

不同压榨工艺下花生油风味成分的变化

阚启鑫¹, 黄宇杏¹, 杜洁², 马颖川¹, 赵力超¹, 陈梦^{3*}, 曹庸^{1*}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东省功能食品活性物重点实验室, 广东省天然活性物工程技术研究中心, 广东广州 510642) (2. 广州王老吉大健康产业有限公司, 广东广州 510623)

(3. 广东石油化工学院, 实验室与设备管理处, 广东茂名 525000)

摘要: 该研究采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪 (HS-SPME-GC-MS) 及电子鼻对不同压榨工艺下花生油挥发性风味成分和脂肪酸组成进行分析。6 种不同压榨工艺花生油中共检测到 10 类 38 种挥发性成分, 其中包含 19 种风味成分。在热榨花生油中以呋喃类 (63.43%~66.68%)、醛类 (10.04%~5.47%)、酚类 (8.83%~7.18%) 为主要的挥发性成分, 在冷榨花生油中以酯类 (26.43%)、醛类 (23.47%)、酸类 (22.10%) 为主要的挥发性成分。此外, 热榨花生油检测出少部分吡嗪、吡啶、酮类关键风味成分, 其在冷榨花生油中并没有检出。电子鼻结果基本与 GC-MS 一致, 硫化物、芳香化合物、氮氧化合物和甲基类化合物对花生油整体风味贡献率较大, 通过主成分分析和 K-mean 聚类分析结果显示 6 种花生油挥发性成分变化差异显著。6 种花生油脂肪酸组成都以油酸、亚油酸、棕榈酸为主, 含量可达到 90% 以上。然而通过对比不同温度下花生油脂肪酸组成发现随着压榨温度的升高, 不饱和脂肪酸的氧化加速。综上, 对比不同压榨工艺下花生油风味和营养成分的变化发现高温条件压榨花生油的风味成分显著增加, 花生油品质略有下降, 利用电子鼻可快速区分不同压榨工艺花生油。

关键词: 花生油; 压榨; 挥发性风味成分; 电子鼻; 脂肪酸

文章编号: 1673-9078(2021)12-221-229

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.12.0264

Changes in the Flavor Components of Peanut Oil Caused by Different Pressing Processes

KAN Qixin¹, HUANG Yuxing¹, DU Jie², MA Yingchuan¹, ZHAO Lichao¹, CHEN Meng^{3*}, CAO Yong^{1*}

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangdong Key Laboratory of Functional Food Active Substances, Guangdong Engineering Technology Research Center for Natural Active Substances, Guangzhou 510642, China)(2. Guangzhou Wanglaoji Great Health Industry Co. Ltd., Guangzhou 510623, China)(3. Laboratory and Equipment Management Office, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000 China)

Abstract: In this study, headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) and electronic nose were used to analyze the volatile flavor components and fatty acid compositions of the peanut oils produced by different pressing processes. A total of 10 types of 38 volatile compounds were detected in the peanut oils from 6 different pressing processes, including 19 flavor components. Furans (63.43%~66.48%), aldehydes (10.04%~5.47%) and phenols (8.83%~7.18%) were the main volatile components in the hot-pressed peanut oil, whilst esters (26.43%), aldehydes (23.47%) and acids (22.10%) were the main volatile components in the cold-pressed peanut oil. In addition, small amounts of key flavor components such as pyrazins, pyridines and ketone were detected in the hot-pressed peanut oil, which were not detected in the cold-pressed peanut oil. The results obtained by the electronic

引文格式:

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

KAN Qixin, HUANG Yuxing, DU Jie, et al. Changes in the flavor components of peanut oil caused by different pressing processes [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(12): 221-229

收稿日期: 2021-03-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0600806); 广东省现代农业产业技术体系创新团队项目(2020KJ117)

作者简介: 阚启鑫 (1995-), 男, 硕士, 研究方向: 食品风味化学, E-mail: 1549331130@qq.com

通讯作者: 陈梦 (1993-), 女, 助理实验师, 研究方向: 仪器分析和风味化学, E-mail: 632608574@qq.com; 共同通讯作者: 曹庸 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 天然活性物的分离纯化鉴定及活性, E-mail: 2576652397@qq.com

nose were essentially in agreement with those of GC-MS, with the sulfides, aromatic compounds, nitrogen oxides and methyl compounds making greater contributions to the overall flavor of peanut oil. The results of principal component analysis and K-mean cluster analysis showed that there were significant differences in the volatile components of 6 peanut oils. Oleic acid, linoleic acid and palmitic acid were the main fatty acids in 6 kinds of peanut oil (whose contents were over 90%). However, the comparisons of the fatty acid compositions of the peanut oil produced at different temperatures revealed that the oxidation of unsaturated fatty acids accelerated with an increase of pressing temperature. In summary, the comparisons of the changes in the flavor and nutrient components of the peanut oils produced by different pressing processes revealed that the contents of the flavor components in peanut oil increased significantly under high-temperature pressing conditions, with its quality decreased slightly. Electronic nose can distinguish rapidly peanut oils produced by different pressing processes.

