

不同产地花生酱的挥发性风味成分比较分析

周宇科, 郑传洋, 任汐月, 胡勇*

(湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北省食品发酵工程技术研究中心, 湖北武汉 430068)

摘要: 为研究不同提取方法比较不同产地花生酱中挥发性风味物质的差异。采用顶空固相微萃取 (HS-SPME) 和同时蒸馏萃取 (SDE) 两种方法提取 4 种不同国家花生酱, 中国莺歌花生酱 (Z)、美国四季宝花生酱 (M)、澳大利亚贝科姆花生酱 (A)、新西兰皮卡思花生酱 (X) 的挥发性风味物质, 用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 对挥发性物质进行鉴定以内标法计算各类物质的含量, 并结合气味活度值 (OAV) 方法分析不同风味物质对整体风味的贡献程度。结果表明: 4 种花生酱共鉴定出挥发性物质 202 种, 其中 SDE 鉴定出 70 种, HS-SPME 鉴定出 142 种。A、M、X、Z 样品分别鉴定出 71 种、93 种、58 种和 141 种挥发性物质。HS-SPME 鉴定挥发性成分更全面, 而 SDE 法可较灵敏的检测吡嗪类和醛类成分。Z 样品中含有最丰富的风味物质其中醛类风味物质含量最高为 14 901.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结合 OAV 分析得到: 对四种花生酱的整体风味贡献程度较大的风味物质均为己醛、苯乙醛、苯乙醇、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪。Z 样品的风味成分最丰富, 风味品质要好于其他三种花生酱, 其烤花生香味、杏味较突出。

关键词: 花生酱; 挥发性风味物质; 同时蒸馏萃取; 固相微萃取; 气相色谱-质谱; OAV

文章编号: 1673-9078(2023)04-297-310

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.4.0539

Comparative Analysis Demonstrates Changes in Volatile Flavor Components in Peanut Butter from Different Origins

ZHOU Yuke, ZHENG Chuanyang, REN Xiyue, HU Yong*

(College of Bioengineering and Food, Hubei University of Technology, Hubei Provincial Research Center of Food Fermentation Engineering Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Differences in the volatile flavor compounds of four peanut butter samples, Chinese Yingge peanut butter (Z), American 'Skippy' Peanut Butter (M), Australian 'Bekomms' peanut butter (A), and New Zealand 'pic's' peanut butter (X), were ascertained using headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation extraction (SDE) to extract the flavor substances and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for identification using the internal standard method. The contribution of different flavor compounds to the overall flavor was analyzed along with the odor activity value, with results indicating the presence of 202 volatile substances in the four peanut butters, of which 70 were obtained by SDE and 142 by HS-SPME. A total of 71, 93, 58, and 141 volatile substances were identified in samples A, M, X, and Z respectively. HS-SPME was more comprehensive for the identification of volatile components, whereas SDE was more sensitive for the detection of pyrazine and aldehyde components. The results indicate that sample Z contains the most abundant flavor substances, with the highest aldehyde flavor content at 14 901.17 mg/L. Combined with the OAV analysis, we found that the most significant contributors to flavor are hexanal, phenylacetaldehyde, phenylethyl alcohol, 2,5-dimethylpyrazine, 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine, and 2-ethyl-5-methylpyrazine. Sample Z showed the most abundant components and improved flavor quality compared to the other three peanut butters, with a prominent roasted peanut aroma and apricot flavor.

引文格式:

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.

ZHOU Yuke, ZHENG Chuanyang, REN Xiyue, et al. Comparative analysis demonstrates changes in volatile flavor components in peanut butter from different origins [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(4): 297-310.

收稿日期: 2022-04-29

基金项目: 湖北省粮食局流通产业发展项目 (鄂粮发[2020]14 号)

作者简介: 周宇科 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学, E-mail: 844266330@qq.com

通讯作者: 胡勇 (1980-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品发酵, E-mail: 85417832@qq.com

Key words: peanut butter; volatile flavor substance; simultaneous distillation extraction; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; OAV

花生 (*Arachis hypogaea* L.) 属于豆科植物, 原产于南美洲的热带和亚热带地区^[1]。花生的用途是制取花生油和用于食品加工, 其中花生酱是食用花生产品的一个重要类别^[2], 它的风味是质量评价的一个重要指标。花生酱营养丰富, 不仅含有植物蛋白, 还含有维生素和矿物质, 而且风味独特, 是佐餐和调味品的佳品^[3], 深受人们喜爱。近年来, 随着我国花生产量的增加和食品加工技术的发展, 以花生酱、花生蛋白制品、花生饮料、花生功能提取物和花生休闲食品等为主的花生加工产品占据了一定市场^[4]。花生酱分布于全球各地, 是一种深受广大人民群众喜爱的调味品, 在食品加工和烹饪行业广泛使用, 由于各地的生产条件与环境不同, 各地的花生酱也具有各自独特的风味。市场上花生酱种类繁多, 越来越趋向多元化。中国一直是花生酱的进口大国, 其中销量最高的是美国的四季宝花生酱、澳大利亚得贝科姆花生酱、新西兰的皮卡思花生酱, 而具有我国本土特色的花生酱是莺歌花生酱。

食品中挥发性风味成分往往多样、含量低、复杂且不稳定, 在提取过程中易受外界条件影响。因此, 分析结果的准确性在很大程度上取决于香气物质的提取方法^[5]。选择合适的研究和分析方法来识别特征风味物质的组成对产品的开发和生产具有重要意义^[6], 对于花生酱的后期风味调节也具有一定的意义。楼飞等^[7]采用电子鼻和使用 HS-SPME 与 GC-MS 联用技术对两种品牌花生酱的挥发性成分进行研究; 刘玉兰^[8]采用同时蒸馏萃取与 GC-MS 技术研究了不同类型的花生对花生酱质量的影响。然而, 对不同产地的花生酱的风味质量的研究较少。风味是决定花生酱和其他酱料质量的重要因素, 明确花生酱中风味物质的组成是风味调节和维护的基础^[9]。

本文以新西兰、澳大利亚、美国、中国 4 个不同产地的花生酱为研究对象, 采用同时蒸馏萃取和顶空固相微萃取结合 GC-MS 技术进行分析其挥发性成分的种类及相对含量, 探讨不同产区花生酱风味成分的差异和特点, 为花生酱风味物质的研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

花生酱样品: 购自超市; 中国莺歌花生酱 (Z), 山东莺歌食品有限公司; 美国四季宝花生酱 (M), 荷

美尔食品公司; 澳大利亚贝科姆花生酱 (A), Bekomms 食品公司; 新西兰皮卡思花生酱 (X), 深圳亿倍通供应链有限公司; 2-辛醇、氯化钠、二氯甲烷、无水硫酸钠: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Agilent GC-MS 7890B-5977B 气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦公司; SPME 手动进样手柄及萃取头 (CAR/PDMS), 美国 Supelco 公司; HH-8CJ 数显磁力恒温水浴锅, 常州市金坛友联仪器研究所; 旋转蒸发仪 PR-5, 上海爱朗仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 同时蒸馏萃取法 (SDE)

取 20 g 花生酱和 300 mL 蒸馏水 (屈臣氏) 加入到 SDE 装置 500 mL 圆底烧瓶中, 20 g NaCl 作为消泡剂, 将 10 μ L 质量浓度 1 mg/mL 的 2-辛醇作为内标置于同时蒸馏萃取装置中, 然后用电热套加热烧瓶, 使溶液保持沸腾; 另一边加入 40 mL 二氯甲烷于 100 mL 圆底烧瓶中, 放置 50 $^{\circ}$ C 恒温水浴锅中, 待两边同时微沸时开始计时, 连续蒸馏 2 h。停止加热后, 收集萃取液, 置与 -20 $^{\circ}$ C 冰箱中冷冻 24 h 脱水, 用滤纸过滤后, 继续用无水硫酸钠过滤除水。最后经旋转蒸发仪蒸发浓缩至 1 mL, 0.22 μ m 有机膜过滤后转入溶剂瓶中, 供 GC-MS 分析鉴定^[10]。

