

# 基于HS-SPME-GC-MS和E-nose分析不同温湿度贮藏条件下变质毛椰子果中椰肉的挥发性物质变化

王媛媛<sup>1,2</sup>, 沈晓君<sup>1</sup>, 陈华<sup>1,2</sup>, 阚金涛<sup>1,2</sup>, 宋菲<sup>1,2</sup>, 张建国<sup>1,2</sup>, 张玉锋<sup>1,2\*</sup>, 龚胜华<sup>3</sup>

(1. 中国热带农业科学院椰子研究所, 海南文昌 571339) (2. 海南省椰子深加工工程技术研究中心, 椰子产业技术创新战略联盟, 海南文昌 571339) (3. 海南航旅饮品股份有限公司, 海南海口 570100)

**摘要:** 该研究利用顶空固相微萃取技术结合气相色谱-质谱联用 (Headspace Solid-phase Microextraction-gas Chromatography-mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 和电子鼻 (Electronic Nose, E-nose) 对未贮藏正常新鲜毛椰子果椰肉和三种不同温湿度 (25 °C /70%、35 °C /80% 和 45 °C /90%) 贮藏条件下的变质毛椰子果椰肉中挥发性物质进行测定, 并借助主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA) 和正交偏最小二乘判别分析 (Orthogonal Partial Least Squares-Discriminant Analysis, OPLS-DA) 进行差异和特征挥发性物质分析。结果显示, 利用 HS-SPME-GC-MS 分析变质后椰肉的挥发性物质种类和含量都有所增加 (种类从 30 种分别增加到 45、40 和 39 种, 总含量从 50.51 分别增加到 53.32、50.21 和 90.16 μg/g), 而酯类物质含量却降低 (从 15.30 μg/g 分别降到 7.71、7.94 和 13.92 μg/g)。PCA 和 OPLS-DA 均能将四种椰肉进行有效区分, 并分别筛选出 5、9、6 和 9 种特征挥发性物质。E-nose 结果表明变质果椰肉在 W2W(对芳香成分和有机硫化物敏感) 的响应值 (13.19、5.16 和 5.39) 显著高于 FCM(4.80)。通过利用 E-nose 对芳香成分和有机硫化物的分析有望进行变质毛椰子果椰肉的筛选。该研究为探索变质毛椰子果快速筛选的方法提供了一定的理论基础, 对提高后续产品品质有重要的指导意义。

**关键词:** 变质毛椰子果椰肉; 挥发性物质; 气相色谱-质谱联用; 电子鼻

文章编号: 1673-9078(2025)02-320-333

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.2.0059

## Volatile Compound Changes in Spoiled Dehusked Coconut Meat Stored at Different Temperatures and Humidities Based on HS-SPME-GC-MS and E-nose

WANG Yuanyuan<sup>1,2</sup>, SHEN Xiaojun<sup>1</sup>, CHEN Hua<sup>1,2</sup>, KAN Jintao<sup>1,2</sup>, SONG Fei<sup>1,2</sup>, ZHANG Jianguo<sup>1,2</sup>, ZHANG Yufeng<sup>1,2\*</sup>, GONG Shenghua<sup>3</sup>

(1.Coconut Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wenchang 571339, China)

引文格式:

王媛媛,沈晓君,陈华,等.基于HS-SPME-GC-MS和E-nose分析不同温湿度贮藏条件下变质毛椰子果中椰肉的挥发性物质变化[J].现代食品科技,2025,41(2):320-333.

WANG Yuanyuan, SHEN Xiaojun, CHEN Hua, et al. Volatile compound changes in spoiled dehusked coconut meat stored at different temperatures and humidities based on HS-SPME-GC-MS and E-nose [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(2): 320-333.

收稿日期: 2024-01-12

基金项目: 海南省自然科学基金面上项目 (321MS0807); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (1630152022002); 海南省重点研发计划 (ZDYF2021XDNY150)

作者简介: 王媛媛 (1982-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品加工与贮藏保鲜, E-mail: wangyy827@163.com

通讯作者: 张玉锋 (1988-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 功能性食品化学, E-mail: zhangyufeng062@163.com

(2.Hainan Engineering Center of Coconut Further Processing, Coconut Industry Technology Innovation Strategic Alliance, Wenchang 571339, China) (3.Hainan Airtravel Beverage Manufacturer Co. Ltd., Haikou 570100, China)

**Abstract:** Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and electronic nose (E-nose) technology were used to analyze the volatile compounds in the coconut meat of normal fresh dehusked coconut fruit (FCM) and spoiled dehusked coconut fruit (DCM-25, DCM-35, and DCM-45) stored under three different temperature and humidity conditions (25 °C/70%, 35 °C/80%, and 45 °C/90%, respectively). Principal component analysis and orthogonal partial least squares-discriminant analysis were performed to analyze the differential and characteristic volatile compounds. HS-SPME-GC-MS results showed that, compared with those in FCM, both the types and contents of volatile compounds in DCM increased (the number of types increases from 30 to 45, 40, and 39, respectively, and the total content increased from 50.51 to 53.32, 50.21, and 90.16 µg/g, respectively). The contents of esters decreased in DCM (from 15.30 to 7.71, 7.94, and 13.92 µg/g, respectively). The four types of coconut meat were distinguished via principal component analysis and orthogonal partial least squares-discriminant analysis, and five, nine, six, and nine characteristic volatile compounds were identified, respectively. The E-nose results suggested that the response values of the W2W sensor (sensitive to aromatic compounds and organic sulfides) of DCM (13.19, 5.16, and 5.39) were significantly higher than those of FCM (4.80). The analysis results of aromatic compounds and organic sulfides via E-nose may be useful in identifying coconut meat of spoiled dehusked coconut fruit. This study provides a theoretical basis for exploring rapid screening methods for spoiled dehusked coconut fruit and can guide improvements in the quality of related products.

**Key words:** coconut meat of spoiled dehusked coconut fruit; volatile compound; Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS); electronic nose (E-nose)

风味是食品品质的重要组成部分,影响食品风味的挥发性物质种类和含量在贮藏过程中也在不断变化,并会随贮藏时间的延长逐渐产生不良风味和品质劣变。挥发性风味物质主要来自脂质和蛋白质的降解以及美拉德反应等<sup>[1]</sup>。脂质的适度水解和氧化会产生醛、酮、低级脂肪酸等特征风味物质,但过度水解和氧化会产生不愉快的风味。蛋白质氧化会改变多肽主链和氨基酸残基侧链,导致与风味相关的氨基酸类前体损失进而影响食品风味。传统的感官评价方法容易受到现场环境、评审人的身体状态和经验的影响。描述性感官评价结果难以量化,重现性差<sup>[2]</sup>。电子鼻(Electronic Nose, E-nose)是一种利用化学传感器和模式识别系统模拟人类嗅觉系统,识别食品中整体挥发性物质差异的快速检测技术<sup>[3-5]</sup>,该技术可在短时间内检测、分析和识别复杂的气味和大部分挥发性成分,具有重复性好、便于携带,前处理简单、不存在感官疲劳风险、检测结果可靠等优点。顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(Headspace Solid-phase Microextraction-gas Chromatography-mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术通过针头涂覆的吸附剂,对处于气-液平衡的组分进行吸附,于气相色谱进样口高温解析后,通过质谱进行定性和定量分析,集采样、萃取、浓缩、进样于一身,可有效提取样品的挥发性成分<sup>[6]</sup>。目前,HS-SPME-GC-MS和E-nose已广泛应用于猕猴桃、水稻、草莓和香蕉等食品原料中的

挥发性化合物分析,进行质量控制、新鲜度分级和真菌病害检测<sup>[4,7-9]</sup>,研究表明,HS-SPME-GC-MS和E-nose分析可以为食品样品的挥发性成分鉴别提供有效的手段。

椰肉是生椰乳、厚椰乳、椰子油、椰子糖以及椰子粉等畅销椰子产品的主要加工原料,其营养丰富、风味独特,市场消费量快速增长。但是,国内的椰子产量远不能满足消费需求,加工用椰子果基本上需要进口,每年从印度尼西亚、越南等东南亚国家进口椰子果100万t以上。而远距离长时间运输过程中的高温高湿环境会影响毛椰子果内部椰肉和椰子水的品质,使坏果率增加。在前期的研究结果中发现贮藏温湿度越高、时间越长,毛椰子果失重率和坏果率越高,内部椰肉油脂的酸价升高、脂肪酸含量降低<sup>[10]</sup>。变质果椰肉油脂酸价显著升高而脂肪酸含量显著降低,可作为筛选变质毛椰子果的关键品质指标。该研究旨在前期研究的基础上利用HS-SPME-GC-MS和E-nose技术继续探索正常果和变质果在挥发性物质的差异。为探索变质毛椰子果的筛选和快速鉴别的方法提供更多的理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

选用与进口毛椰子果同样可用于加工、未经贮

运的海南本地高种成熟老椰子果(12个月左右果龄)为研究对象,剥去外部椰衣,修整成与国外进口的毛椰子果相同的形态,分别贮藏于25℃/70%、35℃/80%和45℃/90%三种不同温湿度条件下。取未经贮藏正常新鲜毛椰子果和三种不同温湿度贮藏条件下变质毛椰子果(25℃/70%贮藏条件下贮藏至6w;35℃/80%贮藏条件下贮藏至4w;45℃/90%贮藏条件下贮藏至3w),破壳后削去种皮,取肉,用粉碎机粉碎后将未经贮藏正常新鲜毛椰子果椰肉(Fresh Coconut Meat, FCM)、25℃/70%(Coconut Meat of Deteriorated Dehusked Coconut Fruits Stored under 25℃/70%, DCM-25)、35℃/80%(Coconut Meat of Deteriorated Dehusked Coconut Fruits Stored under 35℃/80%, DCM-35)和45℃/90%温湿度贮藏条件下变质毛椰子果椰肉(Coconut Meat of Deteriorated Dehusked Coconut Fruits Stored under 45℃/90%, DCM-45)四种椰肉存放于-80℃冰箱中待检。

