



刘兴丽,丁江涛,何基宏,等. 无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物 HS-SPME 萃取条件优化与应用[J]. 轻工学报,2021,36(3):1-11.

LIU X L, DING J T, HE J H, et al. Optimization and application of HS-SPME extraction conditions of volatile flavor compounds from gluten-free potato steamed bread[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(3): 1-11.

DOI:10.12187/2021.03.001

中图分类号:TS201.1 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2021)03-0001-11

# 无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物 HS-SPME 萃取条件优化与应用

## Optimization and application of HS-SPME extraction conditions of volatile flavor compounds from gluten-free potato steamed bread

刘兴丽<sup>1,2,3</sup>, 丁江涛<sup>1</sup>, 何基宏<sup>1</sup>, 沈力<sup>1</sup>, 尚紫博<sup>1</sup>, 冯志强<sup>2</sup>,  
木泰华<sup>3</sup>, 张华<sup>1</sup>

LIU Xingli<sup>1,2,3</sup>, DING Jiangtao<sup>1</sup>, HE Jihong<sup>1</sup>, SHEN Li<sup>1</sup>, SHANG Zibo<sup>1</sup>,  
FENG Zhiqiang<sup>2</sup>, MU Taihua<sup>3</sup>, ZHANG Hua<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001;

2. 三全食品股份有限公司, 河南 郑州 450000;

3. 中国农业科学院 农产品加工研究所, 北京 100193

1. College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. Sanquan Foods Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;

3. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China

### 关键词:

无麸质马铃薯馒头;  
挥发性风味化合物;  
响应面法; 顶空固相  
微萃取

### Key words:

gluten-free potato  
steamed bread;  
volatile flavor  
compounds;  
response surface  
methodology; HS-SPME

**摘要:**以无麸质马铃薯馒头为研究对象,在选定萃取头的基础上,通过响应面法优化无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物顶空固相微萃取(HS-SPME)的萃取条件,结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术检测并分析无麸质马铃薯馒头制作过程中的挥发性风味化合物。结果表明: DVB/CAR/PDMS 萃取头适用于无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物的萃取;最佳 HS-SPME 萃取条件为样品质量 2.42 g, 萃取时间 60 min, 萃取温度 50 °C, 该条件下挥发性风味化合物总峰数和单位质量样品峰面积分别为 38 个和  $7.75 \times 10^7$ ; 在无麸质马铃薯馒头制作过程中,共检测到 69 种挥发性风味化合物,且随着发酵时间的延长,挥发性风味化合物的数量显著增加,尤其是醇类、酸类和酯类化合物,此外,吡嗪类化合物的数量在蒸煮过程中也显著增加。

收稿日期:2021-02-27

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(31801578)

作者简介:刘兴丽(1987—),女,河南省新乡市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为速冻食品加工与安全控制。

通信作者:张华(1975—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为速冻食品加工与安全控制。

**Abstract:** The extraction conditions of headspace solid phase microextraction (HS-SPME) of volatile flavor compounds from gluten-free potato steamed bread were optimized by response surface methodology based on the selection of extraction fibers. Meanwhile, composition of volatile components during the gluten free steamed bread processing was analyzed by HS-SPME and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results showed that the extraction fiber of DVB/CAR/PDMS was suitable for the extraction of volatile flavor compounds from gluten-free potato steamed bread. The optimal SPME parameters were sample weight 2.42 g, extraction time 60 min, and extraction temperature 50 °C, the peak number and peak area/weight under the optimal conditions were 38 and  $7.75 \times 10^7$ , respectively. In the process of making gluten-free potato steamed bread, a total of 69 volatile flavor compounds were detected, and the number increased significantly with the fermentation time increasing, especially the content of alcohols, acids and esters. Moreover, pyrazines content increased significantly during steaming process.

## 0 引言

麸质即面筋蛋白,主要包括麦谷蛋白和醇溶蛋白.部分人群对小麦粉麸质不耐受,易引发自身免疫疾病,常见的如乳糜泻(Celiac Disease, CD),这大约影响到0.2%~1%的世界人口<sup>[1]</sup>.目前,长期食用无麸质食品(Gluten-free Food, GFF)是能有效解决麸质不耐受问题的方法之一<sup>[2]</sup>.

马铃薯作为世界第四大主食,在日常饮食中的占比逐渐增大.马铃薯除含有淀粉和蛋白质外,还含有一些有利于人体健康的植物化学物质,如酚类、黄酮类、多胺类及类胡萝卜素<sup>[3]</sup>,且在较低温度和大气压下蒸制不会形成丙烯酰胺<sup>[4]</sup>.此外,马铃薯蛋白的营养指数可与鸡蛋蛋白相媲美,具有安全和非过敏性的优点,可用于纯素食和无麸质饮食的制作.馒头营养丰富、食用方便,是我国传统主食之一.以马铃薯为原料制作的无麸质马铃薯馒头缺乏面筋蛋白,面团内部不易形成有效的网络结构,使得馒头易塌陷、品质劣、风味差,目前大部分研究多关注无麸质马铃薯馒头理化品质的提高,而对无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物检测方法的研究鲜有报道<sup>[5]</sup>.

顶空固相微萃取(HS-SPME)是一种简便、低成本、无溶剂、较灵敏的风味化合物分析技

术,适用于宽沸点范围的挥发性风味化合物的分析,该技术已广泛用于多种食品挥发性化合物的测定.影响HS-SPME效果的因素有萃取头、萃取时间、萃取温度、样品量等<sup>[6]</sup>.基于此,本研究拟以无麸质马铃薯馒头为研究对象,利用响应面法优化其挥发性风味化合物的HS-SPME萃取条件,并结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,检测无麸质马铃薯馒头制作过程中挥发性风味化合物的变化,分析其变化规律,以期改善无麸质马铃薯馒头的弱香气,为无麸质发酵制品的进一步开发与研究提供理论参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与试剂

新鲜马铃薯(品种:Shepody),中国农业科学院蔬菜花卉研究所提供;酵母,安琪酵母有限公司产;黄原胶,河南金诚生物科技有限公司产;蛋清蛋白,蛋白质质量分数为84.3%(如无特指,文中百分数均为质量分数),河北同和生物制品有限公司产;海藻糖,广州亿宝莱生物科技有限公司产.以上试剂均为食品级.

