“粮食加工与风味形成”特约专栏文章之二

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.01.002

冯涛, 孙嘉卿, 张灿, 等. 结合 GC-MS 和 GC-IMS 分析不同处理方式下青豆的挥发性风味物质[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(1): 10-19.

FENG T, SUN J Q, ZHANG C, et al. Analysis of volatile flavor compounds in green beans under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(1): 10-19.

结合 GC-MS 和 GC-IMS 分析不同处理方式下青豆的挥发性风味物质

冯　涛[1]，孙嘉卿[1]，张　灿[2]，张康逸[2]✉

（1. 上海应用技术大学 香料香精技术与工程学院，上海 201418；
2. 河南省农业科学院农副产品加工研究中心，河南 郑州 450002）

摘　要：以青豆为研究材料，基于气相离子迁移谱技术（gas chromatography-ion mobility spectroscopy，GC-IMS）和气相色谱质谱技术（gas chromatography-mass spectrometry，GC-MS）分析炒、蒸、煮、速冻、预冷、冻干、漂染、清洗青豆等 9 种不同处理方式下青豆气味指纹图谱，考察不同处理方式对青豆风味的影响。结果表明，不同处理方式下的青豆都含有正己醛、1-辛烯-3-醇、辛醇、2-戊基噻唑等化合物，多种挥发性有机物种类相同，但含量存在较大差异，不同处理方式下的青豆主要风味物质各不相同。

关键词：青豆；气相离子迁移谱技术；风味；气相色谱-质谱；香气活力值

中图分类号：TS210.7; TS214.9　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1007-7561(2021)01-0010-10

网络首发时间：2020-12-28 10:51:27

网络首发地址：https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20201228.0950.002.html

Analysis of Volatile Flavor Compounds in Green Beans under Different Treatments by GC-MS and GC-IMS

FENG Tao[1], SUN Jia-qing[1], ZHANG Can[2], ZHANG Kang-yi[2]✉

(1. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;
2. Research Center of agricultural by-products processing of Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou, Henan 450002, China)

Abstract: Green beans was used as the research material, based on gas chromatography ion mobility spectroscopy (GC-IMS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the odor fingerprints of green beans were analyzed under 9 different treatments, including frying, steaming, boiling, quick freezing,

收稿日期：2020-08-04

基金项目：河南省农业科学院杰出青年科技基金（2020JQ04）；河南省农业科学院科技创新创意项目（豫财科〔2020〕36 号 2060302）；河南省重大科技专项（151100111300）

Supported by: Outstanding Youth Science and Technology Fund of Henan Academy of Agricultural Sciences (No. 2020JQ04); Science and Technology Innovation Creative Project of Henan Academy of Agricultural Sciences (2060302, No.36, [2020], YuCaiKe); Major Science and Technology Special Project of Henan Province (No. 151100111300)

作者简介：冯涛，男，1978 年出生，博士，教授，研究方向为淀粉科学与风味化学。E-mail: fengtao@sit.edu.cn.

通讯作者：张康逸，男，1981 年出生，博士，副研究员，研究方向为食品科学。E-mail: kangyiz@163.com.

precooling, freeze-drying, bleaching and dyeing, washing, and so on. The results showed that there were n-hexanal, 1-octen-3-ol, octanol, 2-pentylthiazole and other compounds in green beans under all different treatment methods. The kinds of volatile organic compounds were the same, but the contents were different.

Key words: green beans; gas phase ion mobility spectrometry; flavor; GC-MS; OAV

青豆又称豌豆、荷兰豆、雪豆，青绿色，干后变为黄色。富含钙、维生素 A、胡萝卜素、钾以及人体需要的多种氨基酸，对增强人体新陈代谢功能有十分重要的作用[1]。青豆还有益脾健胃、生津止渴、和中下气等作用，经常食用，对脾胃虚弱、小腹满胀、烦热口渴等症状均有疗效，且一般人群均可食用[2]。由于青豆原料丰富、价格低廉、易于加工、贮藏和运输，因此在国内外市场十分畅销[3]。除了本帮特色菜中的青豆、青豆酱罐头、花椒青果粥[4]等产品，随着人民生活水平的不断提高以及人们的膳食结构发生的变化，人们对鲜食青豆的需求逐渐从单一型向多元型转变[5]。传统发酵[6]、混菌发酵[7]等开始进入人们视线。目前青豆加工业开发深度还不够，对青豆的研究较为单一，主要是营养[8]及品质分析[9]，针对不同的处理方式产生的风味物质的对比分析研究较少。主要瓶颈被认为是豆类产品加工中所产生的青豆腥味[10]。从理论上阐明不同加工方式对青豆风味的影响和主要风味物质的组成和变化规律对指导青豆产业化生产具有重要意义。

气相色谱-离子迁移谱法（GC-IMS）是近年来在新兴技术领域兴起的热度较高的气相分离检测技术[11]，该技术结合了气相色谱的高分离能力和离子迁移率光谱（IMS）的快速响应、高灵敏度、大气压下室温下即可进行、无需进行预处理即可提供快速分析，和可变体积进样的优点，又弥补了气相色谱的低鉴别能力[12]。在食品检测、鉴别[13]、溯源、分级[14]等各个领域发展迅速。但是将 GC-IMS 技术用来表征不同处理方式下的青豆挥发性风味物质指纹图谱的研究尚未见报道。

1 材料与方法

1.1 材料

实验用的青豆采摘时间、采摘成熟度相似，保存方法为冷藏。其不同处理方式见下表 1。

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®风味分析仪、GC-MS(5975C-7890 A)气质联用仪、G4513A16 位自动进样塔：美国安捷伦科技有限公司；50/20 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头：美国色谱科公司；MP5002 电子天平：上海舜宇恒平科学仪器有限公司；HH-S2 数显恒温水浴锅：金坛市医疗仪器厂；2-辛醇：上海源叶生物科技有限公司。

表 1 青豆样品

Table 1 Green bean sample

序号	样品编号	处理方式说明
1	QD	青豆对照
2	QX-QD	清洗青豆
3	PT-QD	漂烫青豆（2 min）
4	YL-QD	预冷青豆
5	ZE-QD	蒸青豆（15 min）
6	ZU-QD	煮青豆（15 min）
7	C-QD	炒青豆
8	SD-QD	速冻青豆
9	DG-QD	冻干青豆

