

申光辉, 覃小艳, 刘海娜, 等. 紫色马铃薯全粉加工的汁液腥味物质成分及酶解脱腥效果 [J]. 华南农业大学学报, 2019, 40(4): 83-91.
SHEN Guanghui, QIN Xiaoyan, LIU Haina, et al. Off-flavor compounds of liquid from processing purple potato granules and enzymatic deodorization effect[J]. Journal of South China Agricultural University, 2019, 40(4): 83-91.

紫色马铃薯全粉加工的汁液腥味物质成分及酶解脱腥效果

申光辉, 覃小艳, 刘海娜, 曾雨虹, 赵清锋, 赵欣悦, 陈安均,
张志清, 黎杉珊, 吴贺君
(四川农业大学 食品学院, 四川 雅安 625014)

摘要:【目的】明确冻融分离法制备紫色马铃薯全粉汁液副产物腥味物质成分, 及其酶解脱腥效果。【方法】采用顶空固相微萃取气相色谱-质谱联用法结合气味活度值法, 分析加工中间样品、汁液副产物及 γ -淀粉酶酶解汁液的挥发性物质组成变化。【结果】冻融分离法制备紫色马铃薯全粉过程中样品风味及其挥发性物质成分组成变化明显。从生鲜薯片、熟化薯片、解冻薯泥、分离汁液和酶解分离汁液中分别鉴定出 16 种 (醛类和醇类为主)、27 种 (醛类、醇类和酚类为主)、18 种 (醛类和萜烯类为主)、33 种 (醇类和酚类为主) 和 39 种 (醛类、醇类、酮类和酚类为主) 挥发性物质。来源于生鲜薯片中的 1-辛烯-3-醇是形成汁液土腥味的关键物质, 熟化阶段形成的顺-3-壬烯-1-醇和吡嗪分别是汁液酸腐气味和刺激性气味的主要成分。 γ -淀粉酶酶解处理可有效消除汁液中的 3 种致腥成分, 同时新生成苯乙醛、壬醛、癸醛、月桂醛、大马士酮、香芹酚等关键性呈香物质, 以及吡嗪类、噻唑类杂环芳香气成分。【结论】 γ -淀粉酶酶解处理可有效脱除紫色马铃薯汁液腥味。

关键词: 紫色马铃薯; 汁液; 不良风味; γ -淀粉酶; 气相色谱-质谱联用; 气味活度值
中图分类号: TS239 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-411X(2019)04-0083-09

Off-flavor compounds of liquid from processing purple potato granules and enzymatic deodorization effect

SHEN Guanghui, QIN Xiaoyan, LIU Haina, ZENG Yuhong, ZHAO Qingfeng, ZHAO Xinyue,
CHEN Anjun, ZHANG Zhiqing, LI Shanshan, WU Hejun
(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: 【Objective】To identify the off-flavor compounds of liquid by-product from processing purple potato granules using freeze-thaw method, and study the enzymatic deodorization effect. 【Method】Changes of volatile components in partially processed samples, liquid by-product and γ -amylase hydrolysate were analyzed using head space solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). 【Result】Significant differences were found in the sensory flavor and volatile components during the process of freeze-thaw separation of purple potato granules. We identified 16(mainly aldehydes and alcohols), 27(mainly aldehydes, alcohols and phenols), 18(mainly aldehydes and terpenes), 33(mainly alcohols and phenols) and 39 (mainly aldehydes, alcohols, ketones and phenols) kinds of volatile compounds from fresh potato chips, steamed potato, thawed and mashed potato, separation liquid and γ -amylase hydrolysate,

respectively. The key substance from fresh potato chips was 1-octen-3-ol leading to the earthy smell of separation liquid. The main substances formed in steaming process were *cis*-3-nonen-1-ol and indole leading to sour smell and irritant odor of separation liquid respectively. γ -Amylase hydrolysis effectively removed the three odorants in separation liquid and increased the contents of aroma components including benzaldehyde, aldehyde, decyl aldehyde, lauryl aldehyde, damascene, carvacrol and heterocyclic compounds such as pyrazines, benzothiazole. 【Conclusion】 γ -Amylase hydrolysis can effectively remove the off-flavor of liquid by-product from purple potato granules.

Key words: purple potato; liquid; off-flavor; γ -amylase; gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS); odor activity value

马铃薯高产耐瘠薄，适应性广，富含碳水化合物、蛋白质、膳食纤维、矿物质及维生素等人体所需的营养素，被世界公认为全营养健康食品，是目前我国大力推广的“第四大主粮”^[1]。紫色马铃薯块茎富含花青素，呈深紫色，具有增强免疫、抗氧化、改善循环系统等保健功能^[2-3]，市场青睐度越来越高。全粉作为马铃薯重要的深加工脱水制品，保留了除薯皮外的大部分营养物质，加工特性良好，贮运方便^[4]。随着国家马铃薯主食化战略的不断推进，马铃薯全粉作为马铃薯主食化产品的重要原料，市场需求日益旺盛^[5-6]。

薯泥干燥是马铃薯全粉加工能耗较高的环节之一。冻融分离法通过对熟化薯泥进行冻融处理，离心脱除大部分水分后再干燥粉碎，不仅可节约薯泥干燥时间，降低能耗成本，而且制备获得的全粉细胞破损率低，市场竞争力强^[7-8]。但该工艺离心环节会产生 30%~35% 的汁液副产物，其富含碳水化合物、游离氨基酸和矿物质等营养成分，直接排放会造成环境污染及资源浪费。因此对其汁液资源再加工利用，不仅可解决汁液带来的环保问题，还能提高原料利用率，增加产业链附加值。在利用紫色马铃薯离心汁液转化加工乳酸菌饮料等产品中发现，汁液具有不愉快的刺激性土腥味，严重影响产品风味的接受度。因此，脱除汁液腥味是汁液再加工转化利用亟需解决的问题。