### 1.2 主要仪器与设备

BG2-70型电热鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司医疗设备厂产;5KSM150PS型搅拌机,美国KitchenAid公司产;Agilent7890A-

5975C 型气相色谱 - 质谱联用仪,美国安捷伦公司产;DVB/CAR/PDMS(50/30  $\mu\text{m}$ )、PDMS/DVB(65  $\mu\text{m}$ )、PDMS(65  $\mu\text{m}$ )、PEG(60 mm)4 种萃取头,美国 Supelco 公司产。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 马铃薯粉的制备** 将马铃薯削皮、洗涤、切片,浸泡于体积分数为 0.5% 的柠檬酸护色液中 30 min,于 50  $^{\circ}\text{C}$  干燥箱中烘干后,研磨成粉,过 100  $\mu\text{m}$  筛,得到粒径均匀的马铃薯粉。该马铃薯粉中的淀粉、蛋白质、脂肪、膳食纤维和灰分的质量分数分别为 68.78%、9.97%、1.43%、6.08% 和 0.26%。

**1.3.2 无麸质马铃薯馒头的制作** 根据 A. Y. Aregbe<sup>[7]</sup> 的方法制备无麸质马铃薯馒头,并稍作修改。无麸质马铃薯馒头由马铃薯粉和以马铃薯粉为基础的 4.84% 预糊化马铃薯粉、1.68% 黄原胶、5.87% 蛋清蛋白、69.69% 水、1.00% 酵母和 0.50% 海藻糖组成。在混合面团之前,将酵母预溶于 30  $^{\circ}\text{C}$  温水中,静置 10 min。在搅拌机中以 2 档转速混合上述成分 10 min,然后将面团分成每份 100 g,在温度 30  $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 85% 的恒温恒湿箱中发酵 60 min 后取出,整形,于蒸锅中蒸制 30 min,即得无麸质马铃薯馒头。

**1.3.3 不同萃取头对无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物检测的影响** 采用 HS-SPME 技术萃取无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物,采用 GC-MS 技术检测 4 种不同萃取头萃取的无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物。

HS-SPME 条件:取 2 g 样品放入 12 mL 顶空瓶中,于 60  $^{\circ}\text{C}$  条件下水浴 20 min,将 4 种萃取头于进样口 270  $^{\circ}\text{C}$  活化 30 min 后,插入顶空瓶并保持在样品上方 10 mm,萃取 60 min;萃取结束后,手动进样,进样口 250  $^{\circ}\text{C}$  解吸 3 min。

GC 条件:HP-5 毛细管柱(30 m  $\times$  250  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ),载气为 He,恒定流量为 1.3 mL/min;升温程序为起始温度 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 3.5 min,

以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升到 90  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 12  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升到 220  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 7 min,最后以 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升到 245  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 3 min;进样口温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ 。

MS 条件:采用全扫描模式采集信号,电离方式为 EI,发射电流为 200  $\mu\text{A}$ ,电子轰击能量为 72 eV,接口温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ,离子源温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ ,质谱扫描范围( $m/z$ )为 33 ~ 495 amu。

**1.3.4 响应面优化试验设计** 采用响应面法对无麸质马铃薯馒头的 HS-SPME 萃取条件进行优化,评价样品质量( $X_1$ ),萃取时间( $X_2$ )和萃取温度( $X_3$ )3 个 HS-SPME 参数对挥发性风味化合物萃取效果的影响。基于三因素中心复合设计(Central Composite Design, CCD),共设计 20 种优化方式。采用以下方程式得到编码值和未编码值之间的对应关系:

$$x_i = (X_i - X_0) / \Delta X_i$$

式中, $x_i$  是变量的编码值, $X_i$  是变量的实际值, $X_0$  是  $X_i$  在中心点的实际值, $\Delta X_i$  是阶跃变化值。

响应面自变量因素编码和水平见表 1。

表 1 响应面自变量因素编码和水平表  
Table 1 Factors encoding and levels table in response surface methodology

水平	因素		
	$X_1/\text{g}$	$X_2/\text{min}$	$X_3/^{\circ}\text{C}$
-1	1	20	30
0	2	40	45
1	3	60	60

整个设计共 20 个试验,包括 14 个阶乘试验和 6 个中心点的重复试验。所有试验均随机进行,以尽量减少系统误差造成结果中无法解释的变化。试验结果符合以下回归方程<sup>[8]</sup>:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

式中, $Y$  是预测的响应值, $\beta_0$  是模型常数, $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$  是线性项常数, $\beta_{11}$ 、 $\beta_{22}$ 、 $\beta_{33}$  是平方项常数,

$\beta_{12}$ 、 $\beta_{13}$ 、 $\beta_{23}$ 是相互作用项常数,  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  是自变量.

方差分析可给出回归模型的拟合优度和参数估计的显著性. 使用 Design-Expert Version 8 进行模型生成、模型适当性测试和等高线图的生成. 以挥发性风味化合物的总峰数和单位质量样品的峰面积为响应值, 确定最佳 HS-SPME 萃取条件.

