

顶空固相微萃取结合气质联用分析芝麻油和芝麻香精的挥发性成分

秦 早¹, 杨 冉¹, 高桂园¹, 黄纪念³, 陈晓岚¹, 屈凌波^{1,2,*}

(1. 郑州大学化学系, 河南 郑州 450000; 2. 河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州 450000;

3. 河南省农业科学院, 河南 郑州 450000)

摘 要: 研究芝麻油的挥发性风味成分。采用顶空固相微萃取和气质联用技术, 对自制芝麻油、商品芝麻油和两种芝麻香精中的挥发性成分进行检测, 比较不同样品中挥发性物质及其相对含量的差异。结果表明: 芝麻香精中含有较高的物质: 吡嗪类、呋喃类、吡啶类、酮类和酚类物质, 正是芝麻油中对香气贡献较大的物质。3,5-二甲基苯酚、3-甲基-1,2-环戊二酮、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、环辛烷和2-硫代糠酯存在于2种芝麻香精中, 在芝麻油中未检测到。而芝麻油中所含的噻唑类和吡咯类物质, 在芝麻香精中未检测到。

关键词: 芝麻油; 挥发性成分; 固相微萃取; 气质联用

Determination of Volatile Compounds in Sesame Oil and Sesame Flavor Using Headspace Solid-phase Microextraction and GC-MS

QIN Zao¹, YANG Ran¹, GAO Gui-yuan¹, HUANG Ji-nian³, CHEN Xiao-lan¹, QU Ling-bo^{1,2,*}

(1. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China;

3. Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The volatile composition of commercial and laboratory-prepared sesame oil and two sesame flavor samples was analyzed by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Sesame flavor contained higher levels of volatile compounds such as pyrazines, furans, pyridines, ketones and phenols, which greatly contributed to the aroma of sesame oil. However, such compounds as 3,5-dimethyl-Phenol, 3-methyl-1, 2-cyclopentanedione, 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one, cyclooctane and 2-furfurylthiol were observed in sesame flavor but not in sesame oil. Thiazole and pyrrole were only detected in sesame oil but not in sesame flavor.

Key words: sesame oil; headspace solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; volatile compounds
中图分类号: TS225 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2012)24-0263-06

芝麻油, 又称香油, 是一种香味浓郁、营养丰富的食用油^[1]。芝麻油挥发性风味的好坏是评价芝麻油品质的重要方法。以往分析芝麻油挥发性风味成分多用水蒸气提取^[1-2]、柱浓缩^[3-4]、溶剂提取^[5]和顶空萃取^[6-10]等方法。但这些方法都有各自的缺点。例如, 水蒸气提取法容易产生热反应物质, 损失小分子物质, 溶剂提取法和柱浓缩法容易引入其他物质, 顶空萃取法灵敏度不高, 缺乏富集能力。这些缺点使得更深层次的研究难以进行。固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)是一种简单和有效的吸附技术^[11]。具有费用低、操作简单、准确性高、节约样品制备的时间、安全等优点^[12], 广泛用于食

品挥发性风味成分的检测^[13-19]。

由于芝麻油的价格远高于其他食用油, 许多不良生产厂家在利益的驱动下, 在芝麻油中添加具有芝麻香味的香精和色素, 来以次充好。这种掺伪芝麻油对人体造成很大危害。因此, 芝麻油质量问题越来越受到世人的关注。目前为止, 少有关于添加芝麻香精的芝麻油的挥发性风味成分研究的文献报道, 纯芝麻油和添加香精的芝麻油在挥发性物质组成方面的差异值得进一步研究。

本实验以SPME为前处理技术, 结合气相-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对自制芝麻油、商品芝麻油和两种不同品牌芝麻香精的挥发性

收稿日期: 2011-09-10

基金项目: 河南省重大公益项目(091100910200)

作者简介: 秦早(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。E-mail: edieqin@gmail.com

*通信作者: 屈凌波(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为药物化学和药物分析。E-mail: qulingbo@zzu.edu.cn

成分进行测定,将MS定性结果与NIST05质谱库匹配,依照峰面积归一化定量分析,比较不同样品中挥发性风味成分和含量的差异,为SPME技术在芝麻油挥发性风味成分分析和芝麻油掺假分析提供更多的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