γ -淀粉酶又称糖化酶、葡萄糖淀粉酶，是一种重要的淀粉水解酶类，常用于淀粉基质原料的水解糖化，最适反应温度 60 ℃ 左右。如果反应体系中存在游离氨基酸，长时间酶解产生还原糖必然会与其发生缓慢的美拉德反应而形成一些风味物质，从而改善产品风味。但目前鲜见 γ -淀粉酶酶解处理对食品风味物质组成影响的报道。本研究采用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术及气味活度值法，分析冻融分离法制备紫色马铃薯泥过程中

挥发性风味物质的变化，探讨汁液土腥味成分及其来源，并分析 γ -淀粉酶酶解处理的脱腥效果，为改善汁液副产物风味提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

紫色马铃薯，品种为“黑金刚”，产自甘肃陇西； γ -淀粉酶 (8 万 U/g)，合肥博美生物科技有限公司生产；壬酸甲酯 (99.9%，内标)，美国 Sigma-Aldrich 公司生产。乙酸锌，亚铁氰化钾溶液，葡萄糖，3,5-二硝基水杨酸，亮氨酸，均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

SS300 型三足式上部卸料离心机，张家港市永泰离心机制造有限公司；紫外 UV-1800PC 型紫外可见分光光度计，上海美谱达仪器有限公司；FE20K 型 pH 计，瑞士梅特勒-托利多仪器公司；DK-8D 型三孔电热恒温水槽，上海齐欣科学仪器有限公司；BS-214D 型电子天平，北京赛多利斯科学仪器有限公司；50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头，美国 Supelco 公司；7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪，美国安捷伦仪器公司。

1.3 样品制备方法

冻融分离法制备脱水薯泥：将新鲜紫色马铃薯洗净削皮，切至厚度约 2 mm 的薯片，置于蒸汽锅中蒸汽熟化约 10 min，取出冷却至室温，装入塑封袋中，置于-20 ℃ 冷冻 24 h 后自然解冻，将解冻熟化薯片捣泥制成解冻薯泥，再用 200 目滤布包裹，放入三足式上部卸料离心机，1 500 r/min 离心 10 min，分别收集分离汁液和脱水薯泥，脱水薯泥干燥后粉碎制备全粉。分别取上述工艺中的生鲜薯片、熟化薯片、解冻薯泥及分离汁液进行腥味评分，并分析不同样品挥发性风味成分组成及含量，其中生鲜薯片、熟化薯片置于 4 ℃ 研钵中迅速研磨至浆状进行分析评价。

1.4 薯泥分离汁液酶解处理条件试验

取 100 mL 离心收集的薯泥分离汁液置于 150 mL 三角瓶, 考察不同酶解条件: γ -淀粉酶添加量 (300、350、400、450 和 500 U/mL)、酶解 pH(3.5、4.5、5.5、6.5 和 7.5), 酶解温度 (45、50、55、60 和 65 ℃), 酶解时间 (2、3、4、5 和 6 h) 对汁液腥味的的影响。各因素固定水平分别为: 酶添加量 450 U/mL, 酶解 pH5.5, 酶解温度 60 ℃, 酶解时间 3 h。酶解结束后, 100 ℃ 煮沸 5 min 进行灭酶处理, 冷却至室温后, 对酶解汁液进行腥味值评分和还原糖含量测定, 并根据单因素结果, 选择各因素最佳酶解条件水平对汁液进行酶解, 获得腥味值最低, 风味最佳的酶解汁液样品。

1.5 不同样品腥味感官评价

采用感官描述检验分析法对 1.3 制备的生鲜薯片、熟化薯片、解冻薯泥、分离汁液和 γ -淀粉酶酶解汁液腥味强弱进行评分。感官评价小组由经培训的 30 名专业人员组成。采用 0~5 分作为腥味强弱判别标准, 其中: 0<腥味评分值≤1, 为无明显腥味; 1<腥味评分值≤2, 为可识别腥味; 2<腥味评分值≤3, 为较弱刺激性腥味; 3<腥味评分值≤4, 为较强刺激性腥味; 4<腥味评分值≤5, 为强烈刺激性腥味, 以 30 人评分的平均值作为评分结果。

1.6 汁液还原糖含量测定

参考 GB5009.7—2016《食品中还原糖的测定》^[9], 去除汁液中蛋白质等干扰成分。取 1.0 mL 汁液, 蒸馏水稀释 25 倍, 取上清液 20.0 mL, 加入 219 g/L 乙酸锌溶液 1 mL, 106 g/L 亚铁氰化钾溶液 1 mL, 用水定容至 50 mL, 静置 30 min 后, 滤纸过滤, 取滤液用 DNS 比色法进行还原糖含量测定。

1.7 样品挥发性风味物质成分分析

1.7.1 挥发性物质的萃取 参考相关文献方法^[10], 分别称取 6.00 g 样品置于 20 mL 顶空样品瓶中, 向瓶内加入 2 μ g/mL 壬酸甲酯 10 μ L 作为内标物, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 65 ℃ 水浴中平衡 5 min。将老化好的 50/30 μ m DVB/CAR/PDMS 萃取头插入样品瓶, 顶空吸附萃取 30 min。取出萃取头迅速插入 GC-MS 进样口, 250 ℃ 解吸 5 min^[10]。

1.7.2 GC-MS 分析条件 萃取头老化: 第 1 次使用时, 将萃取头插入 250 ℃ 气相色谱进样口老化 30 min。色谱条件: HP-5MS 色谱柱 (30.0 m×250 μ m×0.25 μ m); 升温程序: 起始柱温 50 ℃, 保持 2 min; 以 20 ℃/min 升至 110 ℃, 保持 1 min; 再以 5 ℃/min 升至 250 ℃, 保持 2 min; 最后以 30 ℃/min 升温到 280 ℃, 保持 1 min^[10]。载气 (He) 流速

1.2 mL/min; 手动不分流进样, 进样口温度 250 ℃。质谱条件: EI 离子源温度 230 ℃, 电子能量 70 eV; 四极杆温度 150 ℃; 质谱扫描质荷比 (m/z) 范围为 50~550。

