

“粮油食品品质提升与安全控制” 特约专栏文章之三

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.02.003

# 五种制油工艺对花生油风味物质种类的影响

董林均<sup>1</sup>, 刘国琴<sup>1</sup>, 李琳<sup>1,2</sup>

(1. 华南理工大学 食品科学与工程学院, 广东省天然产物绿色加工与产品安全重点实验室, 淀粉与植物蛋白深加工教育部工程研究中心, 广东 广州 510640;  
2. 东莞理工学院 化学工程与能源技术学院, 广东 东莞 523808)

**摘要:** 为了探究不同制油工艺对花生油风味物质种类的影响。通过顶空固相微萃取(HS-SPME)和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)检测市售的古法、冷榨和热榨花生油与自制的未烘烤和烘烤水酶法花生油的挥发性风味物质, 对比分析不同制备工艺对其挥发性风味物质的影响。结果表明: 古法、冷榨、热榨、未烘烤水酶法和烘烤水酶法测得的花生油的挥发性物质种类分别为41、39、41、56和56种, 水酶法制备的花生油挥发性风味物质种类最多。根据各种物质相对含量分析, 发现醛类物质在五种花生油中种类及相对含量均较高, 对其风味的影响均较大; 醇类物质主要存在于冷榨和未烘烤水酶法制备的花生油; 吡嗪类和含苯环类物质主要存在于古法、热榨和烘烤水酶法制备的花生油中, 对其风味有较大贡献; 酯类物质主要对古法压榨和未烘烤水酶法制备的花生油风味有一定的影响; 酸类物质在热榨和烘烤水酶法制备的花生油占比较高, 对其风味影响较大; 酮类、醚类、烷烃类、烯烃和炔烃类物质占比较小, 并且呈味阈值高, 对五种花生油的风味贡献均较低。

**关键词:** 五种制油工艺; 水酶法; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱联用; 花生油; 风味物质; 醛类物质  
中图分类号: TS224.6 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)02-0014-08

网络出版时间: 2020-03-06 11:01:19

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20200305.1849.002.html>

## Effects of five different oil production processes on the variety of flavor substances in peanut oil

DONG Lin-jun<sup>1</sup>, LIU Guo-qin<sup>1</sup>, LI Lin<sup>1,2</sup>

(1. School of Food Science and Engineering, Guangdong Province Key Laboratory for Green Processing of Natural Products and Product Safety, Ministry of Education Engineering Research Center of Starch & Protein Processing, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 2. School of Chemical Engineering and Energy Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan, Guangdong 523808, China)

**Abstract:** In order to explore the effects of different oil production processes on the variety of flavor substances in peanut oil. In this study, headspace solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) were used to detect the volatile flavor substances in peanut oil prepared by

收稿日期: 2019-12-23

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划子课题(2017YFC1600405); 国家自然科学基金面上项目(31771895); 广东省重点研发项目(2019B020212001)

作者简介: 董林均, 1996年出生, 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂营养与安全。

通讯作者: 李琳, 1962年出生, 男, 博士, 教授, 研究方向为食品加工学基础、碳水化合物修饰及多糖生物安全。

the ancient, cold-pressed, hot-pressed methods and the self-made unbaked and baked aqueous enzymatic method respectively. The results showed that there were 41, 39, 41, 56 and 56 volatile substances in peanut oil measured by ancient method, cold press, hot press, unbaked and baked water enzymatic method respectively. In addition, according to the analysis of the contents of various substances, it was found that aldehydes had a higher variety in the five kinds of peanut oil, and had a greater influence on the flavor. Alcohols mainly exist in peanut oil prepared by cold press and unbaked water enzymatic method. Pyrazines and phenyl-containing substances mainly existed in peanut oil prepared by ancient method, hot pressing and baking water enzymatic method, and contributed greatly to their flavor. Ester substances mainly affect the flavor of peanut oil by ancient pressing and enzymatic method without baking. The proportion of acid in peanut oil by heat pressing and baking water enzymatic method was higher, which had a greater influence on its flavor. Ketones, ethers, alkanes, alkenes and alkynes account for a small proportion and have a high taste threshold, so their contribution to the five peanut oils is relatively low.

**Key words:** five different oil production processes; water enzymatic method; HS-SPME; GC-MS; peanut oil; flavor substance; aldehydes