自制芝麻油(河南省农科院提供),水代法;商品芝麻油(郑州市购),水代法;两瓶芝麻香精(河南省农业科学院提供),颜色浅于自制芝麻油,气味浓烈。

1.2 仪器与设备

手动SPME进样器(配有DVB-CAR-PDMS, 50/30 μ m萃取头) 美国Supelco公司; 6890N-5973气相色谱-质谱联用仪(配MSD化学工作站和NIST 05质谱库) 美国Agilent公司; SZCL-4A智能磁力加热搅拌器 巩义市予华仪器公司; 4mL顶空萃取瓶(带有聚四氟乙烯隔垫) 北京北研众科公司。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件

色谱柱: HP-5MS毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm, 0.25 μ m); 程序升温: 起始温度30 $^{\circ}$ C, 保持5min, 以10 $^{\circ}$ C/min升到100 $^{\circ}$ C, 保持7min, 再以15 $^{\circ}$ C/min, 升到180 $^{\circ}$ C, 保持7min; 载气流速: 0.8mL/min; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯氦气(99.999%); 不分流; 无溶剂延迟。

1.3.2 质谱条件

离子源: 电子电离源(electron ionization, EI); 检测器电压: 70eV; 传输线温度: 280 $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 质量扫描范围: 28~500u。

1.3.3 样品中挥发性成分的萃取

首次使用之前,要将固相微萃取纤维头在气相色谱的进样口老化,老化温度270 $^{\circ}$ C,老化时间1h。以后每次使用前,在进样口250 $^{\circ}$ C解吸30min,以去除上次实验残留在萃取头上的物质。取1mL芝麻油,放入4mL萃取瓶中,盖紧瓶盖后,放入水浴中,60 $^{\circ}$ C平衡20min,之后再萃取头穿过聚四氟乙烯隔垫插入到萃取瓶中,推出纤维头在60 $^{\circ}$ C吸附1h,纤维头下端与芝麻油液面保持0.5cm距离。待吸附结束后,缩回纤维头,从萃取瓶中拔出萃取头,再将萃取头直接插入气质联用仪进样口(250 $^{\circ}$ C),推出纤维头解吸,同时启动仪器采集数据。每个数据测3次。

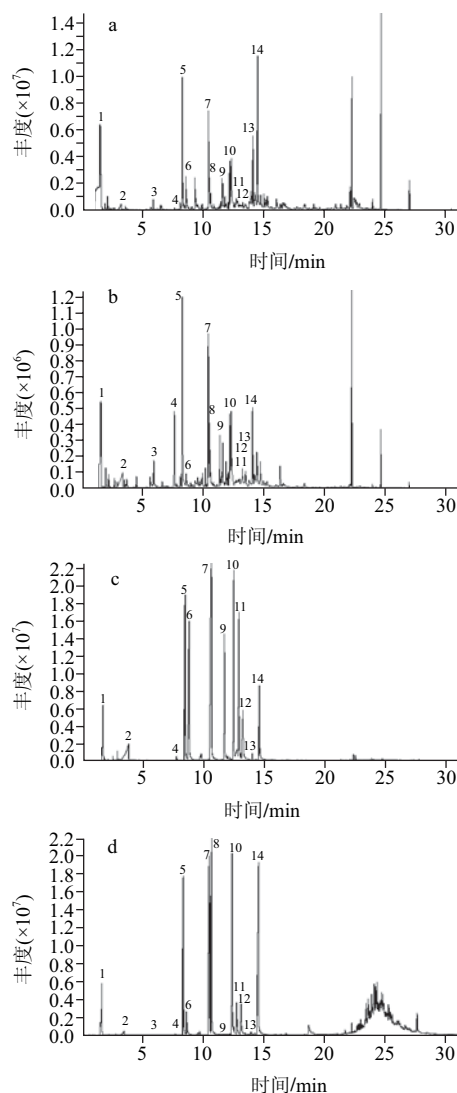
1.3.4 挥发性化合物鉴定与相对含量确定

将样品挥发性化合物的GC-MS图谱经计算机和人工把每个峰与NIST05质谱库进行匹配,结合相关文献加以确认,化合物相对含量用峰面积归一化计算。

2 结果与分析

经优化后的萃取条件如下: 将1mL的芝麻油放入4mL的萃取瓶中,在60 $^{\circ}$ C水浴20min中后,插入萃取头,在60 $^{\circ}$ C吸附1h,然后插入250 $^{\circ}$ C进样口,解吸6min。

