

不同处理对发酵红枣汁键合态香气释放的影响

张丽华¹, 刘世豪¹, 靳学远², 李顺峰³, 李昌文¹, 纵伟^{1*}

(1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 海南科技职业大学 临床医药学院, 海南 海口 571126; 3. 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: 采用 Amberlite XAD-2 树脂吸附、洗脱分离得到发酵红枣汁键合态香气化合物 (GBVs), 考察了在 β -D-葡萄糖苷酶酶解 (38 °C、48 h)、酸解 (pH 1.0、40 °C、4 d) 和超声 (280 W、20 min、50 °C) 3 种处理条件下 GBVs 的释放规律, 利用电子鼻和顶空固相微萃取结合气质联用 (HS-SPME-GC-MS) 技术对释放得到的 GBVs 进行了鉴定, 对发酵红枣汁特征性香气成分进行了香气活度值 (OAV) 分析。结果显示, 3 种处理得到的 GBVs 种类及含量均有较大差异。在数量上, 超声处理共检出 16 种 GBVs, 酸类是键合态组分中含量最高的物质; 酸解后共检出 21 种 GBVs, 主要为酸类和其他类物质; 酶解后共检出 32 种 GBVs, 主要为酯类、醇类和酸类物质。大马士酮和壬醛对发酵红枣汁香气起主要贡献作用。超声处理和酸解处理主要释放发酵红枣汁的酸类物质, 酶解处理则主要释放发酵红枣汁的酯类、醇类和醛类物质。因此, β -D-葡萄糖苷酶酶解处理有利于释放更多种类的 GBVs。
关键词: 发酵红枣汁; β -D-葡萄糖苷酶; 酸解; 超声; 键合态香气; 香料与香精

中图分类号: TS255.44 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 12-2714-09

Effect of different treatments on release of bonded aroma from fermented jujube juice

ZHANG Lihua¹, LIU Shihao¹, JIN Xueyuan², LI Shunfeng³, LI Changwen¹, ZONG Wei^{1*}

(1. College of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. College of Clinical Medicine, Hainan Vocational University of Science and Technology, Haikou 571126, Hainan, China; 3. Research Center of Agro-products Processing Science and Technology, Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: Glycosidically bound volatiles (GBVs) of fermented jujube juice was obtained by adsorption and elution with Amberlite XAD-2 resin. The release principles of GBVs was investigated via three separate treatments: β -D-glucosidase enzymolysis (38 °C, 48 h), acid hydrolysis (pH 1.0, 40 °C, 4 d) and ultrasound treatment (280 W, 20 min, 50 °C). The GBVs obtained was then identified by electronic nose and headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), while the valuable aroma components were analyzed for odor activity value (OAV). The results showed that GBVs obtained from the three treatments exhibited significant difference in types and content. In number, a total of 16 aroma compounds were identified from GBVs with ultrasonic treatment, and acids were the most abundant aroma compound. A total of 21 aroma compounds, mainly including acids and other components, were identified from GBVs with acid hydrolysis, while 32 ones were identified with enzymolysis, mainly including esters, alcohols and acids. Damascenone and nonanal played a major role for the aroma of fermented jujube juice. The substances hydrolyzed by ultrasonic treatment and acid hydrolysis treatment were mainly acids of fermented jujube juice, while the esters, alcohols and aldehydes were the main aroma

收稿日期: 2023-03-14; 定用日期: 2023-05-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230202

基金项目: 河南省重点研发与推广专项 (222102110408); 海南省重点研发计划项目 (ZDYF2021XDNY143)

作者简介: 张丽华 (1982—), 女, 副教授, E-mail: zhanglihua82828@163.com。联系人: 纵伟 (1965—), 男, 教授, E-mail: zongwei1965515@163.com。

components with enzymolysis. Therefore, β -D-glucosidase enzymolysis treatment was more conducive to the release of many GBVs in fermented jujube juice.

Key words: fermented jujube juice; β -D-glucosidase; acid hydrolysis; ultrasound; bonded aroma; perfumes and essences

键合态香气化合物 (GBVs) 是以糖苷的形式存在于植物中的香气前体物质, 由糖基 (单糖或二糖) 和芳香香元两部分组成。GBVs 在植物成熟、贮藏和加工过程中受到酸、酶或加热等条件影响, 可释放出游离态香气化合物, 从而提高风味物质含量^[1-3]。研究表明, 果蔬中 GBVs 含量约是游离态香气化合物含量的 3~10 倍, 其对提升葡萄酒^[4-5]、柑橘汁^[6]、桃汁^[7]、杨梅汁^[8]等的香气品质有重要贡献。

GBVs 释放技术已成为增强或维持水果及其加工副产品香气质量的有效技术手段之一。SUN 等^[6] 研究表明, 超声处理比酶解处理可释放柑橘汁更多的关键香气化合物。近年来, 乳酸菌发酵技术不仅能将果蔬中结合态酚酸转化为游离态酚酸, 提高酚酸的生物利用度和抗氧化活性^[9-10], 同时也能释放更多的香气化合物, 显著改变果蔬汁的香气组成^[11], 这可能与发酵菌株和发酵后期的酸环境等因素相关。

目前, 对红枣香气的研究主要集中在游离态香气化合物, 而研究红枣汁中 GBVs 的种类和释放规律对全面认识红枣汁香气轮廓有重要贡献^[12]。因此, 为了探究乳酸菌发酵红枣汁中 GBVs 释放规律, 本研究采用电子鼻和顶空固相微萃取-气质联用 (HS-SPME-GC-MS) 技术, 比较超声、酸解和 β -D-葡萄糖苷酶酶解 3 种处理方式对发酵红枣汁 GBVs 的释放规律, 以期对发酵红枣汁的香气调控和红枣香精香料产业发展提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

新疆骏枣, 购于郑州丹尼斯超市; 植物乳杆菌 (*Lactobacillus plantarum* CICC 20022), 中国工业微生物菌种保藏管理中心; Amberlite XAD-2 (20~60 目), 北京慧德易科技有限公司; 果胶酶 (100000 U/g)、纤维素酶 (5000 U/g)、 β -D-葡萄糖苷酶 (300 U/g), 江苏锐阳生物科技有限公司; NaCl、HCl、NaOH、环己酮、乙醚、戊烷、无水乙醇 (以上均为分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司; MRS 肉汤培养基 (蛋白胨 10.0 g, 牛肉粉 5.0 g, 葡萄糖 20.0 g, 酵母粉 4.0 g, 乙酸钠 5.0 g, 磷酸氢二钾 2.0 g, 硫酸镁 0.05 g, 柠檬酸三铵 2.0 g, 硫酸锰 0.05 g, 吐温 80 1 mL), 北京奥博星生物技术有限责任公司。