Key words: peanut oil; pressing; volatile flavor components; electronic nose; fatty acid

花生, 属蝶形花科落花生属一年生草本植物。其作为我国的主要的经济农作物之一, 近些年年均总产量在 1500 kt 以上, 居世界首位, 其中 47.30% 的花生原料被用于生产花生油^[1-2]。花生油作为花生加工主要的农副产品, 其富含丰富的油酸、亚油酸、维生素 E、植物甾醇、酚酸、白藜芦醇、生育酚等多种营养成分。有研究表明, 长期食用花生油有利于减少心脑血管疾病发生, 其中的单不饱和脂肪酸更加有利于降低总胆固醇及低密度脂蛋白胆固醇含量的功效, 在一定程度上花生油对胆固醇的益处与橄榄油效果相当^[3]。然而, 不同加工工艺和温度对花生油的营养成分、风味特征都会产生不同的影响。现如今花生油主要的生产工艺有冷榨法(压榨温度 60 °C), 低温压榨法(压榨温度 80~90 °C)、高温压榨法(压榨温度 120 °C 以上)、溶剂浸提法、水酶法以及微波处理法等^[4-5]。有研究已证明在高温压榨过程中花生油中增加的风味化合物主要是美拉德反应产物, 以及由 Strecker 降解和脂质过氧化引起的化合物, 其关键风味成分是吡嗪类成分。Xiaojun Liu 等发现在花生油 250 °C 高温加热的过程中吡嗪类物质会随着时间慢慢形成。高温的时间和温度对花生油的风味也有着及其关键的影响^[6]。在实际生产加工工艺中, 原料、温度、工艺条件等因素都会影响到花生油风味和品质的变化, 高温会导致酸价, 过氧化值的增加, 脂肪酸氧化加速等品质的下降^[7]。GC-MS 作为常用的挥发性成分检测方式, 其能够对挥发性有机物进行准确定量分析, 无法对挥发性成分风味成分的特征进行阐述。电子鼻作为智能感官仪器, 其能够在一定程度上模拟人体对香气的感知, 但其只能针对特定类别的挥发性组分进行风味评价, 无法具体确定风味成分。在实际生产和应用中快速检测和鉴定中 GC-MS 能够对挥发性组分进行准确的鉴定, 然其前处理和分析的时间相对较长, 电子鼻能够快速检测食品的风味特征, 能够在一定程度上模拟人体对味道的感知。基于二者仪器的优势,

为了确保花生油的风味和品质的稳定, 探索不同压榨工艺对花生油风味的影响, 本文利用 GC-MS 以及电子鼻综合对不同压榨工艺下的花生油挥发性物质成分的组成与风味特征展开研究, 从风味和营养成分探讨不同压榨条件下的差异, 能够从风味角度提供一种花生油快速鉴别的方式, 也为花生油生产加工提供一定理论指导。

1 材料和方法

1.1 样品与试剂

花生油: 6 种不同加工条件下处理的花生油分别是 A1: 160 °C 压榨白衣豆毛油、A2: 160 °C 压榨白衣豆精滤油、A3: 145 °C 压榨小日本毛油、A4: 145 °C 压榨白衣豆毛油、A5: 145 °C 混合压榨小日本与白衣豆毛油、A6: 冷榨花生油。所有的样品均来自广东漠阳花粮油有限公司。甲醇、正己烷、异辛烷、硫酸氢钠、碳酸钠均为分析纯试剂。正构烷烃 C7-C40 混合标准品, 美国 O2SI 公司。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890A-5975B 单四级杆气相色谱质谱联用仪; 固相微萃取器手柄, Supelco 公司; 固相微萃取纤维头 (CAR/PDMS/DVB, 50/30 μm); 色谱柱 DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm 膜厚) 和 DB-wax (60 m×0.25 mm×0.25 μm 膜厚) 毛细管柱; 德国 PEN3 型电子鼻; 加热电磁搅拌器 SCILOGEX。

1.3 实验方法

1.3.1 电子鼻检测

电子鼻采用德国 PEN3 型电子鼻, 取 5 g 油样于 25 mL 具有聚四氟乙烯隔垫密封的顶空瓶中, 在 80 °C 下平衡 20 min 后, 插入电子鼻进样针中进样。相关参数设置: 清洗时间 60 s, 预进样时间 5 s, 进

样流速 200 mL/min, 载气流速 400 mL/min, 取平衡稳定点时间 160 s 附近的传感器信号进行数据分析。

1.3.2 花生油风味物质的萃取与分析

1.3.2.1 花生油风味物质 HS-SPME 萃取

称取 5 g 花生油样品, 加入到 25 mL 的顶空瓶中。在 80 °C 下平衡 20 min 后。使被分析物质在样品基质与顶空瓶上达到平衡状态。萃取纤维头使用之前在进样口温度为 270 °C 活化 30 min, 随后通过进样手柄将老化好的萃取头插入顶空瓶中, 推出纤维头, 在 80 °C 的条件下萃取吸附 60 min。将纤维插入气相色谱-质谱系统的进样口纤维吸收的挥发物在气相色谱的热进样口以不分流方式在 250 °C 下热解吸 10 min。

