

# 紫薯酸奶和普通酸奶挥发性风味物质差异性研究

贺红军, 邹慧, 孙宁, 杨莹莹, 张雪婷, 赵玉平

(烟台大学生命科学学院, 山东烟台 264005)

**摘要:** 本文采用顶空固相微萃取法提取紫薯酸奶和普通酸奶中的挥发性风味成分, 用气相色谱-质谱仪进行测定, 结合 NIST Library 数据库自动检索技术对有机风味化合物进行鉴定。在相同的检测条件下, 分别检出紫薯酸奶和普通酸奶中有 75 和 46 种挥发性成分。乙酸、乙醛、双乙酰、丁位壬内酯等特征性风味物质在两种酸奶中均检测出来。普通酸奶含芳香杂环化合物和萜烯类各 3 种和 1 种, 分别占 1.42% 和 0.77%。而紫薯酸奶中含芳香杂环化合物和萜烯类达 6 种和 5 种, 各占 2.33% 和 5.96%。橙花醇、愈创木酚、香草醛等只在紫薯酸奶发现, 尤其是橙花醇占 4.77%。这些特色风味成分的生成可能是发酵过程中紫薯本身成分参与了酸奶的发酵过程, 生成了多种风味物质, 导致紫薯酸奶中的挥发性成分较多, 而且有效的风味物质也增加, 赋予了紫薯酸奶柠檬样的果香。

**关键词:** 紫薯酸奶; 挥发性风味成分; 顶空固相微萃取; 气质联用

文章编号: 1673-9078(2014)8-225-230

## Volatile Flavor Compounds in Regular and Purple Sweet Potato Yogurt

HE Hong-jun, ZOU Hui, SUN Ning, YANG Ying-ying, ZHANG Xue-ting, ZHAO Yu-ping

(College of Life Sciences, Yan Tai University, Yantai 264005 China)

**Abstract:** In this study, volatile flavor components of purple sweet potato yogurt and regular yogurt were extracted by headspace solid-phase micro-extraction, detected by gas chromatography-mass spectrometry, and identified using the NIST Library automated retrieval system. There were 75 and 46 volatile compounds detected and identified from purple sweet potato yogurt and regular yogurt, respectively. Characteristic flavor compounds such as acetic acid, acetaldehyde, diacetyl, and delta-nonalactone were detected in both products. Three aromatic heterocycles and one terpene were detected in regular yogurt, accounting for 1.42% and 0.77%, respectively, whereas six aromatic heterocycles and five terpenes were detected in purple sweet potato yogurt, accounting for 2.33% and 5.96%, respectively. Neroli, guaiacol, vanillin, etc. were identified from purple sweet potato yogurt only, whereas neroli was accounted for 4.77%. These characteristic flavor compounds might be present due the purple sweet potato component, which may be responsible for the formation of several volatile and flavor-producing compounds during fermentation, thus giving a lemon-like fruit flavor to the purple sweet potato yogurt.

**Key words:** purple sweet potato yogurt; volatile flavor components; headspace solid-phase micro-extraction; gas chromatography-mass spectrometry

酸奶广义的定义为细菌发酵的牛奶, 在大多数国家非常受欢迎, 它被认为是一种健康的产品<sup>[1]</sup>。通常用来发酵酸奶的菌种为保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌, 这两种菌不仅能使酸奶产生独特的风味而且可以调节肠道平衡<sup>[2-3]</sup>。而紫甘薯是集丰富营养、诱人色泽、独特风味和保健功能于一体的甘薯新品种。紫甘薯中含有花青素苷、神经节苷脂、硒元素、DHEA(脱氢表雄酮)、黏液蛋白等特有功能性因子。其含有的花青素有良好的耐热性, 近期的研究表明花青素有许多保健

收稿日期: 2014-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(31300789); 山东省自然科学基金(ZR2011GM026); 山东省研究生教育创新计划项目(SDYY11193)

作者简介: 贺红军(1967-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为农畜产品加工与贮藏

功能比如抗氧化、保护肝脏、提高记忆力等<sup>[4]</sup>。紫甘薯酸奶结合了普通酸奶的营养价值和紫甘薯的保健功能, 且具有独特的风味和诱人的色泽, 具有较好的市场前景。