MC99-3 型自动液相色谱分析层析仪, 上海沪西分析仪器厂有限公司; SAAB-57330U 型 SPEM 手动进样手柄、50/30 μ m 二乙烯基苯/羧基/聚二甲基硅氧烷 (DVB/CAR/PDMS) 萃取针, 上海安谱实验科技股份有限公司; 7890-5977A 型气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦科技公司; RE-52AA 型旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; HC-3618R 型高速冷冻离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; BPH-9272 型精密恒温培养箱, 上海一恒科学仪器有限公司; HH-S₄ 型数显恒温水浴锅, 江苏省金坛市医疗仪器厂; ZWS-Y2-D1T 型脉冲强光杀菌仪, 常州市兰诺光电科技有限公司; PEN 3.5 型便携电子鼻, 德国 Airsense 公司; FE28 型 pH 计, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司; JY92-2D 型超声波仪, 宁波新芝生物科技有限公司; 78-2 型双向磁力加热搅拌器, 常州国华电器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 发酵红枣汁的制备

首先, 将 500 g 新疆骏枣洗净、去核、烘干、磨粉, 过 60 目筛, 加入红枣粉质量 10 倍的纯净水进行复合酶处理 (纤维素酶和果胶酶按质量比 2 : 1, 酶添加量 2.4 g/L), 酶解 (45 $^{\circ}$ C, 4 h), 离心 (5000 r/min, 4 $^{\circ}$ C), 取上清液即红枣清汁, 经脉冲强光杀菌 (600 J, 10 次) 后, 无菌保藏。然后, 将 *L. plantarum* 按照接种量 1% (体积分数) 在 MRS 肉汤培养基中接种, 复壮扩大培养两代 (37 $^{\circ}$ C, 48 h), 将菌液离心 (4 $^{\circ}$ C, 6000 r/min, 10 min) 后用无菌水清洗, 取初始活菌数为 71 g CFU/mL 的菌种按照接种量 3% (体积分数) 接种到红枣清汁中发酵 (37 $^{\circ}$ C, 48 h), 得到 3 L 发酵红枣汁^[13-14]。供电子鼻和 GC-MS 分析, 每个实验重复平行 3 次, 实验结果取平均值。

1.2.2 Amberlite XAD-2 树脂预处理

称取 100 g Amberlite XAD-2 树脂于索氏抽提器中, 分别用 500 mL 戊烷、500 mL 乙酸乙酯和 500 mL 无水乙醇回流萃取 10 h。树脂以无水乙醇为溶剂进行湿法装柱, 用去离子水以 10 mL/min 冲洗至无味^[8], 备用。

1.2.3 GBVs 的提取

将 1.2.1 节中得到的 0.2 L 发酵红枣汁以 3 mL/min 流速流经处理好的 Amberlite XAD-2 树脂柱, 用去离子水以 3 mL/min 洗柱至水澄清, 用 3 倍体积的乙醚/戊烷溶剂 (两者体积比为 1 : 1) 洗柱除去游离态

香气化合物,接着用 3 倍体积的无水乙醇溶液将吸附在 Amberlite XAD-2 树脂柱上的 GBVs 洗脱出来。收集无水乙醇洗脱部分液体,在 35 °C、0.9 MPa 下减压浓缩至干,然后加入 25 mL 柠檬酸-磷酸氢二钠缓冲液(0.1 mg/L, pH 5.0)溶解,再加入 100 mL 乙醚/戊烷溶剂(体积比 1:1)分 3 次萃取,除去有机相残留的游离态香气化合物,剩下的水相(约 50 mL)即为 GBVs^[8]。

1.2.4 GBVs 的释放

(1) 超声处理:参考 SUN 等^[6]方法稍作调整。取 1.2.3 节得到的水相(20 mL)于 50 mL 顶空瓶中,加入 8 mg β -D-葡萄糖苷酶,采用涡流混合 3 s,置于 40 °C 恒温水浴中 8 h 后,经超声处理 20 min(280 W, 50 °C),得到酶解液,取样进行电子鼻和 GC-MS 分析,每个实验平行重复 3 次,实验结果取平均值。

(2) 酸法水解:参照陈亦欣等^[8]的方法稍作调整。取 1.2.3 节得到的水相(20 mL)于 50 mL 顶空瓶中,用浓度为 1 mol/L 的 HCl 调节溶液 pH=1.0,置于 40 °C 摇床中水解反应 4 d。待水解完毕,用浓度为 1 mol/L 的 NaOH 水溶液调节溶液 pH 至中性,得到水解液,取样进行电子鼻和 GC-MS 分析,每个实验平行重复 3 次。

(3) β -D-葡萄糖苷酶酶解:参照陈亦欣等^[8]的方法稍作调整。取 100 mg β -D-葡萄糖苷酶置于 50 mL 顶空瓶中,再加入 1.2.3 节得到的水相(20 mL),密封后于 38 °C 酶解 48 h,得到酶解液,取样进行电子鼻和 GC-MS 分析,每个实验平行重复 3 次。

1.2.5 电子鼻测试

分别取经超声、酸解和酶解处理后的 20 mL 酶解液或水解液,常温下静置 5 min 后立即进行电子鼻检测,利用电子鼻自带的 Win Muster 软件对数据进行主成分分析(PCA)和传感器区别贡献率分析(LoA)。电子鼻检测参数设置为:预进样时间 5 s,自动归零时间 5 s,采样时间 60 s,清洗时间 90 s,内部空气流量 0.3 L/min,进样流量 0.3 L/min^[13]。电子鼻不同传感器响应的香气成分如表 1 所示。

1.2.6 GC-MS 测试

(1) 固相微萃取:在 50 mL 顶空瓶中,分别加入经超声、酸解和酶解处理后的 10 mL 酶解液或水解液、50 μ L 环己酮(以无水乙醇为溶剂,质量浓度为 0.946 g/L)内标物、7.2 g NaCl 和磁力搅拌子。将顶空瓶置于 40 °C 水浴中平衡 30 min,经老化后[老化温度 270 °C,载气压力 3 PSI(20.68 kPa),老化时间 60 min]的 50/30 μ m DVB/CAR/PMDS 萃取头插入顶空瓶中,并推出纤维吸附头,使其距离被吸附物表面 0.5 mm,静置吸附 30 min 后,将吸附头收回针管后拔出,立即进样,在气相色谱仪进样口保持 5 min 解吸。

