

紫薯酸奶中挥发性物质分析

吕瑜峰¹, 吴子健^{1*}, 胡志和¹, 蔡跃华², 张斌²

(1. 天津商业大学 生物技术与食品科学学院, 天津市食品生物技术重点实验室, 天津 300134;

2. 天津市食品研究所有限公司, 天津 301609)

摘要: 利用电子鼻技术和固相微萃取结合气相色谱-质谱检测技术法检测对比分析紫薯酸奶与普通酸奶的挥发性物质。研究表明, 利用电子鼻检测并进行主成分分析可以有效地区分紫薯酸奶和普通酸奶。经气相色谱-质谱检测, 紫薯酸奶和普通酸奶各有 17 种和 15 种物质, 酸类物质均为两种酸奶的主要挥发性香气物质, 区别不大, 而醛类、酮类、醇类和酚类物质具有较为显著的差异。

关键词: 紫薯酸奶; 电子鼻技术; 固相微萃取; 气相色谱-质谱

Evaluation of Volatile Compounds in Purple Potato Yogurt

LÜ Yu-feng¹, WU Zi-jian^{1*}, HU Zhi-he¹, CAI Yue-hua², ZHANG Bin²

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Tianjin 300134, China; 2. Tianjin Food Research Institute Co., Ltd., Tianjin 301609, China)

Abstract: The electronic nose technology and solid phase micro-extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry technique were used to analysis volatile compounds from purple potato yogurt and regular yogurt and compare the results. Results showed that: electronic nose and latter principal component analysis could be utilized to effectively distinguish purple potato yogurt from regular yogurt; gas chromatography-mass spectrometry were used, and there were 17 kinds and 15 kinds of volatile compound in purple potato yogurt and regular yogurt respectively, acids were main volatile aromatic substance in both of them, and there was little difference, however, there were significant difference in aldehydes, ketones, alcohols and Phenols.

Key words: purple potato yogurt; electronic nose; solid phase micro-extraction; gas chromatography-mass spectrometry

紫薯(*Solanum tuberosum*)又叫黑薯,薯肉呈紫或深紫色,除具有普通干薯的营养成分外,还富含硒元素和花青素、糖蛋白、脂多糖、脱氢表雄酮以及矿物质、维生素、膳食纤维等多种营养成分,具有软化血管、降低血脂、抗氧化、抗肿瘤、预防心血管疾病、糖尿病、提高机体免疫力等保健功能^[1]。

随着人们的生活质量和健康意识不断提高,现有的产品形式已不能满足消费者的需求,酸奶作为一种

新兴健康饮品,自身有多种保健功能,在酸奶发酵添加紫薯能促进肠道蠕动,提高机体免疫力,其特有的花青素也起到美容养颜延缓衰老的效果^[2]。紫薯酸奶不但是集减肥瘦身、营养保健、促进排泄于一体的保健酸奶,而且口感绵长细滑,并有薯类的特有香气。更深入的探讨特有的香气物质是开发研究此类酸奶产品的关键之一。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售“黑美人”紫薯:天津韩家墅海吉星农产品批发市场;直投式发酵剂:汉森 YFL-822;脱脂乳粉:新西兰恒天然公司。

紫薯护色液:每升纯净水中含有 1.600 g 柠檬酸、

基金项目:天津市科技计划项目(14ZCZDTG00023);天津市科技支撑计划项目(14ZCZDNC03100)

作者简介:吕瑜峰(1980—),女(汉),中级实验师,硕士,研究方向:蛋白质的分离提取与纯化技术。

*通信作者:吴子健(1973—),男(汉),副教授,硕士,研究方向:食品生物技术。

0.3 gV_{Co}。

其它试剂均为国产分析纯

1.2 仪器与设备

FDU-810 型 EYELA 冷冻干燥机:日本东京理化公司;3-18K 低温高速离心机:德国 Sigma 公司;AUW120D 型电子天平:日本 SHIMADZU 公司;FiveEasy Plus™ pH 计:瑞士 METTLER TOLEDO 公司;78-1 型磁力加热搅拌器:杭州仪表电机厂;XW-80A 微型漩涡混合仪:上海沪西分析仪器厂有限公司;PEN-3 型电子鼻:德国 AIRSENSE 公司;Varian 4000 气相色谱-质谱联用仪:美国 Varian 公司;固相微萃取装置包括手柄和 50/30 μm DVB/Carboxen/PDMS 型萃取头:美国 Supelco 公司。

