

检测分析

DOI: 10.12166/j.zgyz.1003-7969/2020.09.020

# 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

袁桃静<sup>1</sup>, 赵笑颖<sup>1</sup>, 庞一扬<sup>1</sup>, 余远江<sup>1</sup>, 白云霞<sup>1</sup>, 孙 宁<sup>2</sup>, 刘小玲<sup>1,2</sup>

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004; 2. 广西水牛乳工程技术研究中心, 南宁 530000)

**摘要:**采用电子鼻、顶空气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS)和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)法对5种食用植物油(花生油、大豆油、玉米油、油茶籽油、棕榈油)中挥发性成分进行分析,并采用相对气味活度法确定关键风味物质。结果表明:电子鼻检测发现花生油与油茶籽油气味轮廓相似,但花生油气味浓度大于油茶籽油,大豆油、玉米油和棕榈油整体气味差异相对较小且浓度较低;HS-GC-IMS共检出5种食用植物油56种化合物(其中定性24种),定性的共有风味化合物为戊醛(单体)、己醛(单体)、庚醛、1-戊醇(单体)、1-丙醇、2-丁醇(单体)、辛醛和丁醛(单体),并得到5种食用植物油差异图谱;HS-SPME-GC-MS鉴定出5种食用植物油86种化合物,有关键风味化合物为己醛、壬醛和庚醛,花生油、大豆油和棕榈油特有风味化合物分别为吡嗪类化合物、(E,E)-2,4-庚二烯醛和6-甲基-5-庚烯-2-酮。

**关键词:**食用植物油;挥发性成分;电子鼻;顶空气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS);顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)

中图分类号:TS225.1;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)09-0102-10

## Detection of volatile flavor compounds in five edible vegetable oils by electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS

YUAN Taojing<sup>1</sup>, ZHAO Xiaoying<sup>1</sup>, PANG Yiyang<sup>1</sup>, YU Yuanjiang<sup>1</sup>,  
BAI Yunxia<sup>1</sup>, SUN Ning<sup>2</sup>, LIU Xiaoling<sup>1,2</sup>

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Buffalo Milk Engineering and Technology Center, Nanning 530000, China)

**Abstract:** The volatile components in 5 edible vegetable oils (peanut oil, soybean oil, corn oil, oil-tea camellia seed oil and palm oil) were analyzed by electronic nose, headspace-gas chromatography-ion mobility spectroscopy (HS-GC-IMS) and headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), and the relative odor activity value method was used to determine the key flavor compounds. The results showed that the odor profile of peanut oil was similar to that of oil-tea camellia seed oil, and its odor concentration was higher than that of oil-tea camellia seed oil, while the overall odor differences of soybean oil, corn oil and palm oil were relatively small and the concentrations were low by electronic nose. 56 compounds in 5 edible vegetable

oils were identified by HS-GC-IMS, of which 24 kinds were qualitative, and the qualitative common flavor components were pentanal (monomer), hexanal (monomer), heptanal, 1-pentanol (monomer), 1-propanol, 2-butanone (monomer), octanal and butanal (monomer), and fingerprints of 5 edible vegetable oils were obtained. 86 compounds were identified in 5

收稿日期:2019-12-09;修回日期:2020-05-10

基金项目:国家重点研发计划(2018YFD0901003);广西创新驱动专项(桂科 AA17204075)

作者简介:袁桃静(1996),女,在读硕士,研究方向为食品加工与安全(E-mail)289687062@qq.com。

通信作者:刘小玲,教授,博士生导师(E-mail)13877173857@163.com。

edible vegetable oils by HS - SPME - GC - MS. The common key flavor compounds were hexanal, nonanal and heptanal. The key flavor compounds of peanut oil, soybean oil and palm oil were pyrazine compounds, (*E, E*) - 2,4 - heptandenal and 6 - methyl - 5 - heptanone - 2 - one, respectively.

**Key words:** edible vegetable oil; volatile component; electronic nose; headspace - gas chromatography - ion mobility spectroscopy (HS - GC - IMS); headspace - solid phase microextraction gas chromatography - mass spectrometry (HS - SPME - GC - MS)

食用植物油是人们日常生活中的必需品,为人体提供营养物质的同时,给食物增加色泽、香气和口感<sup>[1]</sup>。花生油因特殊的花生香味受到消费者的喜爱,其不饱和脂肪酸主要为油酸和亚油酸;大豆油是世界上产量最大的油脂,其不饱和脂肪酸主要为油酸、亚油酸和亚麻酸;玉米油源自玉米胚芽,富含维生素E等营养物质,在欧美国家被誉为“长寿油”,其不饱和脂肪酸主要为油酸和亚油酸;油茶籽油取自山茶的果实,有清香气味,其不饱和脂肪酸中油酸含量高达约80%,因其化学组成和物理参数等与橄榄油接近而被誉为“东方橄榄油”;棕榈油由油棕树的果实压榨所得,其饱和脂肪酸主要为棕榈酸,不饱和脂肪酸主要为油酸,是一种高稳定性的煎炸油<sup>[2]</sup>。不同食用植物油受原料、提取过程和贮藏方式等因素的影响,其风味呈现差异性,研究食用油自身的挥发性成分,对调控加工食品的风味、提高人民生活品质具有重要意义。

目前,电子鼻(Electronic nose)、顶空气相色谱-离子迁移谱(HS - GC - IMS)和固相微萃取-气相色谱-质谱联用(SPME - GC - MS)已分别广泛应用于食品挥发性风味的研究,如水果<sup>[3]</sup>、蔬菜<sup>[4]</sup>、茶<sup>[5]</sup>、酒<sup>[6]</sup>、食用油<sup>[7]</sup>以及肉制品<sup>[8]</sup>等。电子鼻是基于气体传感阵列模拟人类嗅觉系统的电子仪

