

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

吴 燕, 周 君, 明庭红, 汤莎莎, 卜会青, 陈燕婷, 蒋佳纯, 田维芬, 苏秀榕*

(宁波大学海洋学院, 浙江 宁波 315211)

摘 要:目的: 探究不同品种马铃薯的挥发性成分与加工温度的关系, 解析不同地理环境物种的差异。方法: 用电子鼻分别检测常温、100、150 °C处理后的马铃薯挥发性物质的差异, 并对所获得的数据进行线性判别分析; 然后进一步采用顶空固相微萃取法制备样品, 利用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用法分析其挥发性物质的种类和含量。结果: 产自浙江省宁波市的1号和2号马铃薯, 产自甘肃省定西市的3、4、5号马铃薯气味存在明显的差异; 经GC-MS鉴定, 1、2、3、4号和5号马铃薯分别检出54、62、75、71种和46种成分, 主要有醇类、烃类、醛类、酮类、酯类、呋喃类等物质。2-戊烷基呋喃、长链烷烃、苯乙醛为1号马铃薯的特征挥发性物质; 2-戊烷基呋喃、2,2,3,3-四甲基丁烷、2-辛醇、苯乙醛、油酸-3-(十八烷氧基)-丙基酯为2号马铃薯的特征挥发性物质; 1-辛烯-3-醇、3-甲基醋酸-1-丁醇、甲苯、2-甲基丁醛、苯乙醛、甲酸-2-乙基己酯、碳酸-异丁基-2-乙基己酯、2-戊烷基呋喃为3号马铃薯的特征挥发性物质; 1-辛烯-3-醇、3-甲基醋酸-1-丁醇、碳酸-异丁基-2-乙基己酯、水杨酸甲酯、2-戊烷基呋喃为4号马铃薯的特征挥发性物质; 1-辛烯-3-醇、水杨酸甲酯、2-戊烷基呋喃、3-甲基醋酸-1-丁醇为5号马铃薯的特征挥发性物质。结论: 马铃薯品种不同, 主要的挥发性成分种类及其相对含量有差异, 不同产地的马铃薯挥发性成分也有差异。

关键词: 马铃薯; 电子鼻; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用仪; 挥发性成分

Analysis of Volatile Components of Potato from Different Habitats by Electronic Nose and GC-MS

WU Yan, ZHOU Jun, MING Tinghong, TANG Shasha, BU Huiqing, CHEN Yanting, JIANG Jiachun, TIAN Weifen, SU Xiurong*
(School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Objective: To explore the relationship between the volatile components of different potato varieties and processing temperature and to analyze the differences among different geographical environments. Methods: The volatiles of potato processed at room temperature, 100 and 150 °C were detected by electronic nose and the obtained data were analyzed by linear discriminant analysis (LDA). Then headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to detect and qualitatively and quantitatively analyze the volatile compounds of potato. Results: The electronic nose could sensitively detect the significant difference in volatile composition among two potato growing regions. A total of 54, 62, 75, 71 and 46 volatile compounds were detected in potato samples 1, 2, 3, 4 and 5 by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), respectively, mainly including alcohols, hydrocarbons, aldehydes, ketones, esters, furans and other compounds. 2-Pentyl-furan, long-chain alkanes and benzeneacetaldehyde were the characteristic volatile components of potato sample 1, 2-pentyl-furan, 2,2,3,3-tetramethyl-butane, 2-octenol, benzeneacetaldehyde and oleic acid-3-(octadecyloxy)-propyl ester were the characteristic volatile components of potato sample 2, 1-octen-3-ol, 1-butanol-3-methyl-acetate, toluene, 2-methyl-butanol, benzeneacetaldehyde, formic acid-2-ethylhexyl ester, carbonic acid-isobutyl 2-ethylhexyl ester and 2-pentyl-furan were the characteristic volatile components of potato sample 3, 1-octen-3-ol, 3-methyl-acetate-1-butanol, carbonic acid-isobutyl 2-ethylhexyl ester, methyl salicylate and 2-pentyl-furan were the characteristic volatile components of potato 4, and 1-octen-3-ol, methyl salicylate, 2-pentyl-furan and 3-methyl-acetate-1-butanol were the characteristic volatile components of potato sample 5. Conclusions: Different potato varieties and different growing regions are different in the main types of volatile components and their relative contents.