1.3.2 顶空固相微萃取法 (HS-SPME)

往顶空瓶中准确加入 5 g 样品, 将 10 μ L 质量浓度 1 mg/mL 的 2-辛醇作为内标加入顶空瓶中, 并加入 5 mL 去离子水和磁力搅拌子, 压紧瓶盖后于 60 $^{\circ}$ C 磁力搅拌水浴锅中加热平衡 30 min, 接着用已活化好的萃取头顶空萃取 30 min, 然后手动将萃取头插入 GC 进样口, 于 250 $^{\circ}$ C 解析 3 min 后开始运行。

1.4 气质联用分析

1.4.1 色谱条件

色谱柱: Agilent HP-5MS (30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m); 程序升级: 初温 40 $^{\circ}$ C, 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 程序升温条件为 40 $^{\circ}$ C 保留 3.5 min, 4 $^{\circ}$ C/min 速率升至 230 $^{\circ}$ C, 保留 8 min, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 250 $^{\circ}$ C, 保持 5 min。

1.4.2 质谱条件

电离方式: EI; 电离能量: 70 eV; 传输线温度:

240 ℃；扫描质量范围 35~400 u。

1.5 数据处理

内标法对挥发性风味物质相对含量计算的具体公式如下：

$$C_x = \frac{A_x}{A_s} \times C_s \quad (1)$$

式中：

A_x ——被测物质的峰值面积；

A_s ——内标峰面积；

C_x ——被测物质的含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；

C_s ——内标含量， $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.6 数据分析

对总离子流图中的各峰经质谱经 NIST14 数据库检索定性，用内标法对样品中挥发性风味物质的相对含量进行计算。每组实验做三个平行，三次都测到的物质才用于统计，计算平均值和标准偏差，数据以平均值 \pm SD 的形式表示；且用 SPSS 23.0 软件对数据进行 ANOVA 差异性分析 ($P<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 SDE 和 HS-SPME 萃取方法的比较

由表 1 和表 2 可知，针对 4 个样品，SDE 法鉴定出挥发性物质 70 种。针对 4 个样品，HS-SPME 法鉴定出同挥发性成分较 SDE 法多^[11]，为 142 种。SDE 法和 HS-SPME 法在 4 种花生酱样品中联合鉴定出 71 种 (A)、93 种 (M)、58 种 (X)、和 141 (Z) 种挥发性物质，总计 202 种。两种方法共同鉴定出的挥发性物质有 10 种，分别为苯甲醛、苯乙醛、苯乙醇、1,2-苯二甲酸、2,6-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、2,3-二氢苯并呋喃、间二甲苯。HS-SPME 法和 SDE 法的提取机理不同，得到的香气成分差异较大^[12]，从样品间的种类数量差异可见 2 种方法的优缺点，SDE 法所测的挥发性风味物质种类波动不大，稳定性跟重复率高，但所测种类数不多，其原因 SDE 法是水蒸气的蒸馏和馏分的溶剂提取两个步骤合二为一，减少了试验步骤，节省了提取试剂的用量，但长时间的高温蒸煮可能会导致香味物质的降解，从而形成新的挥发性化合物^[13]；而 HS-SPME 法在 Z 样品中检测到 139 种物质是最高的，但在 X 样品中只检测到 15 种物质，说明此方法在样品间的重复率不高，不适合同时检测多种样品^[14]。

从共同检测的 10 种挥发性风味物质来看，SDE

法测定的含量较高^[15]。SDE 提取 4 种花生酱中挥发性物质种类含量见图 1，醛类在 4 种花生酱中均较高，占比 48.47%，总含量为 34 033.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其次是吡嗪类占比 17.46%总含量为 11 424.81 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而吡啶类含量最少其占比 0.22%总含量为 136.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

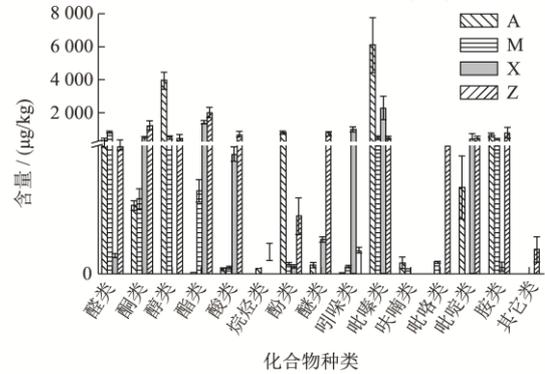


图 1 SDE 法提取不同地区花生酱中挥发性物质相对含量

Fig.1 The relative content of volatile substances in peanut butter extracted by SDE method in different regions

HS-SPME 法提取 4 种花生酱中挥发性物质种类含量见图 2，含量最高的为吡嗪类占比 35.20%总含量为 9 473.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其次为醇类占比 17.25%总含量为 5 047.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，而呋喃类含量最少其占比 0.12%总含量为 23.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

由图 1 和图 2 分析结果表明，HS-SPME 法尤其是酯类、醇类和酸类物质总含量明显高于 SDE 法分别是其 3.47 倍、1.44 倍、2.97 倍。而醛类物质在 SDE 法中检测出的总含量均较多于 HS-SPME 是其 21.7 倍，吡嗪类物质在 SDE 法中鉴定出种类均较多于 HS-SPME。由此可见，HS-SPME 鉴定挥发性成分更全面，而 SDE 法可较灵敏的检测吡嗪类和醛类成分^[16]。对于其他种类的化合物，两种方法互为补充，起着相辅相成的作用。两种提取方法各有优缺点，只有将两种方法结合起来，才能从多角度深入分析花生酱样品的风味，使结果更加全面、可靠。

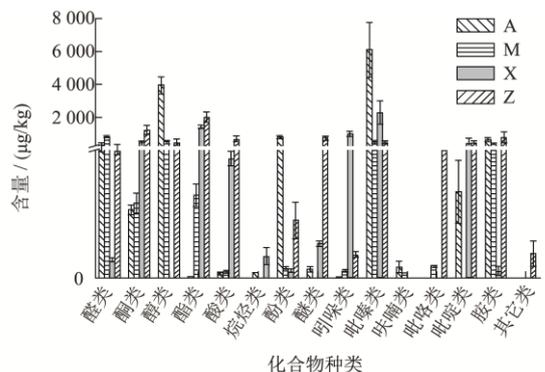


图 2 HS-SPME 法提取不同地区花生酱中挥发性物质相对含量

Fig.2 The relative content of volatile substances in peanut butter extracted by HS-SPME method in different region

