

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.025934

引用格式: 赵祥颖, 刘丽萍, 张家祥, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱联用技术分析甘薯块根不同组分对甘薯特征风味剂香气的贡献[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(12): 236-243. ZHAO Xiangying, LIU Liping, ZHANG Jiaxiang, et al. Contribution of different components of sweet potato to the characteristic aroma of flavoring agents using GC-IMS[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(12): 236-243.

基于气相色谱-离子迁移谱联用技术分析甘薯块根不同组分对甘薯特征风味剂香气的贡献

赵祥颖^{1,2,3*}, 刘丽萍^{1,3}, 张家祥^{1,2,3}, 赵立强⁴, 韩墨^{1,3}, 姚明静^{1,3}

1(齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东省食品发酵工业研究设计院, 山东 济南 250013) 2(齐鲁工业大学(山东省科学院), 食品科学与工程学院, 山东 济南 250301) 3(山东省食品发酵工程重点实验室, 山东 济南 250013)
4(山东海能科学仪器有限公司, 山东 德州 251500)

摘要 以生鲜甘薯块根不同组分通过特定工艺制备的甘薯特征香气风味剂、烤薯芯和烤全薯样品为研究对象, 采用气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 联用仪分析挥发性组分指纹图谱差异。结果表明, GC-IMS 联用技术可有效分离不同样品中挥发性物质, 快速筛选出 60 余种离子峰强度变化明显的化合物, 其中 46 种被定性。各样品中香气挥发物在数量上差异不大, 其含量在组间差异显著。作为甘薯特征香味物质, 麦芽酚和香叶酸甲酯在风味剂和烤薯中含量相当, 烤薯中 2-乙酰基呋喃含量显著高于风味剂, 苯乙醛和 2-戊基呋喃则在风味剂中含量更高。风味剂制备过程中添加淀粉酶有利于甘薯特征香味物质的生成, 甘薯皮层的贡献率较大。感官分析风味剂具有烤制甘薯的特征香气。甘薯特征香气风味剂制备工艺简单, 不需要高温烤制过程, 更适合规模化生产。

关键词 甘薯; 风味剂; 气相色谱-离子迁移谱; 挥发物; 麦芽酚; 苯乙醛

甘薯(*Ipomoea batatas* L.) 又名“地瓜、番薯、红薯”, 是世界范围内主要的粮食作物之一^[1], 甘薯在所有热带和亚热带地区都有种植, 特别是亚洲、非洲和太平洋地区^[2]。甘薯富含维生素、矿物质、膳食纤维、必需脂肪酸以及抗氧化剂等物质^[3], 具有广泛而显著的生物活性, 可以提高机体免疫功能、抑制肿瘤细胞生长、降低心血管疾病的风险^[4]。因此, 甘薯被称为蔬菜中的“保健之王”^[5]。

我国是甘薯的主要生产国, 其产量约占世界总产量的 70% ~ 80%。随着社会发展和人们生活水平的提高, 甘薯也从主食转变为工业加工原料^[6-8]。近年来, 随着人们健康饮食意识的增强, 甘薯作为健康食品开始回归百姓餐桌, 但多以生食或直接熟制为主, 以甘薯为原料的加工食品比较少见。目前与甘薯相关的研究主要集中在育种方面, 甘薯食品加工研究更多关注甘薯营养^[9]。近年来, 有研究以生鲜甘薯为原料陆续研制出即食甘薯营养粥、强化膳食纤维甘薯饮料等甘薯加工食品^[10-12], 虽然上述产品都很好

地保留了甘薯的营养和功能因子, 但甘薯特征香味不突出, 影响了感官品质。熟制甘薯特有的香甜风味广受人们的喜爱, 特别是烤制甘薯香味更加浓郁、诱人。为此, 研究拟以生鲜甘薯为原料研制具有熟制甘薯特征香气的风味剂用于强化甘薯加工食品的风味特征, 以提高产品感官品质, 进而促进甘薯加工食品的研发和推广。

关于甘薯特征香味物质的研究最早见于上世纪 80 年代^[13], 其后又陆续有些报道, 主要是美国佐治亚大学以“Jewel”品种的甘薯进行研究的结果^[14-18], 并为此开发了一套用于定量分析和制备甘薯挥发性物质的装置和方法^[13]。目前对香气成分的定性定量鉴定主要采用气相色谱(GC)^[19-21]、气质联用技术(GC-MS)^[18-22] 和气相色谱嗅闻技术(GC-O)^[19, 21] 等。离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS) 是 20 世纪 60 年代末发展起来的一门检测技术, 其通过气态离子的迁移率来表征各种不同的化学物质, IMS 在环境气压条件下进行工作, 极适合挥发性有机化合

第一作者: 硕士, 研究员(本文通讯作者, E-mail: xyzhao68@126.com)

基金项目: 山东省重点研发计划(2017YYSP028); 济南市科技计划(201866003); 山东省重点研发计划(2018YYSP007)

收稿日期: 2020-10-19, 改回日期: 2020-12-07

物的痕量探测^[23]。但 IMS 对混合物以及迁移率相近的物质分辨率较低。气相色谱和离子迁移谱联用技术很好地解决了 IMS 分辨率偏低的问题,极大地拓宽了传统 IMS 的应用范围。与 GC-MS 法相比,气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS) 联用技术检测限低,样品挥发性组分无需进行富集、浓缩等预处理,可以直接顶空进样,所有挥发性组分能够得到较全面的分析。近年来 GC-IMS 在食品风味分析和食品掺假鉴别等方面得到了广泛应用^[24-26]。

本文采用气相-离子迁移谱 (GC-IMS) 联用技术结合感官品评等手段,分析甘薯不同组分制备的甘薯风味剂的挥发性成分以及香味特征差异,并与烤制甘薯进行比较,研究甘薯块根不同组分对甘薯特征风味剂香气的贡献,为甘薯特征香气风味剂的研制提供基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜甘薯,市场购买;麦芽糖、果糖、蔗糖、葡萄糖单糖标准品,北京坛墨质检科技有限公司;中温淀粉酶、 β -淀粉酶,诺维信公司;其余所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

GC-IMS 联用仪 (FlavourSpec[®]),德国 G. A. S. 公司;U3000 液相色谱仪,戴安中国有限公司;L-530 湘仪离心机,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司;L18-Y928S 九阳破壁机,九阳股份有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 甘薯风味剂的制备