花生是世界上油脂和蛋白质的主要来源之一,花生油也是人们日常饮食中主要的食用植物油之一<sup>[1]</sup>。花生中含 27%~29% (w/w) 蛋白质和 40%~50% (w/w) 的油脂<sup>[2]</sup>。花生油的制油工艺主要有古法压榨、冷榨、热榨和水酶法等<sup>[3-4]</sup>。如:安骏<sup>[5]</sup>分析了浓香型花生油的特征风味物质, Liu 等<sup>[6]</sup>研究表明预烘烤能够显著地提高花生油的风味物质。李鹏飞<sup>[7]</sup>比较了用水酶法和压榨法得到的 6 种花生油煎炸三文鱼后对其挥发性风味组分的影响。黄克霞等<sup>[8]</sup>研究了微波预处理对花生油风味物质的影响。王屋梁等<sup>[4]</sup>研究表明冷榨法 (60 °C)、热榨法 (150 °C) 和水酶法 3 种制油工艺会对花生油的基础理化指标、活性成分以及有害物质等指标产生影响。不同制油工艺对花生油风味物质种类的影响及差异关注的较少。本研究对目前花生油行业主要加工方法制备的花生油、实验室自制的未烘烤水酶法和烘烤水酶法制备的花生油,其挥发性风味物质的种类进行深入研究,以期对花生油生产企业提供更全面的关于花生油风味方面的理论指导和技术支持。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

脱皮花生、古法压榨花生油、冷榨花生油以及热榨花生油:市售;未烘烤水酶法和烘烤水酶法花生油:自制;碱性蛋白酶 Alcalase 2.4L:诺维信公司;超纯水:取自 Milli-Q 系统;A.R 级无水乙醇:天津大茂化学试剂厂。

### 1.2 实验仪器

二乙基苯/Carboxen/聚二甲基硅氧烷 (DVB/CAR/PDMS) 固相微萃取萃取头:美国 Supelco 公司;GC6890N-MS 5975 气相色谱-质谱联用仪:安捷伦科技有限公司;AL204 型电子分析天平:梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;UV754N 型紫外分光光度计:上海精密科学仪器有限公司;DF-101S 恒温水浴锅:巩义市予华仪器有限责任公司;DGG-9036A 电热恒温鼓风干燥箱:苏州江东精密仪器有限公司;15 mL 固相微萃取顶空瓶:美国 Supelco 公司;KH20R-150B 冷冻离心机:湖南凯达科学仪器有限公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 未烘烤和烘烤水酶法制备花生油

水酶法是指利用机械力破碎油籽,然后再用水分离花生中的油和蛋白质,最后通过酶解和破乳方法将油料中油脂与蛋白质分离。水酶法提取花生油的优点是操作简单,条件温和,无有机溶剂残留<sup>[9]</sup>。参照 Rosenthal A 等<sup>[10]</sup>的水酶法提取花生油工艺,按图 1 所示的未烘烤与烘烤水酶法制油工艺提取花生油。

#### 1.3.2 花生油风味物质的测定

参考李淑莹<sup>[11]</sup>的方法。称取 3 g 花生油油样于已装有搅拌子的 15 mL 顶空瓶中,用 PTFE/硅胶隔垫并加盖密封。将顶空瓶置于 50 °C 加热器上恒温平衡 20 min。将已在 250 °C 活化 20 min 的 DVB/CAR/PDMS 萃取头通过隔垫插入顶空瓶

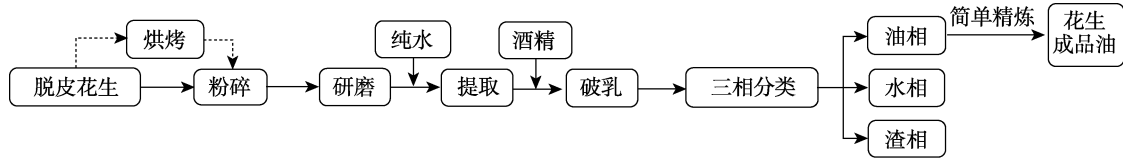


图 1 未烘烤与烘烤水酶法工艺流程

中, 50 °C 下进行恒温搅拌 (1 000 r/min), 顶空吸附 40 min, 然后将萃取头插入 250 °C, 进样口解吸 5 min。

气相色谱质谱条件: DB-WAX 柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm), 升温程序: 40 °C 保持 5 min, 5 °C/min 升温至 120 °C, 再以 10 °C/min 升温至 240 °C, 检测器: 进样口温度 250 °C, 分流比 50:1, 载气: 高纯度氦气, 载气流速: 1 mL/min。电离方式 EI, 离子源温度 230 °C, 电子能量 70 eV, MS 四级杆温度 150 °C, 灯丝放射电流 200 μ, 接口温度 250 °C, 质量扫描范围 35~550 m/z。

### 1.3.3 数据分析

HS-SPME-GC-MS 实验数据采用 MassHunter 数据软件分析, 得到总离子流图, 经 NIST 谱库检索匹配, 取匹配度不低于 80% 的成分对化合物进行定性, 并以峰面积归一化法定量挥发性成分的相对含量。采用 Excel 2013 进行数据处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同制油工艺对花生油风味物质的影响