器,是一种用途广泛、快速无损的风味分析方法;HS - GC - IMS是基于气相中不同的气相离子在电场中迁移速率的差异对离子进行标识的一项分析技术,其优点为分析时间短、简单易操作等;SPME - GC - MS是基于固相微萃取、气相分离、质谱测定相对分子质量的一种分析方法,该方法具有灵敏度高、不使用溶剂的特点,但纤维头易损坏。

本研究分别采用电子鼻、HS - GC - IMS和HS - SPME - GC - MS对花生油、大豆油、玉米油、油茶籽油和棕榈油挥发性成分进行分析,并采用相对气味活度值(Relative odor activity value, ROAV)法确定各食用植物油中的关键风味物质并分析其共性和差异,在研究5种食用油挥发性风味物质的基础上,对比3种分析方法得到的风味物质差异,以期为建立食用植物油指纹图谱、食用植物油特征香气的贡献研究以及食品风味加工研究奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

5个品种共15个食用植物油产品信息见表1,在分析前,食用植物油均在25℃下避光贮存。N - 酮C4 ~ C9(国药集团化学试剂公司);氮气(纯度99.999%);氦气(纯度99.999%)。

表1 食用植物油产品信息

品牌	品种	编号	公司	生产日期
金龙鱼	花生油	PN1	益海(广州)粮油工业有限公司	2019 - 07 - 23
鲁花	花生油	PN2	莱阳鲁花浓香花生油有限公司	2019 - 07 - 11
胡姬花	花生油	PN3	嘉里粮油(青岛)有限公司	2019 - 05 - 23
金龙鱼	大豆油	SB1	益海嘉里(武汉)粮油工业有限公司	2019 - 06 - 24
九三	大豆油	SB2	九三集团哈尔滨惠康食品有限公司	2019 - 07 - 15
福临门	大豆油	SB3	安徽中粮油脂有限公司	2019 - 07 - 09
金龙鱼	玉米油	CR1	益海(广州)粮油工业有限公司	2019 - 08 - 14
长寿花	玉米油	CR2	山东三星玉米产业科技有限公司	2019 - 05 - 16
西王	玉米油	CR3	山东西王食品有限公司	2019 - 05 - 30
金龙鱼	油茶籽油	CS1	益海(防城港)粮油工业有限公司	2019 - 07 - 26
金浩	油茶籽油	CS2	湖南新金浩茶油股份有限公司	2019 - 04 - 19
绿海	油茶籽油	CS3	江西绿海油脂有限公司	2019 - 07 - 15
聚龙	棕榈油	PL1	天津龙威粮油工业有限公司	2019 - 04 - 27
阳光	棕榈油	PL2	益海(广州)粮油工业有限公司	2019 - 06 - 05
中粮	棕榈油	PL3	中粮新沙粮油工业(东莞)有限公司	2019 - 06 - 25

### 1.1.2 仪器与设备

PEN3 电子鼻(德国 Airsense 公司),包含 10 个金属氧化物传感器;CTC CombiPAL 自动顶空进样装置(瑞士 CTC Analytics AG 公司);FlavourSpec 1H1-00053 型气相色谱-离子迁移谱(德国 G. A. S. 公司);固相微萃取装置;50/30  $\mu\text{m}$  二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取头(美国 Supelco);7890N/5975 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 电子鼻检测

称取(3.00  $\pm$  0.01) g 油样于 20 mL 具有聚四氟乙烯隔垫密封的顶空瓶中,置于 60  $^{\circ}\text{C}$  水浴中加热平衡 10 min,电子鼻针头在同一高度顶空进样。参数设置:清洗时间 130 s,预进样时间 5 s,进样流速 400 mL/min,载气流速 400 mL/min,检测时间 200 s。试验油样分别做两组平行。取稳定平缓时间点(180 s)的传感器信号进行数据分析。

#### 1.2.2 HS-GC-IMS 分析

参考 Contreras 等<sup>[7]</sup>的方法并做适当调整。称取(3.00  $\pm$  0.01) g 油样于 20 mL 具有聚四氟乙烯隔垫密封的顶空瓶中,将顶空瓶 60  $^{\circ}\text{C}$  加热孵化 10 min 后,不分流顶空进样 200  $\mu\text{L}$ 。进样针温度 80  $^{\circ}\text{C}$ ,进样口温度 80  $^{\circ}\text{C}$ ;进样前清洗时间 30 s,进样后清洗时间 6 min。

GC 条件:FS-SE-54-CB-0.5 石英毛细管柱(15 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  0.5  $\mu\text{m}$ );色谱柱温度 40  $^{\circ}\text{C}$ ;载气为氮气。载气流速程序为前 8 min,保持 2 mL/min;8~20 min,从 2 mL/min 上升至 50 mL/min;20~25 min,从 50 mL/min 上升至 100 mL/min;25~30 min,从 100 mL/min 上升至 150 mL/min。

IMS 条件:漂移管长度 9.8 cm;漂移管温度 60  $^{\circ}\text{C}$ ;漂移气为氮气;漂移气流速 150 mL/min;管内线性电压 500 V/cm;放射源  $\beta$  射线(氚,3H);正离子模式;光谱平均扫描次数 12 次。

使用 N-酮 C4~C9 作为外标计算挥发性化合物的保留指数(RI),通过 GC  $\times$  IMS Library Search 软件比对保留指数和 GC-IMS 库中标准品的漂移时间鉴定食用植物油中挥发性有机化合物(VOCs)。试验油样分别做两组平行。

#### 1.2.3 HS-SPME-GC-MS 分析

参考 Jahouach-Rabai 等<sup>[9]</sup>方法并做适当调整。称取(3.00  $\pm$  0.01) g 油样于 20 mL 具有聚四氟乙烯隔垫密封的顶空瓶中,置于 60  $^{\circ}\text{C}$  恒温水浴中加热平衡 10 min,将 50/30  $\mu\text{m}$  的 DVB/CAR/PDMS 萃取头