挑选新鲜甘薯清洗,晾干水分,分割成 1 cm × 1 cm × 1 cm 块状大小,先按原料质量加入 1.5 倍质量清水,用破壁机打浆,200 目滤布过滤,收集滤液,薯渣再加适量水进行 2 次打浆(总加水量为原料质量的 2.5 ~ 3.0 倍质量),过滤。合并滤液,离心去除淀粉,将离心清液与薯渣合并、混合均匀,将混合样后分为 3 份(a、b、c),考察酶解工艺对熟制甘薯特征香气的影响。样品 a 不加酶,样品 b 加入 β -淀粉酶,样品 c 加入中温 α -淀粉酶,酶的添加量按照薯渣中的淀粉含量计算(50 IU/g 淀粉)。样品 a、b 加热至 60 °C 左右保温 10 min,样品 c 加热至 85 °C 左右保温 10 min,然后加热至沸腾,并保持 10 min,冷却后取样进行低聚糖的分析。余样趁热过滤,再浓缩至膏状备用。

1.3.2 烤制甘薯的制备

取表面完整、中等大小、细长甘薯块根(直径 5 ~ 6 cm)洗净,晾干水分,从中间分割成 2 部分(I, II)将样品 I 甘薯块根均匀削去大约 0.5 cm 厚的皮层,用锡箔纸包裹严实;样品 II 保留完整皮层,置于烤箱中 200 °C 烤制 1 h。待烤薯冷却后,取表皮下 1 cm 以内的薯芯捣泥,混合均匀后备用。

1.3.3 低聚糖 HPLC 测定

将样品 12 000 r/min 离心 5 min,取上清液加水稀释至 5 倍体积,过 0.45 μ m 滤膜,进样量 10 μ L。色谱柱型号为 BIO RED HPX-87H,流动相为 0.005 mol/L 硫酸溶液,流速 0.6 mL/min。柱温箱温度 60 °C。示差检测温度 35 °C。

1.3.4 挥发性物质的 GC-IMS 分析

分别取 2 g 样品于 20 mL 顶空瓶中,密封。每个样品平行测定 2 次。

GC-IMS 测定条件:色谱柱 FS-SE-54-CB-1 (15 m × 0.53 mm, 1 μ m) 柱温 60 °C,IMS 温度 45 °C,载气 N₂,自动顶空进样,进样体积 500 μ L,孵育时间 15 min,孵育温度 70 °C,进样针温度 75 °C,孵化转速 500 r/min,分析时间 20 min。流速:初始 2 mL/min,保持 2 min 后,在 20 min 内增至 100 mL/min。IMS 漂移气流量 150 mL/min。

1.3.5 数据分析

GC-IMS 分析样品挥发性有机物指纹图谱差异分析采用仪器软件 Gallery Plot 插件;挥发有机物含量数据为样品 2 次重复进样的峰体积,并计算标准差。

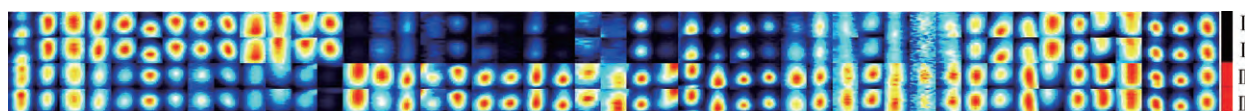
1.3.6 感官品评

感官品评由 5 个成员完成,样品被随机标记,每个成员被要求对样品进行品尝和嗅闻,分别描述每个样品的滋味和香味特征,并与烤制甘薯样品进行比较,综合 5 个人的描述给出对样品的评判。

2 结果与分析

2.1 甘薯皮层组织对烤制甘薯特征香气影响

将烤制甘薯用 GC-IMS 分析,图 1 为烤薯芯(I)和烤全薯(II)的指纹谱图,由图 1 可见,烤全薯相比薯芯(用锡纸包裹后)烘烤产生的挥发性物质更丰富,并且糠醛、2,5-二甲基呋喃、5-甲基呋喃、2-乙酰呋喃等美拉德反应产物以及醛酮类化合物含量更高。而烤薯芯中乙酸丁酯、乙酸乙酯等酯类物质含量较高。两者指纹图谱差异明显。经感官品评,烤全薯的甘薯特征香味更加浓郁,说明甘薯皮层部分对甘薯特征香气的形成至关重要。



I - 烤薯芯; II - 烤全薯

图1 两种烤制甘薯的指纹谱图

Fig. 1 Fingerprint of two kinds of baked sweet potato

2.2 酶解工艺对甘薯风味剂挥发性成分形成的影响

甘薯的特征香气成分是加工过程中形成的, 麦芽糖是甘薯特征香味重要的前体物质^[19]。麦芽糖是甘薯块根的淀粉在加热过程中由 β -淀粉酶降解产生的, 生鲜甘薯中几乎不含^[27]。本文在制备甘薯风味剂浸膏时借鉴甘薯淀粉生产工艺, 生鲜甘薯分离去除淀粉, 将得到的薯汁与薯渣合并, 混合后分为3份(a、b、c), 分别按照1.3.1制备熟制薯汁, 通过分析酶解对糖的影响及风味剂终产品中挥发性组分的异同来考察糖与甘薯风味物质形成的关系。

HPLC 分析结果显示(图2), 不加酶样品 a 和添

加 β -淀粉酶样品 b 糖的种类和浓度接近, 样品 b 麦芽糖含量略高于样品 a。添加 α -淀粉酶的样品 c 麦芽糖和其他低聚糖含量明显高于样品 a。新鲜甘薯中 β -淀粉酶活性较高^[28], 加入中温淀粉酶一方面有利于 β -淀粉酶发挥作用, 从而产生更多麦芽糖, 另一方面也有利于麦芽糖低聚糖产生。样品 a、b、c 的指纹谱图如图3所示, 从图3可以看出, 3个样品中挥发性物质的种类相似, 部分化合物的浓度存在明显差异。样品 c 中的部分成分显著高于 a、b 2 个样品, 由此推断还原糖的产生为生香物质的形成奠定了物质基础。