表 1 SDE 检测的挥发性成分及含量

Table 1 The relative content of volatile components detected by SDE

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值
醛类 (14 种)	苯甲醛	1 534	350	487.6 \pm 44.67 ^a	1.39	348.97 \pm 89.4 ^b	1.00	295.5 \pm 87.21 ^c	0.84	404.84 \pm 15.8 ^a	1.16
	二氯乙醛	942		1 978.9 \pm 189 ^c		-		2 877.1 \pm 271.9 ^b		3 521.9 \pm 409.8 ^a	
	戊醛	970	12	-		73.75 \pm 6.53 ^a	6.15	-		64.31 \pm 7.07 ^b	5.36
	己醛	1 067	5	99.96 \pm 5.29 ^c	19.99	181.85 \pm 18.2 ^b	36.37	22.01 \pm 7.14 ^d	4.40	268.64 \pm 84.17 ^a	53.73
	庚醛	2 511		-		24.73 \pm 9.06 ^b		-		31.5 \pm 6.42 ^a	
	糠醛	1 090		103.8 \pm 4.5 ^{ab}		48.69 \pm 35.89 ^c		81.72 \pm 34.37 ^b		125.47 \pm 15.26 ^a	
	5-甲基呋喃醛	2 593		41.17 \pm 1.82 ^b		28.61 \pm 20.69 ^c		33.32 \pm 4.72 ^c		68.13 \pm 20.6 ^a	
	苯乙醛	989	4	4 978.5 \pm 326.2 ^a	1244.63	3 795.09 \pm 1 081 ^b	948.77	1 728.82 \pm 588 ^c	432.21	3 445.98 \pm 444.8 ^b	861.50
	反式-2,4-癸二烯醛	1 782		273.79 \pm 20.32 ^b		-		271.61 \pm 51 ^b		6 136.3 \pm 391.6 ^a	
	4-丙基-苯甲醛	1 773		122.87 \pm 0.81 ^{bc}		95.11 \pm 31.64 ^c		174.19 \pm 42.44 ^b		344.98 \pm 97.56 ^a	
	α -亚乙基-苯乙醛	1 687		266.04 \pm 31.64 ^a		193.43 \pm 12.83 ^b		92.43 \pm 39.43 ^c		274.22 \pm 32.6 ^a	
	α -(2-甲基亚丙基)-苯乙醛	915		53.22 \pm 6.87 ^b		-		-		67.96 \pm 12.36 ^a	
	5-甲基-2-苯基-2-己烯醛	854		81.2 \pm 15.72 ^b		132.67 \pm 31.23 ^a		120.26 \pm 0.93 ^{ab}		119.96 \pm 32.52 ^{ab}	
	2-苯基丙烯醛	1 758		-		-		25.42 \pm 4.13 ^a		26.98 \pm 8.75 ^a	
酮类 (6 种)	2-戊酮	1 060		82.99 \pm 10.07 ^b		67.03 \pm 26.57 ^c		85.19 \pm 7.91 ^b		93.89 \pm 12.03 ^a	
	乙酰丙酮	2 785		67.32 \pm 9.53 ^a		-		-		63.94 \pm 4.35 ^b	
	2-庚酮	2 581		-		-		-		19.96 \pm 4.66	
	2,3-辛二酮	1 364		3.84 \pm 1.28 ^b		163.33 \pm 141.7 ^a		-		9.08 \pm 2.96 ^b	
	异佛尔酮	1 018	0.479	-		-		58.51 \pm 6.43 ^b	122.15	112.32 \pm 17.08 ^a	234.49
	3-己酮	726		32.48 \pm 7.33 ^b		66.74 \pm 26.27 ^a		-		61.77 \pm 3.57 ^a	
醇类 (5 种)	苯乙醇	1 936	0.36	334.74 \pm 65.3 ^b	929.83	283.84 \pm 182.5 ^c	788.44	1 355.1 \pm 630.3 ^a	3 764.17	311.86 \pm 21.75 ^b	866.28
	正戊醇	970		29 \pm 6.98 ^b		-		-		74.2 \pm 16.75 ^a	
	甲醇	1 607		-		-		-		196.94 \pm 28.09	
	苯甲醇	2 222	10 000	36.78 \pm 8.96 ^c	0.00	46.29 \pm 13.08 ^b	0.00	-		73.21 \pm 3.19 ^a	0.01
	2-十六醇	2 440		15.03 \pm 4.08 ^c		35.57 \pm 24.91 ^b		-		91.9 \pm 29.54 ^a	
酯类 (6 种)	棕榈酸甲酯	2 568		-		-		-		81.77 \pm 13.01	
	邻苯二甲酸二甲酯	1 497		20.83 \pm 10.83 ^c		31.15 \pm 7.5 ^b		-		54.51 \pm 4.53 ^a	
	邻苯二甲酸二丁酯	1 101		21.09 \pm 3.24 ^b		42.9 \pm 14.95 ^a		22.82 \pm 5.12 ^b		38.56 \pm 2.79 ^a	
	癸基 2-乙基己酯	1 158		-		-		44.56 \pm 4.13 ^b		423.72 \pm 19.26 ^a	

续表 1

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值
	1-甲基吡咯-2-羧酸甲酯	2 637		-		-		-		85.05 \pm 27.55	
	庚酸乙酯	1 756		43.7 \pm 8.36 ^b		49.92 \pm 18.57 ^a		-		49.81 \pm 9.76 ^a	
酸类 (1 种)	1,2-苯二甲酸	1 583		-		-		95.02 \pm 4.08 ^b		244.12 \pm 31.21 ^a	
	甲基-环戊烷	1 103		-		-		-		65.85 \pm 4.25	
烃类 (5 种)	1,2-二氯乙烯	974		18.53 \pm 1.86 ^c		29.24 \pm 17.53 ^b		86.01 \pm 28.24 ^a		19.2 \pm 4.38 ^c	
	苯乙烯	1 747		24.15 \pm 2.64 ^a		19.49 \pm 2.45 ^b		19.61 \pm 6.45 ^b		21.64 \pm 1.37 ^{ab}	
	1-十四烯	646		-		-		-		72.5 \pm 39.62	
	1,2-二氯乙烯	1 767		-		-		20.55 \pm 7.71 ^a		19.76 \pm 0.29 ^a	
酚类 (2 种)	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	1 733		750.39 \pm 84.54 ^b		1034.7 \pm 364.3 ^a		244.23 \pm 65.9 ^c		778.28 \pm 177.86 ^b	
	2,4-二叔丁基苯酚	2 149		90.28 \pm 14.49 ^c		111.76 \pm 11.04 ^c		183.77 \pm 23.93 ^a		155.92 \pm 7.86 ^b	
醚类(1 种)	18-冠醚	1 548		1 063.5 \pm 413.6 ^b		307.84 \pm 15.37 ^d		1 653.1 \pm 309.7 ^a		746.77 \pm 238.98 ^c	
吡啶类(1 种)	6-氨基二氢吡啶	1 756		73.14 \pm 5.94 ^b		-		-		171.93 \pm 80.86 ^a	
吡嗪类 (16 种)	2,6-二甲基吡嗪	2 729	1 500	123.1 \pm 11.7 ^b	0.08	74.67 \pm 29.12 ^c	0.05	90.8 \pm 47.99 ^c	0.06	166.3 \pm 14.86 ^a	0.11
	2,5-二甲基吡嗪	2 217	0.8	908.59 \pm 82.19 ^a	1135.74	641.57 \pm 392.7 ^b	801.96	580.72 \pm 247 ^b	725.90	1 051.31 \pm 128.66 ^a	1 314.14
	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	1 806	0.04	388.21 \pm 17.17 ^b	9705.25	254.2 \pm 84.88 ^c	6355.00	304.09 \pm 145 ^c	7 602.25	571.97 \pm 48.86 ^a	14 299.25
	2-甲基吡嗪		60 000	234.17 \pm 26.57 ^a	0.00	145.31 \pm 52.29 ^b	0.00	171.79 \pm 79.12 ^b	0.00	282.39 \pm 21.02 ^a	0.00
	乙基吡嗪	1 266	6 000	87.64 \pm 5.82 ^{ab}	0.01	70.1 \pm 22.57 ^b	0.01	68.09 \pm 31.38 ^b	0.01	121.53 \pm 7.88 ^a	0.02
	2,3-二甲基吡嗪	1 265	2 500	97.82 \pm 6.35 ^b	0.04	69.32 \pm 43.45 ^c	0.03	62.24 \pm 37.75 ^c	0.02	165.07 \pm 16.29 ^a	0.07
	2-乙基-6-甲基吡嗪	1 841	100	113.33 \pm 2.77 ^c	1.13	53.94 \pm 39.74 ^d	0.54	248.59 \pm 27.5 ^a	2.49	182.56 \pm 13.27 ^b	1.83
	2-乙基-5-甲基吡嗪	837	100	374.06 \pm 27.1 ^b	3.74	167.77 \pm 13.42 ^c	1.68	168.07 \pm 12.8 ^c	1.68	440.62 \pm 40.24 ^a	4.41
	2,3,5-三甲基吡嗪	1 322	1 800	389.04 \pm 54.15 ^b	0.22	281.79 \pm 102.9 ^c	0.16	255.35 \pm 15.14 ^c	0.14	522.28 \pm 56.42 ^a	0.29
	2,5-二乙基吡嗪	847		-		-		-		60.23 \pm 3.33	
	2-乙烯基-6-甲基吡嗪	2 642		33.54 \pm 1.4 ^b		31.17 \pm 2.01 ^b		33.79 \pm 15.98 ^b		46.87 \pm 2.96 ^a	
	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	944		54.39 \pm 3.85 ^c		95.14 \pm 58.8 ^b		51.44 \pm 30.22 ^c		112 \pm 28.21 ^a	
	2,6-二乙基-3-甲基吡嗪	1 567		143.96 \pm 26.1 ^b		83.57 \pm 39.79 ^c		87.66 \pm 44.55 ^c		213.05 \pm 12.37 ^a	
	2-甲基-3-(2-丙烯基)吡嗪	2 354		-		-		62.63 \pm 18.98 ^b		95.4 \pm 10.41 ^a	
	2-乙基-3,5,6-三甲基吡嗪	1 318		-		-		-		191.36 \pm 15.44	
	2,5-二甲基-3-(1-丙烯基)-吡嗪	2 798		-		-		-		100.21 \pm 7.91	

