

基于GC×GC-TOF/MS分析温榨和冷榨花生蛋白粉的风味成分差异

汪发明¹, 张贞炜¹, 孙玉鼎², 曹月刚³, 贾利蓉^{1*}

(1. 四川大学轻工科学与工程学院, 四川成都 610000) (2. 乳山市金果食品股份有限公司, 山东威海 264500)
(3. 四川大学青岛研究院, 山东青岛 266228)

摘要: 为探究温榨蛋白粉和冷榨蛋白粉的风味差异, 该研究采用固相顶空微萃取法结合 GC×GC TOF-MS 测定了二者的挥发性成分, 进行了风味组学分析。实验在冷榨花生蛋白粉样品中检测出 657 种风味成分, 主要成分为含氮化合物 (20.77%)、醇类 (17.45%)、烃类 (14.39%) 和醛类 (10.20%) 等, 如二甲基二硫化物、1-己醇、柠檬烯、苯乙醛等, 其中 1-己醇 (ROAV=2 061.11) 是冷榨样品的主要风味成分, 冷榨样品整体风味成分表现出清新的甜味和青草味。在温榨花生蛋白粉样品中检测出 680 种风味成分, 主要包括烃类 (30.85%)、醛类 (11.55%)、醇类 (10.58%) 和苯环型化合物 (10.40%) 等, 如 S(-)-柠檬烯、壬醛和对伞花烃等。整体风味呈现出甜味、青草味、果味和烘烤味, 2-庚酮 (ROAV=1 700.08) 是其主要风味成分, 2,5-二甲基吡嗪是烘烤味的主要来源。结果表明, 相较于冷榨花生蛋白粉, 温榨花生蛋白粉风味成分更丰富, 在产业化应用时, 可针对产品对于风味丰富度的要求合理搭配不同花生蛋白粉以达到优化风味的作用。该研究结果可为两种花生蛋白粉的区分以及在不同食品领域的应用提供参考。

关键词: 花生蛋白粉; 冷榨; 温榨; 风味成分

文章编号: 1673-9078(2025)04-71-81

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.4.0288

Comparative Analysis of Flavor Components in Warm-pressed and Cold-pressed Peanut Protein Powders Using GC×GC-TOF-MS

WANG Faming¹, ZHANG Zhenwei¹, SUN Yuding², CAO Yuegang³, JIA Lirong^{1*}

(1.College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610000, China)(2.Rushan Jinguo Food Co. Ltd., Weihai 264500, China)(3.Qingdao Research Institute of Sichuan University, Qingdao 266228, China)

Abstract: In order to investigate the flavor differences between warm-pressed and cold-pressed peanut protein powders, solid-phase microextraction (SPME) along with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF-MS), followed by a flavoromics analysis was employed in this study. In cold-pressed peanut protein powder, 657 flavor components were identified, with the primary constituents being nitrogen-containing

引文格式:

汪发明,张贞炜,孙玉鼎,等.基于GC×GC-TOF/MS分析温榨和冷榨花生蛋白粉的风味成分差异[J].现代食品科技, 2025,41(4):71-81.

WANG Faming, ZHANG Zhenwei, SUN Yuding, et al. Comparative analysis of flavor components in warm-pressed and cold-pressed peanut protein powders using GC×GC-TOF-MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(4): 71-81.

收稿日期: 2024-03-11

基金项目: 四川大学青岛研究院“8122 计划”项目 (21GZ30201)

作者简介: 汪发明 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 轻工技术与工程, E-mail: 1512288632@qq.com

通讯作者: 贾利蓉 (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: jialirong@scu.edu.cn

compounds (20.77%), alcohols (17.45%), hydrocarbons (14.39%), and aldehydes (10.20%), such as dimethyl disulfide, 1-hexanol, limonene, and phenylacetaldehyde, with 1-hexanol (ROAV=2 061.11) being identified as the dominant flavor component. The overall flavor profile of the cold-pressed sample was characterized by a fresh, sweet, and grassy aroma. In warm-pressed peanut protein powder, 680 flavor components were detected. The main constituents were hydrocarbons (30.85%), aldehydes (11.55%), alcohols (10.58%), and benzene ring compounds (10.40%), including S(-)-limonene, nonanal, and para-cymene. The warm-pressed sample exhibited a more complex flavor profile, combining sweet, grassy, fruity, and toasty notes. 2-Heptanone (ROAV=1 700.08) was identified as the primary flavor component, with 2,5-dimethylpyrazine serving as the main source of the toasty flavor. The results indicate that warm-pressed peanut protein powder has a richer and more diverse flavor than cold-pressed powder. From an industrial perspective, combining different peanut protein powders can help achieve optimized flavor profiles tailored to specific product requirements. This study provides valuable insights for distinguishing between these two types of peanut protein powders and their applications across various food industries.

Key words: peanut protein powder; cold pressing; warm pressing; characteristic flavor

花生是一种豆科农作物^[1], 在世界范围内都有广泛的种植, 其主要成分为油脂和蛋白质, 花生蛋白是植物蛋白的第三大来源, 约占全球蛋白质供应的 11%^[2]。花生粕是花生榨油后的副产物, 其中含有 50% 至 55% 的蛋白质^[2]。传统的热压榨工艺使花生粕中的蛋白热变性严重, 溶解性较差, 营养价值与功能特性降低, 限制了花生粕蛋白在食品体系中的应用^[3]。目前用于食品工业的花生蛋白粉主要由花生温榨 (85 °C) 或冷榨 (65 °C) 工艺得到的花生粕制得。温榨花生蛋白粉和冷榨花生蛋白粉的蛋白质热变性程度较低、功能特性较好^[4], 因此应用范围十分广泛^[5], 可用于肉类、饮料、焙烤食品、调味品、宠物食品等领域^[6]。由于温榨和冷榨的温度不同, 制得的蛋白粉在风味上也存在一定差异, 这成为不同花生蛋白粉精准应用的瓶颈问题之一。

风味是花生及其衍生产品重要的品质指标^[7]。现有文献中, 花生衍生产品的风味研究较多, 如花生油、花生酱、花生粉等^[8]。据报道, 反式-2-己烯醛、正己醛、壬醛等多种挥发性化合物与豆腥味有关^[9,10], 柳陆蓄^[11]通过交流电场处理花生蛋白进行风味测定发现, 正己醛、壬醛等豆腥味物质含量降低, 具有水果香的壬醇及风味阈值较高的烷烃类物质含量增加, 说明交流电场可以调和花生蛋白中的不良气味。Yang 等^[12]通过对不同预处理得到的花生酱的风味特性进行评价分析发现, 与传统烤箱加热工艺相比, 微波加热可以促进花生风味成分的释放。傅静等^[13]分析花生粉储藏过程中的挥发性成分, 发现油脂氧化产生的醛、酮和酸等挥发性物质是焙烤花生独特风味的主要成分。Dai 等^[14]通过微流化系统处理全脂花生奶, 发现高压 (120 MPa) 下微流化