**1.3.5 无麸质马铃薯馒头制作过程中挥发性风味化合物的变化** 在最佳 HS-SPME 萃取条件的基础上, 进一步研究不同样品(马铃薯粉(F)、无麸质马铃薯面团(D)、20 min 发酵面团(F20)、40 min 发酵面团(F40)、60 min 发酵面团(F60)、10 min 蒸制面团(H10)、20 min 蒸制面团(H20)、30 min 蒸制面团(H30))中的挥发性风味化合物, 了解从马铃薯粉到无麸质马铃薯馒头蒸制过程中的挥发性风味化合物变化, 以改善无麸质马铃薯馒头的弱香气.

**1.3.6 数据处理与分析** 上述实验均重复进行 3 次, 结果以(平均值 ± 标准差)表示. 使用 SPSS 和 Origin8.5 软件进行数据分析并作图, 单因素方差分析通过 Duncan 多重比较法进行显著性检验 ( $P < 0.05$ ). 挥发性风味化合物经计算机检索并同时与其本身数据库 NIST11.LIB 进行匹配, 仅研究匹配度大于 80 的挥发性风味化合物, 同时采用面积归一法对其进行定量分析.

## 2 结果与分析

### 2.1 不同萃取头对无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物检测的影响分析

由于极性不同, HS-SPME 萃取头的类型对挥发性风味化合物的萃取效果不同, 因此其对 HS-SPME 的分析结果至关重要. 无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物的 GC-MS 分析图如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 不同萃取头对无麸质马

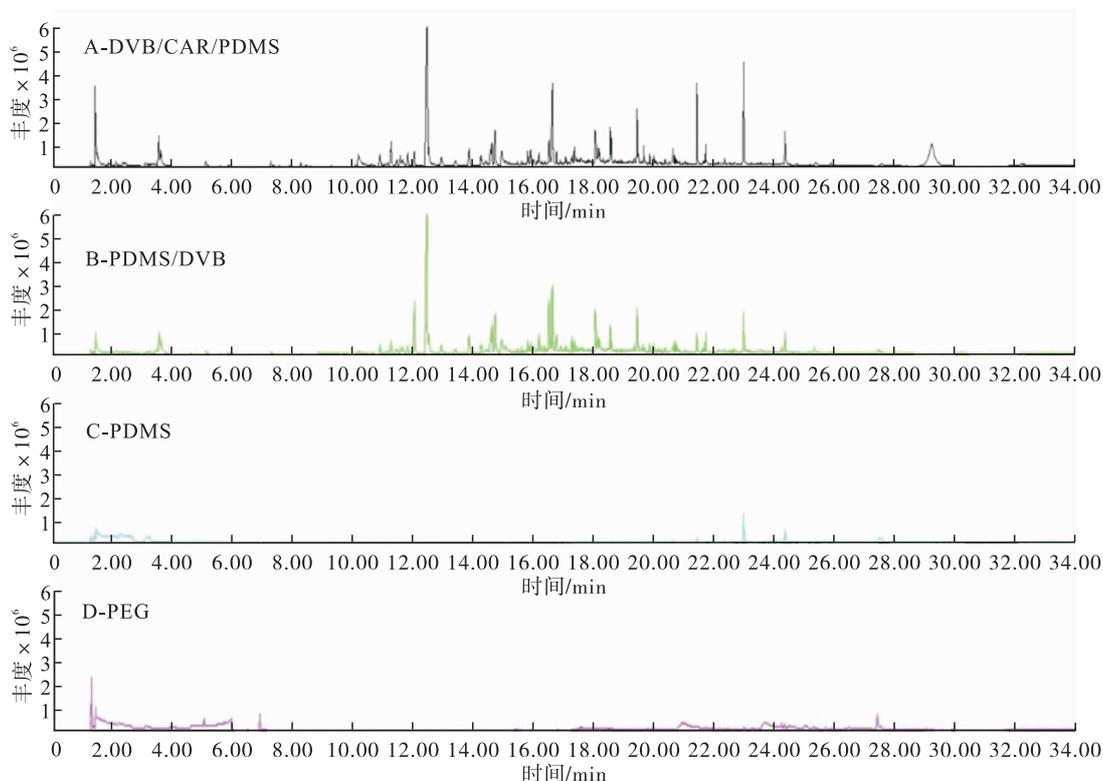
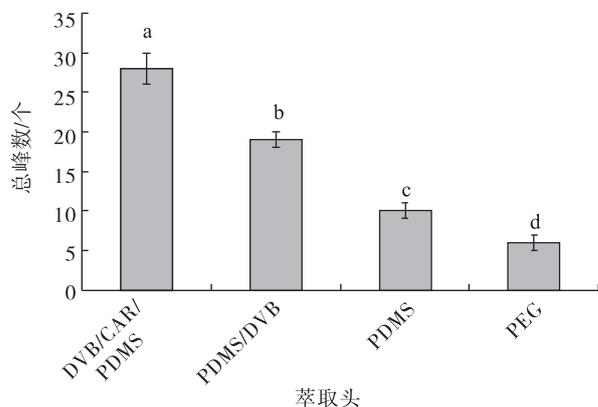


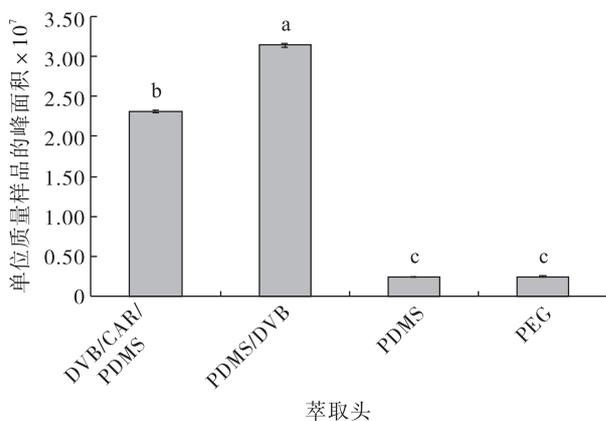
图 1 无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物的 GC-MS 分析图