1.3.2.2 花生油风味物质 GC-MS 分析

气相条件: 参照文献^[5], 实验采用 DB-5 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm 膜厚), 以氦气为载气, 在不分流的模式下进行分析。进样口和传输线温度分别为 250 °C 和 280 °C。程序升温条件为初始柱温箱 40 °C, 保持 5 min, 以 5 °C/min 速率升温至 60 °C, 保持 2 min; 以 4 °C/min 速率至 120 °C, 保持 2 min; 以 10 °C/min 速率至 250 °C。

质谱条件: 电子轰击 (EI) 源, 电子能量 70 eV, 离子源温度为 230 °C, 四极杆温度为 150 °C, 无溶剂延迟, 扫描质量范围 (m/z) 为 30~500。

1.3.3 不同压榨条件下花生油脂肪酸含量的变化

1.3.3.1 脂肪酸甲酯化

准确称取 60.0 mg 花生油于具塞试管中加入 4 mL 异辛烷振荡溶解, 再加入 200 μL 氢氧化钾甲醇溶液, 盖上盖子振荡 30 s 左右, 后静置澄清, 加入 1 g 硫酸氢钠振荡中和氢氧化钾, 再加入 1 g 无水碳酸钠脱水, 振荡待沉淀后取上层溶液, 过 0.22 μm 膜待测。

1.3.3.2 GC-MS 分析条件

色谱条件: 实验采用 DB-wax 毛细管柱 (60 m×0.25 mm, 0.25 μm 膜厚), 以氦气为载气, 流速 1.5 mL/min, 在分流的模式下进行分析。进样口和传输线温度分别为 250 °C 和 280 °C。程序升温条件为初始柱温箱 50 °C, 保持 1 min, 以 22.5 °C/min 上升到 175 °C, 然后以 4 °C/min 升到 230 °C 保持 20 min。

1.3.4 数据处理

电子鼻数据结果统一采用 Origin 处理分析, GC-MS 实验数据按峰面积归一化法计算各组分的相对含量; 化合物与 NIST 13.0 数据谱库相匹配。采用相同的升温程序, 以 C7-C40 的饱和烷烃作为标准, 以保留时间计算样品测试中化合物的 Kovats 保留时

间指数 (Kovats retention indices, RI), 并与文献值相比较, 与数据库检索结果共同定性。

2 实验结果与讨论

2.1 对比不同加工条件下花生油风味电子鼻结果分析

采用德国 PEN3 型电子鼻对 6 种不同类型的花生油样品进行分析, 同一样品的 10 个传感器响应值取平均值分析后, 绘制成雷达图如图 1 所示。

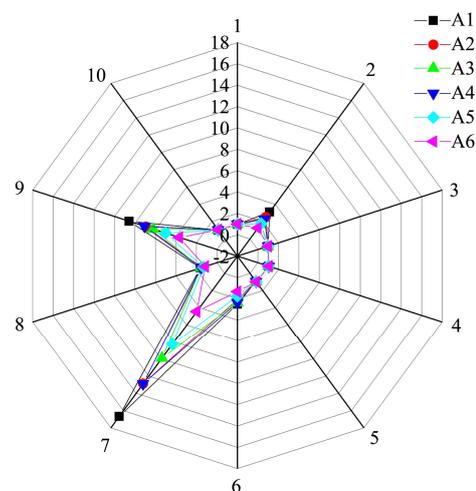


图1 不同压榨条件下花生油的风味雷达图

Fig.1 Flavor radar image of peanut oil under different press conditions

注: 1号属于W1C传感器, 芳香成分, 苯类; 2号属于W5S传感器, 灵敏度大, 对氮氧化物很灵敏; 3号属于W3C传感器, 芳香成分灵敏, 氨类; 4号属于W6S传感器, 主要对氢化物有选择性; 5号属于W5C传感器, 短链烷烃芳香成分; 6号属于W1S传感器, 对甲基类灵敏; 7号属于W1W传感器, 对硫化物灵敏; 8号属于W2S传感器, 对醇类、醛酮类灵敏; 9号属于W2W传感器, 芳香成分, 对有机硫化物灵敏; 10号属于W3S传感器, 对长链烷烃灵敏。

由图 1 可知, 从传感器响应值变化程度判断, 6 种花生油样品挥发性风味成分响应值主要集中在传感器 S7、S9、S2、S6 (响应值大于 2), 其中 S7 响应值最高, 表明硫化物、芳香化合物、氮氧化物和甲基类化合物对花生油整体风味贡献率较大。而 S1、S3、S4、S5、S8、S10 响应值在 1 附近, 说明其相关挥发物类型含量都较低。同时也发现随着压榨温度的升高, 花生油的整体风味愈浓郁, 其中以样品 A1 响应值最大。