表 1 电子鼻不同传感器响应的香气成分

Table 1 Aroma types corresponding to different sensors of electronic nose

传感器	型号	响应香气成分
S ₁	W1C	对芳香化合物敏感
S ₂	W5S	对氮氧化合物敏感
S ₃	W3C	对氨和芳香族化合物敏感
S ₄	W6S	主要对氢化物敏感
S ₅	W5C	对烯烃和芳香族化合物敏感
S ₆	W1S	对甲基类化合物敏感
S ₇	W1W	对萜类和含硫化物敏感
S ₈	W2S	对醇类、醛酮类化合物敏感
S ₉	W2W	对芳香族化合物和有机硫化物敏感
S ₁₀	W3S	对烷烃敏感

(2) GC-MS 条件:参照文献[8]对 GBVs 进行鉴定。GC 条件:色谱柱为 HP-5MS 石英毛细管柱(60 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m);进样口温度 250 °C;升温程序为初始温度为 40 °C,保持 2 min,以 5 °C/min 升至 180 °C,保持 1 min,再以 10 °C/min 升至 240 °C,保持 4 min;载气为氦气;流量为 1.0 mL/min;采用无分流模式进样;进样口温度为 250 °C。MS 条件:采用 EI 电离源,温度 230 °C,电子能量为 70 eV,四极杆温度 150 °C,传输线温度为 250 °C;采集为全扫描模式, m/z 采集范围为 30~550。利用 GC-MS 标准谱库对键合态香气化合物进行检索定性分析,保留匹配度 ≥ 85 的结果。

1.2.7 香气成分的定性、定量分析

(1) 定性方法:采用气相色谱-质谱联用仪对样品中的香气成分进行分析鉴定,采用 NIST 2011 谱库检索并结合保留指数进行定性,以确定各种香气成分的化学成分。

(2) 定量方法:采用内标法进行定量分析,通过待测样品中香气成分特征离子峰面积(基峰)与内标物(环己酮)峰面积,按下式计算待测样品中香气成分的含量(μ g/L)^[8]。

$$\text{香气成分含量} = \frac{\text{香气成分峰面积} \times \text{内标物质量}}{\text{内标物峰面积} \times \text{待测样品体积}} \quad (1)$$

式中:内标物质量单位为 μ g;待测样品体积单位为 L。

1.2.8 香气活度值(OAV)的计算

按下式计算 OAV:

$$\text{OAV} = \frac{\rho}{\text{OT}} \quad (2)$$

式中: ρ 为待测样品中香气成分的含量, μ g/L; OT 为待测样品中香气成分在水中的气味阈值, μ g/L。

1.3 数据分析

所有数据采用平均值 \pm 标准偏差表示,采用峰面积归一化法计算香气物质的相对含量。采用 SPSS

Version27 软件统计分析, 采用 Graphpad Prism 9.4.1 绘图。便携式电子鼻传感器数据利用 WinMuster 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻分析

电子鼻对香气十分敏感, 能够感受到微小的香气变化^[15]。不同处理方式(超声、酸解和酶解)对发酵红枣汁 GBVs 的释放影响结果见图 1。在 PCA (图 1a) 中, 第一主成分贡献率为 99.97%, 第二主成分贡献率为 0.03%, 累积贡献率为 100%, 大于 95%, 表明第一主成分和第二主成分可代表发酵红枣汁 GBVs 的主要特征。经超声、酸解和酶解处理的发酵红枣汁样品在第一和第二主成分上差异显著, 即 PCA 分析能很好地将 3 种处理方式区分开。同时, 3 种处理方式显著影响发酵红枣汁 GBVs 的释放, 且超声、酸解和酶解样品虽然分布在二维图一个象限中, 但 3 组样品相距较远, 这表明发酵红枣汁经过 3 种处理方式释放出来的香气物质具有显著性差异。

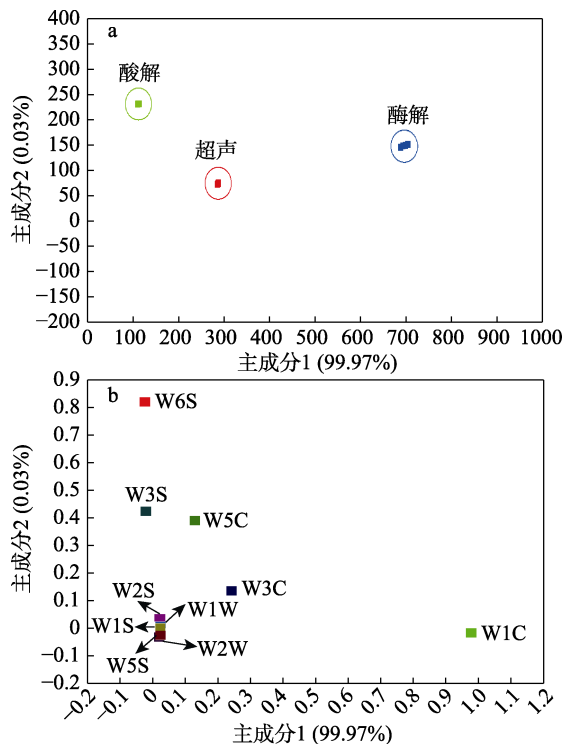


图 1 不同处理方式对发酵红枣汁 GBVs 的 PCA (a) 和 LoA (b)

Fig. 1 PCA (a) and LoA (b) of GBVs of jujube juice treated by different methods

由 LoA (图 1b) 可知, 对发酵红枣汁香气起主要贡献作用的是第一主成分, 这与 PCA 得出的结论一致。其中, W1C (对芳香化合物敏感) 对第一主

成分贡献率最大, W6S (主要对氢化物敏感) 对第二主成分贡献率最大。

2.2 GC-MS 分析

用 GC-MS 检测出不同处理方式释放的发酵红枣汁 GBVs 成分及其含量列于表 2。

2.2.1 超声处理释放发酵红枣汁 GBVs

表 2 表明, 超声处理发酵红枣汁 GBVs 后, 共检测到 16 种 GBVs, 总含量为 2300.77 $\mu\text{g/L}$, 包括 7 种酸类物质、2 种酯类物质、4 种醛类物质、2 种酮类物质和 1 种其他类物质。酸类物质种类最为丰富, 总含量为 1620.70 $\mu\text{g/L}$, 占比为 70.44%; 其次为酯类物质, 总含量为 231.77 $\mu\text{g/L}$, 占比为 10.07%; 再次为醛类物质, 总含量为 196.09 $\mu\text{g/L}$, 占比为 8.52%。超声处理对于 GBVs 的释放, 可能是源于红枣中的某些糖苷酶在超声处理瞬间高压高温的条件下被激活, 因此, 能够增加一定数量的香气物质含量且提高香气品质。SIMUNEK 等^[16]发现, 超声处理后, 苹果汁和苹果酒的香气物质和感官品质有明显提升。赵赟等^[17]发现, 葡萄酒超声处理后会发生一系列的氧化还原和酯化等水解反应, 使得酒体柔和和品质得到改善。此外, 超声处理释放了挥发性物质 1-癸烯, 含量为(156.87 \pm 2.21) $\mu\text{g/L}$, 在香气物质中占比不高, 但也是一种重要的香气物质。

