

GC-MS-O 结合 OAV 鉴定花生油特征香气成分

黄宇杏^{1,2}, 方炜聪¹, 徐纯伟³, 马颖川^{1,2}, 赵力超^{1,2*}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510000) (2. 广东省功能食品活性物重点实验室, 广东广州 510000)
(3. 广东漠阳花粮油有限公司, 广东阳江 529500)

摘要: 该研究利用气相色谱-质谱联用 (GC-MS)、气相色谱-嗅闻 (GC-O)、气味活性值 (OAV) 和香气重组对花生油的特征香气成分进行评价分析。得到顶空固相微萃取最优条件为 DVB/CAR/PDMS 萃取头、萃取温度 50 °C、萃取时间 60 min。在此条件下, 在花生油中共检测出 89 种挥发性化合物, 包括吡嗪、呋喃、醛、酚、吡咯、吡啶、酮、醇、酸、酯类等化合物。其中 GC-O 确定的香气活性化合物 32 种, 结合 OAV 分析得到特征香气成分 27 种。热榨花生油和冷榨花生油中的特征香气成分分别有 22、8 种, 共有成分为己醛、乙酸和苯甲醛。热榨花生油的特征香气成分主要为 2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、苯甲醛、乙酰基吡嗪、2,4-癸二烯醛、麦芽酚、甲基环戊烯醇酮、2-乙酰基吡咯、吡咯-2-甲醛、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚。冷榨花生油特征香气成分主要为己醛、D-柠檬烯等物质。结果预期对评价花生油的品质及优化其加工工艺具有重要意义。

关键词: 花生油; 特征香气成分; GC-MS-O; 气味活性值

文章编号: 1673-9078(2023)04-278-288

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.4.0442

Identification of Characteristic Aroma Components in Peanut Oil by GC-MS-O Combined with OAV

HUANG Yuxing^{1,2}, FANG Weicong¹, XU Chunwei³, MA Yingchuan^{1,2}, ZHAO Lichao^{1,2*}

(1.College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510000, China)

(2.Guangdong Provincial Key Laboratory Nutraceuticals and Functional Foods, Guangzhou 510000, China)

(3.Guangdong Moyanghua Cereals and Oils Co. Ltd., Yangjiang 529500, China)

Abstract: The characteristic aroma components of peanut oil were evaluated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), and aroma recombination under the optimal conditions of headspace solid-phase microextraction: a DVB/CAR/PDMS extraction head, extraction temperature of 50 °C, and extraction time of 60 min were used. Under these conditions, 89 volatile components were detected in peanut oil, including pyrazine, furan, aldehyde, phenol, pyrrole, pyridine, ketone, alcohol, acid, ester, and other compounds. Among these, 32 aroma active compounds were identified by GC-O, and 27 characteristic aroma components were identified by combining GC-O with OAV analysis. A total of 22 and 8 characteristic aroma components were observed in hot-pressed and cold-pressed peanut oil, respectively, with common components comprising hexanal, acetic acid, and benzaldehyde. The characteristic aroma components of hot-pressed peanut oil were mainly 2,6-dimethylpyrazine, 2,3-dimethylpyrazine, 2-ethyl-6-methylpyrazine, 2-ethyl-5-methylpyrazine, 2,3,5-trimethylpyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, benzaldehyde, acetylpyrazine, 2,4-decadienal, maltol, methyleclopentenolone, 2-acetylpyrrole, pyrrole-2-carbaldehyde, and 2-methoxy-4-vinylphenol, whereas those in cold-pressed peanut oil were mainly hexanal and D-limonene. The results are expected to be of great significance for evaluating the quality of

引文格式:

黄宇杏,方炜聪,徐纯伟,等. GC-MS-O 结合 OAV 鉴定花生油特征香气成分[J].现代食品科技,2023,39(4):278-288.

HUANG Yuxing, FANG Weicong, XU Chunwei, et al. Identification of characteristic aroma components in peanut oil by GC-MS-O combined with OAV [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(4): 278-288.

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 广东省科技创新专项资金 (“大专项+任务清单”) 项目 (SDZX2021031)

作者简介: 黄宇杏 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品风味化学, E-mail: 1796996092@qq.com

通讯作者: 赵力超 (1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 农业副产物综合利用, E-mail: zlc@scau.edu.cn

peanut oil and optimizing its processing technology.

Key words: peanut oil; characteristic aroma component; GC-MS-O; odor activity value

花生油是世界上五大食用植物油之一^[1], 全球年产量(2021/22)为648万t。花生油具有浓郁的香气, 其香气成分是影响感官特性和消费者购买行为的重要因素。目前, 花生油中发现超过300多种的挥发性成分, 包括吡嗪类、醛类、酯类、醇类、烃类、呋喃类、酮类等化合物, 这些物质是美拉德反应、油脂氧化和Strecker降解的产物。

近年来, 花生油香气的研究越来越多, 气相色谱-质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)技术被广泛应用到花生油挥发性物质的鉴定。段旭林等^[2]采用GC-MS分析了花生油的挥发性成分构成。仇东朝等^[3]利用GC-MS技术研究了在不同贮藏条件下花生油挥发性化合物的变化。然而, GC-MS能对挥发性物质进行定性和定量, 但不能衡量各挥发性物质对整体香气的贡献度^[4]。花生油大量的挥发性物质中只有少数物质具有香气活性, 风味活性物质单体在产品整体香气中的贡献度取决于其阈值及含量, 仅凭物质的含量无法确定单个挥发性组分对整体香气贡献的大小^[5]。这使从花生油中鉴定出特征香气成分为主要难题。而气相色谱-嗅觉测量方法(Gas Chromatography-Olfactometry, GC-O)能够有效识别风味物质, 它是一种从样品的挥发性风味化合物体系中筛选和评价香气活性化合物的有效技术, 结合了GC的分离能力和人类鼻子灵敏的嗅觉, 能够筛选出

一些代表样品特征香气的化合物^[6]。因此, 要鉴定出花生油中的特征香气成分, 须借助GC-O技术进行筛选。此外, 一些分子感官科学方法也用于鉴定香气成分如香气活性值(Odor Activity Value, OAV)和香气重组。OAV是香气成分的浓度与其阈值的比值, 能够体现该香气成分对样品整体香气的贡献^[7]。在仪器分析的基础上, 结合分子感官科学分析可以有效鉴定食品挥发性成分中的特征香气成分。然而, GC-MS-O结合OAV鉴定花生油特征香气成分的研究少有报道。