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 宁波市特色专业资助项目(20120007)

作者简介: 吴燕(1994—), 女, 本科生, 研究方向为食品质量与安全。E-mail: 1393146579@qq.com

*通信作者: 苏秀榕(1956—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品质量与安全, 生化与分子生物学。E-mail: suxiurong@nbu.edu.cn

Key words: potato; electronic nose; headspace solid phasemicro-extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatile components

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624020

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 24-0130-07

引文格式:

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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624020. <http://www.spkx.net.cn>

WU Yan, ZHOU Jun, MING Tinghong, et al. Analysis of volatile components of potato from different habitats by electronic nose and GC-MS[J]. Food Science, 2016, 37(24): 130-136. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201624020. <http://www.spkx.net.cn>

马铃薯属茄科 (Solanaceae), 又名土豆、洋芋、山药蛋、地蛋等。马铃薯产量高, 是世界上仅次于小麦、水稻和玉米的第4种主要农作物, 也是十大热门营养健康食品之一^[1]。马铃薯营养丰富, 含有人体必需的碳水化合物、蛋白质、维生素、膳食纤维等七大类营养物质, 是现代人的理想食物^[2]。马铃薯耐寒、耐旱、耐瘠薄, 适应性广, 从南到北、从高海拔到盆地的大部地区均能种植, 产量高, 含有大量的淀粉^[3]。我国也是世界马铃薯总产量最高的国家, 有紫色、红色、黑色、黄色和七彩马铃薯等。彩色马铃薯由于含有抗氧化成分, 经高温油炸的彩薯片仍保持天然颜色, 可作为特色食品开发。本实验利用电子鼻对样品进行线性判别分析 (linear discriminant analysis, LDA), 并用顶空固相微萃取 (headspace solid phasemicro-extraction, HS-SPME) 和气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 鉴定马铃薯样品中的挥发性风味物质, 确定物种和产地的差异。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1号和2号马铃薯产于浙江宁波, 3、4号和5号马铃薯产于甘肃定西。

1.2 仪器与设备

PEN3型电子鼻 德国AirSense公司; 50/30 μm 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)、65 μm PDMS萃取头 美国Supelco公司; 7890/M7-80EI GC-MS联用仪 美国Agilent公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

将马铃薯去皮、清洗、切碎, 均匀取样0.5 g置于15 mL的样品瓶中, 压盖密封。分别置于常温、100 $^{\circ}\text{C}$ 和150 $^{\circ}\text{C}$ 加热30 min, 每个样品做5个平行组, 用电子鼻进行检测。

另取常温、100、150 $^{\circ}\text{C}$ 加热的样品1.0 g, 置于15 mL SPME顶空瓶中, 密封30 min后, 将经过老化处理

过的萃取头 (65 μm PDMS) 插入顶空瓶中, 60 $^{\circ}\text{C}$ 顶空微萃取30 min, 20 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静置平衡20 min, 迅速将萃取头置于进样口解吸2 min, 进行GC-MS分析。

1.3.2 分析检测条件

电子鼻检测: 样品进样流量为300 mL/min, 载气流量为300 mL/min, 测量时间为100 s, 清洗时间为200~1 000 s。

GC条件: VOCOL毛细管色谱柱 (60 m \times 0.32 mm, 1.8 μm); 升温程序: 35 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min, 以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至120 $^{\circ}\text{C}$, 保持1 min, 然后以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至180 $^{\circ}\text{C}$, 保持10 min, 最后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至210 $^{\circ}\text{C}$, 并保持10 min; 采用不分流进样模式, 载气为He, 流速为1.00 mL/min, 不分流进样。

MS条件: 离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$; 电子电离源; 电子能量70 eV; 接口温度250 $^{\circ}\text{C}$; 质量扫描范围45~1 000 u; 扫描时间63 min。

1.4 数据处理

电子鼻数据信号采集时间为100 s, 取稳定后第199~200秒内的数据进行LDA和判别函数分析 (discriminant function analysis, DFA)。

GC-MS检测结果通过计算机检索谱库Wiley及NIST 8处理, 并利用 $\text{C}_8\sim\text{C}_{20}$ 正构烷烃的保留时间计算各个色谱峰的保留指数, 确认挥发性物质的化学组成, 峰面积归一化法进行定量分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测

2.1.1 LDA

将电子鼻采集到的来自2个产地的5个品种的马铃薯的数据, 利用分析软件建立产地模型, 如图1所示。图1中每个椭圆代表不同品种马铃薯的数据采集点, 产自宁波和定西的5种马铃薯样品的分析数据点分布于各自区域, 没有重叠, 说明来自不同产地不同品种的马铃薯中的挥发性气味有差异。经分析可知, LD1为60.94%, LD2

