



杨旖旎,王林海,袁彬宏,等. 基于SAFE法分析市售小磨香油的关键风味成分[J]. 轻工学报,2024,39(1): 30-37.
YANG Y N, WANG L H, YUAN B H, et al. The analysis of key volatile flavor components of commercial sesame oil based on solvent-assisted flavor evaporation[J]. Journal of Light Industry, 2024, 39(1): 30-37.
DOI: 10. 12187/2024. 01. 004

基于SAFE法分析市售小磨香油的关键风味成分

杨旖旎,王林海,袁彬宏,岳杨,顾亚茹,韦小燕,周琦

中国农业科学院油料作物研究所 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室/油料油脂加工技术国家地方联合工程实验室,湖北 武汉 430062

摘要:以市售小磨香油为研究对象,采用溶剂辅助风味蒸发萃取(SAFE)法萃取其挥发性风味成分,利用三重四级杆气相色谱-质谱联用进行半定量分析,结合相对气味活度值(*ROAV*)进行关键风味成分贡献度分析。结果表明:从市售小磨香油中共鉴定出107种挥发性风味成分,其中35种挥发性风味成分(*ROAV* \geq 0.01)具有典型的风味特征贡献,包括4种硫化物、5种酚类、10种吡嗪类、4种呋喃类、3种醛类、4种噻唑类、2种吡咯类、2种噻吩类和1种吡啶,使小磨香油呈现卷心菜味、鱼腥味、硫磺味、烟熏味、爆米花味、油香和烤芝麻味。14种*ROAV* \geq 0.10的风味成分(乙酰基吡嗪、2-呋喃甲醇、2,3-二甲基-吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、甲基糠基二硫醚、硫醇酸甲酯、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基苯酚、己醛、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-甲基-3-呋喃硫醇和3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪)被确认为小磨香油的关键风味成分。综上,采用该方法确定小磨香油的关键风味成分,不仅可扩充小磨香油的风味数据库,还可为芝麻油风味品质评价及品质调控提供重要的物质基础。

关键词:小磨香油;挥发性风味成分;溶剂辅助风味蒸发萃取法;三重四级杆气相色谱-质谱联用;相对气味活度值

中图分类号:TS272.5 文献标识码:A 文章编号:2096-1553(2024)01-0030-08

0 引言

芝麻油俗称小磨香油,是我国具有1600多年历史的传统风味型食用油,主要采用水代工艺制备,具体包括研磨、调温、均质、混合、搅拌等工序,这种复杂工艺可使小磨香油风味成分丰富,香气浓郁。小

磨香油富含不饱和脂肪酸($>80\%$)、芝麻酚、木脂素等有益于人体健康的成分^[1-2],且作为风味植物油的典型代表之一,深受消费者喜爱。已有学者对小磨香油的风味成分构成开展过研究,例如,尹文婷等^[3]采用固相微萃取(SPME)技术从小磨香油中萃取了61种挥发性风味成分,其中吡嗪类占40%以

收稿日期:2023-08-08;修回日期:2023-10-08;出版日期:2024-02-15

基金项目:湖北省重点研发计划项目(2020BBA045)

作者简介:杨旖旎(1993—),女,湖北省武汉市人,中国农业科学院油料作物研究所助理研究员,主要研究方向为食品风味化学。E-mail:361215820@qq.com

通信作者:周琦(1985—),女,湖北省武汉市人,中国农业科学院油料作物研究所特聘研究员,博士,主要研究方向为油脂风味化学及油料高值化利用。E-mail:zhouqi01@caas.cn

上。李萍萍^[4]采用SPME技术结合气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术,从3种芝麻油中萃取了76种挥发性风味成分,其中从小磨香油中鉴定出42种挥发性风味成分,含量较多的是甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪和3-乙基-2,5-二甲基吡嗪。目前鉴定芝麻油挥发性风味成分的方法主要集中于顶空-固相微萃取(Headspace-Solid Phase Micro-extraction, HS-SPME)法、同时蒸馏-萃取(Simultaneous Distillation Extraction, SDE)法、超临界CO₂萃取(Supercritical Fluid Extraxtion-CO₂, SFE-CO₂)法等^[5],但由于高温萃取或材料吸附的局限性,仍有较多风味成分未被真实捕捉到或已被改变原有状态。而溶剂辅助风味蒸发萃取(Solvent-assisted Flavor Evaporation, SAFE)法基于超低提取温度和高真空环境,可有效避免挥发性风味成分的流失,具有回收率高、香气成分真实等优点,已广泛应用于菜籽油^[6]、特级初榨橄榄油^[7]、生熟普洱茶^[8]、白酒^[9]等食品风味成分的萃取中,但鲜有利用该方法萃取小磨香油中挥发性风味成分的报道。同时,由于小磨香油风味成分构成复杂,传统GC-MS已无法满足其风味成分鉴定的需求。