因此, 为了解花生油的特征香气成分, 本研究将HS-SPME-GC-MS、GC-O技术及OAV相结合, 首次应用于花生油香气成分的测定, 并鉴定花生油的特征香气成分, 进一步通过香气重组试验验证花生油的特征香气成分。结果预期对评价花生油的品质及优化其加工工艺参数具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

正构烷烃(C7-C40)混合标准品, 美国O2SI公司; 2-甲基-3-庚酮, Sigma公司。

热榨花生油、冷榨花生油和精炼花生油由广东漠阳花粮油有限公司提供。热榨花生油和冷榨花生油的制备工艺如图1和2所示。



图1 热榨花生油制备工艺

Fig.1 Preparation technology of hot-pressed peanut oil

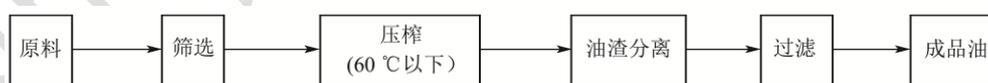


图2 冷榨花生油制备工艺

Fig.2 Preparation technology of cold-pressed peanut oil

1.2 仪器与设备

Agilent7890A-5975B 四级杆气相色谱-质谱联用仪; Gerstel ODP3 嗅闻装置; HS-SPME 手柄、HS-SPME 纤维头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、85 μm CAR/PDMS、85 μm PDMS), Supelco 公司; DB-wax 色谱柱(60 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm df); MS-H-PROT 数控定时加热磁力搅拌器,

美国 Scilogex。

1.3 实验方法

1.3.1 HS-SPME 萃取方法优化

(1) 萃取头对萃取效果影响

称取3.00g花生油样品加入1 μL质量浓度为4.08 μg/μL的2-甲基-3-庚酮于顶空进样瓶中, 在条件为萃取温度80 °C下平衡20 min后, 萃取吸附60 min,

GC 口解析 5 min, 对 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、85 μm CAR/PDMS、PDMS 四种萃取头进行筛选。

(2) 萃取温度对萃取效果影响

在采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头及其他条件不变的情况下, 分别对萃取温度 40、50、60、70、80 $^{\circ}\text{C}$ 进行考察, 确定最优萃取温度。

(3) 萃取时间对萃取效果影响

在采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头及其他条件不变的情况下, 分别对萃取时间 30、40、50、60、70 min 进行考察, 确定最优萃取时间。

1.3.2 GC-MS 方法

GC 条件: 使用 DB-wax 色谱柱(60 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm df) 于检测花生油的挥发性成分; 升温程序: 起始温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 133 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min; 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min; 以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 210 $^{\circ}\text{C}$ 保持 15 min; 载气 (He) 流速为 1.0 mL/min, 进样方式不分流。

MS 条件: 电子电离 (EI) 源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 质量扫描范围 (m/z) 为 33~500。

GC-O 条件: GC 设备上连有嗅闻仪, 嗅觉检测器接口温度为 220 $^{\circ}\text{C}$, 在嗅闻口处以 40 mL/min 速率通入湿空气。嗅闻人员由 12 位有感官评价经验的专业人员组成, 并采用相关的标准品对嗅闻人员进行培训以提高对浓香花生油气味的敏感性。评价过程中, 嗅闻人员需要快速准确地记录香气特征及嗅闻时间, 每种香气活性化合物的香气描述及时间至少由其中 6 名嗅闻人员评价一致才确定。

定性方式: ①将化合物的质谱与标准谱库 NIST14 比对匹配; ②以 C7~C40 的正构烷烃为标准, 采用与样品相同的升温程序, 根据保留时间计算检测样品化合物的保留指数即 RI, 保留指数计算见公式 (1)。

$$RI_{(x)} = 100 \times n + 100 \times \frac{TR_{(x)} - TR_{(n)}}{TR_{(n+1)} - TR_{(n)}} \quad (1)$$

式中:

$RI_{(x)}$ —物质 x 的保留指数;

$TR_{(x)}$ —物质 x 的保留时间;

$TR_{(n)}$ 和 $TR_{(n+1)}$ —分别代表 n 个烷烃碳原子和 $n+1$ 个烷烃碳原子的保留时间。

1.3.3 定量分析

采用内标法进行定量。未知挥发性物质含量按式

(2) 计算:

$$C_x = \frac{C_0 \times V_0 \times S_x}{S_0 \times m} \quad (2)$$

式中:

C_x —未知挥发性物质的含量, $\mu\text{g}/\text{g}$;

C_0 —内标物质的质量浓度, $\mu\text{g}/\mu\text{L}$;

V_0 —内标物质的进样体积, μL ;

S_x —未知挥发性物质的峰面积, AU min;

S_0 —添加的内标物质的峰面积, AU min;

m —样品质量, g。

1.3.4 OAV 值计算

以每种香气成分的浓度与相对应香气成分在油中的嗅觉阈值之比来计算 OAV。

$$OAV = \frac{C}{T} \quad (3)$$

式中:

C —样品中测得香气成分的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

T —该香气成分在油中的觉察阈值, 该阈值通过查阅文献获得, $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.3.5 香气重组验证

选择 12 名在香气描述及区分能力方面表现良好的感官评定员进行半年以上香气描述训练, 熟悉花生油样品, 对花生油进行自由描述分析, 并通过文献调研和小组讨论的形式统一描述词。最终确定坚果味、烘烤味、焦香味、焦糖味、青草味和油脂味为花生油的香气描述词。香气的强度按 5 分进行评级 (刻度为 0.5, 0 分代表不可感知, 5 分代表可强烈感知)。

在甲醇溶液中制备了所有 $OAV \geq 1$ 的香气化合物, 并按照花生油中定量测定的浓度加入到基质 (精炼花生油, 精炼花生油经评价小组和 GC-MS 鉴定确认是无味的) 中, 甲醇的含量并没有超过其在油中的气味阈值。由感官评价小组成员评价原始样品和重组样品的香气属性。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME 萃取方法优化

2.1.1 萃取头对萃取效果的影响

不同种类挥发性成分, 需要不同类型的萃取涂层进行萃取。按 1.3.1 建立的实验方法, 比较不同萃取头萃取得到的总峰个数及总峰面积, 考察了四种萃取头吸附花生油挥发性成分的能力。由图 3 可知, PDMS 的吸附效果远低于其他种类萃取头; PDMS/CAR 萃取头和 DVB/PDMS 萃取头得到的总峰面积相近; DVB/CAR/PDMS 萃取头得到的总峰面积最大、总峰个数最多, 萃取效果最佳。因此, 本实验选取 DVB/CAR/PDMS 型号萃取头。