根据图 2 电子鼻数据 PCA 主成分分析和 K-mean 聚类分析结果发现, 第一和第二主成分总贡献率达到

99.9% (第一主成分分析贡献率为 99.5%, 第二主成分分析贡献率为 0.4%), 说明第一主成分可反映样品的大部分的特征。从样品特征聚类分析判断, 每种花生油自身的样本数据离散程度比较低, 样品检测重现性比较好。从样品与样品之间的距离判断, A6 样本相对独立, 整体挥发性成分呈现相对独立的风味特征; A3、A5 样品归为一类, A3、A5 样本都含有同一种小日本花生原料, 且压榨温度都为 145 °C; A1、A2、A4 样品归为一类, A1、A2、A3 样本压榨原料都为白衣豆花生, 只是压榨温度存在一定的差异, 风味成分呈现一定的相似性, 通过 PCA 和 K-mean 聚类结果可以显著区分不同温度和原料对花生油的风味差异, 特别是冷榨和热榨花生油风味差异明显。

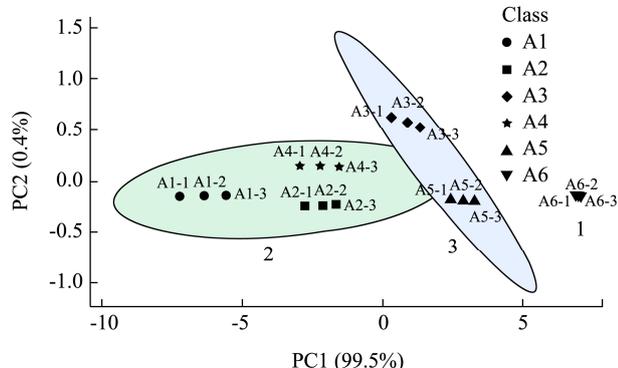


图2 6种不同花生油样品的PCA和K-mean聚类分析图

Fig.2 PCA and K-mean cluster analysis of 6 different peanut oil samples

2.2 对比不同加工条件下的花生油挥发性成分的组成及相对含量

不同品种的花生油通过顶空固相微萃取提取, 后经过 GC-MS 分离鉴定, 总离子流图对比分析, 见图 3 可以得到。在同样萃取的条件下, 从挥发性成分总量对比分析而言, A1 样品挥发性成分总量最高, 冷榨花生油挥发性成分含量远远低于热榨花生油挥发性成分含量, 其结果与电子鼻检测一致。

经 HS-SPME-GC-MS 检测分析花生油中的挥发性成分, 通过对比各成分与 C7-C40 正构烷烃混合标准品的相对保留时间依次对不同压榨条件下的花生油进行分析发现; 花生油中挥发性成分共有 38 种, 其中包括酸类 3 种、醛类 8 种、醇类 1 种、吡嗪类 6 种、吡咯类 1 种、吡啶类 2 种、呋喃类 2 种、酮类 3 种、酯类 6 种、酚类 2 种等如表 1 所示。在高温压榨

花生油挥发性成分含量中, 以呋喃类成分含量最高, 占挥发性总成分的 63.43%~66.68%以上, 其次醛类占挥发性成分的 10.04%~5.47%; 酚类 8.83%~7.18%; 酯类、醇类、酸类总量占挥发性总成分的 3%左右; 吡嗪和吡啶类组成含量最少, 低于 1%以下。在冷榨花生油挥发性成分含量中, 以酯类成分含量最高, 占挥发性总成分的 26.43%; 酸类和醛类分别占 22.10% 和 23.47%, 醇类占 15.92%。同时发现热榨花生油中以呋喃类成分为主要的成分, 冷榨花生油中以酯类成分含量最高。随着压榨温度的升高, 花生油中原本的醇类和醛类成分相对含量随着温度的增加反而减少, 吡嗪类化合物随着温度的升高而逐渐生成, LIU Xiao-jun 等也发现在花生高温炒制过程中, 新鲜花生中主要的挥发性成分为醛类, 酸类和醇类, 当加热时间超过 30 min 之后醛类, 酸类和醇类成分显著下降, 吡嗪类, 呋喃类成分会显著的增加^[6]。

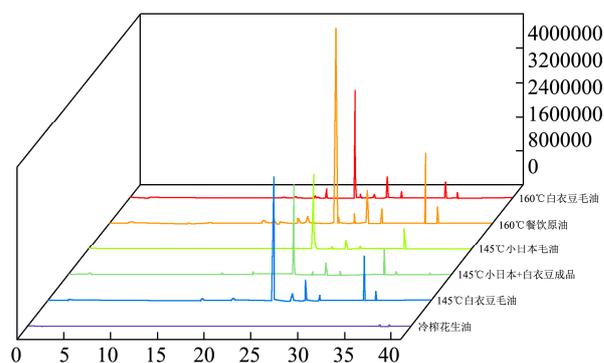


图3 经GC-MS鉴定下6种不同加工条件花生油的总离子流图

Fig.3 Total ion flow diagram of peanut oil under 6 different processing conditions identified by GC-MS