1.7.3 挥发性物质成分的定性和定量分析 用质谱和保留指数结合对挥发性物质进行定性分析。质谱是通过计算机检索与 NIST11.L 标准谱库进行对照确定, 仅报道匹配度大于 80(最大值 100) 的结果, 并剔除萃取头带入的硅氧烷类杂质及色谱柱流失物质。定量分析: 各挥发性组分的相对含量采用面积归一化法计算。根据 Zhao 等^[11] 的方法, 以壬酸甲酯为内标物, 根据内标物的浓度、样品中各挥发性组分的峰面积与内标峰面积的比值, 计算样品中各挥发性组分的绝对含量。

1.7.4 气味活度值的计算 根据内标法对不同样品中各挥发性成分进行的定量分析结果和各挥发性成分在水中的嗅觉阈值, 按下式计算气味活度值 (Odor activity value, OAV)^[12]。

$$OAV = c/OT,$$

式中: c 为化合物的绝对含量, μ g/kg; OT 为该化合物在水溶液中的嗅觉阈值, μ g/kg。 $OAV \geq 1.0$ 为关键风味物质, $1 > OAV \geq 0.1$ 为修饰性风味物质, $OAV < 0.1$ 为潜在修饰风味物质。

1.8 酶解前后分离汁液总游离氨基酸含量测定

待测样品用蒸馏水稀释 600 倍, 采用茚三酮比色法^[13] 进行游离氨基酸总量的测定。

1.9 数据分析

试验数据采用 Microsoft Excel 2010 进行差异显著性检验 (Duncan's 法), Origin 2017 软件作图。

2 结果与分析

2.1 紫色马铃薯制泥过程中不同样品感官评价

由表 1 可知, 生鲜紫色马铃薯具有明显的土腥气味, 腥味值较高, 经蒸汽熟化后不悦土腥味值显著降低, 表明熟化处理减弱了生鲜紫色马铃薯的土腥味。解冻薯泥和分离汁液腥味值强于熟化薯片, 表明熟化薯泥后续的冻融处理阶段对汁液风味也有明显影响。

2.2 γ -淀粉酶酶解处理条件对汁液腥味和还原糖含量的影响

由图 1 可见, 随着 γ -淀粉酶添加量的增加, 汁液腥味值逐渐降低, 还原糖含量逐渐升高, 添加 450 和 500 U/mL 的酶解汁液腥味值和还原糖含量无显著性差异, 基于酶制剂成本考虑, 最适酶添加

表 1 紫色马铃薯制泥过程及分离汁液样品腥味感官评分¹⁾

Table 1 Off-flavor sensory scores of partially processed samples and separation liquid during the production process of purple potato granules

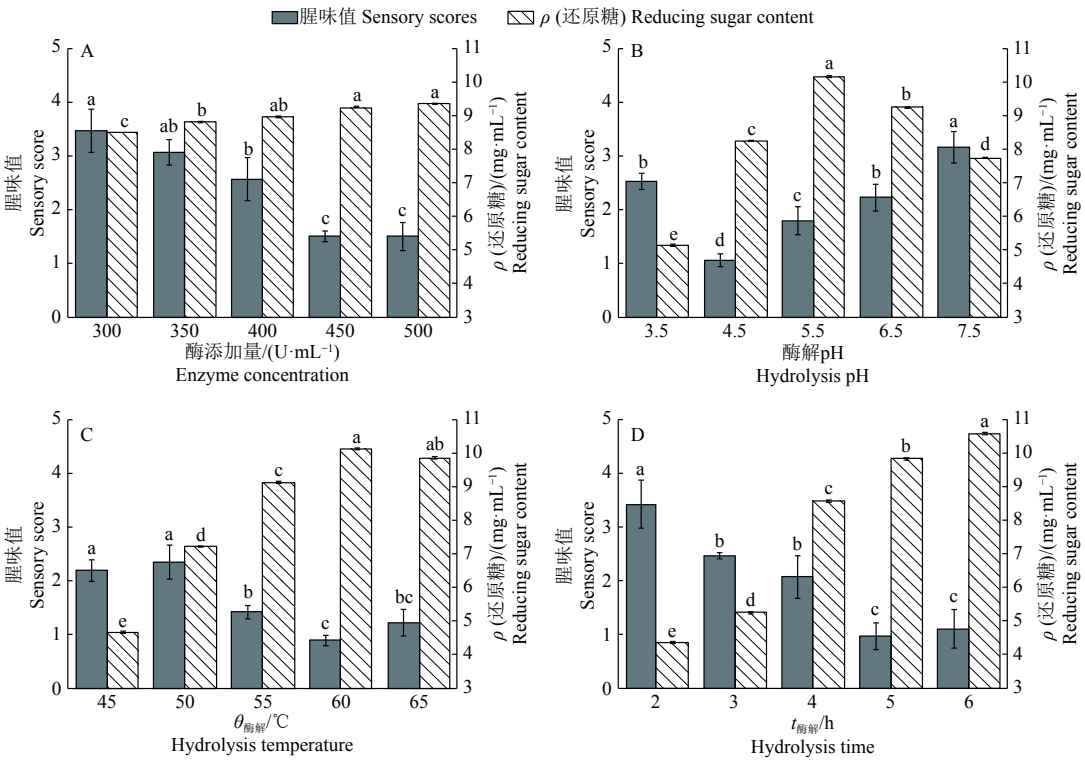
样品 Sample	分值 Sensory score
生鲜薯片	4.3±0.21a
Fresh potato chip	
熟化薯片	2.7±0.15d
Steamed potato chip	
解冻薯泥	3.4±0.26bc
Thawed and mashed potato	
分离汁液	3.8±0.15b
Separation liquid	

1) 同列数据后的不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$, Duncan's 法)

1) Different lowercase letters in the same column indicate significant difference ($P<0.05$, Duncan's test)

