

基于QDA和GC-IMS技术分析不同等级郫县豆瓣 煸炒后风味特征变化

周剑琴^{1,2}, 易宇文^{1,2,3}, 乔明锋^{1,2,3}, 刘阳¹, 姜元华¹, 张振宇¹, 唐英明^{1,2}, 张浩^{1,2,3*}

(1. 四川旅游学院烹饪与食品工程学院, 四川成都 610100) (2. 四川旅游学院川菜人工智能重点实验室, 四川成都 610100) (3. 烹饪科学四川省高等学校重点实验室, 四川成都 610100)

摘要: 为辨别不同等级郫县豆瓣煸炒后风味特征变化, 采用感官定量描述法 (Quantitative Descriptive Analysis, QDA) 和气相色谱-离子迁移谱 (Gas Chromatography-ion Mobility Spectrometry, GC-IMS) 技术探究煸炒后郫县豆瓣化合物变化。结果表明: QDA 分析发现特级豆瓣因含水量低, 煸炒后呈现果香、酒香、麦芽香、焦香, 一、二级豆瓣含水量较高导致其感官评分结果与特级豆瓣差异较大, 但对主体酱香味影响较小。GC-IMS 共检出 45 种化合物, 包括醇类 11 种、醛类 9 种、酯类 8 种、酮类 6 种、烯类 5 种、酸类 2 种、庚烷类 2 种、吡啶、呋喃类各 1 种, 尚有多种未能识别。煸炒后豆瓣中醇类占比从 14% 提高到 37%, 酯类从 2% 提高到 11%, 表明煸炒使豆瓣中的醇类在美拉德反应下被转化、浓缩, 其香味呈现出果香、酒香、麦芽甜香、酸味, 高温煸炒使一些醛类转化为酯类、酮类, 使豆瓣的酱香转化为焦香、脂香。揭示了不同等级郫县豆瓣的含水量对煸炒后豆瓣风味特征产生的显著影响, 该研究为豆瓣深加工和创新开发提供了重要的技术支撑和指导作用。

关键词: 煸炒豆瓣; 定量感官描述; 气相色谱-离子迁移谱技术; 风味化合物; 多元化学分析方法

文章编号: 1673-9078(2025)12-255-264

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.12.1346

QDA and GC-IMS Analysis of Different Grades of Stir-fried Flavor Characteristics of Pixian Douban

ZHOU Jianqin^{1,2}, YI Yuwen^{1,2,3}, QIAO Mingfeng^{1,2,3}, LIU Yang¹, JIANG Yuanhua¹,

ZHANG Zhenyu¹, TANG Yingming^{1,2}, ZHANG Hao^{1,2,3*}

(1.College of Culinary and Food Science Engineering, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China)(2.Sichuan Tourism Institute Sichuan Cuisine Artificial Intelligence Key Laboratory, Chengdu 610100, China)(3.Sichuan Tourism Institute Culinary Science Key Laboratory of Higher Education in Sichuan Province, Chengdu 610100, China)

Abstract: The changes in the flavor characteristics of different grades of Pixian Douban after stir-frying were evaluated using a quantitative sensory descriptive method (QDA) and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS). The QDA analysis revealed that premium Douban possesses a low moisture content and a fruity, winey, malty, and burnt aroma after stir-frying. The

引文格式:

周剑琴, 易宇文, 乔明锋, 等. 基于QDA和GC-IMS技术分析不同等级郫县豆瓣煸炒后风味特征变化[J]. 现代食品科技, 2025, 41(12): 255-264.

ZHOU Jianqin, YI Yuwen, QIAO Mingfeng, et al. QDA and GC-IMS analysis of different grades of stir-fried flavor characteristics of Pixian Douban [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(12): 255-264.

收稿日期: 2024-09-09; 修回日期: 2024-10-29; 接受日期: 2024-10-29

基金项目: 四川省自然科学基金项目 (2022NSFSC0120); 四川省教育厅研究中心项目 (18TD0043); 川菜人工智能重点实验室 (CR23Y09); 烹饪科学重点实验室项目 (PRKX201910); 校级重点项目 (SCTUZD13); 大学生科研项目 (2024XKZ01)

作者简介: 周剑琴 (2004-), 女, 本科生, 研究方向: 食品科学, E-mail: 2017756942@qq.com

通讯作者: 张浩 (1970-), 男, 本科, 讲师, 研究方向: 食品科学, E-mail: 283184500@qq.com

higher water content of the first and second grade Douban led to greater differences in sensory scores compared with extra-grade Douban, but exerted less influence on the main sauce flavor. The GC-IMS detected 45 compounds, comprising 11 alcohols, 9 aldehydes, 8 esters, 6 ketones, 5 alkenes, 2 acids, 2 heptane, 1 pyridine, and 1 furan; however, many compounds remain unidentified. After stir-frying, the proportion of alcohols in the Douban increased from 14% to 37%, and the proportion of esters substantially increased from 2% to 11%. This indicates that stir-frying converts and concentrates the alcohols in the dal in a Maillard reaction. The resulting aroma is fruity, alcoholic, malty, and sour. High-temperature stir-frying results in the conversion of certain aldehydes into esters and ketones, altering the soy sauce flavor of the Douban to a burnt, fatty aroma. This study reveals the remarkable influence of the moisture content of different grades of Pixian bean paste on the flavor characteristics of stir-fried bean paste, providing crucial technical support and guidance for the advanced processing and innovative development of Douban.

Key words: stir-fried Douban; quantitative descriptive analysis; gas chromatography-ion migration spectrometry; flavor compound; multivariate chemical analysis method

郫县豆瓣是以蚕豆、红辣椒、盐和米曲霉为原料^[1], 经过长期的日晒、翻缸、露水滋润, 酿造而成的一种咸辣发酵酱, 在世界“发酵辣椒酱”中独树一帜^[2]。郫县豆瓣烹饪后滋味香辣醇厚、辣椒油呈现红棕色、蚕豆瓣酥香、辣椒酱黏稠, 呈现完美的酱香风味^[3], 是造就川菜特色的主要调味品。郫县豆瓣使用前需要将豆瓣剁碎, 使辣椒与蚕豆在空气中充分融合, 再用四川地区特色菜籽油煸炒豆瓣酱才能更好的释放其香气。按酿造时间区分为特级、一级、二级豆瓣, 其中特级豆瓣酿制时间长达3年以上, 一级豆瓣酿制时间超过1年, 二级豆瓣则是半年时间短期酿制。不同等级的郫县豆瓣风味特色和色泽均差异较大, 煸炒后会呈现出浓郁酱香风味、微辣咸鲜风味、色泽红亮等不同特色, 可以根据需求选择不同等级豆瓣制作菜肴。探究煸炒后不同等级郫县豆瓣风味化合物的差异, 可以明晰豆瓣风味特征差异, 研究可以为即食豆瓣酱开发提供技术支撑, 弥补郫县豆瓣方便预制酱汁开发在不同等级豆瓣风味呈现特征方面的空白。