(已在 250  $^{\circ}\text{C}$  老化 30 min)通过隔垫插入顶空瓶中,萃取头长度控制为 2.6 cm,推出纤维头顶空吸附 40 min 后,进样口解吸 5 min,用于 GC-MS 检测。

GC 条件:DB-5 弹性毛细管柱(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;不分流模式进样;载气(He)流速 1.9 mL/min;升温程序为柱初温 40  $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min),以 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 140  $^{\circ}\text{C}$ ,5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 180  $^{\circ}\text{C}$ ,8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250  $^{\circ}\text{C}$ (保持 5 min)。

MS 条件:离子源(EI)温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ;电子能量 70 eV;四极杆温度 150  $^{\circ}\text{C}$ ;传输线温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ;质量扫描范围( $m/z$ )30~450。

各色谱峰经 Nist14 谱库检索,列出匹配度大于 800 的化合物(最大为 1 000),扣除杂峰,采用面积归一化法确定各组分的相对含量。同一品种的食用油挥发性成分相对含量以其采样的 3 个油样的“平均值  $\pm$  标准差”表示。试验油样分别做两组平行。

#### 1.2.4 关键挥发性风味化合物的确认

采用相对气味活度值(ROAV)法<sup>[10]</sup>确定食用植物油中关键挥发性风味化合物,定义对样品总体风味贡献最大的组分的 ROAV<sub>stan</sub> 为 100,其他组分(A)的 ROAV 按式(1)计算。

$$ROAV_A \approx 100 \times \frac{C_A}{C_{\text{stan}}} \times \frac{T_{\text{stan}}}{T_A} \quad (1)$$

式中: $C_A$ 为各挥发性化合物的相对含量; $C_{\text{stan}}$ 为对样品总体风味贡献最大的化合物的相对含量; $T_A$ 为各挥发性成分相对应的感觉阈值; $T_{\text{stan}}$ 为对样品总体风味贡献最大的化合物相对应的感觉阈值。

#### 1.2.5 数据分析

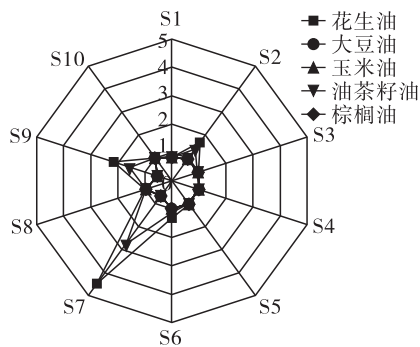
采用 SPSS 20.0、Origin 9.1 和 Laboratory Analytical Viewer(LAV)进行数据处理及绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 电子鼻分析不同品种食用植物油

采用电子鼻对 15 个食用植物油样品整体气味进行分析,同一品种的食用植物油的 10 个传感器响应值分别取平均值后,得到雷达图如图 1 所示。

由图 1 可看出:花生油和油茶籽油的气味图谱相似,对传感器 S7 响应值最高,其次是 S9 和 S2,花生油的 3 个响应值均高于油茶籽油,表明硫化物、芳香化合物和氮氧化物在花生油中的贡献大于油茶籽油;大豆油、玉米油和棕榈油的气味图谱基本重合,传感器 S7 和 S9 的响应值小于 1,传感器 S1、S2、S3、S4、S5、S6、S8 和 S10 的响应值约等于 1,说明这 3 种食用植物油气味较接近且挥发性成分浓度低。



注:每个传感器主要敏感气味为S1(芳香成分)、S2(氮氧化合物)、S3(氨类和芳香成分)、S4(氯化物)、S5(短链烷烃芳香成分)、S6(甲基类)、S7(硫化物)、S8(乙醇)、S9(芳香化合物和有机硫化物)、S10(烷烃)。

图1 电子鼻检测5种食用植物油的雷达图

采用主成分分析(PCA)对电子鼻采集的数据进行差异性分析,结果如图2所示。

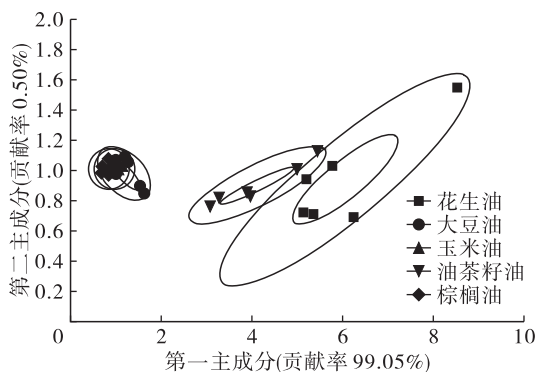
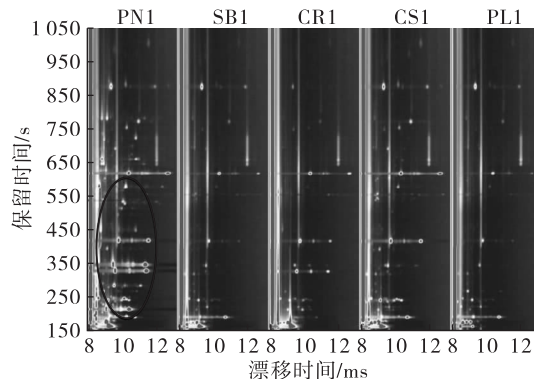


图2 电子鼻检测5种食用植物油的PCA图

由图2可看出,第一、第二主成分的总贡献率为99.55%,超过了85%,说明前两个主成分能够很好地反映原始数据的大部分信息,但差异主要体现在贡献率为99.05%的第一主成分上。从同一品种食用植物油之间的距离上看,棕榈油、玉米油和大豆油的数据点最为集中,花生油的数据点离散度最高,油茶籽油次之,说明棕榈油、玉米油和大豆油的自身整体风味轮廓接近,而花生油自身的样品差异较大。从不同品种的食用植物油之间的距离上看,花生油和油茶籽油少部分重叠,说明花生油和油茶籽油挥发性成分有一定共性,PCA不能进行良好的区分;大豆油、玉米油、棕榈油基本重叠,说明这3种食用植物油挥发性成分整体差异相对较小;花生油和油茶籽油与大豆油、玉米油和棕榈油无交叉地分布在不同的区域,说明这两部分整体的风味轮廓差异显著。