固相微萃取法提取挥发性物质具有分析样品所需量少、操作简单、经济, 选择性好、灵敏度高、无需溶剂, 一种方便有效的吸附洗脱技术。已经广泛的用于乳制品、水果<sup>[5]</sup>、酒精饮料、肉类等风味物质的研究中。M. Riu-Aumatell 等人使用顶空固相微萃取-气质联用的方法分析了啤酒中的挥发性风味物质, 结果表明酯类(异戊基乙酸酯、乙酸乙酯、辛酸乙酯)、醇类(正辛醇、异戊醇、异丁醇)、脂肪酸(乙酸、辛酸)等在啤酒中为主要挥发性成分<sup>[6]</sup>。Katharina Breme 利用顶空固相微萃取-气质联用技术定量分析了草莓酸

奶中的风味物质,发现脂肪酸酯和醇类是主要的成分<sup>[7]</sup>。Lu Xiao 等采用顶空固相微萃取-气质联用的方法分析了干杏仁和经过烘烤后的杏仁中的挥发性成分的变化<sup>[8]</sup>。本实验利用顶空固相微萃取对普通酸奶和紫薯酸奶进行挥发性风味物质的萃取,并结合气相色谱-质谱联用技术对其进行分析,旨在了解两种酸奶中主要风味物质组成与特点。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

全脂奶粉,内蒙古伊利实业集团股份有限公司;绵白糖,山东高密华圆糖业有限公司;菌粉,常州益菌加生物科技有限公司;橡木内酯,色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

紫薯酸奶和普通酸奶的工艺流程如下:

(1) 实验前对实验所需仪器进行高压蒸汽灭菌,121 °C,15 min;

(2) 乳粉按照 12%的干物质溶解(紫薯酸奶加入 1%的紫薯粉),搅拌均匀后,在水浴锅中进行巴氏杀菌,85 °C,15 min;

(3) 杀菌后,取出放在超净台中冷却至 35 °C~40 °C,将含有保加利亚乳杆菌和嗜热链球菌的菌粉(0.1%)接种于复原乳中,搅拌均匀;

(4) 42 °C恒温培养箱中发酵 10 h 发酵完成后取出冷却,放入 4 °C冰箱中冷藏 24 h,备用。

### 1.2 主要仪器

气相色谱-质谱联用仪,GC-MS-2010 型,日本岛津公司;SPME 萃取头 50 μm/30 μm CAR/DVB/PDMS (2 cm),美国 Supelco 公司;SPME 进样手柄,美国 Supelco 公司;DF-101Z 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;10 mL 萃取瓶,美国 Supelco 公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品处理

取 25 mL 样品,加入 40 μL 的内标物,用饱和 NaCl 定容到 50 mL。从 50 mL 定容好的样品移取 5 mL 到萃取瓶中,放入磁力搅拌转子,同时旋紧萃取瓶盖,充分混匀。萃取瓶放置于 50 °C 的带磁力搅拌的恒温水浴中,萃取吸附 50 min。萃取结束后迅速将萃取头插入气相色谱的进样口中,解析 5 min,拔出萃取头,启动仪器采集数据。

#### 1.3.2 检测分析条件

GC 条件:采用程序升温方式,起始温度为 40 °C,保持 2.5 min,以 5 °C/min 升温到 140 °C,保持 5 min,6 °C/min 升温到 230 °C,保持 5 min;进样口温度,250 °C,传输线 230 °C;载气为 He 气,流速 2.0 mL/min;不分流进样。

MS 条件:离子源温度为 230 °C,电离方式为 EI,电子能量 70 eV;扫描范围 30.00~500.00 u;发射电流 100 μA,检测电压 1.4 kV。