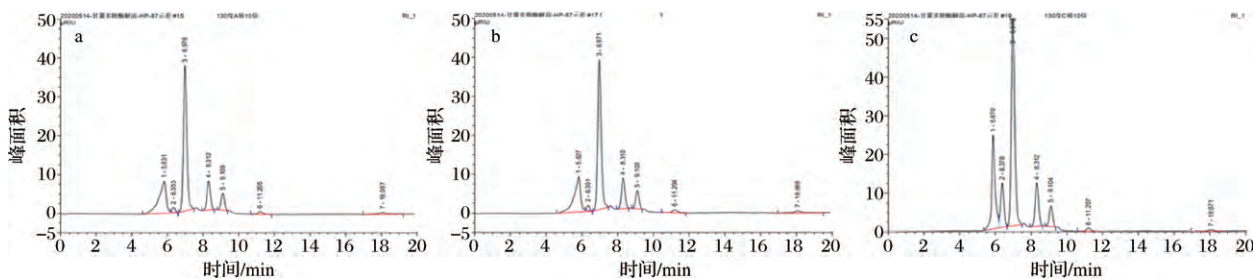
a - 不加酶样品; b - 添加 β -淀粉酶样品; c - 添加 α -淀粉酶样品

图2 不同酶解工艺低聚糖 HPLC 谱图比较

Fig. 2 Comparison of HPLC spectra of oligosaccharides with different enzymolysis processes

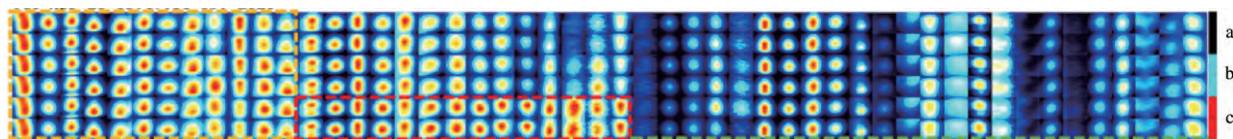
a - 不加酶样品; b - 添加 β -淀粉酶样品; c - 添加 α -淀粉酶样品

图3 不同的酶解工艺挥发物 GC-IMS 指纹谱图对比

Fig. 3 Comparison of GC-IMS fingerprints of volatiles from Different Enzymolysis processes

2.3 甘薯块根不同组分制备的风味剂挥发性物质比较分析

实验将甘薯块根分割成不同组分: 样品 A 为全甘薯; 样品 B 为去皮层(0.5 cm)甘薯芯; 样品 C 为 B 样品分离而得的皮层组分。将3份样品按1.3.1中添加中温淀粉酶的工艺制备甘薯风味剂, 用 GC-IMS 分析各样品挥发性成分的定性定量信息。共检出 64 种化合物(表1), 其中 46 种被鉴定, 由于 GC-IMS 的

数据库尚不完善, 有 18 个峰未被识别。3 组样品中每种挥发性成分的峰体积显示, 样品 B 和 C 区别较明显, 并且样品 B 中峰体积大的物质, 在样品 C 中峰体积小。样品 A 中含量通常介于另两者之间, 说明甘薯皮层部分和薯芯的挥发物含量存在较明显差异。这种差异在 3 组样品的 Gallery Plot 指纹谱图中的表现更加直观(图4)。样品 C 的挥发性物质在数量和含量上都更占优势。3 组样品的感官品评结果(表2)

也显示甘薯皮层部分和全薯为原料的风味剂的风味与烤薯更为相似。

表 1 甘薯块根不同部位挥发性化合物的定性分析

Table 1 Qualitative analysis of volatile compounds in different parts of sweet potato root

序号	化合物名称	A	B	C	序号	化合物名称	A	B	C
1	麦芽酚	1 261 ± 71	1 109 ± 33	1 483 ± 32	33	2-甲基丙醇-D	118 ± 2	111 ± 12	245 ± 10
2	糠醛-D	4 552 ± 19	3 410 ± 29	408 5 ± 51	34	芳樟醇氧化物	114 ± 10	113 ± 3	112 ± 3
3	2-戊基呋喃	961 ± 48	576 ± 25	359 2 ± 56	35	(E)-2-己烯-1-醇	133 ± 3	188 ± 6	175 ± 21
4	5-甲基糠醛	110 ± 0	76 ± 3	68 ± 0	36	丙酸	246 ± 29	258 ± 4	275 ± 5
5	2-乙酰呋喃-D	110 ± 2	137 ± 7	75 ± 2	37	2-甲基丁酸	117 ± 7	114 ± 9	135 ± 12
6	2,5-二甲基呋喃	78 ± 8	68 ± 1	174 ± 3	38	乙酸乙酯-D	2 853 ± 196	2 351 ± 224	5 850 ± 60
7	丁醛	1 188 ± 49	1 297 ± 9	580 ± 18	39	乙酸丁酯-D	10 ± 2	10 ± 1	14 ± 0
8	2-甲基丙醛	5 536 ± 4	6 421 ± 36	4 224 ± 28	40	香叶酸甲酯	169 ± 6	125 ± 6	194 ± 4
9	2-甲基丁醛-D	3 953 ± 3	4 132 ± 4	3 282 ± 27	41	二甲二硫	266 ± 4	207 ± 1	553 ± 3
10	3-甲基丁醛	2 644 ± 7	2 653 ± 7	2 338 ± 13	42	二丁基硫醚	48 ± 2	39 ± 0	205 ± 6
11	苯甲醛-D	374 ± 11	431 ± 2	522 ± 8	43	甲基烯丙基硫醚	191 ± 12	110 ± 2	359 ± 8
12	苯乙醛-D	2 463 ± 116	2 679 ± 5	2 440 ± 22	44	3-甲基丙醛-D	412 ± 50	765 ± 23	81 ± 2
13	己醛-D	699 ± 37	478 ± 3	1 312 ± 9	45	4,5-二氢-2-甲基-3(2H)噻吩	39 ± 3	70 ± 10	48 ± 5
14	庚醛-D	474 ± 50	146 ± 2	1 554 ± 37	46	2-乙酰-1-吡咯啉	239 ± 13	200 ± 6	381 ± 4
15	辛醛	39 ± 10	35 ± 3	109 ± 5	47	未知	52 ± 2	29 ± 1	184 ± 2
16	壬醛	179 ± 30	262 ± 79	264 ± 12	48	未知	66 ± 3	156 ± 1	38 ± 2
17	癸醛	234 ± 22	209 ± 2	339 ± 8	49	未知	42 ± 1	38 ± 4	118 ± 0
18	Z-4-庚烯醛	252 ± 10	119 ± 4	367 ± 2	50	未知	37 ± 0	36 ± 2	98 ± 1
19	2,4-庚二烯醛	114 ± 8	119 ± 2	162 ± 2	51	未知	356 ± 10	186 ± 3	494 ± 16
20	(E)-2-壬烯醛	119 ± 16	95 ± 13	181 ± 12	52	未知	218 ± 26	391 ± 9	167 ± 6
21	3-羟基-2-丁酮-D	336 ± 57	412 ± 20	271 ± 12	53	未知	31 ± 6	107 ± 0	5 ± 1
22	2,3-丁二酮	457 ± 5	404 ± 11	634 ± 9	54	未知	135 ± 17	239 ± 5	142 ± 2
23	丙酮-D	11 707 ± 174	11 106 ± 17	12 980 ± 55	55	未知	45 ± 8	171 ± 3	78 ± 2
24	2-丁酮-D	1 327 ± 30	1 469 ± 1	807 ± 4	56	未知	35 ± 3	42 ± 2	107 ± 2
25	2-戊酮	334 ± 23	150 ± 4	377 ± 3	57	未知	91 ± 2	86 ± 3	220 ± 2
26	2-己酮-D	18 ± 2	14 ± 1	50 ± 4	58	未知	126 ± 4	104 ± 1	183 ± 1
27	2-庚酮-D	249 ± 30	60 ± 6	943 ± 34	59	未知	238 ± 0	198 ± 2	180 ± 2
28	2-辛酮-D	67 ± 7	43 ± 0	240 ± 8	60	未知	93 ± 6	180 ± 1	50 ± 2
29	甲基庚烯酮	139 ± 4	140 ± 8	124 ± 11	61	未知	241 ± 6	197 ± 3	189 ± 3
30	1-辛烯-3-酮	20 ± 2	17 ± 2	58 ± 2	62	未知	66 ± 1	71 ± 3	106 ± 0
31	甲基环戊烯醇酮	293 ± 9	349 ± 18	238 ± 4	63	未知	211 ± 6	134 ± 4	261 ± 3
32	异丙醇	268 ± 14	259 ± 4	239 ± 2	64	未知	91 ± 0	78 ± 4	146 ± 5