系统处理显著增加了风味物质的含量。Dun 等^[15]通过对热榨和冷榨工艺花生油挥发性成分的分析, 发现热榨花生油挥发物主要为吡唑类、醛类等, 冷榨花生油中主要有醛类、醇类、烃类等。目前尚未报道温榨花生蛋白粉和冷榨花生蛋白粉风味差异研究。

食品工业中副产品处理不当会造成严重的资源浪费, 我国花生粕的年产量近千万吨^[16], 如何提高花生粕的利用率是提升花生油加工产业利润空间的关键所在。研究冷榨和温榨花生蛋白粉风味特征有助于花生蛋白粕在更广泛的领域应用。本实验基于全二维气相色谱-飞行时间质谱 (Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography Time of Flight Mass Spectrometer, GC×GC TOF MS) 对温榨花生蛋白粉 (温榨, WZ) 和冷榨花生蛋白粉 (冷榨, LZ) 进行挥发性成分测定, 通过对风味成分的相对气味活度值 (Relative Odor Activity Value, ROAV) 和差异风味成分的分析, 确定两种花生蛋白粉的主要特征风味, 研究结果可为温榨和冷榨花生蛋白在食品工业中的精准应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

冷榨与温榨花生蛋白粉, 山东金果食品股份有限公司; 乙醇, 阿拉丁生化科技股份有限公司; 氯化钠, 国药集团药业股份有限公司; 氘代正己醇-d13, 加拿大 C/D/N Isotopes 公司。

57329-U 固相微萃取萃取头, supelco 公司 (美国); 8890A 气相色谱仪, 安捷伦科技有限公司; Pegasus BT 4D 质谱仪, LECO 公司 (美国)。

1.2 实验与方法

1.2.1 冷榨与温榨花生蛋白粉的制备工艺

前处理阶段:

花生仁 → 筛选 → 烘烤 (110~120 °C) → 冷却 → 脱红衣

不同温度压榨阶段:

(85~90 °C) 压榨 → 温榨花生粕 → 超微粉碎 → 温榨花生蛋白粉;

(65~70 °C) 压榨 → 冷榨花生粕 → 超微粉碎 → 冷榨花生蛋白粉

1.2.2 内标溶液配制

移取标准品 (氘代正己醇 -d13), 用 $\phi=50\%$ 乙醇水溶液溶解, 配制成 10 mg/L 的单标母液, 储备液保存在 4 °C 冰箱中。

1.2.3 挥发性风味物质提取

准备 20 mL 顶空瓶, 倒入适量样本, 加入 4 mL 饱和氯化钠, 再加入 10 μ L 内标溶液; 在 60 °C 条件下, 将转移后的样本孵育 10 min; 吸附样本前, SPME 萃取头在 270 °C 条件下, 老化 10 min; 将老化后的 SPME 萃取头转移至孵育室, 在 60 °C 条件下, 吸附样本 40 min; 吸附结束后, 将 SPME 萃取头转移至 GC 进样口, 在 250 °C 条件下, 脱附 5 min; 进样后, SPME 萃取头在 270 °C 条件下, 老化 10 min^[17,18]。

1.2.4 上机检测

色谱条件: GC×GC-TOFMS 色谱系统由 Agilent 8890A 气相色谱仪、双级喷射调制器和分流 / 不分流进样模块组成, 质谱系统为高分辨 TOF 质谱检测仪。其中分离系统包括一维色谱柱: Rxi-5Sil MS (30 m×250 μ m×0.25 μ m) 和二维色谱柱 Rxi-17Sil MS (2 m×150 μ m×0.15 μ m)。高纯氦气作为载气, 恒定流量为 1.0 mL/min。一维色谱柱 Rxi-5Sil MS (30 m×250 μ m×0.25 μ m): 初始温度为 50 °C, 保持 1 min, 以 5 °C/min 的速度升至 220 °C, 保持 0 min, 以 10 °C/min 的速度升至 250 °C, 保持 5 min。二维色谱柱 Rxi-17Sil MS (2 m×150 μ m×0.15 μ m) 的升温程序高于一维色谱柱 5 °C, 调制器温度始终高于二维色谱柱柱温 15 °C, 调制周期为 5 s。进样口温度为 250 °C。

质谱条件: LECO Pegasus BT 4D 质谱检测器, 质谱传输线温度为 250 °C, 离子源温度为 250 °C, 采集速率为 200 spectra/s, 电子轰击源为 70 eV, 检测器电压为 1 984 V, 质谱扫描范围为 m/z 35~550^[17,18]。

1.3 数据处理

采用 SPSS 24 进行显著差异分析, $P < 0.05$ 被认为具有统计学差异; 使用 Origin 2021 对数据进行绘图说明; 使用 SIMCA 14.1 建立 OPLS-DA 模型。不同字母表示差异显著, 不同星号数量表示不同差异程度 (*= $P < 0.05$ 、**= $P < 0.01$ 、***= $P < 0.001$)。

2 结果与分析

2.1 两种花生蛋白粉风味成分对比分析

2.1.1 蛋白粉风味成分的总离子流图

两种花生蛋白粉经 GC×GC-TOF-MS 全扫描的总离子流图如图 1 所示, 两者基线均平稳, 各峰分离清晰且峰形完整, 说明该检测方法可用于对花生蛋白粉风味成分的检测以及进行后续的定性、定量分析。