## 2 结果与讨论

采用 SPME 富集酸奶中的挥发性风味物质,GC/MS 联用仪分离检测。经过预处理的酸奶和紫薯酸奶样品平行取样测定,得到的总离子流图,如图 1、2 所示。

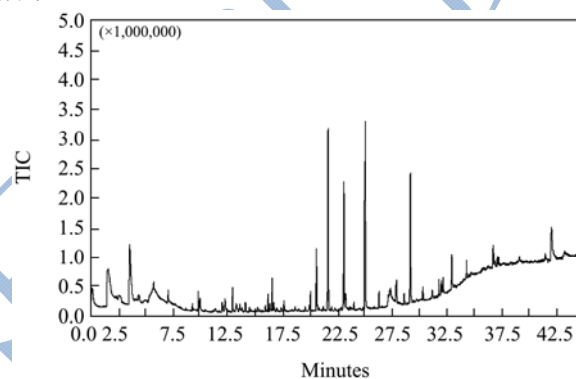


图 1 普通酸奶的香气成分总离子流图

Fig.1 GC/MS of normal yogurt samples

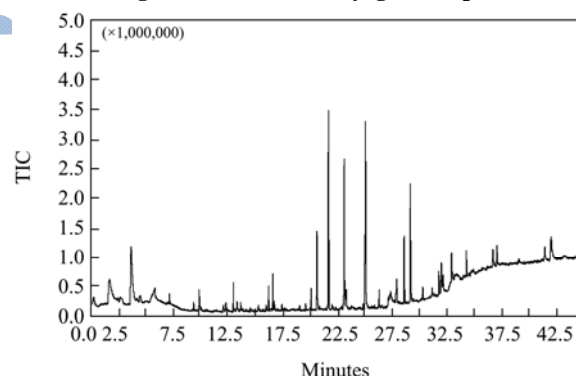


图 2 凝固型紫甘薯酸奶的香气成分总离子流图

Fig.2 GC/MS of purple sweet potato yogurt samples

采用 NISTLibrary 数据库进行自动检索,人工比对,对图中各峰进行确认和分析鉴定;利用峰面积归一化法计算出挥发性风味物质在酸奶中的相对含量如表 1 所示。

### 2.1 挥发性成分分析及比较

由表 1 可知普通酸奶和紫薯酸奶挥发性风味成分主要包括酸类、酮类、呋喃类、醇、醛、酯、烷烃类、萜烯类、芳香类、含硫化合物等 10 类。两种酸奶中的

风味成分种类并无明显差别, 能保证两种酸奶的整体风味, 但各类物质的含量及呈味阈值差距很大, 使得两种酸奶各有各的风味特征。

表1 普通酸奶、紫薯酸奶挥发性物质的相对含量

Table 1 The relative content of volatile compounds in purple sweet potato yogurt and normal yogurt

序号	保留时间/min		相对含量/%		化合物	种类
	紫薯酸奶	普通酸奶	紫薯酸奶	普通酸奶		
1	1.859	1.357	0.97	0.95	乙醛	醛类
2	2.353	2.015	2.22	3.01	丙酮	酮类
3	4.086	4.075	3.29	3.53	双乙酰	酮类
4	4.125	4.101	1.62	1.54	2-戊酮	酮类
5	5.392	5.113	2.17	3.37	2,3-戊二酮	酮类
6	7.283	7.096	1.12	1.52	2-庚酮	酮类
7	9.256	9.178	1.02	1.13	3-己酮	酮类
8	9.360	9.295	1.61	1.45	3-羟基-2-丁酮	酮类
9	9.970	9.975	0.28	0.23	(Z)-2-庚烯醛	醛类
10	10.322	10.214	0.04	0.85	3-羟基-3-甲基-2-丁酮	酮类
11	10.375	10.425	0.96	0.97	2-甲基-3-戊醇	醇类
12	10.408	-	0.06	-	2-羟基异丁酸乙酯	酯类
13	10.550	10.258	0.84	0.93	正己醇	醇类
14	11.058	-	0.11	-	二甲基三硫	含硫化合物
15	11.208	10.968	1.59	1.68	2-壬酮	酮类
16	11.417	11.269	0.15	0.04	壬醛	醛类
17	11.725	-	0.01	-	1-壬烯-3-醇	醇类
18	12.192	11.937	3.35	0.19	辛酸乙酯	酯类
19	12.341	12.215	3.05	4.18	糠醛	呋喃类
20	12.442	12.260	9.99	9.92	乙酸	酸类
21	12.558	12.501	2.54	0.03	甲酸庚酯	酯类
22	13.142	-	0.87	-	2-丙基-1-戊醇	醇类
23	14.075	13.899	0.82	0.91	苯甲醛	芳香杂环类
24	15.442	15.342	0.07	0.95	2-十二烷酮	酮类
25	15.450	-	0.01	-	2-癸烯醛	醛类
26	15.508	-	1.05	-	2-十一酮	酮类
27	15.733	-	0.07	-	降植烷	烷烃类
28	15.750	-	0.05	-	4-甲基-2-吡咯烷酮	芳香杂环类
29	16.108	15.808	3.00	3.40	丁酸	酸类
30	16.342	16.170	1.70	0.27	癸酸乙酯	酯类
31	16.663	-	0.60	-	癸烯	烷烃类
32	16.676	-	0.84	-	2-甲基癸醇	醇类
33	16.767	-	0.36	-	1-十一烯	烷烃类
34	16.808	-	0.06	-	2-丁基辛醇	醇类
35	16.867	16.669	0.63	0.78	壬醇	醇类
36	17.708	-	0.01	-	3-巯基己醇己酸酯	含硫类化合物
37	18.325	-	0.77	-	三甲基戊醇	醇类
38	18.542	-	0.02	-	奥甘菊环	芳香杂环类