1.3 方法

1.3.1 紫薯浸提物的制备工艺

紫薯浸提物的提取工艺按照胡志和、刘军伟等的方法^[3-4],具体过程如下:

市售黑美人紫薯洗净,切成约 1.0 cm³ 小块→置于护色液(比例为 250 g 鲜紫薯块/1 L 护色液内浸泡 10 min→打浆 40 s→室温下 4 层纱布过滤→取滤液室温下静置 4 h→弃沉淀取上清液→上清液冷冻干燥→紫薯水浸提物

1.3.2 紫薯酸奶制备工艺

紫薯酸奶制备工艺按照胡志和等方法^[5-6],具体过程如下:

配料(奶粉 120.0 g/L、白砂糖 60.0 g/L、紫薯浸提物 40.0 g/L)→混匀→均质→巴氏灭菌(60 ℃~65 ℃, 30 min)→冷却至 42 ℃→接种(0.4 g 直投式发酵剂/L)→42 ℃下发酵 6 h→4 ℃下后熟 16 h。

普通酸奶的制备过程中未添加 40.0 g/L 紫薯浸提物。

1.3.3 紫薯酸奶和普通酸奶的电子鼻检测^[5]

取 3.5 g 酸乳样本放入 PEN3 型电子鼻样品瓶中,于 40 ℃下水浴 10 min,测量时间为 80 s,清洗时间为 200 s。用电子鼻将样本气味录入,每个样本作 5 个平行。

电子鼻试验的数据处理方法为主成分分析法(principal component analysis, PCA),即提取的传感器多指标信息进行数据转换及降维,并对降维后的特征向量进行线性归类,最后在 PCA 分析散点图上显示主要的两维散点图。

1.3.4 气-质法检测酸奶的挥发性物质^[6]

固相微萃取条件:先将固相微萃取头置于气相色谱进样口处 250 ℃下老化 30 min。同时取 5.00 g 酸奶放入 15 mL 顶空瓶,将装有酸奶的顶空瓶于 40 ℃下水浴 30 min,然后将老化好的萃取头伸入顶空瓶中吸附酸奶挥发出来的风味物质 30 min,再将吸附好的萃取头置

于气相色谱仪的进样口出,并于 250 ℃下解析 15 min。

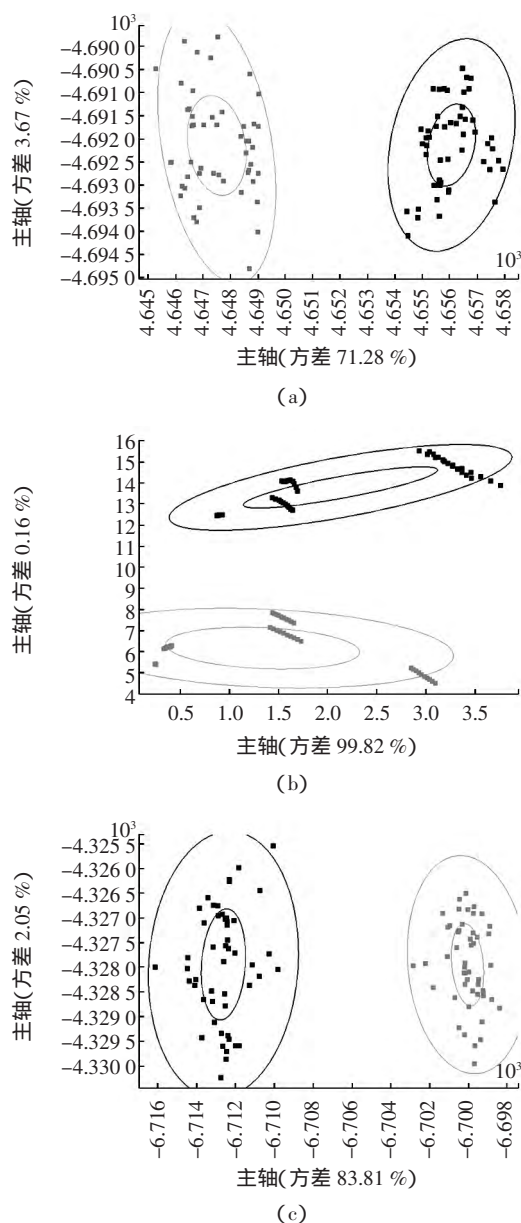
气相色谱条件:色谱柱型号:VF-5 ms (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为 He,流速为 1 mL/min,进样口温度和柱箱升温程序为:进样口温度 250 ℃,分流比为 5:1,初始温度为 40 ℃,保持 3 min,然后以 4 ℃/min 升至 150 ℃,保持 1 min,然后以 8 ℃/min 升至 250 ℃,保持 6 min。