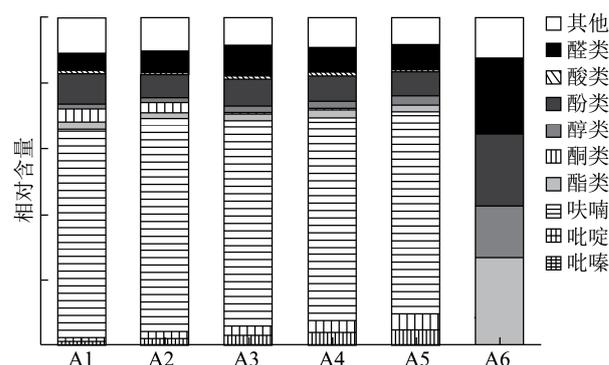


图4 不同加工条件下花生油的各类挥发性成分相对含量的变化

Fig.4 Changes of the relative contents of peanut oil volatile components under 6 different processing conditions

表1 6种不同花生油中挥发性成分组成及其相对含量

Table1 Composition and relative content of volatile components in 6 different peanut oils

序号	保留指数RI	保留时间/min	英文名	中文名	化学式	面积百分比相对含量%					
						A1	A2	A3	A4	A5	A6
1	602	2.30	Acetic acid	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	1.16	0.46	0.83	1.55	0.63	-
2	800	2.47	Hexanal	己醛	C ₆ H ₁₂ O	-	-	-	-	-	23.48
3	858	8.41	Furfural	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	0.30	0.59	0.22	0.11	0.05	-
4	911	10.56	Pyrazine, 2,6-dimethyl-	2,6-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.21	0.07	0.37	0.09	0.11	-
5	912	10.62	Pyrazine, 2,5-dimethyl-	2,5-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.22	0.15	0.04	0.16	0.18	-
6	913	10.69	Pyrazine, 4,6-dimethyl-	4,6-二甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	0.17	0.07	0.02	0.04	0.04	-
7	959	12.94	Benzaldehyde	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	0.01	0.03	0.05	0.05	0.09	-
8	987	14.31	Hexanoic acid	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	0.00	-	-	0.14	22.11
9	999	14.92	Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	2-乙基-6-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.11	0.05	0.12	0.10	0.20	-
10	1001	15.00	Pyrazine, 2-ethyl-5-methyl-	2-乙基-5-甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ N ₂	0.34	0.26	0.19	0.16	0.71	-
11	1008	15.30	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	二乙二醇单乙醚	C ₆ H ₁₄ O ₃	-	-	0.28	0.08	0.20	7.61
12	1010	15.41	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde	2-吡咯甲醛	C ₅ H ₅ NO	0.30	0.26	-	-	-	-
13	1034	16.49	Pantolactone	泛酰内酯	C ₆ H ₁₀ O ₃	1.40	1.02	1.57	1.32	1.61	-
14	1043	16.85	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	C ₈ H ₈ O	0.30	0.11	0.38	0.01	0.23	-
15	1063	17.76	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	2-乙酰基吡咯	C ₆ H ₇ NO	1.55	0.58	0.30	0.28	0.20	-
16	1066	17.90	Furaneol	呋喃酮	C ₆ H ₈ O ₃	-	0.79	-	-	-	-
17	1088	18.89	Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	0.19	0.03	0.34	0.14	0.04	-
18	1109	19.77	Matol	麦芽醇	C ₆ H ₆ O ₃	1.59	1.71	2.36	2.22	2.79	15.92
19	1138	20.92	3-Pyridinol	3-羟基吡啶	C ₅ H ₅ NO	0.92	0.90	0.06	0.98	0.75	-
20	1141	21.05	Pyranone	吡喃酮	C ₅ H ₄ O ₂	4.24	2.26	0.35	0.44	-	-
21	1161	21.81	2(3H)-Furanone, dihydro-4-hydroxy-	(+/-)-3-羟基-γ-丁内酯	C ₄ H ₆ O ₃	0.40	0.28	0.25	0.55	0.26	-
22	1169	22.13	Phenol, 4-ethyl-	4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	0.17	0.17	0.14	0.12	0.07	-
23	1194	23.12	(S)-(+)-2',3'-Dideoxyribonolactone	(S)-(+)-4-羟甲基丁内酯	C ₅ H ₈ O ₃	0.29	0.14	0.16	0.26	0.14	-
24	1225	24.31	Benzofuran, 2,3-dihydro-	2,3-二氢苯并呋喃	C ₄ H ₈ N ₂	63.44	66.67	65.36	65.60	66.68	-
25	1232	24.55	5-Hydroxymethylfurfural	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	1.37	1.40	1.39	0.79	0.38	-
26	1272	26.04	Benzeneacetaldehyde, .alpha.-ethylidene-	2-苯基巴豆醛	C ₁₀ H ₁₀ O	0.21	0.21	0.22	0.12	0.20	-
27	1278	26.25	5-Thiazolethanol, 4-methyl-	4-甲基-5-羟乙基噻唑	C ₆ H ₉ NOS	1.36	1.37	1.82	2.30	1.84	-
28	1292	26.75	Indole	吲哚	C ₈ H ₇ N	0.10	0.12	0.08	0.11	0.12	-
29	1312	27.48	2,4-Dimethyl-1H-pyrrole-3-carboxylic acid methyl ester	2,4-二甲基-1H-吡咯-3-羧酸甲酯	C ₈ H ₁₁ NO ₂	0.21	0.24	0.13	0.15	0.14	-