注: (1) 化合物同时存在单体和二聚体形式时表中仅列出二聚体,以化合物名称后加 D 表示; (2) 表中数值为每种成分的 GC-MS 峰面积(下同)

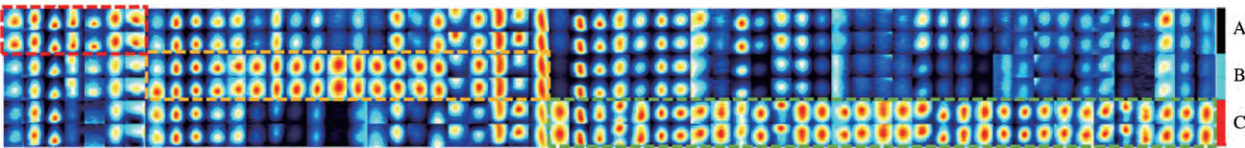


图 4 甘薯块根不同组分制备的风味剂中挥发性化合物 Gallery Plot 指纹谱图

Fig. 4 Fingerprints of volatile compounds in flavoring agents prepared by different parts of sweet potato roots

表2 三组风味剂的感官品评结果

Table 2 Sensory evaluation results of three groups of flavor agents

样品	滋味	气味
A	焦甜滋味, 滋味协调	焦香浓郁, 有烤制甘薯香气
B	焦甜滋味, 甜度较大	焦甜香气, 烤制甘薯香气略淡
C	焦甜滋味, 甜而不腻、略有咸味	焦香浓郁, 烤制甘薯香气较浓

2.4 甘薯风味剂与烤薯挥发物成分分类比较

将制备的3种风味剂与2种烤制甘薯的挥发性物质按照化合物性质进行分类比较, 结果见表3~表6。

表3 样品中麦芽酚及呋喃类化合物的比较

Table 3 Comparison of maltol and furans in samples

化合物名称	风味剂 A	风味剂 B	风味剂 C	烤薯芯	烤全薯
麦芽酚	1 261 ± 71	1 109 ± 33	1 483 ± 32	1 039 ± 29	1 077 ± 41
糠醛-D	4 552 ± 19	3 410 ± 29	4 085 ± 51	1 832 ± 84	2 480 ± 22
2-戊基呋喃	961 ± 48	576 ± 25	3 592 ± 56	137 ± 3	292 ± 6
5-甲基糠醛	110 ± 0	76 ± 3	68 ± 0	59 ± 1	873 ± 2
2-乙酰呋喃-D	110 ± 2	137 ± 7	75 ± 2	62 ± 5	1 243 ± 9
2,5-二甲基呋喃	78 ± 8	68 ± 1	174 ± 3	11 ± 1	22 ± 3

麦芽酚、糠醛、呋喃等糖衍生物都是美拉德反应的产物^[21], 主要呈现焦甜香和烘焙香气。多项研究都指出麦芽酚是烤薯的主体香气^[13, 29], SUN等^[15]采用气相色谱嗅闻技术(GC-O)对烤制甘薯挥发物分析结果显示单纯的麦芽酚并不具有烤制甘薯的特征香气, 但其风味稀释阈值最高。本实验结果显示, 3种风味剂和2种烤制甘薯样品都含有较高水平的麦芽酚, 但含量没有显著差异, 说明麦芽酚不是造成样品间香气差异的主要因素。同时也说明麦芽酚生成所需的温度并不高, 中低温也可以生成足够量的麦芽酚。有研究证实麦芽糖是糠醛、5-甲基糠醛和2-乙酰基呋喃前体^[19], 高温有利于此类物质的积累^[30], 而本文中3种风味剂样品中的糠醛、2-戊基呋喃(花香)和2,5-二甲基呋喃含量都显著高于烤薯, 并且皮层组分制备的风味剂中含量比烤薯高10倍以上。推测可能是糠醛在中低温生成, 随着温度升高继续转化生成了其他衍生物, 并且皮层部分的作用至关重要。而5-甲基糠醛和2-乙酰基呋喃在烤全薯中浓度明显高于甘薯风味剂, 且比去皮烤薯高10倍以上, 说明烤制过程有利于它们的形成, 皮层同样具有重要作用。无论在薯芯风味剂还是烤薯芯中, 呋喃类风味物质浓度都没有优势。由上述可以推测甘薯皮层部分在上述香味物质的形成过程中起到了重要的作用。