## 2.2 HS-GC-IMS分析不同品种食用植物油

采用HS-GC-IMS对15个食用植物油样中的挥发性有机化合物进行检测和分析,其中5个有代表性食用植物油样的GC-IMS二维图如图3所示。



注:图中的亮点深浅为VOCs在IMS中的离子峰强度。

图3 5个食用植物油样的GC-IMS二维图

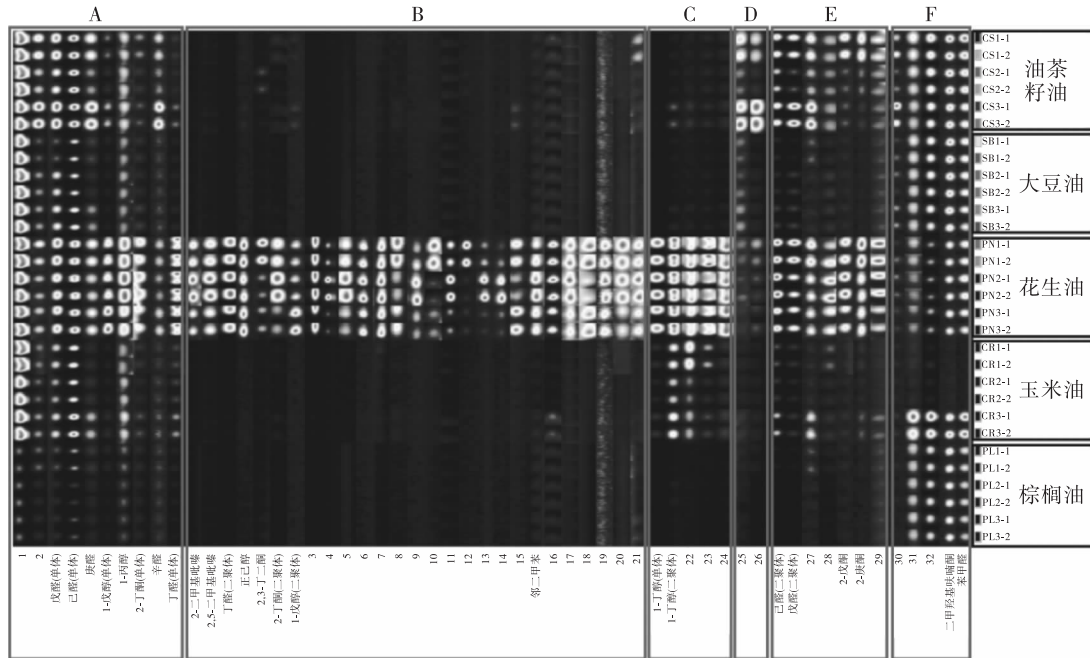
从图3可以看出,花生油在画圈区域的挥发性有机物质明显多于其他油样,油茶籽油次之,棕榈油和大豆油最少。为进一步分析主要挥发性化合物差异,选取15个食用植物油样的信号峰进行指纹图谱比对。依据特征峰选取原则,将选取的不同挥发性有机化合物对应的特征峰进行分类排序,结果如图4所示。

由图4可知,15个食用植物油样中共检出56种挥发性有机化合物,其中定性24种。A框为所有检测样品共有的挥发性有机化合物特征峰区域,共10种化合物,其中定性8种,分别为戊醛(单体)、己醛(单体)、庚醛、1-戊醇(单体)、1-丙醇、2-丁酮(单体)、辛醛和丁醛(单体),这类化合物总体呈现脂香、果香、叶香、清香等。B框为花生油的挥发性有机化合物特征峰区域,共27种化合物,其中定性8种,分别为2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、丁醛(二聚体)、正己醇、2,3-丁二酮、2-丁酮(二聚体)、1-戊醇(二聚体)和邻二甲苯,花生油挥发性有机化合物不仅种类多且含量较高,在组间表现出明显差异性。C框为花生油和玉米油共有挥发性有机化合物特征峰区域,共5种化合物,其中定性2种,分别为1-丁醇(单体)和1-丁醇(二聚体)。D框为油茶籽油的挥发性有机化合物特征峰区域,共2种化合物。E框为花生油和油茶籽油共有的特征峰区域,共7种化合物,其中定性4种,分别为己醛(二聚体)、戊醛(二聚体)、2-戊酮和2-庚酮。F框中的5种化合物,除了两种玉米油(CR1和CR2)未检出定性的化合物二甲氨基咪唑酮和苯甲醛,其余油样均出现这两种特征峰。

由图3和图4可知:5种食用植物油中共有的挥发性有机化合物主要为戊醛、己醛等醛类化合物,主要呈现脂香、果香、叶香、清香<sup>[11]</sup>;花生油的主要挥发性有机化合物为A、B框中的醛酮类、醇类和吡嗪类

物质,种类多且含量高,组间呈现出明显差异性;油茶籽油的挥发性有机化合物种类和含量均低于花生油;大豆油、玉米油和棕榈油的挥发性有机化合物种类少

且含量较低。HS - GC - IMS 检测结果与电子鼻相符,但 HS - GC - IMS 指纹图谱能直观地看出不同品种食用植物油挥发性有机化合物的差异性。



注:横坐标为选取的特征峰(已定性化合物用文字标识,未定性化合物用数字标识),纵坐标为样品编号。

图 4 5 种食用植物油 HS - GC - IMS 谱图中挥发性有机化合物的指纹图谱

2.3 HS - SPME - GC - MS 分析不同品种食用植物油

2.3.1 5 种食用植物油挥发性成分

采用顶空固相微萃取法萃取 15 个食用植物油样中的挥发性物质并用 GC - MS 进行分析,所得挥发性成分如表 2 所示。

由表 2 可看出,15 个油样中共检测出 86 种化合物,其中醛类 22 种,酮类 10 种,醇类 7 种,烃类 6

种,芳香族化合物 9 种,吡嗪类 17 种,吡咯类 3 种,酯类 4 种,酸类 4 种,呋喃类 2 种,其他 2 种,与相关研究<sup>[12-14]</sup>有相似之处。5 种食用植物油共同的挥发性化合物有 10 种,分别为戊醛、己醛、(E) - 2 - 己烯醛、庚醛、(E) - 2 - 辛烯醛、壬醛、2 - 庚酮、1 - 戊醇、十二烷和苯,说明其是食用植物油常见的挥发性成分,与 HS - GC - IMS 分析结果一致的共有化合物为戊醛、己醛、庚醛和 1 - 戊醇。