如表 1 所示, 通过 HS-SPME-GC-MS 测得的水酶法制备的花生油风味化合物的种类明显多于古法压榨、冷榨和热榨花生油; 未烘烤和烘烤水酶法花生油测得 56 种挥发性风味物质, 其中未烘烤水酶法花生油以醛类、醇类和酯类化合物较多, 烘烤水酶法花生油以醛类、醇类和酸类化合物较多; 古法压榨花生油和热榨花生油测得 41 种化合物, 其中醛类和吡嗪类化合物种类较多; 冷榨花生油测得 39 种化合物, 其中醇类和醛类物质种类较多。将五种制油工艺提取花生油测得的化合物种类相互对比, 得出未烘烤水酶法花生油测得醇类、烷烃类、炔烃类、酯类以及醚类化合物最多; 烘烤水酶法测得酸类、烷烃类、烯烃以及含苯环类化合物最多; 古法压榨花生油测得吡嗪类和含苯环类化合物最多; 冷榨花生油测得烷烃类化合物最多; 热榨花生油测得醛类、酮类和吡嗪类化合物最多。

表 1 不同制油工艺提取花生油风味物质种类

种类	古法	冷榨	热榨	未烘烤水酶法	烘烤水酶法
醛类	7	7	12	10	10
酮类	3	3	5	4	4
醇类	5	10	4	14	10
酸类	3	3	5	4	8
烷烃类	2	5	1	5	5
烯烃类	1	1	—	1	4
炔烃类	—	1	—	2	1
吡嗪类	8	—	8	—	1
酯类	6	4	2	11	3
醚类	1	—	—	3	2
含苯环类	4	3	2	1	4
其他	1	2	2	1	4
合计	41	39	41	56	56

注: —未检出。

### 2.2 不同制油工艺对醛类物质的影响

制油工艺对花生油醛类物质的影响主要是影响油籽细胞破碎过程中产生的脂肪氧合酶途径<sup>[12]</sup>。五种花生油测得的醛类物质相对含量如表 2 所示, 五种花生油都测得壬醛, 其具有玫瑰、柑橘及青草味等气味, 有强的油脂气味<sup>[5]</sup>; 除未烘烤水酶法花生油外其余四种花生油都测得苯甲醛, 其具有苦杏仁味、蜡香、柑橘香、脂肪香和青香<sup>[5]</sup>; 古法压榨花生油测得的 3-呋喃甲醛和未烘烤水酶法测得的 α-异丙基-2-呋喃甲醛具有特殊的杏仁味<sup>[13]</sup>; 除此之外, 测得的 (E)-2-壬烯醛、(E, E)-2,4-壬二烯醛、(Z)-2-庚醛、己醛、戊醛和正辛醛都为 GB 2760—2014<sup>[14]</sup>规定允许使用的食品香料, 能赋予花生油一定的风味。五种花生油醛类物质总相对含量均较高, 其大小顺序为: 未烘烤水酶法 > 烘烤水酶法 > 热榨 > 冷榨 > 古法压榨, 并且醛类物质一般阈值较低, 对风味的影响较大, 通常表现为青香或脂香<sup>[15]</sup>。因此, 醛类在五种花生油风味物质中占比高, 醛类物质对五种花生油风味的影响较高, 尤其对未烘烤水酶法制备的花生油风味影响最大。

表 2 不同制油工艺提取花生油醛类物质相对含量 %

醛类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤 水酶法	烘烤 水酶法
壬醛	1.72	5.81	2.67	4.43	3.13
(E)-2-癸醛	—	—	1.25	3.73	3.80
(E)-2-壬烯醛	—	1.72	1.06	2.79	—
(E, E)-2,4-癸二烯醛	1.02	7.65	9.08	31.28	22.28
(E, E)-2,4-壬二烯醛	—	—	—	1.18	1.10
(Z)-2-庚醛	—	—	—	—	2.80
1,2,3,4,5,6-羟基庚醛	—	—	—	—	0.08
1H-吡咯-2-甲醛	1.14	—	1.37	—	—
1-甲基-1H-吡咯-2-甲醛	—	—	0.27	—	—
2,4-十二烯醛	—	2.38	—	—	0.11
3-呋喃甲醛	0.92	—	—	—	—
3-甲基-3-环己烯-1-甲醛	—	—	—	0.11	—
4-[ (四氢-2H-吡喃-2-基) 氧]-丁醛	—	—	2.10	—	—
5-甲基-2-呋喃甲醛	—	—	0.64	—	—
E-2-十六烷稀醛	1.17	—	—	—	—
$\alpha$ -异丙基-2-呋喃甲醛	—	—	—	0.21	—
苯甲醛	2.93	1.88	2.14	—	0.90
反-2-十一烯醛	—	1.13	1.12	—	3.39
反式-4,5-环氧- (E)-2-癸醛	—	—	—	1.86	—
己醛	—	—	—	0.86	0.18
糠醛	—	—	0.83	—	—
十五醛	—	0.14	—	—	—
戊醛	—	—	—	0.17	—
正辛醛	—	—	0.61	—	—
(Z)-14-甲基-8-十六碳烯- 1-缩醛	0.83	—	—	—	—
合计	9.73	20.71	23.14	46.62	37.77