续表 1

序号	保留指数RI	保留时间/min	英文名	中文名	化学式	面积百分比相对含量%					
						A1	A2	A3	A4	A5	A6
30	1316	27.63	2-Methoxy-4-vinylphenol	对乙烯基愈疮木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	8.66	7.01	8.54	7.95	8.08	-
31	1360	29.14	2-Amino-4-methyl-3-pyridinol	2-氨基-3-羟基-4-甲基吡啶	C ₆ H ₈ N ₂ O	1.88	1.56	1.74	1.20	1.57	-
32	1404	30.60	Apocynin	4-羟基-3-甲氧基苯乙酮	C ₉ H ₁₀ O ₃	0.10	0.21	0.19	0.26	0.19	-
33	1570	33.85	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	4-乙基-2,5-二甲氧基苯甲醛	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2.98	4.45	8.16	7.13	7.25	-
34	1655	35.09	Unknow	-	-	0.88	1.09	0.90	1.29	0.89	-
35	1874	37.75	Phthalic acid, diisobutyl ester	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.05	0.10	0.07	0.28	0.04	12.07
36	1926	38.31	Hexadecanoic acid, methyl ester	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	0.02	0.06	0.03	0.05	1.94
37	1961	38.66	n-Hexadecanoic acid	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	0.03	0.13	-	0.36	-
38	1969	38.75	Butyl 2-ethylhexyl phthalate	3,4-环氧四氢呋喃	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	0.03	0.04	0.10	0.13	0.08	12.40

注: -表示物质未被检出。

表2 不同加工条件下花生油风味特征及出现频率

Table 2 Flavor characteristics of peanut oil under different processing conditions

序号	化合物	风味	热榨	冷榨	参考文献
1	乙酸	酸味	5	0	[10]
2	己醛	青草味	0	1	[5,11]
3	糠醛	甜味	5	0	[5,11]
4	2, 5-二甲基吡嗪	坚果、烧烤味	5	0	[6,12]
5	2, 6-二甲基吡嗪	坚果、土味	5	0	[5,6]
7	苯甲醛	苦杏仁味, 甜味	5	0	[5]
8	己酸	香甜、刺鼻味	2	1	[8]
9	2-乙基-6-甲基吡嗪	爆米花香味	5	0	[9,10]
10	2-乙基-5-甲基吡嗪	坚果、烧烤味	5	0	[10]
11	泛酰内酯	焦糖味	5	0	[5,9]
12	苯乙醛	烧烤味、甜香味	5	0	[5,13]
13	2-乙酰基吡咯	花香味、甜香味	5	0	[5]
14	呋喃酮	焦糖味	1	0	[5]
15	3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪	杏仁味、焦糖味	5	0	[14,15]
16	麦芽醇	棉花糖味	5	0	[5]
17	4-乙基苯酚	杏仁、皮革味	5	0	[5]
18	2,3-二氢苯并呋喃	烤坚果, 香甜味	5	0	[5]
19	对乙烯基愈疮木酚	烧焦味, 酱油味	5	0	[5]

2.3 不同加工条件下的花生油挥发性特征风味成分

花生油风味往往都是由许多不同种类的挥发性成分共同组合而成, 由于这些挥发性成分的含量和嗅觉阈值不同, 从而导致每个挥发性成分对花生油整体风味贡献大小不一。对照文献报道, 从本实验样品中总共发现花生油挥发性特征风味成分 19 种, 其中热榨花生油中风味成分主要以吡嗪类、呋喃类、吡啶类、酚类、醛类为主要的风味成分, 而冷榨花生油中风味成分主要以醛类、酸类、酯类为主要的风味成分。由于物质组成的差异, 热榨和冷榨花生油呈现出完全不同的风味特征, 热榨花生油整体呈现出具有强烈的烘烤和坚果味香气, 冷榨花生油则呈现出清香或青草味。

在热榨花生油中检测到的呋喃类成分主要是 2,3-二氢苯并呋喃, 有文献报道过其主要由油脂氧化和碳水化合物降解产生, 呈现出烧焦的甜味^[8]。醛类挥发性成分中以 4-乙基-2,5-二甲氧基苯甲醛含量最高, 依次是 5-羟基糠醛、糠醛、2-苯基巴豆醛、苯甲醛在高温压榨花生油中都有检出, 苯乙醛和 2-吡咯甲醛 160 °C 温度压榨花生油中有检出, 其他压榨温度花生油没有, 其中苯甲醛、苯乙醛都呈现类似甜味的