## 1.2 仪器与设备

MGC-450HP人工气候箱,上海一恒科学仪器有限公司;恒温磁力搅拌器(08-2T),上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;配备固相微萃取装置(57330-U, Supelco)、50/30 μm DVB/CAR/PDMS固相微萃取针(57348-U, Supelco)和HP-INNOWax(60 m×250 μm×0.25 μm)气相色谱柱的6890N-5973气相色谱质谱联用仪,美国Agilent公司;PEN3便携式E-nose系统,德国Airsense公司。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 HS-SPME-GC-MS分析

萃取条件:称取2.5 g样品置于20 mL萃取瓶中,加入50 μL癸酸甲酯(50 μg/mL)作为内标物,密封,置于60℃水浴中,磁力搅拌速度500 r/min,平衡20 min后,插入萃取针萃取30 min。萃取针使用前在气质进样口活化20 min(250℃)。

GC条件:色谱柱采用HP-INNOWax(60 m×250 μm×0.25 μm);进样口温度250℃全扫描35~550 u,气质接口温度250℃,载气(He)流量1.5 mL/min,分流比为4:1;程序升温:初始柱温40℃,保持5 min,以5℃/min升温至250℃,保持10 min。

MS条件:离子源为EI;离子源温度230℃;

电子能量70 eV;四级杆温度150℃;全扫描35~550 u。

定性与定量:根据NIST17质谱数据库中标准谱图与易析科技(广州)有限公司自建数据库联合检索进行定性。添加癸酸甲酯内标进行定量。定量计算公式如下:

$$C_i = \frac{C_0 \times V_0 \times A_i}{A_0 \times m_1} \quad (1)$$

式中:

$C_i$ —待测样品中各风味物质的质量浓度, μg/g;

$m_1$ —样品的质量, g;

$C_0$ —内标物的质量浓度, μg/mL;

$V_0$ —内标物的体积, μL;

$A_i$ —待测样品中各风味物质的峰面积;

$A_0$ —内标物的峰面积。

### 1.3.2 E-nose分析

分别称取5 g椰肉,置于洁净的100 mL烧杯中,双层保鲜膜封口,室温下静置2 h后上机测试。用E-nose探头吸取烧杯顶端空气,分析测定其挥发性物质。该E-nose含有10个不同的金属氧化物传感器,分别被命名为W1C(对芳香成分、苯类灵敏)、W5S(对氮氧化物很灵敏)、W3C(氨水,对芳香成分灵敏)、W6S(主要对氢化物敏感)、W5C(对烯烃和芳香型物质敏感)、W1S(对甲烷等短链烷烃灵敏)、W1W(对无机硫化物灵敏)、W2S(对醇醚醛酮类灵敏)、W2W(芳香成分,对有机硫化物灵敏)和W3S(对长链烷烃灵敏)。测定条件:采样时间为1 s;传感器自清洗时间为80 s;传感器归零时间为5 s;样品准备时间为5 s;进样流量为400 mL/min;分析采样时间为80 s。

## 1.4 数据处理

利用Office Excel对所有数据进行处理和初步分析;IBM SPSS Statistics 25.0软件进行差异显著性检验,图中不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ );应用SIMCA 14.1、Origin 9.0、Photoshop和E-nose配套的WinMuster软件进行绘图;SIMCA 14.1软件进行主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)和正交偏最小二乘判别分析(Orthogonal Partial Least Squares-discriminant Analysis, OPLS-DA),计算预测变量重要性投影(Variable Importance in Projection, VIP),并结合非参数独立样本Kruskal-Wallis H检验筛选 $P < 0.05$ 差异挥发性物质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基于HS-SPME-GC-MS的变质毛椰子果椰肉中挥发性物质分析

#### 2.1.1 挥发性物质定性分析

利用 HS-SPME-GC-MS 检测 FCM、DCM-25、DCM-35 和 DCM-45 四种椰肉样品的总离子流色谱图如图 1 所示,挥发性物质定性定量后的信息如表 1 所示。毛椰子果变质后椰肉中挥发性物质种类和总含量均增加(见图 2a 和 2c),种类由 30 种增加到 45、40 和 39 种,总含量由 50.51  $\mu\text{g/g}$  增加到 53.32、50.21 和 90.16  $\mu\text{g/g}$ ,其中 DCM-45 中的挥发性物质含量增加的最多(78.50%)。在 Park 等<sup>[11]</sup>的研究中也发现烘干温度使五味子挥发性物质增加,较高的温度促进了挥发性物质的挥发和生成。

如图 2b 韦恩图可知,四种椰肉共有的物质有 17 种(丙二醇、正丁醇、辛酸乙酯、异丁酸辛酯、癸酸乙酯、二缩丙二醇、辛酸甲酯、二乙二醇乙醚、十二烷、己酸乙酯、2,3-丁二酮、乙偶姻(3-羟基-2-丁酮)、十三烷、丁位辛内酯、甜瓜醛丙二醇缩醛、月桂酸乙酯和月桂酸甲酯)。FCM 中特有的物质有 2 种(苯甲醛和 3-羟基丁酸乙酯);DCM-25 中特有的物质有 11 种(正辛醇、乙酸辛酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、十四烷、2-十一烷醇、乙醛丙二醇缩醛、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇和苯酚);DCM-35 中特有的物质有 10 种,包括羟基香茅醛、壬酸乙酯、癸烷、1-戊烯-3-醇、丙酮酸乙酯、丁位己内酯、1,6-己二硫醇、丁位壬内酯、3-巯基-2-丁醇和三叶草(2,5,10-三甲基-2,5,9-环十二碳三烯-1-基甲基酮);DCM-45 中特有的物质有 5 种,包括苯甲醇、双(1-甲基-2-羟乙基)醚、硬脂酸乙酯、丁酸甲酯和甲酸己酯。早期 Lin 等<sup>[12]</sup>报道椰肉中主要的挥发性物质包括丁位辛内酯、丁位癸内酯和辛醇,其他还包括 2-庚醇、正己醇,正辛醇,癸酸乙酯、正癸醇和正丁醇也被检测出来<sup>[12,13]</sup>。丁位辛内酯、乙酸乙酯、丁位癸内酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、乙酸、乙偶姻、正丁醇、丁醛、2,3-丁二醇、苯甲醛、正己醇和正辛醇在椰子油挥发性物质中也被检测出来<sup>[14,15]</sup>。

毛椰子果椰肉中酯类物质含量和占比最多,为其主要的风味物质,贮藏变质后酯类物质含量降低(见图 2c 和 2d)。在 FCM 中酯类含量为 15.30  $\mu\text{g/g}$ ,

主要是丁酸辛酯和丁酸月桂酯(见图 3)。在 DCM-25 中酯类含量为 7.71  $\mu\text{g/g}$ ,主要是辛酸乙酯和乙酸乙酯;在 DCM-35 中酯类含量为 7.94  $\mu\text{g/g}$ ,以丁酸月桂酯、丙酮酸乙酯、丁酸己酯、壬酸乙酯和丁位辛内酯为主;在 DCM-45 中酯类含量为 13.92  $\mu\text{g/g}$ ,以丁酸己酯、异丁酸辛酯和丁酸辛酯为主。脂肪氧化、蛋白质水解、糖酵解及内源酶作用是酯类化合物形成的主要途径,其风味影响较大<sup>[16]</sup>。在前期的研究中发现贮藏后变质果中发生了较为严重的脂质氧化,脂肪酸含量严重降低<sup>[10]</sup>,可能引起合成的酯类物质降低。

在 FCM 中醇类含量为 12.17  $\mu\text{g/g}$ ,以丙二醇和二丙二醇为主;在 DCM-25 中醇类含量为 12.65  $\mu\text{g/g}$ ,以 2,3-丁二醇、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、二丙二醇、丙二醇和正辛醇为主;在 DCM-35 中醇类含量 9.82  $\mu\text{g/g}$ ,以二丙二醇、丙二醇、3-巯基-2-丁醇、和 1,6-己二硫醇为主;在 DCM-45 中醇类含量为 17.41  $\mu\text{g/g}$ ,主要是二丙二醇。醇类物质主要来源于脂肪酸的降解、氨基酸代谢、碳水化合物发酵和甲基酮还原等多种途径<sup>[17]</sup>,在感官分析上具有较高的阈值,与香气的组成关系密切,且能与有机酸形成酯类。

贮藏变质后毛椰子果椰肉中醛类物质含量增加。在 FCM 中醛类含量为 1.47  $\mu\text{g/g}$ ,主要是甜瓜醛丙二醇缩醛;在 DCM-25 中醛类含量为 1.32  $\mu\text{g/g}$ ,主要是丁醛;在 DCM-35 中醛类含量为 3.24  $\mu\text{g/g}$ ,包括乙缩醛、羟基香茅醛和甜瓜醛丙二醇缩醛;在 DCM-45 中醛类含量为 17.41  $\mu\text{g/g}$ ,主要是丁醛。醛类化合物是食品中起关键作用的风味物质之一,主要来源于脂质氧化和不饱和脂肪酸的氧化裂解,其阈值通常比其他化合物的阈值低,不同的相对含量往往使产品风味差异较大<sup>[18]</sup>。

在 FCM 中烷烃类含量为 1.86  $\mu\text{g/g}$ ,主要是乙氧基甲氧基环十一烷;在 DCM-25 中烷烃类含量为 1.48  $\mu\text{g/g}$ ,以十一烷、十二烷和十三烷为主;在 DCM-35 中烷烃类含量为 1.75  $\mu\text{g/g}$ ,主要是十一烷;在 DCM-45 中烷烃类含量增加了 2.77 倍(5.16  $\mu\text{g/g}$ ),主要是乙氧基甲氧基环十一烷和十一烷。烷烃类化合物风味阈值较高,一般对风味的形成影响不明显。