注：—未检出。

### 2.3 不同制油工艺对酮类物质的影响

五种花生油测得酮类化合物如表 3 所示，古法压榨花生油测得的 3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮，其具有焦奶油硬糖的特殊香气<sup>[16]</sup>；冷榨和未烘烤水酶法花生油测得的 3-壬烯-2-酮，具有明显的果香，淡淡的桃子和西瓜香韵<sup>[17]</sup>；热榨花生油酮类物质总相对含量较其余四种花生油高，可能是由于酮类物质是由不饱和脂肪酸受热氧化或降解产生的<sup>[18]</sup>，因此在制油过程中加热会促进酮类物质的生成。虽然酮类物质主要表现为桉叶味、焦糊味和脂肪味<sup>[18]</sup>，但是五种花生油中酮类化合物总相对含量均较低（远低于醛类物质总相对含量），并且酮类物质的香味阈值远高于其同分异构体的醛类<sup>[19]</sup>。因此，可以推断酮类物质对五种花生油的风味贡献均较低。

表 3 不同制油工艺提取花生油酮类物质相对含量 %

酮类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤 水酶法	烘烤 水酶法
3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮	0.71	—	—	—	—
1-(6-甲基-2-吡喃基)-1- 乙酮	—	—	0.48	—	—
1-(乙酰氧基)-2-丙酮	0.38	—	—	—	—
1,2,3,4,5-环戊烯酮	—	—	0.36	—	0.40
1-庚烯-3-酮	—	—	—	—	0.13
3-甲基环戊烷-1,2-二酮	—	—	0.52	—	—
3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮	—	—	3.49	—	—
3-壬烯-2-酮	—	1.29	—	0.18	—
4-环己基-3,3-二乙基-2- 戊酮	—	0.16	—	0.16	0.09
6-乙基-7-羟基-4-辛烯-3- 酮	—	—	—	0.42	—
$\alpha$ -乙酰丙酮	0.36	—	—	—	—
胆甾烷-22(26)-环氧- 3,16-二酮	—	0.16	—	—	—
合计	1.45	1.61	4.85	0.76	0.62

注：—未检出。

### 2.4 不同制油工艺对醇类物质的影响

五种花生油测得醇类化合物如表 4 所示，冷榨、未烘烤和烘烤水酶法花生油测得 1-壬醇，具有果香的脂蜡香气以及一些似桔子、甜橙气息，且可作为一种合成香料<sup>[20]</sup>；测得的 1-辛烯-3-醇具有蘑菇、薰衣草、玫瑰和干草香气<sup>[5]</sup>；古法压榨、冷榨和热榨花生油测得的苯乙醇具有清甜的玫瑰样花香<sup>[21]</sup>；除此之外，测得的 1-己醇、2-乙基-1-己醇、十六醇、正己醇、正戊醇和正辛醇均为 GB 2760—2014<sup>[14]</sup>规定允许使用的食用香精，能赋予花生油一定的风味。冷榨和未烘烤水酶法花生油测得醇类物质总相对含量远高于古法压榨、热榨和烘烤水酶法花生油。姚磊<sup>[19]</sup>研究表明虽然饱和醇类香味阈值较高，对风味的贡献很小，但是不饱和醇类的香味阈值一般较低，主要表现为酒香、清香或者类似于金属的气味。因此，醇类物质主要对冷榨和未烘烤水酶法花生油风味影响较大，赋予冷榨和未烘烤水酶法花生油清香风味。

### 2.5 不同制油工艺对酸类物质的影响

五种花生油测得的酸类物质相对含量如表 5 所示，测得的醋酸、己酸、壬酸、十八烷酸和戊酸均为 GB 2760—2014<sup>[14]</sup>规定允许使用的食品香料。由表 5 得出热榨和烘烤水酶法花生油酸类物质

表 4 不同制油工艺提取花生油醇类物质相对含量 %

醇类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤 水酶法	烘烤 水酶法
(E)-2-辛烯-1-醇	—	—	—	—	0.11
(S)-(+)-庚醇	—	—	—	0.14	—
(S)-4-甲基-1-己醇	—	—	—	0.88	—
1,2-二氢-8-羟基芳樟醇	—	—	0.31	—	—
3,7-二甲基-6-辛烯-3-醇	—	0.17	—	—	—
1,9-壬二醇	—	—	—	—	0.23
1-己醇	0.78	11.58	—	—	—
1-壬醇	—	0.12	—	4.13	1.58
1-辛烯-3-醇	—	2.84	—	1.55	1.06
乙氧基乙二醇	—	0.64	—	0.64	—
2,3,4-三甲基-1-戊醇	—	—	—	0.30	—
2-甲基-6-亚甲基-2,7-辛二烯-4-醇	—	—	—	0.11	—
反式-2-辛烯-1-醇	—	—	—	0.11	—
2-乙基-1-癸醇	—	—	—	—	0.36
2-乙基-1-己醇	1.54	—	—	1.02	0.49
2-乙基-2-己烯-1-醇	—	0.15	—	—	—
3,5-二甲基环己醇	—	—	—	—	0.10
3,5-辛二烯-2-醇	—	—	—	0.19	0.12
3,6,6-三甲基-2-去甲肾上腺素醇	—	—	0.52	—	—
3-呋喃甲醇	2.24	—	—	—	—
4-乙基环己醇	—	0.24	—	—	—
7-辛烯-1,2-二醇	—	0.25	—	—	—
7-亚甲基甘菊环-6-醇	—	—	—	0.71	—
E, E-2,6-二甲基-3,5,7-辛三烯-2-醇	—	—	—	0.13	—
α-甲基环己丙醇	—	—	—	—	0.08
苯乙醇	0.34	20.66	0.73	—	—
十六醇	—	0.47	—	—	—
顺-3-甲基环己醇	—	—	—	—	0.08
正己醇	—	—	0.40	15.72	—
正戊醇	0.76	—	—	—	—
正辛醇	—	—	—	2.40	—
合计	5.66	37.12	1.96	28.03	4.21