量为 450 U/mL。不同酶解 pH 条件下的汁液腥味值差异显著, pH5.5 条件下还原糖含量较高, 但汁液仍有较强的腥味, 而在 pH4.5 条件下汁液腥味值最低, 因此, 适于脱腥的酶解 pH 为 4.5。60 ℃ 酶解条件下汁液腥味值最低, 还原糖含量最高, 且与 65 ℃ 酶解汁液腥味值无显著性差异, 因此最适酶解温度为 60 ℃。随着酶解时间增加, 汁液腥味逐渐减弱, 还原糖含量逐渐增加, 结合腥味值和处理的时间成本考虑, 较适酶解时间为 5 h。

根据以上结果, 采用酶添加量 450 U/mL、pH 4.5、酶解温度 60 ℃ 条件酶解 5 h, 并对酶解后的汁液进行感官评价和还原糖含量测定, 汁液腥味值为 1.17, 具有较为怡人的香甜气味, 还原糖质量浓度为 10.83 mg/mL, 较酶解前的 2.94 mg/mL 大幅度增加, 表明 γ -淀粉酶在该条件下对汁液具有较好的糖化和脱腥效果。



各图中, 同一指标柱子上方的不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$, Duncan's 法)

In each figure, different lowercase letters on the bar of same indicator indicate significant difference ($P<0.05$, Duncan's test)

图 1 不同条件下 γ -淀粉酶酶解汁液的腥味值和还原糖含量

Fig. 1 Off-flavor sensory scores and reducing sugar contents of separation liquids hydrolyzed by γ -amylase under different conditions

2.3 紫色马铃薯制泥过程及酶解汁液挥发性风味物质含量变化分析

采用固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术, 对生鲜薯片、熟化薯片、解冻薯泥、分离汁液及酶解汁液挥发性物质组成及含量进行分析, 结

果见表 2。从 5 个样品共萃取鉴定出 54 种挥发性化合物, 主要包括烃类 10 种, 烯类 3 种, 醛类 6 种, 醇类 17 种, 酯类 6 种。酮类 4 种, 酚类 3 种, 酸类 3 种, 杂环类 6 种。

表 2 紫色马铃薯制泥不同阶段样品及酶解分离汁液的挥发性物质含量¹⁾

Table 2 Contents of volatile compounds from partially processed samples, separation liquid and γ -amylase hydrolysate during the production process of purple potato							
		w/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
化合物类别	化合物名称	分子式	生鲜薯片	熟化薯片	解冻薯泥	分离汁液	酶解汁液
Compound type	Compound	Molecular formula	Fresh potato chip	Steamed potato chip	Thawed and mashed potato	Separation liquid	γ -amylase hydrolysate
烃类 Hydrocarbon	1,2,4,5-四甲基苯	C ₁₀ H ₁₄	10.93	7.95	12.85	8.58	15.32
	1,2,4,5-Tetramethylbenzene						
	邻-异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	15.91	12.83	—	13.09	33.65
	1-Isopropyl-2-methylbenzene						
	萘 Naphthalene	C ₁₀ H ₈	11.05	7.41	11.38	10.19	10.35
	五甲基苯 Pentamethylbenzene	C ₁₁ H ₁₆	2.68	—	—	—	5.24
	1-甲基萘 1-Methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	3.50	—	—	—	6.76
	正十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	5.44	6.65	8.64	4.00	5.74
	1,3-二甲基萘 1,3-Dimethyl-naphthalen	C ₁₂ H ₁₂	—	—	—	0.92	—
	2,3,5-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₄	—	—	—	0.89	—
	2,3,5-Trimethylnaphthalene						
	正十六烷 Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	—	—	—	4.97	8.27
	菲 Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	—	—	—	1.57	3.04
烯类 Alkene	D-柠檬烯 D-(+)-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	534.32	55.24	44.13
	γ -松油烯 γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	11.03	—	—
	环庚烯 Cycloheptene	C ₇ H ₁₂	—	—	—	12.89	—
醛类 Aldehyde	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	—	—	—	—	55.27
	苯乙醛 Phenylacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	104.51	—	—	—	86.92
	壬醛 1-Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	—	—	13.20	—	44.14
	癸醛 Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	—	5.19	8.24	—	18.52
	柠檬醛 (E)-3,7-dimethylocta-2,6-diena	C ₁₀ H ₁₆ O	8.20	—	6.28	—	—
	月桂醛 1-Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	—	8.22	—	—	2.80
	1-庚醇 1-Heptanol	C ₇ H ₁₆ O	—	—	—	—	34.22
醇类 Alcohol	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	C ₈ H ₁₆ O	108.61	102.53	—	54.19	—
	2-辛醇 D(+)-2-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	—	—	—	—	24.44
	2-乙基己醇 2-Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	62.33	—	—	—	—
	苯甲醇 Benzyl alcohol	C ₇ H ₈ O	19.11	33.61	4.55	19.90	—
	1-辛醇 1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	—	11.85	7.70	12.50	16.56
	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	—	75.57	—	—	—
	苯乙醇 Phenethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	114.75	23.86	16.23	16.66	21.09
	顺-3-壬烯-1-醇 cis-3-Nonen-1-ol	C ₉ H ₁₈ O	—	9.40	—	9.15	—
	1-壬醇 1-Nonanol	C ₉ H ₂₀ O	—	20.60	—	77.98	53.12
	DL-薄荷醇 DL-Menthol	C ₁₀ H ₂₀ O	—	22.88	—	19.45	15.95
	4-萜烯醇 Terpinen-4-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	—	2.95	—
	香叶醇 Geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	26.68	37.69	22.32	22.81	—
	1-癸醇 1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	—	—	—	—	22.94
	月桂醇 1-Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	—	—	—	13.22	32.86
	十六烷醇 1-Hexadecanol	C ₁₆ H ₃₄ O	—	—	—	9.88	13.17
	香叶基香叶醇 Geranylgeraniol	C ₂₀ H ₃₄ O	—	—	—	10.32	—

