

基于气相色谱-离子迁移谱法的不同地区驴乳粉挥发性风味物质指纹图谱分析

韩亚平, 苟永桢, 李芬, 马新淼, 任晓璞, 牛希跃, 许倩*

(塔里木大学食品科学与工程学院/新疆特色农产品深加工兵团重点实验室, 阿拉尔 843300)

摘要: **目的** 探究不同地区驴乳粉挥发性风味物质组成及差异。**方法** 采用顶空气相色谱-离子迁移谱法 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 对 5 种驴乳粉的挥发性风味物质进行分析。**结果** 5 种驴乳粉共鉴定出 53 种挥发性风味物质, 主要包括醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、萜烯类、呋喃类和含硫化合物等。喀什产驴乳粉中共鉴定出 48 种挥发性风味物质, 哈密产两种驴乳粉均鉴定出 47 种挥发性风味物质, 山东和昌吉产驴乳粉均鉴定出 40 种挥发性风味物质。2-甲基丙酸只在山东产驴乳粉中检出; 丁酸乙酯只在昌吉和喀什产驴乳粉中检出; 3-甲基-1-丁醇、1-戊醇二聚体和辛酸乙酯只在喀什产驴乳粉中检出, 1-辛醛二聚体、丙酸丁酯、丁酸丁酯和 γ -萜品烯只在哈密产驴乳粉中检出。通过 GC-IMS 指纹图谱可筛选出每个产地驴乳粉的特征风味区域, 主成分分析可将 5 种驴乳粉很好地区分开。**结论** 不同地区驴乳粉其挥发性风味物质种类和含量均存在一定差异。通过 GC-IMS 构建的指纹图谱可以直观地将不同驴乳粉特征风味区域表征出来, 这一研究结果为不同地区驴乳粉风味品质评价和产地鉴别提供理论依据。

关键词: 气相色谱-离子迁移谱法; 驴乳粉; 挥发性风味物质; 指纹图谱; 主成分分析

Fingerprint analysis of volatile flavor compounds in donkey milk powder from different regions based on gas chromatography-ion mobility spectrometry

HAN Ya-Ping, GOU Yong-Zhen, LI Fen, MA Xin-Miao, REN Xiao-Pu, NIU Xi-Yue, XU Qian*

(College of Food Science and Engineering, Tarim University/Production & Construction Group Key Laboratory of Special Agricultural Products Further Processing in Southern Xinjiang, Alar 843300, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the composition and differences in volatile flavor substances of donkey milk powder in different regions. **Methods** Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was employed to analyze the volatile flavor substances of 5 types of donkey milk powder. **Results** A total of 53 volatile flavor substances were identified in the 5 types of donkey milk powder, including alcohols, aldehydes, ketones, acids, esters, terpenes, furans, and sulfur-containing compounds. Donkey milk powder from Kashgar was found to have 48 identified volatile flavor substances, while both types from Hami were identified with 47 volatile flavor substances. Donkey milk powder from Shandong and Changji each exhibited 40 identified volatile flavor substances.

基金项目: 国家自然科学基金项目(31760442)、第一师项目(2022GJJ03)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31760442), and the First Division Project (2022GJJ03)

***通信作者:** 许倩, 博士, 教授, 主要研究方向为畜产品加工及贮藏技术。E-mail: xuqiantaru@126.com

***Corresponding author:** XU Qian, Ph.D., Professor, College of Food Science and Engineering, Tarim University, No.705, Hongqiao South Road, Alar 843300, China. E-mail: xuqiantaru@126.com

2-methylpropionic acid was only detected in Shandong-produced donkey milk powder; butanoic acid ethyl ester was only found in Changji and Kashgar-produced donkey milk powder; 3-methyl-1-butanol, 1-hexanol dimer, and octanoic acid ethyl ester were exclusively detected in Kashgar-produced donkey milk powder, while 1-octanal dimer, butyl acetate, butanoic acid butyl ester, and γ -terpinene were only found in Hami-produced donkey milk powder. The characteristic flavor regions of donkey milk powder from each origin could be screened out by GC-IMS fingerprint patterns, and principal component analysis effectively differentiated the 5 types of donkey milk powder. **Conclusion** Variations exist in the types and concentrations of volatile flavor substances in donkey milk powder from different regions. The fingerprint patterns constructed by GC-IMS visually characterize the distinctive flavor regions of donkey milk powder from different origins, which can provide a theoretical basis for the evaluation of flavor quality and the identification of origin in donkey milk powder from different regions.

KEY WORDS: gas chromatography-ion mobility spectrometry; donkey milk powder; volatile flavor compounds; fingerprint; principal component analysis

0 引言

驴乳粉是以生鲜驴乳为原料,经喷雾干燥或冷冻干燥加工而成的粉状产品。有研究报道,驴乳具有增强免疫力、抗氧化、抗疲劳等作用^[1]。因驴乳产量低,泌乳期短,所以市场上驴乳粉并没有像牛乳粉一样生产量大,品牌众多。目前我国驴乳粉主要产地集中在新疆,内地也有很少一部分。不同产地的驴乳粉受驴品种、饲养方式、气候、水土条件和生产工艺等因素的影响,其品质存在一定差异。而驴乳粉的风味品质直接决定了消费者的接受程度。风味特征在很大程度上由挥发性风味物质决定,它们主要由原料乳中的风味物质及加工过程中乳成分在酶及微生物代谢时产生^[2-3]。挥发性物质风味特征作为驴乳粉风味品质的重要组成部分,特有的挥发性风味物质代表着区域品牌特征,为了提升消费者对区域品牌的信任度和认知度,提升产品竞争力,不同区域驴乳粉品牌优化建设备受重视,因此对不同地区驴乳粉挥发性风味物质差异的研究具有现实意义。食品特征风味物质指纹图谱已作为一种有效的质量控制模式和模拟风味的依据,受到国内外相关学者的普遍关注^[4],以往的研究主要集中在驴乳粉营养成分^[5-7]及医疗保健功能^[8-10]等方面,而对驴乳及驴乳粉挥发性风味物质的研究报道较少。TIDONA 等^[11]采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对驴乳挥发性成分进行了分析,结果表明驴乳挥发性成分主要是酮类、醛类和脂肪酸;白希等^[12]采用同时蒸馏萃取法和固相微萃取法两种方法提取驴乳粉中的挥发性成分,通过 GC-MS 分析,结果表明酸类和芳香类对驴乳粉香气的形成起到重要作用;前人都是对某一地区或品牌驴乳或驴乳粉挥发性风味物质组成进行分析,本研究在对不同地区驴乳粉挥发性风味物质分析的基础上,进一步对比不同地区驴乳粉挥发性风味物质的差异性。