质谱条件:离子阱和传输线温度分别为 220 ℃和 280 ℃,全扫描方式扫描,扫描范围为 43 m/z~500 m/z。每个峰的质谱图通过 NIST05 谱库进行自动检索,相似度大于 75 %,认为是可识别物质。

2 结果与分析

2.1 紫薯酸奶与普通酸奶电子鼻检测对比结果

电子鼻检测的 PCA 分析如图 1 所示。



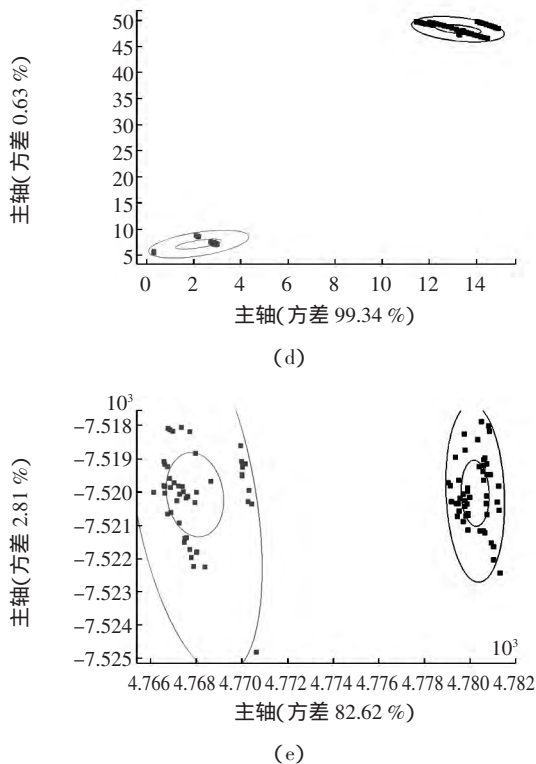


图1 紫薯酸奶与普通酸奶的主成分分析结果

Fig.1 Principal component analysis results of purple potato yogurt and regular yogurt

注 a 图为发酵 6 h 所得酸奶的 PCA 结果 b 图为酸奶于 4 °C 下后熟 16 h 后的 PCA 结果 c 图为酸奶于 4 °C 下贮藏 3 d 后的 PCA 结果 d 图为酸奶于 4 °C 下贮藏 5 d 后的 PCA 结果 e 图为酸奶于 4 °C 下贮藏 7 d 后的 PCA 结果。

PCA 分析结果表明无论是经 6 h 发酵, 还是后熟 16 h, 4 °C 下贮藏 3、5、7 d, 紫薯酸奶和普通酸奶都能被电子鼻很好地区分, 2 种酸奶样品分析数据点分布于各自区域, 没有重叠, 说明利用电子鼻检测并进行 PCA 分析数据模型能够有效地应用于紫薯酸奶和普通酸奶的区分, 表明当添加紫薯浸提物添加到酸奶发酵原料中, 制备得到的紫薯酸奶可能具有与普通酸奶不同的香气成分, 需要进一步利用 GC-MS 分析。

2.2 GC-MS 总离子流色谱图

通过 SPME 收集并富集普通酸奶和添加了紫薯浸提物酸奶的风味物质, 然后利用 GC-MS 进行分离鉴定。试验中普通酸奶和添加了紫薯浸提物酸奶均分别重复 3 次平行取样, 所得平行样间的总离子流色谱图基本相同, 其中 1 个普通酸奶和 1 个添加了紫薯浸提物酸奶的总离子流色谱图分别如图 2a 和图 2b 所示。