续表 2Continued table 2

w/(μg·kg⁻¹)

化合物类别 Compound type	化合物名称 Compound	分子式 Molecular formula	新鲜薯片 Fresh potato chip	熟化薯片 Steamed potato chip	解冻薯泥 Thawed and mashed potato	分离汁液 Separation liquid	酶解汁液 γ-amylase hydrolysate
酯类 Ester	水杨酸甲酯 Methyl salicylate	C ₈ H ₈ O ₃	—	7.46	8.38	—	—
	γ-壬内酯 γ-Nonanolactone	C ₉ H ₁₆ O ₂	—	6.50	—	—	—
	γ-癸酸内酯 γ-Decalactone	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	—	5.34	—	—	—
	柳酸异戊酯	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	—	35.50	—	—	14.38
	3-Methylbutyl 2-hydroxybenzoate						
	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	4.94	—	2.40	6.05
	Phthalic acid diisobutyl ester						
	十五烷酸甲酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	—	—	—	1.98	4.19
酮类 Ketone	Pentadecylic acid methyl ester						
	2-壬酮 2-Nonanone	C ₉ H ₁₈ O	—	9.60	31.94	20.79	16.73
	甲基壬基甲酮 2-Undecanon	C ₁₁ H ₂₂ O	—	8.40	10.88	8.33	3.15
	大马士酮 β-Damascenone	C ₁₃ H ₁₈ O	—	—	—	—	14.93
酚类 Phenol	香叶基丙酮 Geranylacetone	C ₁₃ H ₂₂ O	10.48	2.00	14.46	—	10.32
	愈创木酚 Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	—	27.83	—	10.84	13.99
	香芹酚 Carvacrol	C ₁₀ H ₁₄ O	—	—	—	—	6.19
	2,4-二叔丁基酚	C ₁₄ H ₂₂ O	—	1.65	—	3.09	8.24
	2,4-Di-tert-butylphenol						
酸类 Acid	癸酸 Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	—	—	7.70	—
	月桂酸 Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	—	—	—	9.36	—
	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	8.72	23.91	18.19	33.12	34.68
杂环类 Heterocycle	甲氧基-苯基-呋	C ₈ H ₉ NO ₂	3.47	—	15.99	32.93	181.59
	2-Oxime-2-methoxy- phenyl						
	2-甲基-6-乙烷基吡嗪	C ₇ H ₈ N ₂	—	—	—	—	3.05
	2-Ethenyl-6-methylpyrazine						
	2,3,5,6-四甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	—	—	—	—	12.88
	Pyrazine,2,3,5,6-tetramethyl-						
	2,3-二氢苯并呋喃	C ₈ H ₈ O	—	—	—	—	1 345.64
	2,3-Dihydrobenzofuran						
	苯并噻唑 Benzothiazole	C ₇ H ₅ NS	—	—	—	—	10.72
	吲哚 Indole	C ₈ H ₇ N	—	205.92	—	8.95	—

1) “—” 表示未检出

1) “—” indicates not detected

各样品主要风味物质的 OAV 见表 3。

2.3.1 蒸汽熟化对紫色马铃薯挥发性风味物质的影响 新鲜薯片共鉴定出 16 种挥发性物质，主要以烃类 (6 种) 和醇类化合物 (5 种) 为主，一般烃类化合物阈值高，对食品风味贡献度很小。新鲜薯片中 OAV≥1.0 的化合物为醇、醛类，种类较少，包括苯乙醛 (花香、甜香)、1-辛烯-3-醇 (土腥味、蘑菇味) 和柠檬醛 (柠檬香)，OAV 分别为 26.13、10.86 和 1.64，为新鲜薯片关键性挥发风味物质，此外香叶醇 (温和玫瑰花香甜) 和香叶基丙酮 (果香、蜡香、木香)(OAV>0.1)，为新鲜薯片的修饰性风味物质。

熟化薯片中鉴定出共 27 种挥发性物质，比新鲜薯片的香气化合物种类更加丰富，主要为烃类 (4 种)、醇类 (9 种) 和酯类 (5 种)，其中关键性风味物质 (OAV≥1.0) 主要为醛类、醇类和酚类化合物，包括癸醛 (强烈橙香气)、月桂醛 (花香、果香)、芳樟醇 (玫瑰香、甜香)、香叶醇、1-辛烯-3-醇、顺-3-壬烯-1-醇 (脂肪味、轻微酸腐蜡样气息)、1-壬醇 (柑橘香) 和愈创木酚 (甜香)，修饰性风味物质 (1.0>OAV≥0.1) 主要为酮类和酯类，包括 2-壬酮、甲基壬基甲酮、水杨酸甲酯、γ-壬内酯及吲哚等。上述大部分风味物质为醛、醇、酚、酮和酯类，感官阈值一

表 3 紫色马铃薯制泥不同阶段样品及酶解分离汁液主要风味物质的气味活度值 (OAV)¹⁾

Table 3 Odor activity values (OAVs) of the major volatiles from partially processed samples, separation liquid and γ -amylase hydrolysate during the production process of purple potato granules