续表 1

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值
呋喃类 (4 种)	2-正戊基呋喃	1 235		39.75 \pm 4.81 ^b		53.54 \pm 21.67 ^b		-		79 \pm 5.1 ^a	
	2-乙酰基呋喃	2 812		38.1 \pm 7.25 ^b		29.12 \pm 5.98 ^c		36.52 \pm 4.61 ^b		57.02 \pm 10.57 ^a	
	5-甲基呋喃醛	2 123		41.17 \pm 11.82 ^b		28.61 \pm 20.69 ^c		33.32 \pm 4.72 ^c		68.13 \pm 20.6 ^a	
	2,3-二氢苯并呋喃	1 239		1 714.4 \pm 19.5 ^a		1 415.3 \pm 277 ^b		407.99 \pm 178 ^c		1 556.9 \pm 596.9 ^b	
吡咯类 (5 种)	1-甲基-1H-吡咯	2 100		350.65 \pm 42.88 ^b		192.92 \pm 75.4 ^c		510.98 \pm 141 ^a		376.08 \pm 36.84 ^b	
	吡咯	1 978		-		-		32.14 \pm 11.67 ^b		54.01 \pm 10.06 ^a	
	3-甲基-1H-吡咯	2 603		35.75 \pm 2.2 ^b		36.47 \pm 3.21 ^b		20.12 \pm 10.22 ^c		44.45 \pm 3.99 ^a	
	2-乙酰基吡咯	2 658	170 000	85.9 \pm 36.3 ^b	0.00	59.72 \pm 49.68 ^c	0.00	-		137.02 \pm 72.65 ^a	0.00
	3-甲基-4-苯基-1H-吡咯	2 753		307.38 \pm 16.95 ^a		166.44 \pm 84.9 ^c		-		202.58 \pm 81.01 ^b	
吡啶类 (2 种)	吡啶	1 785	2 000	-		23.82 \pm 12.54 ^a	0.01	12.42 \pm 2.04 ^b	0.01	14.31 \pm 4.02 ^b	0.01
	N-乙酰基-4(H)-吡啶	2 874		25.17 \pm 3.81 ^b		36.76 \pm 10.9 ^a		-		24.42 \pm 6.64 ^b	
其他 (3 种)	间二甲苯	995		-		20.52 \pm 7.61 ^a		-		11.6 \pm 2.93 ^b	
	甲苯	1 063		66.31 \pm 10.05 ^a		66.25 \pm 9.98 ^a		-		54.36 \pm 17.62 ^b	
	1,2,4-三甲基苯	1 682		-		-		-		17 \pm 2.13	

表 2 SPME 检测的挥发性成分及含量

Table 2 The relative content of volatile components detected by SPME

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值
醛类 (7 种)	苯甲醛	1 400	0.04	-		24.19 \pm 6.48 ^a	691.14	-		2.25 \pm 0.18 ^b	64.29
	3-甲氧基噻吩-2-甲醛	2 255		-		-		-		22.45 \pm 3.47	
	6-(4-甲氧基-1-环己烯-1-基)-胡椒醛	2 500		-		-		-		228.5 \pm 39.9	
	4-甲氧基苯甲醛	1 644		56.72 \pm 9.5 ^a		-		-		11.3 \pm 1.84 ^b	
	吡啶-9-甲醛	1 336		374.1 \pm 43.1 ^a		81.96 \pm 7.41 ^b		28.07 \pm 2 ^d		40.55 \pm 31.08 ^c	
	2-甲基苯甲醛	1 284		-		2.19 \pm 0.1 ^b		-		4.65 \pm 3.74 ^a	
	苯乙醛	1 000	4.00	-		750.1 \pm 4.63	187.53	-		-	
酮类 (13 种)	2-溴丁氧基查尔酮	1 725		-		-		-		1.1 \pm 0.78	
	醋酸甲地孕酮	1 286		-		-		-		41.65 \pm 6.58	
	2-(乙基)氧亚苄基苯乙酮	1 874		-		-		-		78.59 \pm 10.45	
	2,6-二羟基苯乙酮	1 348		-		-		366.78 \pm 35.86 ^b		524.6 \pm 34.1 ^a	
	1-(3,5-二叔丁基-4-羟基-苯基)-丙-1-酮	1 854		5.35 \pm 0.06 ^c		21.04 \pm 3.32 ^b		-		143.74 \pm 79.52 ^a	

