

基于 SPME - GC - MS 结合化学计量学分析山核桃加速氧化过程挥发性成分的变化

吴 洲, 叶敏倩, 吴峰华, 何志平, 朱巧楠

(浙江农林大学 食品与健康学院, 杭州 311300)

摘要:为了解山核桃中的主要挥发性成分,同时探明不同氧化程度山核桃挥发性成分的动态变化规律,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法(SPME-GC-MS)结合主成分分析法对山核桃制品(熟制后的)加速氧化过程中的挥发性成分进行分析。结果表明:山核桃加速氧化过程中共鉴定出43种主要挥发性物质,有24种物质香气活力值(OAV)大于1,其中主要呈香物质为2-甲基丁酸乙酯和糠醛;在加速氧化过程中,山核桃酸值、过氧化值和饱和醛含量显著增加,不饱和醛和杂环类化合物含量显著减少;主成分分析显示,山核桃加速氧化可分为3个阶段,0~7 d为氧化初级阶段,此时醛类、酯类、酸类含量较高,变化较小,14~35 d为氧化加速阶段,此时醇类、醛类和酮类化合物种类显著增加,42 d后为酸败阶段,该阶段挥发性成分主要为小分子饱和醛。通过分析山核桃挥发性成分,可获悉山核桃氧化程度和氧化阶段,有助于更好地鉴别山核桃品质。

关键词:山核桃;加速氧化;挥发性成分;固相微萃取-气相色谱-质谱;主成分分析

中图分类号:TS222;TQ646

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2022)11-0044-07

Changes in volatile components of pecan (*Carya cathayensis*) during accelerated oxidation analyzed by SPME - GC - MS combined with chemometric methods

WU Zhou, YE Minqian, WU Fenghua, HE Zhiping, ZHU Qiaonan

(School of Food and Health, Zhejiang A & F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: In order to understand the main volatile components of pecan (*Carya cathayensis*), and find out the dynamic changes of volatile compounds during accelerated oxidation, the headspace solid phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry (SPME - GC - MS) combined with principal component analysis (PCA) were applied to analyze the volatile components of pecan in the accelerated oxidation process. The results showed that 43 main volatile substances were identified in the pecan during accelerated oxidation process, and 24 substances had odor activity value (OAV) greater than 1, among which the main aroma substances were ethyl 2 - methylbutyrate and furfural. During the accelerated oxidation process, the acid value, peroxide value and saturated aldehydes content increased significantly, while the trend of unsaturated aldehydes and heterocyclic compounds was opposite. The principal component analysis showed that the accelerated oxidation of pecan could be divided into three stages. The primary stage of oxidation was in 0 - 7 d, with relatively higher contents and less changes of aldehydes, esters, and acids. The oxidation acceleration stage was in 14 - 35 d, which the alcohols, aldehydes and ketones increased significantly. The rancidity stage occurred after 42 d, the main volatile components

收稿日期:2021-09-05;修回日期:2022-06-24

基金项目:浙江省基础公益研究计划(LGC19C200008)

作者简介:吴 洲(1996),男,硕士研究生,研究方向为食品加工与安全(E-mail)735037577@qq.com。

通信作者:吴峰华,高级实验师(E-mail)wfh1979@sohu.com。

were small molecule saturated aldehydes. Therefore, the oxidation degree and oxidation stage of pecan can be obtained by analyzing the volatile components, which is helpful to better identify the quality of pecan.

Key words: pecan; accelerated oxidation; volatile component; headspace solid phase microextraction – gas chromatography – mass spectrometry; principal component analysis

山核桃 (*Carya cathayensis* Sarg) 为胡桃科 (Juglandaceae) 核桃属 (*Carya nutt*) 植物, 主要分布在浙皖交界的天目山山区^[1]。山核桃中油脂含量高达 65.8% ~ 74.1%, 其中不饱和脂肪酸占比约 90%, 主要为油酸、亚油酸及亚麻酸^[2]。据《本草纲目》和《神农本草经》中记载, 山核桃具有“健脑、润肌、黑发、补气养血、温肺润肠”等功能, 因此山核桃是一种高级保健食品。然而, 在储运过程中因温度、湿度、光照、氧气等外界因素的影响, 山核桃中的不饱和脂肪酸容易氧化分解产生有异味的醛、酮、酸等挥发性成分, 从而造成“哈败”现象, 降低山核桃的营养价值^[3]。