1.3 实验方法

1.3.1 GC-IMS 测定条件

顶空进样条件：顶空孵化温度：40 ℃；孵化时间：15 min；顶空进样针温度：45 ℃；进样量：500 μL；孵化转速：500 rpm。

GC-IMS 条件：色谱柱类型：FS-SE-54-CB-1 15 m ID:0.53 mm；柱温：60 ℃；漂移气（高纯 N_2，纯度≥99.999%）；流速：150 mL/min；IMS 探测器温度：45 ℃。

样品前处理：称取 2 g 样品，置于 20 mL 顶空瓶中，40 ℃孵育 15 min 后进样。

1.3.2 GC-MS 测定条件

样品前处理：称取不同处理的青豆样品各 6 g，置于 30 mL 棕色螺口固相微萃取样品瓶中，放入 80 ℃恒温水浴锅中平衡 20 min；同时，将固相微萃取头插入 GC-MS 仪的进样口中，在 250 ℃条件下老化 20 min。然后再将萃取头插入平衡好的样品瓶中，在 80 ℃恒温水浴条件下吸附 50 min

后取出，插入气相色谱进样口，解吸 6 min。

1.3.3 GC-MS 分析条件

色谱条件：色谱毛细管柱为 DB-5MS(60 mm×0.32 mm，1 μm)；色谱柱起始温度 40 ℃，保持 2 min，以 5 ℃/min 的升温速率升至 180 ℃，再以 10 ℃/min 的升温速率升至 250 ℃，并保持 10 min。载气为氦气，载气流量为 0.8 mL/min，压力为 3.29×10^4 Pa，进样口温度为 250 ℃，运行时间 47 min。

质谱条件：电子轰击(electron impact,IE)离子源，电子能量 70 eV，离子源温度 230 ℃，四级杆温度为 150 ℃，质量扫描范围为 35~450 m/z，溶剂延迟 3 min。

1.4 数据处理

利用功能软件 Laboratory Analytical Viewer 和分析软件和三款插件 Reporter、Gallery Plot、Dynamic PCA 以及 GC×IMS Library Search 对图谱进行差异分析，通过内置的 NIST 2014 气相保留指数数据库与 G.A.S 的 IMS 迁移时间数据库二维定性分析。

2 结果与分析

2.1 GC-IMS 检测下不同处理方式青豆样品中的风味差异

不同处理方式的青豆样品挥发性物质 GC-IMS 图谱见图 1，纵坐标代表气相色谱的保留时间，横坐标代表离子迁移时间，横坐标 1.0 处竖线为 RIP 峰（反应离子峰，经归一化处理）。RIP 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物，颜色越深表示浓度越大[15]。结合以上说明及 GC-IMS 二维俯视图可以对不同样品之间的挥发性物质组成进行直观比较。与对照青豆相比，预冷青豆样品的风味谱图和其较为相似，风味物质浓度相差不大；谱图较为相似的漂烫、清洗、速冻三种处理方式下的青豆样品有了变化，少数风味物质浓度有所增加，但对风味的影响相对较小，蒸、煮、冻干处理后的青豆风味物质明显减少，变化较为明显；炒制样品的谱图中，挥发性物质种类最为丰富、与其他处理方式的青豆差异最大，最为明显。

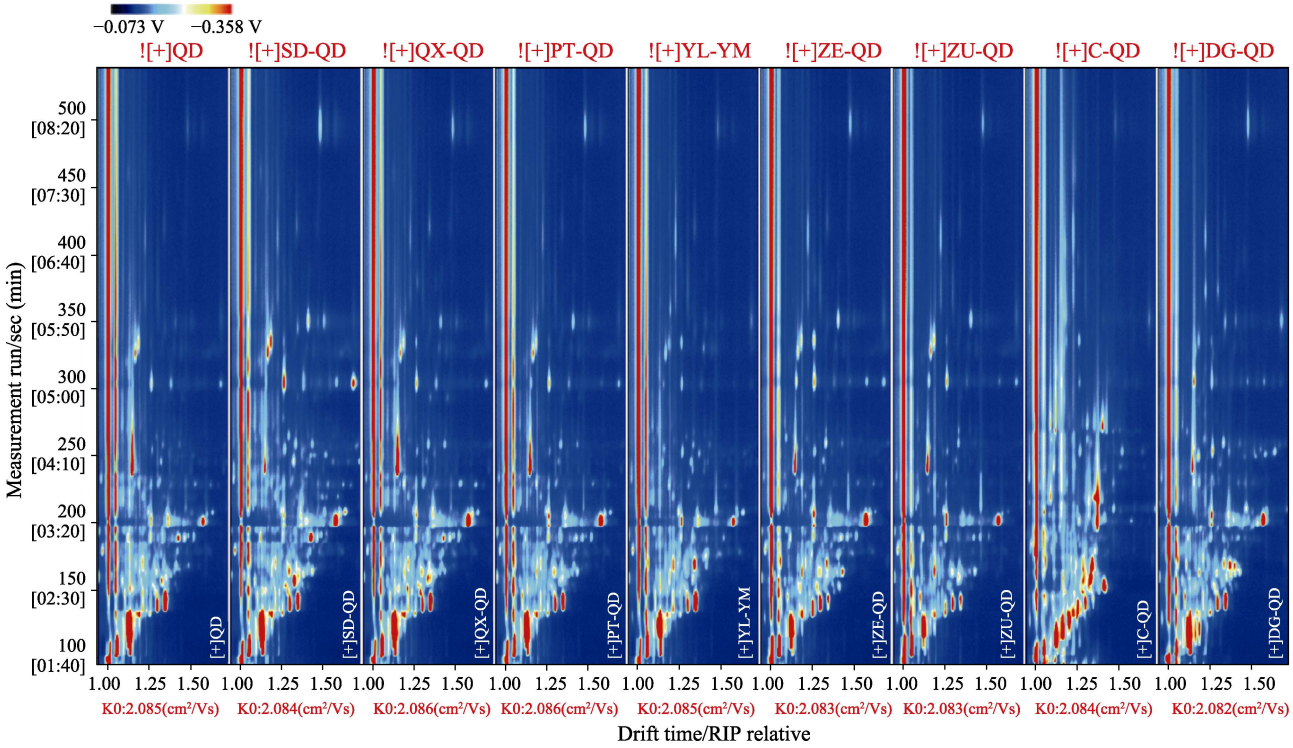

图 1 不同处理方式的青豆样品挥发性物质成分二维谱图（俯视图）

Fig.1 Two dimensional spectrum of volatile compounds in green beans samples with different treatment methods (top view)

