

基于电子鼻结合GC-IMS分析浅渍黄瓜贮藏过程中的风味变化

岳伟, 王丹, 王盼, 赵爽, 赵煜炜, 赵文婷, 赵晓燕

Changes in Flavor Substances of Lightly-pickled Cucumbers during Storage Based on Electronic Nose Combined with GC-IMS

YUE Wei, WANG Dan, WANG Pan, ZHAO Shuang, ZHAO Yuwei, ZHAO Wenting, and ZHAO Xiaoyan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110229>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

啤酒花挥发性有机化合物及感官特征分析

Analysis of Volatile Organic Compounds and Sensory Characteristics of Hops

食品工业科技. 2024, 45(16): 292-300 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023100052>

基于GC-IMS和电子鼻分析牛肉腐败进程中挥发性风味物质的变化

Changes of Volatile Flavor Substances of Beeves in Spoilage Process Based on Gas Chromatography/Ion Mobility Spectrometry and Electronic Nose

食品工业科技. 2024, 45(11): 235-244 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070121>

基于电子鼻、GC-MS和GC-IMS技术分析老香黄发酵期间的挥发性成分变化

Analysis of Volatile Components in Laoxianghuang During Fermentation by Electronic Nose, GC-MS and GC-IMS

食品工业科技. 2021, 42(12): 70-80 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020100170>

基于电子鼻结合GC-IMS分析不同烹饪方式猪肉的挥发性成分差异

Analysis of Differences in Volatile Components of Pork between Cooking Methods Based on Electronic Nose Combined with GC-IMS

食品工业科技. 2024, 45(14): 234-244 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023080228>

基于GC-MS和GC-IMS技术比较不同种类麦芽的挥发性物质

Volatile Organic Compounds in Malt Based on GC-MS and GC-IMS Technology

食品工业科技. 2024, 45(14): 215-223 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070212>

基于GC-IMS分析不同成熟度百香果挥发性有机物的差异

Analysis of Difference Volatile Organic Compounds in Passion Fruit with Different Maturity via GC-IMS

食品工业科技. 2022, 43(15): 321-328 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021120148>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

岳伟, 王丹, 王盼, 等. 基于电子鼻结合 GC-IMS 分析浅渍黄瓜贮藏过程中的风味变化 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(21): 254–263.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110229

YUE Wei, WANG Dan, WANG Pan, et al. Changes in Flavor Substances of Lightly-pickled Cucumbers during Storage Based on Electronic Nose Combined with GC-IMS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(21): 254–263. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110229

· 分析检测 ·

基于电子鼻结合 GC-IMS 分析浅渍黄瓜贮藏过程中的风味变化

岳伟¹, 王丹², 王盼², 赵爽², 赵煜焯³, 赵文婷^{2,*}, 赵晓燕^{1,2}

(1.北京工商大学食品与健康学院, 北京 100048;

2.北京市农林科学院农产品加工与食品营养研究所, 果蔬农产品保鲜与加工北京市重点实验室,
农业农村部蔬菜采后处理重点实验室, 北京 100097;

3.龙大食品集团有限公司, 山东莱阳 265231)

摘要: 为研究浅渍黄瓜贮藏过程中风味物质的变化规律, 采用电子鼻和气相色谱-离子迁移谱技术 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 分析浅渍黄瓜的挥发性化合物。电子鼻和 GC-IMS 分析表明, 浅渍黄瓜贮藏过程中风味特征发生了显著变化。GC-IMS 共定性分析出 56 种挥发性化合物 (volatile organic compounds, VOCs), 包括醇类 10 种、醛类 30 种、酮类 8 种、酯类 5 种、呋喃 1 种、酸类 1 种、烷烃类 1 种。随着贮藏期的延长, 醛类、醇类和酮类物质的相对含量显著减少, 酯类物质显著增加 ($P < 0.05$)。经相对气味活度值 (relative odor activity value, ROAV) 计算, 筛选出 9 种 ROAV ≥ 1 的化合物, 被认为是浅渍黄瓜的关键风味化合物。进一步对不同贮藏期样品的关键风味化合物进行偏最小二乘法判别分析, 筛选出 6 种变量重要投影值 (variable important for the projection, VIP) 大于 1 的差异标志物, 分别是顺-6-壬烯醛、壬醛、1-戊烯-3-酮、异丁醛、反-顺-2,6-壬二烯醛、反-2-辛烯醛。其中反-2-辛烯醛的相对含量随着贮藏时间的延长而增加, 可能是导致后期风味劣变的主要原因。本研究通过对浅渍黄瓜贮藏期间风味变化规律的分析, 可为浅渍黄瓜贮藏过程的风味品质评价提供理论依据。

关键词: 浅渍, 黄瓜, GC-IMS, 挥发性有机化合物, ROAV

中图分类号: TS255.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)21-0254-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110229



本文网刊:

Changes in Flavor Substances of Lightly-pickled Cucumbers during Storage Based on Electronic Nose Combined with GC-IMS

YUE Wei¹, WANG Dan², WANG Pan², ZHAO Shuang², ZHAO Yuwei³, ZHAO Wenting^{2,*}, ZHAO Xiaoyan^{1,2}

(1.School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2.Institute of Agri-food Processing and Nutrition, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing Key Laboratory of Agricultural Products of Fruits and Vegetables Preservation and Processing, Key Laboratory of Vegetable Postharvest Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100097, China;

3.Longda Food Group Company Limited, Laiyang 265231, China)

Abstract: In order to investigate changes in flavor substances of lightly-pickled cucumbers during storage, volatile compounds were analyzed by electronic nose and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS). The results showed that flavor characteristics of lightly-pickled cucumbers changed obviously during storage. A total of 56 volatile

收稿日期: 2023-11-22

基金项目: 北京市农林科学院科技创新能力建设专项 (KJCX20220417, KJCX201915); 国家自然科学基金 (32101971); 现代农业产业技术体系建设专项资金项目 (CARS-23)。

作者简介: 岳伟 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 果蔬加工与品质保持技术研究, E-mail: yuewei0524@163.com。

* 通信作者: 赵文婷 (1987-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品加工与副产物利用, E-mail: zhaowenting@iapn.org.cn。

organic compounds (VOCs) were detected by GC-IMS, including 10 alcohols, 30 aldehydes, 8 ketones, 5 esters, 1 furan, 1 acid, and 1 alkane. With the extension of storage period, the relative contents of aldehydes, alcohols and ketones decreased significantly, while the contents of esters increased significantly ($P < 0.05$). Based on relative odor activity value (ROAV ≥ 1), 9 key flavor compounds were found. The key flavor compounds were performed by PLS-DA and 6 differential markers were screened (VIP > 1), including cis-6-nonenal, nonenal, 1-penten-3-one, isobutyraldehyde, trans-2,cis-6-nonadienal, and trans-2-octenal. Among them, trans-2-octenal increased with the relative extension of storage time, which might be the main off-flavor compound for flavor deterioration. This study can provide a theoretical basis for flavor quality evaluation of lightly-pickled cucumbers during storage.

Key words: lightly-pickled; cucumbers; GC-IMS; volatile organic compounds; ROAV

黄瓜味甘性凉, 含有大量的水分、多种维生素和氨基酸等营养物质, 风味清新、口感爽脆^[1], 是最重要的腌渍菜原料之一。传统腌渍菜含盐量高, 无法满足人们低盐健康饮食的需求。“浅渍”蔬菜是一类低盐腌渍菜, 最早由日本提出, 是将蔬菜进行清洗、切分等处理后, 根据个人爱好添加不同调味料, 并加入低于 4% 的食盐短期腌渍^[2]后即可食用, 又称“一夜渍”。浅渍保留了蔬菜的新鲜品质, 含盐量低, 具有营养健康的特点, 拥有非常好的市场前景。但其货架期较短, 贮藏期间品质易发生劣变, 尤其是风味品质损失较大, 严重限制了浅渍蔬菜产品的产业化开发。

风味是评价浅渍蔬菜的重要指标之一。目前, 腌渍蔬菜的风味品质大多通过气相色谱-质谱法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[3-5]进行定性和定量分析。GC-IMS 是近年来发展起来的一项分析技术, 该技术结合了 GC 的高分离能力和 IMS 快速响应、低成本的优势, 具有快速检测、高灵敏度和可变体积进样的特点^[3], 在食品风味分析中的应用越来越多, 然而该技术在腌渍蔬菜风味研究中的应用还非常有限。Liu 等^[6]通过 GC-IMS 结合 PCA 分析不同发酵剂制备酸菜发酵过程中的 VOCs (volatile organic compounds, VOCs) 的差异, 发现添加乳杆菌发酵的酸菜中含有更多的醇、酯和酸类物质。韩艳秋等^[7]采用 GC-IMS 分析了隔年酸菜与当年酸菜间的挥发性风味化合物差异, 通过构建风味指纹图谱, 明确了隔年酸菜与当年酸菜各自的特征 VOCs。Han 等^[8]采用 GC-IMS 结合 PCA 对东北酸菜发酵过程中特征 VOCs 进行研究, 根据东北酸菜的挥发性 VOCs 含量的差异, 对自然发酵和接种发酵的东北酸菜进行了区分。目前, 关于 GC-IMS 在浅渍蔬菜的挥发性风味化合物研究中的应用尚未见报道。