表4 样品中醛类化合物的比较

Table 4 Comparison of aldehydes in samples

化合物名称	风味剂 A	风味剂 B	风味剂 C	烤薯芯	烤全薯
丁醛	1 188 ± 49	1 297 ± 9	580 ± 18	831 ± 12	919 ± 22
2-甲基丙醛	5 536 ± 4	6 421 ± 36	4 224 ± 28	961 ± 39	4 403 ± 190
2-甲基丁醛-D	3 953 ± 3	4 132 ± 4	3 282 ± 27	2 815 ± 100	3 928 ± 16
3-甲基丁醛	2 644 ± 7	2 653 ± 7	2 338 ± 13	1 594 ± 63	2 458 ± 10
苯乙醛-D	2 463 ± 116	2 679 ± 5	2 440 ± 22	209 ± 79	457 ± 61
苯甲醛-D	374 ± 11	431 ± 2	522 ± 8	161 ± 32	171 ± 33
己醛-D	699 ± 37	478 ± 3	1 312 ± 9	22 ± 0	346 ± 27
庚醛-D	474 ± 50	146 ± 2	1 554 ± 37	30 ± 1	26 ± 2
辛醛	39 ± 10	35 ± 3	109 ± 5	39 ± 7	195 ± 25
壬醛	179 ± 30	262 ± 79	264 ± 12	174 ± 30	303 ± 37
癸醛	234 ± 22	209 ± 2	339 ± 8	199 ± 13	264 ± 13
Z-4-庚烯醛	252 ± 10	119 ± 4	367 ± 2	52 ± 4	37 ± 0
2-E-庚-2-烯醛	114 ± 8	119 ± 2	162 ± 1	59 ± 0	61 ± 1
(E)-2-壬烯醛	119 ± 16	95 ± 13	181 ± 12	118 ± 2	152 ± 10

醛类一般表现为奶油、脂肪、香草以及清香等气味^[31]。通过分析样品中醛类化合物(表4)可以看出, 甘薯风味浸膏中的醛类成分除壬醛和辛醛外普遍高于烤制甘薯, 但有研究显示辛醛对烤薯特征香气贡献值较低^[29]。脂肪醛对香味的贡献主要是坚果香和弱的水果香(如香蕉、苹果), 甲基醛类水果香味更浓一些。苯乙醛和苯甲醛在3种风味剂中含量显著高于烤制甘薯, 这2种物质被认为是苯丙氨酸 Strecker降解的产物^[16], 与麦芽糖无关^[19]。苯乙醛具有水果的甜香气, 和麦芽酚同样具有最高的风味稀释阈值^[16], 被普遍认为是甘薯特征香气的重要成分。苯甲醛具有果香、坚果香, 风味稀释阈值低于苯乙醛。以往报道烤薯香气中醛的种类较少, 2-甲基丙醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、己醛、Z-4-庚烯醛、2-E-庚-2-烯醛等均首次在甘薯香味物质中检出。

表5 样品中酮类和酯类化合物的比较

Table 5 Comparison of ketones and esters in samples

化合物名称	风味剂 A	风味剂 B	风味剂 C	烤薯芯	烤全薯
2,3-丁二酮	457 ± 5	404 ± 11	634 ± 9	1 085 ± 5	533 ± 19
3-羟基-2-丁酮-D	336 ± 57	412 ± 20	271 ± 12	5 702 ± 64	3 762 ± 291
丙酮-D	11 707 ± 174	11 106 ± 17	12 980 ± 55	9 246 ± 61	10 838 ± 112
2-丁酮-D	1 327 ± 30	1 469 ± 1	807 ± 4	975 ± 33	1 071 ± 22
2-戊酮	334 ± 23	150 ± 4	377 ± 3	49 ± 1	66 ± 6
2-己酮-D	18 ± 2	14 ± 1	50 ± 4	10 ± 0	12 ± 0
2-庚酮-D	249 ± 30	60 ± 6	943 ± 34	10 ± 2	10 ± 2
2-辛酮-D	67 ± 7	43 ± 0	240 ± 8	38 ± 1	42 ± 4
甲基庚烯酮	139 ± 4	140 ± 8	124 ± 11	39 ± 4	23 ± 1
1-辛烯-3-酮	20 ± 2	17 ± 2	58 ± 2	14 ± 1	20 ± 1
甲基环戊烯醇酮	293 ± 9	349 ± 18	238 ± 4	39 ± 1	88 ± 0
乙酸乙酯-D	2 853 ± 196	2 351 ± 224	2 850 ± 60	3 033 ± 38	1 513 ± 36
乙酸丁酯-D	10 ± 2	10 ± 1	14 ± 0	399 ± 6	210 ± 25
香叶酸甲酯	169 ± 6	125 ± 6	194 ± 4	134 ± 9	138 ± 12
芳樟醇氧化物	114 ± 10	113 ± 3	112 ± 3	64 ± 19	60 ± 11

酮类化合物主要呈现为微甜的花果香气。表5中除丙酮、戊酮、辛酮和2,3-丁二酮外其他酮类化合物均未在已知甘薯风味中报道。丙酮为检出化合物中峰体积最高的,含量较高的有丙酮和2-丁酮。2,3-丁二酮具有酯香味,稀释后具黄油香味;3-羟基-2-丁酮有令人愉快的奶油香味,这2种物质在烤薯中的含量显著高于风味剂样品,并且烤薯芯中优势明显,其生成机制和对甘薯特征香气的贡献需要进一步研究。

酯类物质主要呈花果香,香味较浓。WANG等^[16]发现香叶酸甲酯在烤甘薯挥发物中虽然只有痕量检出,但对甘薯特征香味贡献值与麦芽酚和苯乙醛相当。研究在3种风味剂样品和烤薯中都检测到香叶酸甲酯,皮层为主要原料制备的风味剂含量略高。乙酸乙酯通常具有香蕉和苹果香,在烤全薯中的含量相对较低,在以往的烤制甘薯挥发物的报道中未提及。