化合物 Compound	气味特征 Odorant description	感觉阈值 ^[14)] ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Threshold value	OAV				
			生鲜薯片	熟化薯片	解冻薯泥	分离汁液	酶解汁液
			Fresh potato chip	Steamed potato chip	Thawed and mashed potato	Separation liquid	γ -Amylase hydrolysate
D-柠檬烯 D-(+)-Limonene	柠檬香 ^[12] Lemon aroma	210	—	—	2.54	0.26	0.21
芳樟醇 Linalool	玫瑰香、甜香 ^[12] Rose aroma, sweetness	6	—	12.60	—	—	—
香叶醇 Geraniol	温和的玫瑰花香甜 ^[12] Mild rose sweetness aroma	30	0.89	1.26	0.74	0.76	—
苯甲醛 Benzaldehyde	水果香、坚果香 ^[12] Fruit or nutty aroma	350	—	—	—	—	0.16
苯乙醛 Phenylacetaldehyde	花香、甜香 ^[14] Flowers, sweetness	4~9	26.13	—	—	—	21.73
壬醛 1-Nonanal	玫瑰、柑橘香气 ^[15-16] Rose or citrus fruits aroma	1	—	—	13.20	—	44.14
癸醛 Decanal	橘子味、清香味 ^[17] Citrus or fresh scent aroma	0.9~5.0	—	1.04	1.65	—	3.70
柠檬醛	柠檬香 ^[18] Lemon aroma	5	1.64	—	0.64	—	—
(E)-3,7-dimethylocta-2,6-diena							
月桂醛 1-Dodecanal	花香、果香 ^[12] Flower or fruit aroma	2	—	4.11	—	—	1.40
1-庚醇 1-Heptanol	可可香味 ^[18] Cocoa flavor	330	—	—	—	—	0.10
1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	蘑菇气味、泥土味 ^[17] Mushroom or earthy taste	10	10.86	10.25	—	5.42	—
1-辛醇 1-Octanol	柑橘果香 ^[15] Citrus aroma	54~100	0.22	0.14	0.23	0.31	0.60
顺-3-壬烯-1-醇	轻微酸腐蜡样气息 ^[19]	1	—	9.40	—	9.15	—
cis-3-Nonen-1-ol	Unpleasant acid putrefaction wax taste						
1-壬醇 1-Nonanol	柑橘香、脂肪气味 ^[12] Citrus or fat taste	2	—	10.30	—	38.99	26.56
1-癸醇	玫瑰脂蜡香、橙花香 ^[19]	400	—	—	—	—	0.06
1-Decanol	Rose or orange-flowers aroma						
月桂醇 1-Dodecanol	月下香、紫罗兰香气 ^[18] Laurel or violet aroma	1 000	—	—	—	0.01	0.03
水杨酸甲酯 Methyl salicylate	冬青油的香气 ^[15] Gaultheria oil aroma	60	—	0.12	0.14	—	—
γ -壬内酯 γ -Nonanolactone	椰子、桃子香气 ^[12] Coconut or peach aroma	31~310	—	0.21	—	—	—
γ -癸酸内酯 γ -Decalactone	果香 ^[12] Fruit aroma	90	—	0.06	—	—	—
2-壬酮 2-Nonanone	果香、甜香 ^[12] Fruit and sweetness aroma	80	—	0.12	0.40	0.26	0.21
甲基壬基甲酮 2-Undecanon	果香、蜡香、脂肪香 ^[12] Fruit, wax or fat aroma	30	—	0.28	0.36	0.28	0.11
大马士酮 β -Damascenone	芳香、花香 ^[18] Sweet or flower aroma	0.05	—	—	—	—	298.60
香叶基丙酮 Geranylacetone	果香、蜡香、木香 ^[12] Fruit, wax or woody aroma	60	0.17	0.03	0.24	—	0.17
愈创木酚 Guaiacol	甜香 ^[12] Sweet aroma	0.17~5.50	—	5.06	—	1.97	2.54
香芹酚 Carvacrol	辛香气味 ^[18] Spicy smell	0.1	—	—	—	—	61.90
2,4-二叔丁基酚	果香 ^[18] Fruit aroma	200	—	0.01	—	0.02	0.04
2,4-Di-tert-butylphenol							
2,3,5,6-四甲基吡嗪	烤肉焦香味、坚果香	100	—	—	—	—	0.13
2,3,5,6-tetramethyl-pyrazine	Roast meat scorch or nutty aroma						
苯并噻唑 Benzothiazole	炖肉味、烧烤味 ^[12, 20] Stew meat flavor or toasty	80	—	—	—	—	0.13
吲哚 Indole	焦油气味 ^[21] Burnt gasoline	500	—	0.41	—	0.02	—

1) “—” 表示未检出

1) “—” indicates not detected

般相对较低, 且具有不同的花香、果香气, 可赋予熟化薯片更浓郁的清香和花香气味。熟化薯片新增的挥发性风味化合物主要来源于蒸汽熟化过程中马铃薯中脂类的氧化, 氨基酸降解及糖之间发生美拉德反应, 醇酸酯化反应^[22]。熟化后并未检测到生鲜薯片中关键性风味物质苯乙醛和柠檬醛, 可能与高温蒸汽条件下进一步发生氧化或参与美拉德反应有关; 而 1-辛烯-3-醇在酶解中含量并无明显变化。

2.3.2 低温冻融处理对熟化紫色马铃薯泥挥发性风味物质的影响 从解冻薯泥中鉴定出共 18 种挥发性物质,较熟化薯泥大幅度减少,关键性风味物质主要为醛类和帖烯类,主要包括具有玫瑰、柑橘香气的壬醛 (OVA 为 13.20),带柠檬香气的 *D*-柠檬烯 (OVA 为 2.54) 和具橙香气的癸醛 (OVA 为 1.65)。修饰性风味物质也较熟化薯片种类减少,主要为香叶醇、柠檬醛、1-辛醇、水杨酸甲酯、2-壬酮、甲基壬基甲酮和香叶基丙酮。冷冻过程中薯片细胞受到冰晶挤压,脂肪酸及风味物质分子由细胞内部转移到表面,解冻过程中薯泥长时间与空气接触,而导致易发生缓慢氧化,使熟化薯泥中醛类、醇类等风味物质被氧化成阈值较高的酸类而减少。