2.2 GC-IMS 检测下不同处理方式青豆样品风味物质指纹图谱对比

为了更具体直观表现不同样品、不同过程中挥发性物质的变化规律和相对含量的比较，我们借助 Gallery Plot 插件来绘制挥发性物质的指纹谱图，直观且定量地比较不同样品之间的挥发性

有机物差异。

图 2 中每一行代表一个样品中选取的全部信号峰，图中每一列代表同一挥发性有机物在不同样品中的信号峰。从图中可以看出每种样品的完整挥发性有机物信息以及样品之间挥发性有机物的差异。不同样品的风味物质变化在 Gallery Plot 指纹谱图更加明显，每一列是不同样品中的一种风味物质，颜色深浅代表浓度高低，通过纵向的比较，不同风味物质浓度呈现一定的规律，非常直观。青豆中部分风味物质未准确定性，我们以阿拉伯数字顺序编号并放于最后。主要对已准确定性的 40 种挥发性成分进行分析，我们把这些物质按照醇、醛、酮等进行分类，相同种类的物质放在一起，以便分析不同加工过程中，样品中的风味物质变化规律。

如图 2A 框可以看到，在不同处理方式下青豆中醇类物质含量较多，如 1-辛烯-3-醇、2-丙醇、戊醇等，在对照、速冻、清洗、漂烫、预冷的操作工艺下含量最多，尤其是清洗工艺下，在炒制和冻干的处理工艺下醇类物质明显减少。如图 2B 框所示，醛类物质如壬醛、反-2-己烯醛、辛醛等物质在速冻青豆样品中浓度最高，其次是蒸煮的处理方式。如图 2C 框所示，酮类物质如 2-庚酮、3-羟基-2-丁酮等在经炒制冻干处理后含量有较大的提高。如图 2D 框所示，乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯等酯类物质在速冻处理中含量最多，经蒸、煮、炒制、冻干处理后较少。

2.3 GC-MS 和 GC-IMS 两种不同检测方式下不同处理方式青豆样品风味物质对比

表 2，3 分别为 GC-IMS 和 GC-MS 所分析出的 9 种不同处理方式下的青豆的主要风味物质。

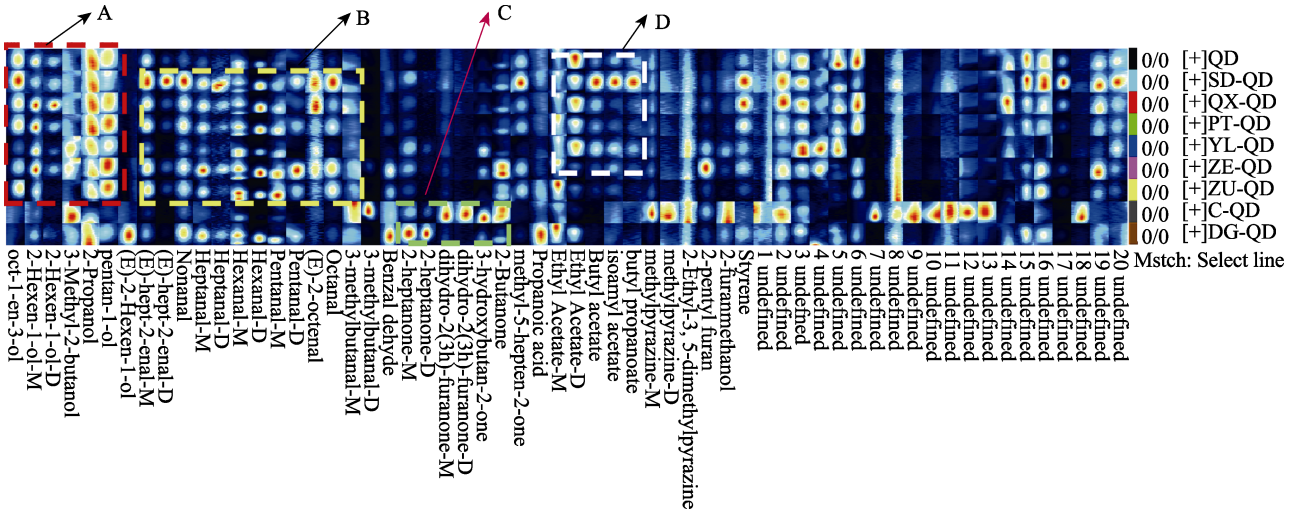

图 2 不同处理方式的青豆样品 Gallery Plot 指纹谱图

Fig.2 Gallery plot fingerprint of green beans samples with different treatment methods

表 2 GC-IMS 分析显示 9 种不同处理方式下的青豆挥发性物质峰面积

Table 2 Peak area of volatile compounds of green beans under 9 different treating methods via GC-IMS

序号	化合物名称	QD	SD-QD	QX-QD	PT-QD	YL-YM	ZE-QD	ZU-QD	C-QD	DG-QD
1	壬醛	138.88	365.70	266.07	282.77	166.19	270.85	232.14	134.79	326.36
2	2-戊基呋喃	39.68	67.77	81.52	51.65	138.67	258.78	64.65	109.55	75.28
3	1-辛烯-3-醇	268.55	343.91	256.48	275.21	115.70	195.68	280.51	112.33	113.56
4	反式-2-庚烯醛	325.91	595.89	373.45	379.64	191.86	433.44	419.22	83.27	236.77
5	2-庚酮	59.15	101.47	62.89	58.28	102.50	104.08	59.28	86.25	240.79
6	庚醛	20.83	82.71	41.74	29.00	20.27	45.31	23.21	23.68	38.10
7	反式-2-已烯-1-醇	133.17	114.79	170.85	171.22	152.22	198.27	162.94	111.60	138.78
8	正己醛	407.05	418.16	423.47	513.14	438.73	587.98	634.73	204.18	564.68
9	戊醛	62.35	172.36	90.71	120.90	30.21	274.01	132.72	27.20	178.16
10	乙酸乙酯	2453.45	1505.24	1940.43	1458.70	1987.80	513.29	544.36	286.92	1244.53
11	甲基乙基酮	200.59	253.36	197.36	221.28	144.38	634.48	353.05	709.21	210.71