基于此,本文拟以市售小磨香油为研究对象,采用SAFE法结合定性定量能力更佳的三重四级杆气相色谱-质谱联用技术,辅以相对气味活度值(Relative Odour Activity Value, ROAV)分析,以期明确市售小磨香油的关键挥发性风味成分,为从风味导向角度全面解析小磨香油风味构成和实现品质控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

金龙鱼小磨香油(一级),市售;二氯甲烷、乙醇、无水Na₂SO₄,国药集团化学试剂有限公司;2-甲基-3-庚酮、C₅-C₃₀正构烷烃、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、2(5H)-呋喃酮、5-甲基-2-呋喃甲醇、5-甲基呋喃醛、2-戊基呋喃、2-甲基-3-呋喃硫醇、己醛、糠醛、苯甲醛、1-甲基-2-吡咯甲醛、2-吡咯甲醛、苯乙醛、壬醛、5-甲基-2-噻吩甲醛、3-羟基-2-丁酮、苯乙酮、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2,3-

二甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、5-甲基-2-乙基吡嗪、2-甲基-5-异丙基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、2,3-二乙基-5-甲基吡嗪、2-甲基己酸、戊酸、2-噻吩甲醇、1-苯基乙醇、吡啶,纯度≥95.0%,美国Sigma公司。噻唑、2-甲基噻唑、吡咯、2-乙酰基吡咯、四氢噻吩-3-酮、甲苯、乙基苯、苯乙烯、烟酸甲酯、对甲酚、苯酚、麦芽酚、2,6-二甲氧基苯酚、丁香酚、2,4-二叔丁基苯酚、嘧啶,纯度≥95.0%,梯希爱上海化成工业发展有限公司。以上试剂均为色谱纯。

1.2 主要仪器与设备

SAFE装置,德国Glasblaserei公司;JA2003数字型电子天平、DZKW-S-4型水浴锅,北京国华电器有限公司;Edwards EXT 75DX型真空泵,爱德华兹科技贸易有限公司;LD-D12SY型氮吹仪,山东莱恩德智能仪器有限公司;50 cm Vigreux柱,郑州天择仪器设备有限公司;HP-5 MS型毛细管柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),美国J&W公司;8890-7000 D型三重四级杆气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司。

1.3 实验方法

1.3.1 小磨香油挥发性风味成分萃取 根据X. Jia等^[10]的方法,采用SAFE法萃取样品中的挥发性风味成分。称取50.0 g样品,加入150 mL二氯甲烷和100 μL 2-甲基-3-庚酮(0.816 mg/mL)作为内标物,密封后于4℃条件下水浴、超声波处理2 h;利用真空泵使SAFE装置内压保持在10⁻⁶ kPa,萃取样品中的挥发性风味成分;待萃取物升温至25℃左右,加入无水Na₂SO₄进行干燥除水;利用Vigreux柱将萃取物浓缩至10 mL后,继续采用氮吹仪(纯度≥99.999%)将萃取物浓缩至200 μL;取1 μL浓缩后的萃取物进行GC-MS分析。

1.3.2 GC-MS分析 采用三重四级杆气相色谱-质谱联用仪,载气为He,气体流速为1.5 mL/min;利用毛细管柱进行分离;进样器温度为250℃,离子源温度为230℃;柱温箱初始温度设定为40℃,以4℃/min的速率上升到200℃,保持2 min,再以8℃/min的速率上升到280℃;分流比为1:10,进样量为1 μL;溶剂延迟3 min;质谱扫描范围为40~

400 amu。每个化合物的线性保留指数 (*LRI*) 参照相同条件下 C_5 — C_{30} 正构烷烃的保留时间计算。在毛细管柱的出口处连接嗅闻端口, ODP2 和 MS 检测器之间的分流比为 1:1, 嗅闻分析重复 3 次。根据 NIST 20 数据库对挥发性风味成分色谱图进行检索和分析, 并结合 *LRI* 进行定性分析。

1.3.3 定量分析 采用内标法对小磨香油中的挥发性风味成分进行定量分析, 内标物为 2-甲基-3-庚酮 (0.816 mg/mL), 根据内标物的质量浓度和各个待测挥发性风味成分的相对峰面积比值进行计算, 具体公式如下:

$$C_i = \frac{V \times C_s \times A_i}{M \times A_s}$$

式中, C_i 为待测挥发性风味成分的相对含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$; C_s 为已知内标物的质量浓度; V 为内标物的体积/ μL ; A_i 为待测挥发性风味成分的相对峰面积; A_s 为已知内标物的相对峰面积; M 为芝麻油的体积/ μL 。