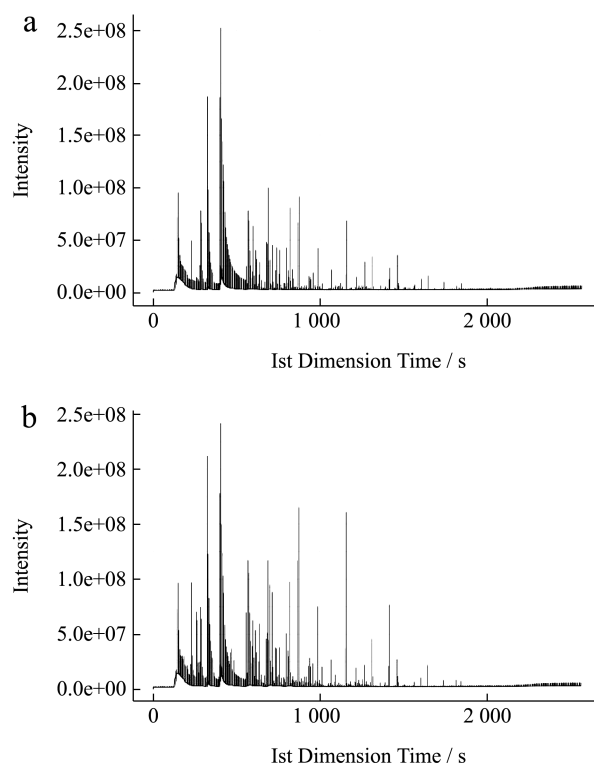


图 1 两种花生蛋白粉 GC×GC TOF-MS 总离子流图
Fig.1 GC×GC TOF-MS total ion chromatogram of two peanut protein powders

注: a 为冷榨花生蛋白粉总离子流图; b 为温榨花生蛋白粉总离子流图。

2.1.2 两种花生蛋白粉风味成分种类组成对比

采用 NIST 2020 数据库, 使用 Chroma TOF 搜库软件对原始数据进行风味成分注释。通过对检测

物质进行注释、除杂后,得到风味成分信息,采用 PubChem 数据库及 Classyfire 软件对检测的风味成分进行注释,并分析各种类对应风味成分数目,样本分组条件中鉴定到的风味成分数目具体如下。

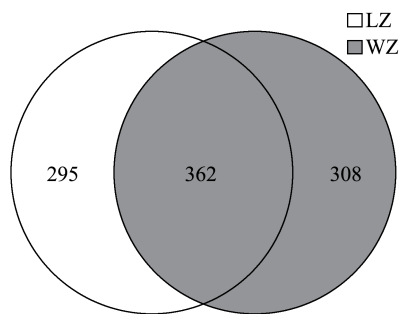


图2 风味成分重叠数目韦恩图

Fig.2 Venn diagram of overlap number of flavor component

根据定性结果对比两种蛋白粉风味成分的数量情况,其结果如图2所示,两种蛋白粉样品共检测出965种风味成分,其中362种为两者共有。

2.1.3 两种花生蛋白粉风味成分种类数目与相对含量对比

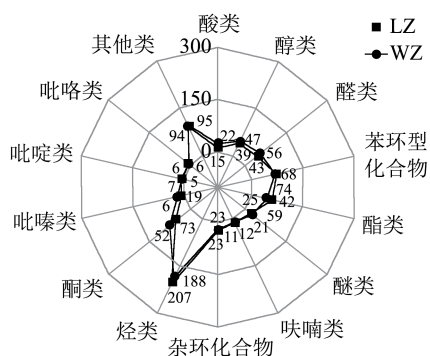


图3 风味成分种类及数目统计雷达图

Fig.3 Statistical radar diagram of types and numbers of flavor components

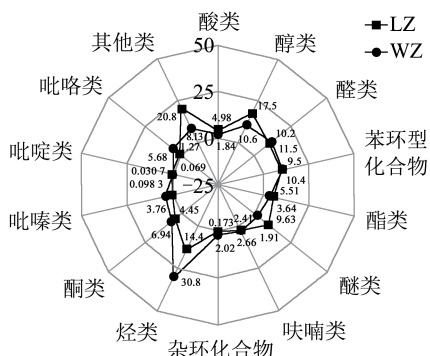


图4 风味成分相对含量雷达图

Fig.4 Radar diagram of relative content of flavor components

在 LZ 和 WZ 中分别鉴定出 657 种和 680 种风味成分,结果如图3所示。在 LZ 和 WZ 中烃类物

质数目均最多,其次是其他类物质,包括一些有机氧化物、有机卤化物、有机含氮化合物、有机含硫化合物等。此外,WZ 中的醛、酮、醇类数目要高于 LZ。

采用面积归一化法对所有成分的浓度进行相对定量,结果如图4所示,从种类数目上看两种花生蛋白粉具有相似性,但从相对含量上来看,两者相对含量较高的成分存在差异。LZ 中相对含量较多的分别是其他类、醇类、烃类、醛类和醚类等。其他类主要是亚硝基甲烷、二甲基过氧化物、氨基甲酸铵等,其中亚硝基甲烷是 LZ 中独有的成分。醇类物质主要是 1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-丁醇、1-辛烯-3-醇、苯甲醇等,其中 1-辛烯-3-醇,1-己醇,1-戊醇是传统豆奶的风味活性成分,分别呈现出蘑菇味、酸味、杏仁味^[19]。烃类主要是月桂烯、柠檬烯、 α -水芹烯、(Z)- β -榄香烯、萜品油、十四烷、1,3-辛二烯、十二烷等,其中月桂烯散发着柠檬的愉悦香气和柑橘的清香^[20], α -水芹烯是水芹烯的异构体,有柑橘和胡椒的香味;萜品油为单萜单环类化合物,具有类似柑橘和柠檬的香气^[21]。醛类主要是苯乙醛、壬醛、2-庚烯醛、乙醛、2-辛烯醛、庚醛、2-丁基-2-辛烯醛、顺式-4-癸烯醛、2-己烯醛等,其中苯乙醛被认为是芳香族氨基酸(苯丙氨酸)的 Strecker 降解产物,提供杏仁味和蜂蜜味的香气^[22]。醚类主要有 2-己基-1,3-二氧戊环、2-丁基四氢呋喃、桉叶油醇、2-丁氧基乙醇等,其中 2-己基-1,3-二氧戊环是 LZ 中独有的成分。此外,LZ 中独有的成分还有 L-乳酸、2-甲基噻唑、吡嗪、2-异丙基-3-甲基吡嗪、甲酸辛酯和甲酸芳樟醇酯等。

WZ 中相对含量最多的是烃类,其次分别是醛类、醇类和苯环型化合物等,烃类主要是环己烷-d12、乙基环丙烷、S(-)-柠檬烯、月桂烯、D-柠檬烯等,其中环己烷-d12 是 WZ 中独有的成分。醛类主要是苯乙醛、壬醛、2-庚烯醛、乙醛、2-辛烯醛、庚醛、2-己烯醛、丁醛等。醇类主要是 1-戊醇、1-辛烯-3-醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-丁醇、3-甲基-1-戊醇等,其中 3-甲基-1-戊醇是 WZ 中独有的成分。苯环型化合物主要的是对伞花烃、邻伞花烃、苯乙烯、甲苯、双环[4.2.0]辛-1,3,5-三烯、苯乙醇、苯甲酰甲醛水合物等。此外,WZ 中独有的成分还有 1,3-二氧戊环-2-甲醇、一水乙醛酸、乙酸、3-乙酰氧基吡啶、甲酰胺等,酰胺类物质可能由脂质和蛋白质反应产生。