风味的变化是山核桃氧化过程中品质下降的重要特征之一。近年来, 顶空固相微萃取 – 气相色谱 – 质谱 (SPME – GC – MS) 技术在风味物质的研究上已取得长足进步, 其具有高效、快速、无溶剂等优点, 被广泛用于茶叶^[4]、浓缩果汁^[5]、酒类^[6]、坚果^[7]等食品中挥发性成分的分离和鉴定。化学计量学工具主要包括聚类分析、主成分分析 (PCA) 和偏最小二乘判别分析等, 在食品领域的产地溯源^[8]、品质评价^[9]、掺假鉴别^[10]、等级区分^[11]等方面都得到了应用。目前, 对核桃中挥发性成分的研究已有报道, 如周拥军等^[12]采用 SPME – GC – MS 技术分离鉴定了加工后山核桃的挥发性风味物质, 石天磊等^[13]采用 SPME – GC – MS 技术分析了 8 个品种核桃挥发性成分的差异。但是, 基于化学计量学方法分析山核桃加工制品在氧化过程中挥发性成分的变化还未见报道。本文采用 SPME – GC – MS 技术对手剥山核桃挥发性成分进行测定, 并结合 PCA 对手剥山核桃加速氧化过程中挥发性成分动态变化进行研究, 以期科学合理控制手剥山核桃氧化从而提高其品质稳定性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

手剥山核桃 (直径为 1.95 ~ 2.00 cm, 加工过程中除食盐外未使用其他添加剂), 由临安金林炒货厂提供。

氢氧化钾、石油醚、乙醚、异丙醇、酚酞、95% 乙醇、三氯甲烷、碘化钾、冰乙酸、硫代硫酸钠, 均为国

产分析纯。

HS – SPME 装置、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯 (PDMS/DVB) 萃取头, 美国 Supelco 公司; IKAM20 通用研磨机, 德国 IKA 公司; GCMS – QP2010 气相色谱 – 质谱联用仪, 日本岛津公司; LHS – 50CH 恒温恒湿箱, 上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 加速氧化试验

分别将手剥山核桃密封于 PA/PE 材质的自封袋中, 每袋 250 g, 置于 60 °C 恒温恒湿箱 (相对湿度 50%) 内加速氧化 42 d, 每隔 7 d 随机取 3 袋样品进行分析。

1.2.2 过氧化值和酸值的测定

过氧化值的测定, 参照 GB 5009.227—2016 硫代硫酸钠滴定法; 酸值的测定, 参照 GB 5009.229—2016 冷溶剂指示剂滴定法。

1.2.3 SPME – GC – MS 分析挥发性成分

HS – SPME 条件参照周拥军等^[12]的方法并稍作修改。准确称取粉碎过 0.25 mm (60 目) 筛的山核桃仁粉 3.0 g 于 20 mL 的顶空瓶内, 加入 4 mL NaCl 饱和溶液和 1 μL 内标 (4-甲基-2-戊醇, 质量浓度为 81.9 μg/mL), 加盖封口, 在 60 °C 恒温磁力搅拌器上平衡 10 min, 将已老化好的萃取头插入顶空瓶内萃取 30 min, 再将萃取头插入 GC – MS 进样口, 解吸 5 min。

GC 条件: INERTCAP WAX – HT 气相色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 升温程序为 35 °C 保持 2 min, 以 10 °C/min 升温至 230 °C, 保持 5 min; 进样口温度 250 °C; 载气 He, 流速 1 mL/min; 不分流进样。

MS 条件: 电子轰击离子源 (EI), 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 °C, 接口温度 250 °C, 质量扫描范围 (m/z) 33 ~ 373。

用保留时间结合计算机谱库 (美国 Wiley 和 NIST 库) 检索对山核桃挥发性化合物进行定性, 采用内标法进行定量。

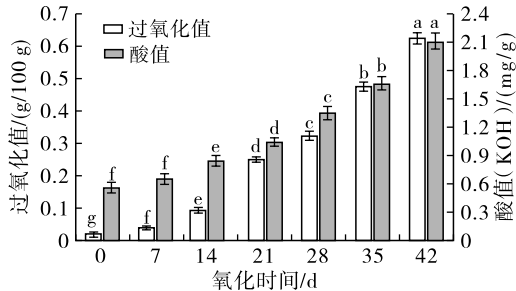
1.2.4 数据分析

试验均重复 3 次, 结果用“平均值 ± 标准偏差”表示。采用 Origin 2017 和 Excel 2016 软件对试验数据进行处理、绘图, 用 SPSS 软件对数据进行显著性分析, 以 $p < 0.05$ 表示具有显著差异。

2 结果与分析

2.1 山核桃加速氧化过程中过氧化值和酸值的变化

过氧化值和酸值是评价坚果氧化酸败程度的重要指标。在本试验条件下,山核桃加速氧化过程中过氧化值和酸值的变化如图1所示。



注:同一指标不同小写字母代表具有显著差异($p < 0.05$)

图1 山核桃加速氧化过程中过氧化值和酸值的变化

由图1可知,山核桃在加速氧化42 d后,过氧化值由最初的0.022 g/100 g升高到0.627 g/100 g,酸值(KOH)由0.56 mg/g升高到2.11 mg/g。与酸值相比,山核桃过氧化值的变化更为显著,42 d后过氧化值已经是初始值的28.5倍,且超过GB 19300—2014规定的限值(0.50 g/100 g),而酸值仅仅是初始值的3.8倍。因此,过氧化值能较客观地反映山核桃氧化酸败的程度。