目前乳制品挥发性风味物质检测仍以 GC-MS、电子鼻分析为主流技术^[13-15]。相较于传统的分析技术,本研究采用的气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography ion mobility spectrometry, GC-IMS)具有样品制备简单、灵敏度高、分辨力高和可视化等优点^[16-18]。该项分析技术是近年来挥发性风味物质检测的新兴技术,可根据食品中的特征风味判别食品产地或种类,已广泛应用于酒类^[19-20]、肉类^[21]、果蔬类^[22-23]等挥发性风味物质的分析,再结合主成分分析等化学计量学方法可实现酒类、肉类和果蔬类的种类或产地鉴别。例如,李娟等^[24]、申梦娜等^[25]分别采用 GC-IMS 对不同品牌或类型乳制品的挥发性风味物质进行分析,并基于主成分分析实现了不同产地、品牌、类型乳制品的有效区分。基于此,本研究旨在通过 GC-IMS 获得不同地区驴乳粉挥发性风味物质组成,建立不同地区驴乳粉挥发性风味物质指纹图谱,筛选出可以表征不同地区驴乳粉信息的特征风味物质区域,明确不同地区驴乳粉挥发性风味物质差异,为驴乳粉风味品质评价和产地鉴别提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

收集生产日期相近的 5 种驴乳粉,样品信息详见表 1。

表 1 驴乳粉样品信息
Table 1 Sample information of donkey milk powder

序号	样品编号	产地
1	L1	山东聊城东阿县
2	L2	新疆昌吉呼图壁县
3	L3	新疆喀什岳普湖县
4	L4	新疆哈密伊州区
5	L5	新疆哈密伊吾县

正构酮类(2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮)(分析纯, 北京国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®GC-IMS 联用仪(配有 CTC、PAL、RSI 自动顶空进样装置, 德国 G.A.S mbH 公司); 20 mL 顶空进样瓶(宁波哈迈仪器科技有限公司); WAX 极性色谱柱(30 m×0.53 mm, 1 μm)(美国 RESTEK 公司); YP10001 型十分之一电子天平(上海津平科学仪器有限公司)。

1.3 方法

1.3.1 顶空进样条件

参照李娟等^[24]前处理方法, 有改动。分别称取样品 2.0 g 置于 20 mL 顶空瓶中, 封口。80℃孵育 20 min, 进样针温度 85℃, 孵化转速 500 r/min, 采用自动顶空进样方式, 进样体积 500 μL。

1.3.2 GC-IMS 条件

GC 条件: WAX 极性色谱柱(30 m×0.53 mm, 1 μm); 柱温 60℃; 分析时间 30 min; 载气为 N₂(纯度≥99.999%); 载气流速程序: 初始流速 2 mL/min, 保持 2 min, 8 min 内线性升至 10 mL/min, 10 min 内升至 100 mL/min, 保持 10 min。IMS 条件: 漂移气和载气均为 N₂(纯度≥99.999%); 漂移气流速 150 mL/min; IMS 温度 45℃; 正离子化模式。

1.4 数据处理

目前, GC-IMS 对气味物质的定性主要以正构酮

(C₄~C₉)作为外标, 通过比较各种气味化合物的保留时间和迁移时间, 获得挥发性气味物质保留指数, 根据仪器数据库匹配实现对挥发性物质的定性; 采用系统自带分析软件 LAV (Laboratory Analytical Viewer)中 Reporter 和 Gallery Plot 插件进行图谱的对比分析; 采用 Excel 2010 软件对数据进行统计处理; 采用 Origin 2021 软件作图; 采用 SPSS 23.0 软件对数据进行单因素方差分析。每个样品测定 3 次, 数据表示为平均值±标准偏差。

2 结果与分析

2.1 不同驴乳粉挥发性风味物质分析

根据挥发性物质的保留时间、迁移时间和保留指数, 通过仪器自带软件 LAV 和内置的 NIST 数据库及 IMS 数据库对比, 对样品挥发性风味物质进行定性分析, 采用峰面积归一化法, 计算每种驴乳粉中各挥发性风味物质的相对含量, 结果见表 2。本研究从驴乳粉中共检测到 80 个挥发性物质的信号峰, 由于一种化合物可能会导致多个信号或点(单体和二聚体甚至三聚体), 具体取决于它们的相对含量、反应类型和反应物性质^[26]。由表 2 可知, 5 种驴乳粉定性出 53 种挥发性风味物质, 主要有醇类 11 种、醛类 18 种、酮类 6 种、酸类 5 种、酯类 10 种、萜烯类 1 种、呋喃类 1 种、含硫化合物 1 种。其中, 共有挥发性风味物质 37 种。喀什产驴乳粉中共鉴定出 48 种挥发性风味物质, 哈密产两种驴乳粉均鉴定出 47 种挥发性风味物质, 山东和昌

表 2 不同驴乳粉挥发性风味物质定性分析
Table 2 Qualitative analysis of volatile flavor compounds in different donkey milk powders