2.3 GC-MS 检测酸奶样品挥发性成分

GC-MS 检测酸奶样品挥发性成分及其含量的结果见表 1。

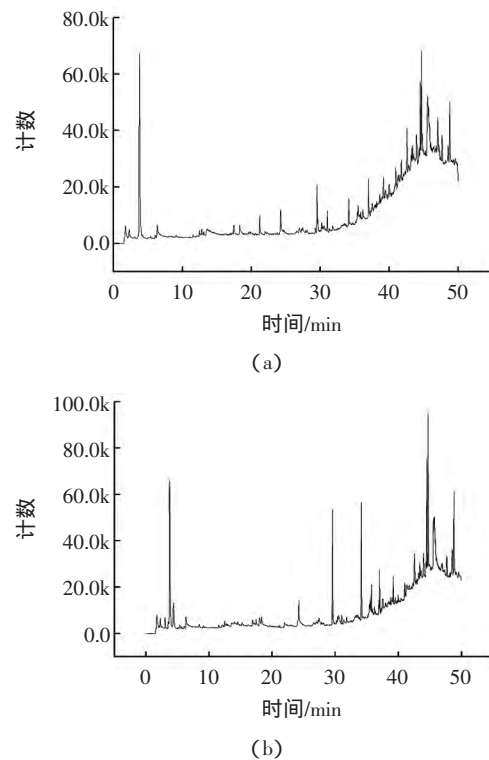


图2 酸奶样品挥发性物质的 GC-MS 总离子流图

Fig.2 GC-MS total ion chromatogram of yogurt sample volatile substances

注 a 图为普通酸奶 b 图为添加紫薯浸提物的酸奶。

表1 酸奶中挥发性香气物质的 GC-MS 及其含量

Table 1 Relative content of volatile compounds in yogurt

挥发性香气成分	分子式	普通发酵酸奶		添加紫薯浸提物的酸奶	
		保留时间/min	相对含量/%	保留时间/min	相对含量/%
乙酸仲丁醇酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	2.732	3.318	2.732	3.501
2-甲基丁醛	C ₅ H ₁₀ O	3.086	0.916	3.047	3.89
苯甲醛	C ₇ H ₆ O	12.092	0.627	12.051	1.164
3-甲基-2-丁烯醛	C ₅ H ₈ O			5.666	0.787
2-羟基丙酸	C ₃ H ₆ O ₃	3.754	67.34	3.768	55.78
庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	13.524	2.814	13.561	1.813
3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	6.326	5.703	6.363	5.185
1-庚烯-3-酮	C ₇ H ₁₂ O	4.198	0.637	4.351	13.73
2-辛酮	C ₈ H ₁₆ O	9.074	0.619	9.110	0.491
2-甲基四氢噻吩-3-酮	C ₅ H ₈ OS	13.098	1.118		
2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	16.891	0.417		
2-壬烯-1-醇	C ₉ H ₁₈ O	17.471	3.229	17.469	1.634
反-2-十三碳烯-1-醇	C ₁₃ H ₂₆ O	21.225	6.015	21.223	0.62
3-甲基-2-丁烯醇	C ₅ H ₁₀ O	5.359	0.583	5.357	1.223
1-戊烯-3-醇	C ₅ H ₁₀ O			3.511	0.697
4-甲基-1-戊醇	C ₆ H ₁₄ O			8.452	0.667
2-苯基乙醇	C ₈ H ₁₀ O			18.011	4.012
3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	29.274	1.609		
4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚	C ₁₅ H ₂₄ O	31.015	5.051	31.002	2.497
对甲氧酚	C ₇ H ₈ O ₂			16.889	2.305

由表1的结果可知两类酸奶挥发性风味成分主要包括酸类、酮类、醇类、醛类、酯类、酚类等,其中普通酸奶检测到的风味物质有15种,而紫薯酸奶有17种。其中有三种醇类物质(1-戊烯-3-醇、4-甲基-1-戊醇、2-苯基乙醇)、一种酮类物质(3-甲基-2-丁烯醛)以及一种酚类物质(对甲氧酚)是紫薯酸奶具有的,而普通酸奶未检出;也有两种酮类物质(2-甲基四氢噻吩-3-酮、2-壬酮)和一种醇类物质(3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇)在普通酸奶中检出,但是在紫薯酸奶中未检出;从表1中还可以看出在挥发性物质中酸类物质总量和酯类物质两者差异不大,其中庚酸变化稍大,减低了35.57%;其它类物质(包括醛类物质、酮类物质、醇类物质和酚类物质)变化较大,醛类物质中的2-甲基丁醛、苯甲醛、3-甲基-2-丁烯醛,酮类物质中的1-庚烯-3-酮、2-甲基四氢噻吩-3-酮和2-壬酮,醇类物质中的反-2-十三碳烯-1-醇、3-甲基-2-丁烯醇、1-戊烯-3-醇、4-甲基-1-戊醇、2-苯基乙醇和3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇,酚类物质中的4-甲基-2,6-二叔丁基苯酚和对甲氧酚,这些物质的变化率均超过了50%。研究结果可推测出,正是这些物质的变化,导致了按照电子鼻检测法可以比