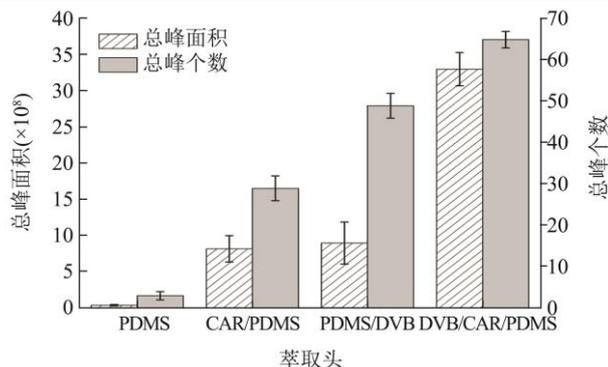


图3 不同萃取头对挥发性成分萃取效果的影响

Fig.3 Comparison of different SPME fibers on extraction of volatile components in peanut oil

2.1.2 不同萃取温度对萃取效果的影响

一般来说, 温度升高分子热运动加剧, 样品顶空的蒸汽压升高, 有利于吸附; 另一方面, 由于萃取头的涂层吸附过程是放热反应, 温度升高会使萃取头的吸附量减少^[8], 并且温度升高可能会导致新物质的生成, 造成检测结果不准确, 因此选择合适的萃取温度很重要^[9]。由图4可知, 总峰个数在50℃时达到最高, 而总峰面积在80℃时达到最高。由于温度过高会产生新的成分和测定出不宜挥发性成分, 从而影响结果。综合考虑, 将50℃设定为最佳萃取温度。

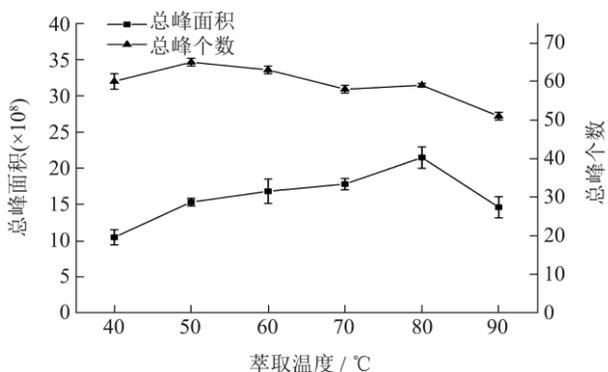


图4 不同萃取温度对挥发性成分萃取效果的影响

Fig.4 Effect of temperature on extraction of volatile components

2.1.3 不同萃取时间对萃取效果的影响

挥发性化合物在萃取头吸附达到平衡时需要时间, 且其时间会受到样品体积、萃取头涂层种类、吸附能力等因素影响^[10]。根据图5随着萃取时间的延长, 总峰个数和总峰面积呈现先升后降的趋势, 在60min达到最高。在其他条件不变的前提下, HS-SPME纤维头在顶空瓶内达到吸附与解吸的动态平衡时的吸附量最大, 说明在60min时, 花生油挥发性成分的吸附与解析已达到动态平衡, 而随着时间延长, 可能组分间发生了化学反应导致总峰个数和总峰面积下降^[11]。因此确定最佳萃取时间为60min。

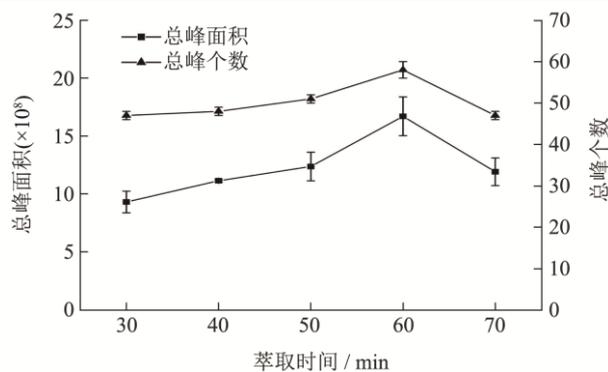


图5 不同萃取时间对挥发性成分萃取效果的影响

Fig.5 Effect of extraction time on extraction of volatile components

2.2 花生油挥发性香气成分分析

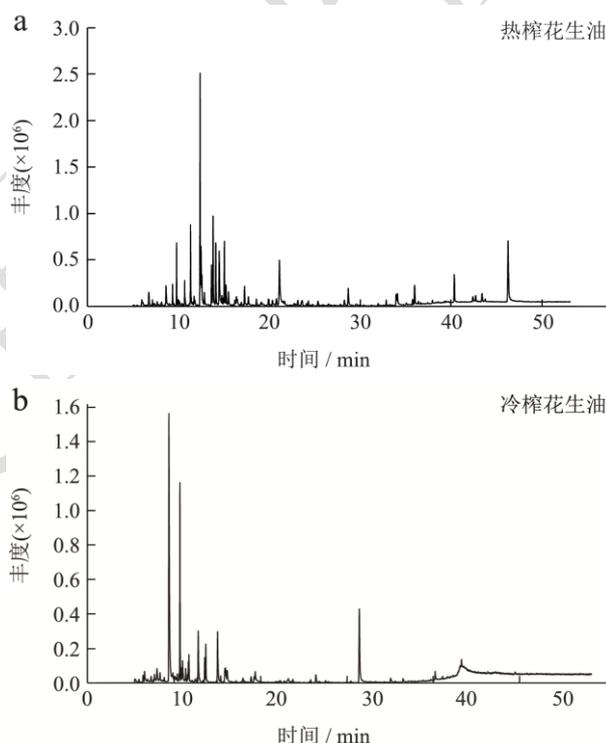


图6 花生油挥发性香气成分的总离子流图

Fig.6 Total ion chromatogram (TIC) of volatile aroma components in peanut oil

对花生油样品的挥发性香气成分进行GC-MS分析, 得到其总离子流图(图6a和6b)。扣除无法确定其化学结构、色谱柱流失产生的化合物后, 共鉴定出89种挥发性成分(表1), 包括含吡嗪、呋喃、醛、吡咯、吡啶、酮、酸、醇、酯及其他类化合物, 这些挥发性物质大多数在以前的研究中已经被检测出^[12,13]。热榨花生油和冷榨花生油样品分别鉴定出挥发性成分75、27种, 其中共有成分13种, 挥发性风味化合物的总含量分别为69.78、10.10 $\mu\text{g/g}$, 由此可见, 热榨花生油样品中挥发性物质含量和种类更加丰富, 这与加工