文献报道的对甘薯特征香贡献的较大的还有香叶醇、芳樟醇、 β -紫罗兰酮,本文只检测到芳樟醇氧化物,没有检测到香叶醇和 β -紫罗兰酮,这可能与甘薯品种有关。

表6 样品中含硫化化合物的比较

Table 6 Comparison of sulfur compounds in samples

化合物名称	风味剂 A	风味剂 B	风味剂 C	烤薯芯	烤全薯
二甲二硫	266 $\pm$ 4	207 $\pm$ 1	553 $\pm$ 3	154 $\pm$ 7	205 $\pm$ 1
二甲基硫醚	48 $\pm$ 2	39 $\pm$ 0	205 $\pm$ 6	47 $\pm$ 5	39 $\pm$ 1
甲基烯丙基硫醚	191 $\pm$ 12	110 $\pm$ 2	359 $\pm$ 8	30 $\pm$ 2	29 $\pm$ 3
3-甲硫基丙醛-D	412 $\pm$ 50	765 $\pm$ 23	81 $\pm$ 2	20 $\pm$ 4	68 $\pm$ 3
4,5-二氢-2-甲基-3(2H)噻吩	39 $\pm$ 3	70 $\pm$ 10	48 $\pm$ 5	32 $\pm$ 4	41 $\pm$ 7
2-乙酰-1-吡咯啉	239 $\pm$ 13	200 $\pm$ 6	381 $\pm$ 4	104 $\pm$ 2	454 $\pm$ 4

含硫化合物在以往甘薯特征香味的研究中未见报道。本文采用 GC-IMS 技术在挥发物中鉴定出6种含硫化合物(表6)。含硫化合物通常有臭味,但浓度低时也呈香令人愉悦的蒜香和肉香味。

截至目前,国内外关于烤甘薯特征风味的研究并不多见,研究成果基本都是以“Jewel”品种的甘薯获得的。挥发物的定性定量分析鉴定主要是 GC 和 GC-MS 加嗅闻技术^[14]。烤制甘薯挥发物收集早期采用吹扫捕集^[29,32]、水蒸气蒸馏结合溶剂萃取^[33-34]。SUN 等^[14]研制了一套专用装置用于烤制甘薯挥发物收集和定量分析,烤制过程中挥发物用载气(氮气)带出,连接二氯甲烷吸收装置,收集完成后将溶剂挥发,浓缩物用 GC 分析,此后的研究均采用这种方法制备挥发物。采用这种专用装置在烤制过程中收集挥发物,优点是可以避免挥发物的过多散失,缺点是

挥发物采用二氯甲烷吸收后进行分析,而二氯甲烷对每种物质的溶解富集比例存在不同,所以最终检测到的挥发物的种类和浓度与实际情况可能存在偏差。IMS 对单一化合物检测限低,并且迁移率只与物质的本身有关,定性分析准确。但 IMS 对混合物进行检测时,存在交叉灵敏度的问题,而 GC-IMS 联用技术可以很好地解决上述问题,极大地拓宽了传统 IMS 的应用范围。近些年来 GC-IMS 开始在食品风味检测方面应用越来越多。因为 GC-IMS 检测灵敏度高,可以直接将待测样品置于顶空瓶中温浴进样,无需进行富集、浓缩,更能反应样品的真实情况。本研究在样品中检测出的较多种类的低级醛和酮,在以往的报道中都比较少见,可能就与吸收溶剂有关。

在烤制“Jewel”的挥发物研究中,为了保持样品的均一性,研究者采用都是甘薯分割样品^[14],只取甘薯芯部分进行烤制,样品不含皮层组织^[18]。本文 GC-IMS 分析烤制去皮甘薯和带皮甘薯样品结果显示的其挥发物含量差别明显(图1),带皮甘薯烤制挥发物中苯乙醛、2-乙酰基呋喃、糠醛、5-甲基糠醛、2,5-二甲基呋喃以及醛酮类化合物都高于去皮甘薯,特别是5-甲基糠醛比去皮甘薯高10倍以上。去皮甘薯中2-甲基丙酸甲酯、乙酸丁酯、甲基丙醇含量较高。感官品评结果显示带皮甘薯比去皮甘薯的甘薯特征香气更浓郁,去皮甘薯花果香更显著。3种甘薯风味剂的分析结果也显示以皮层为主要原料制备的风味剂挥发性物质更加丰富(图4)。感官品评中皮层制备风味剂香味与烤薯香味更相似一些。因此,说明甘薯皮层部分对甘薯特征香气形成的贡献值较大。烤制甘薯的特征香气成分是在烤制过程中形成的,生鲜甘薯中的各种酶类对甘薯香气的形成至关重要,如文献报道采用微波加热烤制的甘薯香气大大减弱,因为微波升温速度快,酶易失活^[19]。生鲜甘薯中酶等活性物质多存在甘薯组织的维管束内汁液中,甘薯皮层部分维管束丰富,活性物质含量高,这可能是皮层对甘薯特征香气贡献值较高的原因。

烤制甘薯特征香气浓郁,是比较理想的香气来源,但直接通过烤制甘薯生产甘薯特征香味剂工艺上不太可行。目前市面销售的甘薯香精多为人工合成产品,香气特征与实际的烤薯香气相差甚远,用甘薯直接加工的甘薯特征香味产品还比较少见,只有杨金初等^[22]用甘薯汁研制开发了一种具有烤甘薯特有香味的烟用甘薯浸膏,采用 GC-MS 技术鉴定出39种成分,与从“Jewel”品种甘薯的鉴定的挥发物成分有较高重叠,其

中甘薯特征风味稀释阈值较高的成分如苯乙醛、麦芽酚、香叶酸甲酯、2-乙酰基呋喃、2-乙酰基吡咯紫罗兰酮都有检出。本文以新鲜甘薯为原料,首先分离淀粉,然后将薯渣和薯汁混合,通过保温酶解熬制等工序制备了具有甘薯特征香风味剂。采用 GC-IMS 技术在风味剂中共检出 60 余种挥发性物质,其中 46 种被定性,文献报道的几种烤制甘薯特征风味物质麦芽酚、苯乙醛、香叶酸甲酯、2-乙酰基呋喃、2-戊基呋喃、苯甲醛等在风味制剂产品中都有检出,其中麦芽酚和香叶酸甲酯风味剂中的含量与烤制甘薯相当,苯乙醛、2-戊基呋喃在风味剂中含量高于烤薯,感官品评结果也证明风味剂具有烤制甘薯的特征香气。本文制备的风味剂中的醛类物质比烤薯中种类多、含量高,赋予风味剂更丰富的香气,使风味剂香气更加丰满。