本研究以浅渍黄瓜为研究对象, 采用电子鼻和 GC-IMS 技术研究其贮藏过程中风味变化规律, 结合相对气味活度值、主成分分析以及偏最小二乘法判别分析进行数据分析, 明确浅渍黄瓜的关键挥发性风味化合物, 为浅渍黄瓜贮藏过程风味品质的评价提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

黄瓜、盐、白砂糖、白醋 北京市海淀区果香四

溢超市; 海带 北京市海淀区中红连锁超市; 双道密封袋 山东青岛华泓星塑胶有限公司; 2-丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮标准品 山东海能科学仪器有限公司。

HR1609 手持式搅拌机 飞利浦电子香港有限公司; BSA3202S-CW 电子天平 赛多利斯科学仪器北京有限公司; PEN3 电子鼻 德国 AIRSENSE 公司; Flavour Spec® 气相离子迁移谱 德国 G.A.S 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 浅渍黄瓜制备 将黄瓜进行清洗, 切成 3 mm 片状, 加入配料 (2.5% 盐、1% 白醋、1% 海带、2% 糖) 放入双道密封保鲜袋中, 均匀揉搓, 放入 4 °C 冰箱低温腌渍 12 h 后, 得到浅渍黄瓜 (浅渍 1 d), 4 °C 条件下贮藏 5 d。分别对腌渍 0、1、2、3、4、5 d 的浅渍黄瓜取样, 进行电子鼻、GC-IMS 分析, 测定其 VOCs。

1.2.2 电子鼻分析

1.2.2.1 样品预处理 称取 5 g 浅渍黄瓜匀浆置于 20 mL 顶空瓶中, 加盖密封后, 直接进样检测。

1.2.2.2 检测参数 采样时间间隔为 1 s, 传感器自清洗时间为 120 s, 传感器归零时间为 5 s, 分析采样时间为 180 s, 测定时载气流速为 300 mL/min, 每个样品重复测定 3 次。PEN3 型电子鼻由 10 种传感器阵列组成, 具体信息如表 1 所示。

表 1 电子鼻系统传感器类型及性能描述
Table 1 Sensor type and performance description of electronic nose system

阵列序号	传感器名称	代表物质种类	性能描述
1	W1C	Aromatic	芳香成分-苯类
2	W5S	Broad range	灵敏度大, 对氮氧化物很灵敏
3	W3C	Aromatic	芳香成分灵敏, 氨类
4	W6S	Hydrogen	主要对氢化物有选择性
5	W5C	Arom-aliph	短链烷烃芳香成分
6	W1S	Broad-methane	对甲基类灵敏
7	W1W	Sulphur-organic	对硫化物灵敏
8	W2S	Broad-chlor	对醇类、醛酮类灵敏
9	W2W	Sulph-chlor	芳香成分, 对有机硫化物灵敏
10	W3S	Methane-aliph	对长链烷烃灵敏

1.2.3 GC-IMS 分析 根据王福成等^[9]的方法稍作修改, 并进行测定, 每个样品三次平行。具体操作为:

称取 2.0 g 浅渍黄瓜匀浆置于 10 mL 顶空瓶中,按如下条件进行 GC-IMS 分析。

1.2.3.1 自动进样条件 孵化温度 40 ℃,孵化时间 10 min,进样方式为顶空进样,进样体积 1 mL,进样针温度 85 ℃,加热方式为振荡加热,振荡速度为 500 r/min。

1.2.3.2 GC 条件 色谱柱: FS-SE-54-CB; 石英毛细管柱(15 m×0.53 mm, 0.5 μm); 色谱柱温度: 40 ℃,载气: N₂(纯度>99.999%); 载气流速程序: 初始 2.0 mL/min,保持 2 min; 在 2~10 min 线性增加至 10 mL/min; 在 10~20 min 线性增加至 100 mL/min,保持 10 min; 总分析时间 30 min。

1.2.3.3 IMS 检测条件 漂移管长度: 9.8 cm; 管内线性电压: 500 V/cm; 漂移管温度: 45 ℃; 漂移气: N₂(纯度≥99.999%); 漂移气流量: 150 mL/min; 放射源: β 射线(氚, 3H); 离子化模式: 正离子。

1.2.3.4 定性及定量 使用 10 mg/L 的正酮 C₄~C₉ 为外参计算挥发性化合物的保留指数(retention index, RI),运用 GC×IMS Library Search 软件内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对样品中的挥发性成分进行定性分析。化合物相对含量为归一化后的相对峰面积。

1.2.3.5 ROAV 根据刘登勇等^[10]报道,相对气味活度值可用于评价化合物对整体风味的贡献程度。为了便于分析,将对样品总体风味贡献最大的组分的 ROAV 定为 100,其余各组分的 ROAV 按下式计算:

$$ROAV = \frac{C_A}{T_A} \times \frac{T_{stan}}{C_{stan}} \times 100$$

式中: C_A 为化合物 A 的相对百分含量,%; T_A 为化合物 A 的香气阈值,mg/kg,该值可通过查阅文献获得; T_{stan} 为对样品风味贡献最大的组分的香气阈值,mg/kg; C_{stan} 为对样品风味贡献最大的组分的相对百分含量,%。

1.3 数据处理

GC-IMS 通过 Reporter 和 Gallery Plot 等插件构建 VOCs 的二维、三维图谱、差异图谱及指纹图谱。采用 SPSS 17.0 软件对化合物相对含量进行方差分析和显著性分析($P < 0.05$); 雷达图和条形堆积图由 Origin 2022 软件绘制分析; 使用 MetaboAnalyst 5.0 进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘法判别分析(partial least squares-discrimination analysis, PLS-DA)。

2 结果与分析

2.1 电子鼻分析

PEN3 电子鼻系统对测量范围内的样品气味非常敏感,微小的变化会导致传感器响应值的差异^[11]。由图 1 雷达图可以看出,10 个传感器中对浅渍黄瓜响应强度较大的传感器有 W1S、W1W、W5S,它们分别对甲基类、硫化物、氮氧化合物灵敏。不同的浅渍

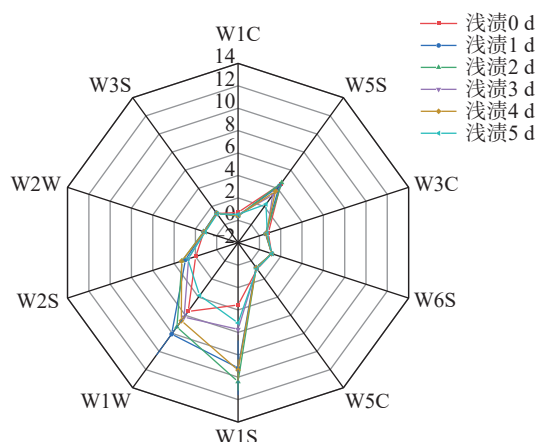


图 1 浅渍黄瓜贮藏过程的电子鼻雷达图

Fig.1 Radar map of lightly-pickled cucumbers during storage by electronic nose

黄瓜样品在 W1S 和 W1W 传感器上差异明显,说明黄瓜中的甲基类化合物和硫化物贮藏期间变化较大。

为了进一步明确不同贮藏期间浅渍黄瓜风味特征的差异,对电子鼻传感器的响应值进行了主成分分析。由图 2 可知,第一主成分(PC1)和第二主成分(PC2)的贡献率分别为 82.0% 和 14.8%,累计贡献率为 96.8%,说明数据变换后能够很好地代表大部分原始数据信息。浅渍 1 d 和 2 d 样品的空间距离较接近,说明风味差别不大;除了这两组样品外,其他样品组间分离明显,表明风味组成差异较大;在 PC2 方向上,随着贮藏时间的延长,样品向负轴方向移动。结果表明,浅渍黄瓜贮藏过程中风味轮廓发生了明显变化。

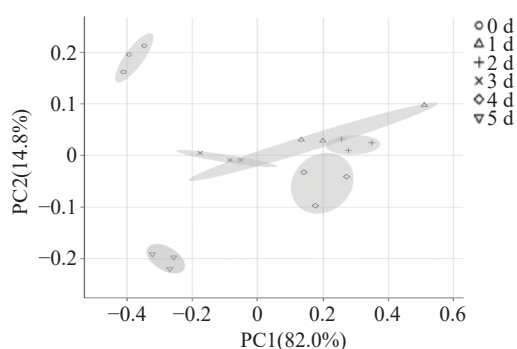


图 2 浅渍黄瓜贮藏过程的电子鼻 PCA 图

Fig.2 PCA diagram of lightly-pickled cucumbers during storage by electronic nose

2.2 GC-IMS 分析

2.2.1 不同贮藏期浅渍黄瓜的 VOCs 采用 GC-IMS 对浅渍黄瓜的贮藏过程中 VOCs 进行测定,图 3A 为不同贮藏时间下浅渍黄瓜 VOCs 的二维谱图,图中纵坐标表示气相色谱的保留时间(retention time, RT),横坐标表示归一化处理后的漂移时间(drift time, DT),红色垂直线表示反应离子峰(reaction ion peak, RIP),RIP 峰右侧的每一个点代表一种 VOC^[12],白色表示浓度较低,红色表示浓度较高,且点的颜色越深表示浓度越大,反之则越低。部分