2.2 山核桃加速氧化过程中的挥发性化合物

2.2.1 挥发性化合物的含量

本研究在山核桃中共检出110种挥发性成分,剔除萃取头产生的少量硅氧烷类杂质峰和烷烃、烯烃类化合物后,对其中主要的43种成分进行分析,结果如表1所示。

表1 山核桃加速氧化过程中挥发性化合物的含量

类别	化合物	编号	不同氧化时间的含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)						
			0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
醇类	苯乙醇	A1	10.07 ± 1.42	8.56 ± 0.64	10.26 ± 0.73	nd	4.49 ± 0.58	nd	nd
	1-十六烷醇	A2	10.64 ± 0.53	6.14 ± 0.48	71.34 ± 2.92	8.82 ± 0.39	15.16 ± 1.47	15.49 ± 0.36	31.70 ± 2.07
	正己醇	A3	19.06 ± 2.52	24.22 ± 3.22	25.91 ± 5.85	42.59 ± 3.25	31.56 ± 0.93	35.54 ± 2.98	56.74 ± 2.87
	2-乙基己醇	A4	36.10 ± 1.20	25.11 ± 2.31	25.02 ± 1.68	39.31 ± 4.26	20.75 ± 0.80	37.79 ± 8.59	69.72 ± 3.71
	正戊醇	A5	33.71 ± 2.31	46.04 ± 3.39	44.50 ± 4.09	44.22 ± 3.60	48.78 ± 4.19	48.96 ± 3.39	85.43 ± 5.50
	异丁醇	A6	nd	4.17 ± 0.58	nd	6.60 ± 0.46	12.57 ± 0.86	22.77 ± 1.64	38.47 ± 2.17
	桉叶醇	A7	nd	nd	nd	16.51 ± 3.91	15.76 ± 1.91	22.86 ± 1.11	32.14 ± 2.15
	糠醇	A8	155.00 ± 9.00	109.00 ± 4.00	97.00 ± 4.00	95.00 ± 4.00	80.00 ± 4.00	71.00 ± 2.00	67.00 ± 5.00
	1-戊烯-3-醇	A9	nd	nd	16.24 ± 5.56	17.69 ± 0.54	45.92 ± 3.37	54.53 ± 5.53	67.78 ± 6.33
醛类	正己醛	B1	323.00 ± 7.00	391.00 ± 18.00	442.00 ± 22.00	742.00 ± 22.00	816.00 ± 24.00	1082.00 ± 53.00	1682.00 ± 56.00
	壬醛	B2	204.00 ± 5.00	190.00 ± 2.00	138.00 ± 11.00	130.00 ± 3.00	147.00 ± 14.00	154.00 ± 8.00	196.00 ± 7.00
	癸醛	B3	52.80 ± 3.30	50.20 ± 5.30	27.20 ± 0.70	30.70 ± 1.30	32.30 ± 1.00	29.60 ± 1.70	15.70 ± 2.70
	苯乙醛	B4	137.70 ± 2.80	96.60 ± 6.30	49.10 ± 4.90	56.20 ± 3.10	46.70 ± 3.90	36.30 ± 5.10	22.70 ± 3.40
	辛醛	B5	64.00 ± 4.00	89.00 ± 4.00	99.00 ± 3.00	75.00 ± 5.00	73.00 ± 5.00	70.00 ± 4.00	221.00 ± 16.00
	(E)-2-辛烯醛	B6	62.00 ± 2.00	35.00 ± 2.00	37.00 ± 2.00	45.00 ± 2.00	54.00 ± 5.00	71.00 ± 4.00	145.00 ± 8.00
	(E)-2-壬烯醛	B7	25.44 ± 1.20	21.24 ± 1.68	nd	18.67 ± 1.12	19.80 ± 2.32	nd	19.05 ± 0.61
	(Z)-2-癸烯醛	B8	nd	nd	13.95 ± 1.84	9.14 ± 1.06	2.85 ± 0.70	6.51 ± 1.14	27.49 ± 2.27
	苯甲醛	B9	188.00 ± 5.00	165.00 ± 6.00	156.00 ± 12.00	132.00 ± 8.00	116.00 ± 5.00	119.00 ± 7.00	94.00 ± 7.00
	(E,E)-2,4-庚二烯醛	B10	nd	8.90 ± 0.80	19.10 ± 2.30	34.50 ± 4.10	64.90 ± 1.60	93.80 ± 12.30	90.00 ± 9.60
	(Z)-2-庚烯醛	B11	nd	nd	86.80 ± 5.10	91.70 ± 4.40	107.90 ± 9.20	99.30 ± 2.60	130.30 ± 10.70
	(E)-2-戊烯醛	B12	nd	nd	nd	nd	nd	45.00 ± 6.00	113.00 ± 4.00
	糠醛	B13	174.00 ± 51.00	686.00 ± 27.00	649.00 ± 20.00	624.00 ± 28.00	542.00 ± 25.00	550.00 ± 25.00	494.00 ± 23.00
	2,4-癸二烯醛	B14	nd	nd	nd	nd	2.85 ± 0.14	4.70 ± 0.28	5.27 ± 0.15
酮类	3,5-辛二烯-2-酮	C1	nd	nd	nd	27.81 ± 0.29	30.87 ± 0.82	35.93 ± 1.93	37.65 ± 2.93
	3-辛烯-2-酮	C2	nd	nd	nd	21.91 ± 1.36	21.75 ± 1.21	25.60 ± 3.14	26.69 ± 3.91
酸类	叔戊酸	D1	18.70 ± 2.33	16.84 ± 1.93	21.93 ± 5.82	14.43 ± 1.59	16.94 ± 3.41	16.46 ± 6.09	12.25 ± 2.61
	辛癸酸	D2	36.12 ± 0.76	34.95 ± 4.25	42.91 ± 6.23	7.36 ± 1.46	13.12 ± 5.18	18.63 ± 4.24	8.87 ± 3.18
	2-甲基丁酸	D3	265.00 ± 5.00	195.00 ± 9.00	153.00 ± 20.00	136.00 ± 17.00	100.00 ± 14.00	99.00 ± 17.00	54.00 ± 10.00