续表 2

序号	化合物名称	QD	SD-QD	QX-QD	PT-QD	YL-YM	ZE-QD	ZU-QD	C-QD	DG-QD
12	2-丙醇或异丙醇	168.20	190.57	203.12	203.77	172.30	197.48	188.70	129.27	218.66
13	异戊醛	57.12	69.53	78.96	54.55	43.86	104.24	66.90	148.71	77.77
14	3-羟基-2-丁酮	195.55	285.87	244.47	214.37	600.81	417.69	159.98	1056.22	427.12
15	3-甲基-2-丁醇	71.72	72.51	91.17	74.90	115.29	120.27	54.08	162.34	92.06
16	苯甲醛	99.91	138.19	86.05	105.01	58.54	217.78	159.75	179.99	350.48
17	反式-2-己烯-1-醇	14.25	17.85	17.59	17.97	15.80	25.33	24.99	25.49	111.70
18	糠醇	40.80	48.31	39.76	25.59	56.02	30.47	18.11	144.92	66.74
19	甲基戊基酮	17.68	38.07	22.32	20.42	42.29	28.52	20.34	48.18	158.62
20	反-2-辛烯醛	48.08	79.54	98.24	54.07	55.60	64.71	46.42	38.22	27.68
21	正辛醛	54.81	273.07	116.58	177.67	46.11	232.16	206.30	35.10	72.89
22	γ-丁内酯	79.64	101.87	79.55	81.07	81.32	71.77	65.06	295.89	67.34
23	2-甲基吡嗪	163.55	171.20	150.52	132.56	120.79	130.85	99.75	364.10	59.02
24	乙酸丁酯	60.38	180.26	81.70	63.45	96.45	39.90	29.10	11.73	19.45
25	1-戊醇或正戊醇	129.00	97.53	134.03	155.48	112.72	168.28	163.54	26.46	87.33
26	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	102.51	109.76	111.48	127.07	157.66	122.38	105.79	157.41	118.07
27	丙酸	48.16	67.93	61.95	49.81	28.46	40.03	79.90	56.22	142.46
28	甲基庚烯酮	250.18	494.13	195.28	216.69	100.66	264.84	264.98	65.45	85.87
29	乙酸异戊酯	66.38	156.57	48.84	60.77	112.02	78.49	70.90	51.21	42.18
30	丙酸丁酯	33.98	70.84	31.07	26.64	35.29	27.69	16.76	19.48	19.91
31	苯乙烯	32.96	76.69	68.13	53.18	35.22	44.87	24.58	21.43	42.32

表 3　GC-MS 分析显示不同处理方式下的青豆主要风味物质的相对含量（相对内标物 2-辛醇的浓度）

Table 3　GC-MS analysis shows the relative content of main flavor compounds (relative internal standard n-octanol concentration) in different treatment methods　%

序号	化合物名称	对照	清洗	漂烫	速冻	预冷	冻干	蒸	煮	炒
1	正己醛	14.90	13.70	22.70	35.18	59.98	17.32	55.73	21.33	10.87
2	(E)-2-庚烯醛	5.28					6.56		2.98	
3	苯甲醛	15.30	14.37	19.76	23.45	43.83	30.18	33.68	21.22	88.00
4	苯乙醛									2.98
5	壬醛	61.30	65.98	78.50	64.85	152.56	66.22	69.08	58.31	38.64
6	3-乙基苯甲醛		1.14	1.82	2.37	4.14		3.01	1.46	
7	癸醛	16.68	16.05	22.25	28.92	52.68		17.99	23.14	15.87
8	反-2-己烯醛							1.26	3.08	1.34
9	庚醛							6.07		
10	(E,E)-2,4-壬二烯醛							1.79		
11	BETA-环柠檬醛	1.78	1.25	1.96	2.27	3.94	6.30	1.54	1.28	
12	2-十一烯醛				3.64			3.59		
13	反-2-辛烯醛			8.66	11.67	16.05		10.32		
14	反-2-癸烯醛		1.17		4.93	7.13				
15	反-2-十一烯醇			13.05						
16	辛醇			10.53						
17	1-辛烯-3-醇	29.14	21.01	24.56	36.37	52.61	31.68	17.41	14.64	
18	(2z)-2-辛烯-1-醇	11.59								
19	柏木脑				4.71	5.49				
20	2-乙基己醇					13.23				
21	6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮		6.21	8.06	9.70	15.61				4.81
22	3,5-辛二烯酮						30.77			