续表 2

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值
	3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙酮	594	-	-	-	-	-	-	-	17.2 \pm 0.18	
	2,4-庚二酮	2 062	-	-	-	-	-	-	-	168.88 \pm 94.45	
	2-(2-甲基丙基)氧苄叉苯乙酮	1 982	-	-	-	-	-	-	-	215.4 \pm 15.82	
	3,5-双三甲基硅基-2,4,6-环庚三烯-1-酮	2 484	-	-	-	-	-	-	-	11.13 \pm 1.6	
	2-(正丙基)氧亚苄基苯乙酮	2 335	101.37 \pm 7.7 ^{ab}	-	86.43 \pm 12.1 ^b	-	148.98 \pm 54.8 ^a	-	-	12.86 \pm 1.5 ^c	
	5,6,7-三甲氧基-1-茛满酮	1 860	-	-	-	-	-	-	-	5.89 \pm 4.09	
	4'-羟基-2'-甲基苯乙酮	1 444	-	-	-	-	-	-	-	12.19 \pm 3.1	
	6,7-二甲氧基-3,4-二氢-异喹啉-1-酮	1 510	-	-	9.22 \pm 1.21 ^b	-	-	-	-	31.25 \pm 1.76 ^a	
	苯乙醇	1 127	-	-	13.75 \pm 1.2 ^a	-	-	-	-	0.47 \pm 0.36 ^b	
	5-甲基-2-庚醇	1 192	125.3 \pm 77.2 ^a	-	-	-	-	-	-	8.57 \pm 2.13 ^b	
	2-十四醇	2 099	-	-	-	-	-	-	-	9.39 \pm 3.28	
	2,4-戊二醇	1 982	3 436.69 \pm 410 ^b	-	390.21 \pm 56.23 ^a	-	-	-	-	8.18 \pm 1.17 ^c	
	3,4-二甲基-2-己醇	840	-	-	-	-	-	-	-	1.88 \pm 0.65	
	3-(1H-咪唑-4-基氧基)-1,2-丙二醇	2 469	-	-	-	-	-	-	-	1.68 \pm 0.75	
	2-甲基-2,4-戊二醇	2 415	-	-	-	-	-	-	-	12.99 \pm 4.23	
	3,5-二氯苄醇	1 360	-	-	-	-	-	-	-	135.1 \pm 49.6	
	酪醇	2 164	-	-	-	-	-	-	-	113.2 \pm 19.4	
醇类 (20 种)	1,4-丁二醇	1 798	-	-	-	-	-	-	-	1.7 \pm 0.99	
	3-甲基-2-己醇	939	-	-	-	-	-	-	-	62.9 \pm 18.24	
	二乙二醇	2 185	-	-	-	-	-	-	-	14.79 \pm 6.78	
	三缩四乙二醇	1 144	-	-	-	-	-	-	-	11.58 \pm 2.23	
	2-壬基醇	1 253	-	-	-	-	-	-	-	12.92 \pm 2.72	
	2-十七醇	2 481	-	-	-	-	-	-	-	5.07 \pm 0.1	
	巯基乙醇	2 155	-	-	-	-	-	-	-	5.92 \pm 1.3	
	(2R,4R)-(-)-戊二醇	2 178	407.78 \pm 28 ^a	-	55.93 \pm 14.15 ^b	-	-	-	-	52.44 \pm 19.01 ^b	
	甲基乙基苄基原醇	1 417	-	-	64.81 \pm 13.13 ^a	-	-	-	-	15.81 \pm 8.21 ^b	
	1-庚醇	2 437	-	-	-	-	-	-	-	2.41 \pm 3.4	
	9-蒎醇	849	-	-	15.86 \pm 1.23 ^a	-	-	-	-	1.16 \pm 0.22 ^b	

续表 2

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值
酯类 (36 种)	N-甲基-N-苯基-丙酯	3 010	-	-	-	-	-	-	-	0.77 \pm 0.09	-
	N-苯甲酰基甘氨酸甲酯	2 560	-	-	-	-	-	-	-	6.36 \pm 0.99	-
	甲氧基乙酸十三烷基酯	2 113	-	-	-	-	-	-	-	1.52 \pm 2.16	-
	甲氧基乙酸十四烷基酯	2 515	-	-	-	-	-	-	-	5.94 \pm 0.39	-
	2,4-二羟基苯甲酸酯	2 712	-	-	-	-	-	-	-	327.84 \pm 39.37	-
	2-羟基-3-(4-吗啉基)丙酯	1 741	-	-	-	-	-	-	-	16.86 \pm 9.7	-
	1-氮杂环丁烷碳硫酸酯	1 563	-	-	-	-	-	-	-	111.5 \pm 16.76	-
	N-甲基烯丙基-2-乙基己酯	2 471	-	-	-	-	-	-	-	11.26 \pm 1.78	-
	异丙基碳酸甲酯	2 961	-	-	-	-	-	-	-	14.76 \pm 6.74	-
	2-十五烷基酯	1 964	-	-	-	-	-	-	-	33.1 \pm 4.38	-
	(3-羟基-2,2,4-三甲基戊基)2-甲基丙酸酯	2 854	-	-	-	-	-	-	-	86.33 \pm 1.7	-
	3-十五烷基酯	2 364	-	-	-	-	-	-	-	265.43 \pm 23.9	-
	乙硫代酸酯	761	-	-	-	-	-	-	-	17.62 \pm 10.78	-
	3-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基二甲酯	2 247	-	-	-	-	-	-	-	129.29 \pm 41.43	-
	2-甲基-甲酯	1 707	-	-	-	-	-	-	-	34.89 \pm 6.92	-
	4-羟基苯乙酸甲酯	1 500	-	-	-	-	-	-	-	21.57 \pm 2.22	-
	1,3-苯二甲酸, 5-乙氧基-二甲酯	1 574	-	-	-	-	-	-	-	516.2 \pm 36.34	-
	2,6-吡啶二甲酸丁基异丁酯	1 752	-	-	-	-	-	-	-	122.61 \pm 17.83	-
	硅烷二醇二甲酯	1 571	-	-	-	-	-	-	-	59.33 \pm 3.2	-
	异丙氧基氨基甲酸乙酯	2 613	-	-	-	9.55 \pm 2.1 ^b	-	-	-	54.39 \pm 3.34 ^a	-
	叔丁基二甲硅基三氟甲磺酸酯	2 147	-	-	-	1.03 \pm 0.04 ^a	-	-	-	1.35 \pm 0.37 ^a	-
	甲酸异丙酯	1 799	-	-	-	-	-	1 445.9 \pm 63.63 ^a	-	45.21 \pm 7.12 ^b	-
	七氟-1-(丁氧羰基)丙酯	2 364	-	-	-	-	-	-	-	52.87 \pm 4.05	-
	N-甲基-丁酯	2 414	-	-	-	5.71 \pm 1.1 ^b	-	-	-	13.15 \pm 2.45 ^a	-
	4-丁氧基-4-氧代丁酯	1 871	-	-	-	-	-	-	-	11.09 \pm 1.55	-
	亚砷酸三(三甲基甲硅烷基)酯	2 147	-	-	-	1.13 \pm 0.12 ^a	-	-	-	1.55 \pm 0.78 ^a	-
	2-(4-(叔丁基)苯氧基)乙酸甲酯	1 315	-	-	-	2.83 \pm 0.2 ^a	-	-	-	1.51 \pm 0.72 ^b	-
	N-(2-乙基苯基)-丙酯	2 341	-	1.24 \pm 0.34 ^c	-	13.87 \pm 1.57 ^a	-	-	-	5.55 \pm 4.58 ^b	-
	2-(苯基氨基)丙酸乙酯	2 151	-	-	-	1.94 \pm 0.35 ^b	-	-	-	3.06 \pm 2.58 ^a	-
	6,8-二氟-4-羟基-乙酯	1 471	-	-	-	0.67 \pm 0.02 ^b	-	-	-	15.48 \pm 7.48 ^a	-