续表 1

类别	化合物	编号	不同氧化时间的含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)						
			0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
	当归酸	D4	301.00 \pm 3.00	252.00 \pm 21.00	185.00 \pm 16.00	227.00 \pm 20.00	163.00 \pm 7.00	nd	nd
	醋酸	D5	108.00 \pm 7.00	106.00 \pm 20.00	109.00 \pm 17.00	106.00 \pm 12.00	95.00 \pm 24.00	103.00 \pm 10.00	61.00 \pm 7.00
	正癸酸	D6	47.80 \pm 5.17	21.92 \pm 0.46	18.54 \pm 4.54	nd	5.55 \pm 0.24	nd	nd
	异辛酸	D7	16.32 \pm 2.10	13.68 \pm 2.83	12.40 \pm 2.13	nd	6.35 \pm 0.41	4.80 \pm 0.57	5.91 \pm 0.64
酯类	2-甲基丁酸乙酯	E1	92.60 \pm 5.70	60.70 \pm 7.30	155.70 \pm 12.50	99.10 \pm 19.40	56.80 \pm 4.90	nd	20.01 \pm 0.47
	(E)-2-甲基-2-丁烯酸甲酯	E2	475.00 \pm 22.00	494.00 \pm 72.00	467.00 \pm 53.00	361.00 \pm 4.00	293.00 \pm 6.00	201.00 \pm 30.00	131.00 \pm 19.00
	(E)-2-甲基-2-丁烯酸乙酯	E3	372.00 \pm 15.00	343.00 \pm 28.00	383.00 \pm 4.00	380.00 \pm 12.00	368.00 \pm 13.00	120.00 \pm 24.00	113.00 \pm 23.00
杂环类	2,6-二甲基吡嗪	F1	56.79 \pm 2.53	38.84 \pm 1.71	20.71 \pm 2.13	19.71 \pm 2.24	nd	nd	nd
	2-甲基吡嗪	F2	99.30 \pm 7.20	52.80 \pm 4.40	22.80 \pm 3.90	31.30 \pm 1.00	28.80 \pm 4.50	39.30 \pm 3.90	nd
	2-乙基吡嗪	F3	54.10 \pm 4.86	28.89 \pm 1.35	23.41 \pm 2.00	17.43 \pm 1.20	16.41 \pm 0.06	13.37 \pm 2.29	nd
	2-乙酰基吡咯	F4	9.90 \pm 0.39	9.20 \pm 1.09	6.87 \pm 0.13	7.64 \pm 0.54	nd	nd	nd
	N,N-二乙酰基胍	F5	161.00 \pm 5.00	176.00 \pm 4.00	156.00 \pm 7.00	121.00 \pm 7.00	79.00 \pm 5.00	70.00 \pm 2.00	23.00 \pm 2.00
	1,3-二氯苯	F6	20.81 \pm 0.96	21.06 \pm 2.62	19.76 \pm 3.60	16.95 \pm 1.39	14.01 \pm 3.21	15.78 \pm 3.11	10.53 \pm 3.34
	正戊基呋喃	F7	37.18 \pm 2.49	38.07 \pm 1.61	37.33 \pm 2.06	36.89 \pm 3.15	38.08 \pm 9.34	22.64 \pm 6.52	24.91 \pm 4.26
	2,5-二甲基吡嗪	F8	56.79 \pm 2.53	32.39 \pm 1.81	33.21 \pm 1.49	30.35 \pm 2.55	20.88 \pm 2.59	19.71 \pm 2.24	18.24 \pm 1.45