Fig. 1 GC-MS analysis of aroma compounds from gluten-free potato steamed bread

铃薯馒头挥发性风味化合物均有显著影响.不同萃取头对挥发性风味化合物的总峰数和单位质量样品峰面积的影响如图 2 所示.由图 2 可以看出,对挥发性风味化合物的总峰数而言,使用 DVB/CAR/PDMS 萃取头得到的色谱总峰数最多(为 28 个),其次是 PDMS/DVB 萃取头(为 19 个)、PDMS 萃取头(为 10 个)和 PEG 萃取头(为 6 个);对单位质量样品的峰面积而言,PDMS/DVB 萃取头得到的单位质量样品的峰面积最大(为  $3.14 \times 10^7$ ),其次是 DVB/CAR/PDMS 萃取头(为  $2.31 \times 10^7$ )、PEG 萃取头(为  $2.48 \times 10^6$ )和 PDMS 萃取头(为  $2.40 \times 10^6$ ).



a) 对挥发性风味化合物总峰数的影响



b) 对单位质量样品峰面积的影响

图 2 不同萃取头对挥发性风味化合物总峰数和单位质量样品峰面积的影响

Fig. 2 Effect of different fibers on the total peak number of volatile flavor compounds and the peak area per unit mass of the sample

不同极性的萃取头会影响挥发性风味化合物的萃取,如 CAR/PDMS 可以更好地萃取早期洗脱的风味化合物和吡嗪,而 DVB/CAR/PDMS 可以更好地萃取大多数亲水性风味化合物(如呋喃和吡喃衍生物)<sup>[9]</sup>. DVB/CAR/PDMS 萃取头所萃取的挥发性风味化合物具有较多的峰数,且其对无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物较敏感.因此, DVB/CAR/PDMS 萃取头适用于无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物的萃取,这与 C. W. Ho 等<sup>[10]</sup>的研究结果一致.综上所述,对于无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物萃取条件的响应面优化使用 DVB/CAR/PDMS 萃取头.

## 2.2 响应面优化试验结果分析

响应面优化的设计方案和试验结果见表 2.

表 2 响应面优化的设计方案和试验结果

Table 2 Design approach and experimental result of response surface methodology

试验号	因素			挥发性风味化合物的总峰数/个	单位质量样品的峰面积 × 10 <sup>7</sup>
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>		
1	-1	0	0	24	4.12
2	0	0	0	32	6.47
3	0	1	0	32	7.74
4	0	0	0	29	6.18
5	1	-1	1	24	3.56
6	0	-1	0	23	6.71
7	1	1	1	36	5.56
8	0	0	1	27	4.99
9	0	0	0	32	6.29
10	-1	1	1	25	5.95
11	1	0	0	35	4.25
12	0	0	0	30	6.05
13	0	0	-1	25	4.26
14	0	0	0	30	6.10
15	0	0	0	30	6.10
16	-1	-1	1	14	3.22
17	-1	-1	-1	17	3.27
18	1	-1	-1	22	3.27
19	-1	1	-1	19	4.45
20	1	1	-1	27	3.67

由表2可得在设计点的挥发性风味化合物总峰数( $Y_1$ )和单位质量样品峰面积( $Y_2$ )的试验值,应用响应面回归分析后,预测模型由以下二次多项回归方程表示。

$$Y_1 = -21.56364 + 3.04545X_1 + 0.37227X_2 + 1.36121X_3 + 0.025X_1X_2 + 0.066667X_1X_3 + 6.66667 \times 10^{-3}X_2X_3 - 0.63636X_1^2 - 6.59091 \times 10^{-3}X_2^2 - 0.018384X_3^2$$

$$Y_2 = -9.51142 \times 10^7 + 7.32723 \times 10^7X_1 - 2.42718 \times 10^6X_2 + 5.26717 \times 10^6X_3 - 94069.375X_1X_2 + 61425.83333X_1X_3 + 13112.125X_2X_3 - 1.82495 \times 10^7X_1^2 + 29900.04545X_2^2 - 62480.36364X_3^2$$

回归模型的方差分析见表3。响应面设计方差分析中的 $P$ 值和构建模型中的变量系数可以反映变量对响应指标的影响程度, $P$ 值越小、系数越大,相应变量对响应指标的影响越大<sup>[11]</sup>。由表3可知, $Y_1$ 的预测系数 $R^2$ 值为0.9627,表明 $Y_1$ 总变化中的96.27%归因于自变量; $Y_2$ 的预测系数 $R^2$ 值为0.9790,表明该模型预测的单位质量样品峰面积与实验数据一致性很高。 $Y_1$ 和 $Y_2$ 两个模型的失拟项均不显著,

表3 回归模型的方差分析

Table 3 Analysis of variance in regression model

差异来源	$P$ 值	
	挥发性风味化合物总峰数	单位质量样品峰面积
对照	<0.0001	<0.0001
$X_1$	<0.0001	0.2731
$X_2$	<0.0001	<0.0001
$X_3$	0.0012	<0.0001
$X_1X_2$	0.2387	0.0225
$X_1X_3$	0.0311	0.2163
$X_2X_3$	0.0005	0.0002
$X_1^2$	0.3718	<0.0001
$X_2^2$	0.0031	<0.0001
$X_3^2$	0.0001	<0.0001
失拟项	0.6485	0.2174
预测系数 $R^2$	0.9627	0.9790