续表 2

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值
	4-十六烷基酯	1 515	-	-	-	-	-	-	-	11.45 \pm 2.04	-
	dodec-9-ynyl 酯	-	-	-	-	-	-	-	-	11.16 \pm 1.63	-
	2-(二乙氧基膦基)-乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	13.87 \pm 5.48	-
	丁酸,3-(苯基氨基)-乙酯	891	-	-	-	21.11 \pm 7.45 ^a	-	-	-	0.41 \pm 0.58 ^b	-
	5-甲氧基-甲酯	-	-	-	-	-	-	-	-	12.15 \pm 3.05	-
	6-(4-乙氧基苯基)-3-甲基-4-氧代-4,5,6,7-四氢-异丙酯	-	-	-	-	71.52 \pm 5.23 ^a	-	18.32 \pm 4.59 ^b	-	3.77 \pm 5.33 ^c	-
酸类 (13 种)	辛酸	1 378	-	-	-	-	-	-	-	13.03 \pm 4.29	-
	1,2-苯二甲酸	1 151	-	-	-	-	-	-	-	67.87 \pm 2.65	-
	4-氨基苯甲酸	1 600	-	-	-	-	-	-	-	14.81 \pm 6.81	-
	对苯二甲酸	1 697	-	-	-	-	-	-	-	127.5 \pm 38.4	-
	3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸	1 540	-	-	-	-	-	-	-	129.9 \pm 39.3	-
	3-乙酰基-2-苯基-噻唑烷-4-羧酸	1 167	-	-	-	-	-	-	-	331.2 \pm 44.1	-
	苯异羟肟酸	2 151	-	-	-	-	-	-	-	1.04 \pm 1.47	-
	8-氯-5-喹啉羧酸	2 161	-	-	-	-	-	-	-	1.82 \pm 1.16	-
	苄基硫基乙酸	1 649	-	6.3 \pm 1.83 ^b	-	8.18 \pm 1.25 ^b	-	187.45 \pm 11.54 ^a	-	6.6 \pm 4.26 ^b	-
	9H-芴-4-羧酸	1 717	-	-	-	8.08 \pm 1.25 ^b	-	-	-	11.73 \pm 2.44 ^a	-
	1H-吡唑-3-羧酸	1 512	-	-	-	-	-	-	-	3.42 \pm 2.46	-
	6-羟基吡啶-2-羧酸	2 134	-	-	-	-	-	-	-	11.43 \pm 2.02	-
	3-(间氨基苯甲酰基)-2-甲基-丙酸	1 871	-	-	-	-	9.7 \pm 2.32 ^a	-	-	1.76 \pm 1.08 ^b	-
烷类 (6 种)	六甲基环三硅氧烷	1 791	-	-	-	-	-	-	-	1.09 \pm 0.12	-
	5-甲氧基甲氧基六-2,3-二烯	1 721	-	-	-	-	-	-	-	17.36 \pm 10.4	-
	9-氧杂双环[3.3.1]壬-2,6-二烯	1 987	-	-	-	-	-	-	-	1.56 \pm 0.79	-
	反式-2,3-亚甲二氧基-b-甲基-b-硝基苯乙烯	1 740	-	-	-	-	-	-	-	0.35 \pm 0.49	-
	反式-3-乙氧基-b-甲基-b-硝基苯乙烯	-	-	-	-	5.18 \pm 0.64 ^a	-	-	-	2.48 \pm 1.24 ^b	-
3-(2-环戊烯基)-2-甲基-1,1-二苯基-1-丙烯	1 974	-	-	-	-	2.73 \pm 0.1 ^b	-	-	10.24 \pm 0.34 ^a	-	
酚类 (9 种)	2,4,6-三叔丁基苯酚	1 951	-	-	-	-	-	-	-	1.94 \pm 0.75	-
	2,6-二仲丁基苯酚	1 834	-	-	-	-	-	-	-	2.88 \pm 0.07	-
	4-氯-2,6-双(1,1-二甲基乙基)-苯酚	1 644	-	-	-	-	-	-	-	3.13 \pm 0.43	-
	2,5-二叔丁基-4-((三甲基甲硅烷基)氧基)苯酚	16	-	-	-	-	-	-	-	25.65 \pm 7.98	-
	2-氨基-4-三环苯酚	1 741	-	-	-	-	-	-	-	34.81 \pm 6.81	-

续表 2

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	OAV 值
	百里酚	1 378		-		3.97 \pm 0.26 ^c		9.56 \pm 3.62 ^b		12.5 \pm 3.24 ^a	
	2,5-二特丁基对苯二酚	1 722		-		-		-		3.76 \pm 2.71	
	香芹酚	1 716		13.13 \pm 4.43 ^a		11.74 \pm 1.17 ^a		-		4.59 \pm 6.49 ^b	
	6-甲基-2-[(4-吗啉基)甲基]-苯酚	1 914		-		-		-		1.12 \pm 0.17	
醚类 (7 种)	4,6-癸二烯醚	971		-		-		-		51.01 \pm 2.14	
	3-特戊酰胺苯甲醚	1 165		-		-		-		13.56 \pm 5.04	
	烯丙基苯基醚	1 025		-		-		-		1.5 \pm 0.71	
	Alternariol 单甲醚	941		-		-		-		513.87 \pm 9	
	苜甲醚	1 046		-		-		53.38 \pm 4.78 ^b		134.26 \pm 43 ^a	
	2-氯乙基甲基醚	963		-		-		-		78.97 \pm 2.58	
	甲氧基甲基 2-羟乙基硫酸酯	1 058		-		-		-		14.12 \pm 5.82	
吡啶类 (3 种)	7-甲基-2-苯基-1H-吡啶	1 054		-		0.73 \pm 0.15 ^b		-		1.49 \pm 0.54 ^a	
	5-甲基-2-苯基吡啶	862		0.53 \pm 0.74 ^c		9.87 \pm 2.15 ^b		-		21.4 \pm 3.39 ^a	
	1-苜基吡啶	2 223		-		-		1013 \pm 147		12.27 \pm 1.79	
吡嗪类 (6 种)	2,6-二甲基吡嗪	1 839	1 500.00	2 138.2 \pm 385 ^a	1.43	0.69 \pm 0.14 ^c	0.00	44.26 \pm 29.88 ^b	0.03	29.54 \pm 23.96 ^b	0.02
	2,5-二甲基吡嗪	2 225	0.80	1 991.7 \pm 583 ^a	2 489.63	25.72 \pm 6.15 ^c	32.15	1 194.5 \pm 195.1 ^b	1 493.13	30.38 \pm 21.18 ^c	37.98
	2-乙基-3,6-二甲基吡嗪	1 587	0.04	1 951.8 \pm 685.9 ^a		518.1 \pm 97.3 ^c		1 071 \pm 313.7 ^b		288.41 \pm 18 ^c	
	2-乙烷基-3,5-二甲基吡嗪	1 222		-		-		-		150.52 \pm 7.45	
	2-乙酰基-3-乙基吡嗪	1 606		-		-		-		17.29 \pm 14	
	2-甲基吡嗪		60 000.00	21.18 \pm 1.67	0.00	-		-		-	
呋喃类(1 种)	2,3-二氢苯并呋喃	945		16.37 \pm 9.01 ^a		7.11 \pm 0.69 ^b		-		-	
吡咯类(1 种)	1-(苯基磺酰基)吡咯	1 215		-		18.14 \pm 1.44 ^b		-		230.92 \pm 24.3 ^a	
吡啶类(1 种)	2-甲基-4-(二甲基氨基)吡啶	1 417		134.93 \pm 49.4 ^c		-		444.15 \pm 297.1 ^b		541.57 \pm 58.79 ^a	
胺类 (16 种)	2-苯基环丙酰胺	1 341		-		-		-		212.8 \pm 32.3	
	N-(4-氧代三环[3.3.1.1 ¹ [3,7]]dec-2-基)乙酰胺	-		166.8 \pm 94.47 ^a		-		-		160.73 \pm 72.94 ^a	
	4-(苯基磺酰基)苯胺	1 005		-		-		-		15.78 \pm 8.17	
	1-(4-氯苯基)-N-[(4-甲氧基苯基)甲基]环戊烷-1-甲酰胺	1 476		-		-		-		34.32 \pm 6.12	
	反式 13-多考神经酰胺	-		-		-		-		161.51 \pm 86.99	
	间异丙基苯胺	1 641		-		-		-		1.88 \pm 1.24	