通常利用 *ROAV* 评估挥发性风味成分。一般认为当 $0.10 \leq ROAV < 1.00$ 时, 该挥发性风味成分对整体香气特征有修饰作用; $ROAV \geq 1.00$ 时, 该挥发性风味成分对整体香气特征有显著影响; *ROAV* 越高, 该挥发性风味成分的香气特征贡献度越大^[11]。评估样品中挥发性风味成分对主要香气特征的贡献度, 可根据以下公式计算:

$$ROAV = 100 \times \frac{C_A}{C_{\text{Max}}} \times \frac{OT_{\text{Max}}}{OT_a}$$

式中, C_A 和 OT_a 分别为挥发性风味成分的含量和感官阈值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$; C_{Max} 和 OT_{Max} 分别为总体挥发性最强风味成分的含量和感官阈值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ 。

1.4 数据处理

使用 SPSS 2021、Excel 2019、SIMAC 14.1 进行数据处理和作图, 所有实验均重复 3 次, 数据结果取 (平均值 \pm 标准差)。

2 结果与分析

2.1 小磨香油挥发性风味成分定性定量分析

小磨香油中挥发性风味成分及其含量见表 1。由表 1 可知, 小磨香油中共鉴定出 107 种挥发性风

味成分, 包括 4 种硫化物、10 种咪唑类化合物、10 种噻唑类化合物、6 种吡咯类化合物、4 种吡啶类化合物、5 种噻吩类化合物、12 种醛类化合物、4 种酮类化合物、4 种腈类化合物、23 种吡嗪类化合物、4 种苯环类化合物、3 种酯类化合物、10 种酚类化合物和 8 种其他类化合物, 其中 47 种挥发性风味成分采用标准品鉴定。在已鉴定出的挥发性风味成分中, 许多成分鲜有报道, 例如甲基糠基二硫、4-甲基噻唑、2-乙酰基吡咯、3-甲基-2-乙酰基-吡嗪等。刘鑫等^[12] 和周易枚等^[13] 对比分析了市售芝麻油和水代法芝麻油的挥发性风味成分, 发现水代法芝麻油在化合物种类上更丰富。王有菲^[14] 在对比不同产地、不同品种芝麻油挥发性风味成分时发现, 吡嗪是芝麻油最主要的挥发性风味成分, 其占比超过 50%。赵宇航等^[15] 将微波生香技术应用用于芝麻油预处理中, 发现该技术能赋予芝麻油更浓郁的香气, 其中呈香活性物质有 91 种。尹文婷等^[3] 从小磨香油中仅检测到 61 种挥发性风味成分。但本研究鉴定出的挥发性风味成分更多, 且在重要呈香化合物吡嗪类中, 2-异丙基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、2-丙基吡嗪、2-甲基-5-异丙基吡嗪、异丙烯基吡嗪、(1-甲基乙烯基)-吡嗪、1-(5-甲基吡嗪基)-乙酮、3-甲基-2-乙酰基-吡嗪、2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪和 2-甲基-3-甲硫基吡嗪这 10 种化合物在现有芝麻油相关文献中尚未见报道。

从半定量角度可知, 在鉴定出的 107 种挥发性风味成分中, 含量大于 10 000.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的是 2 种酚类和 3 种吡嗪类化合物, 分别是 2-甲氧基苯酚 (23 513.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、2,4-二叔丁基苯酚 (19 103.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、2-甲基吡嗪 (19 725.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、2,5-二甲基吡嗪 (16 425.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和 3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪 (10 308.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。苯酚类化合物可能来源于加工过程中芝麻中羟基衍生物的脱羧反应或木脂素的降解^[5], 使小磨香油具有烟熏味。吡嗪类化合物是小磨香油中含量最丰富的香气活性物质, 共鉴定出 23 种, 且总含量最高 (88 831.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 占 42.33%。吡嗪类化合物主要由热加工过程中的芝麻还原糖和氨基酸热降解反应生成, 具有焙烤香、坚果味、爆米花味、甜香味等香气特征^[16]。含量大

表1 小磨香油中挥发性风味成分及其含量
Table 1 Classification and content of volatile flavor components in sesame oil