毛椰子果变质后酮类物质乙偶姻和 2,3-丁二酮含量也增加,尤其是 DCM-25 的乙偶姻含量增加了近 3 倍。乙偶姻主要由 2,3-丁二酮降解和  $\alpha$ -乙酰乳酸经脱羧生成。酮类化合物是不饱和脂肪酸经过氧化、热降解及氨基酸降解等一系列化学反应形成的

化合物<sup>[19]</sup>。高温高湿条件下毛椰子果变质后乳酸含量增加，酸类物质是合成酯类化合物的前体物质之一，可由微生物发酵及化学反应产生，如长链脂肪

酸可直接来源于原料的酶解，低级酸类主要由微生物代谢或氨基酸降解后经氧化或还原作用产生，也可能由饱和脂肪酸本身氧化降解产生<sup>[20]</sup>。

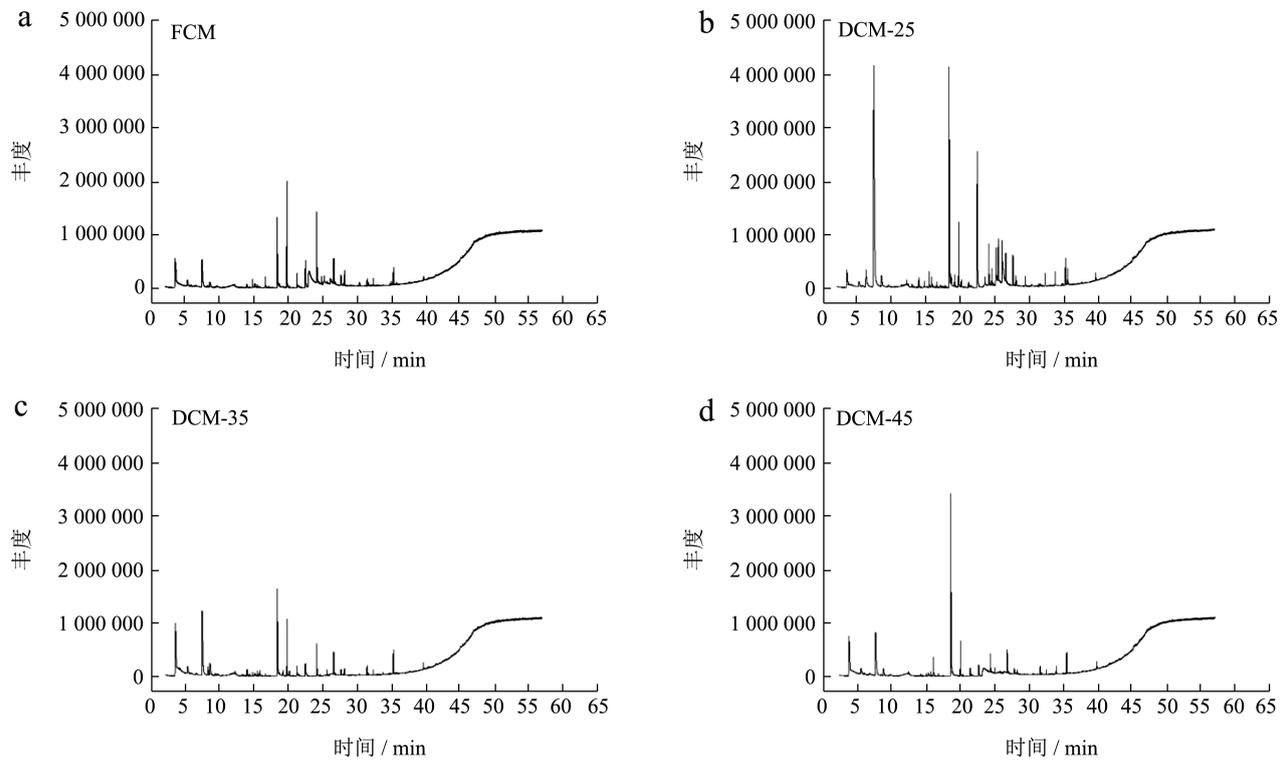


图1 变质毛椰子果椰肉的 HS-SPME-GC-MS 总离子流色谱图

Fig.1 HS-SPME-GC-MS total ion chromatogram of coconut meat in deteriorated dehusked coconut fruits by HS-SPME-GC-MS

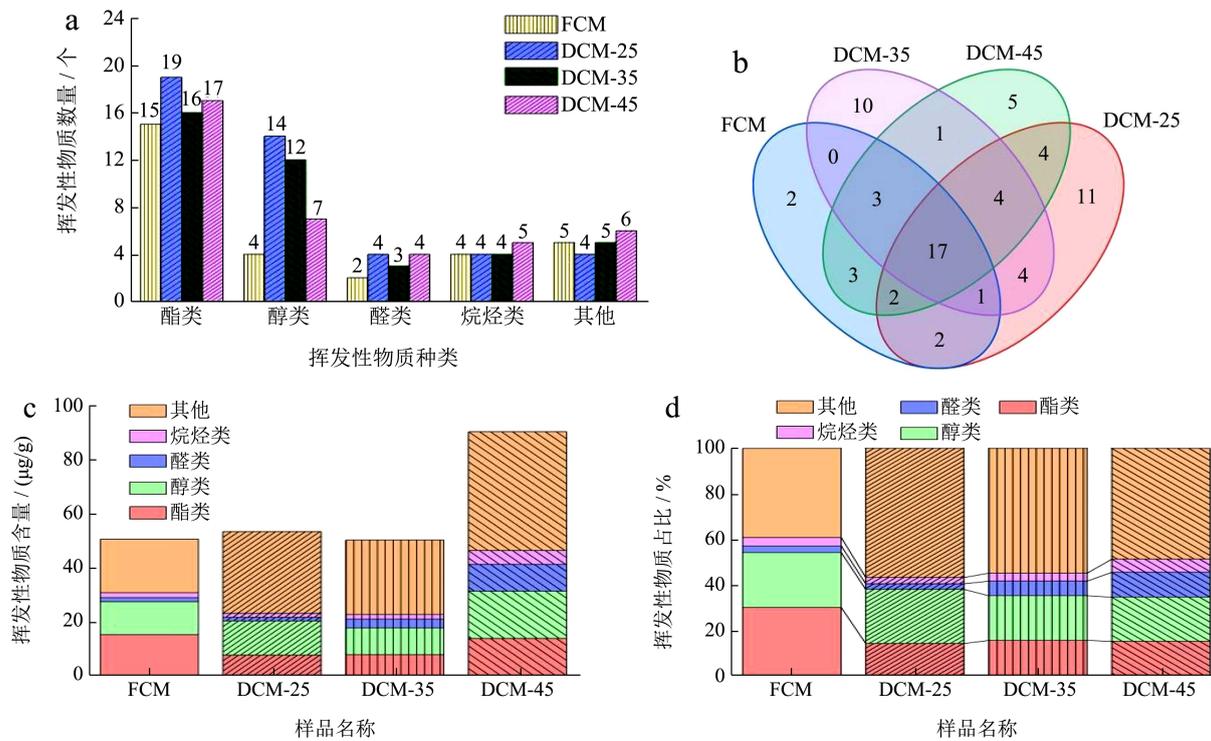


图2 基于 HS-SPME-GC-MS 的变质毛椰子果椰肉中挥发性物质种类 (a)、韦恩图 (b)、含量 (c) 和质量分数图 (d)

Fig.2 The varieties (a), venn diagram (b), contents (c) and mass fraction graph (d) of volatile compounds of coconut meat in deteriorated dehusked coconut fruits by HS-SPME-GC-MS