3 结论

本文以生鲜甘薯为原料通过特定工艺制备了甘薯特征香气风味剂,采用 GC-IMS 分析技术对风味剂的挥发性成分进行了定性定量分析,并与烤制甘薯相比较。样品共检出 60 余种挥发性物质,其中 46 种被定性,18 种物质因为数据库限制没有被定性。这些成分在烤制甘薯和研制的甘薯风味剂中都有检出,但不同样品中的含量存在较明显差异。几种公认的烤制甘薯特征风味物质如麦芽酚和香叶酸甲酯风味剂中的含量与烤制甘薯相当,苯乙醛、2-戊基呋喃风味剂的含量高于烤制甘薯,只有 2-乙酰基呋喃在烤薯挥发物中含量明显高于风味剂。不同样品挥发物 Gallery Plot 指纹谱图比较和感官品评结果显示添加淀粉酶有利于风味物质的形成,甘薯皮层对甘薯特征香气的贡献率较大,对风味剂的制备是非常必要的。本文甘薯特征香气风味剂制备工艺简单不需要高温烤制过程,更适合规模化生产。

参 考 文 献

- [1] KAYS S J. Sweetpotato production worldwide: Assessment, trends and the future[J]. *Acta Horticulturae*, 2005, 670: 19-25.
- [2] SHEIKHA A F E, RAY R C. Potential impacts of bio-processing of sweet potato: Review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(3): 455-471.
- [3] 周郑坤, 郑元林. 甘薯营养价值与保健功能的再认识[J]. *江苏师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 34(4): 16-19; 87.
- [4] ZHOU Z K, ZHENG Y L. Nutrition value and health benefits of sweet potato[J]. *Journal of Jiangsu Normal University (Natural Science Edition)*, 2016, 34(4): 16-19; 87.
- [5] SUN H N, MU T H, XI L S, et al. Sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) leaves as nutritional and functional foods[J]. *Food Chemistry*, 2014, 156: 380-389.
- [6] 李昭. 红薯浓缩汁工艺优化及糖类物质分析[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2011.
- [7] LI Z. Study on process optimization of sweet potato juice concentrate and carbohydrate analysis[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2011.
- [8] 刘建军, 张立鹤, 韩延雷, 等. 一种利用甘薯废渣制备异麦芽低聚糖的生产方法: 中国, CN105838757A [P]. 2016-08-10.
- [9] LIU J J, ZHANG L H, HAN Y L, et al. The invention relates to a production method of producing iso-malted oligosaccharide from waste residue of sweet potato: China, CN105838757A [P]. 2016-08-10.
- [10] 赵祥颖, 张家祥, 张立鹤, 等. 一种利用甘薯废渣制备超高麦芽糖浆的方法: 中国, CN106086110A [P]. 2016-11-09.
- [11] ZHAO X Y, ZHANG J X, ZHANG L H, et al. The invention relates to a method of preparing ultra malt syrup from waste residue of sweet potato: China, CN106086110A [P]. 2016-11-09.
- [12] 赵祥颖, 张立鹤, 刘建军, 等. 一种利用甘薯淀粉加工废渣制备高麦芽糖浆和膳食纤维的生产方法: 中国, CN105886577A [P]. 2016-08-24.
- [13] ZHAO X Y, ZHANG L H, LIU J J, et al. The invention relates to a production method for preparing high malt syrup and dietary fiber from waste residue of sweet potato starch processing: China, CN105886577A [P]. 2016-08-24.
- [14] 唐朝臣, 黄立飞, 王章英. 国内外甘薯研究态势述评[J]. *中国农业大学学报*, 2020, 25(7): 51-68.
- [15] TANG C C, HUANG L F, WANG Z Y. Advances in scientific research on sweet potato during the period 2000-2019: A bibliometric analysis[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2020, 25(7): 51-68.
- [16] 赵祥颖, 张立鹤, 刘建军, 等. 一种富含可溶性膳食纤维的低糖甘薯饮料的制备方法: 中国, CN107279625A [P]. 2017-10-24.
- [17] ZHAO X Y, ZHANG L H, LIU J J, et al. A preparation method of a sweet potato beverage with low sugar content rich in soluble dietary fiber: China, CN107279625A [P]. 2017-10-24.
- [18] 赵祥颖, 张家祥, 姚明静, 等. 一种即食甘薯制品、其制备方法及应用: 中国, CN110236156A [P]. 2019-09-17.
- [19] ZHAO X Y, ZHANG J X, YAO M J, et al. The invention relates to a ready-to-eat sweet potato product, a preparation method thereof and its application: China, CN110236156A [P]. 2019-09-17.
- [20] 赵祥颖, 刘建军, 张立鹤, 等. 一种甘薯饮料的制备方法: 中国, CN106333186A [P]. 2017-01-18.
- [21] ZHAO X Y, LIU J J, ZHANG L H, et al. The invention relates to a preparation method of sweet potato beverage: China, CN106333186A [P]. 2017-01-18.
- [22] WALLER G R, FEATHER M S. Sensory Properties of Volatile Maillard Reaction Products and Related Compounds[M]. Amsterdam: Elsevier B. V., 1983.
- [23] SUN J B, SEVERSON R F, KAYS S J. Quantitative technique for measuring volatile components of baked sweetpotatoes[J]. *Hort Science*, 1993, 28(11): 1110-1113.
- [24] SUN J B, SEVERSON R F, SCHLOTZHAUER W S, et al. Identifying critical volatiles in the flavor of baked 'Jewel' sweetpotatoes [*Ipomoea batatas* (L.) Lam.][J]. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 1995, 120(3): 468-474.
- [25] WANG Y, KAYS S J. Contribution of volatile compounds to the characteristic aroma of baked 'Jewel' sweetpotatoes[J]. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 2000, 125(5): 638-643.
- [26] KAYS S J, WANG Y. Thermally induced flavor compounds[J]. *Hortentice A Publication of the American Society for Horticultural Science*, 2000, 35(6): 1002-1012.
- [27] WANG Y, KAYS S J. Effect of cooking method on the aroma constituents of sweet potatoes [*Ipomoea Batatas* (L.) Lam.][J]. *Journal of Food Quality*, 2001, 24(1): 67-78.
- [28] SUN J B, SEVERSON R F, KAYS S J. Effect of heating tempera-