表 2 HS - SPME - GC - MS 检测 5 种食用植物油挥发性成分及相对含量

化合物	花生油	大豆油	玉米油	油茶籽油	棕榈油
<b>醛类</b>					
3 - 甲基丁醛	0.19 ± 0.06		2.50 ± 1.37		
戊醛	0.37 ± 0.17	19.31 ± 8.41	11.82 ± 2.79	6.49 ± 1.55	23.21 ± 8.58
(E) - 2 - 戊烯醛		2.16 ± 0.70		1.17 ± 0.26	0.42 ± 0.59
己醛	1.55 ± 0.56	31.37 ± 0.45	30.34 ± 2.84	23.09 ± 1.88	35.75 ± 5.75
糠醛	2.75 ± 0.56				
(E) - 2 - 己烯醛	0.03 ± 0.01	0.68 ± 0.29	0.47 ± 0.23	0.38 ± 0.20	0.10 ± 0.15
庚醛	0.37 ± 0.16	4.78 ± 0.89	3.69 ± 1.77	5.43 ± 2.10	3.22 ± 0.72
(E) - 2 - 庚烯醛		3.29 ± 0.91	6.09 ± 2.77	4.61 ± 3.21	2.12 ± 1.51
苯甲醛	2.22 ± 0.31				
5 - 甲基糠醛	1.19 ± 0.61				
(E,E) - 2,4 - 庚二烯醛		6.41 ± 1.78		1.97 ± 0.86	
辛醛	0.46 ± 0.19			6.80 ± 1.83	
苯乙醛	0.35 ± 0.25	0.26 ± 0.37	2.61 ± 1.56		
(E) - 2 - 辛烯醛	0.12 ± 0.02	0.52 ± 0.15	0.92 ± 0.43	0.98 ± 0.57	0.17 ± 0.24
壬醛	0.71 ± 0.17	2.62 ± 0.37	1.99 ± 0.87	8.67 ± 2.58	2.02 ± 0.30

续表 2

化合物	花生油	大豆油	玉米油	油茶籽油	棕榈油
(E)-2-壬烯醛	0.06 ± 0.01	0.26 ± 0.21	0.53 ± 0.25	0.51 ± 0.43	
癸醛	0.06 ± 0.07			0.22 ± 0.06	
(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.05 ± 0.01		0.22 ± 0.16	0.30 ± 0.25	
5-羟甲基糠醛	0.05 ± 0.00				
(E)-2-癸烯醛	0.05 ± 0.01		0.07 ± 0.10	2.65 ± 3.15	
α-亚乙基-苯乙醛	0.17 ± 0.02				
(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.44 ± 0.11	0.06 ± 0.09	1.03 ± 0.80	1.11 ± 1.29	
合计	11.20	71.71	62.30	64.37	67.01
酮类					
2-庚酮	0.48 ± 0.19	2.38 ± 1.38	3.90 ± 0.92	2.24 ± 1.13	2.46 ± 0.60
1-甲基-1H-吡咯-2,5-二酮	0.05 ± 0.04				
6-甲基-5-庚烯-2-酮				0.27 ± 0.38	4.33 ± 0.98
3-甲基环戊烷-1,2-二酮	0.45 ± 0.03				
2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮	0.20 ± 0.03				
3-辛烯-2-酮	0.12 ± 0.02			0.14 ± 0.10	
5-乙基二氢化-2(3H)-呋喃酮	0.32 ± 0.10	0.17 ± 0.24		0.48 ± 0.40	
(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮		0.23 ± 0.17		0.93 ± 0.72	
2-癸酮	0.09 ± 0.02			0.17 ± 0.13	
二氢-5-戊基-2(3H)-呋喃酮	0.14 ± 0.03	0.15 ± 0.21			
合计	1.85	2.93	3.90	4.23	6.79
醇类					
1-戊醇	0.36 ± 0.18	1.94 ± 0.73	2.68 ± 0.99	1.05 ± 0.36	0.36 ± 0.51
2,3-丁二醇	0.39 ± 0.12				
糠醇	2.00 ± 0.40			0.11 ± 0.16	
1-己醇	0.88 ± 0.62	0.23 ± 0.33	0.16 ± 0.23	0.51 ± 0.07	
1-辛烯-3-醇	0.58 ± 0.15		2.65 ± 1.53	3.63 ± 2.12	
1-辛醇	0.12 ± 0.05			0.70 ± 0.21	
苯乙醇	0.48 ± 0.07				
合计	4.81	2.18	5.50	6.00	0.36
烃类					
1-辛烯		3.34 ± 0.86	2.59 ± 3.04	0.72 ± 0.22	1.05 ± 1.48
顺式-2-辛烯		1.20 ± 0.91	1.94 ± 2.13	0.05 ± 0.12	0.79 ± 1.12
癸烷		4.54 ± 0.63	8.60 ± 2.48		10.79 ± 4.45
十一烷			0.50 ± 0.71	0.12 ± 0.18	0.48 ± 0.69
十二烷	0.23 ± 0.01	2.81 ± 0.60	5.58 ± 2.95	0.92 ± 0.13	5.80 ± 1.81
十三烷	0.03 ± 0.01		0.20 ± 0.30		
合计	0.26	11.88	19.41	1.81	18.91
芳香族化合物					
苯	0.02 ± 0.01	2.20 ± 1.14	0.66 ± 0.47	0.97 ± 1.38	0.26 ± 0.36
甲苯	0.13 ± 0.05	2.16 ± 1.21	0.86 ± 0.32	1.78 ± 1.90	
对二甲苯	0.15 ± 0.06	1.48 ± 0.49		4.38 ± 3.23	6.68 ± 4.80
苯乙烯	0.18 ± 0.04			1.41 ± 2.00	
正丁基苯	0.04 ± 0.01			0.56 ± 0.61	
麦芽酚	3.61 ± 0.77			0.10 ± 0.22	
4-乙基苯酚	0.40 ± 0.33				
N-甲基甲酰苯胺	2.04 ± 0.28				
2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	2.66 ± 0.11				
合计	9.23	5.83	1.52	9.21	6.93