序号	化合物名称	保留指数	相对含量/%				
			L1	L2	L3	L4	L5
1	乙醇	936.4	24.52±0.12 ^a	20.00±0.38 ^b	14.39±0.17 ^c	8.67±0.10 ^d	6.97±0.08 ^e
2	1-丙醇单体	1026.8	0.42±0.07 ^a	0.19±0.02 ^c	0.44±0.03 ^a	0.34±0.01 ^b	0.18±0.00 ^e
3	甲基-1-丙醇	1089.8	0.47±0.10 ^a	0.38±0.05 ^a	0.10±0.01 ^b	0.20±0.01 ^b	0.12±0.00 ^b
4	1-丁醇单体	1136.8	2.68±0.11 ^b	0.99±0.02 ^d	1.35±0.06 ^c	3.04±0.16 ^a	2.53±0.04 ^b
5	1-丁醇二聚体	1137.7	1.09±0.11 ^c	0.78±0.01 ^d	0.82±0.03 ^d	2.46±0.06 ^b	2.59±0.07 ^a
6	3-甲基-1-丁醇	1196.5	-	-	0.60±0.08 ^a	-	-
7	1-戊烯-3-醇	1154.6	0.56±0.01 ^d	0.94±0.07 ^b	1.78±0.11 ^a	0.70±0.03 ^c	0.62±0.01 ^{cd}
8	1-戊醇单体	1247.7	-	-	1.95±0.11 ^a	0.50±0.02 ^b	0.39±0.00 ^e
9	1-戊醇二聚体	1244.9	-	-	1.19±0.10 ^a	-	-
10	1-己醇	1366.7	0.09±0.01 ^b	0.09±0.01 ^b	0.19±0.01 ^a	0.09±0.00 ^b	0.06±0.00 ^e
11	4-萜烯醇单体	1590.2	0.26±0.05 ^a	0.23±0.01 ^a	0.24±0.01 ^a	0.15±0.01 ^b	0.14±0.02 ^b
合计	11 种						
12	丙醛单体	773.8	1.57±0.10 ^c	2.08±0.12 ^a	1.35±0.04 ^d	1.80±0.03 ^b	1.47±0.03 ^{cd}
13	丙醛二聚体	774.4	1.25±0.14 ^c	2.83±0.31 ^c	3.71±0.15 ^a	1.95±0.05 ^d	3.18±0.05 ^b
14	丁醛	898.5	0.75±0.04 ^a	0.31±0.01 ^c	0.65±0.06 ^b	0.24±0.01 ^c	0.62±0.00 ^b
15	2-甲基丁醛	916.1	1.56±0.28 ^a	-	0.28±0.03 ^b	0.26±0.01 ^b	0.17±0.01 ^b
16	正戊醛单体	985.5	0.10±0.01 ^c	0.60±0.04 ^a	0.16±0.00 ^b	0.18±0.00 ^b	0.19±0.00 ^b

表2(续)

序号	化合物名称	保留指数	相对含量/%				
			L1	L2	L3	L4	L5
17	正戊醛二聚体	975.7	0.27±0.02 ^d	0.48±0.05 ^c	1.83±0.04 ^a	0.79±0.03 ^b	0.78±0.01 ^b
18	1-己醛单体	1095.9	4.11±0.08 ^b	4.39±0.17 ^a	4.22±0.18 ^{ab}	4.08±0.01 ^b	3.23±0.06 ^c
19	1-己醛二聚体	1091.6	3.32±0.06 ^d	5.10±0.24 ^b	7.58±0.41 ^a	4.49±0.08 ^c	4.39±0.02 ^c
20	(E)-2-戊烯醛单体	1129.4	1.07±0.02 ^c	1.03±0.12 ^c	0.74±0.01 ^d	3.10±0.06 ^a	1.59±0.09 ^b
21	(E)-2-戊烯醛二聚体	1129.4	0.14±0.02 ^c	0.25±0.01 ^b	0.32±0.01 ^a	0.27±0.02 ^b	0.32±0.01 ^a
22	庚醛单体	1173.6	1.09±0.03 ^c	2.60±0.04 ^a	1.19±0.06 ^d	2.18±0.05 ^b	1.86±0.04 ^c
23	庚醛二聚体	1176.2	0.22±0.02 ^c	1.41±0.07 ^a	0.32±0.05 ^d	1.15±0.05 ^c	1.28±0.04 ^b
24	(E)-2-己烯醛	1207.7	0.15±0.03 ^b	0.20±0.01 ^a	0.14±0.01 ^{bc}	0.11±0.01 ^{cd}	0.10±0.00 ^d
25	(E)-2-庚烯醛	1321.8	0.05±0.01 ^b	0.05±0.00 ^b	0.12±0.02 ^a	0.06±0.00 ^b	0.05±0.00 ^b
26	1-辛醛单体	1283.7	0.15±0.01 ^d	0.18±0.01 ^d	0.26±0.02 ^c	0.99±0.03 ^a	0.63±0.01 ^b
27	1-辛醛二聚体	1288.1	-	-	-	0.10±0.00 ^a	0.07±0.00 ^b
28	1-壬醛单体	1408.2	1.27±0.13 ^d	2.07±0.06 ^c	0.62±0.06 ^c	5.13±0.03 ^a	3.91±0.07 ^b
29	1-壬醛二聚体	1409.8	0.28±0.01 ^d	0.39±0.04 ^c	0.21±0.02 ^c	1.23±0.04 ^a	1.00±0.04 ^b
合计	18种						
30	丙酮	809.6	8.94±0.93 ^a	8.42±0.60 ^a	5.48±0.26 ^b	3.95±0.19 ^c	2.92±0.03 ^c
31	2-丁酮单体	898.1	1.17±0.16 ^a	0.83±0.13 ^b	0.42±0.01 ^c	0.67±0.01 ^b	0.35±0.00 ^c
32	2-丁酮二聚体	898.1	1.05±0.00 ^a	0.47±0.03 ^b	0.29±0.04 ^d	0.38±0.00 ^c	0.20±0.00 ^c
33	2-戊酮	973.4	0.36±0.03 ^b	0.27±0.01 ^d	0.66±0.01 ^a	0.34±0.02 ^{bc}	0.31±0.01 ^c
34	1-戊烯-3-酮	1018.2	0.13±0.03 ^{bc}	0.15±0.01 ^b	0.19±0.01 ^a	0.12±0.01 ^{bc}	0.11±0.00 ^c
35	2-庚酮二聚体	1173.8	0.18±0.02 ^d	0.30±0.02 ^b	0.38±0.01 ^a	0.26±0.03 ^c	0.23±0.01 ^c
合计	6种						
36	2-甲基丙酸	1503.7	7.02±0.58 ^a	-	-	-	-
37	乙酸单体	1518.8	6.76±0.52 ^c	16.51±1.51 ^a	6.46±0.65 ^c	9.95±0.52 ^b	9.42±0.33 ^b
38	乙酸二聚体	1516	11.27±0.75 ^a	6.30±0.38 ^b	1.50±0.31 ^c	1.56±0.21 ^c	2.05±0.23 ^c
39	丙酸单体	1665.4	1.15±0.08 ^d	1.75±0.23 ^c	0.91±0.07 ^d	4.87±0.47 ^b	5.48±0.33 ^a
40	丙酸二聚体	1666.8	0.16±0.01 ^{cd}	0.23±0.02 ^{bc}	0.12±0.02 ^d	0.27±0.07 ^b	0.45±0.06 ^a
合计	5种						
41	乙酸乙酯	869.4	0.53±0.01 ^d	0.53±0.05 ^d	7.55±0.63 ^b	2.18±0.05 ^c	8.29±0.07 ^a
42	丙酸乙酯	952.7	-	0.03±0.01 ^b	0.09±0.02 ^a	0.04±0.00 ^b	0.03±0.00 ^b
43	乙酸丙酯	969.8	-	-	0.86±0.10 ^c	3.44±0.03 ^b	3.76±0.06 ^a
44	乙酸丁酯单体	1065.2	0.59±0.01 ^d	1.10±0.07 ^d	2.02±0.17 ^c	2.47±0.15 ^b	2.86±0.05 ^a
45	乙酸丁酯二聚体	1069.4	-	-	11.31±0.32 ^a	1.28±0.13 ^c	6.51±0.33 ^b
46	丁酸乙酯	1032.3	-	0.10±0.00 ^a	0.11±0.02 ^a	-	-
47	丙酸丁酯	1134.9	-	-	-	0.90±0.11 ^a	0.93±0.09 ^a
48	丁酸丁酯	1203.1	-	-	-	1.29±0.14 ^a	1.18±0.07 ^a
49	2-丁烯酸己酯	1223.1	0.10±0.02 ^b	0.28±0.01 ^a	0.12±0.00 ^b	-	-
50	辛酸乙酯	1466.9	-	-	1.06±0.03 ^a	-	-
合计	10种						
51	γ-萜品烯	1229.7	-	-	-	0.51±0.01 ^a	0.43±0.02 ^b
合计	1种						
52	2-戊基呋喃	1219.4	-	-	0.18±0.01 ^a	0.08±0.00 ^b	0.07±0.00 ^b
合计	1种						
53	二甲硫醚	760.5	0.76±0.10 ^c	0.88±0.07 ^c	0.53±0.03 ^d	4.86±0.11 ^a	2.18±0.05 ^b
合计	1种						