风味。酚类挥发性成分中主要检测出 4-乙基苯酚和 4-乙基愈创木酚、麦芽酚, 呈现出坚果和甜香味^[5]。此外, 吡嗪类物质虽然含量比较低, 但是热榨花生油的典型的风味成分, 其中包括吡嗪类成分主要是 2,5-二甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪; 2-乙基-5-甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪都呈现出烘烤味、花生味; 由于结构的差异导致阈值的变化, 2,5-二甲基吡嗪为热榨花生油最关键性烘烤风味^[9]。

然而在冷榨花生油中, 挥发性成分主要以酯类、醇类、酸类、醛类为主, 呋喃、吡嗪、吡啶、酮类和酚类暂时没有检测到, 冷榨花生油关键性风味成分正是己醛, 酸类主要检测到己酸, 也是其呈现清香味味的成分, 另外冷榨花生油中酯类挥发性成分含量最高, 其中以邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸异二丁酯含量最高。

2.4 对比不同加工条件下的花生油脂肪酸组成的变化

利用气相色谱质谱法对甲酯化之后花生油中的脂肪酸组成进行分析, 由表 3 可知, 不同加工工艺的花生油共鉴定出 8 种脂肪酸, 主要成分以油酸、亚油酸、棕榈酸为主, 含量可达 90% 以上。与冷榨油对比, 高温压榨条件下, 油酸、棕榈油含量都相对增加, 亚

油酸含量相对减少;山萆酸、硬脂酸、花生酸、花生烯酸含量基本一致,木焦油酸在部分高温压榨工艺下花生油中有检出,含量较低。从多不饱和脂肪酸组成来看,亚油酸是花生油中主要的多不饱和脂肪酸成分,冷榨花生油中亚油酸含量最高 53.20%;从单不饱和脂肪酸组成来看,油酸和花生烯酸为主要的单不饱和脂肪酸成分,其中高温压榨下油酸含量达 40%

以上,花生烯酸在 1%附近,此外饱和脂肪酸棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萆酸及木焦油酸大约占总脂肪酸含量的 20%。

从实验结果可以发现高温压榨明显加速了花生脂肪酸的氧化,使得多不饱和脂肪酸氧化向单不饱和脂肪酸或饱和脂肪酸转化,从而影响到花生油的食用品质。

表3 6种不同加工条件下的花生油脂肪酸变化 (%)

Table 3 Changes of fatty acids in peanut oil in 6 different processing conditions

脂肪酸	A1	A2	A3	A4	A5	A6
棕榈酸	13.46	13.65	14.57	11.93	12.64	9.48
硬脂酸	3.62	3.70	3.74	3.55	3.65	3.33
油酸	40.65	41.87	43.09	47.70	46.55	30.62
亚油酸	37.16	36.68	37.42	32.89	34.54	53.20
花生酸	1.38	1.26	0.02	1.45	1.51	1.50
花生烯酸	0.89	0.83	0.76	1.37	1.12	0.55
山萆酸	1.71	1.35	1.15	-	-	1.31
木焦油酸	1.14	0.67	-	1.10	-	-

注: -表示该物质未被检出。

3 结论

本研究利用 GC-MS 在不同压榨工艺花生油中共鉴定了 10 类 38 种挥发性成分,其中包含 19 种风味成分。其中,热压花生油中的挥发物主要是吡嗪类、醛类、呋喃类、醇类和吡咯类,其中特征风味化合物 2,5-二甲基吡嗪,2,6-二甲基吡嗪;2-乙基-5-甲基吡嗪,3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪具有新鲜、脂肪、坚果和烘焙风味。冷榨花生油中主要包括醛、醇、呋喃和酮,其中特征风味化合物己醛和己酸具有清香风味。与现有文献报道结果一致:吡嗪类是热榨花生油中找到的主要挥发性化合物,被认为是热榨花生油典型的风味化合物^[4],而醛类是冷榨花生油典型的草脂风味的主要挥发性成分^[10]。基于电子鼻测定结果发现硫化物、芳香化合物、氮氧化合物和甲基类化合物对花生油整体风味贡献率较大,利用 PCA 主成分分析和 K-mean 聚类分析可以明显区分热榨和冷榨花生油差异,可用于热榨和冷榨花生油风味的辨别。此外,花生油脂肪酸的变化也反应一定程度热榨和冷榨花生油的品质差异,温度的升高会加速多不饱和脂肪酸氧化。这些结果表明,不同的压榨加工对花生油的风味和营养成分有着显著的影响,本研究从风味和品质的角度探究不同工艺下的花生油的变化,对花生油生产和消费提供理论指导。