续表 2

化合物	花生油	大豆油	玉米油	油茶籽油	棕榈油
%					
吡嗪类					
吡嗪	0.53 ± 0.20				
2-甲基吡嗪	9.22 ± 2.25				
2,5-二甲基吡嗪	21.53 ± 0.67				
2-乙基吡嗪	2.03 ± 0.16				
2,3-二甲基吡嗪	1.46 ± 0.08				
乙烯基吡嗪	0.07 ± 0.03				
2-乙基-6-甲基吡嗪	2.64 ± 0.33				
2-乙基-5-甲基吡嗪	6.78 ± 0.69				
2,3,5-三甲基吡嗪	3.87 ± 0.33				
2-乙基-3-甲基吡嗪	0.78 ± 0.04				
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	3.80 ± 0.25				
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	0.40 ± 0.02				
5-乙基-2,3-二甲基吡嗪	0.61 ± 0.05				
2,5-二乙基吡嗪	0.26 ± 0.05				
2-乙酰基-3-甲基吡嗪	0.24 ± 0.09				
2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	0.12 ± 0.01				
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	0.47 ± 0.07				
合计	54.79				
吡咯类					
1-甲基吡咯	1.20 ± 0.47		0.22 ± 0.32		
吡咯	0.30 ± 0.21				
2-乙酰基吡咯	1.07 ± 0.05				
合计	2.58		0.22		
酯类					
戊内酯	0.64 ± 0.17				
烟酸甲酯	0.18 ± 0.03				
2-吡啶甲酸甲酯	0.05 ± 0.00				
邻苯二甲酸二丁酯	0.28 ± 0.13			0.43 ± 0.43	
合计	1.15			0.43	
酸类					
庚酸	0.37 ± 0.13			2.63 ± 0.51	
苯甲酸	0.22 ± 0.03			0.53 ± 0.48	
辛酸	0.32 ± 0.12			2.38 ± 1.13	
壬酸	1.09 ± 0.03			5.08 ± 3.09	
合计	2.00			10.61	
呋喃类					
2-正戊基呋喃	2.14 ± 0.66	5.47 ± 3.56	7.15 ± 3.14	3.33 ± 2.02	
2,3-二氢苯并呋喃	9.26 ± 0.47				
合计	11.40	5.47	7.15	3.33	
其他					
1,5-二甲基-2-吡咯腈	0.29 ± 0.05				
4-甲基-5-(β-羟乙基)噻唑	0.44 ± 0.06				
合计	0.73				

注:空白表示未检出。

花生油中共鉴定出 77 种挥发性成分,包括醛类 19 种,酮类 8 种,醇类 7 种,烃类 2 种,含硫含氮含杂环等化合物 41 种。含硫含氮含杂环化合物占比最大,达到 81.88%;其次是醛类,达到 11.20%;酮类、醇类、烃类分别占 1.85%、4.81%、0.26%。花生油相对含量较高的化合物有 2,5-二甲基吡嗪、2,3-二氢苯并呋喃、2-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、麦芽酚、糠醛、2-甲氧基-4-乙基苯酚和 2-乙基-6-甲基吡嗪。Baker 等<sup>[15]</sup>研究认为吡嗪类化合物中的 2,5-二甲基吡嗪可能是衡量花生风味最佳的化合物。吡嗪类化合物来源于高温压榨花生油过程中氨基酸和糖参与的美拉德反应,其含量高且阈值低,为花生油整体风味提供了浓郁的坚果香和烘烤香气。

大豆油中共鉴定出 26 种挥发性成分,包括醛类 12 种,酮类 4 种,醇类 2 种,烃类 4 种,含硫含氮含杂环化合物 4 种。醛类占比最大,达到 71.71%,酮类、醇类、烃类和含硫含氮含杂环化合物分别占 2.93%、2.18%、11.88% 和 11.30%。大豆油相对含量较高的化合物有己醛、戊醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-正戊基呋喃、庚醛、癸烷、1-辛烯、(E)-2-庚烯醛、十二烷和壬醛。醛类化合物种类丰富、含量高且阈值低,对整体风味贡献较大,其产生途径主要为油料细胞破裂后的脂氧合酶(LOX)途径以及加工和贮藏过程中油脂自动氧化<sup>[16]</sup>。

玉米油中共鉴定出 27 种挥发性成分,包括醛类 13 种,酮类 1 种,醇类 3 种,烃类 6 种,含硫含氮含杂环化合物 4 种。醛类占比最大,达到 62.30%,酮类、醇类、烃类和含硫含氮含杂环化合物分别占 3.90%、5.50%、19.41% 和 8.89%。玉米油相对含量较高的化合物有己醛、戊醛、癸烷、2-正戊基呋喃、(E)-2-庚烯醛、十二烷、2-庚酮、庚醛、1-戊醇和 1-辛烯-3-醇。玉米油中酮类和醇类化合物含量虽高,但其阈值较高,对玉米油整体风味贡献较小。