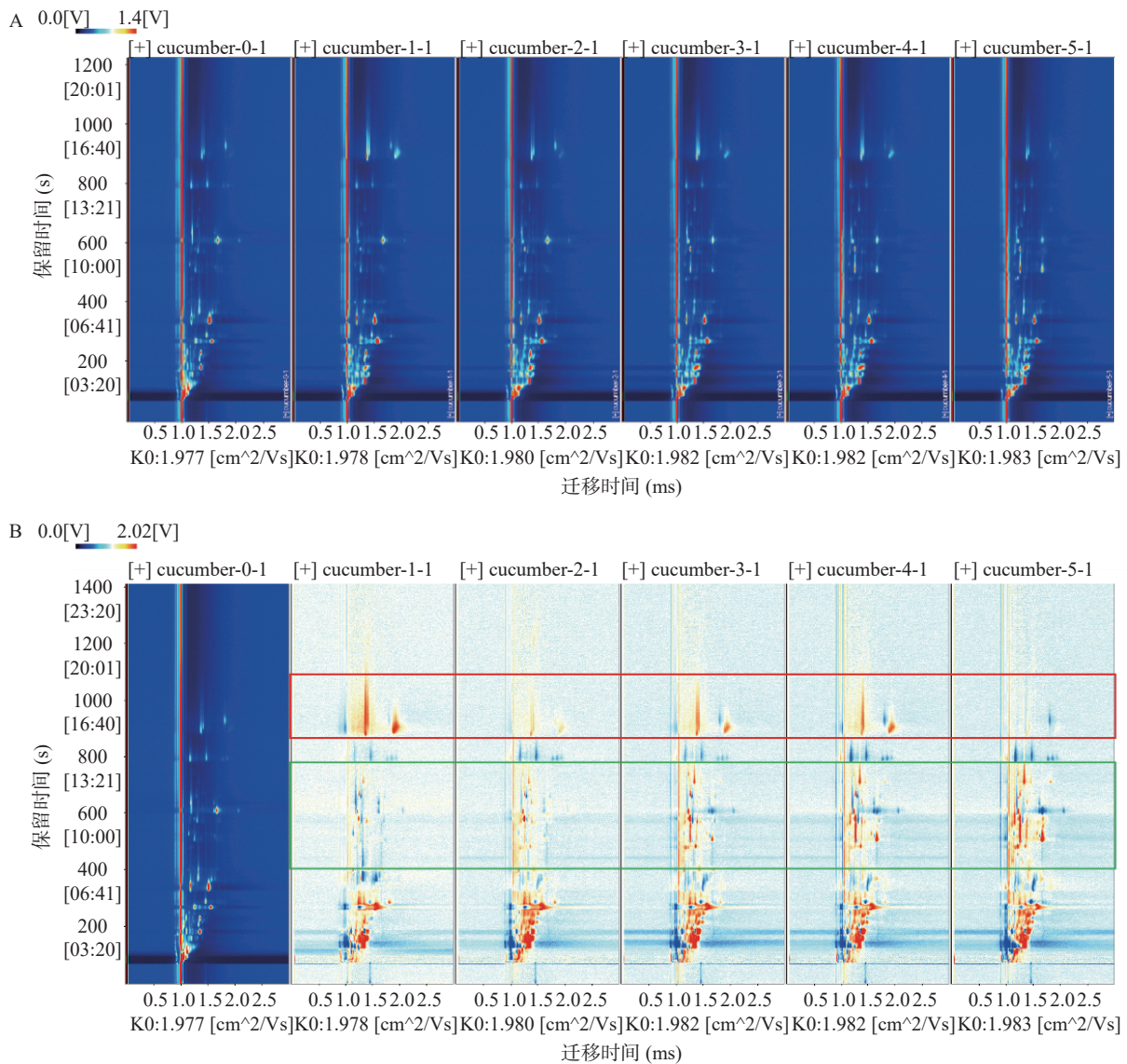


图 3 浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的 GC-IMS 二维图谱(A)和差异图谱(B)

Fig.3 GC-IMS two-dimensional profiles (A) and difference profiles (B) of VOCs in lightly-pickled cucumbers during storage

VOCs 含有两个或多个特征点, 分别代表性质和浓度不同的二聚体或三聚体^[13], 由该谱图可以直观地反映浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 种类和浓度差异^[14]。从图 3A 中可以看出, 浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的迁移时间在 1.0~2.0 ms, 与浅渍 0 d 样品相比, 浅渍 1~5 d 样品的 VOCs 差异明显, 浅渍后 VOCs 更丰富且部分 VOCs 含量变化较大。

图 3B 是以浅渍 0 d 样品的谱图作为参比, 其它谱图扣减参比形成二维差异对比谱图, 扣减后的谱图中, 相同浓度的物质抵消为白色, 红色表示该物质的浓度高于参比, 蓝色表示该物质浓度低于参比, 且颜色越深表示差异越大。由图可以看出, 在保留时间 400~800 s 区间(绿框区域), VOCs 的种类和含量随着贮藏时间的延长显著增多; 在保留时间 800~1100 s 区间(红框区域), 浅渍 1 d 的 VOCs 含量最高, 而随着贮藏时间的延长, VOCs 的含量逐渐减少。综合图 3 的结果说明浅渍黄瓜在贮藏过程中 VOCs 发生了明显变化。

2.2.2 不同贮藏期浅渍黄瓜 VOCs 的定性分析 根据保留时间和迁移时间, 使用外参正酮 C4~C9 来计算 VOCs 的保留指数, 通过 GC-IMS 中自带软件 LAV、内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库进行比对, 对 VOCs 进行定性分析。如表 2 所示, 共定性出 56 种 VOCs, 包括醛类 30 种、醇类 10 种、酮类 8 种、酯类 5 种以及呋喃类、酸类、烷烃类各 1 种。醛类是浅渍黄瓜贮藏期间主要的 VOCs, 其次是醇类、酮类和酯类。

图 4 为浅渍黄瓜贮藏期间 VOCs 的种类和相对含量变化, 由图可知, 浅渍 1 d 的黄瓜中醛类化合物相对含量最高, 达到 45.21%, 在浅渍过程中, 其相对含量逐渐降低, 醛类化合物阈值较低, 对浅渍黄瓜的风味具有重要贡献; 浅渍过程中醇类和酮类化合物的相对含量显著降低($P < 0.05$), 分别从 0 d 的 31.05% 降低至 18.62%, 16.02% 降低至 9.98%; 酯类化合物在浅渍过程中的相对含量由 9.20% 显著增加至 29.63% ($P < 0.05$), 各类 VOCs 在浅渍期间的相对含

表2 浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的定性定量分析
Table 2 Qualitative and quantitative analysis of VOCs in lightly-pickled cucumbers during storage

