

顶空固相微萃取 - 气相色谱 - 质谱联用法分析 美藤果油中的挥发性成分

任洪涛^{1,2}, 夏凯国^{1,2}, 周恒苍^{1,2}, 王海宁^{1,2}, 范源洪^{2,3}

(1. 云南农业大学 香料研究所, 昆明 650203; 2. 云南省芳香生物工程技术有限公司, 昆明 650203;

3. 云南省高原特色农业产业研究院, 昆明 650201)

摘要: 采用顶空固相微萃取法提取美藤果油中的挥发性成分, 并通过气相色谱 - 质谱联用技术对其进行分析鉴定, 采用峰面积归一化法确定各成分的相对含量。结果表明: 美藤果油中共鉴定出 46 种挥发性成分, 占挥发性成分总量的 86.73%, 主要有 (2*E*, 4*E*) - 2, 4 - 庚二烯醛、(2*E*, 4*Z*) - 2, 4 - 庚二烯醛、乙酰基环己烯、(*E*, *E*) - 3, 5 - 辛二烯 - 2 - 酮、3, 5 - 辛二烯 - 2 - 酮、反式 - 2 - 戊烯、正己醛、(*E*) - 2 - 庚烯醛等, 以醛类、酮类和烃类化合物为主, 并含有少量的醇类和呋喃类化合物。

关键词: 美藤果油; 顶空固相微萃取; 气相色谱 - 质谱; 挥发性成分

中图分类号: TS225.6; TQ646 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)02-0135-04

Analysis of volatile compounds in sacha inchi oil (*Plukenetia volubilis* L.) by HS - SPME - GC - MS

REN Hongtao^{1,2}, XIA Kaiguo^{1,2}, ZHOU Hengcang^{1,2},
WANG Haining^{1,2}, FAN Yuanhong^{2,3}

(1. Institute of Flavor and Fragrance, Yunnan Agricultural University, Kunming 650203, China;

2. Yunnan Aromatic Engineering Research Center, Kunming 650203, China; 3. Yunnan Plateau

Characteristic Agricultural Industry Research Institute, Kunming 650201, China)

Abstract: The volatile compounds in sacha inchi oil were analyzed by headspace solid - phase microextraction (HS - SPME) and gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). The results showed that a total of 46 volatile compounds were identified in the sacha inchi oil, accounting for 86.73% of the total volatile compounds. The main constituents were (2*E*, 4*E*) - 2, 4 - heptadienal, (2*E*, 4*Z*) - 2, 4 - heptadienal, 1 - (1 - cyclohexen - 1 - yl) - ethanone, (*E*, *E*) - 3, 5 - octadien - 2 - one, 3, 5 - octadien - 2 - one, (*E*) - 2 - pentene, hexanal, (*E*) - 2 - heptenal. The main compounds were aldehydes, ketones and hydrocarbons, with a small amount of alcohols and furans.

Key words: sacha inchi oil; headspace solid - phase microextraction (HS - SPME); gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS); volatile compound

美藤果 (*Plukenetia volubilis* L.) 又名印加果、星油藤、印奇果、南美油藤^[1], 是一种高油脂、高蛋白质的新型木本油料作物, 原产于南美洲安第斯山脉

地区热带雨林, 在当地已有 3 000 多年的食用历史^[2], 于 2006 年从秘鲁引进到我国, 并在西双版纳热带植物园试种成功。美藤果油是以美藤果种子为原料, 经脱壳、粉碎、压榨、过滤等工艺制成的淡黄色透明状液体, 具有美藤果特有的香气。2013 年我国卫生部批准美藤果油为新资源食品, 现美藤果油已被广泛应用于食品、保健品、制药及化妆品等行业^[3]。

目前, 针对美藤果油中脂肪酸组成有较多研究报道^[4-6], 而对美藤果油挥发性香气成分的研究鉴

收稿日期: 2020 - 04 - 28; 修回日期: 2020 - 05 - 12

基金项目: 云南省重大科技专项 - 绿色食品国际合作研究中心专项 (2019ZG00903)