表明两个模型均拟合良好。挥发性风味化合物总峰数的回归系数分析结果表明,对挥发性风味化合物影响最大的变量是 $X_1$ ,其次是 $X_2$ , $X_3^2$ , $X_2X_3$ , $X_3$ , $X_2^2$ ,影响均非常显著( $P < 0.01$ ); $X_1X_3$ 的相互作用项影响显著( $P < 0.05$ );其他项( $X_1X_2$ 和 $X_1^2$ )影响均不显著( $P > 0.05$ )。而单位质量样品峰面积的回归系数分析结果表明,对挥发性风味化合物影响最大的变量是 $X_2$ ,其次是 $X_3$ , $X_1^2$ , $X_2^2$ , $X_3^2$ , $X_2X_3$ ,影响均极显著( $P < 0.001$ ); $X_1X_2$ 的相互作用项影响显著( $P < 0.05$ );其他项( $X_1X_3$ 和 $X_1$ )则影响均不显著( $P > 0.05$ )。

## 2.3 响应面模型与等高线图分析

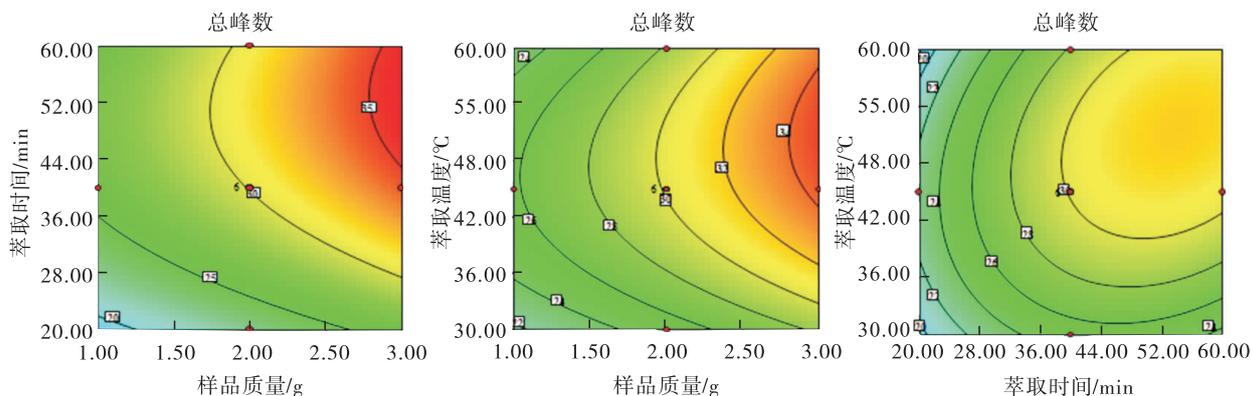
### 2.3.1 挥发性风味化合物总峰数变量之间的交互作用分析

响应面等高线图由回归方程的图形表示,可用于反映两个变量的交互作用,而将其他自变量均保持在零编码级别<sup>[12]</sup>。不同HS-SPME参数对挥发性风味化合物总峰数交互作用的等高线图如图3所示。由图3a)可以看出,当萃取温度固定为0时,随着样品质量和萃取时间的增加,总峰数在较低范围内增加,而在较高范围内减少。这表明,在样品质量较小且萃取时间较短的情况下,某些目标风味化合物难以被检测。但在样品质量较大或萃取时间较长的情况下观察到了相反过程,这可能是由于萃取头的吸附位点被高挥发性风味化合物所取代,且使这些化合物的浓度增加。由图3b)可以看出,当萃取时间固定为0时,随着样品质量和萃取温度的增加,总峰数由22个增加到34个,在高温下尤为明显。萃取温度是提高萃取率的一个重要参数,有助于将样品中的被分析物释放到顶空中。一般来说,加热能够为被分析物的分子提供能量,克服使其与基质相连的能量屏障,增强传质过程,增加被分析物的蒸汽压力,从而促进被分析物释放到顶空中<sup>[13]</sup>。由图3c)可以看出,当样品质量固定为0时,萃取时间和

萃取温度对挥发性风味化合物总峰数的交互作用类似于图 3b)。在一定范围内,总峰数随萃取时间和萃取温度的增加而增加,这可能是由于萃取时间和萃取温度可影响挥发性风味化合物的释放量,但当萃取时间和萃取温度继续增加时,萃取头吸附被分析物的能力会降低.因此,应平衡 HS-SPME 参数及萃取头的吸附能力,以达到最佳的萃取效果<sup>[14]</sup>.

**2.3.2 单位质量样品峰面积变量之间的交互作用分析** 不同 HS-SPME 参数对单位质量样品峰面积交互作用的等高线图如图 4 所示.由

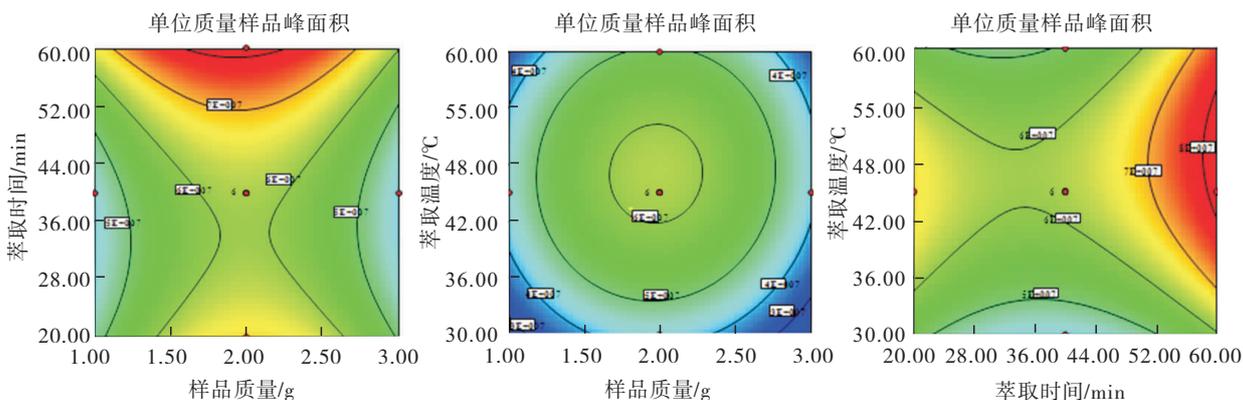
图 4a)可以看出,当萃取温度固定为 0 时,随着样品质量和萃取时间的增加,单位质量样品峰面积在较低范围内迅速增加,但随两参数的进一步增加而下降.这可能是由于较大的样品质量和较长的萃取时间有利于分析物分子占据纤维上更多的位点,然而,当所有位置均被占据后,样品质量和萃取时间的增加将不再影响萃取效率,有时还会导致解吸.该研究结果与 X. C. Song等<sup>[15]</sup>的研究结果一致.由图 4b)可以看出,当萃取时间固定为 0 时,在较低范围内,随着样品质量和萃取温度的增加,单位质量样