中文名称	保留指数	保留时间 (s)	迁移时间 (ms)	分子式	相对含量(%)					
					浅渍0 d	浅渍1 d	浅渍2 d	浅渍3 d	浅渍4 d	浅渍5 d
醛类					41.07±1.02 ^c	45.21±0.80 ^a	40.34±0.75 ^{cd}	44.18±0.32 ^{ab}	42.45±1.78 ^{bc}	38.45±1.89 ^d
反-2-庚烯醛(D)	947.8	511.224	1.67119	C ₇ H ₁₂ O	0.47±0.03 ^d	0.44±0.04 ^d	0.48±0.05 ^d	1.01±0.10 ^c	1.69±0.16 ^b	2.81±0.14 ^a
反-2-庚烯醛(M)	953.9	524.266	1.25455	C ₇ H ₁₂ O	1.36±0.05 ^d	1.45±0.10 ^d	1.43±0.05 ^d	2.31±0.09 ^c	3.07±0.15 ^b	3.89±0.09 ^a
反-2-壬烯醛(D)	1145.5	909.192	1.96316	C ₉ H ₁₆ O	0.93±0.18 ^b	2.39±0.72 ^a	1.31±0.09 ^b	2.42±0.28 ^a	2.22±0.23 ^a	1.01±0.06 ^b
反-2-壬烯醛(M)	1149.6	918.537	1.41753	C ₉ H ₁₆ O	1.16±0.18 ^c	1.57±0.23 ^b	1.37±0.07 ^{bc}	1.76±0.16 ^a	1.81±0.09 ^a	1.15±0.07 ^c
反-2-辛烯醛(D)	1050.4	715.157	1.81485	C ₈ H ₁₄ O	0.07±0.01 ^c	0.07±0.00 ^c	0.07±0.01 ^c	0.11±0.00 ^b	0.14±0.02 ^b	0.18±0.03 ^a
反-2-辛烯醛(M)	1053.1	719.9	1.33788	C ₈ H ₁₄ O	0.37±0.03 ^c	0.46±0.00 ^{dc}	0.51±0.05 ^d	0.82±0.05 ^c	0.99±0.09 ^b	1.27±0.08 ^a
反-2-戊烯醛(D)	748.4	231.334	1.36107	C ₅ H ₈ O	4.07±0.57 ^{ab}	4.34±0.36 ^a	4.05±0.15 ^{ab}	3.62±0.37 ^{bc}	3.18±0.29 ^c	3.15±0.22 ^c
反-2-戊烯醛(M)	750.8	233.716	1.10861	C ₅ H ₈ O	1.97±0.17 ^a	1.50±0.01 ^b	1.27±0.02 ^c	1.37±0.03 ^{bc}	1.39±0.06 ^{bc}	1.27±0.07 ^c
反-2,4-庚二烯醛(D)	1005.3	638.089	1.61372	C ₇ H ₁₀ O	0.63±0.14 ^a	0.22±0.05 ^b	0.25±0.04 ^b	0.25±0.04 ^b	0.21±0.01 ^b	0.21±0.01 ^b
反-2,4-庚二烯醛(M)	1008.2	642.832	1.19421	C ₇ H ₁₀ O	2.33±0.23 ^a	1.19±0.16 ^b	1.25±0.12 ^b	1.24±0.14 ^b	1.15±0.03 ^b	1.13±0.02 ^b
反,顺-2,6-壬二烯醛(D)	1141.6	900.179	1.89471	C ₉ H ₁₄ O	0.34±0.03 ^d	1.12±0.32 ^b	0.46±0.06 ^d	0.86±0.09 ^{bc}	0.76±0.05 ^c	0.31±0.04 ^d
反,顺-2,6-壬二烯醛(M)	1146.7	911.862	1.37534	C ₉ H ₁₄ O	3.91±0.48 ^{cd}	5.97±0.58 ^a	4.18±0.19 ^c	5.20±0.13 ^b	5.09±0.23 ^b	3.35±0.17 ^d
顺-4-庚烯醛	889.7	403.395	1.14339	C ₇ H ₁₂ O	0.23±0.02 ^{cd}	0.36±0.03 ^a	0.31±0.01 ^b	0.34±0.02 ^{ab}	0.23±0.03 ^c	0.18±0.03 ^d
顺-6-壬烯醛(D)	1092.7	795.686	1.78522	C ₉ H ₁₆ O	0.64±0.06 ^a	0.39±0.07 ^b	0.34±0.12 ^b	0.32±0.03 ^{bc}	0.21±0.02 ^c	0.20±0.02 ^c
顺-6-壬烯醛(M)	1096.7	803.724	1.18573	C ₉ H ₁₆ O	3.82±0.21 ^a	2.54±0.32 ^b	2.28±0.59 ^b	2.09±0.06 ^b	1.17±0.09 ^c	1.09±0.19 ^c
异丁烯醛	549.2	118.381	1.04465	C ₄ H ₆ O	0.84±0.23 ^b	1.16±0.10 ^a	0.93±0.07 ^{ab}	1.02±0.06 ^{ab}	1.10±0.04 ^a	0.49±0.11 ^c
2-甲基丁醛(D)	649.5	159.672	1.403	C ₅ H ₁₀ O	0.24±0.03 ^d	1.13±0.07 ^a	1.20±0.09 ^a	1.08±0.14 ^a	0.90±0.03 ^b	0.34±0.08 ^d
2-甲基丁醛(M)	654.5	162.107	1.17042	C ₅ H ₁₀ O	0.66±0.08 ^d	0.75±0.06 ^{cd}	0.81±0.05 ^{bc}	0.92±0.05 ^a	0.94±0.01 ^a	0.91±0.00 ^{ab}
异丁醛	610.9	142.296	1.09712	C ₄ H ₈ O	0.71±0.13 ^a	0.65±0.05 ^a	0.60±0.04 ^a	0.60±0.07 ^a	0.67±0.01 ^a	0.39±0.10 ^b
苯甲醛(D)	973	566.972	1.15385	C ₇ H ₆ O	0.32±0.04 ^{cd}	0.25±0.02 ^d	0.30±0.00 ^{cd}	0.37±0.02 ^c	0.49±0.03 ^b	0.83±0.06 ^a
苯甲醛(M)	955	526.638	1.15686	C ₇ H ₆ O	0.90±0.17 ^a	0.50±0.15 ^b	0.51±0.05 ^b	0.44±0.05 ^b	0.50±0.03 ^b	0.37±0.03 ^b
丁醛	644.3	157.249	1.27285	C ₄ H ₈ O	0.55±0.05 ^d	1.33±0.02 ^c	1.65±0.07 ^b	1.56±0.04 ^b	1.57±0.01 ^b	2.30±0.16 ^a
庚醛(M)	890.7	404.882	1.32371	C ₇ H ₁₄ O	0.20±0.03 ^c	0.22±0.02 ^{bc}	0.25±0.02 ^{ab}	0.28±0.01 ^a	0.14±0.02 ^d	0.23±0.02 ^{bc}
庚醛(D)	889.6	403.294	1.69624	C ₇ H ₁₄ O	0.98±0.08 ^a	0.70±0.04 ^d	0.78±0.02 ^c	0.80±0.02 ^c	0.73±0.01 ^{cd}	0.89±0.03 ^b
己醛(D)	785.9	271.035	1.57188	C ₆ H ₁₂ O	6.05±0.64 ^c	10.17±0.12 ^a	9.57±0.14 ^a	9.10±0.28 ^{ab}	8.05±0.75 ^b	6.40±1.03 ^c
己醛(M)	786.7	271.829	1.25176	C ₆ H ₁₂ O	2.43±0.17 ^a	1.37±0.02 ^{cd}	1.34±0.07 ^d	1.33±0.02 ^d	1.55±0.08 ^{bc}	1.71±0.15 ^b
壬醛(D)	1094.5	799.339	1.94415	C ₉ H ₁₈ O	1.22±0.08 ^a	0.62±0.07 ^b	0.59±0.09 ^b	0.62±0.09 ^b	0.52±0.03 ^b	0.49±0.01 ^b
壬醛(M)	1096.1	802.575	1.48411	C ₉ H ₁₈ O	3.28±0.21 ^b	1.75±0.09 ^c	1.65±0.14 ^c	1.61±0.15 ^c	1.23±0.16 ^d	1.31±0.10 ^d
戊醛	700.6	188.849	1.17984	C ₅ H ₁₀ O	0.29±0.02 ^d	0.39±0.03 ^c	0.41±0.03 ^{bc}	0.45±0.02 ^{ab}	0.47±0.01 ^a	0.38±0.02 ^c
苯乙醛	1023.5	668.18	1.26057	C ₈ H ₈ O	0.10±0.02 ^c	0.21±0.04 ^b	0.19±0.02 ^b	0.28±0.01 ^a	0.28±0.01 ^a	0.21±0.01 ^b
醇类					31.05±0.42 ^a	20.86±0.17 ^b	21.62±0.04 ^b	19.80±0.66 ^c	21.73±0.83 ^b	18.62±0.27 ^d
1-戊醇(D)	764.2	247.325	1.50758	C ₅ H ₁₂ O	0.12±0.02 ^c	0.12±0.02 ^c	0.22±0.01 ^b	0.23±0.02 ^b	0.28±0.03 ^a	0.29±0.00 ^a
1-戊醇(M)	765.5	248.716	1.25159	C ₅ H ₁₂ O	0.31±0.03 ^c	0.26±0.04 ^c	0.47±0.01 ^b	0.49±0.03 ^b	0.55±0.03 ^a	0.56±0.01 ^a
1-戊烯-3-醇	673.7	171.658	0.94064	C ₅ H ₁₀ O	0.30±0.04 ^a	0.16±0.02 ^c	0.18±0.01 ^{bc}	0.19±0.01 ^{bc}	0.19±0.00 ^{bc}	0.21±0.01 ^b
2-己烯醇(D)	848.8	344.878	1.51983	C ₆ H ₁₂ O	5.55±0.46 ^a	4.45±0.13 ^b	4.17±0.13 ^{bc}	3.99±0.09 ^c	4.24±0.09 ^{bc}	3.89±0.03 ^c
2-己烯醇(M)	848.2	344.084	1.17888	C ₆ H ₁₂ O	16.46±0.73 ^a	11.51±0.14 ^b	11.09±0.29 ^b	9.53±0.47 ^c	10.08±0.35 ^c	8.08±0.39 ^d
异戊醇(D)	734.2	217.76	1.48729	C ₅ H ₁₂ O	0.08±0.01 ^d	0.07±0.01 ^d	0.15±0.00 ^c	0.21±0.02 ^a	0.20±0.01 ^{ab}	0.18±0.01 ^b
异戊醇(M)	737.2	220.542	1.24066	C ₅ H ₁₂ O	0.24±0.00 ^d	0.21±0.02 ^d	0.31±0.02 ^c	0.39±0.03 ^{ab}	0.41±0.01 ^a	0.37±0.02 ^b
正己醇(D)	868.5	371.875	1.64475	C ₆ H ₁₄ O	0.53±0.07 ^b	0.27±0.03 ^d	0.41±0.02 ^c	0.38±0.07 ^c	0.55±0.06 ^b	0.54±0.06 ^b
正己醇(M)	871.8	376.639	1.33504	C ₆ H ₁₄ O	2.81±0.16 ^a	0.96±0.03 ^d	1.63±0.11 ^c	1.61±0.14 ^c	2.15±0.21 ^b	2.30±0.14 ^b
叔丁醇	518	107.846	1.1314	C ₄ H ₁₀ O	4.65±0.33 ^a	2.85±0.05 ^b	2.99±0.17 ^b	2.78±0.11 ^b	3.08±0.14 ^b	2.20±0.12 ^c
酮类					16.02±0.57 ^{bc}	10.25±0.53 ^c	11.54±0.26 ^b	9.10±0.21 ^{de}	8.93±0.21 ^e	9.98±0.75 ^{cd}
1-戊烯-3-酮	673	171.307	1.07239	C ₅ H ₈ O	0.14±0.03 ^c	0.24±0.02 ^a	0.20±0.01 ^b	0.20±0.01 ^b	0.20±0.01 ^b	0.17±0.01 ^c
3-羟基-2-丁酮(D)	724.2	208.716	1.32963	C ₄ H ₈ O ₂	1.00±0.21 ^a	1.10±0.13 ^a	1.11±0.06 ^a	0.53±0.06 ^b	0.50±0.02 ^b	0.93±0.16 ^a
3-羟基-2-丁酮(M)	717.3	202.749	1.05135	C ₄ H ₈ O ₂	3.76±0.28 ^a	3.15±0.15 ^c	3.22±0.22 ^{bc}	3.03±0.25 ^c	3.27±0.10 ^{bc}	3.60±0.17 ^{ab}
3-辛酮(D)	977.6	577.621	1.71716	C ₈ H ₁₆ O	0.42±0.10 ^a	0.21±0.04 ^b	0.23±0.04 ^b	0.15±0.01 ^b	0.17±0.01 ^b	0.34±0.03 ^a
3-辛酮(M)	977.6	577.621	1.30052	C ₈ H ₁₆ O	1.17±0.08 ^a	0.57±0.08 ^{bc}	0.59±0.07 ^b	0.27±0.04 ^d	0.23±0.02 ^d	0.44±0.11 ^c
3-戊酮(D)	699.8	188.194	1.10955	C ₅ H ₁₀ O	0.92±0.08 ^a	0.30±0.00 ^b	0.35±0.01 ^b	0.19±0.01 ^c	0.19±0.01 ^c	0.29±0.03 ^b
3-戊酮(M)	698	186.803	1.34524	C ₅ H ₁₀ O	6.54±0.76 ^a	3.14±0.22 ^c	4.36±0.12 ^b	3.50±0.09 ^c	3.27±0.10 ^c	3.25±0.09 ^c
4-甲基-3-戊烯-2-酮	799.6	285.671	1.44908	C ₆ H ₁₀ O	2.07±0.29 ^a	1.54±0.07 ^b	1.48±0.04 ^b	1.23±0.22 ^{bc}	1.10±0.09 ^c	0.96±0.25 ^c