为33.92%，总贡献率为94.86%，电子鼻能够准确识别出不同产地的马铃薯的特征气味，并能对其进行区分，可见LDA可用于区分不同品种马铃薯的挥发性成分。

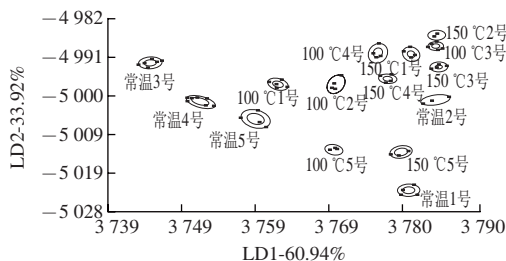


图1 不同品种马铃薯的LDA
Fig. 1 LDA analysis of different varieties of potato

2.1.2 温度对马铃薯气味的影响

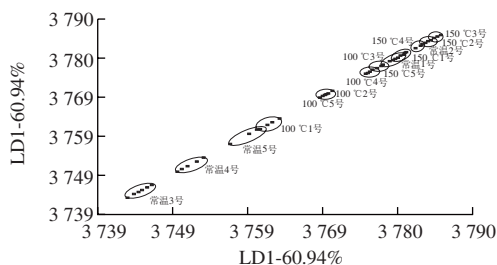
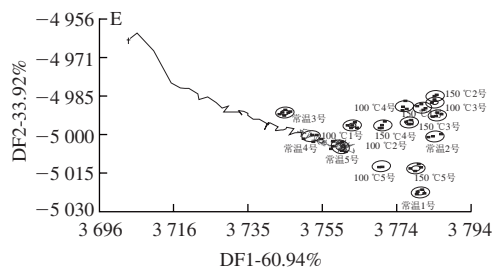
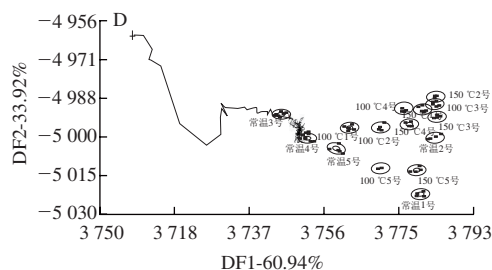
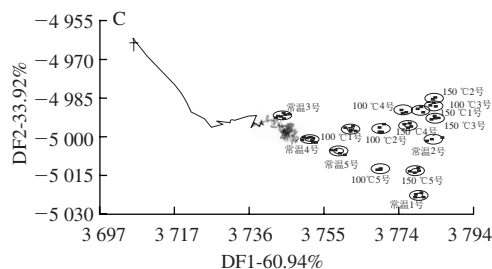
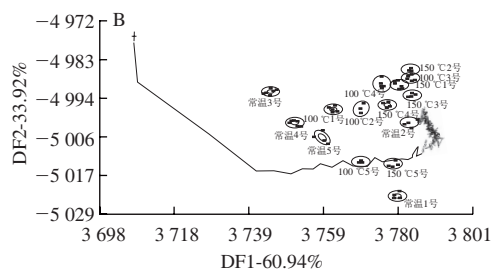
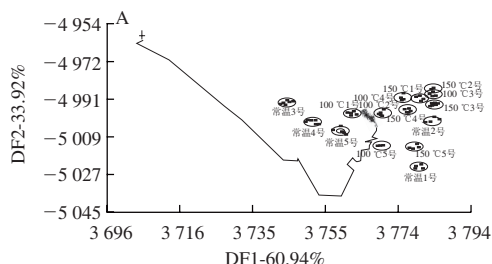


图2 不同温度条件下马铃薯的LDA图
Fig. 2 LDA analysis of potato processed at different temperatures

对不同温度的马铃薯挥发性物质做第一线性判别分析可知，随着温度的变化，马铃薯挥发性物质的分布呈现出了一定的聚类现象，数据分布越紧密，说明气味越相似。如图2所示，随着温度的升高，各品种马铃薯的挥发性物质越相似，在常温时5种马铃薯检出的相似挥发性成分较少，在100 °C时2号和5号马铃薯、3号和4号马铃薯检出相似的挥发性成分，在150 °C时1号和5号马铃薯的挥发性成分较为相似，2、3号及4号马铃薯检出较为相似的挥发性成分。

2.1.3 模型的验证与产地的鉴别

利用宁波和定西的5种马铃薯数据为模板，用DFA检测不同产地的待测样品，结果发现气味曲线穿过模板中对应各自产地样品的气味数据点并重合。这说明电子鼻能很好地将宁波马铃薯和定西马铃薯区分开，证明该模型的准确性为100%。



A~E分别为1~5号品种马铃薯的DFA验证图。

图3 不同产地的马铃薯的DFA验证结果

Fig. 3 DFA validation results for different potato growing regions

2.2 HS-SPME-GC-MS测定结果

如表1所示，产自浙江省宁波市的1号和2号马铃薯，产自甘肃省定西市的3、4、5号马铃薯气味存在明显的差异；经GC-MS鉴定，1、2、3、4号和5号马铃薯分别检出54、62、75、71种和46种成分，主要有醇类、烃类、醛类、酮类、酯类、呋喃类等物质。2-戊烷基呋喃、长链烷烃、苯乙醛为1号马铃薯的特征挥发性物质；2-戊烷基呋喃、2,2,3,3-四甲基丁烷、2-辛醇、苯乙醛、油酸-3-(十八烷氧基)-丙基酯为2号马铃薯的特征挥发性物质；1-辛烯-3-醇、3-甲基醋酸-1-丁醇、甲苯、2-甲基丁醛、苯乙醛、甲酸-2-乙基己酯、碳酸-异丁基-2-乙基己酯、2-戊烷基呋喃为3号马铃薯的特征挥发性物质；1-辛烯-3-醇、3-甲基醋酸-1-丁醇、碳酸-异丁基-2-乙基己酯、水杨酸甲酯、2-戊烷基呋喃为4号马铃薯的特征挥发