转下页

接上页

39	19.975	19.850	0.18	0.18	2,4-癸二烯醛	醛类
40	20.337	-	1.70	-	异壬酸异癸酯	酯类
41	20.725	20.653	4.52	4.97	己酸	酸类
42	20.875	20.824	0.83	0.77	香叶基丙酮	萜烯类
43	20.883	-	4.77	-	橙花醇	萜烯类
44	20.950	-	0.03	-	愈创木酚	萜烯类
45	21.140	20.970	8.91	9.93	2-呋喃甲醇	呋喃类
46	21.425	-	1.33	-	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	酯类
47	22.892	22.810	1.15	1.10	庚酸	酸类
48	23.217	23.083	5.04	6.71	十二醇	醇类
49	23.383	23.177	1.21	1.23	6-乙基四氢-2H-吡喃-2-酮	呋喃类
50	23.417	23.268	1.90	2.20	丁位辛内酯	酯类
51	23.506	23.599	1.52	1.32	丁位壬内酯	酯类
52	23.558	24.992	1.25	1.42	辛酸	酸类
53	23.858	-	0.01	-	2,4,4-三甲基-2-戊烯	烷烃类
54	23.950	-	0.03	-	氨基甲酸苯酯	芳香杂环类
55	24.075	23.958	0.32	0.43	顺-4-庚烯醛	醛类
56	24.333	24.147	1.03	1.11	2-十三酮	酮类
57	24.583	-	0.03	-	正己酸乙酯	酯类
58	24.842	-	0.17	-	庚酸乙酯	酯类
59	24.903	27.098	0.27	0.33	壬酸	酸类
60	24.917	-	0.07	-	肉豆蔻酸异丙酯	酯类
61	25.177	-	0.14	-	花生酸乙酯	酯类
62	26.475	-	0.13	-	柏木脑	萜烯类
63	28.125	27.838	0.07	0.98	丁位癸内酯	酯类
64	28.117	-	0.05	-	棕榈酸甲酯	酯类
65	28.600	-	0.13	-	棕榈酸异丙酯	酯类
66	-	29.101	-	4.45	正癸酸	酸类
67	30.517	30.232	0.05	0.42	9-癸烯酸	酸类
68	31.245	31.032	8.13	8.44	甲基酒石酸	酸类
69	32.142	31.924	1.32	0.48	苯甲酸	芳香杂环类
70	32.350	32.102	0.08	1.01	丁位十二内酯	酯类
71	33.008	32.897	0.10	1.73	月桂酸	酸类
72	34.058	33.982	0.09	0.03	邻苯二甲酸二异丁酯	芳香杂环类
73	34.192	-	1.23	-	苹果酸	酸类
74	37.042	36.648	0.86	0.79	豆蔻酸	酸类
75	42.833	42.693	0.92	0.88	棕榈酸	酸类
76	43.057	-	0.20	-	香草醛	萜烯类

普通酸奶中检测到的挥发性风味物质有 46 种,其中酸类为主要成分,共 12 种,占有挥发性风味成分的 37.85%,酸类物质在检测到的挥发性风味物质中占了比较重要的地位,酸类会赋予酸奶在滋味上的爽口感及气味上的典型清爽香气;酮类化合物 11 种,占 20.14%;呋喃类共 3 种,占 15.34%;醇类 4 种,占