2.3.3 薯泥分离汁液挥发性风味物质组成分析 从分离汁液中鉴定出共 33 种挥发性物质,关键性风味物质有 1-壬醇、1-辛烯-3-醇、顺-3-壬烯-1-醇和愈创木酚,修饰性风味物质主要包括 *D*-柠檬烯、香叶醇、1-辛醇、2-壬酮、甲基壬基甲酮及吡啶。其中,1-辛烯-3-醇具有土腥味^[17],是鱼腥味的重要贡献成分,顺-3-壬烯-1-醇具有轻微酸腐蜡样气息^[23];此外吡啶具有极强的挥发性和浓烈的焦油气味,当浓度高时其气味甚至令人窒息,在鸭肉^[21]、茶叶^[24]及牛胃肌肉^[25]中发现其与不愉快风味的形成密切相关。因此推测薯泥分离汁液主要不良气味可能与 1-辛烯-3-醇、顺-3-壬烯-1-醇及吡啶有关。

2.3.4 γ -淀粉酶酶解处理对汁液挥发性风味物质组成的影响 γ -淀粉酶酶解汁液鉴定出共 39 种挥发性物质,其中 OAV ≥ 1.0 的关键性风味物质有 8 种,包括具有不同花果香气的苯乙醛、壬醛、癸醛、月桂醛、1-壬醇、大马士酮 (芳香、花香)、愈创木酚和香芹酚,修饰性风味物质有苯甲醛 (水果香、坚果香)、1-庚醇 (可可香味)、1-辛醇 (柑橘果香)、2-壬酮、甲基壬基甲酮、香叶基丙酮、2,3,5,6-四甲基吡嗪 (烤肉香、焦香味、坚果香) 及苯并噻唑 (炖肉味、肉汤味、烧烤味),其中,吡嗪和噻唑是美拉德反应常见的芳香气味化合物^[20, 26]。潜在风味物质包括具有玫瑰脂蜡香和橙花香气的 1-癸醇,具有芳香气的 2,4-二叔丁基酚,此外,酶解还新生成了 2-辛醇 (清香味)、柳酸异戊酯 (兰花香)、2-甲基-6-乙炔基吡嗪 (肉香、坚果香) 及芳香味的 2,3-二氢苯并呋喃。

存在于分离汁液中的 1-辛烯-3-醇、顺-3-壬烯-1-醇和吡啶通过酶解处理后未检出。因此,根据酶解前后样品感官腥味值变化,结合挥发性物质组成变化结果,推测这 3 种化合物是汁液具有刺激性土腥味的关键性挥发物质。 γ -淀粉酶酶解可减弱分离汁液刺激性土腥味,并产生醛、醇、酯及杂环类

等带香气化合物,有效提升汁液风味接受度。

2.4 酶解处理对分离汁液总游离氨基酸含量的影响

分离汁液经 γ -淀粉酶在最佳酶解条件下处理后,总游离氨基酸质量浓度由酶解前的 187.2 $\mu\text{g/mL}$ 减少至 43.6 $\mu\text{g/mL}$,且两者差异显著 ($P<0.05$),表明在酶解处理过程中,还原糖与游离氨基酸发生了美拉德反应或氨基酸降解。

3 讨论与结论

分离汁液是冻融分离法制备紫色马铃薯全粉的副产物,含有丰富的营养物质,再加工转化利用潜力较大,但汁液带有明显的刺激性土腥味,大大限制了利用汁液发酵乳酸菌饮料的可行性。目前国内鲜见关于冻融分离法制备紫色马铃薯全粉的汁液副产物的腥味成分及其来源的研究报道。为明确引起汁液不良风味的关键性化合物,本试验通过 HS-SPME-GC-MS 分析检测了冻融分离法制备薯泥过程中各阶段样品的挥发性风味物质组成和变化,结果发现,具有土腥味的 1-辛烯-3-醇是其中最主要的异味贡献成分,其来源于紫色马铃薯生鲜薯片,加工过程中其含量并未明显上升,在分离汁液中含量虽大幅度降低,但由于其感觉阈值较低,给汁液感官风味带来了不利影响。具有轻微酸腐气息的顺-3-壬烯-1-醇^[23]在蒸汽熟化过程中产生,冻融处理并未对其含量产生明显影响,在汁液中仍具有较高的气味活度值,因此顺-3-壬烯-1-醇也是汁液不良风味的重要来源成分。吡啶具有刺激性的焦油气味^[21],该化合物也是在蒸汽熟化阶段产生的,后一阶段含量虽然有所下降,但其 OAV 仍大于 0.01,因此吡啶对汁液不良风味也有一定贡献。

脱除汁液腥味是进行再加工利用的关键。本课题组前期尝试了活性炭、环糊精包埋等物理方法,并未有明显的脱腥效果。 γ -淀粉酶是较常用的淀粉水解酶类,通过水解作用可使残留在汁液中的少量淀粉分子转化成还原糖,生成的还原糖将在酶解温度条件下继续与游离氨基酸发生复杂的美拉德反应,进而生成阈值很低的吡嗪、呋喃、噻唑类等具芳香气味的化合物,赋予汁液更浓的愉悦香甜气味,掩盖不良气味分子带来的腥味。其次,淀粉与风味物质分子常形成包结物,特别是直链淀粉更易与萜烯类、醛类风味成分结合形成包结物,影响风味物质的保留和释放^[27-28]。Rodríguez 等^[29]研究发现, α -淀粉酶可促进香兰素从淀粉复合物中的释放。因此,推测分离汁液经 γ -淀粉酶水解后,醛类和醇类风味物质的增加可能与淀粉水解后的释放有关。反应体系中进行淀粉水解的同时,也伴随着脂质氧

化降解、还原糖降解、美拉德反应等多种反应而生成醛类、酮类等风味物质。本试验酶解过程中苯乙醛的产生也可能与酶解过程中苯丙氨酸的热降解有关^[30]。此外,苯并噻唑、吡嗪类、呋喃类等杂环类芳香化合物主要由美拉德反应氨基酸(如脯氨酸)的热解及硫胺素的热解形成^[31],大马士酮等酮类化合物可能是由多不饱和脂肪酸的热氧化或降解、氨基酸降解或氧化产生的^[32]。汁液中的1-辛烯-3-醇、顺-3-壬烯-1-醇和吡嗪经酶解后全部消失,原因可能是其在复杂的氧化、酯化和降解反应过程中作为底物被消耗。本试验仅对酶解前后分离汁液游离氨基酸总量进行了测定,分离汁液酶解中参与美拉德反应或氨基酸降解的主要氨基酸种类及其反应程度仍需进一步深入分析研究。

参考文献:

[1] 刘振亚,曹晓虹,张佳佳,等.马铃薯全粉加工关键工艺研究进展[J].食品与发酵工业,2018,44(8):314-321.