作者简介: 任洪涛 (1974), 男, 副研究员, 主要从事天然香料研究开发工作 (E-mail) 1493636439@qq.com。

定未见报道。LS/T 3264—2019《美藤果油》中,规定了美藤果油主要脂肪酸组成范围,但描述关于气味、滋味的质量指标(具有美藤果油固有的气味和滋味、无异味)中没有明确主要的挥发性香气成分。将顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用法用于油脂中挥发性风味成分的分析研究已有报道^[7-9],相比传统的蒸馏和溶剂提取方法,顶空固相微萃取法更简单、可靠,灵敏度高,重现性好,且不需要任何有机溶剂,大大简化了复杂样品的前处理过程。

植物油挥发性香气成分主要来源于原料,而油脂的加工工艺和贮藏也会对挥发性香气成分的形成产生一定的影响。为揭示美藤果油特征香气的主要物质基础,本研究选用能保持其固有气味的低温压榨工艺制备的美藤果油,采用HS-SPME-GC-MS对美藤果油中的挥发性成分进行分析鉴定,旨在明确美藤果油中的主要挥发性香气成分,为进一步开发和应用美藤果油提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

美藤果油(美藤果种子经脱壳、粉碎、低温压榨($<60\text{ }^{\circ}\text{C}$)、过滤制成,呈淡黄色透明状),云南西双版纳印奇生物资源开发有限公司; $\text{C}_8 \sim \text{C}_{20}$ 正构烷烃混标,美国Sigma-Aldrich公司。

1.1.2 仪器与设备

7890A/5975C气质联用仪,美国Agilent公司;CTC自动进样系统,瑞士CTC公司;100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头、65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(PDMS/DVB)萃取头、50 $\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$ 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取头,美国Supelco公司。

1.2 试验方法

1.2.1 HS-SPME条件

取5 mL美藤果油放入20 mL顶空瓶中,密封瓶口。CTC自动进样器:60 $^{\circ}\text{C}$ 稳定10 min,65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(PDMS/DVB)萃取头,60 $^{\circ}\text{C}$ 萃取30 min,转速250 r/min。脱吸附时间为5 min。

1.2.2 气相色谱条件

HP-5MS色谱柱(60 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm);载气为氦气;进样口温度230 $^{\circ}\text{C}$;流速1.0 mL/min;不分流进样;升温程序为起始温度50 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min,以6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到250 $^{\circ}\text{C}$,保持15 min。

1.2.3 质谱条件

离子源为EI,气质接口温度280 $^{\circ}\text{C}$,离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$,四级杆温度150 $^{\circ}\text{C}$,电子能量70 eV,质量扫描范围(m/z)40~400,溶剂延迟时间0.50 min。

1.2.4 定性和定量分析

供试样品根据GC-MS分析得到的各色谱峰,通过计算机谱库检索(11版NIST库),结合化合物保留指数,查阅有关文献数据进行定性,并根据挥发性成分的峰面积,采用归一化法得到各组分的相对含量。化合物保留指数(I_R)按式(1)计算。

$$I_R = 100n + 100 \times \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n} \quad (1)$$

式中: n 为目标化合物流出的前一个正构烷烃所含碳原子的数目; t 为目标化合物的保留时间; t_n 为目标化合物流出的前一个正构烷烃的保留时间; t_{n+1} 为目标化合物流出的后一个正构烷烃的保留时间; $t_n < t < t_{n+1}$ 。

2 结果与分析

2.1 固相微萃取头选择

对本试验所用的3种不同类型萃取头捕集美藤果油挥发性成分种类进行比较分析发现,以65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(PDMS/DVB)萃取头捕集的挥发性成分种类最多,达75种,100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头和50 $\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$ 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)萃取头捕集的挥发性成分种类分别为37种和56种。因此,在美藤果油挥发性成分捕集时选用65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(PDMS/DVB)萃取头。

2.2 美藤果油挥发性成分分析结果

美藤果油挥发性成分分析结果见表1。由表1可知,美藤果油中共鉴定出46种挥发性成分,占挥发性成分总量的86.73%,主要有(2E,4E)-2,4-庚二烯醛(15.57%)、(2E,4Z)-2,4-庚二烯醛(12.48%)、乙酰基环己烯(9.74%)、(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮(9.19%)、3,5-辛二烯-2-酮(6.49%)、反式-2-戊烯(4.35%)、正己醛(4.04%)、(E)-2-庚烯醛(2.32%)、反-2-辛烯醛(1.91%)、马兜铃烯(1.82%)、2-正戊基呋喃(1.69%)等。美藤果油中的挥发性成分以醛类、酮类和烃类化合物为主,并含有少量的醇类和呋喃类化合物。其中醛类化合物的相对含量为41.23%,醛类化合物的阈值较低,是油脂中的主要风味物质^[10]。