表 1 基于HS-SPME-GC-MS鉴定出的变质毛椰子果椰肉中挥发性物质的种类与含量

种类	中文名称	英文名称	保留时间 /min	CAS <sup>#</sup>	分子式	含量/( $\mu\text{g/g}$ )				P 值
						FCM	DCM-25	DCM-35	DCM-45	
	甲酸乙酯	Hexyl formate	20.15	629-33-4	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	—	—	—	$0.10 \pm 0.00$	0.01
	丁酸甲酯	Methylbutyrate	21.31	623-42-7	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	—	—	—	$0.19 \pm 0.13$	0.01
	硬脂酸乙酯	Octadecanoic acid, ethyl ester	47.17	111-61-5	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	—	—	—	$0.34 \pm 0.21$	0.01
	丁位壬内酯	delta-Nonalactone	39.69	3301-94-8	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	—	$0.15 \pm 0.10$	—	0.01
	丁位己内酯	delta-Hexalactone	31.61	823-22-3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	—	—	$0.07 \pm 0.03$	—	0.01
	丙酮酸乙酯	Ethyl pyruvate	5.30	617-35-6	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	—	—	$1.22 \pm 1.24$	—	0.01
	壬酸乙酯	Ethyl nonanoate	48.86	123-29-5	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	—	—	$0.79 \pm 0.48$	—	0.01
	巴豆酸乙酯	Hexyl crotonate	24.84	19089-92-0	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	—	$0.08 \pm 0.01$	—	$0.27 \pm 0.06$	0.01
	丁酸乙酯	Hexyl butyrate	48.92	2639-63-6	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	—	$0.11 \pm 0.03$	$0.81 \pm 0.63$	$4.67 \pm 2.25$	0.02
	乙酸乙酯	Hexyl acetate	41.59	142-92-7	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	$0.05 \pm 0.01$	—	—	0.01
	乙酸乙酯	Ethyl acetate	6.31	141-78-6	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	—	$1.06 \pm 0.26$	—	—	0.01
	乙酸异戊酯	Isoamyl acetate	12.95	123-92-2	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	—	$0.14 \pm 0.09$	—	—	0.01
	乙酸正丁酯	Butyl acetate	11.45	123-86-4	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	—	$0.10 \pm 0.10$	—	—	0.01
酯类 (29种)	乙酸辛酯	Octyl acetate	23.54	112-14-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	—	$0.61 \pm 0.20$	—	—	0.01
	月桂酸甲酯	Methyl laurate	31.44	111-82-0	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	$0.23 \pm 0.04$	$0.05 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.08$	$0.32 \pm 0.03$	0.03
	月桂酸乙酯	Ethyl laurate	32.34	106-33-2	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	$0.20 \pm 0.04$	$0.27 \pm 0.10$	$0.19 \pm 0.05$	$0.20 \pm 0.01$	0.66
	3-羟基丁酸乙酯	3-Hydroxybutyrate ethyl ester	5.32	5405-41-4	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$	$0.38 \pm 0.18$	—	—	—	0.01
	丁酸月桂酯	Lauryl butyrate	50.76	3724-61-6	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$4.77 \pm 3.89$	$0.24 \pm 0.10$	$1.61 \pm 1.46$	—	0.03
	丁位癸内酯	$\delta$ -Decanolid	39.70	705-86-2	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$0.13 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.06$	—	$0.31 \pm 0.05$	0.02
	丁位辛内酯	$\delta$ -Octanolid	35.32	698-76-0	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$	$0.46 \pm 0.14$	$0.46 \pm 0.10$	$0.76 \pm 0.08$	$0.77 \pm 0.06$	0.04
	己酸乙酯	Ethyl hexanoate	16.64	123-66-0	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	$0.30 \pm 0.05$	$0.14 \pm 0.03$	$0.08 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.08$	0.03
	棕榈酸甲酯	Methyl palmitate	39.78	112-39-0	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	$0.07 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.01$	—	$0.11 \pm 0.02$	0.02
	辛酸甲酯	Methyl octanoate	21.24	111-11-5	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	$0.40 \pm 0.06$	$0.11 \pm 0.02$	$0.29 \pm 0.07$	$0.24 \pm 0.02$	0.03
	丁酸辛酯	Octyl butyrate	51.69	110-39-4	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$5.28 \pm 2.39$	—	$0.57 \pm 0.00$	$2.38 \pm 0.85$	0.02
	癸酸乙酯	Ethyl decanoate	47.82	110-38-3	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$1.29 \pm 1.69$	$0.70 \pm 0.24$	$0.23 \pm 0.05$	$0.32 \pm 0.03$	0.09
	异丁酸辛酯	Octyl isobutyrate	49.83	109-15-9	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$0.85 \pm 0.79$	$0.49 \pm 0.61$	$0.14 \pm 0.03$	$2.78 \pm 1.69$	0.11
	己酸甲酯	Methyl hexanoate	15.09	106-70-7	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	$0.19 \pm 0.03$	—	$0.23 \pm 0.00$	$0.33 \pm 0.01$	0.01
	辛酸乙酯	Ethyl octanoate	22.49	106-32-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$0.69 \pm 0.17$	$2.88 \pm 0.50$	$0.45 \pm 0.05$	$0.40 \pm 0.13$	0.03
	苯乙酸异戊酯	Isoamyl phenylacetate	35.73	102-19-2	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$	$0.06 \pm 0.03$	$0.07 \pm 0.02$	—	—	0.02

续表 1

种类	中文名称	英文名称	保留时间 /min	CAS <sup>#</sup>	分子式	含量/( $\mu\text{g/g}$ )				P 值	
						FCM	DCM-25	DCM-35	DCM-45		
醇类 (16种)	苯甲醇	Benzyl alcohol	33.00	100-51-6	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	—	—	—	$0.07 \pm 0.02$	0.01	
	3-巯基-2-丁醇	3-Thio-2-butanol	50.93	37887-04-0	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{OS}$	—	—	$0.79 \pm 0.06$	—	—	0.01
	1,6-己二硫醇	1,6-hexanedithiol	50.75	1191-43-1	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2$	—	—	$0.79 \pm 0.22$	—	—	0.01
	1-戊烯-3-醇	1-Penten-3-ol	8.26	616-25-1	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	—	—	$0.27 \pm 0.28$	—	—	0.01
	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	(2R,3R)-(-)-2,3-Butanediol	26.10	24347-58-8	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	—	$2.65 \pm 0.72$	—	—	—	0.01
	2-十一烷醇	2-Undecanol	29.47	1653-30-1	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}$	—	$0.19 \pm 0.04$	—	—	—	0.01
	2-壬醇	2-Nonanol	24.63	628-99-9	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$	—	$0.40 \pm 0.06$	$0.09 \pm 0.02$	—	—	0.01
	2-庚醇	2-Heptanol	19.22	543-49-7	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	—	$0.31 \pm 0.08$	$0.19 \pm 0.01$	—	—	0.01
	异戊醇	Isoamyl alcohol	15.88	123-51-3	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	—	$0.16 \pm 0.19$	$0.32 \pm 0.06$	$1.05 \pm 0.17$	—	0.02
	正癸醇	1-Decanol	28.06	112-30-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	—	$0.04 \pm 0.02$	$0.05 \pm 0.00$	—	—	0.02
	正辛醇	1-Octanol	25.58	111-87-5	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	—	$1.24 \pm 0.10$	—	—	—	0.01
	正己醇	1-Hexanol	20.15	111-27-3	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	—	$0.16 \pm 0.04$	$0.19 \pm 0.01$	—	—	0.02
	异丁醇	Isobutyl alcohol	12.41	78-83-1	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	—	$0.20 \pm 0.03$	—	$0.12 \pm 0.06$	—	0.02
	2,3-丁二醇	2,3-Butanediol	26.10	513-85-9	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	$0.77 \pm 0.48$	$3.39 \pm 1.90$	—	—	—	0.01
	二丙二醇	1,1'-Oxydi-2-propanol	48.30	110-98-5	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	$2.03 \pm 2.20$	$2.02 \pm 0.83$	$3.84 \pm 2.40$	$14.15 \pm 17.64$	—	0.19
	醛类 (7种)	正丁醇	1-Butanol	14.00	71-36-3	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$0.12 \pm 0.02$	$0.27 \pm 0.06$	$0.25 \pm 0.04$	$0.11 \pm 0.01$	0.04
苯乙醇		Phenylethanol	33.80	60-12-8	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	—	$0.29 \pm 0.05$	$0.09 \pm 0.01$	$0.37 \pm 0.04$	0.02	
丙二醇		1,2-Propanediol	47.04	57-55-6	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	$9.24 \pm 4.84$	$1.33 \pm 1.04$	$2.93 \pm 2.21$	$1.55 \pm 1.83$	0.08	
异戊醛丙二醇缩醛		2-Butyl-4-methyl-1,3-dioxolane	49.56	74094-60-3	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	—	$0.25 \pm 0.13$	—	$1.32 \pm 0.37$	0.01	
乙醛丙二醇缩醛		Acetaldehyde propylene glycol acetal	48.65	3390-12-3	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	—	$0.22 \pm 0.17$	—	—	—	0.01
丁醛		Butanal	3.53	123-72-8	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	—	$0.69 \pm 0.40$	—	$7.31 \pm 1.58$	—	0.01
甜瓜醛丙二醇缩醛		Melonaldehyde propylene glycol acetal	51.82	74094-63-6	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	$1.31 \pm 0.61$	$0.16 \pm 0.08$	$1.78 \pm 1.18$	$1.13 \pm 0.64$	—	0.08
羟基香茅醛		3,7-Dimethyl-7-hydroxyoctanal	47.88	107-75-5	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	—	—	$0.65 \pm 0.90$	—	—	0.01
乙缩醛		Acetal	46.01	105-57-7	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	—	—	$0.82 \pm 1.10$	$0.11 \pm 0.04$	—	0.02
苯甲醛		Benzaldehyde	25.08	100-52-7	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	$0.16 \pm 0.11$	—	—	—	—	0.01

续表 1

种类	中文名称	英文名称	保留时间 /min	CAS <sup>#</sup>	分子式	含量/( $\mu\text{g/g}$ )			P 值	
						FCM	DCM-25	DCM-35		DCM-45
烷烃类 (7种)	癸烷	Decane	9.32	124-18-5	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	—	—	$0.18 \pm 0.07$	—	0.01
	十一烷	Undecane	12.17	1120-21-4	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	—	$0.32 \pm 0.20$	$1.00 \pm 0.24$	$1.95 \pm 0.39$	0.02
	十四烷	Tetradecane	12.18	629-59-4	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	—	$0.16 \pm 0.18$	—	—	0.01
乙氧基甲氧基环 十一烷 (7种)	(ethoxymethoxy)- Cyclododecane		48.29	58567-11-6	$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}_2$	$1.43 \pm 0.19$	—	—	$2.36 \pm 1.56$	0.02
	十三烷	Tridecane	18.69	629-50-5	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	$0.15 \pm 0.07$	$0.50 \pm 0.04$	$0.32 \pm 0.16$	$0.43 \pm 0.12$	0.08
	十六烷	Hexadecane	12.18	544-76-3	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	$0.17 \pm 0.15$	—	—	$0.10 \pm 0.01$	0.02
十二烷	Dodecane		15.48	112-40-3	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$0.11 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.22$	$0.24 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.06$	0.02
	三叶草	2,5,10-trimethyl-2,5, 9-cyclododecatriene-1- methylketone	50.30	144020-22-4	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}$	—	—	$1.30 \pm 0.46$	—	0.01
	乙偶烟	3-Hydroxy-2-butanone	7.48	513-86-0	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$9.46 \pm 1.75$	$27.69 \pm 6.90$	$10.81 \pm 8.82$	$20.53 \pm 2.63$	0.08
其他类 (8种)	2,3-丁二酮	2,3-Butanedione	8.59	431-03-8	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	$0.30 \pm 0.12$	$0.93 \pm 0.19$	$0.97 \pm 0.18$	$0.64 \pm 0.11$	0.02
	二乙二醇乙醚	2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol	51.52	111-90-0	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	$2.79 \pm 2.42$	$1.19 \pm 0.95$	$6.29 \pm 5.24$	$13.62 \pm 8.66$	0.13
	双(1-甲基-2-羟 乙基)醚	2,2'-Oxydipropanol	51.28	108-61-2	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$	—	—	—	$0.73 \pm 0.35$	0.01
苯酚	Phenol		35.61	108-95-2	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	—	$0.34 \pm 0.10$	—	—	0.01
	乙酸	Acetic acid	22.95	64-19-7	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$6.02 \pm 1.82$	—	—	$2.93 \pm 0.31$	0.01
	乳酸	Lactic acid	7.43	50-21-5	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	$1.15 \pm 1.38$	—	$8.08 \pm 7.91$	$5.36 \pm 0.25$	0.04