2.2.2 酸解处理释放发酵红枣汁 GBVs

酸解处理发酵红枣汁 GBVs 后, 共检测到 21 种键合态香气化合物, 总含量为 400.56 $\mu\text{g/L}$, 包括 8 种酸类物质、5 种酯类物质、2 种醛类物质、3 种酮类物质、1 种醇类物质和 2 种其他类物质。其中酸类物质最丰富, 总含量为 129.50 $\mu\text{g/L}$, 占 32.33%; 其次为酮类物质, 总量 86.84 $\mu\text{g/L}$, 占 21.68%; 再次为其他类成分, 总量为 78.01 $\mu\text{g/L}$, 占 19.48%。酸解作用反应剧烈且没有选择性^[18], 可能会破坏红枣汁 GBVs 的糖基或配基结构, 导致生成其他异味物质, 也可能会降解原有的游离态香气物质, 从而影响香气成分的稳定性。HAMPEL 等^[19]对含有游离态物质(紫罗兰酮、癸酸乙酯和芳樟醇)和键合态物质(正辛基- β -D-葡萄糖苷、正十二烷基- β -D-葡萄糖苷、苯基- β -D-吡喃葡萄糖苷)的混合物进行了酸解和酶解, 结果表明, 酸解释放了 20%~60%的键合态物质且损失了 50%的游离态物质, 而酶水解释放了 90%~100%的键合态物质且对游离态物质影响不大。酸解降解键合态挥发性物质后会有异味成分产生, 如 1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘。

2.2.3 酶解处理释放发酵红枣汁 GBVs

酶解处理发酵红枣汁 GBVs 后, 共检测到 32 种 GBVs, 总含量为 913.99 $\mu\text{g/L}$, 是 3 种处理方式中释放发酵红枣汁 GBVs 种类最多的一种方式。

表 2 不同处理方式释放的发酵红枣汁 GBVs 种类和组成
Table 2 Types and composition of GBVs of jujube juice treated by different methods

化合物种类	化合物名称	GBVs 含量/($\mu\text{g/L}$)		
		超声	酸解	酶解
酸类	苯甲酸	70.30 \pm 0.53	3.04 \pm 0.06	—
	辛酸	—	16.76 \pm 0.53	25.95 \pm 1.31
	壬酸	66.08 \pm 3.36	14.32 \pm 0.99	20.57 \pm 1.31
	癸酸	77.33 \pm 2.12	—	17.09 \pm 1.33
	棕榈酸	851.80 \pm 21.92	50.05 \pm 0.39	26.51 \pm 1.88
	硬脂酸	352.13 \pm 4.67	18.60 \pm 1.82	7.91 \pm 0.57
	月桂酸	145.60 \pm 2.22	17.29 \pm 7.48	4.31 \pm 1.36
	肉豆蔻酸	57.46 \pm 0.27	4.65 \pm 0.46	—
	乙酸	—	4.79 \pm 0.03	74.78 \pm 3.46
酯类	己二酸二辛酯	—	5.00 \pm 0.40	—
	己二酸二异丁酯	—	3.36 \pm 0.22	—
	3-苯丙酸乙酯	—	9.28 \pm 0.40	—
	棕榈酸乙酯	—	—	14.71 \pm 0.82
	肉豆蔻酸乙酯	—	—	7.13 \pm 1.29
	月桂酸乙酯	—	—	13.95 \pm 0.75
	己二酸二异丙酯	—	—	9.46 \pm 0.08
	辛酸乙酯	—	6.09 \pm 0.20	38.12 \pm 2.52
	邻苯二甲酸二丁酯	198.52 \pm 2.80	31.33 \pm 1.67	10.00 \pm 3.54
	邻苯二甲酸二异丁酯	—	—	4.18 \pm 0.08
	乙酸三十烷酯	33.25 \pm 1.14	—	—
	硅酸四乙酯	—	—	70.62 \pm 5.14
	庚酸乙酯	—	—	12.37 \pm 1.51
	水杨酸甲酯	—	—	5.75 \pm 0.76
	壬酸乙酯	—	—	31.23 \pm 0.86
癸酸乙酯	—	—	21.20 \pm 4.13	
十五酸乙酯	—	—	5.33 \pm 0.13	
醛类	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	—	1.52 \pm 0.25	—
	2,4-二甲基苯甲醛	49.35 \pm 1.47	—	14.39 \pm 0.42
	癸醛	74.15 \pm 0.80	—	5.43 \pm 0.98
	十五醛	42.26 \pm 2.95	—	—
	壬醛	30.33 \pm 1.55	14.98 \pm 0.79	19.32 \pm 1.32
	苯甲醛	—	—	30.30 \pm 1.93
	3,5-二甲基苯甲醛	—	—	6.76 \pm 0.64
酮类	2-(1-环己烯-1-基)环己酮	—	47.81 \pm 3.16	—
	1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基)乙酮	—	8.60 \pm 0.60	—
	香叶基丙酮	33.24 \pm 0.54	—	3.66 \pm 0.88
	大马士酮	62.10 \pm 0.59	30.43 \pm 1.36	31.09 \pm 1.77
醇类	2-乙基-1-己醇	—	34.65 \pm 0.52	115.41 \pm 2.86
	苯甲醇	—	—	216.96 \pm 5.01
其他类	2,5-二叔丁基酚	—	—	28.17 \pm 0.25
	2,6-二叔丁基苯醌	—	54.87 \pm 0.89	17.30 \pm 0.73
	1-癸烯	156.87 \pm 2.21	—	—
	N,N-二丁基甲酰胺	—	—	4.03 \pm 0.51
	1,2,3,4-四氢-1,1,6-三甲基萘	—	23.14 \pm 1.57	—

注：“—”表示未检出。通过检索 NIST 2011 谱库确定各种香气化合物的化学成分；采用定量方法进行分析，通过比较待测组分特征离子的峰面积（基峰）与内标物（环己酮）峰面积的比值，计算出待测组分的含量。