注:nd为未检出

由表 1 可知,山核桃中的挥发性成分主要包括醇类(9 种)、醛类(14 种)、酮类(2 种)、酸类(7 种)、酯类(3 种)、杂环类(8 种)。初始的山核桃中醛类化合物含量最高,占总挥发性物质的 47.22%,其次是酯类和酸类,占比分别为 19.90% 和 16.79%,这与周拥军等^[12]对山核桃中主要挥发性成分的分析结果相似。山核桃在加速氧化 42 d 后,醛类化合物的相对含量增加至 76.57%,其中小分子的饱和醛含量显著增加,而不饱和醛含量显著降低。这可能是由于氧化过程中不饱和醛氧化分解成小分子醛^[14],造成饱和醛的积累所致,如正己醛含量增加了 4.21 倍,糠醛含量则降低了 57.92%。另外,山核桃中的不饱和脂肪酸氧化分解产生的氢过氧化物会进一步氧化裂解^[15],导致醇类化合物含量

在加速氧化 42 d 后增加了 69.70%,并在加速氧化 21 d 检出酮类化合物。

在山核桃加速氧化 42 d,酸类、酯类和杂环类化合物含量分别减少了 82.09%、71.90% 和 84.54% (与初始相比),其中杂环类化合物是山核桃挥发性物质中损失最多的,尤其是 2,6-二甲基吡嗪、2-甲基吡嗪、2-乙基吡嗪等具有坚果香味的重要挥发性物质^[16],在加速氧化 42 d 已无法检出。

2.2.2 关键挥发性化合物的香气活力值(OAV)

采用 OAV 筛选样品总体风味贡献组分,一般认为 OAV 大于 1 的挥发性化合物对整体香气贡献较大,被认为是特征香气化合物^[17]。表 2 列出了山核桃在加速氧化过程中特征香气化合物及其 OAV 变化规律(OAV 为物质含量与物质阈值的比值)。

表 2 山核桃加速氧化过程中特征香气化合物及 OAV 的变化

编号	化合物	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	香气描述	不同氧化时间的 OAV						
				0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
A4	2-乙基己醇	0.3	芳香刺激性气味	120.3	83.7	83.4	131.0	69.2	126.0	232.4
A8	糠醇	2	轻度刺激性气味	77.5	54.5	48.5	47.5	40.0	35.5	33.5
B1	正己醛	4.1	青草香	78.8	95.4	107.8	181.0	199.0	263.9	410.2
B2	壬醛	1	清香,花蜜香	204.0	190.0	138.0	130.0	147.0	154.0	196.0
B3	癸醛	0.1	水果香	528.0	502.0	272.0	307.0	323.0	296.0	157.0
B4	苯乙醛	5	木香,蜜甜香	27.5	19.3	9.8	11.2	9.3	7.3	4.5
B5	辛醛	1.4	水果香	45.7	63.6	70.7	53.6	52.1	50.0	157.9

续表 2

编号	化合物	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	香气描述	不同氧化时间的 OAV						
				0 d	7 d	14 d	21 d	28 d	35 d	42 d
B6	(<i>E</i>)-2-辛烯醛	3	脂肪香,肉类味	20.7	11.7	12.3	15.0	18.0	23.7	48.3
B7	(<i>E</i>)-2-壬烯醛	0.08	脂肪香	318.0	265.5		233.4	247.5		238.1
B8	(<i>Z</i>)-2-癸烯醛	0.3	橙子味,家禽肉味			46.5	30.5	9.5	21.7	91.6
B9	苯甲醛	2.54	杏仁香,焦糖味	74.0	65.0	61.4	52.0	45.7	46.9	37.0
B10	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	10	脂肪香		0.9	1.9	3.5	6.5	9.4	9.0
B11	(<i>Z</i>)-2-庚烯醛	13	青草香,刺激味			6.7	7.1	8.3	7.6	10.0
B12	(<i>E</i>)-2-戊烯醛	1.5	果香						30.0	75.3
B13	糠醛	0.282	杏仁味	4 163.1	2 432.6	2 301.4	2 212.8	1 922.0	1 950.4	1 751.8
B14	2,4-癸二烯醛	0.01	蜡脂气					285.0	470.0	527.0
C1	3,5-辛二烯-2-酮	0.15					185.4	205.8	239.5	251.0
C2	3-辛烯-2-酮	0.02	甜香,泥土香				1 095.5	1 087.5	1 280.0	1 334.5
E1	2-甲基丁酸乙酯	0.01	酒香,草莓香	9 260.0	6 070.0	15 570.0	9 910.0	5 680.0		2 001.0
F1	2,6-二甲基吡嗪	0.157 6	咖啡味,炒花生味	360.3	246.4	131.4	125.1			
F2	2-甲基吡嗪	27	烤香,坚果香	3.7	2.0	0.8	1.2	1.1	1.5	
F3	2-乙基吡嗪	5.55	烤香,坚果香	9.7	5.2	4.2	3.1	3.0	2.4	
F7	正戊基呋喃	6	水果香,甜香	6.2	6.3	6.2	6.1	6.3	3.8	4.2
F8	2,5-二甲基吡嗪	0.8	巧克力味,奶油味	71.0	40.5	41.5	37.9	26.1	24.6	22.8