注：—未检出。

总相对含量远高于古法压榨、冷榨和未烘烤花生油，且分别以棕榈酸和反式-13-十八烯酸为主。赵谋明等<sup>[22]</sup>研究表明酸类物质主要呈酸味和奶酪味。因此，酸类物质能赋予五种花生油一定的酸味，尤其在热榨和烘烤水酶法花生油中占比较高，对其风味影响较大。

## 2.6 不同制油工艺对烷烃类物质的影响

测得的五种花生油烷烃类物质相对含量如表 6 所示，五种花生油十六烷相对含量均非常高，该

表 5 不同制油工艺提取花生油酸类物质相对含量 %

酸类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤 水酶法	烘烤 水酶法
(E)-2-辛烯酸	—	—	—	—	0.10
17-十八烯酸	—	—	—	—	0.19
Z-8-甲基-9-十四烯酸	—	—	—	—	0.67
苯基丁二酸	—	—	—	0.25	0.72
丙酸	—	—	0.41	—	—
醋酸	4.77	—	4.49	—	—
反式-13-十八烯酸	—	—	—	—	19.04
己酸	4.07	8.04	3.37	1.31	0.77
壬酸	—	3.90	—	1.55	—
十八烷酸	—	—	—	—	1.54
顺式-十八碳烯酸	2.74	—	—	—	9.52
戊酸	—	0.41	—	—	—
辛酸	—	—	—	0.30	—
亚甲基环丙烷羧酸	—	—	2.51	—	—
棕榈酸	—	—	28.10	0.57	—
合计	11.58	12.35	38.88	3.98	32.55

注：—未检出。

表 6 不同制油工艺提取花生油烷烃类物质相对含量 %

烷烃类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤 水酶法	烘烤 水酶法
4-甲基-5-噻唑乙烷	1.32	—	—	—	—
(1-甲基丁基)-环氧乙烷	—	—	—	—	0.47
[(十二烷氧基)甲基]-环氧乙烷	—	—	—	0.20	—
1,2,3-三甲基环己烷	—	0.84	—	—	—
1,2-15,16-二聚氧十六烷	—	0.34	—	0.17	—
15-氯-4-戊烷	—	—	—	—	0.09
1-乙基-1-甲基环戊烷	—	—	—	—	1.38
2,4,6-三甲基辛烷	—	—	—	0.36	—
3-(1-甲基乙基)-环氧丙烷	—	1.64	—	—	—
反式-2-乙基-3-丙氧基乙烷	—	—	—	0.15	—
环辛烷	—	0.92	—	—	—
十六烷	8.29	16.58	2.66	4.00	1.65
1,2-环氧十六烷	—	—	—	0.43	—
戊基环丙烷	—	—	—	—	1.26
合计	9.61	20.32	2.66	5.31	4.85

注：—未检出。

化合物不是 GB 2760—2014<sup>[14]</sup>中规定的食品香料，且查阅相关文献，未发生十六烷能呈现风味。扣除十六烷相对含量之后五种花生油烷烃类物质相对含量均较低，分别为：古法（1.32%）、冷榨（3.74%）、热榨（0%）、未烘烤水酶法（1.31%）、

烘烤水酶法 (3.2%), 而且 JOSEPHSON D B<sup>[25]</sup> 研究表明烷烃香味阈值较高, 因此可以推断烷烃类物质对五种花生油风味影响都较弱。

### 2.7 不同制油工艺对烯炔及炔炔类物质的影响

由表 7 可知, 古法压榨和热榨花生油未检出烯炔和炔炔类物质; 冷榨、未烘烤水酶法和烘烤水酶法花生油测得烯炔和炔炔类物质总相对含量均非常低, 而且冷榨、未烘烤水酶法和烘烤水酶法花生油烯炔和炔炔类物质分布不均匀, 未发现三种花生油都检测到的烯炔和炔炔类物质, 并且测得化合物中, 通过查阅文献未发现具有明显风味的烯炔和炔炔类物质。因此可认为烯炔和炔炔类物质对五种花生油风味几乎不影响。

