茸等为原料经酿造制成,在发酵过程中保留了松茸独特的风味。松茸酱油具有促进新陈代谢、调节酸碱平衡、消除疲劳的保健作用。目前对松茸酱油的研究主要集中在加工工艺方面,而对松茸酱油风味成分的分析较少,因此有必要对其进行研究。

该研究通过检测3种品牌松茸酱油中总酸和总糖含量,采用气相色谱-离子迁移谱联用(gas chromatography-ion mobility spectrometry,GC-IMS)法获取不同松茸酱油样品挥发性香气成分指纹图谱,检测挥发性风味物质的种类和含量,再通过电子鼻分析挥发性风味物质,为松茸酱油的进一步研究与开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

松茸酱油(品牌分别为A、B、C):市售,主要原料为非转基因大豆、小麦、食用盐(无碘盐)、松茸,采用高盐稀态工艺酿造,执行标准参照国标GB/T 18186—2000《酿造酱油》。

氢氧化钠、硫酸、蒽酮、酚酞、葡萄糖(分析纯):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正构酮(C4-C9):山东海能未来技术集团股份有限公司。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®气相色谱-离子迁移谱联用仪:德国G.A.S.公司;QP2020NX气相色谱-质谱联用仪(gas chromatography-mass spectrometry,GC-MS)、UV-2550紫外分光光度计:日本Shimadzu公司;DB-WAX UI气相色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm):美国Agilent Technologies公司;PEN3型便携式电子鼻:德国Airsense公司;CM-5分光测色计:日本Konica Minolta公司;超纯水仪:上海Molecular公司。

1.3 方法

1.3.1 总酸和总糖的测定

总酸:参照GB 12456—2021《食品安全国家标准 食品中总酸的测定》中规定的酸碱指示剂滴定法;总糖(以葡

萄糖计):参照《食品分析》^[4]中的方法,以吸光度(y)为纵坐标,葡萄糖质量浓度(x,mg/mL)为横坐标绘制标准曲线,葡萄糖标准曲线回归方程为 $y=0.339\ 1x+0.165\ 3$, $R^2=0.995$ 。

1.3.2 颜色参数的测定

基于PETCHPOUNG K等^[5]的研究方法并调整。采用色差仪与D65标准光源。取少量样品置于比色皿,每次测量前校准仪器以确保数据准确性,重复3次测定L*、a*和b*值,取平均值。a*值表示红绿度,b*表示黄蓝度,L*表示亮度。

1.3.3 电子鼻分析

采样针插在顶空样品瓶内,并同时插一根与活性炭过滤器相连的针,其位置深度大于采样针2 cm,确保样品瓶内压力均衡^[9]。将5 mL样品置于15 mL离心管并密封,静置30 min后分析。参数设置:分析采样时间150 s,传感器自清洁时间50 s,归零时间5 s,样品流速200 mL/min。每个样品进行3次平行实验。电子鼻检测器由10个金属氧化传感器组成,各传感器及相应性能特点见表1。

表1 PEN3传感器阵列特征
Table 1 PEN3 sensor array characteristics

阵列序号	传感器名称	性能特点
1	WIC	对芳香成分灵敏
2	W5S	对氮氧化合物灵敏
3	W3C	对氨水、芳香成分灵敏
4	W6S	对氢气有选择性
5	W5C	对烷烃、芳香成分灵敏
6	W1S	对甲烷灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对乙醇灵敏
9	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏

1.3.4 GC-IMS分析

顶空进样条件:将取1 mL样品于20 mL的顶空瓶内,向其中加入1 g氯化钠,60 ℃预热10 min,后进样1 000 μL,进样针温度85 ℃,孵化转速500 r/min,自动顶空进样单元温度45 ℃。

气相色谱条件:DB-WAXUI色谱柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm);分析时间40 min;柱温:50 ℃;载气:N₂(纯度≥99.999%);载气起始流量2 mL/min,保持7 min,20 min内线性升至10 mL/min,保持5 min;15 min内线性升至100 mL/min,保持5 min。

离子迁移谱条件:设定正离子模式,漂移气流速150 mL/min;漂移管内线性电压500 V/cm;漂移管温度45 ℃。

1.3.5 感官评价

邀请10名经过专业训练与考核,掌握正确的品评规程及品评方法的食物专业学生。参考GB 2717—2018《食品安全国家标准 酱油》中的方法,对3种酱油的色泽、香气、咸