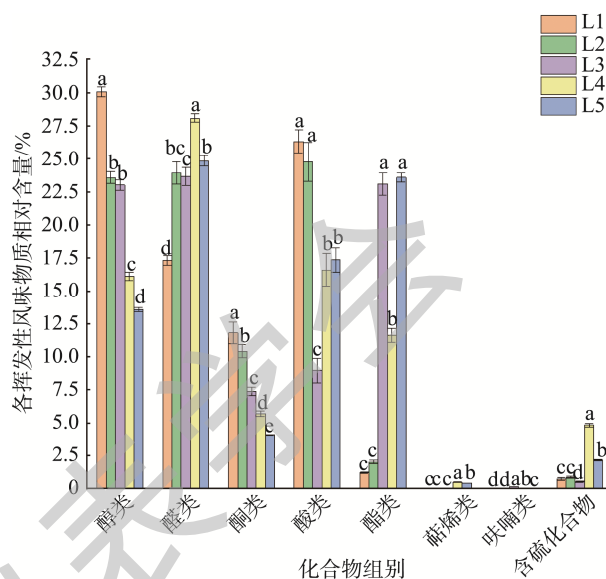
注: -代表未检出; 同行不同字母表示差异显著($P<0.05$), 同行相同字母表示差异不显著($P>0.05$)。

吉产驴乳粉均鉴定出 40 种挥发性风味物质。因为检测方法不同及 GC-IMS 数据库信息不完善, 还有 27 种挥发性物质未定性, 所以本研究鉴定结果与前人研究结果存在一定差异。白希等^[12]采用 GC-MS 测定驴乳粉中挥发性风味物质共 54 种, 其中有 8 种醛类、8 种酮类、3 种醇类、5 种酸类、6 种酯类、15 种烃类、芳香族类 6 种、3 种其他类物质等, 以 C6~C18 化合物为主, 与之相比, 本研究采用 GC-IMS 检测出的 53 种挥发性风味物质以 C4~C10 化合物为主。由此可见, GC-MS 检测出的多为大分子、含量较高的挥发性成分, 但在区分异构分子, 特别是环状异构化合物方面有很大限制, GC-IMS 检测出的多为小分子且挥发性强、含量低的挥发性成分。刘丽丽等^[27]采用 GC-MS 和 GC-IMS 两种技术对凤香型年份基酒挥发性成分进行分析比较, 结果也充分体现了这一点。说明两种技术互相弥补, 可以获得更广泛的检测范围, 得到更加全面的挥发性风味物质信息。

醇类由醛类还原、氨基酸代谢或者乳糖发酵形成^[28], 大多由不饱和脂肪的降解产生。醛酮类主要是脂肪发生氧化反应产生的二次氧化产物^[29]。除乙酸外, 大多数酸类物质源于乳脂的降解^[30]。酯类化合物则主要来源于乳脂肪酸和醇的酯化反应, 尤其是脂肪酸乙酯类物质, 如乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯等, 具有果香、清甜风味, 对于丰富乳制品风味层次, 提高感官品质具有积极作用^[31]。萜烯类是在植物光合作用和一些微生物的作用下合成的, 所以它可能来自于驴的乳腺等机体组织或者驴乳中游离脂肪酸的自动氧化, 也可能来自饲料和牧草^[32-33]。呋喃类物质是一种重要的杂环化合物, 可以通过硫胺素降解、糖裂解反应和美拉德反应产生^[34]。二甲硫醚属于含硫化物, 是乳清蛋白降解的产物^[35]。