工艺有直接关联,主要是加热过程中由美拉德反应产生的化合物,从而赋予热榨花生油更加丰富的香气^[14]。

吡嗪类物质主要由美拉德反应生成,与 α -氨基酸、碳水化合物和 α -二羰基化合物有关,被认为是南瓜籽油和葵花籽油的重要风味物质^[15-17]。Baker等^[18]指出吡嗪对花生烘烤过程中的烘烤风味和香气有一定的影响。在冷榨花生油中未检出吡嗪类化合物,热榨花生油中吡嗪类化合物含量为43.07 $\mu\text{g/g}$,占总挥发性成分含量的61.72%。在热榨花生油中,含量较高的吡嗪类物质有2,5-二甲基吡嗪(15.64 $\mu\text{g/g}$)、2-甲基吡嗪(5.88 $\mu\text{g/g}$)、2-乙基-5-甲基吡嗪(4.75 $\mu\text{g/g}$)、2,3,5-三甲基吡嗪(3.57 $\mu\text{g/g}$)、2,6-二甲基吡嗪(4.39 $\mu\text{g/g}$)、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪(1.86 $\mu\text{g/g}$)。邓金良等^[19]研究发现2,5-二甲基吡嗪(12.28%)、2-甲基吡嗪(6.42%)和2-乙基-5-甲基吡嗪(4.37%)是吡嗪类物质中的主要成分,赋予浓香花生油烤香、类坚果香和烘焙香的风味特征,与本研究结果相似。对热榨花生油和冷榨花生油的结果可知,吡嗪类化合物的生成与加工工艺有关,赋予热榨花生油烘烤味、坚果味、爆米花味,是热榨花生油的主要香气成分。

醛类物质是不饱和脂肪酸氧化的产物,通常表现为青草、脂肪味^[8]。从表2可以看出,两组花生油样品的共有物质为戊醛、己醛、庚醛、辛醛和苯甲醛。冷榨花生油中醛类物质含量最多,含量为6.50 $\mu\text{g/g}$,占总挥发性成分含量的64.35%。热榨花生油中的醛类物质含量为4.21 $\mu\text{g/g}$,占总挥发性成分含量的6.03%。冷榨花生油中醛类含量较高的香气成分有己醛(3.89 $\mu\text{g/g}$)、辛醛(0.63 $\mu\text{g/g}$)、壬醛(0.73 $\mu\text{g/g}$)。热榨花生油中醛类含量较高的香气成分有苯甲醛(1.27 $\mu\text{g/g}$)、己醛(1.15 $\mu\text{g/g}$)。对比分析可知,醛类物质在冷榨花生油中含量明显高于热榨花生油,可能是由于小分子醛类在加热过程会参与美拉德反应生成其他物质^[20]。醛类物质在冷榨花生油中的相对含量较高,是冷榨花生油挥发性香气成分的主要组成部分,

与文献中其他植物油的研究结果一致^[21]。两种花生油都检测到了戊醛、己醛、辛醛、庚醛、苯甲醛和2-壬烯醛,它们主要赋予了花生油的青草味、杏仁味。这些小分子醛的形成途径主要有两种:一种是不饱和脂肪酸的氧化,另一种途径可能是氨基酸的Strecker降解反应^[17]。

呋喃类物质存在于多种植物油的挥发性成分中,主要由多不饱和脂肪酸氧化反应、氨基酸的降解和美拉德反应产生,一般呈焦糖味、坚果味^[22]。热榨花生油和冷榨花生油中分别检测出9、1种呋喃类物质,含量分别为4.98、0.29 $\mu\text{g/g}$,占总挥发性成分含量的7.13%、1.83%。热榨花生油中呋喃类含量较高的香气成分主要为糠醇(2.18 $\mu\text{g/g}$)。冷榨花生油中检测出的呋喃类物质有2-戊基呋喃(0.14 $\mu\text{g/g}$)。明显地,热榨花生油中的呋喃类物质高于冷榨花生油,这表明在加热过程中呋喃类化合物的含量增加。两种花生油样品中都检测出2-戊基呋喃,意味着除了2-戊基呋喃外,其他呋喃类物质可能是在加热的条件下形成。

酮类、酸类、酯类和醇类化合物脂肪酸降解代谢产生。甲基环戊烯醇酮首次被证明为对花生油香气有贡献的香气活性化合物,呈现烟熏味。两组样品中都检测出的酸类物质为乙酸、戊酸和己酸,赋予花生油以令人不愉快的酸味。与前人报道研究结果一致^[23]。虽然热榨和冷榨花生油中都鉴定出能呈现风味的酯类和醇类物质,但因其气味阈值相对较高,通常不被认为是脂肪、油脂和含脂类食物风味的重要贡献者。

同时,在花生油样品中还检测到3种酚类化合物,包括麦芽酚(1.62 $\mu\text{g/g}$)、愈创木酚(0.10 $\mu\text{g/g}$)、2-甲氧基-4-乙基苯酚(2.56 $\mu\text{g/g}$)赋予花生油以焦糖味、烟熏味,这些物质仅在热榨花生油中发现。董林均等^[24]发现4-乙基-2-甲氧基苯酚在热榨花生油中的相对含量较高,而在该物质冷榨花生油中未检出。与本研究结果相似。

表1 花生油香气成分的GC-MS和GC-O分析结果

Table 1 Analysis of the aroma components of peanut oil by GC-MS and GC-O

序号	保留时间/min	RI	物质	定性	气味描述	挥发物含量/($\mu\text{g/g}$)	
						热榨	冷榨
1	5.91	706	辛烷	RI/MS	-	-	0.10 \pm 0.02
2	5.97	821	2-甲基丙醛	RI/MS	-	0.27 \pm 0.04	-
3	6.74	919	2-甲基丁醛	RI/MS	-	0.87 \pm 0.07	-
4	7.38	983	戊醛	RI/MS	-	0.12 \pm 0.04	0.25 \pm 0.06
5	7.66	1 005	癸烷	RI/MS	-	0.14 \pm 0.01	-
6	8.15	1 077	二甲基二硫醚	RI/MS	-	0.06 \pm 0.01	-
7	8.64	1 085	己醛	RI/MS/O	青草味	1.15 \pm 0.10	3.89 \pm 0.77