续表1

| 化合物名称 | 1号 | | | 2号 | | | 3号 | | | 4号 | | | 5号 | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ |
| 辛醛 | — | — | — | — | — | — | — | 0.67 | — | — | — | — | — | — | — |
| 戊醛 | — | — | — | — | — | — | — | — | 2.61 | — | — | — | — | — | — |
| 十一醛 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.59 | — | — | — | — | — | 0.70 |
| 十五醛 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.23 | — | — | — |
| 酮类 (18 种) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6-甲基-5-庚烯-2-酮 | — | 0.43 | 0.99 | — | — | — | 0.71 | 1.68 | — | — | 1.23 | — | — | 1.29 | — |
| 4-甲基-2,3-乙酰基丙酮 | — | 0.27 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 5,7-二羟基-6-葡萄糖苷-黄酮 | — | 0.14 | — | — | — | — | — | — | 1.14 | — | 0.61 | 0.42 | — | — | — |
| 3,5,7-三甲基-2- (4-甲氧基苯基)-4H-1-苯并吡喃-4-酮 | — | 2.60 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| (Z)-6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮 | — | — | 1.57 | — | — | — | 1.94 | — | — | 0.60 | — | — | — | — | — |
| 胆甾-4-烯-3,6-二酮 | — | 0.11 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.64 | — | — | — | — |
| 4-氯胆甾-4-烯-3-酮 | — | — | — | 1.41 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2,3-辛二酮 | — | — | — | — | 1.36 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1-己烯-3,5-二酮 | — | — | — | — | 0.41 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮 | — | — | — | — | — | 0.74 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 5-氯-4,6-二苯基-2 (1H)-噻吩酮 | — | — | — | 8.26 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 4-氯甲基-2-苯基-4,5-二氢噻吩-5-酮 | — | — | — | — | — | — | 0.30 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2-十一烷酮 | — | — | — | — | — | — | 0.82 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 5-环氧-5-β-胆甾烷-3-酮 | — | — | — | — | — | — | 0.12 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3-叔丁基-5-苯氧基甲基噻吩酮 | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.19 | — | — | — | — | — | — |
| 胆甾-5-烯-3-酮 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.75 | — | — | — |
| 麦角甾-5,7,9-三烯-3-酮 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.15 | — | — | — |
| 2-甲基-3-辛酮 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.25 | — | — |
| 酯类 (37 种) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 苯甲酸-4-甲酰乙酯 | — | 2.42 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 碳酸乙酯-甲基酯 | — | — | 2.58 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 戊二酸-3-硝基苯-十一烷基酯 | — | — | 2.53 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 4-乙基苯甲酸环戊基酯 | 1.54 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 异胆酸乙酯 | 0.28 | 1.17 | 0.88 | 2.31 | — | 0.48 | — | 0.18 | — | — | — | — | 0.63 | 0.17 | — |
| 碳酸-炔丙基-2-乙基己酯 | — | — | 3.67 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 碳酸-丁基-2-乙基己酯 | — | 4.51 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 1,2,3-丙烷三庚基-二十二碳酸酯 | 0.12 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 4'-羟基-双氯苯酸二甲酯 | — | — | — | 1.69 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 甘油三亚油酸酯 | — | — | — | 3.12 | — | 0.68 | — | — | — | 0.46 | 0.66 | — | — | 0.72 | — |
| 油酸-3- (十八烷氧基) 丙基酯 | — | — | — | 7.62 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 异丁酸芳樟酯 | — | — | — | — | 3.01 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 草酸丙烯基-壬酯 | — | — | — | — | 0.37 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 5,8,11-十七碳三烯-硫酸甲酯 | — | — | — | — | — | 0.84 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 碳酸-烯丙基-2-乙基己酯 | — | — | — | — | — | 4.31 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 去炎松酯酸酯 | — | — | — | — | — | — | 0.65 | — | — | — | — | 0.69 | — | — | — |
| 乙酸异丁酯 | — | — | — | — | — | — | 3.15 | — | — | 3.68 | — | — | 4.35 | — | — |
| 丁酸乙酯 | — | — | — | — | — | — | 5.95 | — | — | 3.38 | — | — | 4.28 | — | — |
| 螺内酯 | — | — | — | — | — | — | 1.29 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 甲酸-2-乙基己酯 | — | — | — | — | — | — | 19.71 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 9,12,15-十八碳三烯酸-2-苯基-1,3-二恶烷-5-基酯 | — | — | — | — | — | — | 0.63 | — | — | 0.96 | — | — | — | — | — |
| 碳酸-异丁基-2-乙基己酯 | — | — | — | — | — | — | 15.81 | — | 1.39 | 14.63 | 5.15 | — | 0.73 | — | — |
| 1,2,3-二十二烷甘油酯 | — | — | — | — | — | — | 1.36 | — | — | 2.26 | — | — | — | — | — |
| 己酸乙酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2.85 | — | — | 1.27 | — | — |
| 乙酸己酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.32 | — | — | 0.81 | — | — |
| 丙酸-2-甲基-3-甲基丁酯 | — | — | — | — | — | — | 9.65 | — | — | — | — | — | — | — | — |