由表 2 和图 1 可知, 醇类、醛类和酮类在 5 种驴乳粉中的相对含量均存在显著差异($P < 0.05$), 醇类在 L1 中相对含量最高(30.09%), L5 中相对含量最低(13.60%), 醛类在 L4 中相对含量最高(28.11%), 在 L1 中含量最低(17.34%), 酮类在 L1 中相对含量最高(11.83%), 在 L5 中相对含量最低(4.12%)。其中, 丙酮在酮类中占比最高。醛酮类物质风味阈值低, 对于挥发性风味贡献较大, 是奶粉风味的常见特征组分^[33]。酸类在 L1 中相对含量最高(26.35%), 在 L3 中相对含量最低(8.99%), 其在 L1 与 L2、L4 与 L5 之间差异不显著($P > 0.05$), 但均显著高于 L3 ($P < 0.05$), 酸类物质风味阈值低且风味特征明显, 同样是乳制品中的常见挥发性风味物质^[35]。酯类在 L5 中相对含量最高(23.62%), 在 L1 中相对含量最低(1.22%)。γ-萜品烯在 L1、L2、L3 中均未检出, 而在 L4 与 L5 中含量差异显著($P < 0.05$), 在 L4 中相对含量最高(0.51%)。呋喃类物质 2-戊基呋喃在 L1、L2 中均未检出, 在 L3 中相对含量最高(0.18%), 其在 L3 和 L4、L5 中含量差异显著($P < 0.05$), 其具有芳香味, 通常被

报道为亚油酸的氧化产物^[36], 阈值较低, 对气味有很大的贡献。二甲硫醚在 L4 中相对含量最高(4.86%), 显著高于其他 4 种驴乳粉中的相对含量, 二甲硫醚阈值较低, 是乳粉蔬菜风味的主要贡献者^[37]。



注: 不同字母表示组间具有显著性差异, $P < 0.05$ 。

图 1 不同驴乳粉挥发性风味成分分布

Fig.1 Distribution of volatile flavor components in different donkey milk powders

综上所述, 5 种驴乳粉的风味物质种类和相对含量均存在差异。醇类、醛类、酸类、酯类、酮类等是驴乳粉挥发性风味物质的主要成分, 且在乳粉风味中占比较高。另外, 2-甲基丙酸只在山东产驴乳粉中检出; 丁酸乙酯只在昌吉和喀什产驴乳粉中检出; 3-甲基-1-丁醇、1-戊醇二聚体和辛酸乙酯只在喀什产驴乳粉中检出, 1-辛醛二聚体、丙酸丁酯、丁酸丁酯和 γ-萜品烯只在哈密产驴乳粉中检出, 可以考虑将以上物质作为不同地区驴乳粉标志性风味物质。

2.2 不同驴乳粉 GC-IMS 二维谱图分析

图 2 是 5 种驴乳粉挥发性物质(包含未定性成分)的 GC-IMS 二维俯视图。整个图背景为蓝色, 横坐标 8.0 处红色竖线为反应离子峰(reactive ion peak, RIP)峰(经归一化处理)。纵坐标代表气相色谱的保留时间(s), 横坐标代表离子迁移时间(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 所示, L4 和 L5 中挥发性风味物质种类最多, 两者差异不明显, L3 中挥发性物质种类次之, L1 中的挥发性物质种类最少。另外, 同种挥发性物质在不同驴乳粉中浓度也存在差异。

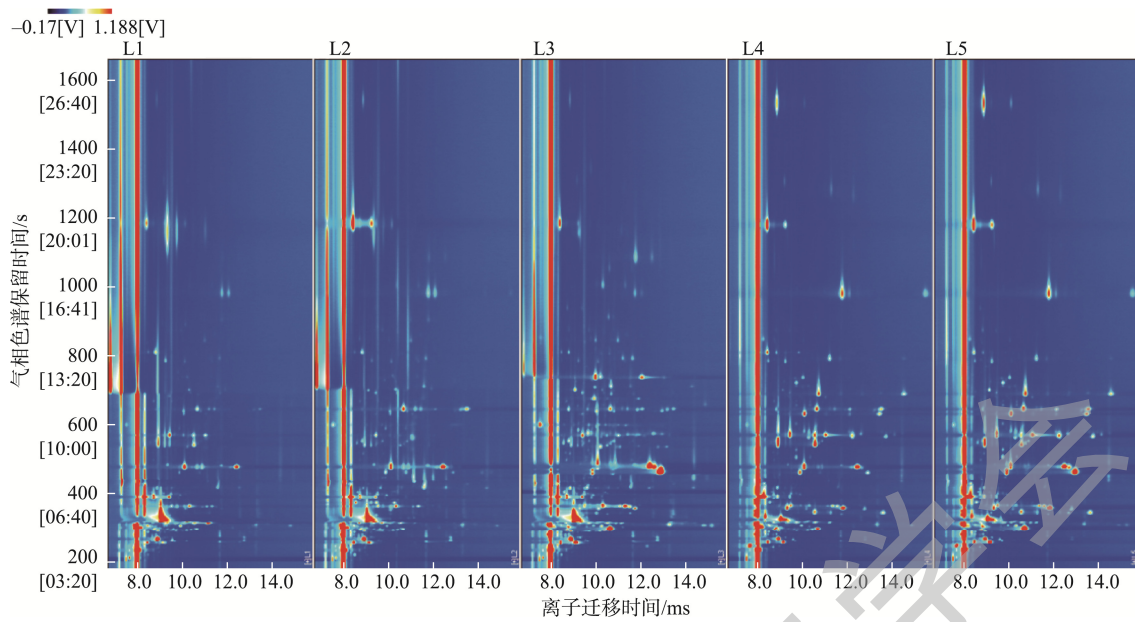


图 2 不同驴乳粉挥发性风味物质 GC-IMS 二维谱图

Fig.2 GC-IMS two-dimensional spectra of volatile flavor compounds in different donkey milk powders

2.3 不同驴乳粉挥发性风味物质指纹图谱分析

图 3 为定性出的 5 种驴乳粉挥发性风味成分所有峰的指纹图谱,可反映驴乳粉挥发性风味物质的共性与差异。图中每一行代表一个样品中选取的信号峰;每一列代表同一挥发性有机物在不同样品中的信号峰,从图中可以看出每个样品的完整挥发性风味物质信息及样品之间挥发性风味物质的差异。由图 3 可以看出,5 种驴乳粉挥发性风味物质分布不同,各自有其特征区域,同时也有共同区域。A 区域为山东产驴乳粉特征风味区域,主要有(从左至右,下同):2-甲基丙酸、2-丁酮单体、2-甲基-1-丙醇、2-甲基丁醛、2-丁酮二聚体等物质。B 区域为昌吉产驴乳粉特征风味区域,主要有:2-丁烯酸己酯、正戊醛单体等物质。D 区域为