10.37%;醛类 5 种,占 1.83%;酯类 7 种,占 6.00%。萜烯类 1 种,占 0.77%;芳香杂环化合物 3 种,占 1.42%。

紫薯酸奶中检测出 75 种风味物质,其中酸类为主要成分,共 12 种,占有挥发性风味成分的 31.47%,酮类化合物 12 种,占 16.83%;呋喃类 3 种,占 13.17%;醇类有 9 种,占 10.02%;醛类 6 种,占 2.58%;酯类

16种,占15.01%;萜烯类5种,占5.96%;芳香杂环化合物6种,占2.33%。紫薯酸奶中的风味化合物相对比较复杂,与普通酸奶的主要风味物质相似,但萜烯类、芳香杂环化合物的种类较多。

## 2.2 酸类化合物

在酸奶中酸类化合物是主要的风味物质,在普通酸奶中乙酸的相对含量是9.92%,紫薯酸奶中乙酸占9.99%。酸奶中乙酸的主要来源是由发酵过程中乳酸菌通过糖酵解途径产生的丙酮酸会生成乳酸,由乳酸再通过一系列的途径生成乙酸等风味物质<sup>[9]</sup>。其次是甲基酒石酸,有葡萄酒的香味,主要是用于饮料的制作;丁酸、庚酸具有奶酪香,它们对酸奶的风味具有很重要的作用。苹果酸、棕榈酸、豆蔻酸是紫薯酸奶中的特征酸味物质,苹果酸具有苹果般的酸甜味道,给人以愉快的味觉享受;棕榈酸具有特殊的香味;豆蔻酸具有辛香味。这些特殊的酸赋予了紫薯酸奶独特的味道。

## 2.3 酮类化合物

酸奶中的酮类物质多由不饱和脂肪酸或氨基酸的氧化、降解或乳酸菌的新陈代谢产生。两种不同的酸奶中酮类物质含量丰富,表明在酸奶的发酵过程中经过一系列复杂的生物化学反应,使酸奶表现出特有的风味。如双乙酰是酸奶中重要的风味成分具有浓郁的奶油味;丙酮具有愉快的辛辣甜味;2,3-戊二酮具有奶油、焦糖香气,并带有坚果底香。

## 2.4 酯类化合物

脂肪酸的水解及微生物的作用会促进酯类物质的产生,牛乳中脂肪起到了这一重要的作用,酯类物质的风味阈值较低,所以对酸奶的风味贡献较大。

酯类化合物在发酵乳中时一类十分重要的风味物质。原料乳中脂肪类物质是酸奶酯类化合物的主要来源。一般会通过脂肪酸水解以及微生物的代谢生成。特别是原料乳中的短链脂肪酸水解会产生甲基酮和内酯,能够直接影响酸奶的整体风味。一般酯类的风味阈值会较低,对酸奶风味影响力较大。丁位辛内酯和丁位壬内酯是酸奶的特殊性风味物质,在两种酸奶中含量较高,丁位辛内酯是有温暖的椰子味气息,会散发出果香花香;丁位壬内酯也具有甜的、温暖的坚果、牛奶、奶油、椰子样气味。紫薯酸奶中除了有与酸奶中相同的一些短链脂肪酸酯和内酯类,还有较长碳链的酯类,如异壬酸异癸酯等。主要原因可能是在发酵过程中紫薯中的物质参与或阻止了原料乳中高级脂肪

酸的裂解等。

## 2.5 醛类化合物

醛类化合物是酸奶典型风味的重要组成部分,乙醛是酸奶中极其重要的风味物质之一。紫薯酸奶和普通酸奶中乙醛的相对含量分别为0.97%和0.95%,有研究者认为双乙酰:乙醛等于3~4.5时酸奶才出现怡人的芳香味,否则就会出现异味。本实验中,普通酸奶和紫薯酸奶双乙酰:乙醛都在3.5左右。

## 2.6 醇类及呋喃化合物

醇类物质的阈值较高所以对于酸奶的风味贡献不大,醇类物质可以转化成酸,所以醇是发酵乳不可或缺的风味物质。呋喃类化合物的形成主要是牛乳中的糖和氨基酸发生美拉德反应,是酸奶重要的风味物质,两种酸奶中都存在丰富的呋喃类化合物如呋喃甲醇、糠醛、呋喃酮等。紫薯中的还原性成分较多,容易形成呋喃类化合物。