坚果、种子和植物油中的脂肪酸,尤其是不饱和脂肪酸,很容易通过酶促或非酶促反应形成脂质

氢过氧化物，生成的氢过氧化物具有很高的反应活性，可以进一步参与氧化、异构化和聚合等各种副反应，导致一系列降解化学物质的生成，如醛、酮、环氧化物和聚合物等^[23]。一些含氮杂环化合物则是通过氨基酸与糖类之间的美拉德反应（包括Strecker降解）产生。而脂质和蛋白质热降解也会产生大量的烃类。从两种花生蛋白粉相同种类的风味成分数目来看，大部分物质可能产生于烘烤花生仁的升温阶段，而在压榨时由于压榨温度不同，风味成分的种类及含量出现差异。从相对含量结果来

看，吡嗪、吡啶类等可能是因为需要持续高温作用才能生成，所以在两种样品中的相对含量较小。从两种样品相对含量差异较大的成分分析，温度较高的压榨工艺更有利于烃类和醛酮类的生成。

2.2 两种花生蛋白粉的特征风味分析

通过Odor数据库对已筛选的风味成分进行查找，共查到54种风味成分的风味阈值。使用ROAV相对气味活度值来计算，当ROAV≥1时，该化合物被认为是关键的风味成分。

表 1 风味成分相对气味活度值表
Table 1 Activity values of flavor components relative to odor

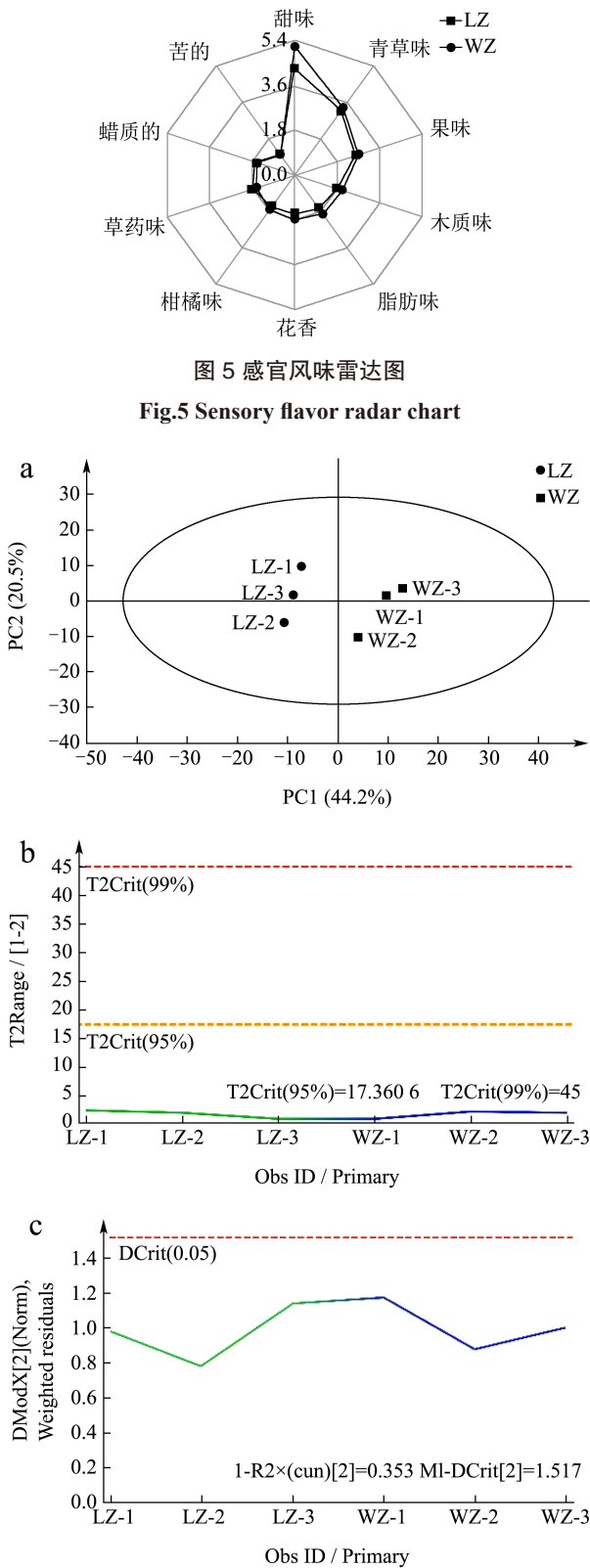
类别	编号	风味成分	相对气味活度值（ROAV）		特征风味
			LZ_ROAV	WZ_ROAV	
酸类	1	乙酸	5.000 0	531.788 3	刺鼻的醋味
酯类	2	2-丁氧基乙酸乙酯	0.086 6	0.233 9	水果味的
	3	邻苯二甲酸二丁酯	0.115 9	0.058 2	
杂环化合物	4	喹啉	0.467 8	0.235 0	特殊的、奇怪的
	5	己内酰胺	0.230 4	0.226 4	温和的
	6	马来酸酐	0.008 0	0.052 8	辛辣的
	7	氮丙啶	0.005 5	0.001 9	氨
	8	2-庚酮	1 700.087 0	961.494 0	甜的，蘑菇
酮类	9	异佛尔酮	14.345 0	19.196 8	剧烈的
	10	2-己酮	2.438 2	1.6237	甜的，油漆
	11	甲基乙基酮	0.028 6	1.349 3	甜的、剧烈的
	12	二异丁基酮	0.037 0	0.041 7	薄荷
	13	甲基乙烯基酮	0.077 4	0.007 7	刺鼻的
烃类	14	α -Pine 烯	881.080 4	693.260 7	松节油、冷杉
	16	柠檬烯	698.296 7	0.747 7	柠檬、塑料、柑橘
	17	1-辛烯	2.000 0	1.392 0	
	18	1-丁烯	0.033 9	0.048 0	石油
醛类	19	丙烯醛	6.036 1	0.372 1	刺鼻的
	20	丁醛	254.637 3	654.692 2	刺鼻的
	21	乙醛	357.426 0	205.038 1	辛辣、果味、窒息
	22	异丁醛	5.882 4	5.3623	刺鼻的
醚类	23	2-丁氧基乙醇	6.010 9	4.080 3	甜味、酯味、霉味
	24	二甲醚	1.2E-05	0.000 8	空灵的
呋喃类	25	糠醇	0.000 3	0.001 3	甜味剂、醚、酒精
	26	糠醛	36.818 0	178.444 6	面包，杏仁
醇类	27	1-辛醇	943.173 5	747.477 7	刺鼻的芳香味
	28	1-戊醇	1 243.783 2	703.535 8	
	29	1-己醇	2 061.116 8	229.148 6	绿草，塑料