自制芝麻油、商品芝麻油和两种芝麻香精的挥发性成分的总离子流图见图1,经仪器所配置的NIST 05质谱库进行自动检索,再结合有关文献,分别确定自制芝麻油中115种挥发性成分、商品芝麻油中106种挥发性成分、1号香精中32种挥发性成分和2号香精中28种挥发性成分,并采用峰面积归一化计算出各组分的相对含量。结果见表1。



1. 二氧化碳; 2. 乙酸; 3. 二甲基二硫; 4. 己醛; 5. 甲基吡嗪; 6. 糠醛; 7. 2,6-二甲吡嗪; 8. 2,3-二甲基吡嗪; 9. 5-甲基-糠醛; 10. 2,6-二甲基-3-氨基吡啶; 11. 2,6-二甲基-4-氨基吡啶; 12. 3-甲基-1,2-环戊二酮; 13. 3-乙基2,5-吡嗪; 14. 2-甲氧基苯酚。

图1 自制芝麻油(a)、商品芝麻油(b)和芝麻香精1(c)、芝麻香精2(d)的挥发性成分的总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of volatile compounds of laboratory-prepared sesame oil (a), commercial sesame oil (b) and two sesame flavor samples

表1 两种芝麻油和两种芝麻香精的挥发性成分组成(n=3)
Table 1 Volatile composition of sesame oil and sesame flavor (n=3)