续表1

| 化合物名称 | 1号 | | | 2号 | | | 3号 | | | 4号 | | | 5号 | | |
|-------------------------------------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ |
| 丁酸-2-甲基丁酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.50 | — | — | — | — | — | — |
| 1,2,4-苯三酸-三甲酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5.73 | — | — | — | — | — |
| 水杨酸甲酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 13.39 | 3.67 | 1.30 | 2.16 | 21.21 | — |
| 胆酸甲酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.29 | — | — | 0.24 | — |
| 甲酸-2-丙烯酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.90 | — | — | — | — |
| 氯可托龙戊酸酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.17 | — | — | — | — |
| (3β,5α,6β)-胆甾烷-3-醇-5-氯-6-硝基-酯酸酯 | — | — | — | — | — | — | — | 0.35 | — | — | — | — | — | — | — |
| 4'-羟基-双氯芬酸二甲酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.08 | — | — | — | — |
| 丙酸-2-甲基-3-甲基丁酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5.67 | — | — | — | — |
| 丙酸-2-甲基-2-甲基丁酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.06 | — | — | — | — |
| 硫代乙酸氯代丙酯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.46 | — |
| 酚类 (4种) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 大床二酚 | — | — | — | 0.87 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3-甲基-6-丙基-苯酚 | — | — | — | — | — | 0.80 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 对甲氧基苯酚 | — | — | — | — | — | — | — | 1.20 | — | — | — | — | — | — | — |
| 2-甲氧基-苯酚 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.99 | 2.58 | 2.90 | — | 1.16 | 3.50 | — |
| 咪唑类 (3种) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-戊炔基咪唑 | 4.29 | 9.78 | 12.15 | 3.58 | 45.49 | 27.62 | 12.97 | 5.90 | 1.53 | 8.34 | 11.88 | — | 41.90 | 4.60 | — |
| 2-正丁基咪唑 | — | — | — | — | 1.27 | — | — | 1.04 | — | — | — | — | — | — | — |
| 反-2-(2-戊烯基)咪唑 | — | — | — | — | 1.03 | 2.74 | 1.77 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 其他类 (41种) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 甲酰秋水仙碱 | 0.31 | 0.25 | — | — | — | — | — | 0.38 | — | — | — | — | — | — | — |
| 秋水仙碱 | — | 0.24 | — | 3.43 | — | — | — | — | 0.28 | — | 1.54 | — | — | — | — |
| 甲氧喹啉 | 0.19 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 醋酸氟美松 | — | 0.05 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 二蒎基双(η ⁴ -松香烯酮)-铝 | — | 0.11 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.37 | — | — | — |
| 苦木素 | — | 0.14 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 苯醚 | — | — | — | 2.91 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 番木鳖碱 | — | — | — | 2.29 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 海葱次甙 | — | — | — | 1.05 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 定碱 | — | — | — | 2.83 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 乙基苯甲酰胺 | — | — | — | — | 0.97 | — | — | — | — | 1.99 | — | — | — | — | — |
| 甲氧基-苯基-肟 | — | — | — | — | 9.24 | 1.53 | 9.72 | 3.69 | — | 4.12 | 7.06 | — | — | 1.89 | — |
| 2,6-二甲基-4-甲氧基-3,5-二氯-吡啶 | — | — | — | — | 1.99 | 0.60 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 顺-2-加龄臭 | — | — | — | — | — | 2.82 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 番茄红素 | — | — | — | — | — | 0.64 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2-甲基-1-甲氧基苯 | — | — | — | — | — | — | — | 5.92 | — | — | — | — | — | — | — |
| 3,3'-双-苯磺酰基-2-氯-丙烯腈 | — | — | — | — | — | — | — | 1.39 | — | 1.69 | — | — | — | — | — |
| 海罂粟碱 | — | — | — | — | — | — | — | 1.92 | — | 0.75 | — | — | — | — | — |
| 1,2-二甲氧基-苯 | — | — | — | — | — | — | — | 1.13 | 0.76 | 0.82 | — | — | 0.61 | — | — |
| 卤恶唑仑 | — | — | — | — | — | — | — | — | 1.42 | — | — | — | — | — | — |
| 萘 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.38 | — | — | — | — | — | — |
| 反-2-加龄臭 | — | — | — | — | — | — | — | — | 3.14 | — | — | — | — | — | — |
| 2-甲基-3-丙基-氯杂吡丙啶 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.72 | — | — | — | — | — | — |
| 氧化毒扁豆碱苯醚 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.32 | — | — | — | — | — |
| 2-甲基-3-(1,1-二甲基-2-丙炔基)-1-(1-萘基)-异硫脲 | — | — | — | — | — | — | — | 1.32 | — | — | — | — | — | — | — |
| 氟波尼龙 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.11 | — | — | — |
| 华蟾素 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.84 | — | 0.41 | 0.93 |
| O-癸基-羟胺 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 4.64 | — | — | — | — |
| 3,11-二羟-12-酮胆烷酸 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.09 | — | — | — | — |
| 苯基丁二酸 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.22 | — | — | — |
| 1,4-己二酸二酯-苯 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.32 | — | — | — |
| 4-(24,5-三甲基苯基)-反-3-丁烯-2-醇2,4-二硝基苯腈 | — | — | — | — | — | — | — | 0.05 | — | — | — | — | — | — | — |