续表 1

序号	保留时间/min	RI	物质	定性	气味描述	挥发物含量/($\mu\text{g/g}$)	
						热榨	冷榨
8	9.35	1 139	N-甲基吡咯	RI/MS	-	0.63 \pm 0.06	-
9	9.99	1 182	2-庚酮	RI/MS	-	0.07 \pm 0.00	0.10 \pm 0.03
10	10.07	1 188	庚醛	RI/MS	-	0.10 \pm 0.01	0.35 \pm 0.10
11	10.15	1 204	吡啶	RI/MS	-	0.11 \pm 0.01	-
12	10.40	1 214	D-柠檬烯	RI/MS/O	柑橘味	-	0.12 \pm 0.01
13	10.41	1 215	吡嗪	RI/MS	-	0.09 \pm 0.00	-
14	10.58	1 221	(E)-2-己烯醛	RI/MS	-	0.03 \pm 0.00	-
15	10.60	1 222	γ -萜品烯	RI/MS	-	-	0.08 \pm 0.03
16	10.68	1226	2-戊基呋喃	RI/MS	-	0.35 \pm 0.03	0.14 \pm 0.16
17	10.74	1 236	1-戊醇	RI/MS/O	青草味	0.23 \pm 0.03	0.24 \pm 0.08
18	11.23	1 258	2-甲基四氢呋喃-3-酮	RI/MS	-	0.12 \pm 0.00	-
19	11.34	1 273	2-甲基吡嗪	RI/MS/O	爆米花味	5.88 \pm 0.03	-
20	11.61	1 288	2-辛酮	RI/MS	-	0.11 \pm 0.01	0.04 \pm 0.01
21	11.72	1 294	辛醛	RI/MS	-	0.21 \pm 0.01	0.63 \pm 0.14
22	11.82	1 299	羟基丙酮	RI/MS	-	0.30 \pm 0.05	-
23	12.35	1 331	(E)-2-庚烯醛	RI/MS/O	油脂味	-	0.28 \pm 0.05
24	12.38	1 332	2,5-二甲基吡嗪	RI/MS/O	烘烤味	15.64 \pm 0.30	-
25	12.48	1 337	2,6-二甲基吡嗪	RI/MS/O	坚果味、烘烤味	4.39 \pm 0.03	-
26	12.52	1 339	1-己醇	RI/MS	-	-	0.37 \pm 0.11
27	12.58	1 342	2-乙基吡嗪	RI/MS	-	1.07 \pm 0.02	-
28	12.86	1357	2,3-二甲基吡嗪	RI/MS/O	坚果味、烘烤味	0.97 \pm 0.06	-
29	13.64	1 396	2-乙基-6-甲基吡嗪	RI/MS/O	坚果味、烘烤味	1.56 \pm 0.07	-
30	13.77	1 402	壬醛	RI/MS/O	青草味	-	0.73 \pm 0.17
31	13.82	1 404	2-乙基-5-甲基吡嗪	RI/MS/O	坚果味、烘烤味	4.75 \pm 0.04	-
32	14.09	1 414	3-辛烯-2-酮	RI/MS	-	-	0.09 \pm 0.02
33	14.11	1 416	2,3,5-三甲基吡嗪	RI/MS/O	坚果味、烘烤味	3.57 \pm 0.14	-
34	14.47	1 432	乙酸	RI/MS/O	酸味	0.43 \pm 0.04	0.54 \pm 0.13
35	14.60	1 435	1-辛烯-3-醇	RI/MS	-	-	0.13 \pm 0.04
36	14.67	1 438	(E)-2-辛烯醛	RI/MS	-	-	0.12 \pm 0.03
37	14.80	1 443	2,6-二乙基吡嗪	RI/MS	-	0.37 \pm 0.03	-
38	14.95	1 448	乙酰氧基-2-丙酮	RI/MS	-	0.27 \pm 0.03	-
39	14.96	1 449	1-庚醇	RI/MS	-	-	0.13 \pm 0.03
40	15.06	1 453	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	RI/MS/O	坚果味、烘烤味	1.74 \pm 0.15	-
41	15.23	1 463	糠醛	RI/MS/O	杏仁味	0.64 \pm 0.02	-
42	15.51	1 471	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	RI/MS/O	爆米花味、烘烤味	1.86 \pm 0.10	-
43	16.21	1 501	2-乙基-6-甲基吡嗪	RI/MS	-	0.49 \pm 0.25	-
44	16.29	1 503	2, 3-二乙基-5-甲基吡嗪	RI/MS	-	0.30 \pm 0.02	-
45	16.38	1 504	3, 5-二乙基-2-甲基吡嗪	RI/MS	-	0.37 \pm 0.04	-
46	16.32	1 505	癸醛	RI/MS	-	-	0.07 \pm 0.01
47	16.48	1 507	2-乙酰基呋喃	RI/MS	-	0.39 \pm 0.04	-
48	16.50	1 511	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	RI/MS	-	0.41 \pm 0.07	-
49	16.93	1 524	丙酸	RI/MS	-	0.15 \pm 0.01	-