注：“—”代表未检出；数据表示为平均值  $\pm$  标准偏差， $n=3$ 。

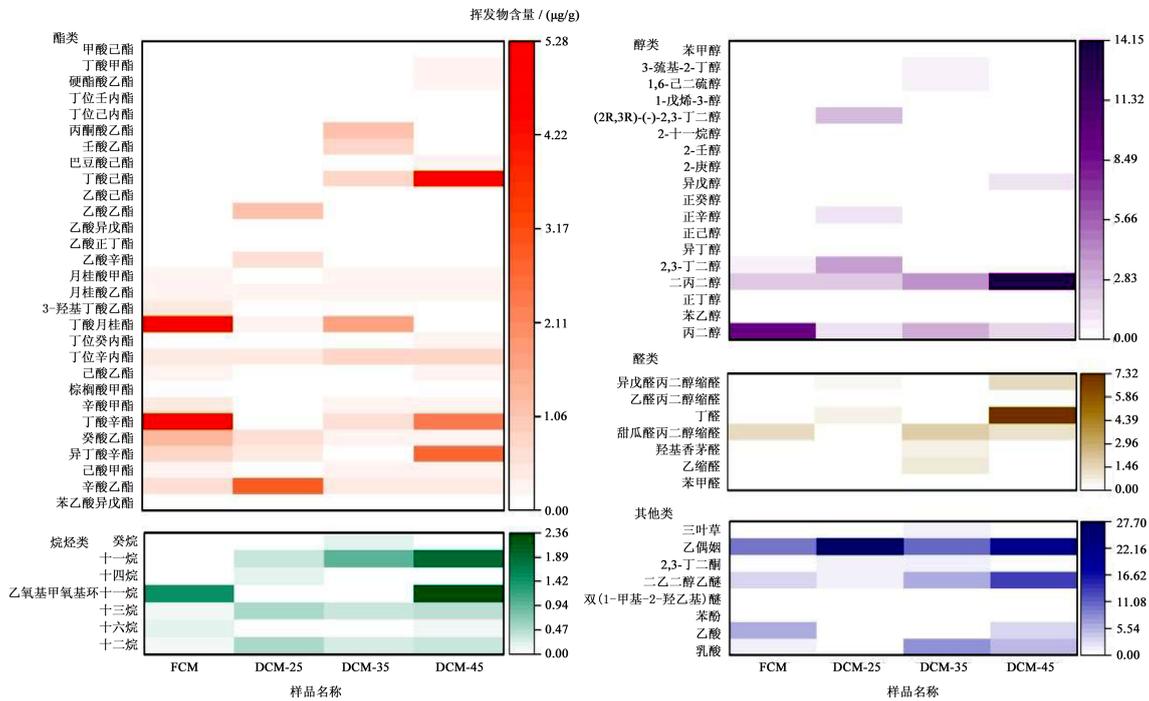


图 3 基于 HS-SPME-GC-MS 的变质毛椰子果椰肉中挥发性物质热图

Fig.3 The heat map of volatile compounds of coconut meat in deteriorated dehusked coconut fruits by HS-SPME-GC-MS

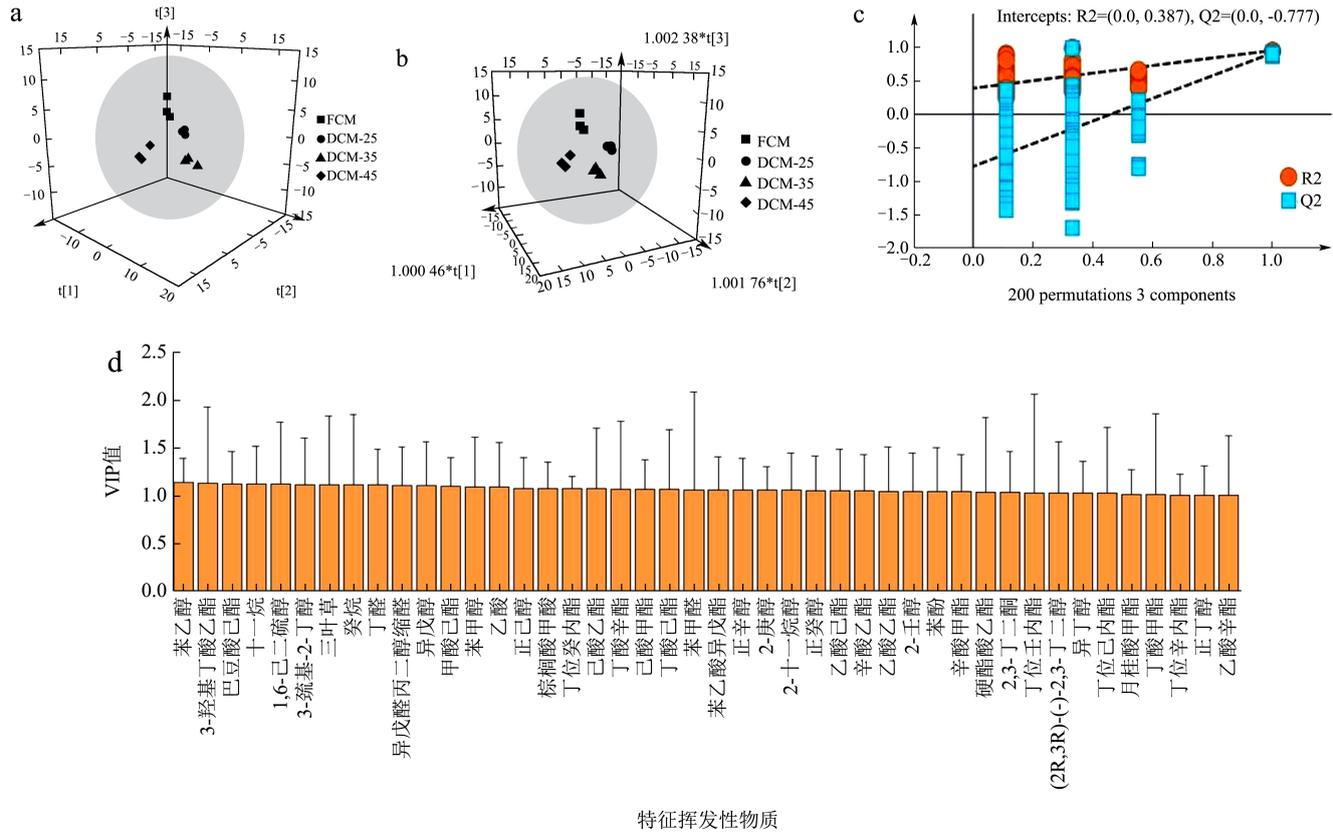


图 4 基于 HS-SPME-GC-MS 的变质毛椰子果椰肉中挥发性物质的 PCA 和 OPLS-DA 分析

Fig.4 The PCA and OPLS-DA analysis of volatile compounds of coconut meat in deteriorated dehusked coconut fruits by HS-SPME-GC-MS

注: a 为 PCA 分析图; b 为 OPLS-DA 分析图; c 为随机置换检验图; d 为 VIP>1 的特征挥发性物质。

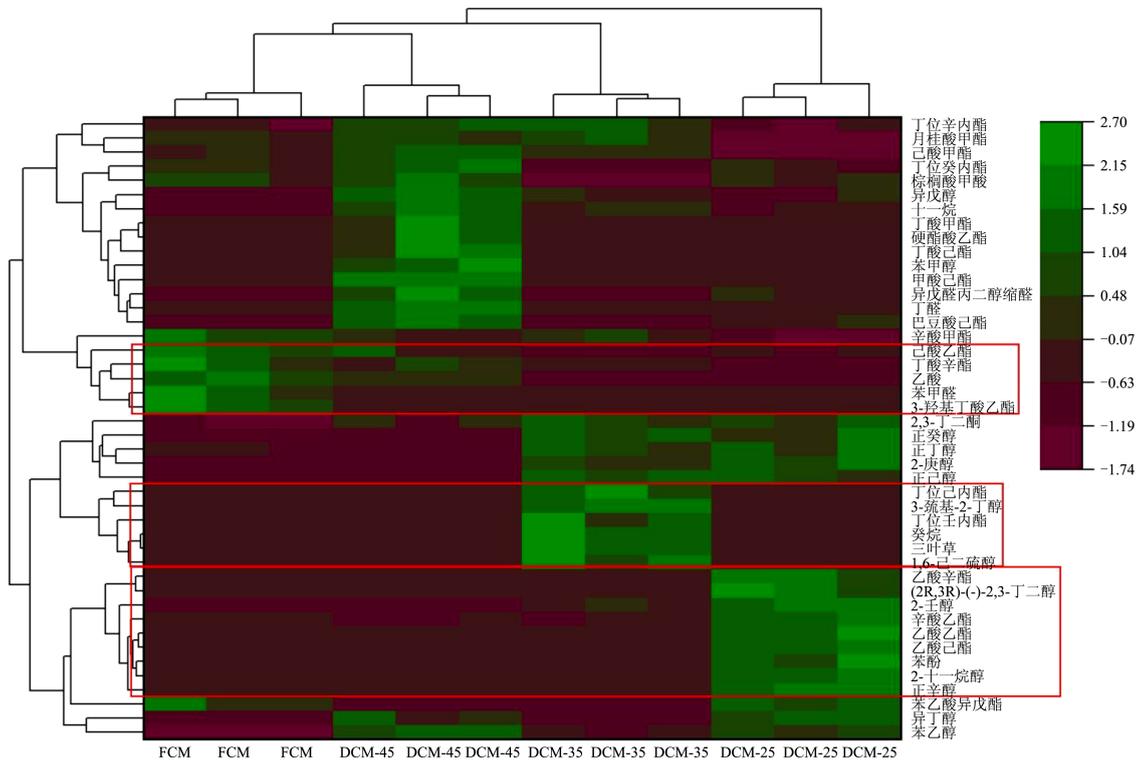


图5 基于 HS-SPME-GC-MS 分析的变质毛椰子果椰肉中特征挥发性物质差异热图

Fig.5 Differential heat map of characteristic volatile compounds of coconut meat in deteriorated dehusked coconut fruits by HS-SPME-GC-MS