表 7 不同制油工艺提取花生油烯炔及炔炔类物质相对含量 %

烯炔及炔炔类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤水酶法	烘烤水酶法
(1 $\alpha$ , 2 $\beta$ , 3 $\beta$ , 4 $\alpha$ )-1,2,3,4-环戊二烯	—	0.18	—	—	—
2,3,4-三甲基-1,4-戊二烯	—	—	—	—	0.07
3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	—	—	—	—	0.31
6,6-二甲基庚烷-2,4-二烯	—	—	—	—	0.08
茴香烯	—	—	—	1.18	0.59
1-十八炔	—	—	—	—	0.19
1-十六炔	—	—	—	0.12	—
1-十三炔	—	—	—	0.29	—
1-十一炔	—	—	—	—	0.08
2-壬炔	—	0.36	—	—	—
合计	—	0.54	—	1.59	1.32

注: —未检出。

### 2.8 不同制油工艺对吡嗪类物质的影响

测定的吡嗪类物质如表 8 所示, 热榨测得的 2-乙基-3-甲基吡嗪, 其具有坚果香、花生香及面包香<sup>[26]</sup>;测定的 2,3-二甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基-3,5-二甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、甲基吡嗪和三甲基吡嗪均为 GB 2760—2014<sup>[14]</sup>规定允许使用的食品香精。吡嗪类物质只在古法压榨、热榨和烘烤水酶法花生油中测得, 而烘烤水酶法测得吡嗪类物质少且相对含量低, 可能由于吡嗪类物质易挥发<sup>[19]</sup>, 水酶

法提取花生油未能较好留住吡嗪类物质以及烘烤时间不够以至于未能有效促进美拉德反应有关; 安骏<sup>[5]</sup>研究表明吡嗪类物质大多呈现出坚果烧烤的香味, 赋予浓香花生油特色烘烤味。因此, 可以推测吡嗪类物质主要对古法、热榨和烘烤水酶法风味有贡献, 赋予花生油一定的坚果和烧烤香味。

表 8 不同制油工艺提取花生油吡嗪类物质相对含量 %

吡嗪类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤水酶法	烘烤水酶法
2,3-二甲基吡嗪	—	—	0.56	—	—
2,5-二甲基吡嗪	9.50	—	5.69	—	0.09
2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	—	—	0.51	—	—
2-乙基-3-甲基吡嗪	—	—	0.87	—	—
2-乙基-5-甲基吡嗪	5.87	—	3.94	—	—
2-乙基-6-甲基吡嗪	1.27	—	1.59	—	—
3,5-二乙基-2-甲基吡嗪	0.55	—	—	—	—
3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	4.50	—	2.37	—	—
甲基吡嗪	2.78	—	3.12	—	—
三甲基吡嗪	2.30	—	1.29	—	—
乙基吡嗪	1.27	—	1.00	—	—
合计	28.04	—	20.94	—	0.09

注: —未检出。

### 2.9 不同制油工艺对呋喃、吡咯及醚类物质的影响

由表 9 可知, 冷榨、热榨、未烘烤水酶法和烘烤水酶法测得 2-戊基呋喃, 其具有豆香、果香、青香及类似蔬菜的香韵<sup>[25]</sup>; 热榨花生油测得的 2-乙酰基吡咯, 其具有核桃、甘草、烤面包和炒榛子的香气<sup>[26]</sup>。醚类物质在冷榨和热榨花生油中均未检出, 而古法、未烘烤水酶法和烘烤水酶法花

表 9 不同制油工艺提取花生油呋喃、吡咯及醚类物质相对含量 %

呋喃、吡咯及醚类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤水酶法	烘烤水酶法
2-戊基呋喃	—	0.51	1.45	2.48	1.95
2-甲基吡咯	—	—	—	—	0.29
2-乙酰基吡咯	—	—	1.36	—	—
醚类物质相对含量					
八甘醇单十二烷基醚	—	—	—	—	0.63
二甘醇己基醚	—	—	—	0.15	—
癸辛基醚	1.36	—	—	—	0.42
六甘醇单十二烷基醚	—	—	—	0.11	—
三甘醇单十二烷基醚	—	—	—	0.12	—
醚类合计	1.36	—	—	0.38	1.05