喀什产驴乳粉特征风味区域,主要有:乙酸丁酯二聚体、丁醛、(E)-2-己烯醛、1-戊烯-3-醇、丙酸乙酯、1-戊烯-3-酮、1-丙醇单体、丁酸乙酯、正戊醛二聚体、2-庚酮二聚体、3-甲基-1-丁醇、1-戊醇单体、1-戊醇二聚体、2-戊基咪喃、(E)-2-庚烯醛、1-己醇、4-萘烯醇单体、辛酸乙酯等物质。E 区域为新疆哈密伊州区产驴乳粉特征风味区域,主要有:二甲硫醚、1-辛醛单体、1-辛醛二聚体等物质。F 区域为新疆哈密伊吾县产驴乳粉特征风味区域,主要有:1-壬醛二聚体、 γ -萘品烯、乙酸丙酯、丙酸单体、丙酸二聚体、丁酸丁酯、丙酸丁酯等物质。C 区域为其共同风味物质区域,主要有:丙酮、乙醇、1-己醛单体、1-己醛二聚体、丙醛单体等物质。

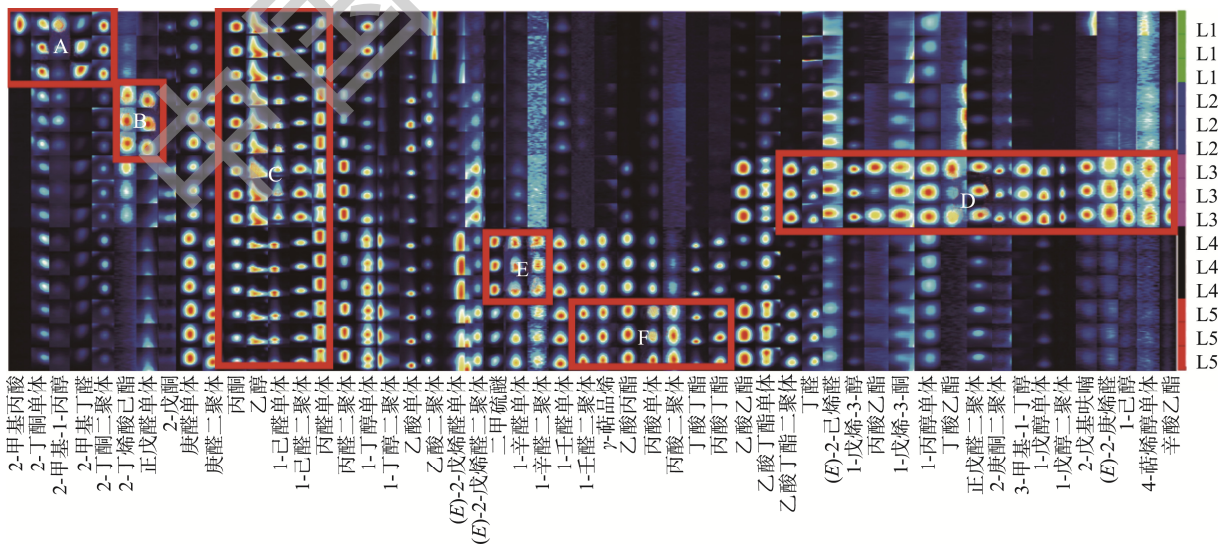


图 3 驴乳粉挥发性风味物质指纹图谱

Fig.3 Fingerprint of volatile flavor compounds in donkey milk powders

2.4 不同驴乳粉挥发性风味物质主成分分析

根据 5 种驴乳粉挥发性风味物质种类及相对含量, 采用 Origin 2021 软件对驴乳粉进行 PCA 处理, 由图 4 可知, PC1 贡献率为 61.8%, PC2 贡献率为 27.9%, PC1 和 PC2 累计贡献率为 89.7%, 表明 PC1、PC2 包含了驴乳粉样品大部分信息, 可以代表驴乳粉挥发性风味物质的主要特征。由图 4 可以看出, 5 种驴乳粉分布在 3 个象限, 其中, L1 和 L2 分布在同一象限, L4 和 L5 分布在同一象限, 且距离较近, 说明 L1 和 L2, L4 和 L5 挥发性风味相近, 而 L3 与其他 4 种驴乳粉相距均较远, 说明挥发性风味差异大。主成分分析可以将 5 种不同的驴乳粉很好地区分开。

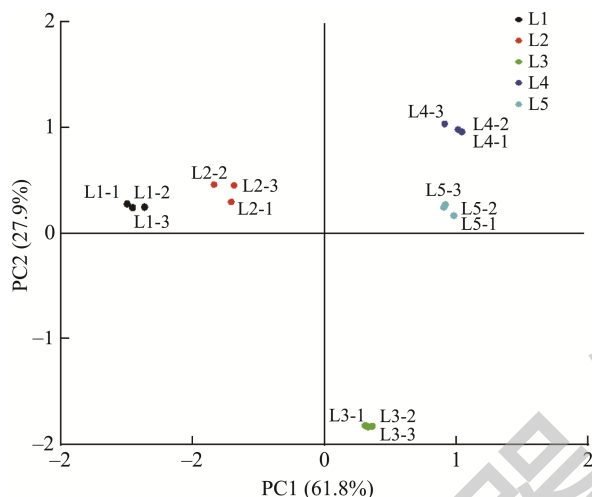


图 4 不同驴乳粉的 PCA 图

Fig.4 PCA diagram of different donkey milk powders

3 结论

本研究采用 GC-IMS 对山东、新疆不同地区的 5 种驴乳粉挥发性风味物质进行检测分析, 共鉴定出 53 种挥发性风味物质, 主要包括醇类、醛类、酮类、酯类、酸类、萜烯类、呋喃类、含硫化合物等, 5 种驴乳粉挥发性风味物质在种类和含量上存在一定差异。构建的 GC-IMS 风味指纹图谱可以直观表征出不同地区驴乳粉所含具体挥发性风味物质种类及含量, 形成“可视化”的风味物质, 筛选出不同驴乳粉挥发性风味物质特征区域。同时测得, 2-甲基丙酸只在山东产驴乳粉中检出; 丁酸乙酯只在昌吉和喀什产驴乳粉中检出; 3-甲基-1-丁醇、1-戊醇二聚体和辛酸乙酯只在喀什产驴乳粉中检出, 1-辛醛二聚体、丙酸丁酯、丁酸丁酯和 γ -萜品烯只在哈密产驴乳粉中检出, 以上物质可以作为不同地区驴乳粉标志性物质。主成分分析也可以较好地区分开 5 种驴乳粉, 表明 GC-IMS 可为不同地区驴乳粉风味品质评价和产地鉴别提供技术支持。

参考文献

[1] 陆东林, 张明. 新疆疆岳驴乳研究进展[J]. 中国乳业, 2013, 41(2): 32-36.