度、体态、总体可接受度进行打分,每项指标最低分为1分,最高分为10分,满分50分。松茸酱油感官评价标准见表2。

表2 松茸酱油感官评价标准 Table 2 Sensory evaluation standard of matsutake soy sauce		
指标	特点	评分
色泽	浅红褐色,明亮清澈	8~10分
	红褐色稍深,较为清澈	4~7分
	颜色过深或过浅,浑浊	1~3分
香气	浓郁醇厚,典型的酱油发酵香气突出	8~10分
	有酱香,但不够浓郁	4~7分
	几乎闻不到明显的酱香	1~3分
咸度	咸味适中,与鲜味及其他味道搭配和谐	8~10分
	咸味稍重或稍轻,轻微影响整体口感	4~7分
	咸味过重或过轻,掩盖或冲淡其他味道	1~3分
体态	澄清透明,无悬浮物与沉淀	8~10分
	有极少量轻微沉淀,基本不影响外观	4~7分
	沉淀较多,液体浑浊不匀	1~3分
总体可接受度	非常喜欢,会主动推荐,品质远超预期	8~10分
	比较满意,符合日常使用需求	4~7分
	不太满意,存在明显缺陷	1~3分

1.3.6 数据处理

基于美国国家标准与技术研究所(National Institute of Standards and Technology,NIST)2020数据库,对样本的痕量挥发性有机物进行定性定量分析,得到香气成分的峰面积。利用Vocal软件进行指纹图谱和GC-IMS二维谱图的绘制;SIMCA 14.1软件进行主成分分析(principal component analysis,PCA)及正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis,OPLS-DA),计算预测变量重要性投影(variable importance in projection,VIP)值,以VIP≥1为条件筛选差异香气成分差异;并结合SPSS 24.0软件进行单因素分析($P<0.05$ 表示差异显著)。

2 结果与分析

2.1 松茸酱油样品总酸、总糖含量以及颜色参数的测定结果

三种不同品牌松茸酱油的总酸、总糖含量以及颜色参数测定结果见表3。

表3 不同品牌松茸酱油样品总酸、总糖含量以及颜色参数 Table 3 Total acid, total sugar content and color parameter of samples of different brands of matsutake soy sauce					
品牌	总酸/ (g·mL ⁻¹)	总糖/ (mg·mL ⁻¹)	颜色参数		
			L*值	a*值	b*值
A	24.30±0.73a	204.28±6.02b	2.59±0.01c	13.65±0.04a	4.17±0.02c
B	24.90±1.12a	174.98±4.45c	3.54±0.02b	9.10±0.02b	5.00±0.03b
C	27.90±2.20a	385.35±16.73a	10.33±0.01a	8.97±0.04c	8.85±0.04a

注:同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

由表3可知,三种品牌酱油的总酸含量差异不显著($P>0.05$),总糖含量差异显著($P<0.05$),品牌C的总酸含量(以乳酸计)为27.90 g/mL,总糖含量为385.35 mg/mL,均为三种品牌松茸酱油中最高,这可能与其发酵过程中温度、通风以及原料配比有关。

产品的色泽作为消费者选购时的重要考量因素,对他们的购买决策有显著地影响。利用色差仪对L*值、a*值和b*值进行了精确的量化分析。C品牌松茸酱油L*值显著高于A和B品牌($P<0.05$)。这表明C品牌松茸酱油在视觉上亮度最高,看起来相对更明亮、清澈;A品牌的松茸酱油a*值更高,在红色方向上的分量最大,显示其独特的红色调;B品牌和C品牌酱油色度差异相对较小。从色度信息可以看出,三种品牌的松茸酱油在颜色特征上存在差异。这些色度差异可能与酱油的生产工艺、原料组成、酿造过程中的温度、时间等因素有关,在产品研发和质量控制中,色度可以作为一个重要的指标来监控产品的一致性和稳定性。了解这些差异可以指导消费者购买适合自己的松茸酱油。

2.2 酱油的离子迁移谱分析

三种酱油样品的GC-IMS分析三维图谱见图1。由图1可知,初步看出三种品牌酱油样品之间出峰情况较为相似,但具有一定的差异,三种品牌松茸酱油中,不同特征信号峰的峰体积存在差异。

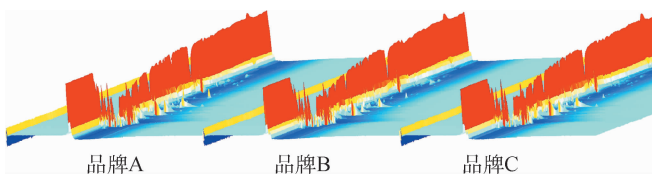


图1 三种松茸酱油样品中挥发性风味物质的GC-IMS三维图谱
Fig. 1 GC-IMS three-dimensional spectra of volatile flavor substances in three kinds of matsutake soy sauce samples

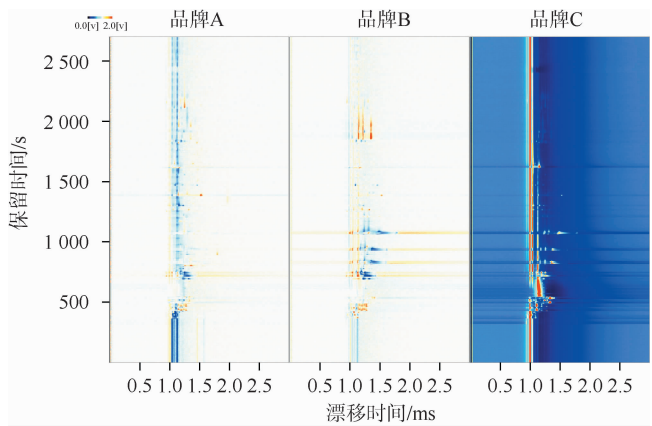


图2 三种松茸酱油样品中挥发性风味物质的GC-IMS二维差异图谱
Fig. 2 GC-IMS two-dimensional difference spectrogram of volatile flavor substances in three kinds of matsutake soy sauce samples