续表 2

中文名称	保留指数	保留时间 (s)	迁移时间 (ms)	分子式	相对含量 (%)					
					浅渍 0 d	浅渍 1 d	浅渍 2 d	浅渍 3 d	浅渍 4 d	浅渍 5 d
酯类					9.20±1.08 ^d	21.74±0.38 ^c	23.45±0.44 ^{bc}	23.17±0.22 ^{bc}	23.58±0.62 ^b	29.63±1.48 ^a
甲酸丁酯	719.2	204.339	1.2028	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.24±0.05 ^d	0.41±0.03 ^c	0.49±0.02 ^{bc}	0.57±0.06 ^{ab}	0.60±0.02 ^a	0.53±0.06 ^{ab}
3-羟基丁酸乙酯	930.3	476.053	1.17496	C ₆ H ₁₂ O ₃	0.22±0.02 ^{ab}	0.16±0.03 ^b	0.25±0.09 ^{ab}	0.31±0.07 ^a	0.29±0.07 ^a	0.32±0.03 ^a
乙酸乙酯	605.9	140.194	1.33432	C ₄ H ₈ O ₂	0.59±0.03 ^c	13.33±0.36 ^b	14.60±0.29 ^b	14.21±0.12 ^b	14.11±0.52 ^b	20.61±1.53 ^a
甲酸乙酯(M)	509.8	105.221	1.05276	C ₃ H ₆ O ₂	8.08±1.25 ^a	7.75±0.06 ^a	8.01±0.28 ^a	8.01±0.21 ^a	8.45±0.06 ^a	8.03±0.07 ^a
乙酸己酯	1005.7	638.712	1.38756	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.07±0.01 ^c	0.09±0.03 ^{bc}	0.10±0.00 ^b	0.07±0.00 ^{bc}	0.13±0.01 ^a	0.14±0.02 ^a
其他					2.66±0.10 ^d	1.90±0.08 ^c	3.06±0.12 ^c	3.75±0.09 ^a	3.28±0.13 ^b	3.32±0.03 ^b
柠檬烯	1063.4	738.93	1.22346	C ₁₀ H ₁₆	0.29±0.02 ^a	0.21±0.03 ^b	0.25±0.04 ^{ab}	0.25±0.03 ^{ab}	0.22±0.02 ^b	0.26±0.02 ^{ab}
乙酸	643.1	156.647	1.04805	C ₂ H ₄ O ₂	1.74±0.20 ^a	0.75±0.02 ^d	0.83±0.05 ^{cd}	0.85±0.08 ^{cd}	0.96±0.06 ^c	1.25±0.08 ^b
2-戊基呋喃	979.1	581.178	1.2488	C ₉ H ₁₄ O	0.63±0.07 ^e	0.94±0.08 ^d	1.98±0.06 ^b	2.65±0.07 ^a	2.10±0.09 ^b	1.81±0.12 ^c

注: 数据表示为平均值±标准差, 同行不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

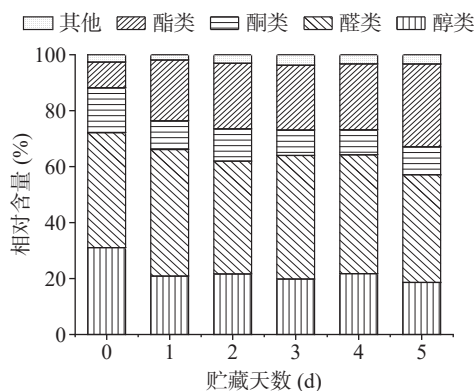


图 4 浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的相对含量

Fig.4 Relative content of VOCs in lightly-pickled cucumbers during storage

量变化是区分浅渍黄瓜贮藏阶段的重要标志。

醛类化合物中己醛的相对含量最高, 单体和二聚体总相对含量在浅渍 1 d 时高达 11.54%, 其具有清香和青草的气味, 主要是由 ω -6 不饱和脂肪酸过氧化反应产生。随着浅渍时间的延长, 相对含量较高的反, 顺-2,6-壬二烯醛和反-2-壬烯醛先增加后降低, 二者是新鲜黄瓜风味的重要贡献物质^[15], 反, 顺-2,6-壬二烯醛对黄瓜风味的作用是反-2-壬烯醛的 10~50 倍^[16]。在浅渍终点时, 反, 顺-2,6-壬二烯醛减少, 可能是由于低盐浅渍条件下, 盐胁迫导致黄瓜组织自身代谢产生反, 顺-2,6-壬二烯醛的能力降低^[17-18]。另外, 以脂肪酸为前体合成醛类物质的反应要求有氧的参与, 添加盐导致氧含量降低, 醛类物质合成减少。醛类主要是脂肪酸的氧化和氨基酸的代谢^[19], 挥发性强且阈值较低^[20], 构成黄瓜的主要风味化合物。

醇类化合物的相对含量在浅渍过程中逐渐下降, 从 31.05% 显著降低至 18.62% ($P<0.05$)。特别是 2-己烯醇和叔丁醇。叔丁醇的相对含量从浅渍初期 4.65% 降低至 2.20%, 通常情况下, 饱和醇的阈值较高, 对风味的整体贡献较小; 但有些不饱和醇阈值较低, 对风味贡献较大^[21], 如 1-戊烯-3-醇的阈值低, 具有水果香味。

酮类化合物中相对含量较高的 3-戊酮在浅渍贮

藏期间由 7.46% 减少至 3.44%, 但由于其阈值较高, 对浅渍黄瓜整体风味贡献较小。具有辛辣味的 1-戊烯-3-酮的阈值较低, 其相对含量由 0.14% 升高至 0.24%, 然后下降至 0.17%, 对浅渍黄瓜整体风味具有重要贡献。郭精桐等^[22]研究表明以脂肪酸物质作为前体, 通过 LOX 异构体催化的其他生物合成途径产生 1-戊烯-3-酮、1-戊烯-3-醇、反-2-戊烯醛等物质, 赋予番茄受消费者喜爱的香气。酮类化合物主要来源于脂质氧化, 属于不稳定的中间体, 一般被还原成相应的醇, 可呈现花香味^[23]。通常与奶油香和果蔬香等风味特征相联系^[24]。

酯类化合物的相对含量在浅渍过程中由 9.20% 显著升高至 29.63% ($P<0.05$), 在酯类化合物中具有水果香气的乙酸乙酯占比最高, 由浅渍 0 d 的 0.59% 显著升高至 20.61% ($P<0.05$), 对整体风味贡献较大。王福成等^[9]在对不同包装方式贮藏黄瓜的风味物质检测中, 发现乙酸乙酯在无包装的黄瓜中损失最多。醇和有机酸经非酶催化或微生物的酶促催化反应产生酯类物质, 从而导致浅渍贮藏期间酯类化合物的增加、醇类化合物的减少^[25]。