续表1

类别	编号	风味成分	相对气味活度值 (ROAV)		特征风味
			LZ_ROAV	WZ_ROAV	
醇类	30	1-丁醇	235.944 0	79.518 1	甜味、酒精味、药味
	31	异丁醇	0.200 0	10.620 7	甜味、霉味、酒精味、橡胶
	32	异戊醇	1.183 4	0.909 8	甜味、腐臭味、橡胶味
	33	环己醇	0.082 5	0.023 1	樟脑的
	34	1-甲氧基-2-丙醇	0.000 2	0.002 0	乙醚、氨
	35	叔丁醇	0.000 9	0.000 6	甜味酒精
吡啶类	36	2-甲基吡啶	0.769 2	2.407 7	强烈的、不愉快的
	37	吡啶	4.535 0	0.902 5	烧焦的、刺鼻的
苯环型化合物	38	苯乙烯	144.391 0	90.595 2	锋利、甜美
	39	苯酚	20.723 6	24.518 6	药用、酸、油墨、火药
	40	甲苯	14.232 3	18.145 7	酸味, 烧焦
	41	2-甲基萘	26.586 6	10.262 8	
	42	苜基氯	0.241 3	1.269 3	刺鼻的
	43	茚	3.134 5	0.496 1	
	44	苯	0.004 3	0.472 5	芳香、甜味、
	45	枯烯	0.914 8	0.167 4	剧烈的
	46	1,2-二氯苯	0.548 0	0.100 3	樟脑
	47	1,4-二氯苯	0.022 0	0.016 6	樟脑、防蛀药
	48	邻苯二甲酸酐	1.929 6	0.025 3	窒息的
其他物质	49	甲硫醇	0.088 9	0.436 8	腐烂的卷心菜、大蒜
	50	二甲基二硫化物	812.471 0	106.475 6	大蒜、腐烂的、芦笋
	51	三甲胺	100.000 0	100.000 0	鱼腥味、刺鼻
	52	甲基胂	1.604 7	2.063 5	氨
	53	甲基异氰酸酯	0.003 9	0.004 1	
	54	甲基丙烯腈	0.007 9	0.000 5	

由表 1 所示, 在已查到的风味成分当中, 对 LZ 风味贡献较大的是醇类、酮类、烃类、苯环型化合物、醛类、呋喃, 如 1-己醇 (ROAV=2 061.11)、2-庚酮 (ROAV=1 700.08)、1-戊醇 (ROAV=1 243.78)、1-辛醇 (ROAV=943.17)、 α -Pine 烯 (ROAV=881.08) 等, 其他还有二甲基二硫化物、柠檬烯、乙醛、丁醛、1-丁醇、苯乙烯、糠醛、2-甲基萘、苯酚、异佛尔酮、甲苯、丙烯醛、2-丁氧基乙醇、吡啶等。对 WZ 风味贡献较大的是 2-庚酮 (ROAV=2 061.11)、1-辛醇 (ROAV=2 061.11)、1-戊醇 (ROAV=2 061.11)、 α -Pine 烯 (ROAV=2 061.11)、丁醛 (ROAV=2 061.11) 等, 其他还有乙酸、1-己醇、乙醛、糠醛、二甲基二硫化物等。

本文对两种花生蛋白粉风味成分的感官风味进行分析 and 比较, 对风味注释出现的频次进行分析。共确定 223 种有风味注释的成分, 其相对面积百分比含量 (后简称相对含量 %) 分别占 LZ 和 WZ 的 55.01% 和 55.20%。由图 5 可知, 两种花生蛋白粉的特征风味种类较为相似, 风味注释出现频次较高的前四种依次均是甜味、青草味、果味、木质味。有研究表明, 醇类和酮类物质提供果味^[11], 醛类物质提供青草味^[20], 同时也提供脂肪味^[24]。此外, LZ 中草药味、蜡质味、脂肪味出现频次较高, 而 WZ 中脂肪味、花香、柑橘味出现频次较高。WZ 中烃类、吡啶类、苯环型化合物、醛类和杂环化合物较多可能导致了柑橘味和脂肪味、木质味出现的频次更高。



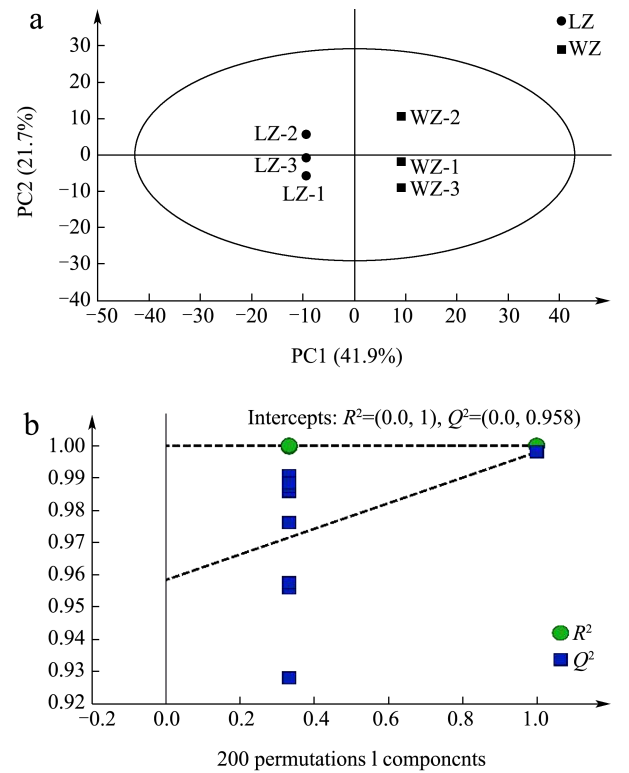
2.3 两种花生蛋白粉风味成分相对含量的PCA模型

为了对数据进行多元统计分析，筛选出两种花

生蛋白粉共有的风味成分，对其原始数据进行归一化处理，剔除了在原始数据中低于 50% 的检测值，得到了 240 种风味成分，然后进行分析。

对两种花生蛋白粉中的 240 种风味成分相对含量进行主成分分析，结果如图 6 所示。其中 PCA 得分图主成分 1 和主成分 2 分别解释了 44.2% 和 20.5% 的变量，两个主成分共解释了 64.7% 的变量。由图可以看出，两种蛋白粉的测定结果组间分离较好，组内相互靠近。Hotelling’s T2 图中，基于 95% 置信区间，没有出现异常值。DModX 图中，基于 0.05 的距离，没有排除任何异常值。通过上述分析，六个观测值可用于进一步的统计分析。