目前国内外对郫县豆瓣的研究主要集中在对其发酵工艺、微生物、产业现状等^[4-6]方面, 对郫县豆瓣风味特征的相关研究相对较少。曾艳等^[7]分析了传统郫县豆瓣和红油郫县豆瓣发酵过程中风味成分的差异, 马安妮等^[8]研究不同发酵时长对郫县豆瓣酱香味物质的影响。对烹饪加工后郫县豆瓣的风味研究很少, 仅有陈璟等^[9]研究了不同品牌郫县豆瓣香气差异, 缺少不同等级豆瓣煸炒后风味特征的差异性研究, 特别是从烹饪风味呈现角度的相关研究。分子感官技术是在分子水平上利用多学科交叉技术手段揭示复杂体系下食品气味与滋味产生的本质^[10], 将仪器检测与感官评价结合, 分析其中的相关性, 仍是现阶段食品风味研究的重要手段^[11]。最常见的是使用定量感官描述法(QDA)和气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)技术结

合, 采用多元统计分析法可以解析食品风味差异性。

本研究以煸炒后的不同等级郫县豆瓣(特级、一级、二级)为研究对象, 采用QDA和GC-IMS技术结合, 使用主成分分析(Principal Components Analysis, PCA)、相对气味活度值(Relative Odor Activity Value, ROAV)和偏最小二乘法判别分析(Partial least Squares Analysis, PLS-DA)、热图(Heatmap)等多元统计方法, 分析煸炒后不同等级郫县豆瓣风味化合物变化, 筛选出其特征性风味标志物, 期望明确不同等级豆瓣煸炒后呈味特征。研究可以为郫县豆瓣深加工和创新开发提供技术支撑和指导。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售特级、一级、二级豆瓣, 鹃城牌, 四川省郫县豆瓣股份有限公司; 市售精炼熟菜籽油, 山东鲁花集团有限公司。

Flavour Spec 气相色谱-离子迁移谱联用仪, 德国GAS公司; S20 mL顶空瓶, 北京谱朋科技有限公司; BT423S型电子天平, 德国赛多利斯公司(精确到0.01 g); L18-P132破壁机, 广东九阳电器有限公司; AT-380电子测温枪, 广东希玛仪器有限公司; MC-HX2227电磁炉, 美的集团有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

分别取出不同等级郫县豆瓣各200 g, 用刀剁细(川菜大多数时候豆瓣使用前均需要剁细豆瓣, 利于豆瓣风味释放), 分为对照组: 编号A(特级豆瓣)、B(一级豆瓣)、C(二级豆瓣); 煸炒组: 编号D(特级豆瓣)、E(一级豆瓣)、F(二级豆瓣)。对照组中A、B、

C 样品对应煸炒组 D、E、F 样品。

豆瓣样品制备：

对照组：仅把剁细的豆瓣 200 g 与菜籽油 120 mL、清水 60 mL 混合即可。

煸炒组：采用课题组前期多次预试验得到的最佳豆瓣煸炒工艺，在 1 500 W 电磁炉上在小锅内把菜籽油 120 mL 加热至油温 120 ℃，分别放入不同等级剁细的豆瓣 200 g 煸炒 4 min，期间分三次加入共 60 mL 清水（起到不断稀释豆瓣酱、控制油温作用），煸炒到豆瓣酥香，油脂红润即得到豆瓣检测样品，趁热分别装样编号待检；每个样品平行编号检测 3 次。

1.2.2 感官定量描述（QDA）

感官定量描述参考 Chen 等^[12]的方法稍加修改，选 18 位食品相关专业的学生和 3 位烹饪专业教师，先期进行感官定量描述方法培训，参考国标 GB/T16861-1997 豆瓣评分标准^[13]的方法，首先由评鉴小组成员共同确定：酱香、果香、酒香、麦芽香、焦香、酸味作为郫县豆瓣香气描述词。采用 9 分制强度值（1= 极弱~ 极强 =9）进行评分。香气嗅闻参考林洪斌等^[14]的方法，样品随机打乱顺序编号后放入锥形瓶中，每位评鉴员嗅闻、品尝后，使用纯净水清洁口腔气味残留，每个样品间隔 5 min 避免嗅觉记忆误差，结合香气描述词与强度值进行感官定量描述评价。最后将 21 位评鉴员对每个样品平行三次的平均得分作为定量描述结果；感官描述词参考物香气与强度值见表 1。

表 1 感官定量描述词及对应参考物与强度值
Table 1 Sensory quantitative descriptive words and corresponding reference materials

序号	感官描述词	参考物	强度值
1	酱香	日本酱油加水稀释（1:1）的气味	1~9
2	果香	青苹果、香梨熟透的气味	1~9
3	酒香	高粱酒加水稀释（1:5）的气味	1~9
4	麦芽香	麦芽糖加水稀释（1:1）的气味	1~9
5	焦香	微焦的锅巴香气	1~9
6	酸味	食醋加水稀释（1:1）的气味	1~9

1.2.3 气相色谱-离子迁移谱检测（GC-IMS）

参考张浩等^[3]的方法略加修改，样品处理：将 6 个样品分别精确称量 2.0 g，编号待检。每个样品平行 3 次。

进样条件：孵育温度 70 ℃（提高温度使挥发性化合物释出效果更佳），孵育 15 min；进样温度 65 ℃，顶空自动进样 500 μL，转速 500 r/min。

分析条件：使用 MXT-5 金属毛细管气相色谱柱（15 m×0.53 mm×1 μm），色谱柱温度 60 ℃。载气为 N₂（纯度≥99.999%）。载气流量程序：初始流量

2 mL/min，保持 2 min，18 min 内流量匀速升至 100 mL/min，保持 100 mL/min 至 30 min。漂移气流量保持 150 mL/min。IMS 温度 45 ℃。

数据分析：使用 GC×IMS Library Search 软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库进行定性分析、定量采用 C₄~C₉ 正酮标准品匹配对应的半定量报告。

1.2.4 相对气味活度值分析（ROAV）

相对气味活度值（ROAV）是在（Odor Activity Value, OAV）基础上进一步表征食品香气体系关键香气成分的重要手段^[15]，计算公式见（1）

$$ROAV \approx 100 \times \frac{Cri}{C_{stan}} \times \frac{T_{stan}}{Tri}$$
 (1)

式中：

- Cri——某个化合物相对含量，%；
- C_{stan}——最大化合物的相对含量，%；
- T_{stan}——最大化合物文献阈值，μg/kg；
- Tri——某个化合物文献阈值，μg/kg。

1.3 数据处理

采用 Microsoft Office Excel 2019 进行数据统计；采用 Origin 21 绘制雷达图、主成分图；采用仪器自带的 Gallery Plot 绘制二、三维谱图及指纹图谱；采用 SIMCA Version 14.1 进行 PLS-DA 分析处理，采用 Omicstudio.cn 绘制热图。