2.2.3 不同贮藏期浅渍黄瓜的 VOCs 指纹图谱 为进一步分析浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的变化情况, 采用 LAV 软件中的 Gallery Plot 插件绘制不同贮藏期浅渍黄瓜 VOCs 的指纹图谱。图谱中每一行代表一个样品, 每个样品 3 次重复。从图 5 可以看出, 部分 VOCs 在浅渍前后几乎没有变化(绿色框区域), 与浅渍 0 d 样品相比, 浅渍后有 7 种醛类、3 种醇类、5 种酮类、1 种酸类明显减少(红色框区域), 有 9 种醛类、2 种酮类显著增加(黄色框区域), 随着贮藏时间的延长, 这些物质的相对含量均有不同程度的下降。浅渍 2 d 后, 部分醛、酮、醇、酯随着贮藏时间的延长, 相对含量增加(粉色框区域), 尤其是在 5 d 时, 相对含量较高。醛类物质是黄瓜的主要风味化合物, 其含量降低说明了黄瓜新鲜风味的损失。不饱和脂肪酸通过脂肪氧合酶途径生成 VOCs 是醛类物质生成的主要途径, 因此浅渍黄瓜在贮藏过程中脂质氧

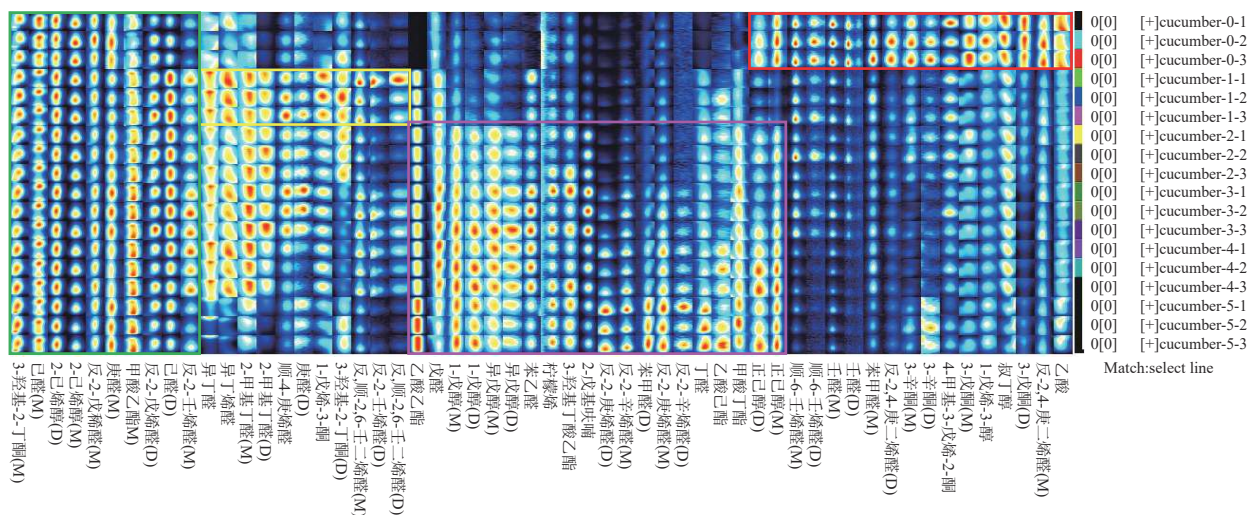


图 5 浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的指纹图谱

Fig.5 Gallery plot of VOCs in lightly-pickled cucumbers during storage

化和细胞膜结构破坏可能是导致风味损失的原因, 另外醛类物质的减少也可能是由于浅渍黄瓜贮藏过程中微生物的滋长导致, 有研究表明假单胞菌增殖会导致己醛含量的明显变化^[26]。

2.2.4 ROAV 分析 ROAV 值可用于表征 VOCs 对样品总体风味的贡献, ROAV ≥ 1 的组分为样品的关键性风味化合物, ROAV 值越大, 对样品总体风味的贡献也就越大, 0.1 ≤ ROAV < 1 的组分是样品的修饰

表 3 不同贮藏期浅渍黄瓜 VOCs 的 ROAV

Table 3 ROAV of VOCs in lightly-pickled cucumbers during storage

中文名称	气味描述 ^[27-34]	阈值(mg/kg) ^[35]	浅渍 0 d	浅渍 1 d	浅渍 2 d	浅渍 3 d	浅渍 4 d	浅渍 5 d
反-2-庚烯醛	皂香、脂肪、杏仁	2.4000	0.0005	0.0005	0.0006	0.0013	0.0025	0.0041
反-2-壬烯醛	黄瓜味、令人不愉快的牛脂味	0.0001	60.6660	52.404	50.664	69.3260	85.8510	92.2100
反-2-辛烯醛	脂肪、鸡肉、黄瓜	0.0027	0.0047	5.5768	6.7839	5.7216	7.7471	7.5510
反-2-戊烯醛	-	1.4000	0.0047	0.0024	0.0035	0.0034	0.0049	0.0048
反-2,4-庚二烯醛	-	0.0570	0.0047	0.0969	0.1726	0.1369	0.2696	0.3033
反,顺-2,6-壬二烯醛	黄瓜味	0.0001	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000
顺-4-庚烯醛	青草味	0.0034	0.2332	0.7970	0.3468	0.7177	0.7256	0.3008
顺-6-壬烯醛	水果香味	0.0001	74.3260	50.547	48.064	49.0980	32.0640	30.1150
异丁烯醛	-	0.0250	0.0782	0.1118	0.0953	0.1161	0.1434	0.0646
2-甲基丁醛	咖啡、麦芽、脂肪味	0.0100	0.2120	0.4552	0.5123	0.5712	0.5958	0.4064
异丁醛	刺激性气味	0.0010	1.6632	1.5785	1.5259	1.6955	2.1874	1.2875
苯甲醛	坚果、苦味	0.0850	0.0336	0.0213	0.0245	0.0270	0.0378	0.0461
丁醛	辛辣味、青草味	0.1000	0.0128	0.0321	0.0421	0.0443	0.0511	0.0749
庚醛	水果香	0.2600	0.0106	0.0085	0.0101	0.0119	0.0110	0.0142
己醛	青草	0.2300	0.0861	0.1212	0.1212	0.1291	0.1357	0.1153
壬醛	油脂香、甜橙香	0.0031	3.3829	1.8480	1.8501	2.0474	1.8287	1.8961
戊醛	杏仁、麦芽、辛辣	0.8500	0.0008	0.0011	0.0012	0.0015	0.0018	0.0014
苯乙醛	蜜甜香	0.0007	0.3269	0.7210	0.6730	1.1038	1.2826	0.9651
1-戊醇	脂肪香	0.1530	0.0065	0.0061	0.0116	0.0134	0.0176	0.0180
1-戊烯-3-醇	水果香味	0.0100	0.0696	0.0395	0.0452	0.0537	0.0626	0.0684
正己醇	草莓、清香味	0.0340	0.2291	0.0875	0.1536	0.1668	0.2578	0.2726
甲酸丁酯	-	0.3700	0.0015	0.0027	0.0034	0.0044	0.0053	0.0047
乙酸乙酯	梨香	0.8800	0.0016	0.0366	0.0424	0.0460	0.0521	0.0764
甲酸乙酯	-	8.1000	0.0023	0.0023	0.0025	0.0028	0.0034	0.0032
乙酸己酯	果香、花香味	0.0170	0.0093	0.0133	0.0151	0.0126	0.0254	0.0262
1-戊烯-3-酮	辛辣味	0.0001	3.2528	5.8718	5.1026	5.6950	6.5950	5.4314
3-辛酮	清香、干酪味	0.0013	2.8597	1.4482	1.6233	0.9143	0.9948	1.9563
3-戊酮	丙酮气味	3.0000	0.0058	0.0028	0.004	0.0035	0.0037	0.0039
2-戊基呋喃	青豆、黄油	0.0190	0.0769	0.1195	0.2665	0.3978	0.3589	0.3105
乙酸	酸味	0.0130	0.3105	0.1385	0.1626	0.1858	0.2401	0.3124

注：“-”表示未查到气味描述, 同一种物质的单体和二聚体的含量相加后进行计算^[3]。

性风味化合物,对样品总体风味具有修饰作用^[27]。反,顺-2,6-壬二烯醛是对黄瓜风味具有重要影响的 VOCs,对浅渍黄瓜的主体风味贡献最大,因此定义反,顺-2,6-壬二烯醛 ROAV=100。根据公式计算得到其他风味化合物的 ROAV 值,如表 3 所示,0.1≤ROAV<1 的 VOCs 有 8 种,分别为反-2,4-庚二烯醛、顺-4-庚烯醛、异丁烯醛、2-甲基丁醛、己醛、正己醇、2-戊基呋喃、乙酸,这些物质为浅渍黄瓜的修饰性风味化合物。浅渍黄瓜中 ROAV≥1 的 VOCs 有 9 种,包括 7 种醛类和 2 种酮类,分别为反,顺-2,6-壬二烯醛、反-2-壬烯醛、顺-6-壬烯醛、反-2-辛烯醛、1-戊烯-3-酮、壬醛、异丁醛、3-辛酮、苯乙醛,这些物质为浅渍黄瓜的关键性风味化合物。

随着浅渍贮藏时间的延长,这些关键性风味化合物中的反-2-壬烯醛(黄瓜味、令人不愉快的牛脂味)、反-2-辛烯醛(脂肪、鸡肉、黄瓜)的 ROAV 分别由浅渍 0 d 的 60.666 增加至 92.2100、0.0047 增加至 7.551;而顺-6-壬烯醛(水果香味)、壬醛(油脂香、甜橙香)、3-辛酮(清香、干酪味)分别由 0 d 的 74.3260 降低至 30.1150、3.3829 降低至 1.8961、2.8597 降低至 1.9563。因此,反-2-壬烯醛、反-2-辛烯醛可能为贮藏后期异味的主要来源,顺-6-壬烯醛、壬醛、3-辛酮等物质随着贮藏期的延长 ROAV 值和相对含量均降低,导致黄瓜新鲜风味的损失。