续表 3

序号	化合物名称	对照	清洗	漂烫	速冻	预冷	冻干	蒸	煮	炒
23	甲基庚烯酮	4.73	4.94			5.81			2.66	
24	甲基辛基甲酮	1.38	0.00	1.12	1.91		18.93	1.67	1.18	
25	beta-紫罗兰酮	3.53	3.28	4.15	5.85	8.79	10.75	3.45	3.04	6.05
26	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	4.73	7.51	3.51	4.99	10.59	8.42	2.92	4.72	
27	己酸甲酯						1.56			
28	苯甲酸甲酯	3.36	2.90	2.76	3.88					4.72
29	肉豆蔻酸异丙酯		2.80		20.50	6.16		1.21	0.97	1.90
30	棕榈酸甲酯	0.80	1.05	1.26	0.76			0.54	0.29	0.43
31	棕榈酸乙酯		0.30	0.31		0.28				
32	邻苯二甲酸二丁酯	3.33	4.03	6.19	3.74	1.37		4.76	1.51	2.51
33	萜品油烯	0.70	9.30		4.26				5.86	
34	(+)-柠檬烯	5.05		1.82	2.58		48.78		5.21	5.08
35	1-环丙基戊烷	9.16	7.89		11.35	21.95		9.39	6.73	
36	苯乙烯					9.08	65.65			
37	4-蒈烯	5.68	0.77	3.46		6.35		2.69		10.09
38	十一烷	6.77	7.49	6.85	8.61	14.24	21.96	6.24	7.73	11.17
39	十二烷	1.98	1.66	1.75	2.59	4.30	61.51	1.84	1.61	2.15
40	六氯-1,3-丁二烯	0.91	0.90	0.67	0.83	1.55			0.66	0.89
41	(E)-3-十三碳烯	0.60	0.00	0.39	0.61					
42	十三烷	2.06	1.76	1.41	2.49	4.84	12.73	1.39	1.65	4.48
43	(E)-5-四十六烷	11.43	7.76		14.64	26.12	6.27	4.31		27.53
44	十四烷	7.88	6.62	5.09	10.00	20.04	37.15	3.66	7.62	16.70
45	正十五烷	17.73	17.87	14.92	24.03	42.55	18.04	7.35	18.76	26.91
46	正十六烷	6.73	9.70	9.25	11.81		10.46	9.60	10.13	10.83
47	8-十七碳烯	4.49	4.04	3.63	4.78				4.31	4.46
48	正十七烷	20.41	18.33	22.22	29.26	50.19	28.00	18.08	27.81	20.84
49	正十八烷	1.53	2.72	3.23	2.46	3.82		2.60	1.69	1.27
50	Z-5-十八碳烯	4.85	7.57		8.27	15.31	4.05	6.73	5.49	5.07
51	正二十烷	0.40	0.48	4.44	0.65	0.93		1.19	0.46	0.39
52	1-十九碳烯	0.66	1.89	1.96		2.24		1.54	1.21	
53	正二十一烷	0.43	0.33	0.67	0.56	1.24		0.36	0.37	0.39
54	2-正戊基呋喃	16.70	12.55	15.88	29.28	44.40	41.23	28.75	20.43	24.82
55	邻-异丙基苯	2.45	3.30	1.47	0.94	3.09		1.08		
56	萘	3.22	3.88	3.61	4.33	8.23		0.91	1.93	
57	1-甲基萘	2.07		2.10	0.66	1.59		1.26		
58	2-甲基萘		2.09		1.90	3.87	11.17		1.09	
59	2,3-二甲基萘		0.89	0.91	1.13	2.31				
60	2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪	2.80	2.79	2.46		5.27		1.71	2.11	1.81
61	植烷		3.06		1.42	2.08	4.37	2.16	0.97	
62	甲苯						7.22			
63	甲氧苯基肟		10.43		9.27				23.09	
64	（E）-5-十四碳烯								10.01	
65	N,N-二甲基间苯二胺									20.90
66	3-乙基-2,5-甲基吡嗪									67.34
67	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪									12.03
68	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪									24.44
69	2,5-二甲基-3-(3-甲基丁基)吡嗪									12.47

通过对比分析不同处理方式下青豆的共有风味物质，由图 3 韦恩图发现，GC-MS 和 GC-IMS 共同检测出的风味物质一般为 5~7 种，多为壬醛、1-辛烯-3-醇、正己醛、苯甲醛、甲基庚烯酮、反-2-辛烯醛、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、苯乙烯等化合物，推测其为青豆的主要风味物质。具体的：正己醛、苯甲醛、壬醛、1-辛烯-3-醇为九种不同处理方式下两种不同检测方法均共有的风味物质；预冷和冻干青豆中两种检测方法共同检出的风味物质还有苯乙烯；对照、清洗、预冷青豆在两种检测方法下均检测到甲基庚烯酮，与 GC-IMS 单独检测结果中经冻干处理后酮类物质含量增加的结果较为一致，除对照、清洗青豆外，其他处理方式在两种不同检测方式下得共有化合物还有反-2-辛烯醛，与本研究 GC-IMS 单独检测中对照青豆醛类物质含量最低结果一致，说明在经过加工处理后的青豆醛类物质和种类的含量都会增加。而炒制后的青豆在两种检测方式下的独有化合物为烘烤风味较重的 2-乙基-3,5-二甲基吡嗪，也表明其为炒制青豆的特征风味，作为典型的油脂氧化产物，其香气特征为豆香和蔬菜样[16]。在 GC-MS 检测结果中，2-甲基-6-乙烯基吡嗪、3-乙基-2,5-甲基吡嗪等杂环化合物产生，且 3-乙基-2,5-甲基吡嗪、2,5-二甲基-3-(3-甲基丁基)吡嗪的百分含量较高。可知，杂环类化合物对炒制青豆风味的影响较大。

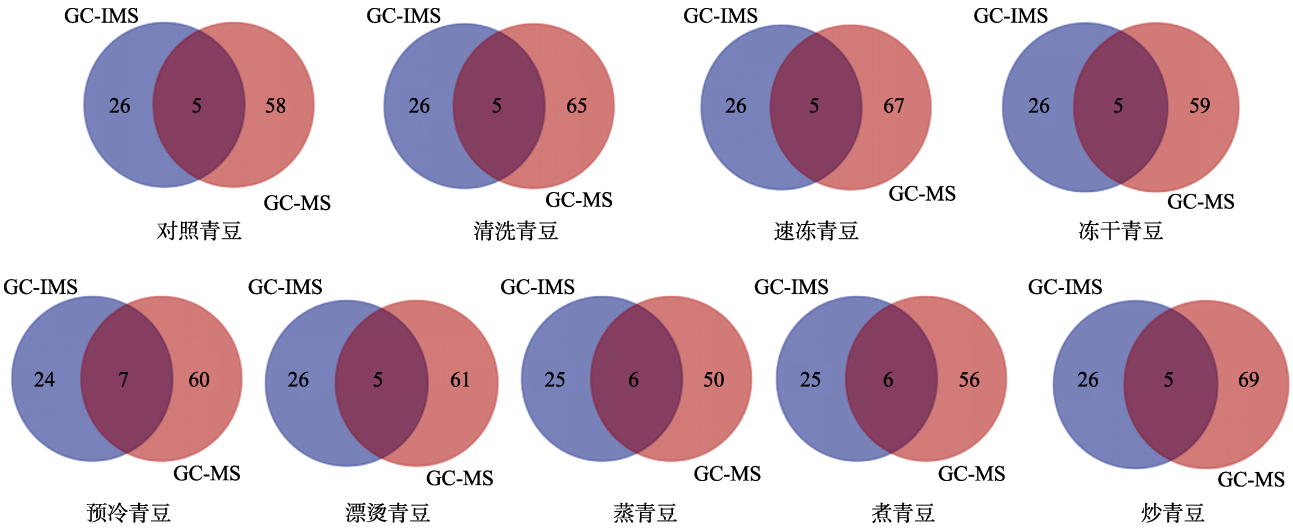

图 3　不同处理方式下 GC-MS 和 GC-IMS 的风味韦恩图

Fig.3　Venn diagram of flavor of GC-MS and gc-ims under different treatment methods