2 结果与分析

2.1 不同等级郫县豆瓣样品煸炒后感官定量描述结果（QDA）

感官定量描述法（QDA）作为食品感官分析的一种，首先需要确定样品定性描述词，然后进行定量的分析数据^[15]，是食品感官特性风味评价的重要分析方法，具有快捷、直观的优点。将感官定量描述数据做雷达图分析，其结果如图 1 所示，左图可见特级豆瓣煸炒后其果香、酒香、麦芽香、焦香味均显著增加，而豆瓣的酸味显著减少，其酱香变化较小。中间图可见一级豆瓣煸炒后果香、酒香、麦芽香、焦香味均显著增加，酸味减少较多，酱香变化不大。右图可见二级豆瓣煸炒后仅焦香增加，其余豆瓣原有的酸味、酱香变化不大，酒香呈现增加态势。

感官定量描述结果发现，在煸炒过程中，豆瓣和菜籽油由于美拉德反应过程和 Strecker 降解反应带来的焦香气味增加，推测是经由持续的煸炒加热后形成美拉德反应的终产物类黑精褐色色素^[16]，其能够引起味觉强烈的兴趣，增加食物的香味，而在煸炒过程中郫县豆瓣富含的氨基酸和还原糖降解产生大量的醛类

化合物，进而导致果香、酒香、麦芽香风味显著变化，推测是在水合环境下，Strecker 降解过程中游离态的糖类和氨基酸降解而产生的大量醛类香味化合物^[17]。

QDA 分析评价总体可见，特级豆瓣因含水量最低，煸炒后感官评分呈现出果香、酒香、麦芽香、焦香味评分显著较高，豆瓣酸味减少，酱香味变化小。一级、二级豆瓣因含水量较特级豆瓣高，导致感官评分明显较特级豆瓣低，酱香味均变化不大。研究结果表明豆瓣含水量会影响豆瓣煸炒后风味的形成，但是其具体风味的形成需结合化合物的呈味特征进行分析。

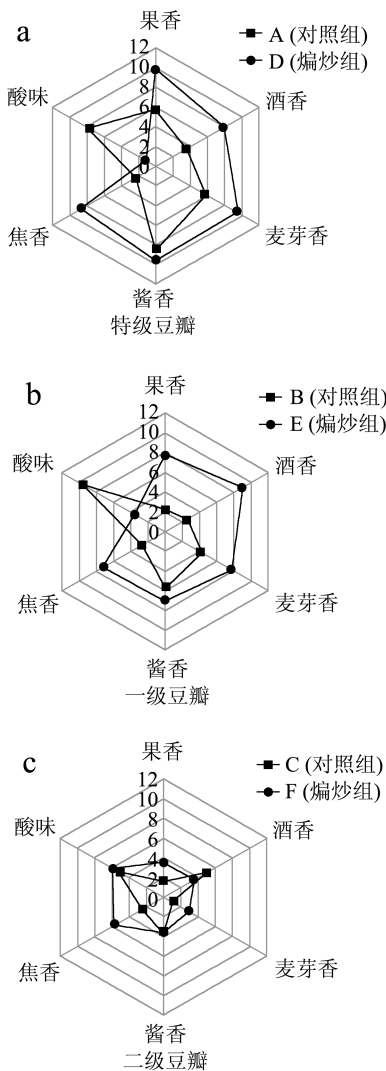


图 1 不同等级豆瓣煸炒后感官定量描述结果雷达图

Fig.1 Radar chart of sensory quantitative description results after stir frying different grades of Douban

注：(a) 特级豆瓣 2 个样品对比图，(b) 一级豆瓣 2 个样品对比图，(c) 二级豆瓣 2 个样品对比图。

2.2 煸炒后不同等级郫县豆瓣GC-IMS图谱分析

气相色谱-离子迁移谱可以生成可视化直观图谱，可以直观表征化合物相对浓度变化。图 2a 是三维图谱，

纵坐标表示保留时间 (Retention Time, Rt)，横坐标表示漂移时间 (Drift Time, Dt)，左侧红色垂直线表示反应离子峰 (Reactive Ion Peak, RIP)，反应离子峰两侧的每一个点代表一种挥发性成分有机物^[18]，白色表示该挥发性物质浓度较低，红色表示该挥发性物质浓度较高，图中点的颜色越深则表示其挥发性物质浓度越大，随着保留时间以及漂移时间的变化，郫县豆瓣样品之间的峰强度略有差异，化合物浓度有明显变化，表明郫县豆瓣煸炒后化合物浓度含量差异较明显。

图 2b 是二维图谱，可见大部分化合物保留时间都在 400~1 200 s 范围区域之内，漂移时间都在 1~2.5 ms 之间。其中 B、C 样品所含的挥发性风味物质较多，而 A、D 样品中所含挥发性化合物较少。检测发现郫县豆瓣样品化合物二维图反应离子峰强度存在较大差异，表明煸炒后不同等级郫县豆瓣挥发性物质浓度存在较大差异。

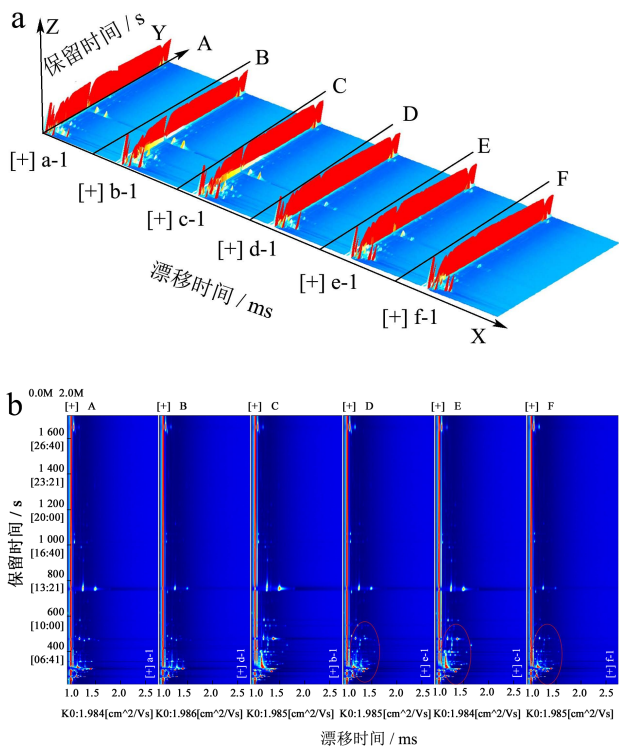


图 2 不同等级郫县豆瓣 GC-IMS 二、三维谱图

Fig.2 GC-IMS two-dimensional spectra of different grades of Pixian Douban

注：a 为三维谱图；b 为二维谱图。

2.3 煸炒后不同等级郫县豆瓣GC-IMS化合物定性、定量结果

为进一步探究煸炒后不同等级郫县豆瓣中的挥发性风味物质的差异性，将 GC-IMS 检测结果与 GC-IMS 数据库进行比对，从而对挥发性化合物进行定

性分析，定量分析采用半定量结果报告，其结果见表3。GC-IMS共检测出45种化合物，包含醇类11种、醛类9种、酯类8种、酮类6种、烯类5种、酸类2种、庚烷类2种、吡啶类以及呋喃类各1种，其中包含一些化合物的单聚体以及二聚体。这些挥发性化合物共同组成了郫县豆瓣的独特风味。其中醇类占比15%~38%，醛类占比10%~26%，酯类占比2%~11%，酮类占比4%~9%，烯类占比1%~4%，酸类占比12%~23%，庚烷类占比19%~28%，吡啶类占比1%~2%。