分类	LRI	化合物名称	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	分类	LRI	化合物名称	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
硫化物	705	硫醇酸甲酯	131.65±22.44	醛类	1073	5-甲基-2-噻吩甲醛	304.13±40.53
	744	二甲基二硫醚	2 510.25±82.30		1106	3-甲基-4-甲氧基苯甲醛	844.64±39.81
	949	二甲基三硫醚	3 168.42±15.89		1133	2,5-噻吩二甲醛	97.38±17.59
	1151	甲基糠基二硫醚	1 200.55±43.82		1153	4-乙基苯甲醛	885.34±38.94
呋喃类	790	2(5H)-呋喃酮	63.45±10.58	1197	2-苯基-2-丁烯醛	120.80±8.70	
	806	2-甲基四氢呋喃-3-酮	131.85±11.01	酮类	712	3-羟基-2-丁酮	67.18±2.69
	848	2-呋喃甲醇	5 314.25±165.76		781	乙酰丙酮	94.13±12.25
	937	5-甲基-2-呋喃甲醇	1 361.30±38.23		860	乙酸丙酮	599.26±96.44
	944	5-甲基呋喃醛	4 254.15±27.76		1031	苯乙酮	967.85±37.42
	968	二氢-4-甲基2(3H)-呋喃酮	238.81±35.93	腈类	836	2-甲基丁腈	88.15±14.94
	968	2-戊基呋喃	790.48±112.09		1030	3-吡啶甲腈	664.27±53.27
	899	2-乙酰基呋喃	1 800.05±221.58		1065	1,5-二甲基-2-吡咯甲腈	1 862.67±56.83
	1006	5-甲基-2-乙酰基呋喃	344.59±11.33		1223	2-糠基乙腈	157.33±7.88
	1060	2-甲基-3-呋喃硫醇	1 131.66±67.09	吡嗪类	819	2-甲基吡嗪	19 725.18±727.94
噻唑类	733	噻唑	530.48±39.61		898	2,5-二甲基吡嗪	16 425.24±3 194.08
	805	2-甲基噻唑	421.34±58.19		902	2-乙基吡嗪	6 210.43±11.19
	812	4-甲基噻唑	2 156.73±109.89		905	2,3-二甲基-吡嗪	2 681.63±38.13
	874	2,4-二甲基-噻唑	1 197.43±38.60		914	2-乙基吡嗪	840.10±38.20
	894	2-乙基噻唑	318.36±49.09		948	2-异丙基吡嗪	412.62±4.85
	917	4,5-二甲基噻唑	351.59±4.14		973	2-乙基-6-甲基吡嗪	7 986.31±192.71
	926	5-乙基噻唑	143.01±17.19		977	2,3,5-三甲基吡嗪	6 514.92±138.92
	972	2,4,5-三甲基噻唑	256.82±16.90		978	2-乙基-3-甲基吡嗪	3 788.58±117.35
	983	5-乙基-2-甲基噻唑	329.97±31.29		981	2-丙基吡嗪	386.77±83.31
	991	2-乙酰基噻唑	754.67±14.81	988	6-甲基-2-乙基-吡嗪	708.84±63.47	
吡咯类	741	3-甲基吡咯	161.82±10.85	991	5-甲基-2-乙基-吡嗪	648.43±41.48	
	754	吡咯	1 486.42±29.92	993	乙酰基吡嗪	3 737.60±116.58	
	813	2-乙基吡咯	259.35±37.50	1014	2-甲基-5-异丙基吡嗪	334.79±70.51	
	1029	2-乙酰基吡咯	3 545.16±268.61	1021	异丙基吡嗪	338.80±39.88	
	1048	2,5-二甲基-1-丙基吡咯	988.15±96.81	1035	(1-甲基乙基)-吡嗪	907.46±34.56	
	1126	1-糠基吡咯	445.68±22.29	1042	3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪	10 308.50±172.73	
吡啶类	938	3-乙基吡啶	102.83±15.25	1058	(E)-2-甲基-6-(1-丙基)-吡嗪	579.11±38.20	
	1003	2-乙酰基吡啶	482.72±18.15	1071	1-(5-甲基吡嗪基)-乙酮	1 910.77±205.99	
	1100	3-(甲基硫代)吡啶	518.95±26.67	1074	3-甲基-2-乙酰基-吡嗪	3 389.28±260.74	
	1137	2-丙基吡啶	567.59±26.03	1104	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	353.02±16.97	
噻吩类	771	3-甲基噻吩	204.03±12.46	1108	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	455.44±18.98	
	868	2,3-二甲基噻吩	64.16±3.85	1114	2-甲基-3-甲硫基吡嗪	186.97±7.70	
	932	四氢噻吩-3-酮	451.85±25.00	苯环类	765	甲苯	360.84±80.72
	1051	2-乙酰基噻吩	609.93±14.19		853	乙基苯	265.83±13.26
1144	2-乙酰基-5-甲基噻吩	106.08±14.75	880		苯乙烯	370.41±80.66	
801	己醛	906.53±70.65	1023		丁苯	284.97±28.86	
醛类	828	糠醛	1 083.81±34.34	酯类	955	2-糠酸甲酯	682.13±6.34
	941	苯甲醛	1 225.36±19.73		972	乙酸糠酯	944.72±8.59
	980	1-甲基-2-吡咯甲醛	952.09±5.06		1090	烟酸甲酯	810.39±5.70
	985	2-吡咯甲醛	3 653.00±136.00	酚类	827	对甲酚	246.12±15.60
	1013	苯乙醛	225.71±12.73		962	苯酚	592.80±26.32
	1062	壬醛	653.24±25.57		1045	异麦芽酚	397.06±54.67