注:物质的阈值由文献[19-23]整理;部分挥发性化合物因 OAV 小于 1 或无法查询相应的阈值,未作具体分析

由表 2 可知,初始山核桃中有 17 种挥发性物质 OAV 大于 1,为 2-甲基丁酸乙酯 > 糠醛 > 癸醛 > 2,6-二甲基吡嗪 > (*E*)-2-壬烯醛 > 壬醛 > 2-乙基己醇 > 正己醛 > 糠醇 > 苯甲醛 > 2,5-二甲基吡嗪 > 辛醛 > 苯乙醛 > (*E*)-2-辛烯醛 > 2-乙基吡嗪 > 正戊基呋喃 > 2-甲基吡嗪。而加速氧化 42 d 后,山核桃中有 21 种 OAV 大于 1 的挥发性物质,为 2-甲基丁酸乙酯 > 糠醛 > 3-辛烯-2-酮 > 2,4-癸二烯醛 > 正己醛 > 3,5-辛二烯-2-酮 > (*E*)-2-壬烯醛 > 2-乙基己醇 > 壬醛 > 辛醛 > 癸醛 > (*Z*)-2-癸烯醛 > (*E*)-2-戊烯醛 > (*E*)-2-辛烯醛 > 苯甲醛 > 糠醇 > 2,5-二甲基吡嗪 > (*Z*)-2-庚烯醛 > (*E,E*)-2,4-庚二烯醛 > 苯乙醛 > 正戊基呋喃,其中 OAV 较大的 2-甲基丁酸乙酯和糠醛是美拉德反应的主要产物,有研究表明其在储藏过程中下降速率较快^[18]。

另外,醇类的呈香物质较少,醛类大多呈现果香、青草香和脂肪香。其中:正己醛呈青草香,在氧化过程中其含量不断上升;2,4-癸二烯醛和(*Z*)-2-庚烯醛在氧化过程中产生,分别呈现蜡脂气和刺激味;糠醛是山核桃呈香的主要挥发性化合物,其 OAV 在加速氧化过程中从 4 163.1 下降到 1 751.8,主要呈现杏仁味。本试验中酸类化合物的 OAV 均小于 1。醛类化合物主要来自于油酸、亚油酸等不

饱和脂肪酸一级氧化产物氢过氧化物的裂解,而酸类化合物主要由醛类化合物进一步氧化产生^[19]。2-甲基丁酸乙酯呈现酒香和草莓香,在山核桃的香味中占据重要地位,加速氧化前后,其 OAV 从占总值的 60.25% 下降到 26.35%。杂环类大多为吡嗪类和呋喃类化合物,该类化合物大多呈现坚果香,且在加速氧化过程中,其 OAV 均呈下降趋势。说明随着氧化时间的延长,山核桃呈香物质增加,风味杂乱,油脂香味和坚果香味在不断减少,总体风味下降。

2.2.3 挥发性化合物的 PCA 模型

对 7 个不同氧化程度(氧化时间 0、7、14、21、28、35、42 d)的山核桃中 43 种主要挥发性物质的含量进行主成分分析,得到不同主成分的特征值、方差贡献率和累积方差贡献率,如表 3 所示。

表 3 山核桃加速氧化过程挥发性物质主成分的方差贡献率

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	23.30	66.50	66.50
2	4.30	12.30	78.70
3	2.91	8.31	87.00
4	1.90	5.44	92.50
5	1.48	4.23	96.70