醇类是脂肪氧化分解或羰基化合物还原产生，是构成郫县豆瓣风味的重要成分，其主要呈现出令人愉快的香味和甜味，醇类与酸类的酯化反应，促进郫县豆瓣酯香的产生。含量最高的醇类是异戊醇、异丁醇、1-戊烯-3-醇，呈现酒香和麦芽香，但在煸炒加热过程中逐渐减少。苯乙醇在郫县豆瓣样品以及煸炒加工后的豆瓣样品中均未检测到，可以推断是样品处理时均添加有较多的水和油，混合过程中被氧化和水合环境影响下降解为其他化合物。曾艳等^[7]的研究结果也认为豆瓣发酵后期苯乙醇被氧化为其他物质，而红油豆瓣氧化程度更高。

酯类一般由醇类物质酯化产生，作为郫县豆瓣中种类最为丰富的组分，其主要能够掩盖游离脂肪酸对郫县豆瓣带来的不愉快气味，并能够赋予郫县豆瓣特殊的酯香。研究表明，酯类即便在很低含量下仍对食品香味起重要作用^[19]，其中异戊酸乙酯是含量最高的

酯类，能够赋予豆瓣果甜香，此外还有具有果甜香的2-甲基丁酸乙酯以及具有苹果香的戊酸乙酯。

醛类是构成郫县豆瓣香味的主要成分，其不仅赋予香气的能力强，且香气持续时间长、自身性质较为稳定，具有果香、肉香以及花香。研究表明醛类物质是挥发性化合物中阈值较低的化合物^[20]，含有青草香气以及脂肪香气，由此推测豆瓣具有青草香气以及脂肪香气。其中2-甲基丁醛是含量较高的醛类，可以赋予煸炒后的豆瓣烘烤香，(E)-2-庚烯醛使煸炒后豆瓣呈现肉类香气。

酮类来源于脂类的氧化降解产物，且其香气阈值较高，对豆瓣的挥发性风味贡献主要是奶油、黄油香气，以及酮类带来的刺鼻气味，一些源自郫县豆瓣中蚕豆瓣子的豆腥味。

酸类一定程度上能够调节郫县豆瓣的整体呈味风格，且是合成酯类物质的前提，但积累过量易产生令人不愉悦的刺激性酸性气味^[21]，其中醋酸呈现典型的酸味。吡啶类物质和呋喃类物质占比较少，对郫县豆瓣整体风味影响略低。

总的来看，煸炒前后豆瓣中的醇类占比从14%提高到37%，酯类从2%显著提高到11%，充分说明煸炒使郫县豆瓣大量的醇类在美拉德反应下被转化、浓缩，其香味也呈现出水果香气、酒香、麦芽甜香、酸味和青草的气味，高温煸炒还使一些醛类转化为酯类、酮类，将郫县豆瓣的酱香转化为焦香、脂香，而这些变化均和煸炒时温度与水分含量变化相关。

表3 煸炒后豆瓣GC-IMS化合物相对含量和呈现香气

Table 3 Relative content and aroma presentation of GC-IMS compounds in stir fried Douban

化合物	CAS#	保留指数 RI	保留时间 Rt/s	迁移时间 Dt/ms	样品相对含量/%						香气描述
					A	B	C	D	E	F	
醋酸 (M)	64-19-7	1 511.6	1 667.617	1.058	13.08	10.86	12.51	18.53	16.11	18.24	酸味
醋酸 (D)	64-19-7	1 510.1	1 663.212	1.158	1.92	1.80	1.86	3.18	3.64	3.73	酸味
糠醛	98-01-1	1 500.8	1 635.315	1.087	1.36	1.36	0.78	2.74	2.10	1.41	杏仁、面包、咖啡香
3-乙基吡啶	536-78-7	1 421.0	1 395.984	1.111	1.34	0.72	0.83	1.32	0.80	0.98	NF
萜品油烯	586-62-9	1 285.4	986.354	1.205	1.13	0.60	0.71	0.21	0.15	0.16	蜜香、松木、柑橘香
正戊醇	71-41-0	1 263.6	913.471	1.253	14.12	11.75	11.53	9.30	10.35	7.11	苦杏仁味
3-甲基-3-丁烯-1-醇	763-32-6	1 268.0	928.047	1.165	8.13	11.08	8.45	2.73	5.02	2.08	NF
异戊醇 (M)	123-51-3	1 216.4	756.043	1.246	0.26	0.14	0.12	0.19	0.14	0.12	威士忌、麦芽、烧焦
异戊醇 (D)	123-51-3	1 215.3	752.156	1.489	0.70	0.93	0.93	0.33	0.32	0.30	威士忌、麦芽、烧焦
正丁醇 (M)	71-36-3	1 150.1	579.816	1.180	1.39	2.16	2.16	0.71	0.81	0.87	溶剂气味
正丁醇 (D)	71-36-3	1 148.1	575.285	1.383	4.25	3.66	4.15	2.19	3.87	3.37	溶剂气味