续表1

| 化合物名称 | 1号 | | | 2号 | | | 3号 | | | 4号 | | | 5号 | | | % |
|------------------|----|------|------|----|------|------|----|------|------|----|------|------|------|------|------|------|
| | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | 常温 | 100℃ | 150℃ | |
| 1,1-(1,10-癸二醇)双苯 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.13 | - | - | - |
| 盐酸万古霉素 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.95 | - | - | - |
| 2,3,16,17-十八烷四酮 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.82 | - | - | - | - | - |
| 3-甲氧基苯甲醛缩氨基脲 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.83 | - | - | - | - | - |
| 海螵蛸碱 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.14 | - | - | - |
| 鹅去氧胆酸 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1.18 | - | - | - |
| 脱氢胆酸 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.68 | - |
| 脱甲氧利血平 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.61 | - | - |
| 胆甾 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.55 |

注：—未检出。

2.2.1 醇类化合物及其风味

多数醇类化合物的阈值较高，其中饱和醇对风味的贡献率较低，如2-乙基-1-己醇，而一些不饱和醇阈值较低，对马铃薯风味的贡献率较高，如1-辛烯-3-醇，相对含量在10%~20%。醇类物质是马铃薯中起关键作用的风味物质之一，醇类物质可以和酸类物质发生酯化反应，生成具有果香气味的酯类物质。醛类和醇类物质可能是在热处理中，脂肪氧合酶催化作用下在不饱和脂肪酸氧化形成过氧化物的过程中产生的^[4]，说明脂质氧化是生成特殊马铃薯风味的重要途径。马铃薯在常温时有氯乙醇存在，它可以与淀粉发生反应生成醚类物质^[5]；12,13,20-三醋酸基-佛波醇的相对含量达5.81%，是一种生理活性显著的四环二萜类化合物，含有5个羟基，对热和氧不稳定^[6]；加热处理的马铃薯顺-2-辛烯-1-醇的相对含量较高（12.81%），辛醇具有较强烈的柑橘果香；5种马铃薯均含有2-乙基-1-己醇，有类似蘑菇的味道；宁波产地的1号和2号马铃薯均含有自于亚油酸的1-戊醇；定西产的3、4、5号马铃薯都含有1-辛烯-3-醇，它是一种亚油酸的氢过氧化物的降解产物，有类似蘑菇的香气^[7]。

2.2.2 醛类化合物及其风味

醛类化合物是马铃薯起关键作用的风味物质之一，其阈值通常比其他化合物的阈值低，可能来源于不饱和脂肪酸氧化后形成过氧化物的裂解。随着温度的升高，亚油酸及亚麻酸在脂肪氧合酶的作用下生成醛类及烯醛类物质^[4]，种类和含量均有所增加。己醛具有青草味^[7]，壬醛具有强烈的甜橙气息和类似炒花生的香气，癸醛具有甜味的花香，庚醛^[8]具有强烈的油脂气味，苯乙醛具有浓郁玉簪花香气^[9]，2-甲基-丁醛具有甜味和果香味^[7]。3~4个碳原子的醛具有强烈的刺激性风味，5~9个碳原子的醛具有清香、油香、脂香风味，分子质量较高的醛具有橘子皮似的风味^[10]。此外，不饱和醛大多具有愉快的气味^[11]，3-甲基-丁醛具有愉快的水果香气^[12]，苯甲醛具有烤花生、杏仁、坚果和水果香^[13]。