续表 2

化合物 种类	化合物名称	保留 指数	阈值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	A 样品		M 样品		X 样品		Z 样品	
				含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	OAV 值
	N-乙基-对甲苯胺	1 658	-	-	-	-	-	-	-	2.35 \pm 0.5	
	N-[4-(2-羟基-5-甲氧基苄基胍基羰基)苄基]-丁酰胺	1 479	-	-	-	-	-	-	-	2.17 \pm 0.24	
	4-(2-苄基乙烯基)-N-(3,5-二甲基-1-吡唑基甲基)-苯胺	1 761	-	-	133.5 \pm 15 ^a	-	1.59 \pm 0.25 ^b	-	-	1.03 \pm 0.73 ^b	
	4-脱羟基-N-(4,5-亚甲二氧基-2-硝基亚苄基)酪胺	1 931	503.7 \pm 36.13 ^a	-	245.6 \pm 30.1 ^b	-	8.95 \pm 6.55 ^c	-	-	4.37 \pm 3.1 ^c	
	2-(2-苯并噻唑硫基)-N-苯甲酰甲基-乙酰胺	1 415	-	-	0.52 \pm 0.09 ^b	-	-	-	-	12.57 \pm 2.22 ^a	
	N-乙基-N-(3-甲基苄基)-3-苄基-丙酰胺	1 047	-	-	-	-	-	-	-	143.55 \pm 61.59	
	N-甲基-1-金刚烷乙酰胺	1 004	-	-	-	-	-	-	-	54.5 \pm 34.65	
	N-乙基-2-甲基苯胺	1 555	-	-	2.59 \pm 0.45 ^a	-	-	-	-	4.46 \pm 3.48 ^a	
	2-甲基-6-乙基苯胺	1 364	-	-	-	-	-	-	-	2.66 \pm 2.34	
	N-乙基对甲苯胺	1 598	-	-	29.95 \pm 6.23 ^a	-	-	-	-	4.58 \pm 2.23 ^b	
其他 (3 种)	间二甲苯	978	-	-	-	-	-	-	-	21.04 \pm 15.62	
	对二甲苯	1 095	-	-	-	-	-	-	-	4.64 \pm 0.56	
	1,2-二甲苯	1 868	-	-	-	-	-	-	-	12.51 \pm 3.5	

2.2 不同花生酱挥发性风味物质特征分析

2.2.1 醇类化合物分析

醇的产生与氨基酸的代谢和脂肪的降解和氧化密切相关^[17],醇一般有较高的阈值,对香味的贡献较小,但一些不饱和醇,如酪醇和9-蒎醇,阈值较低,对香气和味道的形成贡献较大^[18]。苯乙醇具有玫瑰香与蜂蜜香,对调味料酒香气有重要影响,另外苯乙醇也是水果中重要的香气成分之一^[19],在A样品、M样品、X样品和Z样品中均检出;A样品中检测出含量最高的醇类物质2,4-戊二醇3 436.69 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.2 酯类化合物分析

酯类化合物是具有芳香型气味的挥发性化合物,大多具有花香、果香、酒香或蜜香香气,通常来源于脂质代谢生成的羧酸和醇的酯化作用^[20]。邻苯二甲酸二丁酯略微带有一丝果香独特香气,这种香气成分在A、M、X、Z样品中均被检出;棕榈酸乙酯具有一丝蜡香、果酱和奶油香气^[21],仅在Z样品中检测出。

2.2.3 酸类化合物分析

苊基硫基乙酸具有腐败脂肪气味^[22],在A、M、X、Z样品中检测出;1,2-苯二甲酸具有淡淡水果香味^[23],在X、Z样品中检测出;辛酸具有淡淡的水果香气,在Z样品中检出。

2.2.4 烃类化合物分析

烷烃类化合物分子量大且阈值高,香气不突出^[24]。本次实验检测出的风味物质中,烷烃类物质的类别较少,相对含量不高。相比于烷烃类物质,烯烃类化合物本身阈值较低,对花生酱的风味贡献更大。

2.2.5 醛酮类化合物

醛类物质主要来源于脂肪酸代谢、氨基酸转氨基作用或Strecker降解,香气浓厚,大多呈现花香和果香气味,醛类物质也是花生酱挥发性成分中最重要的非杂环类物质^[25]。4种样品均检测出的苯甲醛、苯乙醛、二氯乙醛、己醛、5-甲基呋喃醛,苯乙醛就具有浓烈的花香及果香,这对花生酱的良好风味具有提升作用;糠醛呈焦香味;苯甲醛呈杏仁、烧焦的糖香,是工业上最常使用的芳香醛。A样品中检测到含量最高的醛类物质苯乙醛含量为4 978.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

酮类化合物多来源于不饱和脂肪酸氧化降解,也可能来源于醇类的氧化或酯类的降解,感觉阈值相对较低,是花生酱中不可或缺的风味化合物之一。2-戊酮带有甜果味飘香和葡萄酒香蕉的香味^[26],均被四种样品检测出来。

2.2.6 酚、醚类化合物分析

酚类物质大多来源于纤维素等的热解,呈现出一

种烟熏、药香的特殊香。在本次实验中4种花生酱样品均检出含量较高的2,4-二叔丁基苯酚,具有淡淡的药香,香芹酚在A、M、和Z样品中被检测出来,具有木质香草的气味。

醚类化合物阈值低,特征性强,在风味物质中非常重要,特别是含苯环的醚,大多具有强烈而愉快的香气,赋予食品特殊香味^[27]。18-冠醚在四种花生酱样品中被检测出来,其中X类含量最高1 653.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.7 杂环类化合物

本次实验检测出的风味物质中,杂环类物质的类别较多,相对含量较高。其中吡嗪类化合物种类和含量最高,在杂环类物质中吡嗪类是花生酱中最重要的成分^[28],对花生酱烘烤香气的形成作出主要贡献,吡嗪化合物是美拉德反应的中间产物,具有强烈的香气^[29]。烷基吡嗪具有坚果味、烘烤味和焦糖味,如2,3,5-三甲基吡嗪主要是坚果味、烘烤味^[30]。吡嗪类物质中,2,3,5-三甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,6-二乙基-3-甲基吡嗪含量较为丰富,这些成分与烤花生香味最为相关。2,5-二乙基吡嗪具有坚果榛子味仅在Z样品中检测出。A样品中检测出最高含量的吡嗪类物质2,5-二甲基吡嗪含量为2 799.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

呋喃酮具有各种水果的味道,主要体现在草莓、苹果和其他味道。许多化合物表现出不同的特征香气。在4种样品中检测出大量的2,3-二氢苯并呋喃,提供淡淡水果香味。然后A、M、Z中含有少量的吡咯类化合物跟吡啶类化合物,吡咯类和吡啶类可能与焦糊的味道有关^[31]。花生酱的香味不是由一种或几种化合物反映出来的,而是由多种成分的协同作用这与Jefferson等^[32]研究一致。不同产区的花生酱因原料及生产工艺上的差异,导致各种品牌花生酱中的风味物质种类和含量也不尽相同,故产品展现出的风味彼此之间也有很大区别。

2.3 四种花生酱的风味物质的OAV分析

挥发性风味化合物的相对含量并不表示它们对风味的贡献。对香味的贡献,还需要与每个挥发性成分的香味阈值相结合。OAV分析应与每个挥发性成分的香味阈值结合起来进行。

用OAV来定量评价不同的挥发性物质对整体风味的贡献,进而确定对整体风味贡献较大的风味成分。OAV值越大,说明该成分对样品整体风味的贡献越大,OAV ≥ 1 的成分是分析样品的关键风味化合物,0.1 \leq OAV < 1 的成分对样品的整体风味有重要修饰作用。

由表1、表2可知,四种花生酱中对风味贡献程度较大的化合物(OAV ≥ 1)有己醛、苯乙醛、苯乙

醇、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪是对风味贡献最大。2-乙基-5-甲基吡嗪对 Z 样品总体风味贡献最大,且结合 2.2.7 分析得出 Z 样品烤花生香味较为突出。苯甲醛在醛类物质中阈值高,但相对含量高,而苯甲醛对 X 样品的风味发仅起着重要的修饰作用 ($0.1 \leq OAV < 1$),对其他三种花生酱风味贡献最大,结合 2.2.7 分析得出 X 样品可能比其他三种花生酱缺少杏味。结合 OAV 分析得到 2,6-二甲基吡嗪、乙基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪对四种花生酱风味贡献程度均修饰作用 ($0.1 \leq OAV < 1$)。戊醛仅对 M 样品与 Z 样品的风味有着很大的贡献。Z 样品的总 OAV 值为 17 642.63 是四种花生酱中最高的,风味成分最丰富,风味品质要好于其他三种花生酱。