在 GC-MS 分析出的风味物质中，结合表 4 的 OAV 值，得出以下结论。

醛类中，速冻青豆的醛类化合物种类最多且每种 OAV 值较高，其次是预冷和蒸煮。以在两种检测方式检测重合性较高的正己醛、苯甲醛为例，除速冻、预冷和蒸煮之外的工艺处理下其醛类物质种类及含量都明显较少，这与本研究指纹图谱中的结论基本一致。在对玉米不同处理方式对风味影响的研究中，我们发现醛类物质主要在蒸煮过程中大量生成，而对于青豆，其在温度较低的速冻以及预冷的处理方式下醛类物质含量和种类也较多，该类成分被认为主要是不饱和脂肪酸的自动氧化和水解的产物[17]。

酮类一般被认为呈脂香和焦香香气，并且随着碳链增长呈现出增强的花香气息。在冻干处理下较明显的产生了 3,5-辛二烯酮、beta-紫罗兰酮等酮类物质。该酮类物质是由于类胡萝卜素（植物烯或植物氟烯）发生氧化反应和缩合反应而生成的[18]。

醇类中，以 1-辛烯-3-醇为例，很明显经过蒸煮以及炒制处理后，青豆中醇类物质的含量骤减。这可能来源于脂氧合酶对部分脂肪酸的氧化作用、醇脱氢酶对部分醛类物质的还原作用、酯类物质水解反应的结果。酯类物质是脂肪氧化产生的游离脂肪酸和醇相互作用形成的，由于对香气贡献不大，OAV 值较小且差异不明显，己酸甲酯、苯甲酸甲酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯等虽然相对含量较少，但在不同种处

表 4 GC-MS 检测下 9 中不同处理方式的青豆 OAV 值大于 3 的风味物质

Table 4 Flavor compounds with OAV value greater than 3 detected by GC-MS

化合物名称	对照青豆	清洗青豆	漂烫青豆	速冻青豆	预冷青豆	冻干青豆	蒸青豆	煮青豆	炒青豆
正己醛	3 311.13	3 043.59	5 043.53	7 817.07	13 328.12	3 848.20	12 383.83	4 740.30	2 415.97
(E)-2-庚烯醛	4 06.52					504.85		229.11	
苯甲醛	5 100.96	4 790.13	6 585.38	7 817.98	14 609.04	10 059.21	11 228.19	7 072.47	29 332.54
苯乙醛									744.31
壬醛	7 662.86	8 247.45	9 812.56	8 106.13	19 070.08	8 277.58	8 634.94	7 288.29	4 829.43
3-乙基苯甲醛									
癸醛	333 588.34	321 029.55	44 5091.10	578 427.40	1 053 600.36		359 859.55	462 830.73	317 457.81
BETA-环柠檬醛	8 912.76		9 820.03	11 358.52	19 680.98	31 493.61	7 686.87	6 415.31	
2-十一烯醛				2 598.67					
反-2-辛烯醛			2 165.64	2 918.11	4 013.71		2 580.51		
反式-2-癸烯醛		3 895.86		16 437.12	23 766.36				
反式 2-己烯醛							73.89		
庚醛							2 023.42		
(E,E)-2,4-壬二烯醛							19 875.53		
庚醛								1 026.83	445.38
1-辛烯-3-醇	29 141.84	210 08.68	24 556.79	36 370.60	52 608.48	31 684.53	17 414.77	14 643.29	
beta-紫罗兰酮		10.36		18.43		33.91			19.08
(+)-柠檬烯	505.14		182.36	257.71		4 878.31		521.19	507.54
2-正戊基呋喃	2 782.88	2 091.41	2 645.99	4 880.11	7 399.90	6 872.49	4 792.13	3 405.71	4 237.39
萘	9.76	11.77	10.94	13.11	24.93		2.75	5.84	
3,5-辛二烯酮						384 573.50			
己酸甲酯						22.31			
甲苯						51.59			

理方式中均有发现，后续可考虑香气重组缺失实验对其香气贡献值进行更细致的评估，故未在表中列出。

综上，可以根据不同种化合物的总体含量初步对青豆的处理方式进行判断。

2.4 不同处理方式下青豆样品的香气轮廓图

对 9 种不同处理方式下的青豆中 OAV 值大于 100 的风味化合物结合其风味特征，采用八个感官描述词来评价其香气：绿色脂肪、苦杏仁样、玫瑰甜香、蜡状醛香、蘑菇干草香、柑橘果香、蔬菜青香、辛辣干柏油，在 OAV 值相差不大的情况下按照相对含量建立表 5，并绘制香气轮廓图。

从图 4 中可以看出，经不同方式处理的青豆在蜡状醛香的香气方向比较接近，且均以蜡状醛香和脂肪青香为主。蜡状醛香主要由 3,5-辛二烯酮、反-2-癸烯醛、壬醛、癸醛、反-2-己烯醛等醛酮类

表 5 九种青豆八个香气描述词的相对含量

Table 5 Relative contents of eight aroma descriptors of nine Maize Species %

样品/描述词	QD	QX-QD	PT-QD	SD-QD	YL-QD	DG-QD	ZE-QD	ZU-QD	C-QD
绿色脂肪	20.18	13.70	31.36	46.85	76.03	23.88	73.91	24.31	10.87
玫瑰甜香	1.78	1.25	1.96	2.27	3.94	6.30	1.54	1.28	2.98
蜡状醛香	77.98	83.20	98.76	98.70	98.93	96.90	88.33	84.53	55.84
柑橘果香	5.05	0.00	1.82	6.22	0.00	57.57	3.59	5.21	5.08
蔬菜青香	20.23	15.83	20.02	35.13	53.19	51.99	32.20	23.47	30.87
辛辣干柏油	3.22	3.88	3.61	4.33	8.23	0.00	0.91	1.93	0.00
蘑菇干草香	29.14	21.01	24.56	36.37	52.61	31.68	17.41	14.64	0.00
苦杏仁样	15.30	14.37	19.76	23.45	43.83	30.18	33.68	21.22	88.00

化合物贡献，脂肪青香主要是因为正己醛、(E)-2-庚烯醛、庚醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、反-2-辛烯醛等所带来。其中正己醛被认为是豆腥味的典型代表，是亚油酸在脂肪氧合酶作用下发生酶促反应裂解后产生的[19]。