2.2.3 烃类化合物及其风味

支链的烷烃对马铃薯的风味有影响^[11]。芳香族烃类

可能是由马铃薯细胞中还原糖降解产生的，含量较少，但是有些是形成杂环化合物的重要中间体^[14]，含量较高的有甲苯、邻二甲苯、芳香类化合物少数阈值较低，其他普遍阈值较高，对风味贡献不大^[11]。烃类化合物的种类随着温度的升高而减少，芳香族烃类和烯烃类存在于温度较低阶段，烯烃类风味独特，柠檬烯有新鲜橙子香气及柠檬香气^[15]，具有令人愉快的、新鲜的甜味，是一种阈值较低的“活性气味物质”^[16]。

2.2.4 酮类化合物及其风味

酮类化合物通常具有特殊的香气，对马铃薯风味的贡献率较大。酮类可能是由于脂肪酸的热氧化或降解而产生的^[17]，多数的酮类物质具有清香气味^[10]，有花香和果香，香味优异持久^[18]。2,3-辛二酮具有奶香味，带有甜的奶油香，油脂香以及较浓的果甜香味^[19]，6-甲基-5-庚烯-2-酮具有柠檬草和乙酸异丁酯般的香气^[16]，烯酮类化合物可能是在加热过程中生成的脂质氧化的产物^[12]。

2.2.5 呋喃类化合物及其风味

加热处理后，呋喃类化合物大量产生，主要有2-正丁基呋喃、2-戊基呋喃、反-2-(2-戊烯基)呋喃，呋喃类化合物来源于氨基酸与还原糖间的美拉德反应以及氨基酸的热分解反应，硫胺素的降解也能产生数量众多的呋喃化合物^[10]，它们大都具有很强的肉香味以及极低的香气阈值，几乎存在于所有的食品香味中，2-戊基呋喃具有类火腿香味^[20]，对马铃薯特殊的挥发性风味起到了重要作用。

2.2.6 酯类化合物及其风味

酯类化合物一般具有令人愉快的水果香气或酒香味^[21]，可改善食品风味。甘油三亚油酸酯具有抗肿瘤活性^[22]，芳樟酯具有清香气味，是薰衣草油的主要有效成分^[23]。短链酯常温条件下挥发性较强且阈值较低，对风味具有重要的贡献作用^[24]，水杨酸甲酯有特有的冬青油的香气^[25]，乙酸丁酯具有类似于菠萝味的水果香^[11]。

2.2.7 其他类化合物

醚类、碱类、甙类、酰胺类、吡啶类、苯酚、甲氧基-苯基-胍等属于其他类的化合物。甲氧基-苯基-胍是一类含氮化合物，其具有霉味、肉香^[26]，苯醚有可能是醇与淀粉发生醚化产生的^[5]。糖苷生物碱是马铃薯中有毒性的天然成分，马铃薯贮藏不当，会出现发芽，或块茎出现紫绿色，或芽眼腐烂等影响其使用价值的状况出现，此时马铃薯中的糖苷类生物碱的含量是新鲜马铃薯的50倍左右^[27]。

3 结论

电子鼻可以鉴定不同产地的马铃薯。HS-SPME-GC-MS联用仪鉴定出2-戊烷基-呋喃、长链烷烃、苯乙醛为1

号马铃薯的特征挥发性物质；2-戊烷基-呋喃、2,2,3,3-四甲基丁烷、2-辛醇、苯乙醛、油酸-3-（十八烷氧基）-丙基酯为2号马铃薯的特征挥发性物质；1-辛烯-3-醇、3-甲基-醋酸-1-丁醇、甲苯、2-甲基-丁醛、苯乙醛、甲酸-2-乙基己酯、碳酸-异丁基-2-乙基己酯、2-戊烷基-呋喃为3号马铃薯的特质挥发性物质；1-辛烯-3-醇、3-甲基-醋酸-1-丁醇、碳酸-异丁基-2-乙基己酯、水杨酸甲酯、2-戊烷基呋喃为4号马铃薯的特征挥发性物质；1-辛烯-3-醇、水杨酸甲酯、2-戊烷基呋喃、3-甲基醋酸-1-丁醇为5号马铃薯的特征挥发性物质。马铃薯品种不同，主要的挥发性成分种类及其相对含量有差异，从产地角度分析，不同产地的马铃薯挥发性成分也有差异。