续表3

化合物	CAS#	保留指数 RI	保留时间 Rt/s	迁移时间 Dt/ms	样品相对含量/%						香气描述
					A	B	C	D	E	F	
异丁醇 (M)	78-83-1	1 102.2	471.717	1.171	1.94	5.61	4.74	0.52	1.99	1.24	酒、溶剂、苦味
异丁醇 (D)	78-83-1	1 102.5	472.365	1.372	0.45	0.26	0.27	0.33	0.28	0.21	酒、溶剂、苦味
正己醛 (M)	66-25-1	1 098.8	463.95	1.275	1.56	1.03	1.23	1.43	1.38	0.98	青草香、脂肪
正己醛 (D)	66-25-1	1 098.8	463.95	1.557	0.22	0.71	0.62	0.17	0.12	0.15	青草香、脂肪
正戊醛 (M)	110-62-3	997.4	345.475	1.184	0.48	0.17	0.20	0.41	0.14	0.23	刺激性气味
正戊醛 (D)	110-62-3	996.7	344.671	1.419	0.78	0.57	0.60	0.62	0.85	0.91	刺激性气味
1-戊烯-3-酮 (M)	1629-58-9	1 031.7	384.874	1.081	2.07	0.75	0.90	3.35	1.60	1.47	鱼, 刺鼻
1-戊烯-3-酮 (D)	1629-58-9	1 030.8	383.802	1.317	1.01	0.33	0.33	0.94	0.81	0.46	鱼, 刺鼻
2,2,4,6,6-五甲基庚烷 (M)	13475-82-6	947.0	315.725	1.139	13.61	16.51	17.94	8.86	12.50	19.00	NF
2,2,4,6,6-五甲基庚烷 (D)	13475-82-6	924.6	302.861	1.399	8.87	3.84	4.47	13.70	7.41	8.16	NF
丁醛 (M)	123-72-8	857.3	264.27	1.111	2.22	1.77	1.10	4.24	3.12	2.83	NF
丁醛 (D)	123-72-8	848.0	258.944	1.281	0.68	0.32	0.53	0.72	0.39	0.65	刺鼻气味
2-丁酮 (M)	78-93-3	914.9	297.329	1.060	0.13	0.54	0.81	0.08	0.15	0.28	乙醚气味
2-丁酮 (D)	78-93-3	912.4	295.86	1.243	8.03	5.81	4.43	12.96	10.50	11.79	乙醚气味
乙酸乙酯 (M)	141-78-6	898.3	287.779	1.093	1.49	0.97	1.27	2.04	1.36	1.20	强烈果香、酒香
乙酸乙酯 (D)	141-78-6	898.3	287.779	1.333	1.31	0.79	0.91	1.97	0.99	1.40	强烈果香、酒香
正己醇	111-27-3	1 364.3	1 226.019	1.332	0.55	0.30	0.41	0.36	0.66	0.87	NF
(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	1 326.3	1 112.174	1.252	0.22	3.15	3.48	0.06	2.53	2.74	肥皂、脂肪、杏仁
3-羟基-2-丁酮 (M)	513-86-0	1 293.6	1 013.574	1.069	0.44	0.42	0.49	0.41	0.34	0.34	黄油、奶油
3-羟基-2-丁酮 (D)	513-86-0	1 293.3	1 012.594	1.325	0.34	0.35	0.36	0.66	0.49	0.46	黄油、奶油
3-萜烯 (D)	13466-78-9	1 133.2	541.738	1.300	2.22	1.60	1.34	1.39	1.59	1.46	柠檬、树脂
3-萜烯 (M)	13466-78-9	1 133.8	542.997	1.215	0.40	0.35	0.24	0.28	0.32	0.28	柠檬、树脂
异戊酸乙酯 (M)	108-64-5	1 077.3	437.208	1.255	0.42	2.38	3.00	0.39	2.36	1.23	果甜香
异戊酸乙酯 (D)	108-64-5	1 071.8	430.912	1.651	0.13	0.90	0.46	0.12	0.44	0.17	果甜香
2-蒎烯	80-56-8	996.7	344.596	1.305	0.35	1.34	0.63	0.36	1.44	0.49	松、松节油
2-乙基呋喃	3208-16-0	973.5	330.944	1.311	0.20	0.96	1.26	0.25	0.68	0.30	橡胶味、辛辣味
β -蒎烯	127-91-3	1 123.3	519.278	1.221	0.06	0.33	0.40	0.08	0.20	0.22	树脂香、松木、草香
2-甲基丁酸乙酯 (M)	7452-79-1	1 056.7	413.612	1.249	0.14	0.28	0.39	0.14	0.20	0.18	果甜香
2-甲基丁酸乙酯 (D)	7452-79-1	1 054.9	411.468	1.647	0.19	0.68	0.94	0.20	0.53	0.36	果甜香
1-戊烯-3-醇	616-25-1	1 165.1	613.728	0.940	0.10	0.16	0.25	0.12	0.11	0.13	黄油, 刺激性
2-甲基丁醛	96-17-3	920.9	300.776	1.160	1.02	0.60	0.70	0.80	0.51	0.59	烘烤香
2-丁醇	78-92-2	1 031.1	384.136	1.148	0.16	0.30	0.39	0.11	0.24	0.45	NF
戊酸乙酯	539-82-2	1 147.7	574.539	1.263	0.14	0.59	0.64	0.12	0.14	0.14	苹果香
正己酸乙酯	123-66-0	1 194.0	681.215	1.339	0.38	0.25	0.27	0.41	0.33	0.27	果香

注: NF 表示未查到, 香气描述来源于 <https://www.femaflavor.org/flavor-library/> 网站; 表中 M 与 D 代表单聚体和双聚体。

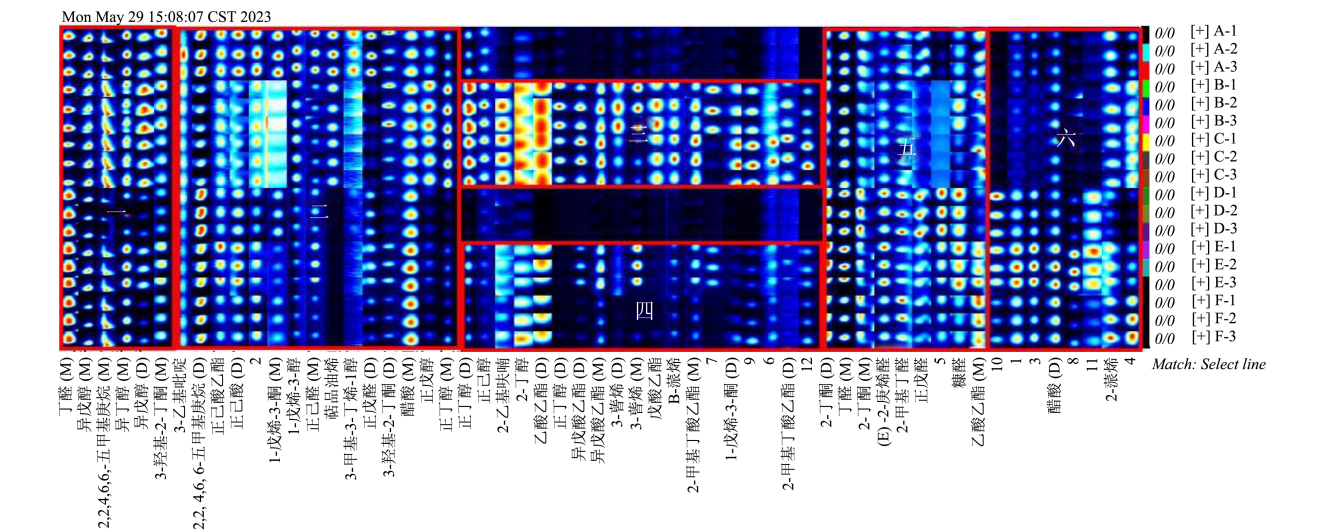


图 3 不同等级郫县豆瓣 GC-IMS 指纹谱图

Fig.3 GC-IMS fingerprint spectra of different grades of Pixian Douban

2.4 煸炒后不同等级郫县豆瓣GC-IMS指纹图谱分析

图 3 是郫县豆瓣不同等级样品 GC-IMS 指纹图谱，其能直观地看出每种样品的完整挥发性化合物信息，清晰比较不同等级郫县豆瓣样品间的挥发性成分差异。图中每三行代表一个煸炒后郫县豆瓣样品中所含的挥发性化合物，每列表示样品之间同一种挥发性化合物的对比。颜色深浅程度代表挥发性化合物的浓度含量，颜色越亮，浓度含量越高。如图 3 所示，煸炒后郫县豆瓣不同样品之间存在明显差异，不同等级郫县豆瓣样品各有属于自己的特征区域，这些特征区域中所含的挥发性化合物可能不同等级郫县豆瓣样品的挥发性风味具有显著差异的原因。根据其化合物变化趋势划分为六个区域：