表1 美藤果油挥发性成分分析结果

序号	化合物	保留指数	相对含量/%	序号	化合物	保留指数	相对含量/%
1	反式-2-戊烯	509	4.35	25	(+)-柠檬烯	1 010	0.25
2	顺式-2-戊烯	516	0.12	26	3-辛烯-2-酮	1 015	0.77
3	3-甲基-2-戊烯	617	0.28	27	反-2-辛烯醛	1 034	1.91
4	苯	640	0.52	28	(Z,Z)-4,6-辛二烯-1-醇	1 063	1.34
5	1-戊烯-3-醇	651	0.99	29	3,5-辛二烯-2-酮	1 069	6.49
6	1-戊烯-3-酮	657	0.88	30	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	1 075	9.19
7	正戊醛	674	0.23	31	反-2-,顺-6-壬二烯醛	1 125	0.65
8	2-乙基呋喃	690	1.28	32	(Z)-2-壬烯醛	1 130	0.61
9	反-2-戊烯醛	724	0.81	33	萘	1 170	0.32
10	正己醛	769	4.04	34	十二烷	1 200	0.14
11	反-3-辛烯	797	0.68	35	2,4-癸二烯醛	1 270	1.09
12	(3Z,5Z)-3,5-辛二烯	815	0.66	36	反-2,4-癸二烯醛	1 280	1.36
13	2-己烯醛	822	0.16	37	δ -榄香烯	1 330	0.33
14	2,4-辛二烯	835	0.14	38	(E)-5-十四碳烯	1 387	0.12
15	邻二甲苯	861	0.13	39	十四烷	1 400	0.27
16	2-庚酮	872	0.21	40	杜松烯	1 440	0.31
17	α -蒎烯	922	0.18	41	马兜铃烯	1 420	1.82
18	乙酰基环己烯	926	9.74	42	瑟林烯	1 509	0.24
19	(E)-2-庚烯醛	930	2.32	43	(+)-花侧柏烯	1 502	0.11
20	3-甲基-3-庚烯	952	0.38	44	Cadina-1(10),6,8-triene	1 519	0.15
21	1-辛烯-3-醇	960	0.90	45	柏木脑	1 590	0.38
22	2-正戊基呋喃	967	1.69	46	十七烷	1 700	0.14
23	(2E,4E)-2,4-庚二烯醛	969	15.57		合计		86.73
24	(2E,4Z)-2,4-庚二烯醛	975	12.48				

2.3 美藤果油主要化合物香气特征分析

通过感官评价,美藤果油的香气特征为具有青草香、果香和脂肪香。从鉴定出的挥发性成分中筛

选出17个关键香气成分(见表2),这些成分对美藤果油的特征香气品质具有重要贡献。

表2 美藤果油主要化合物的香气特征

类型	化合物	相对含量/%	香气特征
醇类	1-戊烯-3-醇	0.99	果香
	1-辛烯-3-醇	0.90	蘑菇香、药草香、干草样壤香
酮类	1-戊烯-3-酮	0.88	果香
	3-辛烯-2-酮	0.77	泥土香、果香
	3,5-辛二烯-2-酮	6.49	果香和青草香
	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	9.19	果香和青草香
醛类	正己醛	4.04	浓烈的青味,青草香和果香
	(E)-2-庚烯醛	2.32	青草香
	(2E,4E)-2,4-庚二烯醛	15.57	青的脂肪香、药草香、蔬菜香、油脂样醛香
	(2E,4Z)-2,4-庚二烯醛	12.48	青香和脂肪香
	反-2-辛烯醛	1.91	青味和动物油脂香味
	2,4-癸二烯醛	1.09	肉香和鸡油香味
杂环	反-2,4-癸二烯醛	1.36	强烈的肉香和鸡油香味
	2-乙基呋喃	1.28	强烈的焦香
萜类	2-正戊基呋喃	1.69	豆子气味、果香、青味,泥土和蔬菜气味
	(+)-柠檬烯	0.25	类似柠檬的香气
	δ -榄香烯	0.33	辛辣的茴香气味