三种品牌松茸酱油的二维差异对比结果见图2。以漂

移时间为横轴,保留时间为纵轴,选取样品C作为基准,将样品A、B与基准样品进行对比后绘制。图中背景色为蓝色,浓度相同的挥发性物质抵消后显白;蓝色区域表示物质浓度低于基准,红色区域则表示其浓度高于基准样品。结果表明,在GC-IMS的作用下,3种酱油样本中的挥发性有机物得到了良好的分离,而在不同的酱油品牌中,部分挥发性有机物的峰体积显示出了明显的差异性。结果很好地展示了B品牌松茸酱油与A品牌酱油中挥发性有机物有明显差异,而与C品牌松茸酱油差异不明显。

2.3 不同品牌松茸酱油GC-IMS挥发性香气成分定性分析

使用正构酮C4~C9作为外标来进行GC-IMS定性挥发性香气成分的分析。通过对比不同挥发性香气成分的保留和迁移时间,得到了挥发性香气成分的保留指数,实现了对挥发性香气成分的定性分析^[7-8],具体信息见表4。由表4可知,三种酱油中共鉴定出49种挥发性香气成分,其中包括酮类11种、酸类3种、醛类6种、醇类9种、酯类3种、萜类3种、脂环烃类3种、其他类11种。

表4 GC-IMS定性分析结果
Table 4 Qualitative analysis results of GC-IMS

类别	挥发性香气成分	CAS	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms
酮类	环戊酮	C120923	84.1	1 209.5	1 835.664	1.110 2
	甲乙酮	C78933	72.1	919.1	1 084.925	1.247 9
	2-戊酮	C107879	86.1	987.6	1 239.874	1.133 2
	甲基环戊烯醇酮	C80717	112.1	1 032.9	1 345.083	1.130 2
	乙酰氧基-2-丙酮	C592201	116.1	515.2	475.428	1.201 7
	1-辛烯-3-酮	C4312996	126.2	1 296.3	2 138.550	1.254 8
	2-甲基四氢呋喃-3-酮	C3188009	100.1	794.6	830.312	1.399 6
	3-甲基-2-戊酮	C565617	100.2	751.0	747.595	1.193 5
	2,3-丁二酮	C431038	86.1	1 017.2	1 308.388	1.160 4
	2,3-戊二酮	C600146	100.1	1 051.4	1 389.643	1.298 6
	N-乙基吡咯烷酮	C2687914	113.2	1 146.6	1 643.045	1.156 1
酸类	正丁酸	C107926	88.1	798.8	838.123	1.171 3
	氢氰酸	C74908	27.0	439.3	417.090	1.070 2
	愈创木酚	C90051	124.1	1 085.6	1 475.812	1.093 3
	正丁醛	C123728	72.1	853.0	944.243	1.264 9
醛类	异戊烯醛	C107868	84.1	1 226.8	1 892.176	1.358 2
	2-己烯醛	C505577	98.1	851.1	940.262	1.179 9
	2-甲基丙烯醛	C78853	70.1	561.3	514.710	1.243 1
	顺-4-庚烯醛	C6728310	112.2	1 231.2	1 907.048	1.144 7
醇类	顺式-3-己烯醛	C6728263	98.1	1 209.2	1 834.673	1.196 9
	乙醇	C64175	46.1	949.1	1 150.289	1.133 2
	异戊醇	C123513	88.1	750.3	746.393	1.271 6
	丙二醇	C57556	76.1	736.7	721.674	1.270 24
	叔丁醇	C75650	74.1	544.8	500.319	1.337 39
	仲丁醇	C78922	74.1	999.3	1 267.760	1.326 25
	异丙醇	C67630	60.1	540.8	496.819	1.222 4
	桉叶油醇	C470826	154.3	1 206.9	1 827.237	1.268 1