参考文献：

- [1] 陆占国, 董艳, 封丹. 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱分析马铃薯茎叶中挥发性成分[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(6): 113-115. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2007.06.033.
- [2] 林宇华. 天然海鲜风味土豆泥的工艺研究[J]. 中国调味品, 2015, 40(7): 120-123. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2015.07.028.
- [3] 候飞娜, 木泰华, 孙红男, 等. 不同品种马铃薯全粉蛋白质品质评价[J]. 食品科技, 2015, 40(3): 49-56. DOI:10.13684/j.cnki.spkj.2015.03.020.
- [4] PETERSEN M A, POLL L, LARSEN L M. Identification of compounds contributing to boiled potato off-flavour (POF)[J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 1999(32): 32-40. DOI:10.1006/fstl.1998.0506.
- [5] 徐立宏, 杨连生, 张本山. 淀粉与2-氯乙醇醚化反应的研究[J]. 材料导报, 2007, 21(1): 152-154. DOI:10.3321/j.issn:1005-023X.2007.01.040.
- [6] 郭虎, 彭飞, 马廉举, 等. RP-HPLC测定巴豆种仁中佛波醇的含量[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 801-805.
- [7] 唐秋实, 刘学铭, 池建伟, 等. 不同干燥工艺对杏鲍菇品质和挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 25-30. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201604005.
- [8] IGLESIAS J, MEDINA I, BIANCHI F, et al. Study of the volatile compounds useful for the characterisation of fresh and frozen-thawed cultured gilthead sea bream fish by solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2009, 115(4): 1473-1478. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.01.076.
- [9] 校大伟, 成春雷, 张金, 等. 苯乙醛合成研究进展[J]. 化学试剂, 2008, 30(12): 899-902. DOI:10.3969/j.issn.0258-3283.2008.12.007.
- [10] 郇延军, 周光宏, 徐幸莲. 酯类物质在火腿风味形成中的作用[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 186-190. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2004.01.050.
- [11] 杨少玲, 杨贤庆, 陈胜军, 等. 顶空固相微萃取-气质联用法分析麒麟菜中的挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 97-106. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.04.010.
- [12] 金燕, 杨荣华, 周凌霄, 等. 蟹肉挥发性成分的研究[J]. 中国食品学报, 2011, 11(1): 233-238. DOI:10.3969/j.issn.1009-7848.2011.01.035.
- [13] VEJAPHAN C Y H, WILLIAMS S S, AND J E M. Volatile flavor components in thermally processed Louisiana red swamp crayfish and blue crab[J]. American Chemical Society, 1989, 4(9): 386-395. DOI:10.1021/bk-1989-0409.ch036.
- [14] 杨妍, 王黎瑾, 马晓军. 马铃薯泥挥发性风味物质研究[J]. 食品科技, 2007, 32(2): 100-105. DOI:10.3969/j.issn.1005-9989.2007.02.027.
- [15] 王恺, 慕妮, 李亮, 等. 不同发酵剂对发酵香肠挥发性风味物质的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(14): 177-181.
- [16] SPEZIALE M, VÁZQUEZ-ARAÚJO L, MINCIONE A, et al. Volatile composition and sensory analysis of Italian gianduja torrone[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(10): 1605-1613. DOI:10.1002/jsfa.3987.
- [17] HEATH H. Flavor and its study[M]. New York: AVI Publishing Co., 2003: 71-111.
- [18] 麦雅彦, 杨锡洪, 连鑫, 等. SDE/GC-MS测定南美白对虾的挥发性香气成分[J]. 现代食品科技, 2014, 30(1): 206-210.
- [19] 洪伟. 奶香型香料2,3-辛二酮的合成[J]. 香料香精化妆品, 2007, 35(1): 1-3. DOI:10.3969/j.issn.1000-4475.2007.01.001.
- [20] CALKINS C R, HODGES J M. A fresh look at meat flavor[J]. Meat Science, 2007, 77(1): 63-80. DOI:10.1016/j.meatsci.2007.04.016.
- [21] 卢静茹, 张如, 吴佳, 等. HS-SPME-GC-MS联用分析美国巴旦木香气成分[J]. 食品科学, 2015, 36(2): 120-125. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201502023.
- [22] REN J J, YU X P, ZHANG B, et al. Comparing of glyceol trioleate in semen coicis of different provenances[J]. Modern Chinese Medicine, 2011, 13(4): 15-17.
- [23] 张伟. 气相色谱法测定薰衣草油中芳樟醇和乙酸芳樟酯含量[J]. 药物鉴定, 2010, 19(6): 29-30. DOI:10.3969/j.issn.1006-4931.2010.06.023.
- [24] SUN W, ZHAO Q, ZHAO H, et al. Volatile compounds of Cantonese sausage released at different stages of processing and storage[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 319-325. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.12.031.
- [25] 李琛, 张雪寒, 黄英. 狗牙腊梅鲜花精油香气组分鉴定与分析[J]. 食品工业科技, 2016, 37(2): 54-59. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.02.002.
- [26] 孙玉亮, 王颜. HS-SPME/GC-MS分析发酵前后扇贝豆酱中的香气成分[J]. 中国酿造, 2010, 29(11): 156-159.
- [27] 余静. 马铃薯糖苷生物碱的提取与纯化[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010: 6.