表 1(续)

分类	LRI	化合物名称	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	分类	LRI	化合物名称	含量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
酚类	1068	麦芽酚	360.33±21.81	其他类	731	嘧啶	945.18±47.86
	1052	2-甲氧基苯酚	23 513.71±635.59		743	1-丁烯-3-炔	200.18±10.73
	1129	乙基麦芽酚	124.67±20.57		858	2-甲基己酸	276.28±44.61
	1230	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	3 221.19±53.98		884	戊酸	719.88±130.97
	1258	2,6-二甲氧基苯酚	263.63±46.30		1002	2-噻吩甲醇	432.18±48.40
	1263	丁香酚	139.46±9.66		1070	1-苯基乙醇	497.37±21.17
	1380	2,4-二叔丁基苯酚	19 103.00± 1 218.08		1214	吡嗪	964.74±19.25
				1324	顺式- α -佛手柑烯	274.73±12.85	

于 1 000.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的吡嗪类化合物共有 11 种,分别是 2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、2,3-二甲基-吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪、乙酰基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪、1-(5-甲基吡嗪基)-乙酮和 3-甲基-2-乙酰基-吡嗪。有研究^[11,13]发现,3 种工艺(不香型、淡香型、浓香型)预处理获取的 6 个芝麻品种炒籽芝麻油中,2-甲基吡嗪和 2,5-二甲基吡嗪的含量均最高,这与本研究结果较一致。

杂环类芳香化合物大多来自糖的非酶褐变和氨基酸的降解,以及热加工过程中发生的美拉德反应^[17]。吡咯类化合物(6 887.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和吡啶类化合物(1 672.13 $\mu\text{g}/\text{kg}$)赋予小磨香油焦香味、爆米花味和坚果味^[13]。其中 2-乙酰基吡咯(3 545.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和吡咯(1 486.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$)含量较高,2-乙酰基吡咯是芝麻油特征风味成分,在不同工艺提取的芝麻油中均存在^[11]。噻吩类化合物(1 436.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和噻唑类化合物(6 460.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$)具有烤肉味和硫化物味^[18],其中 4-甲基噻唑(2 156.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和 2,4-二甲基-噻唑(1 197.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$)含量较高。含氧的呋喃类化合物(15 431.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$)赋予小磨香油甜香、焦糖味等气味,它们是焦糖化反应或脂质氧化反应的产物^[19],其中 2-呋喃甲醇(5 314.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、5-甲基呋喃醛(4 254.15 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、2-乙酰基呋喃(1 800.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和 2-甲基-3-呋喃硫醇(1 131.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$)含量较高。

腈类化合物和硫化物赋予小磨香油烤芝麻味、焦香味、坚果味、焦糊味和烟熏味,二者属于硫苷代谢产物^[20]。其中二甲基三硫醚(3 168.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、二甲基二硫醚(2 510.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、甲基糠基二硫醚(1 200.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和 1,5-二甲基-2-吡咯甲腈

(1 862.67 $\mu\text{g}/\text{kg}$)含量较高。小磨香油中醛类化合物(10 952.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和酮类化合物(1 728.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$)主要来源于脂质氧化或氨基酸 Strecker 降解产物^[16]。芝麻中脂肪酸的氧化会导致醛类、酮类等羰基类化合物逐渐生成,而强反应活性的羰基类化合物发生缩合反应或与其他氨基化合物进一步反应会形成杂环类化合物^[19]。

2.2 小磨香油关键风味成分分析

各挥发性风味成分的贡献大小不仅取决于其含量,还与其阈值有关。关键风味成分虽然只占风味成分的一小部分,但决定了小磨香油的整体香气轮廓。通过比较各挥发性风味成分对小磨香油香气特征的贡献度,可确定其中的关键风味成分。小磨香油挥发性风味成分的 ROAV 见表 2。由表 2 可知,利用 SAFE 法结合三重四极杆气相色谱-质谱联用从小磨香油中共鉴定出 35 种 ROAV \geq 0.01 的挥发性风味成分,更全面地获得了小磨香油的风味信息,也解释了小磨香油主要呈现卷心菜味、鱼腥味、硫磺味、烟熏味、爆米花味、油香和烤芝麻味风味特征的原因。

在 ROAV \geq 1.00 的 4 种关键风味成分中,包括 2 种硫化物,其中 ROAV 最高的是二甲基三硫醚(ROAV=100.00),但其阈值仅为 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg}$,对小磨香油风味的贡献度最大。二甲基三硫醚普遍存在于菜籽油和白酒中,是公认的重要硫化物风味成分,呈现卷心菜味、鱼腥味^[21]。其次是甲基糠基二硫醚(ROAV=28.42),具有烘烤味,对小磨香油风味贡献度较大^[22]。小磨香油中的硫化物含量虽较少,但由于低阈值,其风味特征贡献度特别显著。酚类化合物可能来源于植物籽中木质素的降解,2-甲氧基苯酚(ROAV=1.71)也曾在葵花籽油中被鉴定出^[23],