续表						
类别	挥发性香气成分	CAS	相对分子质量	保留指数	保留时间/s	漂移时间/ms
酯类	2-丙基硫醇	C75332	76.2	591.6	542.324	1.286 1
	2-甲基丁醇	C137326	88.1	1 205.8	1 823.767	1.468 3
	乙酸乙酯	C142927	144.2	1 251.7	1 976.945	1.360 4
	丁酸乙酯	C105544	116.2	1 051.0	1 388.660	1.535 7
	异丁酸异丁酯	C97858	144.2	914.6	1 075.303	1.787 2
萜类	α -松油烯	C99865	136.2	1 014.2	1 301.507	1.229 9
	β -蒎烯	C127913	136.2	975.7	1 211.340	1.293 2
	环丙烷	C75194	42.1	409.2	396.061	1.087 7
脂环烃	环己烷	C110827	84.2	721.1	694.556	1.235 2
	2,2-二甲基丁烷	C75832	86.2	499.5	462.690	1.277 0
	丙烯腈	C107131	53.1	544.6	500.125	1.101 7
	邻二甲苯	C95476	106.2	1 153.0	1 661.666	1.087 9
其他	2-甲基吡嗪	C109080	94.1	1 290.2	2 115.747	1.081 3
	2,6-二甲基吡嗪	C108509	108.1	915.5	1 077.294	1.550 8
	二乙基二硫	C110816	122.2	1 206.3	1 825.254	1.148 0
	二甲基二硫醚	C624920	94.2	1 053.0	1 393.574	1.140 2
	1,4-二氧六环	C123911	88.1	720.4	693.235	1.330 8
	1-辛烯	C111660	112.2	846.6	930.972	1.422 0
	二甲胺	C124403	45.1	582.3	533.676	1.366 3
	三甲胺	C75503	59.1	558.8	512.473	1.290 3
	N,N-二甲基甲酰胺	C68122	73.1	798.4	837.322	1.253 7

由于酱油样品来自不同厂家,检测到的物质种类和含量各有差异。酱油中的醛类物质是由淀粉质原料经酶解产生的葡萄糖通过醛酸途径而生成,其气味辛辣刺激,主要发挥调和香气的作用^[9-10];醇类物质被视作酱油中含量最高的一类风味成分,是形成酯类的基础,其中乙醇的含量最高,为酱油带来醇和的酒香味^[11];酯类物质是酱油中的一种基础香气成分,由有机酸和醇类发生酯化反应生成,可令酱油的气味更加醇厚,其中乙酸乙酯是酱油中酯类的典型代表之一,能够让酱油的香气更加醇和^[12];酱油中的有机酸不仅可以提供香气,还能起到呈味的作用,为酱油赋予酸味并缓和咸味。此外,有机酸还可与醇类物质发生酯化反应,以增加酱油中的酯香^[13];酱油中的酮类化合物自身并非风味物质,但少量的羰基化合物能够提供果香和焦糖香。这些酱油中主要的挥发性成分相互调和,为酱油提供了醇厚的基础香味。

有研究报道,野生松茸的主要气味是1-辛烯-3-酮,1-辛烯-3-醇,3-辛酮和辛醇,它们具有典型的真菌气味,包括蘑菇味、黄油味^[14];此外,芳樟醇、甲醇、己醛、E-2-辛烯醛、苯乙醛和己醇可能是构成新鲜松茸特征气味的物质^[15];吡嗪是美拉德反应的特异性产物,以赋予许多产品独特的香味而闻名^[16]。这些物质在酱油中共同作用赋予产品独特的菌菇香气。

2.4 松茸酱油挥发性香气成分GC-IMS指纹图谱分析

为确定松茸酱油中具体存在差异的物质,借助Gallery Plot插件,选取所有峰开展指纹图谱的对比,结果见图3。图中的每一行表示从一个样品中选取的全部信号峰,而每一列则表示同一挥发性有机物于不同样品里的信号峰。由图3可知,在3种样品中共检测到49种挥发性组分,可以看到区域I(绿色框内)的物质是这三种品牌中普遍存在的挥发性物质,其中2,3-戊二酮、2,6-二甲基吡嗪、正丁醛有焦糖的甜香以及淡淡的坚果香气;甲乙酮、2-甲基丙烯醛、仲丁醇、2-甲基四氢呋喃-3-酮具有水果的香气,为酱油增添清新自然的果香韵味;叔丁醇、桉叶油醇带有轻微薄荷味;异丙醇带有轻微酒精味;二甲基二硫醚、2-丙基硫醇具有刺鼻的硫化物气味,为酱油增添辛香风味,丰富整体香气维度;丙二醇具有吸湿性,能锁住酱油中的挥发性香气,可减少酱油中的酯类、醛类、醇类等香气物质的逸散速度,延长风味保鲜期。区

域II(橙色框内)表示在A品牌、C品牌的酱油中大量检出的物质,在B品牌的酱油中含量相对低;其中甲基环戊烯醇酮、2-戊酮、 γ -松油烯、2,3-丁二酮为酱油贡献了果香、焦糖香等甜香韵味; β -蒎烯、顺-4-庚烯醛有青草味和脂肪味;乙醇自带特殊的酒香味^[17],使其香气更加复杂和独特。区域III(红色框内)表示在A品牌中大量检出的物质,其中乙酸乙酯带有甜甜的果香;异戊烯醛带有浓郁的清香味。区域IV(蓝色框内)表示在C品牌的酱油中大量存在的物质,其中环戊酮、异戊醇、 α -松油烯带有果香;顺式-3-己烯醛带有清爽的气味;愈创木酚、2-甲基吡嗪带有独特的烟熏味和焦香味^[18]。区域V(紫色框内)表示在B品牌和C品牌中含量较多,在A品牌中含量较少的物质,其中2-甲基丁醇、丁酸乙酯、2-甲基-2-戊酮、异丁酸异丁酯自带独特的果香气息^[19-20];2-己烯醛、1-辛烯带有浓郁的青香;1-辛烯-3-酮带有蘑菇香气;二乙基二硫能为酱油风味体系注入别样的刺激性香气。