## 2.7 萜烯类及芳香类化合物

紫薯酸奶中的萜烯类和芳香类化合物明显比普通酸奶的种类及含量多。紫薯酸奶中橙花醇占4.77%,带有柠檬般的果香,香气较平和,是一种高级香料;香草醛占0.20%,柏木脑占0.13%,愈创木酚占0.03%,这些都是紫薯酸奶中检测到的风味成分而普通酸奶没有,所以推测这些成分可能和紫薯中的成分参与发酵有关。可能的原因是紫薯中丰富的还原糖类使美拉德反应易于发生,形成更多的风味化合物,萜烯类的前体是以苷的形式存在于紫薯中,经过发酵游离出来,构成了紫薯酸奶特有的清甜香味。

## 3 结论

3.1 本实验采用顶空固相微萃取和气质联用技术检测紫薯酸奶和普通酸奶中的挥发性风味物质。通过比较我们发现,在紫薯酸奶中挥发性成分有75种,远高于普通酸奶的46种,可能是发酵过程中紫薯本身具有的风味成分参与了酸奶发酵过程生成了多种风味物质。紫薯酸奶的风味特征不仅取决于其中的风味物质的种类,还与各种风味物质的阈值及之间的协同作用有着密不可分的关系。

3.2 实验检测了两种酸奶的挥发性物质的相对含量和种类,主要是酸类、酯类、醇类、酮类、呋喃、醛、萜烯类。其中乙酸、双乙酰、乙醛、丁位壬内酯含量较高,是两种酸奶主要的风味物质。但是紫薯酸奶中萜烯类比普通酸奶多,可能是紫薯中的特殊风味物质

或者发酵产生的。如橙花醇、香草醛、柏木脑、愈创木酚在紫薯酸奶中被检出而普通酸奶中未检出,因此推测它们可能与紫薯酸奶特殊风味的形成有关系。

### 参考文献

- [1] A G Cruz, R S Cadena, W F Castro, et al. Consumer perception of probiotic yogurt: performance of check all that apply (CATA), projective mapping, sorting and intensity scale [J]. Food Research International, 2013, 1(54): 601-610
- [2] E E Stashenko, J R Martínez. *In vivo* sampling of flavor components [J]. Molecular Sciences and Chemical Engineering, 2012, 4: 147-158
- [3] Evangelia Zoidoua, Prokopios Magiatis, Eleni Mellioub, et al. Oleuropein as a bioactive constituent added in milk and yogurt [J]. Food Chemistry, 2014, 158(1): 319-324
- [4] Xingli Liu, Taihua Mu, Hongnan Sun, et al. Optimisation of aqueous two-phase extraction of anthocyanins from purple sweet potatoes by response surface methodology [J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 3034-3041
- [5] 毕金峰,于静静,丁媛媛,等.固相微萃取GC-MS法测定不同干燥方式下枣产品的芳香成分[J].现代食品科技,2011,27: 354-360  
BI Jin-feng, YU Jing-jing, DING Yuan-yuan, et al. Application of solid phase microextraction with GC/MS method for analysis of volatile compounds in dried jujube products [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27: 354-360
- [6] M Riu-Aumatell, P Miró, A Serra-Cayuela, et al. Assessment of the aroma profiles of low-alcohol beers using HS-SPME-GC-MS [J]. Food Research International, 2014, 57: 196-202
- [7] Katharina Breme, Barbara Guggenbühl. Flavour Science [M]. Printed in The Netherlands: Elsevier, 2014
- [8] Lu Xiao, Jihyun Lee, Gong Zhang, et al. HS-SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry-roasted almonds (*prunus dulcis*) [J]. Food Chemistry, 2014, 151(15): 31-39
- [9] 郑华军.保加利亚乳酸杆菌工业生产菌株2038的基因组学分析[D].上海:复旦大学,2010  
ZHENG Hua-jun. Analysis of industrial *Lactobacillus Bulgarius* strain 2038 genomic [D]. Shanghai: Fudan University, 2010