- 一区明显可见是郫县豆瓣所有样品共有化合物区域；
- 二区明显可见对照组样品 A、B、C 化合物浓度相对于煸炒后的样品浓度明显降低，说明这一区域化合物在煸炒后浓度显著减少，推测是在高温下转化为其他化合物，仅有醋酸（M）、2,4,6 五甲基庚烷（D）煸炒后浓度增加；
- 三、四区可见化合物浓度含量非常高，可以确定是样品处理时均添加的水和油，混合过程被氧化和水合环境影响下大量降解为其他化合物，这一现象在样品 B、C 特别明显，而 A 样品特级豆瓣这一区域的化合物浓度本来较低，所以表现不显著；
- 五、六区可见是参照组样品的大量化合物在高温煸炒后，浓度相对增加区域，表明煸炒后这一区域化合物变化最明显。

2.5 郫县豆瓣中关键性化合物主成分分析（PCA）

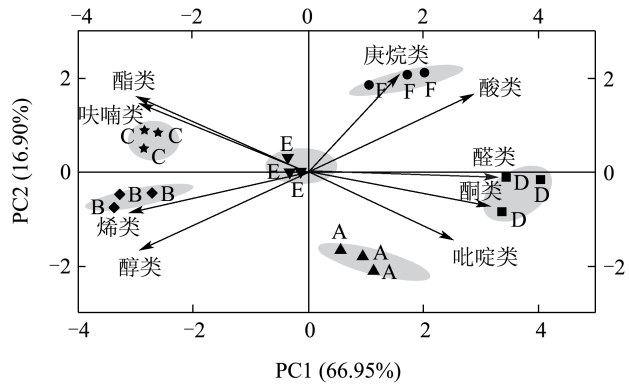


图 4 不同等级郫县豆瓣主成分分析图

Fig.4 Principal component analysis of Pixian Douban of different grades

为进一步研究煸炒对郫县豆瓣化合物变化的影响，采用 GC-IMS 检测得到的挥发性化合物相对含量进行主成分分析。主成分分析（PCA）是一种基于多元统计的检测方法，用于分析带有定量及变量的多维数据集^[22]，当 PC1 的贡献率远超出 PC2 的贡献率时，其样品距横坐标距离越大，其差异性越大^[23]。图 4 可见 PC1 贡献率为 66.95%，PC2 贡献率为 16.90%，累计贡献率为 83.85%，其说明有大量有效信息存在于第一主成分中。其中：

- 特级豆瓣对照组（A 样品）与煸炒组（样品 D）均位于第四象限，煸炒后 D 样品显著靠近醛类和酮类，表明煸炒会使特级豆瓣风味特征更佳突出；
- 一级豆瓣参照组（B 样品）与对照组（样品 E）分别位于第三象限，可见煸炒后 E 样品风味相对差异

较小，表明煸炒对一级豆瓣风味特征影响较弱；

二级豆瓣参照组（C 样品）与对照组（样品 F）分别位于第二、一象限，可见煸炒后 F 样品靠近庚烷类、酸类，表明煸炒对二级豆瓣风味特征改变最大。

2.6 不同等级郫县豆瓣的挥发性化合物ROAV分析

GC-IMS 能检测出分子小且含量较低的挥发性物质，从而更详细分析出挥发性风味特征^[24]。ROAV 是挥发性化合物质量浓度与其香气阈值的比值，可以评估化合物对样品香气的贡献度^[15]。将化合物相对含量与 ROAV 值对比分析能够更全面地鉴定不同等级郫县豆瓣样品中具有主要贡献的挥发性化合物。ROAV > 1 的化合物分别是醋酸（M）、1-戊烯-3-酮（D）、丁醛（M）、2-甲基丁醛、醋酸（D）、异戊醇（M）、异戊醇（D）、异丁醇（M）、丁醛（D）、戊酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯（M）、正己醇等共计 12 种，是对样品香气有主要贡献挥发性化合物。相对气味活度值影响变化最大的是呈现的刺鼻气味和鱼腥味的 1-戊烯-3-酮从 9.86 降至 4.38，大幅降低；呈现刺鼻气味的丁醛（M）从 53.87 降至 27.21，影响幅度较大；呈现烘烤香气的 2-甲基丁醛从 52.12 降至 39.12；呈现酸味的醋酸（D）从 14.69 升至 17.14。

总的来看 ROAV 值影响变化最明显的化合物是：丁醛（M）、1-戊烯-3-酮、2-甲基丁醛、醋酸（D），这些化合物使煸炒后的郫县豆瓣呈现的风味特征变化的影响力是较大的。

2.7 不同等级郫县豆瓣样品煸炒后化合物热图聚类结果分析

聚类热图能够直观观察出样品成分的分布和相对丰度^[25]，也能很好地显示出不同样本之间相关性以及直观地反映出性状间的关联度^[26]。将化合物相对含量与计算的 ROAV 值>1 的 6 种样品分别作为 X、Y 轴进行相关性分析，其结果如图 5 所示。图中方块图形颜色的深浅代表不同相关性的大小，不同的颜色以及右上的数字代表不同的相关性，红色代表样本性状间呈正相关，红色越深代表相关性越大，蓝色代表负相关，同样颜色越深则说明样本性状间相关性则越大，白色则说明相关性越小。可见 2-甲基丁醛、丁醛（D）、异丁醇（M）以及异戊醇（D）显著正相关，而醋酸 -D、丁醛（M）则为负相关性。相关性分析能够确认不同等级郫县豆瓣相对含量与 ROAV 值存在明显相关性，表明实验数据分析有效，聚类热图可以很好的观察出煸炒对郫县豆瓣的影响。

表 4 煸炒后郫县豆瓣关键化合物相对气味活度值
Table 4 Relative odor activity of key compounds in Pixian Douban after stir-frying