3 结论

本文采用 HS-SPME 和 SDE 方法结合 GC-MS 对 4 个不同产地的花生酱的挥发性成分进行了分析。SDE 法对高分子量、低挥发性的物质提取效果较好;而 HS-SPME 法适用于高挥发性的化合物(如酸类、酯类等),其提取条件相对温和,能比较真实地呈现样品的原始风味。4 种花生酱共鉴定出挥发性物质 202 种,其中 SDE 鉴定出 70 种,HS-SPME 鉴定出 142 种,两种方法联用:A 样品、M 样品、X 样品、Z 样品分别鉴定出 71 种、93 种、58 种、和 141 种挥发性物质。A 样品的吡嗪类物质含量为 9 050.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 占总含量的 27.05%,Z 样品的风味物质种类最丰富其中醛类风味物质含量最高为 14 901.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。结合 ROAV 分析,确定 6 了种挥发性风味物质(己醛、苯乙醛、苯乙醇、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,6-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪)均对四种花生酱的整体风味有重要贡献。苯甲醛对三种花生酱(A、M、Z)的总体风味贡献大,杏味较突出。2-乙基-5-甲基吡嗪在 Z 样品中对总体风味有重要贡献作用。综上所述,结合风味物质相对含量和 ROAV 分析可以得出以 Z 样品风味成分最丰富,风味品质要好于其他三种花生酱,其烤花生香味、杏味较突出。鉴别了不同产区花生酱中的挥发性风味物质,分析其对各地花生酱风味做出的贡献以及形成的风味特征,研究结果为花生酱风味研究及品质评价提供了一定的科学依据和理论基础。

参考文献

[1] 王丽,王强,刘红芝,等.花生加工特性与品质评价研究进展[J].中国粮油学报,2011,26(10):122-128.
[2] 巩阿娜,刘红芝,刘丽,等.不同品种花生酱品质特性研究[J].

食品工业科技,2015,36(17):72-76,80.
[3] 周琦,杨涓,黄风洪.国外花生休闲食品研究进展[J].食品工业科技,2010,31(7):401-405.
[4] 马寅斐,何东平,王文亮,等.我国花生品种加工特性与品质评价技术研究进展[J].中国食物与营养,2011,17(6):29-31.
[5] 王嘉瑞,李青卓,胡文康,等.腊八豆挥发性风味物质的研究_王嘉瑞[J].中国调味品,2020,45(3):145-151.
[6] 胡文康,孙莉,王嘉瑞,等.不同类型腐乳中挥发性风味成分比较分析[J].中国调味品,2020,45(4):47-54.
[7] 楼飞,刘源,孙晓红,等.花生酱挥发性风味成分的鉴定[J].食品科学,2009,30(24):393-396.
[8] 刘玉兰,舒垚,孙国昊,等.花生品种对花生酱风味及综合品质的影响[J].食品科学,2021,42(9):15-21.
[9] 李青卓,王嘉瑞,孙莉,等.不同产地番茄酱中挥发性风味成分比较分析[J].中国调味品,2020,45(2):1-5.
[10] 胡文康.米曲霉与黑曲霉混合酿造酱油的代谢组学研究[D].武汉:湖北工业大学,2020.
[11] 付钦宝,蔡为荣,谢亮亮,等.SPME 和 SDE 结合 GC-MS 分析荷叶中挥发性成分[J].食品工业科技,2017,38(15):253-258, 263.
[12] 吴丹,曾文浩,熊善柏,等.基于 SPME 和 SDE 分析大麦苗粉对白鲢鱼糜制品的去腥作用[J].现代食品科技,2022,38(3): 244-256.
[13] 董智哲,谷凤林,徐飞,等.固相微萃取和同时蒸馏萃取法分析海南香草兰挥发性成分[J].食品科学,2014,35(2): 158-163.
[14] 魏育坤,魏好程,伍菱,等.SPME/SDE-GC-MS 分析宁德养殖大黄鱼挥发性化合物[J].食品研究与开发,2020,41(15):129-136.
[15] 陈海涛,张宁,徐晓兰,等.SPME 和 SDE-GC-MS 分析贾永信腊羊肉挥发性风味成分[J].食品科学,2013,34(14):187-191.
[16] 赵谋明,曹永,蔡宇,等.SDE 和 HS-SPME 法与 GC-MS/O 联用分析阳江豆豉的香气活性化合物[J].现代食品科技,2016, 32(5):264-275.
[17] Toldrá F, Flores M. The role of muscle proteases and lipases in flavor development during the processing of dry-cured ham [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1998, 38(4): 331-352.
[18] 潘晓倩,周慧敏,李素,等.卤牛肉贮藏过程中气味活性化合物变化及异味分析[J].食品科学,2021,42(22):240-248.
[19] 晋湘宜,朱正军,万端极,等.房县传统型、淤汁型、清爽型黄酒主要风味物质研究[J].酿酒,2018,45(3):80-82.
[20] QIU Shanshan, WANG Jun. Application of sensory evaluation, HS-SPME GC-MS, E-nose, and E-tongue for quality detection in citrus fruits [J]. Journal of Food Science,

- 2015, 10: S2296-2304
- [21] 冯军,陈海涛,黄明泉,等.不同品牌郫县豆瓣酱挥发性成分的比较研究[J].北京工商大学学报(自然科学版),2010,28(3): 17-22.
- [22] Filipiak Piotr, Hug Gordon-L, Marciniak Bronislaw. Photochemistry of carboxylic acids containing the phenyl and thioether groups: Steady-state and laser flash photolysis studies [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, 177: 295-306.
- [23] Singh Narendra, Mahmood Umar, Kaul V-K. A new phthalic acid ester from *Ajuga bracteosa* [J]. Natural Product Research, 2006, 6: 593-597.
- [24] 杜勃峰,丁筑红,李达,等.基于 SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析评价不同加工方式下皱椒辣椒粉风味品质[J].中国调味品,2019,44(8):76-80.
- [25] 孙逸文,闫媛媛,任小媛,等.不断续写的经典-写于《贝雷油脂化学与工艺学(第六版)》中文版出版之际[J].粮食与食品工业,2017,24(6):15-17,22.
- [26] 刘永国,孙宝国,田红玉.手性食品香料 3-羟基-5-甲基-2-己酮及 3-羟基-2-戊酮的制备[J].中国食品学报,2013,13(3): 42-46.
- [27] 王伟,张永进,林琳,等.两种不同杀菌方式对神仙豆的营养组成及其挥发性成分的影响[J].现代食品科技,2015,31(1): 245-253.
- [28] Chiang J H, Yeo M, Ong D, et al. Comparison of the molecular properties and volatile compounds of Maillard reaction products derived from animal- and cereal-based protein hydrolysates [J]. Food Chemistry, 2022, 383: 132609.
- [29] 张博,辛广,李铁纯.固相微萃取气质联用分析红王将苹果香气成分[J].食品科学,2008,10:520-521.
- [30] 张秀梅,杜丽清,孙光明,等.巴厘菠萝果实发育期间香气成分的变化[J].果树学报, 2009,26(2):245-249.
- [31] 董文江,张丰,赵建平,等.云南地区烘焙咖啡豆的风味指纹图谱研究[J].热带作物学报,2015,36(10):1903- 1911.
- [32] Degon Jefferson-G, Zheng Chang, Li Wenlin. Effect of microwave pre-treatment on physical quality, bioactive compounds, safety risk factor, and storage stability of peanut butter [J]. Oil Crop Science, 2021, 6(6): 137-144.