- ture and microwave pretreatment on the formation of sugars and volatiles in Jewel sweetpotato [J]. *Journal of Food Quality*, 1994, 17(6): 447–456.
- [20] NAGAHAMA T, INOUE K, NOBOEI Y, et al. Some components in steam distillate of sweet potato [J]. *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 1977, 51(10): 597–602.
- [21] WANG Y, KAYS S J. Analytically directed flavor selection in breeding food crops [J]. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 2003, 128(5): 711–720.
- [22] 杨金初, 郝辉, 马宇平, 等. 甘薯浸膏的开发及其香气成分分析[J]. *中国烟草学报*, 2016, 22(5): 10–18.
YANG J C, HAO H, MA Y P, et al. Development of sweet potato extract and its flavor components analysis [J]. *Acta Tabacaria Sinica*, 2016, 22(5): 10–18.
- [23] KARPAS Z. Ion mobility spectrometry: A personal retrospective [J]. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 2012, 15(1): 1–8.
- [24] GERHART N, BIRKENMEIER M, SCHWOLOW S, et al. Volatile compound fingerprinting by headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) for the authenticity assessment of honey as benchtop alternative to 1H-NMR profiling [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(3): 1777–1785.
- [25] 黄星奕, 吴梦紫, 马梅, 等. 采用气相色谱-离子迁移谱技术检测黄酒风味物质 [J]. *现代食品科技*, 2019, 35(9): 271–276; 226.
HUANG X Y, WU M Z, MA M, et al. Determination of flavor substances of chinese rice wine by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2019, 35(9): 271–276; 226.
- [26] 葛含光, 温华蔚, 宋旭, 等. 离子迁移谱法检测蒸馏酒中4种风味成分 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(2): 834–838.
GE H G, WEN H W, SONG X, et al. Determination of 4 flavor components in distilled liquor by ion mobility spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2016, 7(2): 834–838.
- [27] 吴列洪, 沈升法, 李兵. 甘薯甜度与薯块蒸煮前后糖分的相关性研究 [J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(9): 25–29.
WU L H, SHEN S F, LI B, et al. Study on the correlation between sweetness and sugar of sweet potato before and after steaming [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2012, 27(9): 25–29.
- [28] 姚明静, 赵祥颖, 张立鹤, 等. 甘薯渣残留淀粉制备低聚异麦芽糖工艺的研究 [J]. *食品科技*, 2019, 44(8): 254–260.
YAO M J, ZHAO X Y, ZHANG L H, et al. Study on production of isomaltoligosaccharides by residual starch of sweet potato residue [J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(8): 254–260.
- [29] TIU C S, PURCELL A E, COLLINS W W. Contribution of some volatile compounds to sweet potato aroma [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1985, 33(2): 223–226.
- [30] SUN J B, SEVERSON R F, KAYS S J. Effect of heating temperature and microwave pretreatment on the formation of sugars and volatiles in jewel sweetpotato [J]. *Journal of Food Quality*, 2010, 17(6): 447–456.
- [31] 李瑜. 新鲜南瓜和南瓜汁挥发性风味物质的成分比较 [J]. *食品科学*, 2010, 31(2): 208–210.
LI Y. Solid phase microextraction followed by GC-MS analysis of volatile flavor compounds in fresh pumpkin and pumpkin juice [J]. *Food Science*, 2010, 31(2): 208–210.
- [32] PURCELL A E, LATER D W, LEE M L. Analysis of the volatile constituents of baked, “Jewel” sweet potatoes [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1980, 28(5): 939–941.
- [33] HORVAT R J, ARRENDALE R F, DULL G G, et al. Volatile constituents and sugars of three diverse cultivars of sweet potatoes [*Ipomoea batatas* (L.) Lam.] [J]. *Journal of Food Science*, 1991, 56(3): 714–715.
- [34] KAYS S J, HORVAT R J. A comparison of the volatile constituents and sugars of representative Asian, Central American and North American sweet potatoes [C]. *Six Symposium of the International Society for Tropical Root Crops*. Lima: Tropical Root and Tuber Crops, 1984: 577–586.

Contribution of different components of sweet potato to the characteristic aroma of flavoring agents using GC – IMS

ZHAO Xiangying^{1 2 3*}, LIU Liping^{1 3}, ZHANG Jiexiang^{1 2 3}, ZHAO Liqiang⁴,
HAN Mo^{1 3}, YAO Mingjing^{1 3}

1(Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences) Shandong Food Ferment Industry Research & Design Institute, Jinan 250013, China) 2(College of Food Science and Engineering, Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences), Jinan 250301, China) 3(Key Laboratory for Food & Fermentation Engineering of Shandong Province, Jinan 250013, China)
4(Shandong Haineng Scientific Instrument Co., Ltd., Dezhou 251500, China)

ABSTRACT Gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to analyze the fingerprints of volatile components in flavoring agents, which were prepared by special technology with different parts of fresh sweet potato root, baking-root cores were wrapped in aluminum foil and baking whole root. The results showed that the GC-IMS combination technique can effectively separate volatiles in the 5 samples, rapidly screen out more than 60 characteristic ion peaks with significant intensity changes, and of which 46 were identified. There were significant differences in the amount of aroma volatiles in each sample, and their content was significantly different between groups. As the characteristic volatile compounds of sweet potato, maltol and methyl folate have the same content in flavoring agents and baked sweet potatoes, the content of 2-acetyl furan in baked sweet potatoes is significantly higher than that in flavoring agents, while phenylacetaldehyde and 2-amyl furan are opposite. The addition of amylase in the preparation of flavoring agents was beneficial to the formation of characteristic aroma of sweet potato, the outer part of sweet potato was major contributors to the characteristic aroma. Volatiles collected from aroma agents were used for GC-IMS analysis and sensory evaluation results showed that the flavoring agents had the characteristic aroma of baked sweet potato. The preparation technology of sweet potato characteristic flavoring agents is simple and does not need high temperature baking process, which is more suitable for large-scale production.

Key words sweet potato; flavouring agent; gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); volatiles; maltol; benzene acetaldehyde