续表 1

序号	保留时间/min	RI	物质	定性	气味描述	挥发物含量/($\mu\text{g/g}$)	
						热榨	冷榨
50	17.28	1537	苯甲醛	RI/MS/O	杏仁味	1.27 \pm 0.04	0.09 \pm 0.03
51	17.59	1545	2-壬烯醛	RI/MS	-	0.05 \pm 0.01	0.06 \pm 0.00
52	17.71	1548	(E)-2-甲基-6-(1-丙烯基)吡嗪	RI/MS	-	0.34 \pm 0.01	-
53	17.73	1549	1-辛醇	RI/MS	-	-	0.16 \pm 0.05
54	18.58	1579	5-甲基糠醛	RI/MS/O	焦糖味	0.22 \pm 0.01	-
55	19.03	1594	4-环戊烯-1,3-二酮	RI/MS	-	0.09 \pm 0.01	-
56	19.14	1598	3-甲氧基吡啶	RI/MS	-	0.43 \pm 0.08	-
57	19.81	1616	2-乙酰吡啶	RI/MS	-	0.14 \pm 0.02	-
58	19.90	1618	丁酸	RI/MS	-	0.30 \pm 0.05	-
59	20.35	1632	二氢-4-甲基-2(3H)-咪喃酮	RI/MS	-	0.32 \pm 0.01	-
60	20.51	1637	乙酰基吡嗪	RI/MS/O	烤土豆味、烘烤味	0.11 \pm 0.02	-
61	20.79	1644	γ -丁内酯	RI/MS/O	焦糖味	0.19 \pm 0.03	-
62	20.92	1651	苯乙醛	RI/MS/O	甜香味	-	0.10 \pm 0.03
63	22.74	1695	2-乙酰基-5-甲基吡嗪	RI/MS	-	0.15 \pm 0.00	-
64	22.90	1701	N-甲基吡咯烷酮	RI/MS	-	0.12 \pm 0.01	-
65	23.11	1703	糠醇	RI/MS/O	杏仁味	1.42 \pm 0.17	-
66	23.14	1705	2-乙酰基-6-甲基吡嗪	RI/MS	-	0.41 \pm 0.01	-
67	23.56	1715	5-甲基-2-咪喃甲醇	RI/MS	-	0.18 \pm 0.01	-
68	23.57	1716	γ -己内酯	RI/MS	-	-	0.04 \pm 0.01
69	23.61	1717	吡嗪酰胺	RI/MS	-	0.40 \pm 0.01	-
70	24.11	1726	戊酸	RI/MS/O	汗味	0.11 \pm 0.01	0.12 \pm 0.06
71	24.30	1733	2-甲基-5-(1-丙烯基)吡嗪	RI/MS	-	0.26 \pm 0.03	-
72	25.36	1761	2(5H)-咪喃酮	RI/MS/O	烘烤味	0.70 \pm 0.04	-
73	26.48	1786	烟酸甲酯	RI/MS	-	0.22 \pm 0.01	-
74	27.34	1818	2,4-癸二烯醛	RI/MS/O	油脂味	2.05 \pm 0.08	-
75	28.26	1831	甲基环戊烯醇酮	RI/MS/O	焦糖味	0.75 \pm 0.04	-
76	28.69	1838	己酸	RI/MS/O	甜香味、刺鼻味	0.52 \pm 0.02	1.20 \pm 0.04
77	29.59	1860	愈创木酚	RI/MS/O	烟熏味	0.10 \pm 0.02	-
78	32.87	1936	α -亚乙基-苯乙醛	RI/MS	-	0.19 \pm 0.01	-
79	33.96	1970	麦芽酚	RI/MS/O	焦糖味	1.62 \pm 0.08	-
80	34.09	1974	2-乙酰基吡咯	RI/MS/O	坚果味	0.80 \pm 0.12	-
81	35.78	2022	吡咯-2-甲醛	RI/MS/O	烤米味	0.95 \pm 0.22	-
82	35.96	2037	泛酸内酯	RI/MS	-	0.83 \pm 0.07	-
83	36.42	2053	2-吡咯烷酮	RI/MS	-	0.16 \pm 0.02	-
84	37.95	2108	N-甲基-2-吡咯甲醛	RI/MS	-	0.17 \pm 0.01	-
85	38.32	2134	苯乙醇	RI/MS	-	0.17 \pm 0.02	-
86	40.35	2191	2-甲氧基-4-烯基苯酚	RI/MS/O	烟熏味	2.56 \pm 0.08	-
87	42.42	2253	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	RI/MS	-	0.29 \pm 0.03	-
88	43.41	2282	甲酰苯胺	RI/MS	-	0.45 \pm 0.04	-
89	46.27	2290	unkown	RI/MS	-	-	-

注: RI 为计算的保留指数; MS 为质谱定性; -表示未检出, O 表示香气特征。

此外,在花生油中还检测到一些含氮杂环化合物,包括吡啶类和吡咯类化合物,赋予花生油样品烤米味、坚果味。在冷榨花生油中未检出吡啶类和吡咯类化合物,热榨花生油中吡啶类和吡咯类化合物含量为总含量为 2.45 $\mu\text{g/g}$,占挥发性成分含量的 3.51%。含量较高的吡啶类和吡咯类物质有 2-乙酰基吡咯 (0.80 $\mu\text{g/g}$)、3-甲氧基吡啶 (0.43 $\mu\text{g/g}$)。其中,2-乙酰基吡咯曾被认为对烘烤花生的风味具有较大贡献^[20]。

2.3 花生油香气组分的 OAV 分析

为进一步评价香气活性化合物对花生油整体香气的贡献,结合已有文献报道香气成分的阈值计算了其 OAV。OAV 越大对样品香气的贡献越大,将 $\text{OAV} \geq 1$ 的化合物视为特征香气成分^[25]。经 GC-O 分析鉴定的 32 种香气活性化合物中,有 27 种化合物的 OAV 均高于其气味阈值,即 $\text{OAV} \geq 1$,结果如表 2 所示,表中物质的阈值参考文献^[17,23,26]。

表 2 花生油香气组分的 OAV 分析

Table 2 Analysis of the aroma components in peanut oil by OAV

序号	RI	物质	阈值/ $\mu\text{g/kg}$	OAV	
				热榨	冷榨
1	1 085	己醛	276	4.17	14.09
2	1 214	D-柠檬烯	10	-	12.00
3	1 236	1-戊醇	150.2	-	1.60
4	1 273	2-甲基吡嗪	27 000	<1	-
5	1 331	(E)-2-庚烯醛	250	-	1.12
6	1 332	2,5-二甲基吡嗪	2 000	7.82	-
7	1 337	2,6-二甲基吡嗪	130	33.77	-
8	1 343	壬醛	610	-	1.20
9	1 357	2,3-二甲基吡嗪	35	27.71	-
10	1 396	2-乙基-6-甲基吡嗪	51	30.59	-
11	1 404	2-乙基-5-甲基吡嗪	100	47.50	-
12	1 416	2,3,5-三甲基吡嗪	22	162.27	-
13	1 432	乙酸	124	3.47	4.35
14	1 453	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	79	22.03	-
15	1 463	糠醛	700	<1	-
16	1 471	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	7.5	248.00	-
17	1 537	苯甲醛	41.7	30.46	2.16
18	1 579	5-甲基糠醛	260	<1	-
19	1 637	乙酰基吡嗪	10	11.00	-
20	1 644	γ -丁内酯	60	3.17	-
21	1 651	苯乙醛	83	-	1.20
22	1 703	糠醇	680	2.09	-
23	1 726	戊酸	3 000	-	<1
24	1 761	2 (5H)-呋喃酮	120	5.83	-
25	1 818	2,4-癸二烯醛	40	51.25	-
26	1 831	甲基环戊烯醇酮	20	37.50	-
27	1 838	己酸	3 000	-	<1
28	1 860	愈创木酚	16	6.25	-
29	1 970	麦芽酚	2.5	648.00	-
30	1 974	2-乙酰基吡咯	0.1	8 000.00	-
31	2 022	吡咯-2-甲醛	20	47.50	-
32	2 191	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	50	51.20	-