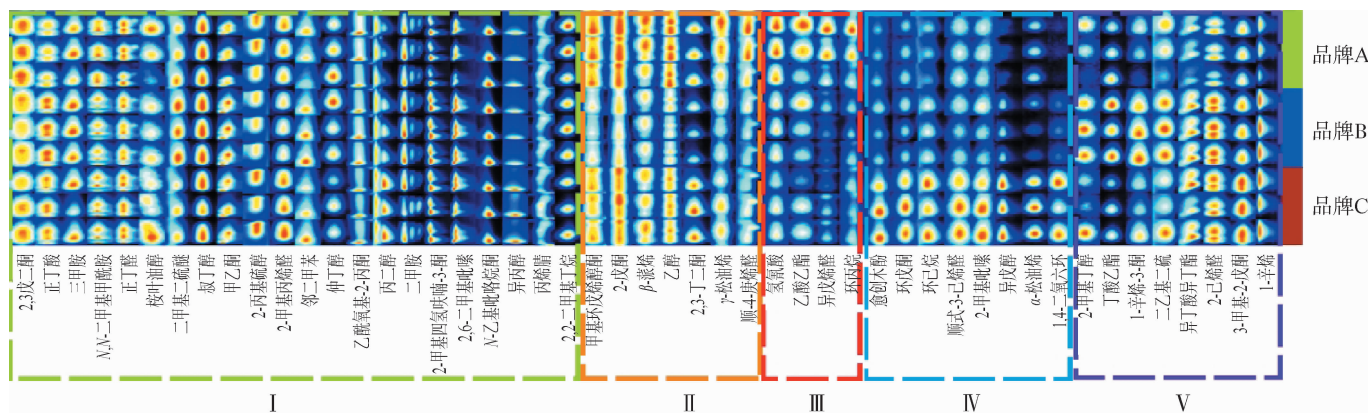


图3 三种松茸酱油样品的挥发性风味物质指纹图谱

Fig. 3 Fingerprint of volatile flavor substances in three kinds of matsutake soy sauce samples

综上,A品牌酱油II区和III区物质含量较多,其果香味浓郁;B品牌酱油V区物质含量多,其焦香味和菌菇味道明显;C品牌酱油除III区的4种物质含量较低,其他物质含量均相对较高,说明其香气丰富度高于其他两个品牌。

2.5 挥发性风味成分主成分分析结果

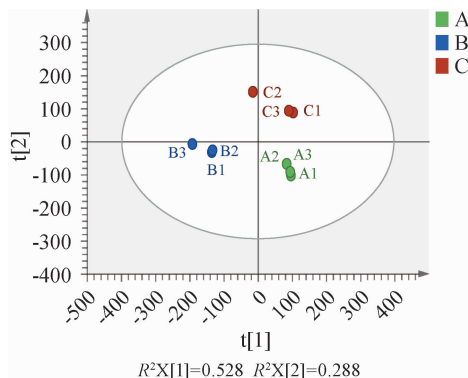


图4 三种松茸酱油样品挥发性风味物质的主成分分析得分散点图
Fig. 4 Principal component analysis scatter plot of volatile flavor substances in three kinds of matsutake soy sauce samples

为进一步明确三种酱油样品的挥发性风味成分差异,利用SIMCA 14.1软件对GC-IMS数据进行主成分分析(PCA),结果见图4。由图4可知,PCA通过确定几个主成分因子来代表原始样本中众多复杂且难以找寻的变量^[22]。图中绿色点、蓝色点和红色点分别代表品牌A、品牌B和品牌C的样品,三种松茸酱油样品间可以明显区分开,同组样品点比较聚集,说明三组样品有一定的组间差异。

2.6 挥发性风味物质偏最小二乘分析结果

3种酱油样品挥发性风味物质的偏最小二乘分析(OPLS-DA)结果、置换分析结果及变量重要性投影值见图5。由图5a可知,B组和C组数据点相对集中,这意味着这组数据在变量上具有较高的相似性或相关性。A组数据点分布相对分散,表示这组数据在变量上的差异较大或具有更多的变异性。OPLS-DA得分图进一步凸显了这种区分,揭示了三种品牌风味物质间存在一定差异性。由图5b可知,模型决定系数(Q^2)回归线与横坐标相交,且截距为负数,全部置换检验交叉验证决定系数(R^2)和决定系数(Q^2)都低于原始值,这表明模型不存在过拟合问题^[22],构建的