其中包括 7 种酸类物质、13 种酯类物质、5 种醛类物质、2 种酮类物质、2 种醇类物质和 3 种其他类物质。其中醇类物质虽只有 2 种, 分别为 2-乙基-1-己醇和苯甲醇, 但占比最高, 含量为 332.37 $\mu\text{g/L}$, 占比为 36.36%; 其次为酯类物质, 含量为 244.05 $\mu\text{g/L}$, 占比 26.70%; 再次为酸类物质, 含量为 177.12 $\mu\text{g/L}$, 占比 19.38%。 β -葡萄糖苷酶是裂解糖苷键、释放芳香前驱物的一种关键酶^[20-21], 可以通过裂解糖苷键丰富香气物质, 达到增香目的。大量研究表明, β -葡萄糖苷酶对葡萄酒^[22]和绿茶^[23]的增香作用较显著。刘芳舒等^[24]研究发现, β -葡萄糖苷酶对刺梨汁具有增香作用。本实验样品在 β -D-葡萄糖苷酶水解条件下, 虽然只生成了两种醇类物质 (2-乙基-1-己醇和苯甲醇), 但总含量为 332.37 $\mu\text{g/L}$, 另外也生成了 244.05 $\mu\text{g/L}$ 酯类物质, 两者含量达到 576.42 $\mu\text{g/L}$, 醇类和酯类两种物质的释放占酶解释放 GBVs 的 63.07%。SUN 等^[6]研究发现, 酶解条件下糖苷键香气化合物主要配基为醇类和酯类。

2.2.4 不同处理对发酵红枣汁 GBVs 释放的比较

不同处理发酵红枣汁 GBVs 的总离子流色谱图和 GBVs 相对含量见图 2。

表 2 和图 2 表明, 不同处理方式释放的 GBVs 在种类和含量上都存在较大差异。共同的 GBVs 有 7 种, 包括壬酸、棕榈酸、硬脂酸、月桂酸、邻苯二甲酸二丁酯、壬醛和大马士酮, 且超声处理组的这 7 种 GBVs 含量最高。可见, 超声处理释放的 GBVs 含量高, β -D-葡萄糖苷酶水解释放的 GBVs 种类多。

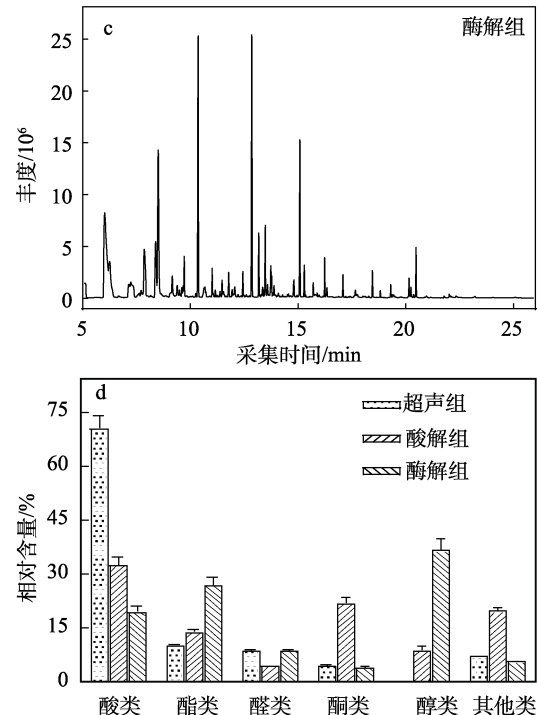
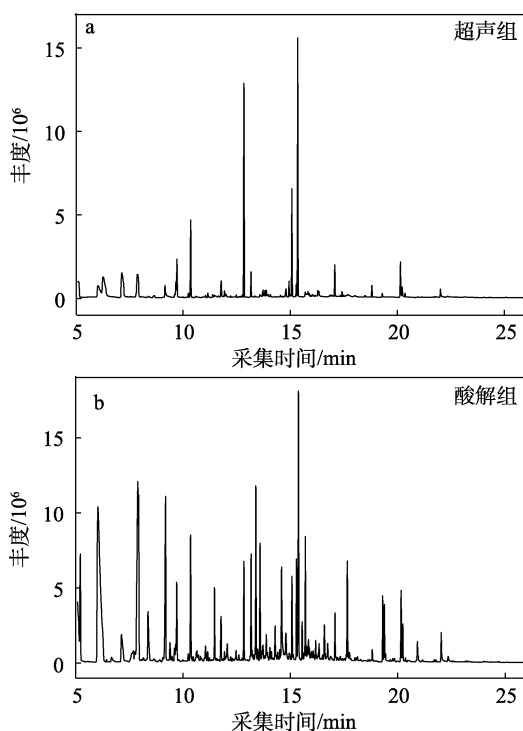


图 2 不同处理发酵红枣汁 GBVs 的总离子流色谱图 (a~c) 及 GBVs 相对含量 (d)

Fig. 2 Effect of different treatments on total ion chromatogram (a~c) and relative content of GBVs (d) of jujube juice

数量上, β -D-葡萄糖苷酶处理后 (32 种) 的 GBVs 比酸解处理 (21 种) 和超声处理 (16 种) 丰富; 但总量上, 超声处理 (2300.77 $\mu\text{g/L}$) 的 GBVs 总含量高于 β -D-葡萄糖苷酶解组 (913.99 $\mu\text{g/L}$) 和酸解组 (400.56 $\mu\text{g/L}$)。从释放的 GBVs 种类上来看, 超声和酸解处理释放出来最多的为酸类物质, 然而在酸解样品也检测到更多的其他类成分, 可能是由于酸性环境会导致 GBVs 发生分子重排现象, 使之变成异味物质; β -D-葡萄糖苷酶处理释放的醇类物质、酯类物质和酸类物质种类最多。孙爱东等^[25]也发现, 酶解橙汁比酸解更能保证样品最真实的香气风味品质; 陈亦欣等^[8]同样发现, 酶解得到的游离态香气组分更接近于水果本身的特征香气组分; HAMPEL 等^[19]也发现, 葡萄酒经过酶解相比酸解能最大程度释放出令人愉悦的香气。风味前体水解物的不同主要与糖苷类前体的断键方式存在相关性, 酶解反应主要是断糖苷键, 而酸解反应主要是断醚键^[26]。超声处理虽然环保、高效和耗能少, 但本研究超声处理发酵红枣汁中 GBVs 释放的种类减少, 仍需进一步实验来阐述超声处理对其香气物质释放的影响。