油茶籽油中共鉴定出 42 种挥发性成分,包括醛类 15 种,酮类 6 种,醇类 5 种,烃类 4 种,含硫含氮含杂环等化合物 12 种。醛类占比最大,达到 64.37%,酮类、醇类、烃类和含硫含氮含杂环化合物分别占 4.23%、6.00%、1.81% 和 23.58%。油茶籽油相对含量较高的化合物有己醛、壬醛、辛醛、戊醛、庚

醛、壬酸、(E)-2-庚烯醛、对二甲苯、1-辛烯-3-醇和 2-正戊基呋喃。与韩小苗等<sup>[17]</sup>的研究结果相似,其发现占比为 70% 左右的醛类物质为油茶籽油整体风味作出主要贡献。李梓铭等<sup>[18]</sup>研究同样认为,物理压榨与精炼油茶籽油风味主体的脂香和青草香主要由阈值低的醛类化合物提供。

棕榈油中共鉴定出 18 种挥发性成分,包括醛类 8 种,酮类 2 种,醇类 1 种,烃类 5 种,含硫含氮含杂环化合物 2 种。醛类占比最大,达到 67.01%,酮类、醇类、烃类和含硫含氮含杂环化合物分别占 6.79%、0.36%、18.91% 和 6.93%。相对含量较高的化合物有己醛、戊醛、癸烷、对二甲苯、十二烷、6-甲基-5-庚烯-2-酮、庚醛、2-庚酮、(E)-2-庚烯醛和壬醛。与电子鼻和 HS-GC-IMS 检测结果相符,棕榈油挥发性成分种类少且含量低。

### 2.3.2 5 种食用植物油关键风味化合物

采用 ROAV 法确定食用植物油中关键挥发性风味化合物,以此评价 SPME 富集的挥发性物质对总体风味的贡献。ROAV 越大,化合物对总体风味贡献越大,ROAV $\geq 1$  的物质为样品的关键风味化合物,0.1 $\leq$ ROAV $< 1$  的物质为对样品总体风味起到修饰作用的化合物。所有风味化合物阈值由相关资料<sup>[11,19]</sup>查阅得到,按照式(1)获得的挥发性风味物质的 ROAV 如表 3 所示。

从表 3 可以看出,花生油、大豆油、玉米油、油茶籽油和棕榈油的关键风味物质分别有 16、10、13、13、6 种。5 种食用植物油共同的关键风味化合物为己醛(清香、叶香、果香、木香)、壬醛(脂香)和庚醛(风干鱼肉味)。花生油特有的关键风味化合物为 3-乙基-2,5-二甲基吡嗪(坚果香)、2-甲氧基-4-乙基苯酚(一定浓度有花香)、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪(坚果香)和 2-乙基-5-甲基吡嗪(坚果烘烤香气);大豆油特有的关键风味化合物为(E,E)-2,4-庚二烯醛(清香);棕榈油特有的关键风味化合物为 6-甲基-5-庚烯-2-酮(果香);油茶籽油和玉米油没有特有的风味化合物,但油茶籽油中高含量、低阈值的关键风味物质戊醛、己醛、辛醛和壬醛赋予油脂特殊的清香、果香和脂香;玉米油中 ROAV 较高的(E,E)-2,4-癸二烯醛、3-甲基丁醛、己醛和(E)-2-壬烯醛赋予了玉米油脂香、果香和黄瓜清香。



表3 5种食用植物油样品挥发性成分的ROAV

花生油		大豆油		玉米油		油茶籽油		棕榈油	
化合物	ROAV	化合物	ROAV	化合物	ROAV	化合物	ROAV	化合物	ROAV
( <i>E,E</i> )-2,4-癸二烯醛	100	己醛	100	( <i>E,E</i> )-2,4-癸二烯醛	100	( <i>E,E</i> )-2,4-癸二烯醛	100	己醛	100
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	60.45	( <i>E</i> )-2-壬烯醛	46.61	3-甲基丁醛	84.48	辛醛	61.39	壬醛	25.38
3-甲基丁醛	15.02	壬醛	37.62	己醛	45.63	( <i>E</i> )-2-癸烯醛	55.75	戊醛	24.35
2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	14.11	戊醛	23.08	( <i>E</i> )-2-壬烯醛	44.62	壬醛	54.81	庚醛	13.49
( <i>E</i> )-2-壬烯醛	12.93	庚醛	22.87	1-辛烯-3-醇	17.93	( <i>E</i> )-2-壬烯醛	40.61	( <i>E</i> )-2-庚烯醛	2.06
壬醛	11.38	( <i>E,E</i> )-2,4-癸二烯醛	13.10	壬醛	13.46	己醛	32.42	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1.09
辛醛	10.36	2-正戊基呋喃	13.07	庚醛	8.33	1-辛烯-3-醇	22.94		
1-辛烯-3-醇	9.21	( <i>E,E</i> )-2,4-庚二烯醛	5.97	2-正戊基呋喃	8.07	癸醛	13.90		
癸醛	8.97	( <i>E</i> )-2-庚烯醛	3.63	戊醛	6.66	庚醛	11.44		
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	6.36	( <i>E</i> )-2-辛烯醛	2.47	苯乙醛	4.42	2-正戊基呋喃	3.51		
2-正戊基呋喃	5.69			( <i>E</i> )-2-庚烯醛	3.17	戊醛	3.42		
己醛	5.49			( <i>E</i> )-2-辛烯醛	2.08	( <i>E</i> )-2-庚烯醛	2.24		
( <i>E</i> )-2-癸烯醛	2.64			( <i>E</i> )-2-癸烯醛	1.64	( <i>E</i> )-2-辛烯醛	2.06		
庚醛	1.98								
苯乙醛	1.38								
2-乙基-5-甲基吡嗪	1.08								
( <i>E</i> )-2-辛烯醛	0.64	苯乙醛	0.93	1-辛烯	0.28	( <i>E,E</i> )-2,4-庚二烯醛	0.81	( <i>E</i> )-2-辛烯醛	0.71
戊醛	0.50	1-辛烯	0.78	2-庚酮	0.19	( <i>E</i> )-2-己烯醛	0.14	2-庚酮	0.22
2,5-二甲基吡嗪	0.19	( <i>E</i> )-2-己烯醛	0.57	( <i>E</i> )-2-己烯醛	0.19	苯乙醛	0.14	1-辛烯	0.21
苯甲醛	0.10	2-庚酮	0.24			2-庚酮	0.10	对二甲苯	0.17
		甲苯	0.15						