2.2.5 主成分分析 主成分分析(PCA)作为一种多元统计分析技术,可以简化数据并揭示变量间的相互关系^[32],已被广泛应用于果蔬品质差异分析。为进一步研究浅渍黄瓜贮藏过程风味的变化,对 VOCs 进行 PCA。如图 6 所示,第一主成分(PC1)的贡献率为 67.1%,第二主成分(PC2)的贡献率为 18.0%,累计贡献率达到 85.1%,表明变换后的数据能够较好代表和解释原始数据的大部分特征^[31]。由图可以看出,浅渍黄瓜贮藏期间风味差异较显著。结果表明,GC-IMS 的 PCA 分析结果能够较好地地区分不同贮藏时间的浅渍黄瓜。

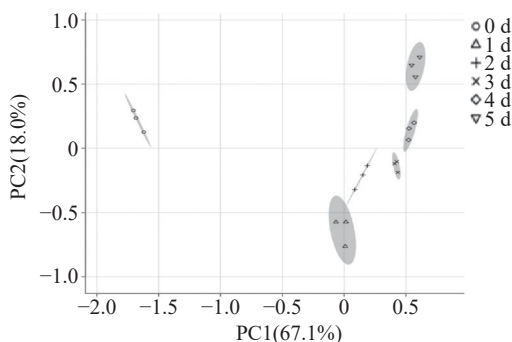


图 6 浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的 PCA 分析
Fig.6 PCA of VOCs in lightly-pickled cucumbers during storage

2.2.6 偏最小二乘法判别分析 PLS-DA 是一种基于偏最小二乘回归算法有监督的多元回归统计方法,常用来处理分类和判别问题。通过对主成分适当的

旋转,PLS-DA 可以有效地对组间观察值进行区分,并且能够找到导致组间区别的影响变量。为了进一步分析浅渍黄瓜贮藏期间的差异性风味化合物,以浅渍黄瓜的不同贮藏时间为因变量 y,以 9 种关键性风味化合物作为自变量 x 进行 PLS-DA, $R^2X=0.90474$ 、 $R^2Y=0.9954$ 和交叉验证预测能力 $Q^2=0.99142$, R^2X 和 R^2Y 分别表示模型所能解释 X 和 Y 矩阵信息的百分比, $R^2X-R^2Y<0.3$ 代表该模型较可靠^[33]。如图 7 所示,浅渍 1 d 与浅渍 2 d 样品距离较近,风味相近,3~5 d 样品分离明显,无重叠,说明贮藏后期风味差异较大,这与前期电子鼻结果一致。

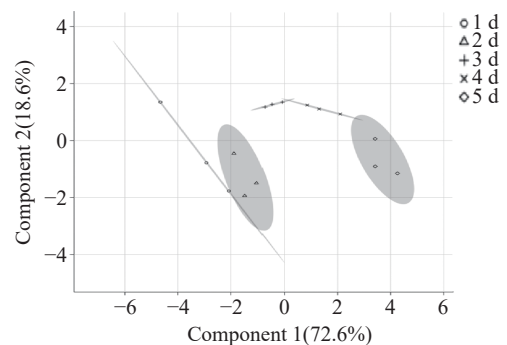


图 7 浅渍黄瓜贮藏过程中关键性风味化合物的 PLS-DA 得分图

Fig.7 PLS-DA score plot of key flavor compounds in lightly-pickled cucumbers during storage

在构建 PLS-DA 基础上,依据 VIP 值来量化每个变量对分类的贡献,筛选 VIP 值大于 1 的 VOCs 为区分不同贮藏期样品的差异标志物^[28]。VIP 值越大,VOCs 在不同贮藏期黄瓜样品中的差异越显著。如图 8 所示,共筛选出 6 种 VIP>1 的差异标志物,主要以醛类为主,醛类物质主要是油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸的降解和自动氧化而成^[36],分别是顺-6-壬烯醛、壬醛、1-戊烯-3-酮、异丁醛、反,顺-2,6-壬二烯醛、反-2-辛烯醛。随着贮藏时间的延长,顺-6-壬烯醛、壬醛、1-戊烯-3-酮、异丁醛、反,顺-2,6-壬二烯醛含量显著下降。而反-2-辛烯醛可以经亚油酸自氧化生成己醛和 2,4-癸二烯醛,再由 2,4-癸二烯醛在水分介导的逆羟醛反应中产生,具有脂肪、鸡肉、黄瓜味^[37],可能是浅渍黄瓜贮藏后期的主要异味成分。浅

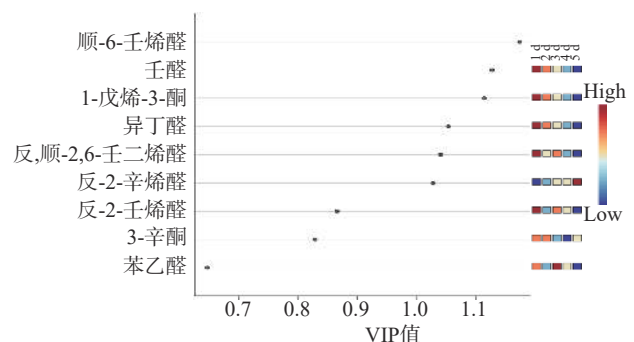


图 8 浅渍黄瓜贮藏过程中 VOCs 的 VIP 图

Fig.8 VIP diagram of VOCs in lightly-pickled cucumbers during storage

渍黄瓜中新鲜风味的损失及异味物质的产生可能是导致浅渍黄瓜风味变化的主要原因。

3 结论

本研究基于电子鼻和 GC-IMS 技术并结合多元统计学分析对浅渍黄瓜贮藏过程中的 VOCs 变化规律进行分析。电子鼻和 GC-IMS 结果均表明浅渍黄瓜贮藏过程中风味特征发生显著变化。GC-IMS 共定性分析出 56 种 VOCs, 包括醇类 10 种、醛类 30 种、酮类 8 种、酯类 5 种、呋喃 1 种、酸类 1 种、烷烃类 1 种。随着贮藏期的延长, 醛类、醇类和酮类物质的相对含量显著减少, 酯类物质显著增加 ($P < 0.05$)。通过对 VOCs 进行 PCA 分析, 发现不同贮藏期样品的风味特征具有显著差异。进一步通过 ROAV 计算, 得到 9 种 $ROAV \geq 1$ 的化合物, 是浅渍黄瓜的关键风味化合物, 分别是反, 顺-2, 6-壬二烯醛、反-2-壬烯醛、顺-6-壬烯醛、反-2-辛烯醛、1-戊烯-3-酮、壬醛、异丁醛、3-辛酮、苯乙醛。进一步对不同贮藏期样品的关键风味化合物进行 PLS-DA 分析, 筛选出 6 种 $VIP > 1$ 的差异标志物, 分别是顺-6-壬烯醛、壬醛、1-戊烯-3-酮、异丁醛、反, 顺-2, 6-壬二烯醛、反-2-辛烯醛, 这些物质共同作用导致了浅渍黄瓜贮藏期间的风味变化。其中反-2-辛烯醛具有不良气味, 并且随着贮藏时间的延长而增加, 可能是导致浅渍黄瓜贮藏后期异味的主要原因。本研究为浅渍蔬菜贮藏期间风味品质的评价提供理论依据。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] 沈文凤, 李晓, 王文亮, 等. 糖醇对低盐腌渍黄瓜品质影响的初步研究[J]. 食品科技, 2019, 44(3): 51-61. [SHEN W F, LI X, WANG W L, et al. Preliminary study on the effect of sugar alcohols on the quality of low-salt pickled cucumbers[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(3): 51-61.]
- [2] 王聘, 郝海燕, 毛金林, 等. 低盐化在腌渍菜中的研究进展[J]. 保鲜与加工, 2011, 11(4): 38-42. [WANG P, GAO H Y, MAO J L, et al. Advances in the study of hyposalination in pickled vegetables[J]. Storage and Process, 2011, 11(4): 38-42.]
- [3] 杨芳, 杨莉, 粟立丹. 基于电子鼻和气相-离子迁移谱对美人椒酱的风味分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(23): 193-198, 206. [YANG F, YANG L, LI L D. Flavor analysis of *Capsicum frutescens* L. sauce based on electronic nose and gas chromatography-ion mobility spectrometer (GC-IMS)[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(23): 193-198, 206.]
- [4] SHANG Z, YE Z, LI M, et al. Dynamics of microbial communities, flavor, and physicochemical properties of pickled chayote during an industrial-scale natural fermentation; Correlation between microorganisms and metabolites[J]. Food Chemistry, 2022, 377: 132004.
- [5] SACCHI R, CORRADO G, BASILE B, et al. Effect of salt addition and fermentation time on phenolics, microbial dynamics, volatile organic compounds, and sensory properties of the PDO table olives of Gaeta (Italy)[J]. Molecules, 2022, 27(22): 8100.
- [6] LIU Y, CHEN X, LI F X, et al. Analysis of microbial diversity and metabolites in sauerkraut products with and without microorganism addition[J]. Foods, 2023, 12: 1164.
- [7] 韩艳秋, 叶春苗, 王琛, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱技术的隔年东北酸菜风味鉴别研究[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(8): 251-257. [HAN Y Q, YE C M, WANG C, et al. Flavor identification of over-year Dongbei Suancai based on GC-IMS[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(8): 251-257.]
- [8] HAN Y Q, WANG C, ZHANG X L, et al. Characteristic volatiles analysis of Dongbei Suancai across different fermentation stages based on HS-GC-IMS with PCA[J]. Journal of Food Science, 2022, 87(2): 612-622.
- [9] 王福成, 米思, 李劲松, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱技术分析不同包装条件对黄瓜风味的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(8): 296-304. [WANG F C, MI S, LI J S, et al. Analysis of the effect of different packaging conditions on cucumber flavour based on gas chromatography-ion mobility spectrometry technique[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(8): 296-304.]
- [10] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. 食品科学, 2008(7): 370-374. [LIU D Y, ZHOU G H, XU X L. A new method for identifying key flavour compounds in foods: The "ROAV" method[J]. Food Science, 2008(7): 370-374.]
- [11] WILSON A D, BAIETTO M. Applications and advances in electronic-nose technologies[J]. Sensors, 2009, 9(7): 5099-5148.
- [12] LI M, YANG R, ZHANG H, et al. Development of a flavor fingerprint by HS-GC-IMS with PCA for volatile compounds of *Tricholoma matsutake* Singer[J]. Food Chemistry, 2019, 290: 32-39.
- [13] 冯蕾. 基于电子鼻及低场核磁共振的黄瓜与樱桃番茄新鲜度智能检测研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019. [FENG L. Research on freshness intelligent recognition of cucumbers and cherry tomatoes based on electronic nose and low-field nuclear magnetic resonance[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.]
- [14] 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. [ZENG Q, LÜ S H, DUAN J, et al. The volatile components in the processing of Fuzao tea from *Eucommia* leaves were analyzed based on gas chromatography-ion mobility spectrometry technique[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(21): 73-82.]
- [15] ZHANG J, GU X, YAN W, et al. Characterization of differences in the composition and content of volatile compounds in cucumber fruit[J]. Foods, 2022, 11(8): 1101.
- [16] 刘春香, 何启伟, 刘拴桃. 黄瓜果实反, 顺-2, 6-壬二烯醛与反-2-壬烯醛比值的变化[J]. 莱阳农学院学报, 2003(4): 276-278, 281. [LIU C Q, HE Q W, LIU Q T. Changes in the ratio of trans, cis-2, 6-nonadienal to trans-2-nonenal in cucumber fruit[J]. Journal of Laiyang Agricultural College, 2003(4): 276-278, 281.]
- [17] PALMA-HARRIS C, MCFEETERS R F, FLEMING H P. Fresh cucumber flavor in refrigerated pickles: Comparison of sensory and instrumental analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(17): 4875-7.
- [18] 居媛悦. “浅渍”竹笋热烫工艺参数及腌制过程中品质劣变的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2015. [JU Y Y. The parameters of blanching processing technology and changes of quality during pickling of “low-salt curing” bamboo shoots[D]. Chongqing: Chongqing University, 2015.]