由表 3 可知,5 个主成分累积方差贡献率达到 96.70%,且特征值均大于 1。其中前两个主成分累

积方差贡献率为 78.70%，能够代表大部分的山核桃挥发性物质，故选择主成分 1 和主成分 2 反映山

核桃加速氧化过程中挥发性物质的变化。主成分得分图和载荷图如图 2 所示。

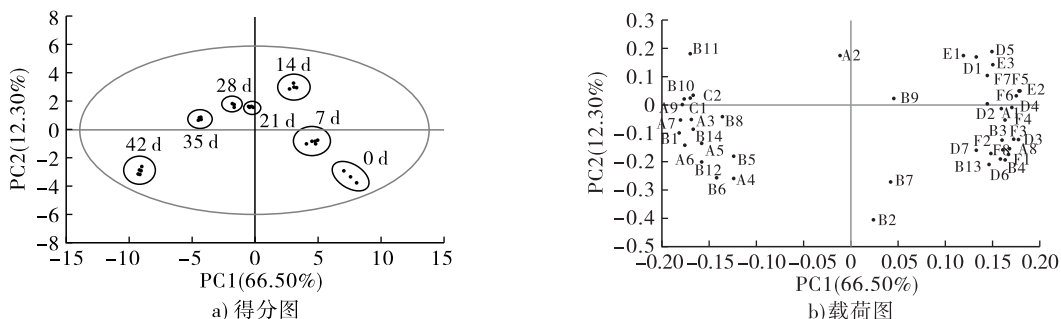


图 2 不同氧化时间山核桃挥发性物质的得分图和载荷图

由图 2a 可知，不同氧化程度的样品点互不重叠，能显著分离，说明 PCA 模型能够很好地区分不同氧化时间山核桃中的挥发性物质。随着山核桃氧化时间的延长，各样品点在 PC1 上的位置从正半轴向负半轴依次移动。根据图 2 结果，可将加速氧化分为 3 个阶段：第一阶段，氧化时间在 0~7 d，样品点均与 PC1 呈高度正相关，与 PC2 呈负相关，说明处在氧化初期，山核桃氧化产生的挥发性化合物不断累积，此阶段山核桃气味组成未发生明显变化。第二阶段，氧化时间在 14~35 d，样品点与 PC2 呈正相关。这一阶段挥发性物质变化显著，与过氧化值和酸值的变化趋势相一致，说明此时为氧化加速阶段。第三阶段，氧化时间在 42 d，样品点与 PC1 和 PC2 均呈显著负相关，此时主要的挥发性物质的含量大幅下降，说明进入了氧化末期，即酸败阶段，山核桃出现了明显“哈败”味。结合图 2b 可以看出，大多数的酸类(D)、酯类(E)、杂环类(F)化合物与 PC1 呈正相关，而大部分的醇类(A)、醛类(B)、酮类(C)化合物则与 PC1 呈负相关。说明随着加速氧化的进行，山核桃挥发性物质中酸类、酯类和杂环类化合物含量逐渐减少，而醇类、醛类和酮类化合物含量则大幅度提高。通过 PCA 可以清晰地分辨不同氧化程度的山核桃以及其中挥发性物质的变化。

3 结论

在本试验条件下，山核桃中共分离鉴定出 43 种主要挥发性成分，包括 9 种醇类、14 种醛类、2 种酮类、7 种酸类、3 种酯类和 8 种杂环类化合物。随着加速氧化的进行，山核桃挥发性成分中饱和醛含量增加，而不饱和醛、酸类、酯类、杂环类化合物含量均显著下降，其中杂环类化合物损失最多。在 43 种主要成分中共鉴别出 24 种 OAV 大于 1 的挥发性物质，其中主要呈香物质为 2-甲基丁酸乙酯和糠醛。与初始山核桃相比，加速氧化后的山核桃呈香物质

的种类增加，但 OAV 总体呈下降趋势，山核桃总体风味下降。

采用 PCA 将不同氧化程度的山核桃挥发性物质进行降维处理，得到的 PCA 模型能够有效区分山核桃的氧化程度和氧化阶段。根据挥发性物质的变化规律，可将加速氧化过程分为 3 个氧化阶段。其中：0~7 d 为氧化初级阶段，此时山核桃挥发性化合物中醛类、酯类、酸类化合物含量较高，但是变化不显著；14~35 d 为氧化加速阶段，此时醇类、醛类和酮类化合物种类显著增加；42 d 后为酸败阶段，此时酸类、酯类和杂环类挥发性物质含量降低，主要挥发性物质为小分子饱和醛。通过分析山核桃挥发性成分，能获悉山核桃氧化程度和氧化阶段，有助于更好地鉴别山核桃品质。

参考文献：

- [1] 章亭洲. 山核桃的营养、生物学特性及开发利用现状[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(4): 90-93.
- [2] TAIPINA M S, LAMARDO L C, RODAS M A B, et al. The effects of gamma irradiation on the vitamin E content and sensory qualities of pecan nuts [J]. Radiat Phys Chem, 2009, 78: 611-613.
- [3] 姜水. 基于电子鼻技术的山核桃内部品质快速无损检测方法的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [4] QI D D, MIAO A Q, CAO J X, et al. Study on the effects of rapid aging technology on the aroma quality of white tea using GC-MS combined with chemometrics: in comparison with natural aged and fresh white tea [J]. Food Chem, 2018, 265: 189-199.
- [5] 曾鸣, 崔翠翠, 王冬, 等. 浓缩红橘汁贮藏过程中的风味物质变化及其机制[J]. 食品科学, 2019, 40(20): 100-105.
- [6] TUFARIELLO M, PATI S, D'AMICO L, et al. Quantitative issues related to the headspace-SPME-GC/MS analysis of volatile compounds in wines: the case of Maresco sparkling wine [J]. LWT - Food Sci Technol, 2019, 108: 268-276.