LU DL, ZHANG M. Research progress on Xinjiang Jiangyue donkey milk [J]. China Dairy, 2013, 41(2): 32-36.

[2] 褚中秋, 吕加平, 任星环. 干酪的成熟及其风味物质[C]. 中国乳业科技大会, 2006.

CHU ZQ, LV JP, REN XH. Maturation of cheese and its flavor substances [C]. China Dairy Science and Technology Conference, 2006.

[3] 陈伟, 闫宁环, 郭子燕, 等. SPME/GC-MS 分析比较热处理乳中的挥发性化合物[J]. 中国乳品工业, 2013, 41(2): 21-23, 27.

CHEN W, YAN NH, WU ZY, *et al.* Comparison of volatile compounds in heat treated milk by SPME/GC-MS analysis [J]. China Dairy Ind, 2013, 41(2): 21-23, 27.

[4] 詹萍, 李卫国, 马永光, 等. 风味指纹图谱研究现状及其在食品中的应用[J]. 食品工业科技, 2014, 35(4): 175-179.

ZHAN P, LI WG, MA YG, *et al.* Current status of flavor fingerprint research and its application in food [J]. Sci Technol Food Ind, 2014, 35(4): 175-179.

[5] 贴航, 廖峰, 薛圣然, 等. 冻干驴乳粉全成分分析[J]. 中国乳品工业, 2020, 48(3): 15-19.

TIE H, LIAO F, XUE SR, *et al.* Analysis of all components of freeze-dried donkey milk powder [J]. China Dairy Ind, 2020, 48(3): 15-19.

[6] 何晓瑞, 陆东林, 李景芳, 等. 新疆驴乳粉维生素含量测定[J]. 新疆畜牧业, 2022, 37(1): 29-31, 41.

HE XR, LU DL, LI JF, *et al.* Determination of vitamin content in Xinjiang donkey milk powder [J]. Xinjiang Anim Husb, 2022, 37(1): 29-31, 41.

[7] 尹庆贺, 张明, 周玉贵, 等. 驴乳粉的化学成分和营养价值[J]. 新疆畜牧业, 2022, 37(3): 18-22, 46.

YIN QH, ZHANG M, ZHOU YG, *et al.* Chemical composition and nutritional value of donkey milk powder in Xinjiang animal husbandry [J]. Xinjiang Anim Husb, 2022, 37(3): 18-22, 46.

[8] 孟苓凤, 李海静, 曲洪磊, 等. 驴乳粉对免疫抑制小鼠抗感染的保护作用[J]. 中国畜禽种业, 2022, 18(3): 51-53.

MENG LF, LI HJ, QU HL, *et al.* Protective effect of donkey milk powder on anti infection in immunosuppressed mice [J]. Chin Livest Poul Breed, 2022, 18(3): 51-53.

[9] 廖峰, 樊雨梅, 帖航, 等. 高通量测序技术探究驴乳粉对皮肤细胞的影响[J]. 中国乳品工业, 2022, 50(5): 10-13, 28.

LIAO F, FAN YM, TIE H, *et al.* High throughput sequencing technology to investigate the effect of donkey milk powder on skin cells [J]. China Dairy Ind, 2022, 50(5): 10-13, 28.

[10] 樊雨梅, 赵海晴, 帖航, 等. 驴乳粉修复皮肤屏障作用研究及安全性评价[J]. 中国乳品工业, 2022, 50(10): 30-33, 54.

FAN YM, ZHAO HQ, TIE H, *et al.* Study on the effect of donkey milk powder on repairing skin barrier and its safety evaluation [J]. China Dairy Ind, 2022, 50(10): 30-33, 54.

[11] TIDONA F, CHARFI I, POVOLO M, *et al.* Fermented beverage emulsion based on donkey milk with sunflower oil [J]. Int J Food Sci Technol, 2015, 50(12): 2644-2652.

[12] 白希, 陈艳琦, 刘丛, 等. 同时蒸馏萃取法和固相萃取法提取驴奶粉挥发性风味物质[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2016, 35(1): 40-45.

BAI X, CHEN YQ, LIU C, *et al.* Simultaneous distillation extraction and solid-phase microextraction for the extraction of volatile flavor compounds from donkey milk powder [J]. J Xinjiang Norm Univ (Nat Sci Ed), 2016, 35(1): 40-45.

[13] 艾对, 张富新, 李延华, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法分析羊乳和牛乳中挥发性化合物[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(10): 189-193.

AI D, ZHANG FX, LI YH, *et al.* Analysis of volatile compounds in goat milk and cow milk by headspace solid phase microextraction (SPME) and GC [J]. Food Ferment Ind, 2014, 40(10): 189-193.

[14] 葛丽琴, 孙雪枫, 王远兴. 速溶豆粉、牛奶粉及羊奶粉挥发性成分的比较[J]. 食品工业科技, 2019, 40(10): 248-254.