由表2可知,美藤果油中香气成分包含2个醇类化合物、4个酮类化合物、7个醛类化合物、2个杂

环化合物和2个萜类化合物。含量最高的(2E,4E)-2,4-庚二烯醛和(2E,4Z)-2,4-庚二烯醛

互为异构体,具有青的脂肪香、药草香、蔬菜香、带有黄瓜和油炸香韵的油脂样醛香^[11],是由亚麻酸氧化而形成的;2,4-癸二烯醛和反-2,4-癸二烯醛具有强烈的肉香和鸡油香味,是亚油酸的降解产物,而美藤果油中含量最高的脂肪酸为亚麻酸和亚油酸,说明油脂中挥发性物质的组成与其脂肪酸组成具有一定的相关性^[12]。酮类化合物的相对含量接近20%,含量最高的(*E,E*)-3,5-辛二烯-2-酮和3,5-辛二烯-2-酮互为异构体,具有果香和青草香。醇类化合物、杂环化合物和萜类化合物等的含量虽不高,但这些成分对美藤果油的特征香气品质也具有一定贡献。

3 结论

本试验采用HS-SPME-GC-MS与化合物保留指数法相结合的方法显著提高了美藤果油挥发性成分的鉴定效率,该方法操作简单,能很好地应用于油脂中挥发性成分的检测。

美藤果油中的挥发性成分以醛类化合物为主,其次是酮类、烃类、醇类等化合物,这些化合物大多为脂肪酸自动氧化降解的产物,其中以亚麻酸和亚油酸氧化降解产物的含量最高。

美藤果油中所含挥发性成分丰富,醛类、酮类和醇类化合物等风味物质是构成美藤果油特征风味的重要物质。正是这些化合物的共同作用决定了美藤果油具有青草香、果香和脂肪香的特征香气品质。研究结果可为美藤果油特征香气品质的评价提供理论依据。

参考文献:

[1] 蔡志全,杨清,唐寿贤,等. 木本油料作物星油藤种子营

养价值的评价[J]. 营养学报, 2011, 33(2):193-195.

- [2] GUILLÉN M D, RUIZ A, CABO N, et al. Characterization of sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) oil by FTIR spectroscopy and ¹H NMR. Comparison with linseed oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 2003, 80(8):755-762.
- [3] 张嘉怡,杜冰,谢蓝华,等. 绿色新资源食品——美藤果油[J]. 中国油脂, 2013, 38(7):1-4.
- [4] 张思佳,黄璐,熊周权,等. 美藤果油研究进展[J]. 粮食与油脂, 2013(6):4-6.
- [5] 刘付英. 美藤果及美藤果油的理化性质和油脂的脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2014, 39(7):95-97.
- [6] 王勇,程守前,肖培富,等. 气相色谱-质谱联用分析美藤果油脂肪酸组成[J]. 广州化工, 2015(7):109-110.
- [7] 谢婧,徐俐,吴浪,等. SPME-GC-MS对菜籽毛油和精炼菜籽油挥发性风味成分的分析[J]. 中国油脂, 2012, 37(8):84-87.
- [8] 谭永华,王道平,潘卫东,等. 油茶籽油香气成分的SPME-GC/MS分析[J]. 亚热带农业研究, 2013, 9(4):243-246.
- [9] 张谦益,包李林,熊巍林,等. 不同产地浓香菜籽油中特征风味物质的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(8):23-28.
- [10] XU L R, YU X Z, LI M J, et al. Monitoring oxidative stability and changes in key volatile compounds in edible oils during ambient storage through HS-SPME/GC-MS [J]. Int J Food Prop, 2018, 20:1-13.
- [11] 美国调香师对若干食用香料的评价(192)[J]. 国内外香化信息, 2006(12):12-14.
- [12] 孙旭媛,刘元法,李进伟. HS-SPME-GC-MS分析4种植物油加热氧化挥发性产物[J]. 中国油脂, 2018, 43(10):20-25.

·公益广告·

适度加工, 营养更丰富!

《中国油脂》宣