注: -表示未检出。

如表 2 所示, 在热榨花生油和冷榨花生油中, OAV ≥ 1 分别有 22、8 种化合物, 这些物质对花生油整体香气有一定的贡献, 热榨花生油的特征香气成分主要为吡嗪类化合物, 冷榨花生油的特征香气成分主要为醛类化合物, 两组样品中共同含有的香气成分共 3 种, 分别为己醛、乙酸和苯甲醛。热榨花生油的特征香气成分赋予其烘烤味、坚果味、焦糖味、烟熏味。在热榨花生油中, OAV > 10 的有 15 种, 分别为 2,6-二甲基吡嗪 (OAV=33.77)、2,3-二甲基吡嗪 (OAV=27.71)、2-乙基-6-甲基吡嗪 (OAV=30.59)、2-乙基-5-甲基吡嗪 (OAV=47.50)、2,3,5-三甲基吡嗪 (OAV=162.27)、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪 (OAV=22.03)、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪 (OAV=248.00)、苯甲醛 (OAV=30.46)、乙酰基吡嗪 (OAV=11.00)、2,4-癸二烯醛 (OAV=51.25)、麦芽酚 (OAV=648.00)、甲基环戊烯醇酮 (OAV=37.50)、2-乙酰基吡咯 (OAV=8,000.00)、吡咯-2-甲醛 (OAV=47.50)、4-乙炔基-2-甲氧基苯酚 (OAV=51.20); OAV 在 1~10 之间的有 7 种, 分别为己醛 (OAV=4.17)、2,5-二甲基吡嗪 (OAV=7.82)、乙酸 (OAV=3.47)、 γ -丁内酯 (OAV=3.17)、糠醇 (OAV=2.09)、2 (5H)-呋喃酮 (OAV=5.83)、愈创木酚 (OAV=6.25)。OAV 计算结果显示, 热榨花生油中含量最高的香气成分 2,5-二甲基吡嗪 (OAV=7.82), 它的 OAV 并不是最高, 说明评价其香气贡献并不能仅取决于风味物质的含量。2-乙酰基吡咯因其阈值较低, 具有较高的 OAV。冷榨花生油的特征香气成分赋予其青草味、油脂味。在冷榨花生油中, OAV > 10 的物质为己醛 (OAV=14.09)、D-柠檬烯 (OAV=12.00); OAV 在 1~10 之间的有 6 种, 1-戊醇 (OAV=1.60)、(E)-2-庚烯醛 (OAV=1.12)、壬醛 (OAV=1.2)、乙酸 (OAV=4.35)、苯甲醛 (OAV=2.16)、苯乙醛 (OAV=1.20)。一般地, 将 OAV ≥ 1 的物质视为对样品的整体香气有贡献, OAV 大于 10 则是重要香气成分^[27]。综上分析, 不同香气活性物质对花生油香气的贡献程度不同。此外, 热榨花生油与冷榨花生油的关键香气物质具有一定的差异性, 因此造成热榨花生油与冷榨花生油各自风味的独特性。

2.4 花生油香气重组验证

为了验证 GC-O 和 OAV 结合确定的花生油特征香气成分, 向模拟基质中添加相应的特征香气成分进行香气重组, 并与原始花生油样品的香气轮廓进行对比。

花生油香气轮廓分析结果显示 (图 7), 在热榨花生油中最强的香气特征为坚果味, 香气强度得分为 3.50 分, 其次为烘烤味 (香气强度为 3.09), 油脂味、焦香味、青草味及焦糖味的香气强度得分分别为 2.58、1.75、0.50 及 1.58。在对应的重组样品中, 坚果味、烘烤味、油脂味、焦香味、青草味及焦糖味的香气强度得分分别为 3.16、2.83、2.33、2.00、1.20 和 1.25。在冷榨花生油中最强的香气特征为油脂味, 香气强度得分为 3.42 分, 其次为青草味 (香气强度为 3.00), 坚果味、烘烤味、焦香味及焦糖味的香气强度得分分别为 1.08、0.75、0.67 及 0.75。在对应的重组样品中, 在对应的重组样品中, 油脂味、青草味、坚果味、烘烤味、焦香味及焦糖味的香气强度得分分别为 3.25、3.33、0.83、0.33、0.33 和 0.50。两种花生油与对应的重组样品的香气轮廓具有一定的相似性, 说明成功鉴定出花生油的特征香气成分。然而, 花生油与重组样品的感官轮廓仍存在差异, 可能是花生油中的非挥发性成分与特征香气成分产生协同作用造成, 样品基质的差异也会造成特征香气成分的香气释放^[28,29]。

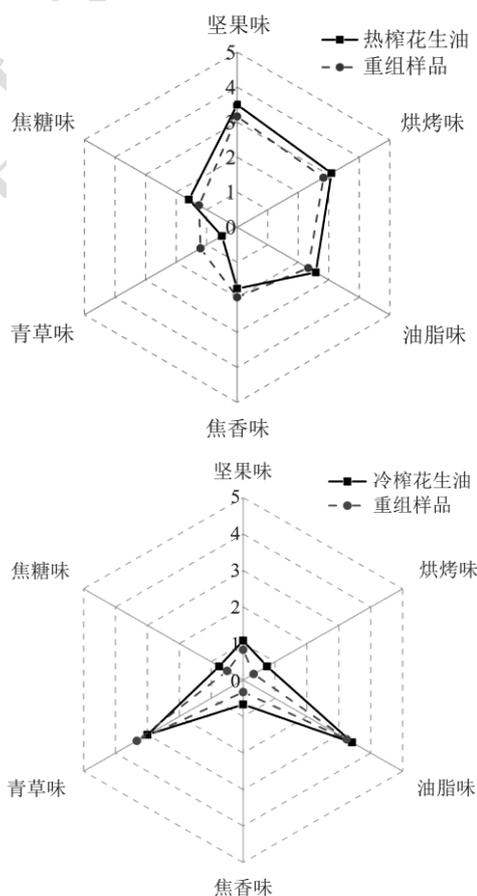


图 7 花生油及香气重组样品香气轮廓分析
Fig.7 Aroma profile analysis of peanut oil and aroma recombination samples