参考文献

- [1] 王瑞元.我国花生生产、加工及发展情况[J].中国油脂,2020,45(4):1-3
WANG Ruiyuan. Production, processing and development of peanut in China [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(4): 1-3
- [2] 刘芳,张哲,王积军.推动高油酸花生产业发展助力结构调整质量兴农[J].中国农技推广,2019,35(11):14-16
LIU Fang, ZHANG Zhe, WANG Jijun. Promoting the development of high oleic acid peanut industry and promoting structural adjustment and quality of agriculture [J]. China Agricultural Technology Extension, 2019, 35(11): 14-16
- [3] Arya S S, A R Salve, S Chauhan. Peanuts as functional food: a review [J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 53(1): 31-41
- [4] Schirack AV, Drake M A, Sanders T H, et al. Characterization of aroma-active compounds in microwave blanched peanuts [J]. Journal of Food Science, 2006, 71(9): C513-C520
- [5] 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
- [6] Xiaojun Lin, Qingzhe Jin, Yuanfa Liu, 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, 3(71): 404-412
- [7] 宿时,杨雅新,钱志伟,等.冷榨花生油在煎炸过程中的品质变化[J].食品科技,2020,45(6):239-243
SU Shi, YANG Yaxin, QIAN Zhiwei, et al. Quality change of cold pressed peanut oil during frying [J]. Food Science and Technology, 2020, 45(6): 239-243
- [8] 刘云花,杨颖,胡晖,等.花生油风味物质解析及风味增强研究进展[J].中国油脂,2017,42(3):30-34
LIU Yunhua, YANG Ying, HU Hui, et al. Research progress of peanut oil flavor substance analysis and flavor enhancement [J]. China Oils and Fats, 2017, 42(3): 30-34
- [9] Matsui T, H Guth, W Grosch. A comparative study of potent odorants in peanut, hazelnut, and pumpkin seed oils on the basis of aroma extract dilution analysis (AEDA) and gas chromatography-olfactometry of headspace samples (GCOH) [J]. Lipid/Fett, 1998, 100(2): 51-56
- [10] 安俊,孟祥永,陈铁柱,等.SPME-GC-MS结合GC-O对浓香花生油特征风味物质研究[J].粮食与食品工业,2018,4(25): 34-37
AN Jun, MENG Xiangyong, CHEN Tiezhu, et al. Study on characteristics of flavored peanut oil with SPME-GC-MS combined with GC-O [J]. Cereal and Food Industry, 2018, 4(25): 34-37
- [11] Chetschik I, M Granvogl, P. Schieberle. Quantitation of key peanut aroma compounds in raw peanuts and pan-roasted peanut meal. Aroma reconstitution and comparison with commercial peanut products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(20): 11018-11026
- [12] 梁慧,卢斌斌,陆启玉,等.同时蒸馏萃取法提取花生油挥发性物质的研究[J].现代食品科技,2013,29(3):640-643
LIANG Hui, LU Binbin, LU Qiyu, et al. Study on extraction volatiles in peanut oil by SDE [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(3): 640-643
- [13] 陈侨侨,张生万,李美萍,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法对食用植物油中易挥发成分的分析[J].食品科学,2014,35(14):97-101
CHEN Qiaqiao, ZHANG Shengwang, LI Meiping, et al. Analysis of volatile compounds in edible vegetable oils using headspace solid phase micro-extraction and GC-MS [J]. Food Science, 2014, 35(14): 97-101
- [14] 黄克霞,李进伟,曹培让,等.微波处理对花生油品质及风味的影响[J].中国油脂,2017,42(7):30-34
HUANG Kexia, LI Jinwei, CAO Peirang, et al. Effects of microwave treatment on quality and flavor of peanut oil [J]. China Oils and Fats, 2017, 42(7): 30-34
- [15] 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
QIU Dongchao, ZHANG Pan, GAO Hongliang, et al. Volatile compounds changes in peanut oil under different storage conditions [J]. China Oils and Fats, 2019, 44(11): 90-96

(上接第 13 页)

- [24] Lara G, Rupasinghe H, F Charles, et al. Characterization of changes in polyphenols, antioxidant capacity and physico-chemical parameters during lowbush blueberry fruit ripening [J]. Antioxidants, 2013, 2(4): 216-229
- [25] Kim S K, Kim H, Song A K, et al. Anti-inflammatory and anti-superbacterial activity of polyphenols isolated from black raspberry [J]. Korean Journal of Physiology & Pharmacology Official Journal of the Korean Physiological Society & the Korean Society of Pharmacology, 2013, 17(1): 73-79
- [26] Li G Z, Chai O H, Lee M S, et al. Inhibitory effects of *Houttuynia cordata* water extracts on anaphylactic reaction and mast cell activation [J]. Biological & Pharmaceutical Bulletin, 2005, 28(10): 1864-1868
- [27] GBele E, Dostert K, Hofmann C, et al. DSS induced colitis increases portal LPS levels and enhances hepatic inflammation and fibrogenesis in experimental NASH [J]. Journal of Hepatology, 2011, 55(6): 1181-1183