表2 小磨香油挥发性风味成分的ROAV
Table 2 ROAV of volatile flavour compounds
in sesame oil

化合物名称	阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	风味描述	ROAV
二甲基三硫醚	0.03	卷心菜味、鱼腥味	100.00
甲基糠基二硫醚	0.04	烘烤味	28.42
2-甲氧基苯酚	13	烟熏味	1.71
硫醇酸甲酯	0.10	硫磺味	1.25
4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	5	烟熏味	0.61
乙酰基吡嗪	10	爆米花味	0.35
2-呋喃甲醇	15	蒜臭味	0.34
2,3-二甲基-吡嗪	8	油香、烤芝麻味	0.32
2,3,5-三甲基吡嗪	22	坚果味	0.28
二甲基二硫醚	12	卷心菜、洋葱味	0.20
己醛	4.50	青草香	0.19
2-乙基-6-甲基吡嗪	40	烤土豆味	0.19
2-甲基-3-呋喃硫醇	5.70	烤肉味、辛辣味	0.19
3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪	79	焙烤味、坚果味	0.12
2-甲基吡嗪	200	咸味、坚果味	0.09
2,4-二叔丁基苯酚	200	脂肪味	0.09
吡啶	11	樟脑味、臭味	0.08
2-乙酰基噻唑	10	烘烤味、坚果味	0.07
2-乙基吡嗪	89	油香、烤芝麻味	0.07
1-甲基-2-吡咯甲醛	20	爆米花味、烘烤味	0.05
四氢噻吩-3-酮	10	蘑菇味	0.04
6-甲基-2-乙炔基-吡嗪	26	榛子味	0.03
对甲酚	10	烟熏味	0.02
丁香酚	6	丁香味、蜂蜜味	0.02
苯甲醛	60	杏仁香	0.02
2-乙酰基吡咯	200	坚果味	0.02
5-甲基呋喃醛	260	焦糖味	0.02
2-乙基-3-甲基吡嗪	240	焙烤香	0.02
噻唑	38	烘烤味、坚果味	0.01
2-乙炔基吡嗪	60	酱香	0.01
2,3-二甲基噻吩	5	焙烤味	0.01
2,4-二甲基-噻唑	100	硫磺味	0.01
4-甲基噻唑	200	硫磺味	0.01
二氢-4-甲基-2(3H)-呋喃酮	23	烘烤味	0.01
苯乙醛	22	蜂蜜味、花香	0.01

注:阈值和风味描述来自参考文献[10,14-15,19]和 <http://www.flavornet.org/> / www.flavornet.html.

具有烟熏味。硫醇酸甲酯($ROAV=1.25$)是首次在小磨香油中发现的一种关键风味成分,是硫磺味主要贡献化合物,目前尚未见其他相关报道。

在 $0.10 \leq ROAV \leq 1.00$ 的10种关键风味成分

中,包括1种酚类化合物(4-乙烯基-2-甲氧基苯酚)、5种吡嗪类化合物(乙酰基吡嗪、2,3-二甲基-吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪和3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪)、2种呋喃类化合物(2-呋喃甲醇和2-甲基-3-呋喃硫醇)、1种硫化物(二甲基二硫醚)和1种醛类化合物(己醛)。其中4-乙烯基-2-甲氧基苯酚($ROAV=0.61$)为小磨香油贡献了烟熏味,也是微波芝麻油中的重要风味成分^[24]。吡嗪类化合物是热加工植物油主要的挥发性风味成分,其风味阈值较低^[15],主要为小磨香油贡献坚果味、烤芝麻味、油香和焙烤味。在许多烘焙加工的植物油中检测到了呋喃类物质,主要赋予烘焙产品水果味、豆腥味和青草味^[23],而2-呋喃甲醇和2-甲基-3-呋喃硫醇主要贡献烤肉味和焦糖味^[25],在热加工食品风味中起着重要作用。己醛($ROAV=0.19$)是植物油中最常见的醛类化合物之一,具有青草香,主要由亚油酸氧化产生^[26]。