### 3 结论

本研究采用电子鼻检测5种食用植物油挥发性成分得到整体气味轮廓;顶空气相色谱-离子迁移谱(HS-GC-IMS)共检出56种化合物,其中定性化合物24种,并得到5种食用植物油差异图谱;顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)法共鉴定出86种化合物,花生油、大豆油、玉米油、油茶籽油和棕榈油挥发性物质分别有77、26、27、42、18种。这3种检测方法对5种食用植物油挥发性成分分析结果存在部分差异但大体相似。

电子鼻检测发现,花生油与油茶籽油气味轮廓相似,且花生油气味浓度大于油茶籽油,而玉米油、大豆油和棕榈油整体气味差异相对较小且浓度较低;HS-GC-IMS鉴定5种食用植物油共有风味化合物为戊醛(单体)、己醛(单体)、庚醛、1-戊醇(单体)、1-丙醇、2-丁酮(单体)、辛醛和丁醛(单体);HS-SPME-GC-MS检测5种食用植物油共有风味化合物为戊醛、己醛、(*E*)-2-己烯醛、庚醛、(*E*)-2-辛烯醛、壬醛、2-庚酮、1-戊醇、十二烷和苯,其中共有的关键风味化合物为己醛、壬醛和庚醛,花生油、大豆油和棕榈油的特有关键风味化合物

分别为吡嗪类化合物、(E,E)-2,4-庚二烯醛和6-甲基-5-庚烯-2-酮。

#### 参考文献:

- [1] 王兴国. 食用油与健康[M]. 北京: 人民军医出版社, 2011.
- [2] HUI Y H. 贝雷: 油脂化学与工艺学[M]. 徐生庚, 裘爱泳, 译. 5版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [3] QIU S, WANG J, GAO L. Qualification and quantisation of processed strawberry juice based on electronic nose and tongue [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2015, 60(1): 115-123.
- [4] CHEN H, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Evaluation of the freshness of fresh-cut green bell pepper (*Capsicum annuum* var. *grossum*) using electronic nose[J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2018, 87: 77-84.
- [5] QIN Z, PANG X, CHEN D, et al. Evaluation of Chinese tea by the electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry: correlation with sensory properties and classification according to grade level[J]. *Food Res Int*, 2013, 53(2): 864-874.
- [6] CAPONE S, TUFARIELLO M, FRANCIOSO L, et al. Aroma analysis by GC/MS and electronic nose dedicated to *Negroamaro* and *Primitivo* typical Italian Apulian wines [J]. *Sensors Actuat B Chem*, 2013, 179: 259-269.
- [7] CONTRERAS M D M, ARROYO - MANZANARES N, ARCE C, et al. HS-GC-IMS and chemometric data treatment for food authenticity assessment: olive oil mapping and classification through two different devices as an example[J]. *Food Control*, 2019, 98: 82-93.
- [8] ARROYO - MANZANARES N, MARTÍN - GÓMEZ A, JURADO - CAMPOS N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. *Food Chem*, 2018, 246: 65-73.
- [9] JAHOUACH - RABAI W, TRABELSI M, VAN HOED V, et al. Influence of bleaching by ultrasound on fatty acids and minor compounds of olive oil. Qualitative and quantitative analysis of volatile compounds (by SPME coupled to GC/MS)[J]. *Ultrason Sonochem*, 2008, 15(4): 590-597.
- [10] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. *食品科学*, 2008(7): 370-374.
- [11] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [12] 姬彦羽, 赵宏亮, 魏静, 等. 采用HS-SPME-GC-MS分析棕榈油热处理过程中挥发性成分变化[J]. *中国油脂*, 2017, 42(8): 22-27.
- [13] 徐立荣. 食用油贮藏过程自动氧化变化规律研究[D]. 陕西 杨凌: 西北农林科技大学, 2017.
- [14] 姚云平. 油脂指纹图谱在植物性油脂识别中的应用[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- [15] BAKER G L, CORNELL J A, GORBET D W, et al. Determination of pyrazine and flavor variations in peanut genotypes during roasting[J]. *J Food Sci*, 2003, 68(1): 394-400.
- [16] FEUSSNER I, WASTERNAK C. The lipoxygenase pathway [J]. *Ann Rev Plant Biol*, 2002, 53(1): 275-297.
- [17] 韩小苗, 吴苏喜, 吴美芳, 等. 不同工艺制取的茶籽油挥发性风味成分分析[J]. *中国油脂*, 2018, 43(1): 39-42.
- [18] 李梓铭, 庾庐山, 黄军, 等. 不同加工方式茶籽油挥发性风味成分聚类分析[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(17): 276-279.
- [19] 林祥云. 调香术[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [20] HEDGE P S, KARANIKAS V, EVERS S. The where, the when, and the how of immune monitoring for cancer immunotherapies in the era of checkpoint inhibition[J]. *Clin Cancer Res*, 2016, 22(8): 1865-1874.
- [21] TANG H, LIANG Y, ANDERS R A, et al. PD-L1 on host cells is essential for PD-L1 blockade-mediated tumor regression[J]. *J Clin Invest*, 2018, 128(2): 580-588.
- [22] 申民强, 孙趁意, 刘占举, 等. B7-H1及其受体PD-1分子在原发性肝癌组织中的表达及临床意义[J]. *世界华人消化杂志*, 2008, 16(27): 3110-3113.

(上接第84页)