OPLS-DA模型稳定可靠。图5所示模型中, $R^2X=0.968$, $R^2Y=0.996$, $Q^2=0.981$ 。表明该模型能反映96.8%数据的变化, $R^2Y=99.6\%$ 接近1.0,表明该模型具有良好的可解释性, $Q^2=0.981$,表明该模型的拟合度较好^[23]。

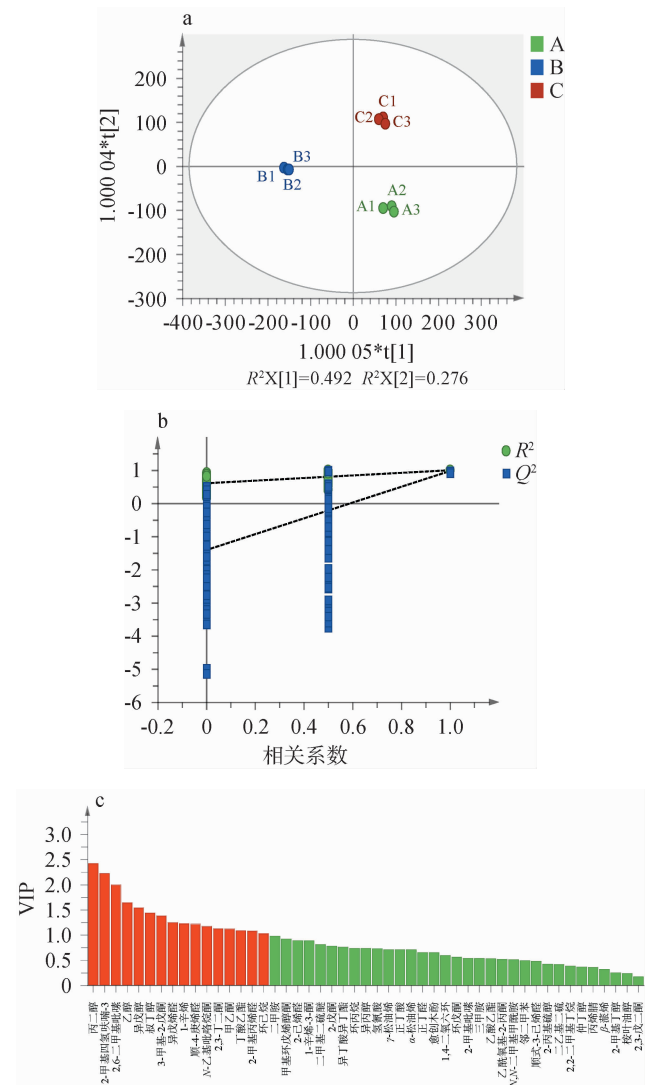


图5 三种松茸酱油样品挥发性风味物质的正交偏最小二乘法判别分析得分散点图(a)及置换检验结果(b)及变量重要性投影值(c)

Fig. 5 Orthogonal partial least squares discriminant analysis scatter plot (a) and permutation test results (b) and variable importance in the projection values (c) of volatile aroma substances in three kinds of matsutake soy sauce samples

通过GC-IMS指纹图谱,对不同品牌的松茸酱油样品中检出的49种挥发性香气成分予以可视化处理后,在构建可靠的OPLS-DA模型的基础上,根据变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)把每个变量对于分类的贡献予以量化。通常认为VIP>1的物质是导致组间存在差异的因素,是常见的差异风味物质^[24]。由图5c可知,松茸酱油VIP>1的挥发性化合物有16种,主要为丙二醇、2-甲基四氢呋喃-3-酮、2,6-二甲基吡嗪等;其中丙二醇能够与多种挥

发性风味成分如醇类、醛类、酯类等良好互溶,在酱油等调味品中,使这些风味物质均匀分散在体系内,避免其聚集或分层,从而保证风味在储存和使用过程中的一致性。丙二醇本身具有一定的温和、略带甜味的气味和口感,这种特性可以丰富整体风味轮廓;2-甲基四氢呋喃-3-酮是在酱油酿造过程中,通过美拉德反应等一系列复杂的化学反应生成,为酱油带来了独特的烤香和焦香风味;2,6-二甲基吡嗪可以诱导增强酱油中谷氨酸钠溶液的鲜味强度,通过与鲜味受体蛋白的相互作用,提升酱油的鲜味体验^[25];乙醇和异戊醇带有酒精味,它们的气味可以扩展酱油的香气层次;叔丁醇可以作为酱油中某些风味成分的溶剂,促进它们的溶解和分散,使各种风味物质更好地混合在一起,从而增强酱油风味的协调性^[26];异戊烯醛具有较高的香气活性值,能够提升酱油的风味强度,使酱油的味道更加浓郁和持久^[27];1-辛烯、顺-4-庚烯醛、2,2-丁二酮、甲乙酮、丁酸乙酯等都是具有特殊香气的挥发性风味物质,它们可以为酱油增添独特的风味层次,增强酱油的回味。