2.4 两种花生蛋白粉风味成分含量的OPLS-DA模型



对六个观测值进行 OPLS-DA 分析，结果如图 7 所示。经过 7 折 - 交叉验证 (7-fold cross-validation)，得到 R^2Y 为 1.000， Q^2Y 为 0.998。为避免过度拟合，进行 200 次的置换检验，结果显示， R^2 值和 Q^2 值的初始值均比置换后的值高，且 Q^2 值回归线在 Y 轴的截距 < 0 ，说明模型拟合较好，能解释两组间的差异，可进行后续差异成分的筛选。

2.5 两种花生蛋白粉的差异风味成分

2.5.1 差异风味成分的筛选

基于 OPLS-DA 模型，得到各成分的 VIP 值。其中共有 107 种风味成分的 VIP >1，结合独立

样本 *t* 检验结果，最终筛选出 70 种差异风味成分 (VIP >1, *P* < 0.05)，如表 2 所示。其中苯环型化合物 8 种、吡咯类 1 种、吡嗪类 2 种、醇类 4 种、呋喃类 4 种、醛类 16 种、酸类 2 种、烃类 9 种、酮类 9 种、酯类 9 种、其他成分 8 种。

表 2 两种花生蛋白粉的差异风味成分 (VIP > 1)

Table 2 Different flavor compounds of two peanut protein powders (VIP > 1)

类别	编号	风味成分	VIP	<i>P</i>	显著性
苯环型化合物	1	3-(4-羟基苯基)丙醛	1.49	0.001 8	***
	2	苯丙酮	1.50	0.000 8	***
	3	苯酚	1.33	0.026 9	*
	4	苯乙腈	1.51	0.000 7	***
	5	苄基氯	1.51	0.000 8	***
	6	对甲酚	1.51	0.000 6	***
	7	苯甲酰甲醛水合物	1.47	0.003 1	**
	8	苯乙醇	1.51	0.001 3	***
吡咯类	9	1-甲基吡咯	1.52	0.009 5	**
吡嗪类	10	2,5-二甲基吡嗪	3.75	0.000 2	***
	11	2-甲基吡嗪	4.61	0.000 02	***
醇类	12	1-己醇	1.44	0.007 1	**
	13	1-辛烯-3-醇	1.42	0.010 0	*
	14	四氢黄酮	1.44	0.007 9	**
	15	麦芽酚	1.51	0.011 5	**
呋喃类	16	2-庚基呋喃	1.48	0.002 0	**
	17	2-己基呋喃	1.49	0.001 9	***
	18	反式-2-(2-戊烯基)呋喃	1.53	0.000 1	***
	19	糠醛	1.50	0.001 0	***
醛类	20	1-甲基吡咯-2-甲醛	1.45	0.004 8	**
	21	2,4-癸二烯醛	1.52	0.000 2	***
	22	2,4-辛二烯醛	1.28	0.040 6	*
	23	2-丁基-2-辛烯醛	1.49	0.002 7	**
	24	2-庚烯醛	1.52	0.000 2	***
	25	2-己烯醛	1.48	0.002 2	**
	26	2-壬烯醛	1.48	0.002 2	**
	27	2-辛烯醛	1.48	0.002 4	**
	28	2-乙基-2-己烯醛	1.33	0.027 2	*
	29	苯乙醛, α -亚乙基	1.50	0.001 0	***
	30	庚醛	1.35	0.021 4	*
	31	顺式-4-癸烯醛	1.42	0.008 7	**
	32	(E,E)-2,4-庚二烯醛	1.43	0.008 1	**
	33	(Z)-2-丁基-2-庚烯醛	1.42	0.010 9	*

续表2

类别	编号	风味成分	VIP	<i>P</i>	显著性
酸类	34	N-甲基琥珀酰亚胺	1.40	0.014 5	*
	35	壬酸	1.33	0.026 1	*
烃类	36	1,3-庚二烯, 5,5-二甲基	1.26	0.046 0	*
	37	2,2,3,3-四甲基丁烷	1.45	0.005 2	**
	38	2-甲基十八烷	1.31	0.037 1	*
	39	2-乙基-1-辛烯	1.29	0.037 0	*
	40	3,5-二甲基辛烷	1.46	0.005 0	**
	41	4-乙基庚烷	1.40	0.013 3	*
	42	4-乙基十四烷	1.28	0.045 6	*
	43	(<i>Z</i>)-十一碳-4-烯	1.31	0.031 9	*
	44	2,6-二甲基-1,3,7-辛三烯	1.42	0.008 6	**
	45	(<i>E</i> , <i>E</i>)-3,5-辛二烯-2-酮	1.43	0.008 3	**
酮类	46	1-辛烯-3-酮	1.46	0.003 8	**
	47	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮	1.43	0.008 0	**
	48	2-丙基环己酮	1.29	0.037 4	*
	49	2-丙酰呋喃	1.46	0.004 2	**
	50	3-壬烯-2-酮	1.29	0.039 3	*
	51	4-乙基-3-甲基-4-戊烯-2-酮	1.46	0.004 4	**
	52	环癸酮	1.41	0.010 2	**
	53	环戊酮, 3-丁基	1.25	0.048 8	*
	54	3-甲基丁内酯	1.35	0.022 6	*
酯类	55	烟酸乙酯	1.50	0.001 4	**
	56	辛酸乙酯	1.46	0.004 2	**
	57	琥珀酸二甲酯	1.27	0.043 4	*
	58	己二酸二甲酯	1.34	0.025 4	*
	59	己酸戊酯	1.45	0.005 6	**
	60	邻苯二甲酸二异丁酯	1.47	0.003 9	**
	61	壬酸乙酯	1.35	0.022 4	*
	62	戊二酸二甲酯	1.33	0.027 8	*
	63	1-硝基己烷	1.46	0.004 6	**
其他	64	1,2-二氮杂螺[2.5]辛烷	1.37	0.019 5	*
	65	二甲基二硫化物	1.35	0.026 2	*
	66	1-氯辛烷	1.52	0.000 3	***
	67	3-辛烯-2-酮	1.52	0.000 4	***
	68	Oxepine, 2,7-dimethyl-	1.43	0.007 5	**
	69	3-氧代四环[5.2.2.0.1,6.0.2,4]十一烷	1.48	0.002 7	**
	70	甲硫醇	1.54	0.000 1	***