- [7] XIAO L, LEE J Y, ZHANG G, et al. HS - SPME GC/MS characterization of volatiles in raw and dry - roasted almonds (*Prunus dulcis*) [J]. Food Chem, 2014, 151: 31 - 39.
- [8] 曹虹虹, 严维花, 郭爽, 等. 基于多成分测定及指纹图谱评价不同产地栀子质量[J]. 中国中药杂志, 2019, 44(18):4026 - 4033.
- [9] CHENG H, CHEN J L, CHEN S G, et al. Sensory evaluation, physicochemical properties and aroma - active profiles in a diverse collection of Chinese bayberry (*Myrica rubra*) cultivars[J]. Food Chem, 2016, 212: 374 - 385.
- [10] 孙亚娟, 王进英, 陈选, 等. 杏仁油挥发性成分指纹图谱的构建及掺伪定量检测方法研究[J]. 食品工业科技, 2017, 38(1): 296 - 299.
- [11] 刘晔, 葛丽琴, 王远兴. 3个产地不同等级庐山云雾茶挥发性成分主成分分析[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 206 - 214.
- [12] 周拥军, 郜海燕, 房祥军, 等. SPME - GC - MS分离鉴定山核桃的挥发性风味物质[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(6): 115 - 119.
- [13] 石天磊, 李晓颖, 左波, 等. 8份核桃资源坚果主要香气物质分析[J]. 果树学报, 2020, 37(7):1016 - 1024.
- [14] FRANKEL E N. Lipid oxidation [J]. Prog Lipid Res, 2005, 19(1): 1 - 22.
- [15] 文志勇, 孙宝国, 梁梦兰, 等. 脂质氧化产生香味物质的影响[J]. 中国油脂, 2004, 29(9): 41 - 44.
- [16] 刘晓毅, 薛文通. 焙烤对核桃仁风味及其油脂氧化的影响[J]. 中国油脂, 2004, 29(4): 50 - 52.
- [17] 赵泽伟, 丁筑红, 顾苑婷, 等. 基于 SPME - GC - MS和电子鼻分析薏苡仁油加速氧化过程挥发性成分变化[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 220 - 226.
- [18] 周晔, 樊玮, 张俊佩, 等. 压榨和精炼核桃油挥发性成分的比较及其电子鼻判别[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 130 - 134, 140.
- [19] 何金鑫, 郜海燕, 穆宏磊, 等. 山核桃氧化过程中品质指标变化的电子鼻快速检测[J]. 农业工程学报, 2017, 33(14): 284 - 291.

(上接第 24 页)

- [40] BROWN D R, GOUGH L A, DEB S K, et al. Astaxanthin in exercise metabolism, performance and recovery: a review [J/OL]. Front Nutr, 2017, 4: 76 [2021 - 08 - 19]. <https://doi.org/110.3389/fnut.2017.00076>.
- [41] LASLETT L L, ANTONY B, WLUKA A E, et al. KARAOKE: krill oil versus placebo in the treatment of knee osteoarthritis: protocol for a randomised controlled trial[J/OL]. Trials, 2020, 21(1): 79[2021 - 08 - 19]. <https://doi.org/110.1186/s13063-019-3915-1>.
- [42] ZADEH - ARDABILI P M, RAD S K. Anti - pain and anti - inflammation like effects of Neptune krill oil and fish oil against carrageenan induced inflammation in mice models: current statues and pilot study [J/OL]. Biotechnol Rep (Amst), 2019, 22: e341 [2021 - 08 - 19]. <https://doi.org/110.1016/j.btre.2019.e00341>.
- [43] LIU F, SMITH A D, SOLANO - AGUILAR G, et al. Mechanistic insights into the attenuation of intestinal inflammation and modulation of the gut microbiome by krill oil using in vitro and in vivo models [J/OL]. Microbiome, 2020, 8(1): 83 [2021 - 08 - 19]. <https://doi.org/110.1186/s40168-020-00843-8>.
- [44] GRIMSTAD T, BJØRNDAL B, CACABELOS D, et al. Dietary supplementation of krill oil attenuates inflammation and oxidative stress in experimental ulcerative colitis in rats [J]. Scand J Gastroenterol, 2012, 47(1): 49 - 58.
- [45] CHE H, LI H, SONG L, et al. Orally administered DHA - enriched phospholipids and DHA - enriched triglyceride relieve oxidative stress, improve intestinal barrier, modulate inflammatory cytokine and gut microbiota, and meliorate inflammatory responses in the brain in dextran sodium sulfate induced colitis in mice[J/OL]. Mol Nutr Food Res, 2021, 65: e2000986 [2021 - 08 - 19]. <https://doi.org/110.1002/mnfr.202000986>.