a) 样品质量与萃取时间的交互作用 b) 样品质量与萃取温度的交互作用 c) 萃取时间与萃取温度的交互作用

图 3 不同 HS-SPME 参数对挥发性风味化合物总峰数交互作用的等高线图

Fig. 3 Response surface contour plots of interaction effects of different HS-SPME parameters on the total peak number of volatile flavor compounds



a) 样品质量与萃取时间的交互作用 b) 样品质量与萃取温度的交互作用 c) 萃取时间与萃取温度的交互作用

图 4 不同 HS-SPME 参数对单位质量样品峰面积交互作用的等高线图

Fig. 4 Response surface contour plots of interaction effects of different HS-SPME parameters on the peak area per unit mass of the sample

品峰面积从  $3.13 \times 10^7$  增至  $7.74 \times 10^7$ 。然而, 萃取头对挥发性风味化合物的吸附在一定条件下是饱和的, 较大的样品质量和萃取温度可能导致一些挥发性风味化合物的损失。由图 4c) 可以看出, 当样品质量固定为 0 时, 萃取时间和萃取温度对单位质量样品峰面积的交互作用与图 4a) 相似。因此, 需要平衡 HS-SPME 参数, 以达到最佳的萃取效果。

## 2.4 验证实验结果分析

为了获得最大挥发性风味化合物总峰数和单位质量样品峰面积, 使用 RSM 的 Design-Expert 软件对模型进行了优化。最佳 HS-SPME 萃取条件确定为: 样品质量 2.42 g, 萃取时间 60 min, 萃取温度 50 °C。在此条件下, 挥发性风味化合物总峰数和单位质量样品峰面积分别为

38 个和  $7.75 \times 10^7$ , 与模型的预测值(分别为 36 个和  $7.65 \times 10^7$ ) 吻合, 验证了该模型的有效性和实用性。

## 2.5 无麸质马铃薯馒头制作过程中挥发性风味化合物变化分析

馒头的香气是影响顾客选择的主要指标之一。原料配方的成分会影响馒头的香气, 当使用无麸质面粉制作馒头时, 所产生的香气要比小麦粉或黑麦粉馒头弱<sup>[16]</sup>。馒头香气的形成不仅取决于原料配方, 还取决于和面、发酵、蒸煮等制作条件<sup>[17]</sup>。因此, 在最佳 HS-SPME 萃取条件下, 笔者进一步研究了无麸质马铃薯馒头制作过程中挥发性风味化合物的变化, 结果如表 4 所示。由表 4 可知, 在无麸质马铃薯馒头制作过程中, 共检测到 69 种挥发性风味化合物。在马铃薯

表 4 无麸质马铃薯馒头制作过程中挥发性风味化合物的变化

Table 4 Changes of volatile flavor compounds during the production of gluten-free potato steamed bread

类别	挥发性风味化合物 (CAS)	样品									
		RI	RI <sup>#</sup>	F	D	F20	F40	F60	H10	H20	H30
醛类	己醛(66-25-1)	794	800	*	*	*	*	*	*	*	*
	苯甲醛(100-52-7)	1010	1005	—	—	—	—	—	*	*	*
	壬醛(124-19-6)	1104	1104	*	*	*	*	*	*	*	*
	2-壬烯醛(2463-53-8)	1163	1164	—	—	—	—	*	—	—	—
	对异丙基苯甲醛(122-03-2)	1195	1192	—	*	*	*	*	*	*	*
	癸醛(112-31-2)	1204	1204	*	—	—	—	—	—	*	*
醇类	正丙醇(71-23-8)	536	539	—	—	*	*	*	*	—	—
	3-甲基-1-丁醇(123-51-3)	735	737	—	—	*	*	*	*	*	*
	2-甲基-1-丁醇(137-32-6)	739	744	—	—	*	*	*	—	—	—
	正己醇(111-27-3)	869	865	—	—	*	*	*	*	*	*
	正庚醇(111-70-6)	970	969	—	—	—	—	—	*	—	—
	1-辛烯-3-醇(3391-86-4)	978	977	*	*	*	*	*	*	*	*
	正辛醇(111-87-5)	1074	1077	—	—	*	*	*	—	—	—
	苯乙醇(60-12-8)	1114	1116	—	—	—	—	—	—	*	*
	1-壬醇(143-08-8)	1160	1159	—	—	*	*	*	—	—	—
	正癸醇(112-30-1)	1272	1267	—	—	—	—	—	—	*	—
吡嗪类	2-甲基吡嗪(109-08-0)	824	825	—	—	—	—	—	*	*	*
	2,5-二甲基吡嗪(123-32-0)	912	908	—	—	—	—	—	*	*	*
	2,3,5,6-四甲基吡嗪(1124-11-4)	1051	1053	—	—	—	—	—	—	*	*
酯类	正己酸乙酯(123-66-0)	989	997	—	—	—	—	—	—	*	*
	庚酸乙酯(106-30-9)	1075	1077	—	—	—	*	*	*	*	—
	辛酸甲酯(111-11-5)	1110	1108	—	*	*	*	*	—	*	*
	辛酸乙酯(106-32-1)	1175	1180	—	—	—	*	*	—	*	*
	壬酸甲酯(1731-84-6)	1204	1205	—	—	—	*	*	*	*	—
	辛酸烯丙酯(4230-97-1)	1263	1262	—	—	—	—	—	*	*	*