化合物	阈值/ (μg/kg)	香气描述	样品相对含量 /%						样品 ROAV 值					
			A	B	C	D	E	F	Ra	Rb	Rc	Rd	Re	Rf
醋酸（M）	0.01	酸味	13.1	10.86	12.51	18.53	16.11	18.24	100	100	100	100	100	100
醋酸（D）	0.01	酸味	1.92	1.8	1.86	3.18	3.64	3.73	14.69	16.6	14.84	17.14	22.56	20.42
异戊醇（M）	0.061	威士忌、麦芽、烧焦	14.1	11.75	11.53	9.3	10.35	7.11	17.76	17.76	15.11	8.26	10.53	6.43
异戊醇（D）	0.061	威士忌、麦芽、烧焦	8.13	11.08	8.45	2.73	5.02	2.08	10.23	16.75	11.08	2.44	5.11	1.9
异丁醇（M）	0.033	酒、溶剂、苦味	4.25	3.66	4.15	2.19	3.87	3.37	9.9	10.21	10.04	3.61	7.29	5.62
2-甲基丁醛	0.001	烘烤香	0.68	0.32	0.53	0.72	0.39	0.65	52.12	29.56	42.28	39.12	23.87	35.71
1-戊烯-3-酮（D）	0.001	鱼，刺鼻	0.13	0.54	0.81	0.08	0.15	0.28	9.86	49.59	65.24	4.38	9.58	15.95
丁醛（M）	0.013	刺鼻气味	8.03	5.81	4.43	12.96	10.5	11.79	47.39	41.18	27.21	53.87	50.18	49.73
丁醛（D）	0.013	刺鼻气味	1.49	0.97	1.27	2.04	1.36	1.2	8.79	6.86	7.81	8.48	6.5	5.08
正己醇	0.034	NF	0.44	0.42	0.49	0.41	0.34	0.34	1	1.13	1.14	0.65	0.61	0.55
2-甲基丁酸乙酯（M）	0.016 5	果甜香	0.19	0.68	0.94	0.2	0.53	0.36	0.9	3.77	4.57	0.65	2.01	1.2
戊酸乙酯	0.005 8	苹果香	0.14	0.59	0.64	0.12	0.14	0.14	1.86	9.43	8.79	1.14	1.53	1.29

注：相对气味活度阈值数据来源于《化合物嗅觉阈值汇编》，化合物风味描述数据来源于参考文献，阈值单位为（μg/kg）。仅列出 ROAV 值大于 1 的化合物。

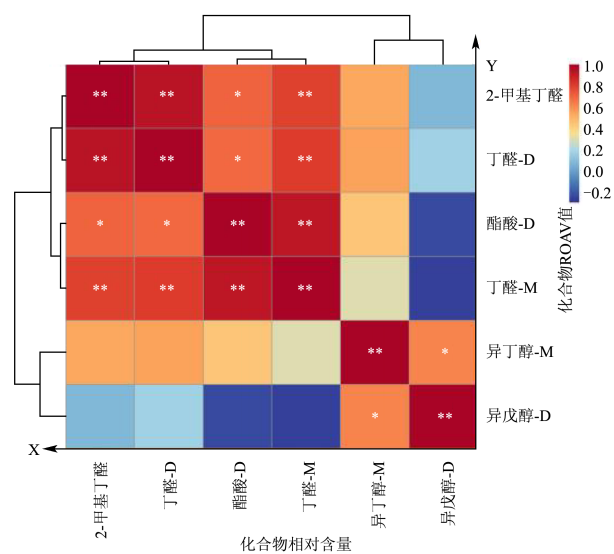


图 5 不同等级郫县豆瓣聚类热图

Fig.5 Clustering heat map of Pixian Douban of different grades

2.8 偏最小二乘法判断分析（PLS-DA）

偏最小二乘法是有监督模式统计分析方法，先将数据进行降维，实现复杂数据的直观化可视化及判别分析和预测^[27]，再对其模型进行验证。有监督的 PLS-DA 有助于高维数据可视化、分析潜在风味物质。结果如图 6 所示，以挥发性化合物相对含量为自变量 X，相对气味活度值为因变量 Y，随机改变分类变量的排列顺序建立相应的模型， $R^2X=0.991$ ， $R^2Y=0.957$ ， $Q^2=0.894$ 证明新建模型具有较好的预测能力和数据解析能力^[28]，可以用于区分化合物差异，为进一步验证所建立模型合理性，通过外部置换检验对新建模型进行 200 次验证检验， $R^2=(0.0, 0.267)$ ， $Q^2=(0.0, -0.602)$ ，一共 6 组模型进行拟合验证， R^2 数值均位于 0 横轴上方， Q^2 回归线截距是负值，说明该模型有效且不存在过拟合现象，模型稳定性较好。

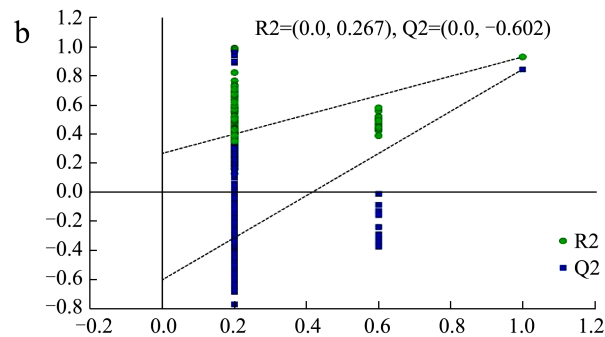
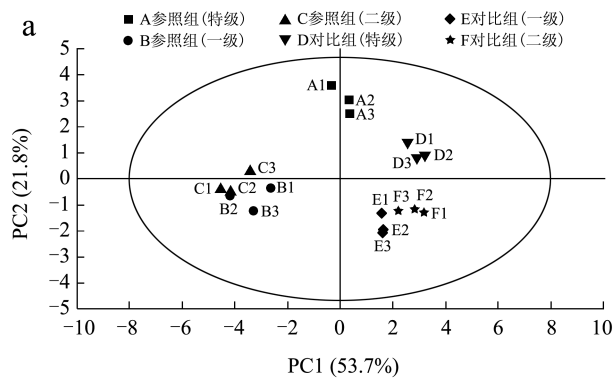


图 6 不同等级郫县豆瓣偏最小二乘法模型验证图

Fig.6 Partial least square model verification diagram of Pixian Douban of different grades

注：b 为 6 组数据 200 次置换验证。

2.9 不同等级郫县豆瓣煸炒后特征香气标志物质分析

利用 PLS-DA 模型变量重要性（Variable Important for the Projection, VIP）值进一步筛选并确定不同等级郫县豆瓣煸炒后的关键性特征香气标志物， $VIP \geq 1$ 的化合物被认为是导致组间差异的关键成分^[29]，即对煸炒后郫县豆瓣具有显著贡献。如图 7 所示，不同等级煸炒后郫县豆瓣样品中共筛选出 6 个 $VIP \geq 1$ 的关键性特征标志物，分别为丁醛（D）（刺鼻气味）、2-甲基丁醛（烘烤香）、异丁醇（M）（酒、溶剂、苦味）、醋酸（D）（酸味）、丁醛（M）（刺鼻气味）、异戊醇（D）（威士忌、麦芽、烧焦味），是对风味有重要影响的化合物。