较有效地区别出紫薯酸奶和普通酸奶。

3 结论

电子鼻检测并进行主成分分析可以有效地区分紫薯酸奶和普通酸奶,GC-MS检测酸奶样品挥发性风味物质结果表明紫薯酸奶和普通酸奶中酸类物质总量和酯类物质差异不大,但醛类物质、酮类物质、醇类物质和酚类物质具有较为显著的差异,是电子鼻检测后利用主成分分析法区分2种酸奶的主要因素。

参考文献:

- [1] 洪镭,刘亚鸥.紫薯研究综述[J].吉林农业,2010,24(6):140
- [2] 张明晶.紫心甘薯的研究进展与综合开发利用[J].中国食物与营养,2006(4):19-21
- [3] 胡志和,张然婧,冯永强,等.提取紫薯淀粉的副产物对SHR血压的影响[J].食品科学,2010,31(21):361-364
- [4] 刘军伟,胡志和,张祎豪,等.紫薯水溶性提取物以及紫薯酸奶对SHR血压的影响[J].食品工业科技,2013,34(8):353-357
- [5] 郭奇慧,白雪,胡新宇,等.应用电子鼻区分不同货架期的酸奶[J].食品研究与开发,2008,29(10):109-110
- [6] 薛璐,张琦,胡志和.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定内蒙酥油风味物质[J].食品工业科技,2013,34(8):61-6

收稿日期 2015-04-17

(上接第75页)

2.3.3 卫生指标^[15]

符合GB2758的规定指标。

4 结论

红枣在制备红枣原汁时,需要进行糖化。最佳的糖化工艺为糖化温度65℃、糖化酶的添加量为90 U/g、糖化时间120 min。红枣啤酒在发酵过程中,最佳的发酵工艺为红枣原汁添加量为12%,主发酵时添加,发酵时间12 d。采用在主发酵时添加红枣原汁让红枣原汁和麦芽汁共同发酵的方法,从而使直接在啤酒中加入红枣原汁啤酒非生物稳定性差、口味不协调等缺陷得到改善,使红枣啤酒特有的风味更加突出,增加了啤酒的特殊保健功能。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会.中华人民共和国药典一部[M].广州:广东科技出版社,1995
- [2] 王军,张宝善,陈锦屏.红枣的营养成分及其功能的研究[J].食品研究与开发,2003,4(2):68-721
- [3] 徐桂花,关海宁,王娟.野生酸枣果酒的研制[J].中国酿造,2007,26(4):73-74

- [4] 孙灵霞,张秋会,陈锦屏.红枣的营养保健作用及其综合利用[J].农产品加工,2008(4):55-57,61
- [5] 吴国锋,李国全,马永强.工业发酵分析[J].北京:化学工业出版社,2006.56-72
- [6] 孙培龙,吴石金.生物化学技术实验指导[J].北京:化学工业出版社,2008.35-37
- [7] 董晓燕.生物化学实验[J].北京:化学工业出版社,2003:34-37
- [8] 熊善柏,赵山,李云捷,等.菊糖的提取与精制[J].冷饮与速冻食品工业,2001,7(4):1-3
- [9] 刘润平.红枣的营养价值及其保健作用[J].中国食物与营养,2009(12):50-52
- [10] 史经略.百合啤酒的研制[J].中国酿造,2008,27(7):96-99
- [11] SCHOEBERGER C, KROTTENTHALER M, BACKW, et al. Sensory and analytical characterization of nonvolatile taste-active compounds in bottom-fermented beers[J]. MBACTQ, 2002, 39(4): 210-2171
- [12] 王颖,李长文,和东芹,等.干红枣酒酿造工艺研究[J].中国食品学,2001,1(2):19-231
- [13] 顾国贤.酿造酒工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,19961
- [14] 张宝善,陈锦屏,杨莉,等.红枣酒发酵工艺研究[J].中国农业科学,2004,37(1):112-1181
- [15] 苑学习,张丽颖.干红枣酒的生产工艺[J].酿酒,1998(4):51-531

收稿日期 2013-12-25