2.5.2 差异风味成分含量对比

对上述 70 种风味成分 (VIP>1, *P*<0.05) 做层次聚类 (Hierarchical Clustering) 分析, 绘制的热

图如图 8 所示。两种花生蛋白粉风味成分的相对含量有明显差异, LZ 中相对含量显著较高的风味成分有 15 种, 分别是 1-己醇、2-丁基-2-辛烯醛、2-甲

基十八烷、3,5-二甲基辛烷、4-乙基十四烷、N-甲基琥珀酰亚胺、二甲基二硫化物、己酸戊酯、邻苯二甲酸、二异丁酯、壬酸乙酯、烟酸乙酯、辛酸乙酯、(Z)-2-丁基-2-庚烯醛、(Z)-十一碳-4-烯、苯乙醇。1-己醇，苯乙醇，2-丁基-2-辛烯醛，二甲基二硫。其中1-己醇相对含量最高，占差异风味成分的32.31%，具有偏酸的豆浆味；其次是苯乙醇，其相对含量占差异风味成分的15.97%，呈现出甜玫瑰般的香气^[22]；二甲基二硫是一种挥发性有机硫化物，具有大蒜及烂菜叶气味，来源于葱科和十字花科植物或土壤微生物的代谢活动，降解与温度呈正相关^[25]，它在LZ中的含量显著高于WZ，说明高温能够使其进行降解。此外己酸戊酯、壬酸乙酯、辛酸乙酯等具有水果味和甜味。

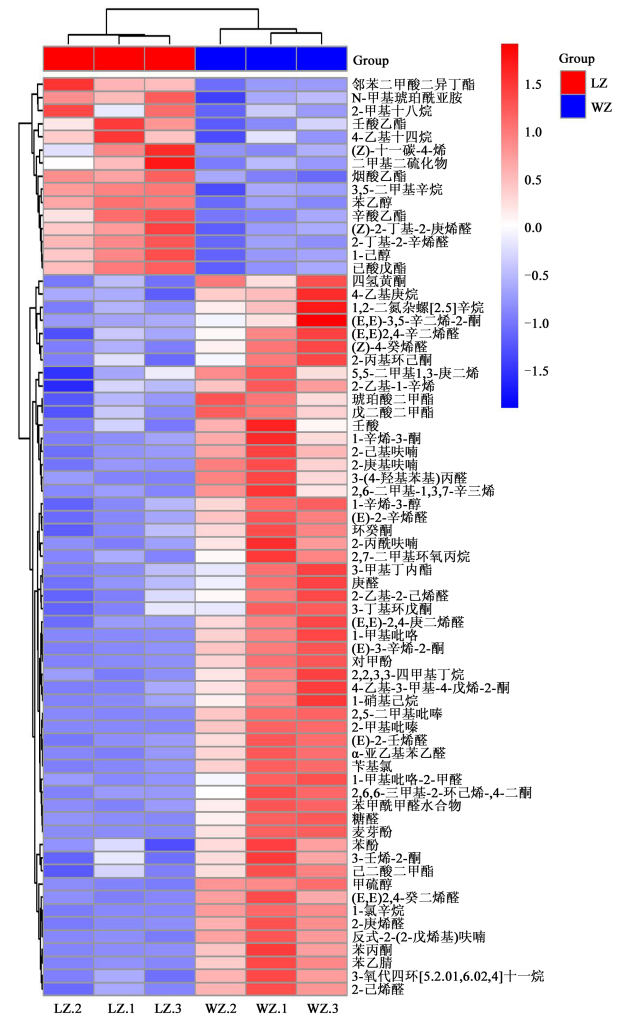


图8 两种花生蛋白粉的差异风味成分热图

Fig.8 Heat map of the different flavor components of the two peanut protein powders

WZ 中相对含量显著较高的风味成分有 55 种，如苯丙酮、苯酚、苯乙腈、苄基氯、对甲酚、苯甲

酰甲醛水合物、1-甲基吡咯、2,5-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、1-辛烯-3-醇、麦芽酚、2-庚基呋喃、糠醛、2,4-癸二烯醛、2,4-辛二烯醛、2-庚烯醛、2-辛烯醛、壬酸、1-辛烯-3-酮、3-壬烯-2-酮、4-乙基-3-甲基-4-戊烯-2-酮、环癸酮、1-硝基己烷、1,2-二氮杂螺[2.5]辛烷、1-氯辛烷、3-辛烯-2-酮、甲硫醇等。种类较丰富的有酯类、酮类、烃类、醛类等，呋喃、吡嗪等相对含量也相对较高，如吡咯类中1-甲基吡咯占WZ总差异物中相对含量为23.57%；酮类的3-辛烯-2-酮在总差异物中相对含量为13.30%，它和1-辛烯-3-酮会表现出强烈的气味^[26]，吡嗪中的2,5-二甲基吡嗪在总差异物中的相对含量为9.21%，吡嗪是产生典型烤花生风味的主要风味成分，2,5-二甲基吡嗪类化合物与烤花生风味香气的相关性最高^[15]；在醛类中2-庚烯醛的相对含量最高，其次是2-辛烯醛。

综上所述，结合风味物质相对含量、ROAV 和差异物质分析得出，温榨花生蛋白粉风味成分最丰富，相比于冷榨花生蛋白粉，温榨花生蛋白粉的烘烤味、脂肪味、花香和柑橘味更为突出。根据两种花生蛋白粉的风味特点，冷榨花生蛋白粉可用于制备馒头、面条等面制品及其他风味要求较清淡的食品；温榨花生蛋白粉可用于肉制品和调味品的制备以提供更丰富的味道。以上研究结果对花生蛋白粉食品加工的原料筛选及花生蛋白在不同食品领域中的应用提供了参考依据。