在 $0.01 \leq ROAV \leq 0.10$ 的21种对小磨香油整体香气特征具有修饰作用的挥发性风味成分中,5种吡嗪类化合物(2-甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、6-甲基-2-乙炔基-吡嗪、2-乙基-3-甲基吡嗪和2-乙炔基吡嗪)主要为小磨香油贡献了坚果味、焙烤味和烤芝麻味^[27];2-乙酰基噻唑、1-甲基-2-吡咯甲醛、四氢噻吩-3-酮、2-乙酰基吡咯、噻唑、2,3-二甲基噻吩、2,4-二甲基-噻唑和4-甲基噻唑均属于Strecker降解产物^[28],主要为小磨香油贡献了烘烤味、坚果味、爆米花味和硫磺味,其中,四氢噻吩-3-酮(蘑菇味)由美拉德反应产生^[29]。另外,还有2种呋喃类化合物(5-甲基呋喃醛(焦糖味)和二氢-4-甲基-2(3H)-呋喃酮(烘烤味)),2种醛类化合物(苯甲醛(杏仁香)和苯乙醛(蜂蜜味、花香)),以及对甲酚(烟熏味),丁香酚(丁香味、蜂蜜味),吡啶(樟脑味、臭味)和2,4-二叔丁基苯酚(脂肪味)。

3 结论

本文采用SAFE法结合三重四极杆气相色谱-质谱联用从市售小磨香油中共鉴定出107种挥发性风味成分,通过半定量分析及相对气味活度值($ROAV$)计算共发现35种关键风味成分($ROAV \geq$

0.01)对小磨香油的风味特征贡献显著,其中重要的风味成分包括乙酰基吡嗪、2-呋喃甲醇、2,3-二甲基-吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪、二甲基二硫醚、二甲基三硫醚、甲基糠基二硫醚、硫醇酸甲酯、4-乙烯基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基苯酚、己醛、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-甲基-3-呋喃硫醇和3-乙基-2,5-二甲基-吡嗪,使小磨香油呈现卷心菜味、鱼腥味、硫磺味、烟熏味、爆米花味、油香和烤芝麻味。本研究丰富了小磨香油风味轮廓的物质构成,后续拟着重开展不同加工工艺参数对小磨香油风味品质的影响研究,明晰加工过程中关键香气成分的形成机理,为风味导向芝麻油产品的开发提供理论基础。

参考文献:

- [1] WU L X, YU L, DING X X, et al. Magnetic solid-phase extraction based on graphene oxide for the determination of lignans in sesame oil[J]. *Food Chemistry*, 2017, 217: 320-325.
- [2] 刘配莲,李诚琨,董西余,等.一种风味接近小磨香油的芝麻油生产工艺研究[J].*食品安全导刊*,2022,192(33):164-166,192.
- [3] 尹文婷,马雪婷,汪学德.不同工艺芝麻油的挥发性成分分析和感官评价[J].*中国油脂*,2019,44(12):8-13.
- [4] 李萍萍.芝麻油香气成分检测及其在香气形成机制与质量评价中的应用[D].北京:中国农业科学院,2010.
- [5] 马雪婷,尹文婷,李诗佳,等.炒籽温度对芝麻油香气活性组分和感官品质的影响[J].*中国油脂*,2021,46(8):6-11.
- [6] MATHEIS K, GRANVOGL M. Unraveling of the fishy off-flavor in steam-treated rapeseed oil using the sensomics concept [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(5):1484-1494.
- [7] ZHOU Q, LIU S M, LIU Y, et al. Comparative analysis of volatiles of 15 brands of extra-virgin olive oils using solid-phase micro-extraction and solvent-assisted flavor evaporation[J]. *Molecules*, 2019, 24(8):1512.
- [8] PANG X L, YU W S, CAO C D, et al. Comparison of potent odorants in raw and ripened Pu-Erh tea infusions based on odor activity value calculation and multivariate analysis: Understanding the role of pile fermentation[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(47):13139-13149.
- [9] ZHU L, WANG X L, SONG X B, et al. Evolution of the key odorants and aroma profiles in traditional Laowuzeng baijiu during its one-year ageing [J]. *Food Chemistry*, 2020, 310:125898.
- [10] JIA X, DENG Q C, YANG Y N, et al. Unraveling of the aroma-active compounds in virgin camellia oil (*Camellia oleifera* Abel) using gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry, aroma recombination, and omission studies[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(32):9043-9055.
- [11] 唐晓丹,秦早,杨冉,等.不同香型芝麻油中挥发性风味成分的研究[J].*中国油脂*,2013,38(6):87-90.
- [12] 刘鑫,李睿,徐漪沙,等.不同加工处理方式对芝麻油风味的影响研究[J].*保鲜与加工*,2020,20(6):148-156.
- [13] 周易枚,吴达,蒋林惠,等.两种工艺芝麻油中挥发性风味物质的鉴别分析[J].*中国油脂*,2023,48(10):39-45.
- [14] 王有菲.不同原料芝麻油挥发性风味成分的研究[J].*粮食与食品工业*,2017,24(2):24-27,31.
- [15] 赵宇航,尹文婷,汪学德,等.微波预处理对芝麻油风味、营养和安全品质的影响[J].*食品科学*,2023,44(9):47-57.
- [16] 袁彬宏,贾懿敏,杨旖旎,等.不同品种浓香亚麻籽油的呈香特征解析[J].*食品安全质量检测学报*,2023,14(8):90-100.
- [17] SRUTHI N U, PREMJI T Y, PANDISELVAM R, et al. An overview of conventional and emerging techniques of roasting: Effect on food bioactive signatures [J]. *Food Chemistry*, 2021, 348:129088.
- [18] 吴浪,徐俐,谢婧,等.不同炒制温度对菜籽毛油挥发性风味物质的影响[J].*中国油脂*,2012,37(11):39-43.
- [19] YANG Y N, YUAN B H, YU P, et al. Flavor characteristics of peanut butter pretreated by radio frequency heating, explosion puffing, microwave, and oven heating [J]. *Food Chemistry*, 2022, 394:133487.
- [20] 周琦,魏长庆,黄凤洪,等.基于全二维气相色谱-飞行时间质谱法鉴定冷榨菜籽油的挥发性风味成分[J].*中国粮油学报*,2018,33(12):127-133.
- [21] LIANG Q, XIONG W, ZHOU Q, et al. Glucosinolates or erucic acid, which one contributes more to volatile flavor of fragrant rapeseed oil? [J]. *Food Chemistry*, 2023, 412:135594.
- [22] 李涵,李佳颖,刘娜,等.基于GC-O-MS技术的植物肉风味特征及像真性分析[J].*食品工业科技*,2023,44(24):247-258.
- [23] 师瑞.葵花籽预处理对葵花籽油的香气活性组分和感官品质的影响[D].郑州:河南工业大学,2022.
- [24] YIN W T, MA X T, LI S J, et al. Comparison of key aroma-active compounds between roasted and cold-pressed sesame oils [J]. *Food Research International*, 2021, 150:110794.