注: —未检出。

生油醚类物质总相对含量也非常低，且测得的各种醚类化合物未发现具有香气的化合物，因此可认为醚类物质对五种花生油风味影响较小。

### 2.10 不同制油工艺对酯类物质的影响

测得酯类物质如表 10 所示，热榨花生油测得的烟酸甲酯，其为天然香料<sup>[27]</sup>；冷榨花生油测得

表 10 不同制油工艺提取花生油酯类物质相对含量 %

酯类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤 水酶法	烘烤 水酶法
[1,1'-双环丙基]-2-辛酸, 5'-己基-甲酯	—	—	—	0.47	—
10-氯-1-癸醇乙酸酯	0.33	—	—	—	—
2-(苯甲酰硫基)丙酸乙酯	—	—	—	0.47	—
2-氧杂环[2.2.2]辛烷-6-醇, 1,3,3-三甲基-乙酸酯	0.31	—	—	—	—
3-氧基-3-(2,4-二氯苯基)-丙酸乙酯	—	—	—	0.73	—
4-甲基戊-2-基苯甲酸酯	—	—	—	0.75	—
4-乙基苯甲酸三癸-2-炔酯	—	—	0.98	—	—
9,12-二环氧-硬脂酸乙酯	2.91	—	—	—	—
D-滑石酸内酯	—	—	—	0.17	—
Z-1-十四烯-1-醇乙酸酯	1.06	—	—	—	—
苯酚, 3-甲基-5-(1-甲基乙基)-氨基甲酸甲酯	—	—	—	0.54	—
苯甲酸 3,3,5-三甲基-6-氧代-2-苯基-3,6-二氢-吡喃-4-基酯	—	—	—	0.14	—
扁桃酸 3,3,5-三甲基环己基酯	—	—	—	—	0.31
草酸烯丙基十五酯	—	—	—	—	0.10
丁二酸-2-yn-1-基四氢糠醛酯	2.83	—	—	—	—
γ-丁内酯	—	0.68	—	—	—
氯甲酸辛酯	—	1.25	—	—	—
十八酸乙烯酯	—	—	—	—	0.12
十一烯基辛酸酯	—	—	—	0.12	—
碳酸二十烷基乙烯基酯	2.30	—	—	—	—
碳酸甲酯辛酯	—	—	—	0.20	—
碳酸壬基乙烯基酯	—	0.03	—	0.63	—
碳酸乙酯	1.14	—	—	—	—
烟酸甲酯(吡啶-3-甲酸甲酯;3-吡啶甲酸甲酯)	—	—	0.29	—	—
烟酸乙酯(3-吡啶甲酸乙酯)	—	—	—	3.76	—
正己酸乙烯酯	—	0.17	—	—	—
丙位壬内酯	—	—	—	1.75	1.04
δ-戊内酯	0.53	—	—	—	—
合计	11.41	2.13	1.27	9.73	1.57

注：—未检出。

的 γ-丁内酯，其具有独特的芳香气味<sup>[28]</sup>。虽然热榨和冷榨花生油中测得能呈现风味的酯类化合物，但热榨、冷榨和未烘烤水酶法花生油酯类物质总相对含量非常低，且酯类物质阈值高，所以可认为酯类物质对热榨和冷榨花生油风味贡献小。古法压榨和未烘烤花生油酯类物质总相对含量远高于其余四种花生油，因此酯类物质主要对古法压榨和未烘烤水酶法花生油风味有一定的影响。

### 2.11 不同制油工艺对含苯环类风味物质的影响

如表 11 所示，古法压榨、热榨和烘烤水酶法花生油测得 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚和甘菊环为 GB 2760—2014<sup>[19]</sup>规定允许使用的食品香料。古法压榨、热榨和烘烤水酶法花生油中含苯环类物质总相对含量较高，特别是可作为食品香料的 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚相对含量较高。因此，可认为含苯环物质主要对古法、热榨以及烘烤水酶法花生油风味产生影响，对冷榨和未烘烤花生油风味影响较弱。

表 11 不同制油工艺提取花生油含苯环类物质相对含量 %

含苯环类物质	古法	冷榨	热榨	未烘烤 水酶法	烘烤 水酶法
1-(苯氧基)-2,4-二氟苯	—	0.82	—	—	—
2,4-二叔丁基苯酚	4.40	2.93	—	3.03	—
2,6-二叔丁基苯酚	—	0.28	—	—	—
2-甲氧基-4-乙基苯酚	11.37	—	7.41	—	3.28
2-甲氧基苯酚	—	—	0.29	—	—
3,4-二乙基-1,1'-联苯	1.84	—	—	—	—
3,3',5,5'-四甲基联苯	3.22	—	—	—	—
4-仲丁基苯酚	—	—	—	—	0.53
N-苄基-2-苯乙胺	—	—	—	—	9.50
丙苯	—	—	—	—	0.08
甘菊环	—	—	—	—	0.29
合计	20.83	4.03	7.70	3.03	13.68

注：—未检出。

## 3 结论

通过 HS-SPME-GC-MS 测定五种花生油的风味物质，得出古法、冷榨、热榨、未烘烤水酶法和烘烤水酶法制备的花生油中挥发性物质种类分别为 41、39、41、56 和 56 种，水酶法制备的花生油挥发性风味物质种类最多。根据各种物质含量分析，发现醚类物质在五种花生油中种类及相对含量均较高，对其风味的影响均较大；醇类物