2.1.2 基于PCA和OPLS-DA对不同温湿度贮藏条件下变质毛椰子果椰肉中挥发性物质的差异性分析

PCA 是一种多变量数据分析工具，分析多维数据集与定量变量，检查多个变量之间的相关性，可以将复杂变量规律化<sup>[21]</sup>。PCA 的累计贡献率大于 60% 能反映样本所有信息，样本挥发性物质成分越相似在 PCA 中呈现的距离就越近<sup>[22]</sup>。如图 4a 所示，以前 3 个主成分绘制三维得分图，方差贡献率分别为 33.8%、25.7% 和 20.3%，累计方差贡献率为 79.8%，能够代表挥发性成分的绝大部分原始变量信息，很好的反映样品的主要特征。四种椰肉位于空间的不同位置，能够进行有效区分。

OPLS-DA 能有效降低数据的复杂性，实现复杂数据的可视化、判别分析和预测，通过预设分类，弥补了 PCA 分析的不足，以更好的判断样品之间挥发性风味物质组成的差异性<sup>[23]</sup>。在 PCA 分析的基础上建立 OPLS-DA 模型，分析四种椰肉中挥发性物质，椰肉样品之间距离越小则差异越小，反之则意味着差异较大。如图 4b 所示，四种椰肉位于空间不同的位置，彼此保持一定的距离，该结果与 PCA

分析结果一致，能被有效区分开。OPLS-DA 模型的拟合参数 ( $R^2Y=1$ ,  $Q^2=0.939$ ) 表明该模型具有很强的解释和预测能力。此外，进行 200 次重复排列检验以评估 OPLS-DA 模型的稳健性，结果如图 4c 所示， $R^2=0.387$ ,  $Q^2=-0.777$  (回归线之间的截距小于 0)，证明该模型是可靠的，不存在过拟合。

VIP 作为衡量 OPLS-DA 模型变量的权重程度，能够代表各处理之间分类判别的影响度和解释力。VIP 越大，挥发性物质对样品整体香气的贡献率越大<sup>[24]</sup>。从图 4d 可见，VIP > 1 的挥发性物质共有 44 种，从 VIP > 1 的挥发性物质中，筛选出差异达到显著水平 (即  $P < 0.05$ ) 的特征挥发性物质，结果仍是共计 44 种。其中酯类物质包括有 3-羟基丁酸乙酯、巴豆酸己酯、甲酸己酯、棕榈酸甲酯、丁位癸内酯、己酸乙酯、丁酸辛酯、己酸甲酯、丁酸己酯、苯乙酸异戊酯、乙酸己酯、辛酸乙酯、乙酸乙酯、辛酸甲酯、硬酯酸乙酯、丁位壬内酯、丁位己内酯、月桂酸甲酯、丁酸甲酯、丁位辛内酯和乙酸辛酯；醇类包括苯乙醇、1,6-己二硫醇、3-巯基-2-丁醇、异戊醇、苯甲醇、正己醇、正辛醇、2-庚醇、2-十一烷醇、正癸醇、2-壬醇、(2R,3R)-(-)-2,3-

丁二醇、异丁醇和正丁醇；醛类包括丁醛、异戊醛丙二醇缩醛和苯甲醛；烷类包括十一烷和癸烷；其他类三叶草、苯酚、2,3-丁二酮和乙酸。通过绘制该 44 种挥发性物质含量的差异热图可知（见图 5），垂直方向上在树的顶部水平线最先可将椰肉样品分为两类，DCM-25 和其余三种椰肉。在其余三种椰肉中，DCM-35 与其余 2 种椰肉又被分为两类，说明 DCM-35 与其余两种椰肉也有差异。DCM-45 和 FCM 挥发性物质最相近，在最后被分类开。在横向方向上，每种椰肉均有特征的挥发性物质，FCM 中的特征挥发性物质主要是己酸乙酯、丁酸辛酯、乙酸、苯甲醛和 3-羟基丁酸乙酯 5 种；在 DCM-25 中的特征挥发性物质主要有乙酸辛酯、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、2-壬醇、辛酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、苯酚、2-十一烷醇和正辛醇 9 种；在 DCM-35 中存在的特征挥发性物质主要有丁位己内酯、3-巯基-2-丁醇、丁位壬内酯、癸烷、三叶草、和 1,6-己二硫醇 6 种；在 DCM-45 中存在的特征挥发性物质主要有异戊醇、十一烷、丁酸甲酯、硬酯酸乙酯、丁酸己酯、苯甲醇、甲酸己酯、丁醛和巴豆酸己酯 9 种。

## 2.2 基于E-nose的变质毛椰子果椰肉中挥发性物质分析

### 2.2.1 E-nose雷达图分析

各样品经过 E-nose 传感器引起电阻变化  $G$  与空气经过传感器引起的电阻变化  $G_0$  的比值为 E-nose 的响应值，其中 10 个轴分别代表 E-nose 的 10 个传感器。FCM 以及三种变质毛椰子果椰肉的传感器响

应值如表 2 所示，变质果椰肉在传感器 W5S（对氮氧化合物敏感）、W1W（对硫化物和萜烯类敏感）、W2S（对醇醚醛酮类敏感）和 W2W（对芳香成分和有机硫化物敏感）的响应值大于未贮藏正常新鲜毛椰子果椰肉，尤其是在 W2W 的响应值变质果椰肉显著高于 FCM ( $P < 0.05$ )。说明毛椰子果变质后椰肉中氮氧化合物、硫化物和萜烯类、醇醚醛酮类、芳香成分和有机硫化物等挥发性物质增多，尤其是芳香成分和有机硫化物显著增多，可作为区分变质果主要关注的挥发性物质。含硫化合物主要来源于含硫氨基酸的降解，如甲硫氨酸和半胱氨酸等<sup>[25]</sup>。而该研究中利用 HS-SPME-GC-MS 仅在 DCM-35 中检出了 1,6-己二硫醇和 3-巯基-2-丁醇 2 种含硫化合物，可见 E-nose 对含硫化合物比较敏感。含硫化合物在一些腐败变质食品中也被分析出来<sup>[26,27]</sup>。

基于 E-nose 检测的响应值进行分析的响应雷达图如图 6a、6d 所示，四种椰肉对 W1W、W1S（对短链烷烃敏感）、W5S、W2S 和 W2W 五种传感器有比较高的响应值，其中 DCM-25 对这几种传感器的响应值显著高于其他三种 ( $P < 0.05$ )。主要是因为该贮藏条件下到达变质所用的时间最长，椰肉发生氧化降解的程度较大<sup>[10]</sup>，导致风味发生了较大的改变。再对另外三种进行比较后发现 DCM-35 和 DCM-45 与 FCM 在传感器 W2W（对芳香成分和有机硫化物敏感）具有明显高的响应值 ( $P < 0.05$ )。DCM-45 比 FCM 在 W1W 传感器（对硫化物和萜烯类敏感）有明显高的响应值 ( $P < 0.05$ )。

表 2 基于E-nose分析的变质毛椰子果椰肉在传感器的响应值

Table 2 The sensors response value of coconut meat in deteriorated dehusked coconut fruits by E-nose

序号	传感器名称	响应值			
		FCM	DCM-25	DCM-35	DCM-45
1	W1C	1.27 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.94 ± 0.06 <sup>a</sup>	1.23 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.24 ± 0.02 <sup>bc</sup>
2	W5S	4.03 ± 0.31 <sup>b</sup>	13.04 ± 2.04 <sup>a</sup>	4.20 ± 0.35 <sup>b</sup>	4.98 ± 0.20 <sup>b</sup>
3	W3C	1.07 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.19 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.07 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.07 ± 0.01 <sup>b</sup>
4	W6S	1.20 ± 0.06 <sup>b</sup>	2.33 ± 0.18 <sup>a</sup>	1.04 ± 0.03 <sup>c</sup>	1.09 ± 0.01 <sup>c</sup>
5	W5C	1.04 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.09 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.04 ± 0.00 <sup>b</sup>	1.04 ± 0.00 <sup>b</sup>
6	W1S	3.78 ± 0.20 <sup>b</sup>	18.06 ± 1.67 <sup>a</sup>	3.77 ± 0.19 <sup>b</sup>	3.97 ± 0.36 <sup>b</sup>
7	W1W	4.57 ± 0.68 <sup>c</sup>	21.08 ± 0.91 <sup>a</sup>	4.91 ± 0.18 <sup>c</sup>	5.53 ± 0.35 <sup>b</sup>
8	W2S	3.48 ± 0.19 <sup>b</sup>	12.79 ± 0.79 <sup>a</sup>	3.79 ± 0.15 <sup>b</sup>	3.89 ± 0.26 <sup>b</sup>
9	W2W	4.80 ± 0.49 <sup>c</sup>	13.19 ± 0.38 <sup>a</sup>	5.16 ± 0.19 <sup>b</sup>	5.39 ± 0.26 <sup>b</sup>
10	W3S	1.32 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.41 ± 0.04 <sup>a</sup>	1.26 ± 0.02 <sup>c</sup>	1.23 ± 0.02 <sup>d</sup>