其中，对照、漂烫、清洗青豆的风味轮廓图较为相似，依旧以蜡状醛香为主，且含量有所增加，考虑到是加工过程中醛类物质增加所致；绿色脂肪、蘑菇干草、以及蔬菜的青香有所增加，贡献相当，考虑到主要是 2-正戊基呋喃等化合物含量增加所致，而 2-正戊基呋喃是食品热加工中美拉德反应的典型产物[20]。与上文 OAV 值的变化趋势一致。也有相关研究将 2-戊基呋喃定义为青豆味[21]，可见其对青豆特征风味的贡献较大。速冻和预冷的青豆风味轮廓较为相似，但经预冷处理后风味物质含量较高，依旧是蜡状醛香为主。经蒸煮工艺后蘑菇干草香有减少的趋势，考虑到是 1-辛烯-3-醇等醇类物质较少所致。经冻干处理后青豆中的柑橘果香风味有所增加，主要是受甲苯、己酸甲酯、(+)-柠檬烯、2-十一烯醛等化合物的影响。炒玉米中由苯甲醛带来的苦杏仁、坚果香的香气较明显[22]，且蜡状醛香有明显的减少，与本研究炒制工艺导致醛类物质减少的结论一致。

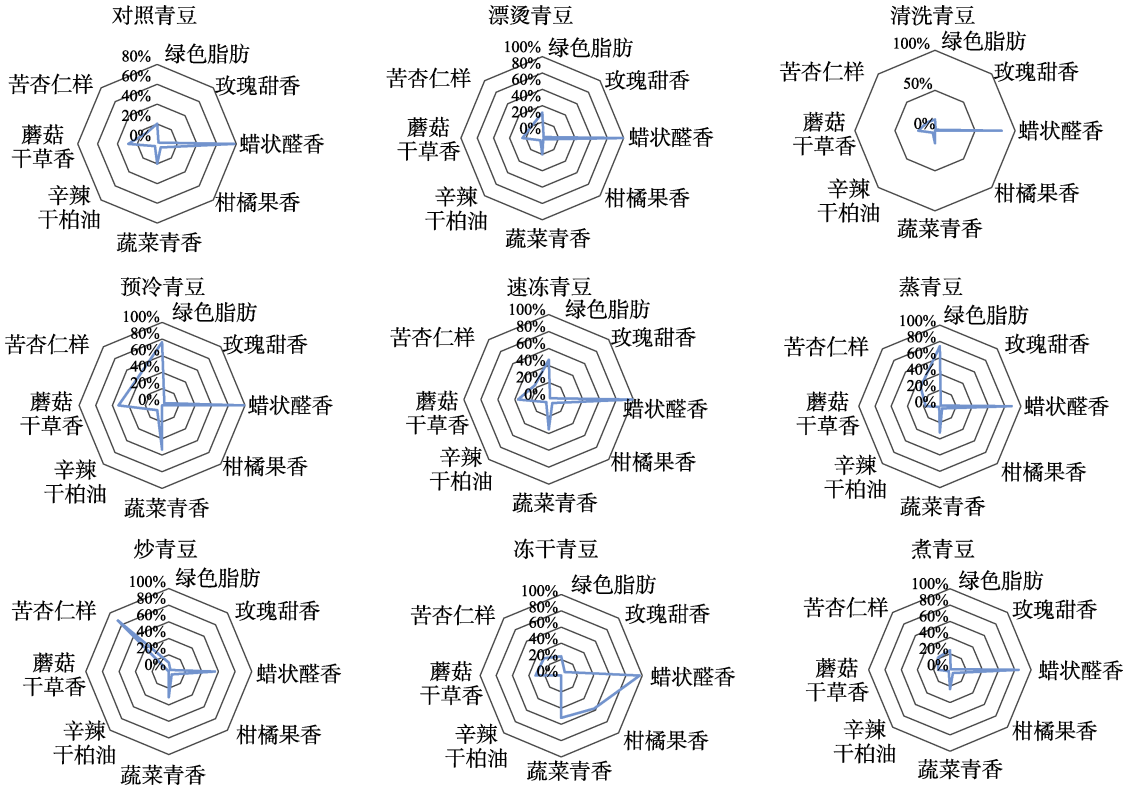

图 4　9 种青豆样品的香气轮廓图

Fig.4　Aroma profile of 9 green beans samples

3　结论

在对速冻、清洗、漂染、预冷、蒸、煮、炒、冻干以及对照青豆通过 GC-MS 分析，共得到 207 种风味物质，其中不同处理方式下 OAV>100 的关键呈香物质主要以正己醛、(E)-2-庚烯醛、苯甲醛、壬醛、癸醛、BETA-环柠檬醛等五种醛类为主。GC-IMS 共检测出 60 种物质，其中 32 种在库中能检索到对应的化合物名称。总体看来，在不同处理方式下青豆所含主要风味物质是固定的，如，正己醛、壬醛、1-辛烯-3-醇、正己醛、苯甲醛、甲基庚烯酮、反-2-辛烯醛、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪等在采用两种分析时均被证明是不同处理方式下青豆的主要风味物质。但对于不同处理方式的特征风味还是有对应的变化。初步认为，清洗、漂烫工艺与对照青豆的风味差异不大。经预冷、速冻等工艺的处理后，总体青豆香气轮廓不变，醛、酯类物质含量有所增加；在冻干、炒制处理后，醛类物质有明显的降低，且在炒制后吡

嗪等杂环类化合物含量增加。根据本研究中不同处理方式下关键呈香物质的差异，下一阶段可结合相关加工产生特异性风味的工艺进一步进行精细化研究，以寻找最佳的青豆加工方式。

参考文献

[1] KUMAR V, RANI A, PANDEY V, et al. Changes in lipoxygenaseisozymes and trypsin inhibitor activity in soybean duringgermination at different temperatures[J]. Food Chem, 2006, 99: 563-568.

[2] GHAVIDEL R A, PRAKASH J. The impact of germination andde-hulling on nutrients, anti-nutrients, in vitro iron andcalcium bioavailability and in vitro starch and proteindigestibility of some legume seeds[J]. LWT-Food SciTechnol, 2007, 40: 1292-1293

[3] 张广燕. 干青豆罐头加工工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(13): 6896-6897.
ZHANG G Y.Study on processing technology of canned dry green beans [J]. Anhui Agricultural Science, 2010, 38(13): 6896-6897.