质主要存在于冷榨和未烘烤水酶法制备的花生油中,赋予冷榨和未烘烤水酶法花生油清香风味;吡嗪类和含苯环类物质主要存在于古法、热榨和烘烤水酶法制备的花生油中,对其风味有较大贡献;酯类物质主要对古法压榨和未烘烤水酶法花生油风味有一定的影响;酸类物质能赋予五种花生油一定的酸味,尤其在热榨和烘烤水酶法花生油中占比较高,对其风味影响较大;酮类、醚类、烷烃类、烯烃和炔烃类物质在五种花生油中占比较小,并且呈味阈值高,对五种花生油的风味贡献均较低。

### 参考文献:

- [1] GUNSTONE F D, HARWOOD J L, DIJKSTRA A J. The lipid handbook with CD-ROM[M]. CRC press, 2007.
- [2] JOHN WILEY & SONS. Bailey's industrial oil and fat products[M]. New Jersey, 2005.
- [3] 郑国栋. 胡姬花花生油携手齐鲁频道为山东好媳妇加油[J]. 声屏世界·广告人, 2016(11): 103-105.
- [4] 王屋梁, 李凯, 杨晓宇, 等. 制油工艺对花生油品质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(9): 21-25+28.
- [5] 安骏, 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, 25(4): 34-37.
- [6] LIU X, JIN Q, LIU Y, 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, 76(3): C404-C412.
- [7] 李鹏飞, 刘媛媛, 韩昕, 等. 不同方法提取的花生油对煎炸三文鱼风味成分的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(2): 239-244.
- [8] 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.
- [9] 梁慧. 水酶法制备花生油的风味和氧化稳定性研究[D]. 河南工业大学, 2013.
- [10] ROSENTHAL A, PYLE D L, NIRANJAN K. Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction[J]. Enzyme and microbial technology, 1996, 19(6): 402-420.
- [11] 李淑莹. 富含白藜芦醇花生芽油的制备及品质研究[D]. 华南理工大学, 2018.
- [12] HAIYAN Z, BEDGOOD J R D R, BISHOP A G, et al. Endogenous biophenol, fatty acid and volatile profiles of selected oils[J]. Food chemistry, 2007, 100(4): 1544-1551.
- [13] 王伟, 张逢星, 李珺, 等. Zn(II)-双咪唑甲脒缩乙二胺配合物的合成、结构和性质[J]. 化学学报, 2004, 62(16): 1529-1532.
- [14] 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760—2014[S].
- [15] FEUSSNER I, WASTERACK C. The lipoxygenase pathway[J]. Annual review of plant biology, 2002, 53(1): 275-297.
- [16] 马云娇. 分散固相微萃取-分散液微萃取-高效液相色谱-紫外检测器法测定即食海产品中食用香精[C]. 中国食品科学技术学会, 2019: 407-408.
- [17] 香料解析(二十二): 3-壬烯-2-酮[J]. 国内外香化信息, 2013(7): 16-17.
- [18] SIEK T J, ALBIN I A, SATHER L A, et al. Comparison of flavor thresholds of aliphatic lactones with those of fatty acids, esters, aldehydes, alcohols, and ketones[J]. Journal of Dairy Science, 1971, 54(1): 1-4.
- [19] 姚磊. 花生油特征香气成分和营养物质组成的研究[D]. 南昌大学, 2016.
- [20] 刘赞, 俞桂新, 王峥涛. 高效液相色谱法测定酒蓆草中奇壬醇的含量[J]. 中国中药杂志, 2010, 35(6): 729-731.
- [21] 马宗鹏, 起菊艳, 逢岳, 等. SPE-GC-MS/SIM 法快速测定酒类中  $\beta$ -苯乙醇[J]. 中国食品添加剂, 2016(11): 184-189.
- [22] 赵谋明, 蔡宇, 冯云子, 等. HS-SPME-GC-MS/O 联用分析酱油中的香气活性化合物[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 204-212.
- [23] JOSEPHSON D B, LINDSAY R C, STUIBER D A. Enzymic hydroperoxide initiated effects in fresh fish[J]. Journal of Food Science, 1987, 52(3): 596-600.
- [24] 陈晶晶, 王莹淑, 余珺, 等. 钴(II)催化 2-乙基-3-甲基吡嗪绿色氧化方法(英文)[J/OL]. 有机化学: 1-10[2019-12-27]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1321.O6.20190919.0931.010.html>.
- [25] 杨冉, 秦早, 陈晓岚, 等. 芝麻品种和制油工艺对芝麻油风味成分的影响[J]. 化学试剂, 2012, 34(11): 999-1003.
- [26] 张敦铁. Maillard 反应中间体的研究[D]. 华中科技大学, 2006.
- [27] 食品安全国家标准 食品添加剂  $\gamma$ -壬内酯: GB 1886. 134—2015[S].
- [28] 肖上甲, 田北平. 气相色谱法测定空气中 1,4-丁内酯[J]. 工业卫生与职业病, 1997(6): 362-363. ㊞

(审核: 谭云)