注：同行数据右肩小写字母不同表示差异显著 ( $P < 0.05$ )。

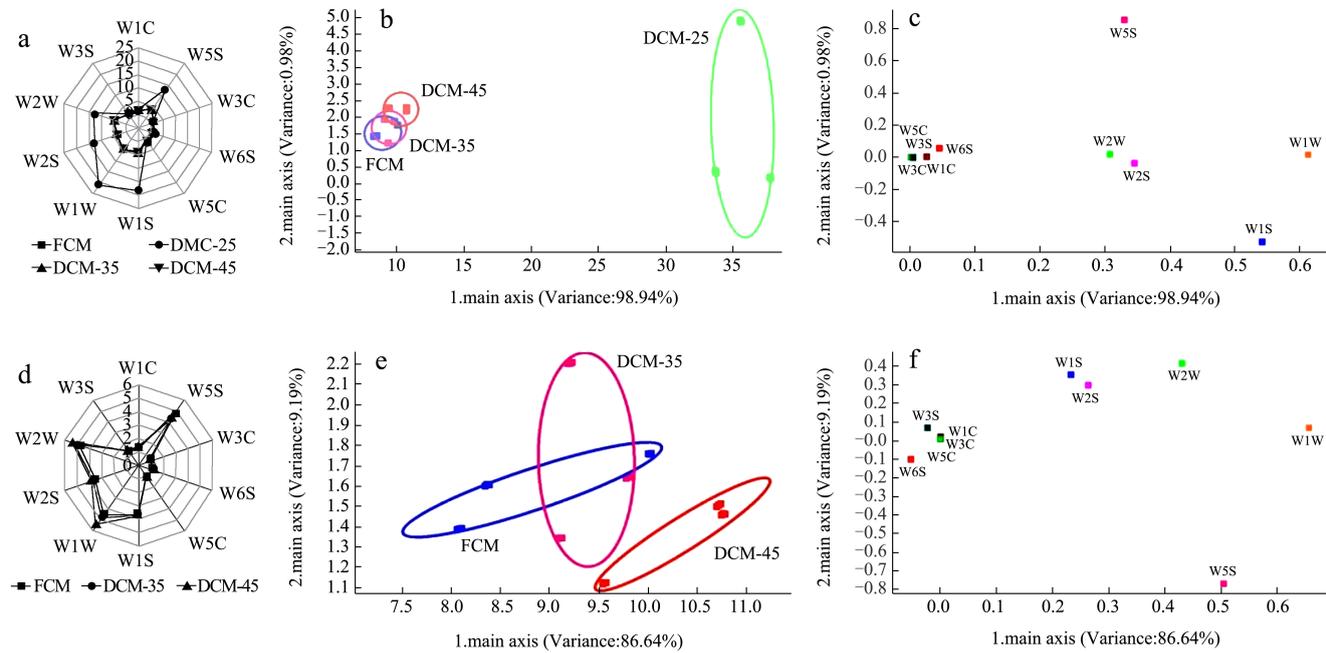


图 6 变质毛椰子果椰肉的 E-nose 传感器响应雷达图、PCA 主成分分析图和 Loading 传感器贡献率分析图

Fig.6 Radar chart, PCA and loading plot of electronic nose sensors response value of coconut meat in deteriorated dehusked coconut fruits

注：图 a~c 为 FCM、DCM-25、DCM-35 和 DCM-45 四种椰肉的 E-nose 传感器响应雷达图 (a)、PCA 主成分分析图 (b) 和 Loading 传感器贡献率分析图 (c)；图 d~f 为去掉差异较大的 DCM-25 后，另外三种椰肉 (FCM、DCM-35 和 DCM-45) 的 E-nose 传感器响应雷达图 (d)、PCA 主成分分析图 (e) 和 Loading 传感器贡献率分析图 (f)。

### 2.2.2 基于E-nose的PCA主成分分析

以 E-nose 传感器响应值为参数变量，对四种椰肉的风味进行 PCA 分析。从图 6b 中可见，PCA 主成分分析第一和第二主成份贡献率之和接近 99.92%，第一主成分占 98.94%，第二主成分占 0.98%，说明 PC1 及 PC2 可以反映出绝大部分样品信息。DCM-25 与其他三种离的较远，差异较大，有很明显的区分。为了进一步区分其余三种，再次对其余三种进行 PCA 分析 (见图 6e)，结果显示第一和第二主成分贡献率之和接近 95.83% (第一主成分占 86.64%，第二主成分占 9.19%)，说明 PC1 及 PC2 也可以反映出绝大部分样品信息。FCM 与 DCM-35 有部分重叠，说明两者的风味较相似，但两者与 DCM-45 没有重叠，可以进行区分。

Loadings 分析法与 PCA 是相关的，它们都基于同一种算法，但不同的是 Loadings 算法主要是对传感器进行研究，利用该方法可以确认各传感器对样品区分的贡献率大小，从而可以考察在样品区分过程中哪一类气体起了主要区分作用。在图 6c 中显示，对四种椰肉分析第一主成分贡献率最大的是 W1W 传感器 (对硫化物和萜烯类敏感)，其次是

W1S 传感器 (对短链烷烃敏感)，W2S 传感器 (对醇醚醛酮类敏感)、W5S 传感器 (对氮氧化物敏感) 和 W2W 传感器 (对芳香成分和有机硫化物敏感) 对第一主成分均有一定作用。对第二主成分的贡献率最大的是 W5S 传感器 (对氮氧化物敏感)。这与 Wang 等<sup>[28]</sup>利用电子鼻检测不同程度变软的猕猴桃中挥发性物质的结果较为相似，WIW、W2W、W1S 和 W2S 对猕猴桃中挥发性物质有较强的贡献，猕猴桃变软也是逐渐腐败变质的过程。在图 6f 中显示，去掉影响较大的 DCM-25 对其余三种椰肉分析第一主成分贡献率最大的是 W1W 传感器 (对硫化物和萜烯类敏感)，其次是 W5S 传感器 (对氮氧化物敏感)、W2W 传感器 (对芳香成分和有机硫化物敏感)、W2S 传感器 (对醇醚醛酮类敏感) 和 W1S 传感器 (对短链烷烃敏感)。对第二主成分的贡献率最大的是 W2W 传感器 (对芳香成分和有机硫化物敏感) 和 W1S 传感器 (对短链烷烃敏感)。呈现出的差异趋势与雷达图分析结果基本一致。

### 2.3 基于HS-SPME-GC-MS和E-nose分析的挥发性物质和传感器响应值之间的关联分析

如图 7 所示，HS-SPME-GC-MS 分析的挥发性

物质与 E-nose 分析的传感器响应值之间存在相互关系, 44 种特征挥发性物质中的正辛醇、2- 十一烷醇、乙酸己酯、乙酸乙酯、苯酚、(2R,3R)-(-)-2,3- 丁二醇、乙酸辛酯、辛酸乙酯和 2- 壬醇 9 种物质与芳香成分、苯类 (W1C)、氮化合物 (W5S)、氨水, 芳香成分 (W3C)、氢化物 (W6S)、烯烃和芳香型物质 (W5C)、甲烷等短链烷烃 (W1S)、无机硫化物 (W1W)、醇醚醛酮 (W2S)、芳香成分, 有机硫化物 (W2W) 存在显著的正相关性 ( $P < 0.05$ )。其中, 正辛醇、2- 十一烷醇、乙酸己酯、乙酸乙

酯、苯酚、(2R,3R)-(-)-2,3- 丁二醇、乙酸辛酯呈现极显著的正相关性 ( $P < 0.01$ )。辛酸乙酯与芳香成分、苯类 (W1C)、氨水, 芳香成分 (W3C)、氢化物 (W6S)、烯烃和芳香型物质 (W5C) 和甲烷等短链烷烃 (W1S) 呈现极显著的正相关性 ( $P < 0.01$ )。这 9 种特征挥发性物质均为酯、醇、苯酚类物质, 也均为 DCM-25 的特征挥发性物质, 说明传感器信号可以反映差异较大的 DCM-25 的挥发性物质变化。E-nose 可应用于变质毛椰子果椰肉的筛选。