[4] 李梦钗, 赵京献, 郭伟珍, 等. 花椒青果粥的研制[J]. 农产品加工, 2020(12): 19-20.
LI M C, ZHAO J X, GUO W Z, et al. Development of pepper and green fruit porridge[J]. Agricultural products processing, 2020(12): 19-20.

[5] 康志敏, 张康逸, 朱笑鹏, 等. 不同加工工艺的青豆粉营养品质及风味变化分析[J]. 现代食品科技, 2019, 35(10): 205-212.
KANG Z M, ZHANG K Y, ZHU X P, et al. Analysis of nutritional quality and flavor change of green soybean powder with different processing technology[J]. Modern food technology, 2019, 35(10): 205-212.

[6] 杨杨, 曾剑华, 王冰, 等. 中国传统发酵豆制品风味物质的研究进展[J]. 大豆科学, 2018, 37(6): 969-974.
YANG Y, ZENG J H, WANG B, et al. Research progress of flavor compounds in Chinese traditional fermented soybean products[J]. Soybean Science, 2018, 37(6): 969-974.

[7] 杨野, 李佳莹, 张曼, 等. 混菌发酵纳豆的工艺研究[J]. 中国酿造, 2019.
YANG Y, LI J Y, ZHANG M, et al. Study on fermentation technology of natto with mixed bacteria[J]. China brewing, 2019.

[8] 曹卫东, 徐昌旭, 刘忠宽, 等. 中国主要农区绿肥作物生产与利用技术规程[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2010.
CAO W D, XU C X, LIU Z K, et al. Technical regulations for production and utilization of green manure crops in main agricultural areas of China[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2010.

[9] 杨春燕, 赵双进, 张孟臣. 高蛋白大豆新品种冀豆 15 号的选育[J]. 河北农业科学, 2005, 9(2): 60-62.
YANG C Y, ZHAO S J, ZHANG M C. Breeding of high protein soybean variety Jidou 15[J]. Agricultural Science in Hebei Province, 2005, 9(2): 60-62.

[10] 李大婧, 卓成龙, 刘霞, 等. 微波烫漂和速冻加工黑毛豆仁挥发性风味成分分析[J]. 核农学报, 2011, 25(5): 969-974.
LI D J, ZHUO C L, LIU X, et al.Analysis of volatile flavor components in black soybean kernel processed by microwave blanching and quick freezing[J]. Journal of Nuclear Agriculture, 2011, 25(5): 969-974.

[11] WANG S, CHEN H, SUN B, et al. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography -ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2019, 315: 126-158.

[12] 梁天一, 杨娟, 董浩, 等. 基于 GC-IMS 技术鉴别不同年份新会陈皮中的挥发性风味物质[J].中国调味品, 2020, 45(4): 168-173.
LIANG T Y, YANG J, DONG H,et al.Identification of volatile flavor compounds in Xinhui tangerine peel from different years based on GC-IMS[J]. China Condiment, 2020, 45(4): 168-173.

[13] 金文刚, 陈小华, 耿敬章, 等. 基于气相-离子迁移谱分析不同产地“汉中仙毫”气味指纹差异[J/OL]. 食品与发酵工业: 1-11[2020-11-14].https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.025578.
JIN W G, CHEN X H, GENG J Z, et al. Analysis of odor fingerprints of “Hanzhong Xianhao” from different habitats based on gas chromatography ion mobility spectrometry[J/OL]. Food and fermentation industry: 1-11[2020-11-14]. https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.025578.

[14] 白璐. 金华火腿风味品级研究[D]. 渤海大学, 2020.
BAI L. Food industry division[D]. Bohai University, 2020.

[15] 姚文生, 马双玉, 蔡莹暄, 等. 基于气相-离子迁移谱技术分析烤羊肉串的挥发性风味成分[J/OL]. 食品工业科技: 1-11[2020-11-14].https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060339.
YAO W S, MA S Y, CAO Y X, et al. Analysis of volatile flavor components in roasted mutton kebabs based on gas chromatography ion mobility spectrometry[J/OL]Food industry technology: 1-11[2020-11-14].https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020060339.

[16] 卜会青, 孙婷婷, 黄忠白, 等. 加工温度对鳗鲡挥发性成分影响的研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(3): 317-321.
BO H Q, SUN T T, HUANG Z B, et al. Effect of temperature on the volatile compounds of driedsalted Muraenesox cinereus[J]. Science and Technology ofFood Industry, 2017, 38(3): 317-321

[17] XU X Q, MO H Z, YAN M C, et al. Analysis of characteristic aroma of fungal fermented Fuzhuan brick-tea by gas chromatography/mass spectrophotometry. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2007, 87(8): 1502-1504.

[18] MAPARI S A, NIELSEN KFLARSEN T O, FRISVAD J C, et al. Exploring fungal biodiversity for the production of watersoluble pigments as potential natural food colorants[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2005, 16(2): 231-238. DOI:10.1016/j.copbio.2005.03.004.

[19] 张成娥, 梁银丽. 不同氮磷施肥量对玉米生育期土壤微生物量的影响[J]. 中国生态农业学报, 2001(2): 76-78.
ZHANG C E, LIANG Y L. Effects of different nitrogen and phosphorus fertilization rates on soil microbial biomass in maize growth period[J]. Chinese Journal of ecological agriculture, 2001(2): 76-78.

[20] SIDES A, ROBARDS K, HELLIWELL S, et al. Changes in the volatile profile of oats induced by processing[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(5): 2125-2130.

[21] 杨平, 何天鹏, 宋焕禄. 蛋黄粉中关键香气活性物质分析及其在储藏过程中的香气变化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(6): 265-270.
YANG P, HE T P, SONG H L. Analysis of key aroma active substances in egg yolk powder and their aroma changes during storage[J]. Food industry technology, 2018, 39(6): 265-270.

[22] 方燕, 过世东, 王利平. 中华鳖肌肉和裙边挥发性风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(6): 111-115.
FANG Y, GUO S D, WANG L P.Analysis of volatile flavor components in muscle and skirt of Trionyx sinensis[J]. Food and fermentation industry, 2007, 33(6): 111-115.

备注：本文的彩色图表可从本刊官网（http://lyspkj.ijournal.cn/ch/index.axpx）、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。