2.7 不同品牌松茸酱油挥发性风味物质电子鼻分析及感官评定

为了对不同品牌松茸酱油的香味特征进行更直观的对比和分析,将试样在电子鼻不同传感器下的响应强度峰值绘制成雷达图,结果见图6。由图6可知,三条曲线的走势较为相似,整体形状和波动幅度没有出现极端的差异,这表明三种品牌松茸酱油在气味特征上具有一定的共性。但在W1W、W2W、W1S、W2S、W5S传感器上,B品牌的响应值略高于A品牌和C品牌,表明其含有较多的硫化物、芳香成分、甲烷、乙醇以及氮氧化合物,在气味特征上具有独特性。

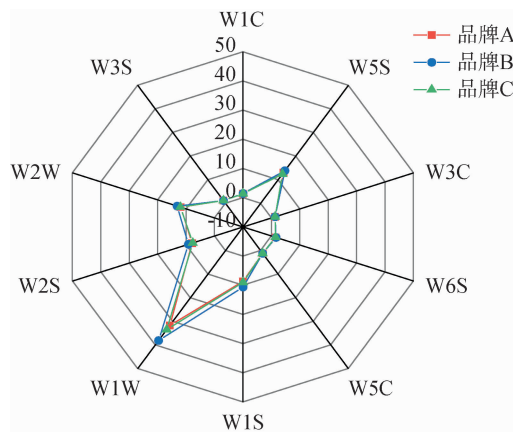


图6 三种品牌松茸酱油挥发性风味物质电子鼻分析响应值雷达图

Fig. 6 Electronic nose analysis response values radar map of volatile flavor substances of three brands of matsutake soy sauce

为了进一步分析主要的风味特征,对3种品牌松茸酱油进行香气轮廓分析,结果见图7。由图7可知,色泽上得分最高的是品牌C,其次是品牌A;香气上得分最高的是品牌

A,其次是品牌B,品牌C在感官评价中的大众接受度很低;咸度上品牌B明显比其他两个品牌咸,这是由于其盐含量高于其他两个品牌;体态上三种酱油区分度不高,较好的是C品牌松茸酱油;总体可接受度最高的品牌是A,这可能是由于其含有更多的果香味物质。综合各指标的评价,三种品牌的松茸酱油在特征上各有特色,品牌A以独特的果香味脱颖而出,而品牌B则以咸香味扩大了大众购买需求,品牌C则以出色的色泽和体态赢得了一定的市场认可。这些分析结果不仅有助于深入理解松茸酱油的风味构成,也为消费者在选择产品时提供了有价值的参考。

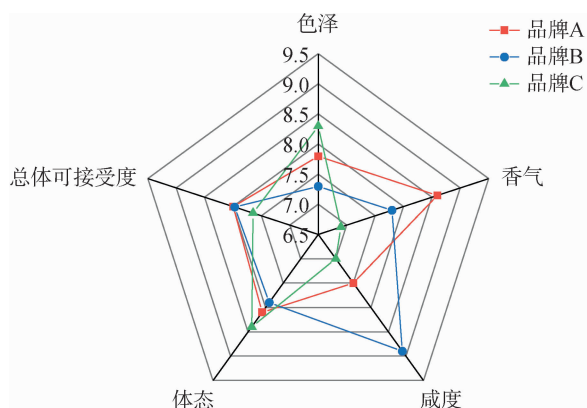


图7 三种品牌松茸酱油感官评定结果

Fig. 7 Sensory evaluation results of three brands of matsutake soy sauce

3 结论

本研究对A、B、C 3种品牌松茸酱油进行了全面的检测与分析,结果显示,3种品牌松茸酱油中总酸、总糖含量存在显著性差异是味道存在差异的原因之一。各品牌酱油在色泽上存在明显不同。GC-IMS分析显示,3种酱油挥发性风味物质类别有相似性,但信号峰体积在不同品牌间有差异;共鉴定出49种挥发性香气成分,涵盖酮类、醇类、醛类、酸类、酯类、萜类、脂环烃及其他挥发性物质,其中醛类、醇类、酯类等香气形成中起关键作用。经指纹图谱分析显示,A品牌酱油含有更多果香味成分;B品牌含有更多呈焦香味和菌菇味的物质;C品牌的总体气味丰富度高于其他两个品牌。多元统计分析证实了3组酱油风味存在组间差异,电子鼻检测到3种品牌松茸酱油整体轮廓较为相似,但B品牌酱油在W1W传感器上的响应值略高于A品牌和C品牌。最后通过感官评价得出A品牌酱油的总体可接受度最高。

参考文献:

[1] 马先红,于森,曹洪峰,等.松茸多糖结构、生物活性及应用研究进展[J].南方农业,2024,18(21):95-100.
[2] 和文婧,黄张君,熊燕飞,等.松茸的活性成分及加工现状[J].食品与发酵科技,2024,60(4):97-103.
[3] 吴相佚.酱油中香气成分的研究进展[J].食品安全导刊,2024(31):144-147.
[4] 吴平,黄立本,肖家捷,等.食品分析[M].北京:中国轻工业出版社,2012:

21-32.
[5] PETCHPOUNG K, SOIKLOM S, SIRI-ANUSORN SAK W, et al. Predicting antioxidant activity of wood vinegar using color and spectrophotometric parameters[J]. *Methods*, 2020, 7: 100783.
[6] 杨尚威,刘传菊,汤尚文,等.基于气相离子迁移谱和电子鼻技术分析核桃挥发性风味物质[J].中国油脂,2021,46(12):127-135.
[7] 丁习林,王桂瑛,邹颖玲,等.基于气相色谱-离子迁移谱结合多元统计分析KCI部分替代NaCl对宣威火腿挥发性风味化合物的影响[J].食品科学,2020,41(24):190-198.
[8] 徐永霞,白旭婷,冯媛,等.基于GC-IMS和化学计量学分析海鲈鱼肉蒸制过程中风味物质的变化[J].食品科学,2021,42(22):270-275.
[9] 高献礼,赵谋明,崔春,等.高盐稀态酱油挥发性风味物质的分离与鉴定[J].华南理工大学学报(自然科学版),2009,37(10):117-123.
[10] FENG Y Z, CAI Y, SUN D X-WATERHOUSE, et al. Reducing the influence of the thermally induced reactions on the determination of aroma-active compounds in soy sauce using SDE and GC-MS/O[J]. *Food Anal Method*, 2017, 10(4): 931-942.
[11] 罗龙娟,高献礼,冯云子,等.中式酱油和日式酱油香气物质的对比研究[J].中国酿造,2011,30(5):150-155.
[12] 王夫杰,鲁维,赵俊平,等.酱油风味及其检测方法的研究进展[J].中国酿造,2010,29(8):1-5.
[13] 张艳芳,陶文沂.低盐固态发酵酱油中挥发性风味物质的分析[J].精细化工,2008,25(3):260-263.
[14] CHO I H, CHOI H K, KIM Y S, et al. Difference in the volatile composition of pine-mushrooms (*Tricholoma matsutake* Sing.) according to their grades[J]. *J Agr Food Chem*, 2006, 54(13): 4820-4825.
[15] ARROYO-MANZANARES N, MARTÍN-GÓMEZ A, JURADO-CAMPOS N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Food Chem*, 2018, 246: 65-73.
[16] ZHANG H Y, PU D D, SUN B G, et al. Characterization and comparison of key aroma compounds in raw and dry porcini mushroom (*Boletus edulis*) by aroma extract dilution analysis, quantitation and aroma recombination experiments[J]. *Food Chem*, 2018, 258: 260-268.
[17] 熊思瑞,王云峰,张智勇,等.木桶发酵酱油挥发性风味物质研究及体外降压活性分析[J].食品工业,2024,45(1):245-253.
[18] 冯云子.高盐稀态酱油关键香气物质的变化规律及形成机理的研究[D].广州:华南理工大学,2015.
[19] YU H, XIE T, XIE J, et al. Characterization of key aroma compounds in Chinese rice wine using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry[J]. *Food Chem*, 2019, 293: 8-14.
[20] 胡晓龙,余苗,王康丽,等.浓香型白酒窖泥微生物群落多样性及理化因素对其影响[J].食品研究与开发,2021,42(2):178-185,204.
[21] LI M Q, YANG R W, ZHANG H, et al. Development of a flavor fingerprint by HS-GC-IMS with PCA for volatile compounds of *Tricholoma matsutake* Singer[J]. *Food Chem*, 2019, 290: 32-39.
[22] 金文刚,赵萍,刘俊霞,等.基于气相-离子迁移色谱结合化学计量学分析大鲢肉烤制过程中挥发性风味成分[J].食品与发酵工业,2021,47(21):231-239.
[23] 欧阳红军,刘义军,袁源,等. HS-SPME-GC-MS结合OPLS-DA分析提取方法对牛油果油挥发性香气化合物的影响[J].南方农业学报,2021,52(3):779-788.
[24] 刘俊霞,赵萍,万小辉,等.大皖肝茶叶水提液脱腥过程中挥发性有机物的动态变化[J].食品与机械,2022,38(3):8-17.
[25] 王昊,李旭,王文君,等.酱油挥发性风味物质与鲜味和咸味跨模式感知交互作用[J].中国酿造,2024,43(1):125-130.
[26] 刘学斌.低共熔溶剂萃取精油分离叔丁醇-水共沸体系的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2022.
[27] 王世丽,朱娟娟,吕畅,等.基于电子鼻和气相离子迁移谱技术分析南北柴胡气味物质差异[J].中华中医药学刊,2025,14(1):134-141.