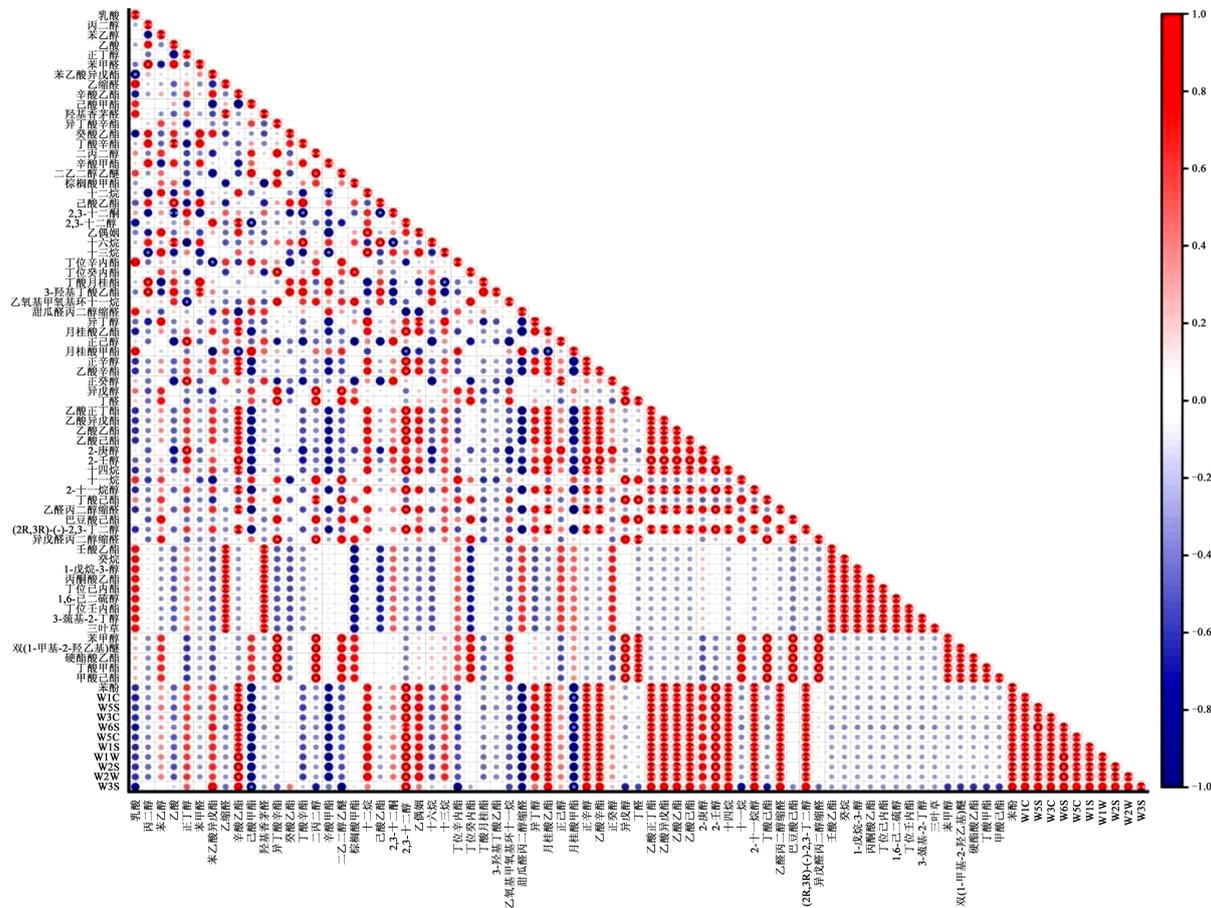


图 7 HS-SPME-GC-MS 分析的挥发性物质和 E-nose 分析的传感器响应值之间的相关性

Fig.7 The relationship between volatile compounds and sensors response value by HS-SPME-GC-MS and E-nose analysis

注: \*\* 表示极显著性相关 ( $P < 0.01$ ); \* 表示显著性相关 ( $P < 0.05$ )。

### 3 结论

本研究利用 HS-SPME-GC-MS 和 E-nose 对未贮藏正常新鲜毛椰子果椰肉和 25℃ /70%、35℃ /80%、45℃ /90% 三种温湿度贮藏条件下变质毛椰子果椰肉进行了分析。结果显示, 变质后椰肉挥发性物质种类和含量基本都增加, 而酯类含量减少 (从 15.30 μg/g 分别降到 7.71、7.94 和 13.92 μg/g)。利

用 OPLS-DA 在四种椰肉中分别筛选出 5、9、6 和 9 种特征挥发性物质。利用 E-nose 结果显示四种椰肉对 W1W、W1S、W5S、W2S 和 W2W 五种传感器有比较高的响应值。毛椰子果变质后椰肉中氮化合物、硫化物和萜烯类、醇醚醛酮类、芳香成分和有机硫化物等挥发性物质增多, 尤其是芳香成分和有机硫化物显著增多 ( $P < 0.05$ )。九种特征挥发性物质与 E-nose 传感器存在显著的正相

关性 ( $P < 0.05$ )。E-nose 有望应用于变质毛椰子果椰肉的筛选, 芳香成分和有机硫化物可作为区分椰肉变质与否的重点关注挥发性物质。本研究为探索变质毛椰子果快速筛选的方法提供了一定的理论基础, 对提高后续产品品质有重要的指导意义。

### 参考文献

- [1] 姜璐, 宫璇, 郭梦雪, 等. 不同加工方式对水产品挥发性风味物质影响的研究现状[J]. 广州化工, 2020, 48(5): 37-41.
- [2] LI M H, DONG S, CAO S C, et al. A rapid aroma quantification method: Colorimetric sensor-coupled multidimensional spectroscopy applied to black tea aroma [J]. Talanta, 2023, 263: 124622.
- [3] 轩菲洋, 姜丹, 申小莹, 等. 基于电子鼻和顶空气质联用技术的不同产地北柴胡气味差异分析[J]. 中国现代中药, 2022, 24(11): 2141-2149.
- [4] WANG Y J, WANG D, LV Z Z, et al. Analysis of the volatile profiles of kiwifruits experiencing soft rot using E-nose and HS-SPME/GC-MS [J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 173: 114405.
- [5] SUN X X, YU Y M, SALEH A S M, et al. Characterization of aroma profiles of chinese four most famous traditional red-cooked chickens using GC-MS, GC-IMS, and E-nose [J]. Food Research International, 2023, 173: 113335.
- [6] 王当丰, 李婷婷, 刘楠, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法结合电子鼻分析鱼精蛋白对草鱼片挥发性气味的影响[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(10): 163-170.
- [7] ZHANG J, ZHANG B, DONG J, et al. Identification of mouldy rice using an electronic nose combined with SPME-GC/MS [J]. Journal of Stored Products Research, 2022, 95: 101921.
- [8] LIU Q, SUN K, ZHAO N, et al. Information fusion of hyperspectral imaging and electronic nose for evaluation of fungal contamination in strawberries during decay [J]. Postharvest Biology and Technology, 2019, 153: 152-160.
- [9] DOU T, SHI J, LI Y, et al. Influence of harvest season on volatile aroma constituents of two banana cultivars by electronic nose and HS-SPME coupled with GC-MS [J]. Scientia Horticulturae, 2020, 265: 109214.
- [10] 王媛媛, 杨家敏, 沈晓君, 等. 毛椰子果不同温湿度贮藏条件下的品质变化[J]. 现代食品科技, 2024, 40(9): 198-208.
- [11] PARK M S, LEE K G. Effect of roasting temperature and time on volatile compounds, total polyphenols, total flavonoids, and lignan of omija (*Schisandra chinensis* Baillon) fruit extract [J]. Food Chemistry, 2021, 338: 27836.
- [12] LIN F M, WILKENS W F. Volatile flavor components of coconut meat [J]. Journal of Food Science, 1970, 35: 538-539.
- [13] JIROVETZ L, BUCHBAUER G, NGASSOUM M B. Solid-phase micro extraction headspace aroma compounds of coconut (*Cocos nucifera* L.) milk and meat from Cameroon [J]. Ernährung, 2003, 27: 300-303.
- [14] SANTOS J E, VILLARINO B J, ZOSA A R, et al. Analysis of volatile organic compounds in virgin coconut oil and their sensory attributes [J]. Philippine Journal of Science, 2011, 140(2): 161-171.
- [15] DIMZON I K D, TANTENGCO G B, OQUENDO N A, et al. Profile of volatile organic compounds (VOCs) from cold processed and heat-treated virgin coconut oil (VCO) samples [J]. Proceedings, 2021, 70: 85.
- [16] 高爽, 丁丹, 罗瑞明. 基于固相微萃取-气相色谱-质谱和电子鼻法的烤羊腿中可挥发性香气成分分析[J]. 肉类研究, 2020, 34(10): 40-46.
- [17] 聂鑫, 陈泓帆, 张崑, 等. 不同年份长期发酵大头菜挥发性风味物质对比分析[J]. 现代食品科技, 2023, 39(5): 234-241.
- [18] WANG Y, JIANG Y T, CAO J X, et al. Study on lipolysis-oxidation and volatile flavour compounds of dry-cured goose with different curing salt content during production [J]. Food Chemistry, 2016, 190: 33-40.
- [19] 李婷, 田佳乐, 刘洋, 等. 基于固相微萃取-气相色谱-质谱与电子鼻技术分析发酵乳中的挥发性风味物质[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(10): 233-241.
- [20] BIANCHI F, CARERI M, MUSCI M, et al. Fish and food safety: determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis [J]. Food Chemistry, 2007, 100(3): 1049-1053.
- [21] XUAN X T, SUN R Y, ZHANG X Y, et al. Novel application of HS-GC-IMS with PCA for characteristic fingerprints and flavor compound variations in NFC Chinese bayberry (*Myrica rubra*) juice during storage [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 167: 113882.
- [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 [2024-01-18] <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036851>.
- [23] 熊怡玲, 吴宝珠, 王天杨, 等. 基于HS-SPME-GC-MS、GC-IMS与电子鼻分析NaCl浓度对产香酵母YC14挥发性风味物质的影响[J/OL]. 食品与发酵工业, 1-10 [2024-01-18] <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.036834>.
- [24] HUANG X W, ZHAO L H, PANG S, et al. Effects of varieties, cultivation methods, and origins of *citrus sinensis* 'hongjiang' on volatile organic compounds: HS-SPME-GC/MS analysis coupled with OPLS-DA [J]. Agriculture, 2022, 12(10): 1725-1737.
- [25] 张凡, 张宇帆, 苏心悦, 等. 基于顶空气相离子迁移谱的干腐病马铃薯挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2022, 43(6): 317-323.
- [26] 梁桢婕, 缪小兰, 段杉. 冰温及4 °C贮藏罗非鱼的腐败特征差异[J]. 广东海洋大学学报, 2021, 41(3): 99-104.
- [27] 郑瑞生, 王曲芳, 李昌莲, 等. 气-质联用法分析即食鲍鱼腐败前后挥发性成分的变化[J]. 现代食品科技, 2019, 35(11): 261-269, 299.
- [28] WANG Y J, WANG D, LV Z Z, et al. Analysis of the volatile profiles of kiwifruits experiencing soft rot using E-nose and HS-SPME/GC-MS [J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 173: 114405.