由图 2 可见, 与超声和酸解相比, β -D-葡萄糖苷酶水解释放的酯类、醛类和醇类物质较多。酶解释放出的酯类物质 (如庚酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸

乙酯和月桂酸乙酯等)具有愉悦、怡人的果香气味,赋予发酵红枣汁果香和花香^[27]。醛类物质中,壬醛具有令人愉悦的花香味^[28],苯甲醛具有樱桃及坚果香味,微量的苯甲醛能赋予果蔬汁独特的香气^[29]。苯甲醛不仅是一种重要的香气物质,还具有良好的抗真菌作用。VAUGHN 等^[30]研究树莓中香气物质的抑菌作用时发现,含量为 0.04 $\mu\text{g/mL}$ 的苯甲醛对真菌有抑制作用。醇类物质如苯甲醇,苯甲醇是枣中常见的醇类香气成分,呈现核桃、果仁香味^[31]。大量研究表明,酯类、醇类和醛类是红枣香气的主要来源。WANG 等^[32]发现,红枣中亚油酸和亚麻油酸在氧化过程中生成的酸类、酮类和其他中间体,易被红枣

中的其他酶转变为醇类和酯类等香味挥发物。LASEKAN^[33]将黑梅中的键合态物质经 β -葡萄糖苷酶酶解得到的主要物质是醇类。任晓宇等^[34]发现,红枣白兰地中含量较高的酯类物质为月桂酸乙酯和癸酸乙酯,与本研究中经过酶解检测出来的成分一致。因此,酶解能释放出红枣汁的独特性香气成分,从而保持且丰富红枣汁的香气品质。

2.3 OAV 分析

结合表 2,通过筛选将检测到的 45 种 GBVs 保留了 10 种具有显著香气特征的化合物进行了香气特征分析,3 种处理得到的 GBVs 香气特征及 OAV 见表 3,所用 OT 值数据来源于相关文献^[35]。

表 3 GBVs 特征及其 OAV
Table 3 Aroma characteristics and OAV of GBVs

序号	化合物名称	CAS	香气分类	OT 值/ ($\mu\text{g/L}$)	OAV		
					超声	酸解	酶解
1	壬酸	112-05-0	蜡质味	20	3.304	<1	1.029
2	月桂酸	143-07-7	椰子油味	100	1.456	<1	<1
3	月桂酸乙酯	106-33-2	花香、清香	2	—	—	6.975
4	庚酸乙酯	106-30-9	果香、菠萝香味	2	—	—	6.185
5	癸酸乙酯	110-38-3	甜的、苹果味	5	—	—	4.240
6	癸醛	112-31-2	青草味	1.87	39.652	—	2.904
7	壬醛	124-19-6	脂肪、青草	2.5	12.132	5.992	7.728
8	香叶基丙酮	3796-70-1	花香、玫瑰香韵	60	<1	—	<1
9	大马士酮	23726-93-4	花香、玫瑰味	0.002	31050.000	15215.000	15545.000
10	苯甲醇	100-51-6	果香	100	—	—	2.170

注:表中的香气成分描述来自在线网站查询(<http://www.thegoodscentcompany.com>);OAV>1 时,表示该物质对发酵红枣汁香气有贡献,“—”表示无影响。

由表 3 可知,超声处理组具有明显香气特征的 GBVs 有 5 种,主要为大马士酮、癸醛、壬醛、壬酸和月桂酸;酸解组具有明显香气特征的 GBVs 有 2 种,主要为大马士酮和壬醛;酶解组具有明显香气特征的 GBVs 有 8 种,主要为大马士酮、壬醛、月桂酸乙酯、庚酸乙酯、癸酸乙酯、癸醛、苯甲醇和壬酸。由 OT 值和 OAV 可以看出,酸类物质和苯甲醇的 OT 值较高,对红枣汁风味特征贡献相对较小,醛酮类物质和酯类的 OT 值较低,对风味贡献相对较大。超声、酸解和酶解释放出来的相同挥发性成分壬醛和大马士酮对发酵红枣汁香气品质起主要贡献作用,两者共同赋予了发酵红枣汁强烈的脂肪、青草、花香和玫瑰味香气特征。其中,大马士酮对发酵红枣汁的香气贡献最为显著,OAV 可达 31050.000(超声)、15215.000(酸解)和 15545.000(酶解)。大马士酮是类胡萝卜素降解形成的重要香气物质^[36],类胡萝卜素降解形成大马士酮存在两种方式:一是酶促反应,首先 C-9 和 C-10 双键之间的双加氧酶裂解新黄质,得到蚱蜢酮,蚱蜢酮经酶

转化为联烯三醇,然后联烯三醇经酸性催化发生脱水反应生成大马士酮;二是非酶促反应,大马士酮直接来源于新黄质的非酶促反应降解,如茶叶加工过程中可能存在的热降解或氧化、酸性条件等均能促使该非酶促反应的发生^[37]。本实验中 3 种处理方式释放的大马士酮含量不一样,其中酸解和酶解释放的大马士酮含量约为超声处理的一半,这可能是超声处理在短时间内迅速升温带来热效应。已有研究表明^[38-39],茶饮料一般采用更高温度加热数十秒至数分钟时利于大马士酮的释放,其主要原因可能是大马士酮的糖苷结合态前体物质发生水解反应形成大马士酮^[40]。由表 3 可知,红枣中释放出来的大马士酮含量不高,气味感知 OT 值极低,仅为 0.002 $\mu\text{g/L}$,但对红枣汁气味活度有较大的贡献。文献^[41-42]报道,大马士酮是果汁及其果酒的重要呈味物质。

3 结论

首先,通过超声、酸解、酶解 3 种处理方式对

红枣中 GBVs 进行了对比, 得出 3 种处理方式对 GBVs 的种类和含量不同。超声处理释放红枣汁的 GBVs 含量最多, 但 GBVs 的种类最少; 酸解处理释放红枣汁的 GBVs 含量最少, 且会产生其他异味成分; β -D-葡萄糖苷酶释放的 GBVs 种类最多, 并且能够保留红枣汁原本的风味。此外, 超声处理和酸解下对红枣汁香气中起主要贡献作用的是酸类物质; 酶解处理起主要贡献的是酯类、醇类和醛类物质, 且只有经过 β -D-葡萄糖苷酶水解能够释放出肉豆蔻酸乙酯、壬酸乙酯、苯甲醛和苯甲醇等挥发性香气组分。特征香气的 OAV 显示, 大马士酮和壬醛对发酵红枣汁的香气起主要贡献作用, 特别是大马士酮对发酵红枣汁香气品质的贡献尤为突出, 大马士酮在不同处理方式中 OAV 都为最高, 赋予发酵红枣汁花香和玫瑰味香气。