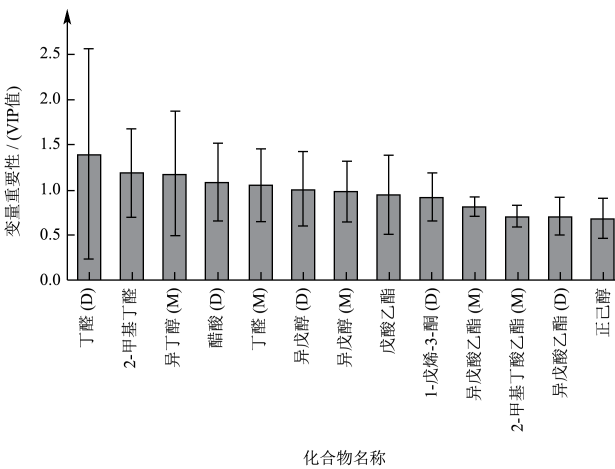


图 7 不同等级郫县豆瓣 VIP 值图

Fig.7 VIP map of different levels of Pixian Douban

3 结论

研究采用 QDA 和 GC-IMS 探究煸炒后郫县豆瓣化合物变化,并通过 ROAV 值对其呈味特征变化进行分析。QDA 分析认为豆瓣含水量会影响豆瓣煸炒后风味的形成;GC-IMS 共检出 45 种化合物,包括醇类 11 种、醛类 9 种、酯类 8 种、酮类 6 种、烯类 5 种、酸类 2 种、庚烷类 2 种、吡啶、呋喃类各 1 种,尚有多种未能识别;ROAV 值分析发现,1-戊烯-3-酮(刺鼻气味和鱼腥味)从 9.86 降至 4.38,丁醛(刺鼻气味)从 53.87 降至 27.21,2-甲基丁醛(烘烤香气)从 52.12 降至 39.12,这些化合物使煸炒后的郫县豆瓣风味特征变化较大。煸炒过程中的温度使郫县豆瓣呈现更好的果香、酒香、麦芽香以及酸味,而不同等级豆瓣中的含水量是影响风味变化的主要因素。结果提示可以通过改变煸炒温度和时间控制豆瓣煸炒过程中含水量变化,使豆瓣呈现更佳的风味特征。实验结果可以为今后郫县豆瓣煸炒后的风味特征研究以及烹饪加工提供理论依据及参考。

参考文献

[1] 郑诚征.我国传统调味品出口现状——以郫县豆瓣酱为例[J].食品安全导刊,2023,16:13-15

[2] 钟小廷,胡涛,郭川川,等.郫县豆瓣香辣品质特征分析[J].食品工业,2023,44(3):278-282.

[3] 张浩,顾思远,邓静,等.基于气相色谱-质谱联用和气相色谱-离子迁移谱技术分析不同等级郫县豆瓣煸炒后风味特征差异[J].食品科学,2024,45(7):172-181.

[4] 刘平,王雪梅,向琴,等.郫县豆瓣智能后发酵工艺优化及品质分析[J].食品科学,2020,41(22):166-176.

[5] 李雄波,李恒,邓维琴,等.盐度对郫县豆瓣甜瓣子发酵过程中微生物及产品品质的影响[J].食品科学,2020,41(22):193-199.

[6] 孙文佳,吴茜,张任虎,等.郫县豆瓣工艺技术研究现状与产业发展探讨[J].中国酿造,2022,41(12):22-25.

[7] 曾艳,白艳,余进,等.传统郫县豆瓣和红油郫县豆瓣后发酵过程中风味成分的差异分析[J].食品与发酵工业,2023,49(19):289-295.

[8] 马安妮,魏俊桃,连梦瑶,等.不同发酵时长郫县豆瓣酱香味物质的鉴定与对比研究[J].食品安全导刊,2023,17:76-79.

[9] 陈璟,任田,赵子龙,等.郫县豆瓣酱香气成分与感官评价[J].食品与机械,2024,40(4):34-39.

[10] 关海宁,赵士发,刘登勇,等.基于分子感官科学的肉制品风味研究进展[J].食品工业科技,2024,45(6):352-361.

[11] 谢雪华,邱月,王旭骅,等.基于QDA和GC-MS的热加工牛肉特征

挥发性风味物质分析[J].中国食品学报,2023,23(5):301-310.

[12] CHEN C, TIAN T, YU H, et al. Characterization of the key volatile compounds of commercial Gouda cheeses and their contribution to aromas according to Chinese consumers' preferences [J]. Food Chemistry: X, 2022, 15: 100416.

[13] GB/T 16861-1997,感官分析 通过多元分析方法鉴定和选择用于建立感官剖面的描述词[S].

[14] 林洪斌,毕小朋,方佳兴,等.郫县豆瓣挥发性物质变化规律及特征香气物质形成机理[J].食品科学,2020,41(2):259-266.

[15] 戴前颖,安琪,郑芳玲,等.基于定量描述分析法和适合项勾选法的黄大茶香气感官特性及喜好度分析[J].食品科学,2022,43(21):23-33.

[16] 于彭伟.美拉德反应对食品加工的影响及应用[J].肉类研究,2010,10:15-19.

[17] 冯大炎,周运友.Maillard反应与Strecker降解及其对食品风味与食品营养的影响[J].安徽师大学报(自然科学版),1993,2:79-84.

[18] 曾桥,吕生华,段洁,等.基于气相离子迁移谱技术分析杜仲叶茯砖茶加工过程中挥发性成分[J].食品工业科技,2021,42(21):73-82.

[19] 李涛,司梦鑫,李冲,等.顶空固相微萃取-气质联用(HS-SPME-GC-MS)技术分析浓香型竹酒中香气成分[J].四川师范大学学报(自然科学版),2020,43(3):364-372.

[20] 杜勃峰,丁筑红,李达,等.基于SPME-GC-MS结合ROAV分析评价不同加工方式下皱椒辣椒粉风味品质[J].中国调味品,2019,44(8):76-80.

[21] 徐丽丽,王佳童,朱荫,等.蜜桃乌龙复合茶中“桃香”关键挥发性成分分析[J].茶叶科学,2023,43(2):237-249.

[22] 任洁,彭旭阳,董成虎,等.基于气相-离子迁移色谱分析蟠枣低温贮藏期间挥发性化合物的变化[J/OL].食品与发酵工业:1-9[2023-11-19].

[23] 侯婷婷,南京熙,林墨,等.延边黄牛肉挥发性风味物质[J].食品与机械,2018,34(8):45-47,114.

[24] 沈棚,薛红玮.基于GC-IMS不同年份黄酒挥发性风味物质分析[J].中国酿造,2023,42(12):237-243.

[25] 瓮亚楠,马晓蕊,陈涛,等.基于气相色谱质谱和气相离子迁移色谱对谷氨酸-葡萄糖美拉德反应体系中挥发性风味物质分析[J].食品与发酵工业,2025,51(2):320-330.

[26] 邓丽,李军华,殷君华,等.不同类型花生品种相关性主成分聚类可视化热图分析[J].分子植物育种,2024,22(16):5395-5402.

[27] 林良静,蔡惠钿,包涵,等.潮汕特色佛手香黄的特征挥发性风味成分分析[J].现代食品科技,2021,37(7):238-249.

[28] 张乐,魏依馨,史冠莹,等.基于GC-IMS和GC-MS技术结合化学计量法分析干燥方式对香椿挥发性成分的影响[J].食品工业科技,2024,45(11):222-234.

[29] 白菲,缪伊雯,郑姝婷,等.基于HS-SPME-GC-MS探究压制及陈化对南川大树茶毛茶及其沱茶香气的影响[J].食品工业科技,2024,45(20):279-289.