- [19] 邱月, 许蜜蜜, 谢雪华, 等. 基于 GC-IMS 和化学计量学分析热加工牛肉特征风味物质[J]. 浙江工业大学学报, 2023, 51(4): 448-455. [QIU Y, XU M M, XIE X H, et al. GC-IMS and chemometrics-based analysis of characteristic flavour substances in thermally processed beef[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2023, 51(4): 448-455.]
- [20] YANG Y, WANG B, FU Y, et al. HS-GC-IMS with PCA to analyze volatile flavor compounds across different production stages of fermented soybean whey tofu[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128880.
- [21] 赵玲, 王琳, 曹荣, 等. 基于 SPME-GC-MS 和电子舌分析不同处理秋刀鱼烤后的风味特征[J/OL]. 食品科学, 1-9 [2024-09-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20231010.1057.066.html>. [ZHAO L, WANG L, CAO R, et al. Flavour characteristics of differently treated okonomiyaki after grilling based on SPME-GC-MS and electronic tongue analysis[J]. Food Science, 1-9 [2024-09-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20231010.1057.066.html>.]
- [22] 郭精桐, 赵圆, 孙玉敬. 番茄果实风味及其影响因素的研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(17): 169-177. [GUO J T, ZHAO Y, SUN Y J. Recent advances in research on flavor substances in tomato fruit and their influential factors[J]. Food Science, 2023, 44(17): 169-177.]
- [23] 陈丽兰, 陈祖明, 袁灿. 气相色谱-离子迁移谱结合化学计量法分析不同炒制时间对郟县豆瓣酱挥发性化合物的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(14): 283-290. [CHEN L L, CHEN Z M, YUAN C. Effect of different stir-frying times on volatile compounds in Pixian bean paste by gas chromatography-ion mobility spectrometry coupled with stoichiometric methods[J]. Food Science, 2023, 44(14): 283-290.]
- [24] 王斌, 许浩, 徐俊, 等. 内蒙古野葱干的特征挥发性香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(24): 296-304. [WANG B, XU H, XU J, et al. Analysis of characteristic volatile aroma components of dried wild onions from Inner Mongolia[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(24): 296-304.]
- [25] REYES-DÍAZ R, GONZÁLEZ-CÓRDOVA A F, DEL CARMEN ESTRADA-MONTOYA M, et al. Volatile and sensory evaluation of mexican fresco cheese as affected by specific wild lactococcus lactis strains[J]. Journal of Dairy Science, 2019, 103(1): 242-253.
- [26] 郑邴燕, 魏亚博, 王宇滨, 等. 气调贮藏对腐败菌引起的鲜切黄瓜品质、滋味和挥发性物质变化的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(5): 252-261. [ZHENG Y Y, WEI Y B, WANG Y B, et al. Effect of air-conditioned storage on changes in quality, flavour and volatiles of fresh-cut cucumber caused by spoilage bacteria[J]. Food Science, 2021, 42(5): 252-261.]
- [27] 赵泽伟, 丁筑红, 许培振, 等. 基于 SPME-GC-MS 和电子鼻分析方法分析薏仁饮料贮藏过程风味化合物变化[J]. 食品科学, 2018, 39(14): 276-281. [ZHAO Z W, DING Z H, XU P Z, et al. The changes of flavor compounds of coix seed beverage during storage were analyzed by SPME-GC-MS and electronic nose analysis[J]. Food Science, 2018, 39(14): 276-281.]
- [28] JIA Y, YUAN B, YANG Y, et al. Flavor characteristics of peeled walnut kernels under two-steps roasting processes[J]. Food Chemistry, 2023, 423: 136290.
- [29] 杨芳, 杨莉, 张振宇, 等. 基于气相-离子迁移谱对竹燕窝菌汤风味成分的分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(23): 8-14, 24. [YANG F, YANG L, ZHANG Z Y, et al. Analysis of flavour components of bamboo bird's nest mushroom soup based on gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(23): 8-14, 24.]
- [30] HUANG G, LIU T, MAO X, et al. Insights into the volatile flavor and quality profiles of loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) during shelf-life via HS-GC-IMS, E-nose, and E-tongue[J]. Food Chemistry: X, 2023, 20: 100886.
- [31] WANG J, ZHANG H Y, SUN Y Q, et al. Study on cut tobacco drying process based on HS-GC/MS; Principal component analysis, similarity analysis, drying conditions, and drying mechanism[J]. Journal of Chemistry, 2023, 2023.
- [32] CH R, CHEVALLIER O, MCCARRON P, et al. Metabolomic fingerprinting of volatile organic compounds for the geographical discrimination of rice samples from China, Vietnam and India[J]. Food Chemistry, 2020, 334: 127553.
- [33] 李明洁, 凌道, 李祥雨, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱分析海鸭蛋腌制过程中蛋清挥发性风味物质的变化[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 200-208. [LI M J, LING X, LI X Y, et al. Changes of volatile flavour substances in egg whites during pickling of sea duck eggs based on gas chromatography-ion mobility spectrometry analysis[J]. Food Science, 2022, 43(18): 200-208.]
- [34] 刘春香, 何启伟. 黄瓜芳香物质的研究进展[J]. 园艺学报, 2004(2): 269-273. [LIU C X, HE Q W. Progress in the study of aromatic substances in cucumber[J]. Horticultural Plant Journal, 2004(2): 269-273.]
- [35] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编(原书第二版)[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2018: 5. [L J VAN GEMERT. Compilations of odour threshold values in airwater and other media(second enlarged and revised edition)[M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2018: 5.]
- [36] 岳杨, 汪超, 陈亚淑, 等. 植物乳的香气、异味及其影响因素研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(21): 330-340. [YUE Y, WANG C, CHEN Y S, et al. Progress in the study of aroma and off-flavour of plant milks and their influencing factors[J]. Food Science, 2023, 44(21): 330-340.]
- [37] 张友峰. 浓香菜籽油的香气特征及其关键呈香物质的形成与变化机制[D]. 无锡: 江南大学, 2022. [ZHANG Y F. Study on the aroma characteristics and mechanisms of change and formation of key aroma compounds of fragrant rapeseed oil[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022.]