醇类物质能够赋予发酵果汁新鲜的醇香风味, 是非常重要的呈香物质。但是在本研究中醇类物质对发酵红枣汁香气贡献不大, 这可能是本研究利用植物乳杆菌发酵所致。而醇类物质是酵母菌发酵过程中通过一系列的氧化反应形成的重要次级代谢产物, 因此探究乳酸菌/酵母菌混合发酵对红枣汁 GBVs 释放的影响将是下一步的研究方向, 有望为发酵红枣汁的 GBVs 变化提供支撑。

参考文献:

- [1] CHEN X, QUEK S Y, FEDRIZZI B, *et al.* Characterization of free and glycosidically bound volatile compounds from tamarillo (*Solanum betaceum Cav.*) with considerations on hydrolysis strategies and incubation time[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 124: 109178.
- [2] WILKOESKA A, POGORZELSKI E. Aroma enhancement of cherry juice and wine using exogenous glycosidases from mould, yeast and lactic acid bacteria[J]. Food Chemistry, 2017, 237: 282-289.
- [3] YANG Y N, ZHENG F P, YU A N, *et al.* Changes of the free and bound volatile compounds in *Rubus corchorifolius* L. f. fruit during ripening[J]. Food Chemistry, 2019, 287: 232-240.
- [4] SLAGHENAUF D, GUARDINI S, TEDESCHI R, *et al.* Volatile terpenoids, norisoprenoids and benzenoids as markers of fine scale vineyard segmentation for *Corvina grapes* and wines[J]. Food Research International, 2019, 125: 108507.
- [5] DE OVALLE S, BRENA B, GONZALEZ-POMBO P. Influence of beta glucosidases from native yeast on the aroma of muscat and tannat wines[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128899.
- [6] SUN Y, PENG W, ZENG L, *et al.* Using power ultrasound to release glycosidically bound volatiles from orange juice: A new method[J]. Food Chemistry, 2021, 344: 128580.
- [7] TIAN H, WANG P, ZHAN P, *et al.* Effects of β -glucosidase on the aroma characteristics of flat peach juice as assessed by descriptive sensory analysis and gas chromatography and compared by partial least squares regression[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 82: 113-120.
- [8] CHEN Y X (陈亦欣), CHEN H J (陈虹吉), YE X Q (叶兴乾), *et al.* Effects of enzymatic hydrolysis and acidolysis treatment on the aroma release of bonded state of red bayberry juice[J]. Chinese Journal of Food (中国食品学报), 2021, 21(2): 299-307.
- [9] WU Y, LI S, TAO Y, *et al.* Fermentation of blueberry and blackberry juices using *Lactobacillus plantarum*, *Streptococcus thermophilus* and *Bifidobacterium bifidum*: Growth of probiotics, metabolism of phenolics, antioxidant capacity *in vitro* and sensory evaluation[J]. Food Chemistry, 2021, 348: 129083.
- [10] LI T, JIANG T, LIU N, *et al.* Biotransformation of phenolic profiles and improvement of antioxidant capacities in jujube juice by select lactic acid bacteria[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 127859.
- [11] PAN X, ZHANG S, XU X, *et al.* Volatile and non-volatile profiles in jujube pulp co-fermented with lactic acid bacteria[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154: 112772.
- [12] GOU M, CHEN Q, QIAO Y, *et al.* Comprehensive investigation on free and glycosidically bound volatile compounds in *Ziziphus jujube* cv. Huizao[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 112: 104665.
- [13] ZHANG L, ZHA M, LI S, *et al.* Changes on some quality characteristics of jujube juice with enzymatic hydrolysis prior to *Lactobacillus plantarum* fermentation[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2022, 16(4): 3196-3207.
- [14] ZHANG L, ZHA M, LI S, *et al.* Investigation on the effect of thermal sterilization versus non-thermal sterilization on the quality parameters of jujube juice fermented by *Lactobacillus plantarum*[J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2022, 59(10): 3765-3774.
- [15] LI R L (李瑞丽), YIN D C (尹冬辰), WANG X H (王新惠), *et al.* Effect of drying methods on the kinetics and volatile components of jujube slices[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(2): 297-304.
- [16] SIMUNEK M, JAMBRAKA R, PETROVIC M, *et al.* Aroma profile and sensory properties of ultrasound-treated apple juice and nectar[J]. Food Technology and Biotechnology, 2013, 51(1): 101-111.
- [17] ZHAO Y (赵赞), WANG J (王颀), LI D (李丹), *et al.* Effect of ultrasonic treatment on changes of aroma components in wine[J]. Northern Horticulture (北方园艺), 2008, (11): 198-201.
- [18] SRRY J E, GUNATA Z. Plant and microbial glycoside hydrolases: Volatile release from glycosidic aroma precursors[J]. Food Chemistry, 2004, 87(4): 84-88.
- [19] HAMPEL D, ROBINSON A L, JOHNSON A J, *et al.* Direct hydrolysis and analysis of glycosidically bound aroma compounds in grapes and wines: Comparison of hydrolysis conditions and sample preparation methods[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research, 2014, 20(3): 361-377.
- [20] AGRAWAL R, VERMA A K, SATLEWAL A. Application of nanoparticle-immobilized thermostable β -glucosidase for improving the sugarcane juice properties[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, 33: 472-482.
- [21] ZHOU Z (周志), FAN G (范刚), WANG K X (王可兴), *et al.* Effect of microwave-assisted acidolysis on the release of bonded aromatic substances from cili juice[J]. Food Science (食品科学), 2012, 33(9): 99-103.
- [22] HU K, QIN Y, TAO Y S, *et al.* Potential of glycosidase from non-saccharomyces isolates for enhancement of wine aroma[J]. Journal of Food Science, 2016, 81(4): M935-M943.
- [23] ZHU Y B, ZHANG Z Z, YANG Y F, *et al.* Analysis of the aroma change of instant green tea induced by the treatment with enzymes from *Aspergillus niger* prepared by using tea stalk and potato dextrose medium[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2017, 32(6): 451-460.
- [24] LIU F S (刘芳舒), LUO Y (罗昱), ZHANG Y (张瑜), *et al.* Almond β -Effect of glucosidase on the flavor and quality of *Rosa roxburghii* juice[J]. Food Technology (食品科技), 2016, 41(1): 240-246.
- [25] SUN A D (孙爱东), GE Y Q (葛毅强), NI Y Y (倪元颖), *et al.* Analysis of enzymatic hydrolysis effect of different flavor enhancers on main aromatic substances in orange juice (peel)[J]. Food and Fermentation Industry (食品与发酵工业), 2001, 27(11): 1-4.
- [26] REN J N (任婧楠), DONG M (董曼), YANG Z Y (杨子玉), *et al.*