[2] JIANG Z, CHEN C, WANG J, et al. Purple potato (*Solanum tuberosum* L.) anthocyanins attenuate alcohol-induced hepatic injury by enhancing antioxidant defense[J]. J Nat Med, 2015, 70(1): 1-9.

[3] TIAN J, CHEN J, LV F, et al. Domestic cooking methods affect the phytochemical composition and antioxidant activity of purple-fleshed potatoes[J]. Food Chem, 2016, 197(Part B): 1264-1270.

[4] 何贤用.马铃薯全粉加工技术与市场[J].食品科技,2009,34(9):160-162.

[5] ZAHEER K, AKHTAR M H. Potato production, usage, and nutrition: A review[J]. CRC Crit Rev Food Technol, 2016, 56(5): 711-721.

[6] 刘丽宅,谢晶,卢曼曼,等.马铃薯全粉的应用研究现状[J].粮食加工,2017(1):47-49.

[7] MOLEDINA K H, FEDEC P, HADZIYEV D, et al. Effect of pre-cooking in potato granule production by a freeze-thaw process[J]. Potato Res, 1978, 21(3): 301-318.

[8] 西昌市科兴薯业有限公司.节能环保型马铃薯全粉加工方法:2016104476980[P].2016.

[9] 国家卫生和计划生育委员会.食品中还原糖的测定:GB5009.7—2016[S].北京:中国标准出版社,2016.

[10] 王榛,陈雷,潘超,等.不同熟化方法对紫色马铃薯挥发性风味物质形成的影响[J].中国粮油学报,2017,32(6):128-133.

[11] ZHAO D, JIAN T, DING X. Analysis of volatile components during potherb mustard (*Brassica juncea* Coss.) pickle fermentation using SPME-GC-MS[J]. LWT-Food Sci Technol, 2007, 40(3): 439-447.

[12] 张强,辛秀兰,杨富民,等.主成分分析法评价红树莓果醋的相对气味活度值[J].现代食品科技,2015,13(11):332-338.

[13] 曹建康,姜微波,赵玉梅.果蔬采后生理生化实验指导[M].北京:中国轻工业出版社,2007:41-44.

[14] 里奥·范海默特.化合物香味阈值汇编[M].2版.刘强,

译.北京:科学出版社,2015.

[15] 王晓林,王建刚,钟方丽,等.刺玫果挥发性成分的顶空固相微萃取-气质联用分析[J].食品科学,2013,34(6):223-226.

[16] 吴燕,周君,明庭红,等.基于电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术解析不同产地马铃薯挥发性物质的差异[J].食品科学,2016,37(24):130-136.

[17] 王毅,徐艳群,徐坤,等.HS-SPME-GC-MS技术分析不同加工阶段的甲鱼腥味成分变化[J].食品与发酵工业,2016,42(12):189-193.

[18] 孙保国.食用调香术[M].3版.北京:化学工业出版社,2017.

[19] 韦旭阳,陶永胜,田湉,等.通过气味活性成分评价干红葡萄酒的香气质量[J].中国食品学报,2012,12(10):188-196.

[20] 赵大云,汤坚,丁霄霖.雪里蕻腌菜特征风味物质的分离和鉴定[J].食品与生物技术学报,2001,20(3):291-298.

[21] 冯宇隆,谢明,黄苇,等.鸭肉的风味及其形成的研究[J].动物营养学报,2013,25(7):1406-1411.

[22] ORUNA-CONCHA M J, DUCKHAM S C, AMES J M. Comparison of volatile compounds isolated from the skin and flesh of four potato cultivars after baking[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(5): 2414-2421.

[23] 佚名.美国调香师对若干食用香料的评价(224)[J/OL].国内外香化信息,2009(8):12[2018-09-15].<http://mall.cnki.net/magazine/Article/GNYS200908014.htm>.

[24] 任丽,周红杰,许腾升,等.负氧离子在仓储过程中对普洱生茶挥发性成分的影响[J].食品安全质量检测学报,2016,7(10):4010-4015.

[25] 温莉娟,马君义,曹晖,等.宰后不同冷藏时间对牛胃肌肉风味特征的影响[J].食品与发酵工业,2018,44(6):216-225.

[26] 高传强,朱双良,信亚伟,等.梅兰春芝麻香型白酒中四甲基吡嗪生成途径的初步研究[J].酿酒科技,2015,42(8):36-38.

[27] TIETZ M, BUETTNER A, CONDE-PETIT B. Changes in structure and aroma release from starch-aroma systems upon α -amylase addition[J]. Eur Food Res Technol, 2008, 227(5): 1439.

[28] 荣志伟,李红蕾,王彦超,等.直链淀粉与不同风味分子包合物的制备及其结构表征[J].食品科学,2012,33(17):15-20.

[29] RODRÍGUEZ S D, BERNIK D L. Flavor release by enzymatic hydrolysis of starch samples containing vanillin-amylose inclusion complexes[J]. LWT - Food Sci Technol, 2014, 59(2): 635-640.

[30] 乔发东,马长伟.宣威火腿加工过程中挥发性风味化合物分析[J].食品研究与开发,2006,27(3):24-29.

[31] 朱运平,刘野,李秀婷,等.方便面面体主成分对调料包中风味成分释放规律的影响[J].中国食品学报,2018,18(4):261-269.

[32] 贾培培,王锡昌.蒸制和煮制方式下中华鳖裙边挥发性气味成分分析[J].食品工业科技,2017,38(6):66-71.