表 4(续)

类别	挥发性风味化合物 (CAS)	样品									
		RI	RI <sup>#</sup>	F	D	F20	F40	F60	H10	H20	H30
酯类	壬酸乙酯(123-29-5)	1275	1275	—	—	*	*	*	*	*	—
	丁酸庚酯(5870-93-9)	1287	1287	—	—	—	—	*	*	*	*
	癸酸甲酯(110-42-9)	1310	1309	—	*	*	*	*	*	*	*
	癸酸乙酯(110-38-3)	1370	1367	—	—	—	—	*	*	*	*
	十一酸乙酯(627-90-7)	1476	1476	—	—	—	—	*	—	—	—
	月桂酸甲酯(111-82-0)	1522	1527	—	*	—	*	*	*	*	*
	月桂酸乙酯(106-33-2)	1571	1577	—	—	*	*	*	*	*	*
	十三烷酸乙酯(28267-29-0)	1676	1676	—	—	—	—	*	—	—	—
	十四酸甲酯(124-10-7)	1729	1727	—	*	*	*	*	*	*	*
	十四酸乙酯(124-06-1)	1774	1778	—	—	—	*	*	*	*	—
	十五酸乙酯(41114-00-5)	1880	1885	—	—	*	*	*	*	*	*
	十六酸甲酯(112-39-0)	1919	1928	—	*	*	*	*	*	*	*
	9-十六碳烯酸乙酯(54546-22-4)	1955	1955	—	—	—	*	—	—	—	—
	十六酸乙酯(628-97-7)	1974	1978	—	—	*	*	*	*	*	—
	亚油酸甲酯(112-63-0)	2064	2069	—	*	*	*	*	*	*	*
	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯(7361-80-0)	2078	2079	—	—	*	*	*	*	*	*
	反式油酸甲酯(2462-84-2)	2121	—	—	*	—	—	*	—	—	—
十八酸乙酯(111-61-5)	2176	2179	—	—	—	—	*	*	—	—	
亚油酸乙酯(544-35-4)	2177	2177	—	—	*	—	*	*	*	*	
酮类	2,3-丁二酮(431-03-8)	604	604	—	*	*	*	*	*	*	*
	2-壬酮(821-55-6)	1087	1093	—	—	—	—	—	*	*	—
呋喃类	2-戊基呋喃(3777-69-3)	994	1001	—	—	*	*	*	*	*	*
	右旋萘二烯(5989-27-5)	1027	1030	*	*	*	*	*	*	*	*
烃类	十一烷(1120-21-4)	1100	1100	—	—	*	—	—	—	—	—
	十二烷(112-40-3)	1192	1200	*	—	—	—	—	—	—	—
	十三烷(629-50-5)	1300	1300	*	—	—	—	—	—	—	—
	十四烷(629-59-4)	1400	1400	*	—	—	—	—	—	—	—
	$\alpha$ -法尼烯(502-61-4)	1498	1498	*	—	—	—	—	—	—	—
	巴伦西亚橘烯(4630-07-3)	1495	1491	—	—	—	—	—	—	—	*
	十六烷(544-76-3)	1603	1600	*	—	*	—	—	—	—	—
	十七烷(629-78-7)	1700	1700	—	—	—	*	*	—	—	—
	2,6,10,14-四甲基十六烷(504-44-9)	1812	1813	*	—	—	—	*	—	—	—
二十烷(112-95-8)	2001	2000	—	—	—	*	*	—	—	—	
酸类	乙酸(64-19-7)	592	600	—	*	—	—	*	—	—	—
	己酸(142-62-1)	1073	1085	—	*	—	—	—	—	—	—
	辛酸(124-07-2)	1190	1179	—	*	—	—	—	*	*	*
	癸酸(334-48-5)	1357	1350	—	*	—	—	—	*	*	*
	月桂酸(143-07-7)	1580	1571	—	*	—	—	—	*	*	*
	肉豆蔻酸(544-63-8)	1766	1768	—	—	*	—	—	*	*	*
	十五酸(1002-84-2)	1860	1866	—	*	—	—	—	*	*	*
	棕榈酸(57-10-3)	1937	1942	—	*	*	—	—	—	—	—
	亚油酸(60-33-3)	2149	2152	—	*	*	*	*	*	*	*
	亚麻酸(506-21-8)	2125	—	—	—	—	—	—	*	*	*
	硬脂酸(57-11-4)	2170	2174	—	—	—	*	—	—	—	—

注:RI 和 RI<sup>#</sup>数据来源 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound> 和 <http://www.pherobase.com/>, \* 表示监测到某种挥发性风味化合物, — 表示未监测到某种挥发性风味化合物。

薯粉中共发现 11 种挥发性风味化合物,其中,壬醛、1-辛烯-3-醇和己醛是马铃薯粉的主要香气成分,但 1-辛烯-3-醇对无麸质马铃薯馒头的香气有负面影响.在和面过程中,挥发性风味化合物的数量增至 21 种,这可能是因为酶促反应增加了产生挥发性风味化合物的底物<sup>[18]</sup>.在发酵 20 min 时,产生了乙醇、3-甲基-1-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-丙醇和酯类物质.这些挥发性风味化合物在温和发酵中产生,并随着发酵时间的延长,其数量显著增加,特别是醇类、酸类和酯类化合物,这将改善馒头的香气.此外,随着酯类化合物的增加,醇类和酸类化合物含量降低,这主要是因为发酵过程产生的醇类与酸类化合物相互作用产生了酯类化合物.在蒸制过程中,一些挥发性风味化合物由于沸点较低,会因蒸发而出现减少或消失的现象.吡嗪类化合物的数量在蒸制过程中显著增加,这一结果与 B. Rega 等<sup>[9]</sup>的研究结果一致.此外,与无麸质玉米淀粉面团及其馒头相比,本研究发现了更多的酯类和醇类化合物<sup>[19-20]</sup>.