- Study on extraction method and glycosyl composition of bound volatile substances in raspberry juice[J]. *Modern Food Technology (现代食品科技)*, 2015, (8): 316-322.
- [27] MA T Z (马腾臻), GONG P F (宫鹏飞), SHI X (史肖), *et al.* Analysis of aroma components and evaluation of sensory quality of jujube fermented wine[J]. *Food Science (食品科学)*, 2021, 42(4): 247-253.
- [28] ZHANG C (张晨), ZHOU J (周佳), MA Y Q (马亚琴), *et al.* Analysis of free and bound volatile components in orange juice[J]. *Food and Fermentation Industry (食品与发酵工业)*, 2022, 48(17): 256-264.
- [29] SHAO Q (邵齐). Study on the quality changes of fruit and vegetable pulp fermented by lactic acid bacteria during processing and storage [D]. Nanchang: Nanchang University (南昌大学), 2018.
- [30] VAUGHN S F, SPENCER G F, SHASHA B S. Volatile compounds from raspberry and strawberry fruit inhibit postharvest decay fungi[J]. *Journal of Food Science*, 1993, 58(4): 793-796.
- [31] SONG J X (宋建新). Study on characteristic aroma of jujube fruit during ripening and drying[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University (沈阳农业大学), 2019.
- [32] WANG L X (王林祥), LIU Y M (刘杨岷), YUAN S S (袁身淑), *et al.* Isolation and identification of flavor of Tianjin jujube[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry (无锡轻工业大学学报)*, 1995, 14(1): 49-56.
- [33] LASEKAN O. Identification of the aroma compounds in *Vitex doniana* sweet: Free and bound odorants[J]. *Chemistry Central Journal*, 2017, 11(19): 1-8.
- [34] REN X Y (任晓宇), SUO R (锁然), PEI X J (裴晓静), *et al.* Sensomics of characteristic flavor substances in jujube brandy[J]. *Food Science (食品科学)*, 2019, 40(4): 199-205.
- [35] GEMERT L J V. Odour thresholds[M]. Netherlands: Oliemans Punter & Partners B V, 2011.
- [36] SEFTON M A, SKOUROUMOUNIS G K, ELSEY G M, *et al.* Occurrence, sensory impact, formation, and fate of damascenone in grapes, wines, and other foods and beverages[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(18): 9717-9746.
- [37] HO C T, ZHENG X, LI S. Tea aroma formation[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2015, 4(1): 9-27.
- [38] KUMAZAWA K, MASUDA H. Change in the flavor of black tea drink during heat processing[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(7): 3304-3309.
- [39] KUMAZAWA K. Flavor chemistry of tea and coffee drinks[J]. *Food Science Technology Research*, 2006, 12: 71-84.
- [40] BULGAKOV V P, WU H C, JINN T L. Coordination of ABA and chaperone signaling in plant stress responses[J]. *Trends in Plant Science*, 2019, 24(7): 636-651.
- [41] PINEAU B, BARBE J C, VAN LEEUWEN C, *et al.* Which impact for β -damascenone on red wines aroma?[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(10): 4103-4108.
- [42] WU L (吴林), ZHANG Q (张强), ZANG H M (臧慧明), *et al.* Evaluation of volatile aroma components in blueberry peel, pulp and juice by odor activity value method[J]. *Food Industry Technology (食品工业科技)*, 2020, 41(1): 195-200.

(上接第 2596 页)

- [47] TAO Y L, ZHANG Y, YAO S, *et al.* Two functional nanofibers of polyaniline with application in supercapacitor and photosensor[J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2020, 15(2): 291-300.
- [48] ZHOU M, LI J. Portable biosensors album preface[J]. *analytical chemistry (分析化学)*, 2022, 50(11): 1597-1598.
- [49] LIU Y, TAO L Q, WANG D Y, *et al.* Flexible, highly sensitive pressure sensor with a wide range based on graphene-silk network structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(12): 123508.
- [50] WANG J, TANG F, WANG Y, *et al.* Self-healing and highly stretchable gelatin hydrogel for self-powered strain sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 12(1): 1558-1566.
- [51] DENG W J, WEI F C, HU J. Muscle contraction-inspired tough hydrogels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(6): 8462-8470.
- [52] ZHAO W P, ZHANG Z X, HU J, *et al.* Robust and ultra-fast self-healing elastomers with hierarchically anisotropic structures and used for wearable sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137305.
- [53] CHEN J S, LIU J F, THUNDAT T, *et al.* Polypyrrole-doped conductive supramolecular elastomer with stretchability, rapid self-healing, and adhesive property for flexible electronic sensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(20): 18720-18729.
- [54] DUAN H B, ZHANG W Y, GUO Z Y, *et al.* Tough, highly adaptable and self-healing integrated supercapacitor based on double network gel polymer electrolyte[J]. *Energy*, 2023, 264: 126244.
- [55] TANG L J, MA Y, YANG C X, *et al.* A self-healing hydrogel derived flexible all-solid-state supercapacitors based on dynamic borate bonds[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 118: 511-518.
- [56] XU W Y, WANG W, CHEN S M, *et al.* Molybdenum disulfide (MoS₂) nanosheets-based hydrogels with light-triggered self-healing property for flexible sensors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586: 601-612.
- [57] HE Y Y, LIU J D, CHENG R, *et al.* Microfluidic-assisted assembly of fluorescent self-healing gel particles toward dual-signal sensors[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(26): 14832-14843.
- [58] HASAN S, KOUZANI A Z, ADAMS S, *et al.* Recent progress in hydrogel-based sensors and energy harvesters[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2022, 335: 113382.
- [59] PEI X J, ZHANG H, ZHOU Y, *et al.* Stretchable, self-healing and tissue-adhesive zwitterionic hydrogels as strain sensors for wireless monitoring of organ motions[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(7): 1872-1882.
- [60] WON H J, RYPLIDA B, KIM S G, *et al.* Diselenide-bridged carbon-dot-mediated self-healing, conductive, and adhesive wireless hydrogel sensors for label-free breast cancer detection[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8409-8420.
- [61] China Chuanjia Network (中国传家网). Ten sensors will lead the trend of wearing flexible devices in the future[EB/OL]. *Sensor expert network*, 2022.