- [25] 鞠阳. 微波处理对油料结构及油脂品质和风味的影响[D]. 郑州:河南工业大学,2015.
- [26] KIM J Y, KIM M J, LEE J. Role of moisture on the lipid oxidation determined by D₂O in a linoleic acid model system[J]. *Food Chemistry*, 2014, 146: 134-140.
- [27] 董迎章,李诚琨,刘配莲,等. 生产工艺对压榨芝麻油风味的影响[J]. *中国油脂*, 2023, 48(7): 34-38.
- [28] 尤秋爽,刘建平,何卫中,等. 惠明茶香气品质的化学成分分析[J/OL]. *食品科学*, 2023, 44(24): 253-261.
- [29] 王蓓,韩兆盛,杨智杰,等. 6类常见食品中含硫化物风味特征及形成机理研究进展[J]. *食品科学技术学报*, 2022, 40(6): 13-25.

The analysis of key volatile flavor components of commercial sesame oil based on solvent-assisted flavor evaporation

YANG Yini, WANG Linhai, YUAN Binhong, YUE Yang, GU Yaru, WEI Xiaoyan, ZHOU Qi

Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Oil Crops and Lipids Process/Technology National & Local Joint Engineering Laboratory, Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China

Abstract: The commercial sesame oil was selected as the research subject and its volatile flavor components was extracted through solvent-assisted flavor evaporation (SAFE). Then, the aroma substances of the sesame oil were semi-quantitatively analyzed based on triple quadrupole gas chromatography-mass spectrometry. Finally, the relative odor activity values (ROAV) were combined to analyze the terms of volatile flavor contributions. The results showed that a total of 107 volatile flavor components were identified in sesame oil, of which 35 substances were seem as contributed flavor ($ROAV \geq 0.01$), including 4 sulfides, 5 phenols, 10 pyrazines, 4 furans, 3 aldehydes, 4 thiazoles, 2 pyrroles, 2 thiophenes, and 1 indole. They provided "cabbage" "fishy" "sulfur" "smoky" "pop-corn" "oil" and "roasted sesame". In particular, compounds 14 flavor components with $ROAV \geq 0.10$ were determined as key flavor components, such as acetyl pyrazine, 2-furanmethanol, 2,3-dimethyl-pyrazine, 2,3,5-trimethylpyrazine, dimethyl disulfide, dimethyl trisulphide, methyl furfuryl disulfide, methyl thiolacetate, 4-vinyl-2-methoxyphenol, 2-methoxyphenol, hexanal, 2-ethyl-6-methyl-pyrazine, 2-methyl-3-furanthiol and 3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine. Using this method to determine the key volatile flavor components of sesame oil, not only could expand the flavor database of sesame oil, but also could provide an important material basis for evaluating and regulating the flavor quality of sesame oil.

Key words: sesame oil; volatile flavor component; solvent-assisted flavor evaporation; triple quadrupole gas chromatography-mass spectrometry; relative odor activity value

[责任编辑:杨晓娟]