3 结论

本实验在两种花生蛋白粉中共检测出 965 中挥发性风味成分，其中有 326 种为两者共有。LZ 中检测出 657 种风味成分，其中主要的是含氮化合物（相对含量 20.77%）、醇类（相对含量 17.45%）、烃类（相对含量 14.39%）、醛类（相对含量 10.20%）等，如 1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、月桂烯、柠檬烯、苯乙醛、壬醛等。WZ 中检测出了 680 中风味成分，其中主要是烃类（相对含量 30.85%）、醛类（相对含量 11.55%）、醇类（相对含量 10.58%）、苯环型化合物（相对含量 10.40%）等，如烷-d12、乙基环丙烷、S(-)-柠檬烯、苯乙醛、壬醛、2-庚烯醛、1-戊醇、1-辛烯-3-醇、1-己醇等。

相对气味活性研究结果发现，LZ 中贡献最大的风味成分是 1-己醇（ROAV=2 061.11）、2-庚酮（ROAV=1 700.08）、1-戊醇（ROAV=1 243.78）、1-辛醇（ROAV=943.17）、 α -Pine 烯（ROAV=881.08）等，

分别提供了青草味、甜味、穿透性味和松脂味等。WZ 中贡献最大的风味成分是 2-庚酮 (ROAV=2 061.11)、1-辛醇 (ROAV=2 061.11)、1-戊醇 (ROAV=2 061.11)、 α -Pine 烯 (ROAV=2 061.11)、丁醛 (ROAV=2 061.11) 等;从成分的风味注释来看,LZ 和 WZ 主要呈现的是甜味、青草味、果味和木质味;WZ 相比于 LZ,在脂肪味、花香、柑橘味上的表现更为突出,其中脂肪味主要由 2-戊基噻吩和 4-甲基-5-羟乙基噻唑产生,花香味主要由异丁醛和苯乙酸甲酯产生,柑橘味主要由对伞花烃和 S(-)-柠檬烯产生。

结果表明,相较于冷榨花生蛋白粉,温榨花生蛋白粉风味成分更丰富,在产业化应用时,可针对产品对于风味丰富度的要求合理搭配不同花生蛋白粉以达到优化风味的作用。该研究结果可为两种花生蛋白粉的区分以及在不同食品领域的应用提供参考。

参考文献

- [1] JANILA P, Manohar S S, Patne N, et al. Genotype $\times$ environment interactions for oil content in peanut and stable high-oil-yielding sources [J]. *Crop Science*, 2016, 56(5): 2506-2515.
- [2] WANG L, LIU H, LIU L, et al. Protein contents in different peanut varieties and their relationship to gel property [J]. *International Journal of Food Properties*, 2014, 17(7): 1560-1576.
- [3] 刘岩.物理及酶法改善热压榨花生粕蛋白功能特性的研究[D].广州:华南理工大学,2011.
- [4] 高东宁.花青素单体对花生蛋白热变性结构调控的研究[D].哈尔滨:东北农业大学,2019.
- [5] CUI S, MCCLEMENTS D J, XU X, et al. Peanut proteins: extraction, modifications, and applications: a comprehensive review [J]. *Grain & Oil Science and Technology*, 2023,6(3): 135-147
- [6] AHMEDNA M, PRINYAWIWATKUL W, RAO R M. Solubilized wheat protein isolate: functional properties and potential food applications [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(4): 1340-1345.
- [7] 周宇科,郑传洋,任汐月,等.不同产地花生酱的挥发性风味成分比较分析[J].*现代食品科技*, 2023,39(4):297-310.
- [8] 阚启鑫,黄宇杏,杜洁,等.不同压榨工艺下花生油风味成分的变化[J].*现代食品科技*, 2021,37(12):221-229.
- [9] ROLAND W S U, POUVREAU L, CURRAN J, et al. Flavor aspects of pulse ingredients [J]. *Cereal Chemistry*, 2017, 94(1): 58-65.
- [10] YU H, LIU R, HU Y, et al. Flavor profiles of soymilk processed with four different processing technologies and 26 soybean cultivars grown in China [J]. *International Journal of Food Properties*, 2018, 20(3): 2887-2898
- [11] 柳陆蕾.交流电场及欧姆加热对花生蛋白结构及风味的影响[D].扬州:扬州大学,2023.
- [12] YANG Y, YUAN B, YU P, et al. Flavor characteristics of peanut butter pretreated by radio frequency heating, explosion puffing, microwave, and oven heating [J]. *Food Chemistry*, 2022, 394: 133487.
- [13] 傅静,徐学兵,毕艳兰,等.风味花生粉常温储藏期间挥发性成分的变化与感官特性的关系探究[J].*现代食品科技*,2016,32(12):321-328.
- [14] DAI T, SHUAI X, CHEN J, et al. Whole peanut milk prepared by an industry-scale microfluidization system: physical stability, microstructure, and flavor properties [J]. *LWT*, 2022, 171: 114-140.
- [15] DUN Q, YAO L, DENG Z, et al. Effects of hot and cold-pressed processes on volatile compounds of peanut oil and corresponding analysis of characteristic flavor components [J]. *LWT*, 2019, 112: 107648.
- [16] WANG Q, SHI A, LIU H, et al. Peanut By-products Utilization Technology [M]. Beijing: Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016.
- [17] 杨雪娟,李永歌,许丽娟,等.SPME-GC-MS联用技术分析酸水解玉米蛋白粉中的挥发性物质[J].*食品科学*,2015, 36(4):176-180.
- [18] 刘盼盼,郑鹏程,王胜鹏,等.青砖茶初制、渥堆过程中挥发性风味成分分析[J].*食品与发酵工业*,2017,43(12):176-183.
- [19] LV Y C, SONG H L, LI X, et al. Influence of blanching and grinding process with hot water on beany and non-beany flavor in soymilk [J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(1): S20-5.
- [20] 乔明锋,蔡雪梅,何莲,等.基于电子鼻和气质联用比较分析花椒芽与香椿芽炒鸡蛋特征风味[J].*中国调味品*, 2024,49(1):94-99.
- [21] 李亚南,崔传坚,陈江琳,等.基于挥发性风味物质的花椒产地溯源技术研究[J].*食品工业科技*,2022,43(2):293-303.
- [22] 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): C404-12.
- [23] CAO G, DING C, YANG Z, et al. Mass spectrometry investigation of nucleoside adducts of fatty acid hydroperoxides from oxidation of linolenic and linoleic acids [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1649: 462236.
- [24] 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.
- [25] 王秋霞,颜冬冬,方文生,等.新型土壤熏蒸剂二甲基二硫研究进展[J].*植物保护学报*,2023,50(1):32-39.
- [26] GU X, YU S, WU Q, et al. A case study of a typical potato flavoring based on aroma characteristic of purple potato [J]. *Food Science and Technology Research*, 2020, 26(1): 69-78.