3 结论

本研究首次利用 HS-SPME-GC-MS、GC-O 和 OAV, 并结合香气重组试验, 鉴定花生油的特征香气成分, 得到最佳萃取条件为: DVB/CAR/PDMS 萃取头、萃取温度 50 °C、萃取时间 60 min。在此条件上, 在花生油中共鉴定出 89 种挥发性化合物, 包括吡嗪、呋喃、醛、酚、吡咯、吡啶、酮、醇、酸、酯及其他类化合物。其中 GC-O 确定的香气活性化合物有 32 种, 结合 OAV 分析, 得到特征香气成分共 27 种, 热榨花生油和冷榨花生油中的特征香气成分分别有 22、8 种, 共有的成分有己醛、乙酸和苯甲醛。热榨花生油的特征香气成分为 2,6-二甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、苯甲醛、乙酰基吡嗪、2,4-癸二烯醛、麦芽酚、甲基环戊烯醇酮、2-乙酰基吡咯、吡咯-2-甲醛、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、己醛、2,5-二甲基吡嗪、乙酸、 γ -丁内酯、糠醇、2(5H)-呋喃酮、愈创木酚。冷榨花生油的特征香气成分为己醛、D-柠檬烯、1-戊醇、(E)-2-庚烯醛、壬醛、乙酸、苯甲醛、苯乙醛。这些特征香气成分能很好地描述不同花生油的香气。结果预期对评价花生油的品质及优化其加工工艺参数具有重要意义。

参考文献

- [1] 林丹,陈丽香,蒋杰海,等.紫外线辐照花生油贮藏过程中的脂肪酸组成分析[J].食品工业科技,2019,40(16):229-236.
- [2] 段旭林,胡容,王瑞,等.浓香菜籽油、花生油和亚麻籽油风味特性及氧化稳定性的研究[J].中国油脂,2022,47(9):71-75.
- [3] 仇东朝,张攀,高洪良,等.花生油在不同贮藏条件下挥发性物质的变化[J].中国油脂,2019,44(11):90-96.
- [4] 柴瑞雪,安朝严,刘涛,等.基于 SAFE-GC-O-MS 的“双红”干红葡萄酒关键香气物质分析[J].食品科学,2022,43(4):175-182.
- [5] 陈海涛,孙杰,蒲丹丹,等.OAV 和 GC-MS-O 法鉴定内蒙古风干牛肉风味活性物质[J].食品工业科技,2016,37(15):304-308.
- [6] 孙杰.牛肉干的风味分析及仿香研究[D].北京:北京工商大学,2017.
- [7] 刘子豪,王笑园,傅婉,等.SPME-GC-MS 与 SPME-GC-O 协同鉴定菇娘果关键香气成分[J].食品科学,2022,20:296-303.
- [8] 姚磊.花生油特征香气成分和营养物质组成的研究[D].南昌:南昌大学,2016.
- [9] 邓龙.菜籽油特征香气成分和营养物质组成的研究[D].南昌:南昌大学,2017.
- [10] 刘晓君.炒籽对花生油风味和品质的影响[D].无锡:江南大学,2011.
- [11] 陶永胜,李华,王华.葡萄酒香气成分固相微萃取条件的优化[J].西北农林科技大学学报,2007,12:181-185.
- [12] 王李平,张乐,林晨,等.花生油挥发性风味物质 SPME-GC/MS 指纹图谱的研究[J].食品工业,2020,41(7):162-165.
- [13] 袁桃静,赵笑颖,庞一扬,等.基于电子鼻、HS-GC-IMS 和 HS-SPME-GC-MS 对 5 种食用植物油挥发性风味成分分析[J].中国油脂,2020,45(9):102-111.
- [14] Liu X, Jin Q, Liu Y, et al. Changes in volatile compounds of peanut oil during the roasting process for production of aromatic roasted peanut oil [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(3): C404-C412.
- [15] Bendini A, Barbieri S, Valli E, et al. Quality evaluation of cold pressed sunflower oils by sensory and chemical analysis [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 113: 1375-1384.
- [16] Poehlmann S, Schieberle P. Characterization of the aroma signature of styrian pumpkin seed oil (*Cucurbita pepo* subsp. *pepovar: Styriaca*) by molecular sensory science [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(12): 2933-2942.
- [17] Zhou Q, Jia X, Yao Y, et al. Characterization of the aroma-active compounds in commercial fragrant rapeseed oils via monolithic material sorptive extraction [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(41): 11454-11463.
- [18] Baker G L, Cornell J A, Gorbet D W, et al. Determination of pyrazine and flavor variations in peanut genotypes during roasting [J]. Journal of Food Science, 2003, 68(1): 394-400.
- [19] 邓金良,刘玉兰,王小磊,等.不同储存条件对浓香花生油风味及综合品质的影响[J].食品科学,2020,41(17):231-237.
- [20] Smith A L, Barringer S A. Color and volatile analysis of peanuts roasted using oven and microwave technologies [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(10): C1895-C1906.
- [21] 黄纪念,袁彬,孙强,等.芝麻香油粉末油脂风味物质研究[J].中国油脂,2018,43(3):59-64.
- [22] Chetschik I, Granvogl M, Schieberle P. Comparison of the key aroma compounds in organically grown, raw west-african peanuts (*Arachis hypogaea*) and in ground, pan-roasted meal produced thereof [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 10237-10243.
- [23] 刘云花.低温压榨花生油风味强化技术研究[D].秦皇岛:河北科技师范学院,2017.

- [24] 董林均,刘国琴,李琳.五种制油工艺对花生油风味物质种类的影响[J].粮油食品科技,2020,28(2):14-21.
- [25] Tan F, Wang P, Zhan P, et al. Characterization of key aroma compounds in flat peach juice based on gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O), odor activity value (OAV), aroma recombination, and omission experiments [J]. Food Chemistry, 2022, 366: 130604.
- [26] Ng E C, Dunford N T. Flavour characteristics of peanut cultivars developed for Southwestern United States [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44(3): 603-609.
- [27] 于文龙,郝楠,吴凯晋,等.HS-SPME-GC-MS-O 联用分析不同加工工艺亚麻籽油特征香气成分[J].食品科学,2019,40(18):266-272.
- [28] Ma L, Gao W, Chen F, et al. HS-SPME and SDE combined with GC-MS and GC-O for characterization of flavor compounds in Zhizhonghe Wujiapi medicinal liquor [J]. Food Research International, 2020, 137: 109590.
- [29] 张友峰.浓香菜籽油的香气特征及其关键呈香物质的形成与变化机制[D].无锡:江南大学,2021.