### 3 结论

本文以无麸质马铃薯馒头为研究对象,研究了不同萃取头对无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物检测的影响,发现 DVB/CAR/PDMS 萃取头适用于无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物的萃取.对顶空固相微萃取(HS-SPME)过程中的样品质量、萃取时间和萃取温度 3 个主要参数进行了响应面优化,得到最佳 HS-SPME 萃取条件为样品质量 2.42 g,萃取时间 60 min,萃取温度 50 ℃,该条件下挥发性风味化合物总峰数和单位质量样品峰面积分别为 38 个和  $7.75 \times 10^7$ .基于最佳 HS-SPME 萃取条件,进一步研究了无麸质马铃薯馒头制作过程中挥发性风味化合物的变化,发现在无麸质马铃薯粉馒头制作过程中,共检测到 69 种挥发性风味化合

物,且随着发酵时间的延长,挥发性风味化合物的数量显著增加,特别是醇类、酸类和酯类化合物,此外,吡嗪类化合物的数量在蒸制过程中显著增加.本文优化后的 HS-SPME 萃取条件为无麸质马铃薯馒头挥发性风味化合物的定性检测提供了一种可行方法,但 HS-SPME 技术不适用于挥发性风味化合物的定量检测.因此,动态顶空、在线监测等新方法尚有待进一步研究.此外,为提高无麸质食品的品质,适宜的制作方法、时间、温度、菌种等因素对挥发性风味化合物的影响也有待进一步的研究.

### 参考文献:

- [1] 闫丛阳,周霖.小麦麸质蛋白相关性疾病的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2019,10(7):1776.
- [2] FERREIRA S M R, DE MELLO A P, DE CALDAS ROSA DOS ANJOS, et al. Utilization of sorghum, rice, corn flours with potato starch for the preparation of gluten-free pasta [J]. Food Chemistry, 2016(191):147.
- [3] 吕美,赵月,曾文莺,等.马铃薯全粉在面条中的应用研究[J].粮油食品科技,2021,29(1):55.
- [4] ADAM B, LAU P Y B, DAVID L, et al. Acrylamide in foods: occurrence, sources, and modeling[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(3):802.
- [5] 付文慧,饶欢,田阳,等.无麸质食品现状及品质改良研究进展[J].粮食与油脂,2020,285(1):15.
- [6] DOU T X, SHI J F, LI Y, et al. Influence of harvest season on volatile aroma constituents of two banana cultivars by electronic nose and HS-SPME coupled with GC-MS [J]. Scientia Horticulturae, 2020, 265:109214.
- [7] AREGBE A Y. 发酵马铃薯中微生物的鉴定、

- 筛选及其对无麸质馒头品质的影响[D]. 北京:中国农业科学院,2019.
- [8] VAS G, VÉKEY K. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis[J]. *Biological Mass Spectrometry*, 2004, 39(3):233.
- [9] REGA B, GUERARD A, DELARUE J, et al. Online dynamic HS-SPME for monitoring endogenous aroma compounds released during the baking of a model cake[J]. *Food Chemistry*, 2008, 112(1):9.
- [10] HO C W, AIDA W M W, MASKAT M Y, et al. Optimization of headspace solid phase microextraction (HS-SPME) for gas chromatography mass spectrometry (GC-MS) analysis of aroma compound in palm sugar (*Arenga pinnata*) [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2006, 19(8):822.
- [11] NÄTHER W. Optimum experimental designs[J]. *SIAM Review*, 1994, 36:315.
- [12] 马永强, 修伟业, 黎晨晨, 等. 星点设计-响应面法优化番茄红素纳米结构脂质载体的制备[J]. *食品科学*, 2021, 42(3):121.
- [13] CAI J S, ZHU Y Y, MA R H, et al. Effects of roasting level on physicochemical, sensory, and volatile profiles of soybeans using electronic nose and HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Chemistry*, 2021, 340:127880.
- [14] PETISCA C, HENRIQUES A R, PÉREZ-PALACIOS T, et al. Assessment of hydroxymethylfurfural and furfural in commercial bakery products[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2014, 33(1):20.
- [15] SONG X C, CANELLAS E, NERIN C. Screening of volatile decay markers of minced pork by headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2021, 342:128341.
- [16] REBECCA C D, FERNANDA M C, JÉSSICA F R, et al. Effect of different gluten-free flours on the sensory characteristics of a vegan alfajor: vegan gluten-free Alfajor development[J]. *Food Science and Technology International*, 2021, 27(2):145.
- [17] 赵崢. 不同酸面对马铃薯馒头品质特性的影响及复合发酵剂的制备[D]. 北京:中国农业科学院,2019.
- [18] CHO I H, PETERSON D G. Chemistry of bread aroma: a review[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2010, 19(3):575.
- [19] JOANA P, MARIO M, JOSÉJ B, et al. Evolution of volatile compounds in gluten-free bread: from dough to crumb[J]. *Food Chemistry*, 2017, 227:179.
- [20] SOULEF B, ANA S, TERESA S, et al. Optimization of xanthan and locust bean gum in a gluten-free infant biscuit based on rice-chickpea flour using response surface methodology[J]. *Foods*, 2020, 10(1):1.