- GE LQ, SUN XF, WANG YX. Comparison of volatile components of instant soybean powder, cow milk powder and sheep milk powder [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(10): 248–254.
- [15] 宋慧敏, 芦晶, 吕加平, 等. 基于电子鼻和电子舌对牛奶加热程度及风味变化的评价[J]. *中国乳品工业*, 2016, 44(2): 12–15.
SONG HM, LU J, LV JP, *et al.* Evaluation of milk heating degree and flavor change based on electronic nose and electronic tongue [J]. *China Dairy Ind*, 2016, 44(2): 12–15.
- [16] WANGS Q, CHEN HT, SUN BG. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126158.
- [17] GU S, WANG ZH, CHEN W, *et al.* Targeted versus non targeted green strategies based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics for rapid detection of fungal contamination on wheat kernels [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(45): 12719–12728.
- [18] ZHANG XX, DAI Z, FAN XJ, *et al.* A study on volatiles metabolites screening by HS-SPME-GC-MS and HS-GC-IMS for discrimination and characterization of white and yellowed rice [J]. *Cere Chem*, 2020, 97(2): 496–504.
- [19] 李凤林, 向思敏, 李静, 等. 基于顶空-气相色谱-离子迁移谱法分析不同类型精酿啤酒的挥发性香气成分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(7): 305–314.
LI FL, XIANG SM, LI J, *et al.* Analysis of volatile aroma components in different types of craft beer based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(7): 305–314.
- [20] 张萌, 田真, 魏建平, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱法和固相微萃取-气相色谱-质谱法分析6种香型白酒挥发性风味物质[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(5): 226–235.
ZHANG M, TIAN Z, WEI JP, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in 6 flavor types of Baijiu based on gas chromatography-ion mobility spectrometry and solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(5): 226–235.
- [21] 张蓝月, 孙万成, 罗毅皓. 基于气相色谱-离子迁移谱分析不同地区羊肉的挥发性风味化合物[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(10): 265–272.
ZHANG LY, SUN WC, LUO YH. Analysis of volatile flavor compounds in mutton from different regions based on gas chromatography ion migration spectroscopy [J]. *Food Ferment Ind*, 2023, 49(10): 265–272.
- [22] 杨智鹏, 赵文, 魏喜喜, 等. 基于气相离子迁移谱的不同产地枣果挥发性有机物指纹图谱分析[J]. *食品科学*, 2023, 44(6): 285–291.
YANG ZP, ZHAO W, WEI XX, *et al.* Fingerprint analysis of volatile organic compounds in jujube fruits from different regions based on gas phase ion migration spectroscopy [J]. *Food Sci*, 2023, 44(6): 285–291.
- [23] 郭家刚, 杨松, 丁思年, 等. 基于气相离子迁移谱的不同产地生姜挥发性有机物指纹图谱分析[J]. *食品科学*, 2021, 42(24): 236–241.
GUO JG, YANG S, DING SN, *et al.* Fingerprint analysis of volatile organic compounds in ginger from different regions based on gas phase ion migration spectroscopy [J]. *Food Sci*, 2021, 42(24): 236–241.
- [24] 李娟, 任芳, 甄大卫, 等. 气相色谱-离子迁移谱分析乳制品挥发性风味化合物[J]. *食品科学*, 2021, 42(10): 235–240.
LI J, REN F, ZHEN DW, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds dairy products by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Food Sci*, 2021, 42(10): 235–240.
- [25] 申梦娜, 乔海军, 张卫兵, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱的市售酸奶挥发性风味物质差异分析[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(19): 242–249.
SHEN MN, QIAO HJ, ZHANG WB, *et al.* Differential analysis of volatile flavor compounds in commercial yogurts by GC-IMS [J]. *Food Ferment Ind*, 2022, 48(19): 242–249.
- [26] 孟新涛, 乔雪, 潘俨, 等. 新疆不同产区羊肉特征风味成分离子迁移色谱指纹谱的构建[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 218–226.
MENG XT, QIAO X, PAN Y, *et al.* Construction of ion migration chromatography fingerprint spectra for characteristic flavor components of lamb from different production areas in Xinjiang [J]. *Food Sci*, 2020, 41(16): 218–226.
- [27] 刘丽丽, 杨辉, 荆雄, 等. 基于 GC-MS 和 GC-IMS 技术分析凤香型年份基酒挥发性成分[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(23): 318–327.
LIU LL, YANG H, JING X, *et al.* Analysis of volatile compounds in aged fengxiang crude baijiu based on GC-MS and GC-IMS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2022, 43(23): 318–327.
- [28] SANCHEZ LJ, ZHU D, FREW R, *et al.* Optimization of nuclear magnetic resonance and gas chromatography-mass spectrometry-based fingerprinting methods to characterize goat milk powder [J]. *J Dairy Sci*, 2020, 104(1): 102–111.
- [29] SHAHIDI F, ZHONG Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability [J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(11): 4067–4079.
- [30] WANG J, YANG ZJ, WANG YD, *et al.* The key aroma compounds and sensory characteristics of commercial cheddar cheeses [J]. *J Dairy Sci*, 2021, 104(7): 7555–7571.
- [31] HOLLAND R, LIU SQ, CROW VL, *et al.* Esterases of lactic acid bacteria and cheese flavour: Milk fat hydrolysis, alcoholysis and esterification [J]. *Int Dairy J*, 2005, 15(6): 711–718.
- [32] SHIRATSUCHI H, SHIMODA M, IMAYOSHI K, *et al.* Volatile flavor compounds in spray-dried skim milk powder [J]. *J Agric Food Chem*, 1994, 42(4): 984–988.
- [33] 张晓梅, 全令君, 迟雪露, 等. 奶牛乳、水牛乳与牦牛乳的挥发性风味物质分析[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(18): 126–131.
ZHANG XM, TONG LJ, CHI XL, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in cow milk, buffalo milk, and yak milk [J]. *Food Res Dev*, 2017, 38(18): 126–131.
- [34] LEE SM, ZHENG LW, JUNG Y, *et al.* Effects of hydroxy Cinnamic acid on the reduction of furan and α -dicarbonyl compounds [J]. *Food Chem*, 2020, 312: 126085.
- [35] WHETSTINE MEC, DRAKE MA. Flavor of dairy products [M]. Washington DC: ACS Symposium Series, 2007.
- [36] ADAMS A, BOUCKAERT C, VAN LANCKER F, *et al.* Amino acid catalysis of 2-alkyl furan formation from lipid oxidation-derived α , β -unsaturated aldehydes [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(20): 11058–11062.
- [37] 叶美霞, 李荣, 姜子涛, 等. 不同年龄段乳粉的挥发性风味成分分析及其分类预测[J]. *食品科学*, 2022, 43(16): 242–252.
YE MX, LI R, JIANG ZT, *et al.* Analysis, classification and prediction of volatile flavor components in milk powders for different age groups [J]. *Food Sci*, 2022, 43(16): 242–252.

(责任编辑: 郑丽于梦娇)

作者简介



韩亚平, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全质量控制。

E-mail: 313375677@qq.com



许倩, 博士, 教授, 主要研究方向为畜产品加工及贮藏技术。

E-mail: xuqiantaru@126.com