	化合物名称	保留时间/min	化合物含量/%			
			自制油	商品油	1号香精	2号香精
吡嗪类	吡嗪pyrazine	5.718	23.91	40.21	14.74	11.10
	甲基吡嗪methyl-pyrazine	8.321	0.36	0.87	—	—
	2,6-二甲基吡嗪2,6-dimethyl-pyrazine	10.473	5.98	10.37	14.60	—
	乙基吡嗪ethyl-pyrazine	10.552	4.65	7.66	—	—
	2,3-二甲基吡嗪2,3-dimethyl-pyrazine	10.647	1.36	2.30	—	—
	乙烯基吡嗪ethenyl-pyrazine	10.894	1.13	2.00	0.13	9.74
	2-乙基-6-甲基吡嗪2-ethyl-6-methyl-pyrazine	10.894	0.32	0.31	—	—
	2-乙基-5-甲基吡嗪2-ethyl-5-methyl-pyrazine	12.251	1.53	2.14	—	—
	2-丁基-3,5-二甲基吡嗪2-butyl-3,5-dimethyl-pyrazine	12.314	1.17	1.69	—	—
	2-乙基-6-甲基吡嗪2-ethenyl-6-methyl-pyrazine	12.323	—	4.23	—	—
	2-乙酰基吡嗪acetylpyrazine	12.641	0.55	—	—	—
	2-甲基-5-(1-甲基乙基)吡嗪2-methyl-5-(1-methylethyl)-pyrazine	12.764	0.54	0.46	—	1.35
	1-甲基乙烯基吡嗪(1-methylethenyl)-pyrazine	13.275	0.68	—	—	—
	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪3-ethyl-2,5-dimethyl-pyrazine	13.548	1.32	0.56	—	—
	3-甲基-3-(2-丙烯基)吡嗪3-methyl-3-(2-propenyl)-pyrazine	14.123	0.50	4.84	—	—
	2-乙酰基-5-甲基吡嗪1-(5-methyl-2-pyrazinyl)-1-ethanone	14.711	0.38	—	—	—
	2-乙酰基-6-甲基吡嗪1-(6-methyl-2-pyrazinyl)-1-ethanone	15.186	0.80	0.32	—	—
	5H-5-methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine	15.288	—	0.72	—	—
	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪2,3-diethyl-5-methyl-pyrazine	16.065	1.00	0.36	—	—
	2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪2,3,5-trimethyl-6-ethylpyrazine	16.578	0.48	0.22	—	—
	3,5-二乙基-2-甲基吡嗪3,5-diethyl-2-methyl-pyrazine	16.612	—	1.09	—	—
	1-(3,5-二甲基吡嗪)-乙酮1-(3,5-dimethylpyrazinyl)-ethanone	16.665	0.49	—	—	—
	2,5-二甲基-3-(1-丙烯基)吡嗪2,5-dimethyl-3-(1-propenyl)-pyrazine	17.490	0.20	—	—	—
	6,7-dihydro-2,5-dimethyl-5H-cyclopentapyrazine	19.598	0.18	—	—	—
	2-甲氧基-3-(1-甲基乙基)吡嗪2-methoxy-3-(1-methylethyl)-pyrazine	19.679	0.06	—	—	—
	合计	21.420	0.15	—	—	—
呋喃类	2-甲基呋喃2-methyl-furan	5.67	2.68	17.92	1.27	—
	乙烯基呋喃vinylfuran	2.771	0.15	—	0.29	0.03
	2-氰基呋喃2-furancarbonitrile	5.377	0.05	0.03	—	—
	糠醛furfural	7.842	0.04	—	—	—
	3-呋喃甲醛3-furaldehyde	8.626	2.03	0.90	11.09	1.04
	2-(2-丙烯基)呋喃2-(2-propenyl)-furan	8.831	0.21	0.16	—	—
	5-甲基-糠醛5-methyl-2-furancarboxaldehyde	9.121	0.12	—	—	—
	2-戊烯基呋喃2-pentyl-furan	11.596	1.20	1.00	6.42	—
	乙酸糠酯2-furanmethanol,acetate	12.086	0.28	0.50	0.07	—
	2,2'-甲基呋喃2,2'-methylenebis-furan	12.191	1.12	—	—	—
	S-(2-呋喃甲基)硫代乙酸酯ethanethioic acid, S-(2-furanylmethyl) ester	14.262	—	—	—	0.08
	2-(2-呋喃甲基)-5-甲基呋喃2-(2-furanylmethyl)-5-methyl-furan	16.810	—	—	—	0.11
	2-[(methylthio)methyl]-furan	17.610	—	—	0.04	—
	2-己基硫代呋喃2-hexyl-thiophene	19.119	0.44	—	—	—
	合计	21.949	—	0.05	—	—
吡啶类	吡啶pyridine	4.94	2.05	10.03	7.75	—
	2-甲基吡啶2-methyl-pyridine	6.273	0.15	0.12	—	—
	4-氨基吡啶4-pyridinamine	8.265	0.08	0.27	—	—
	2-乙基吡啶2-ethyl-pyridine	8.578	—	0.14	—	7.75
	5-甲基-2-吡啶酮5-methyl-2(1H)-pyridinone	10.416	0.11	—	—	—
	2,6-二甲基-3-氨基吡啶2,6-dimethyl-3-pyridinamine	11.954	0.25	—	—	—
	4-羟甲基吡啶4-pyridinemethanol	12.354	3.25	—	—	—
	2,6-二甲基-4-氨基吡啶2,6-dimethyl-4-pyridinamine	12.402	—	0.98	—	—
	2,6-四甲基-4-氨基吡啶2,6-tetramethyl-4-pyridinamine	12.837	—	—	10.03	—
	2-戊烯基吡啶2-pentyl-pyridine	16.785	0.55	—	—	—
	2-丁基吡啶2-butyl-pyridine	18.341	—	0.52	—	—
吡咯类	吡咯pyrrole	18.398	0.52	—	—	—
	1-乙基-1H-吡咯1-ethyl-1H-pyrrole	4.30	2.77	0.00	0.00	—
	3-氨基吡咯3-aminopyrrolidine	6.562	0.28	—	—	—
	1H-2-吡咯甲醛1H-pyrrole-2-carboxaldehyde	8.070	0.05	—	—	—
	1-乙基-1H-吡咯醛1-ethyl-1H-pyrrole-2-carboxaldehyde	9.583	—	0.53	—	—
	乙酰基吡咯1-(pyrrol-2-yl)-ethanone	12.838	1.36	1.57	—	—
	甲基吡咯-2-羧酸methyl pyrrole-2-carboxylate	13.378	—	0.31	—	—
	1-(2-呋喃甲基)1H-吡咯1-(2-furanylmethyl)-1H-pyrrole	13.972	1.67	0.34	—	—
	5-甲基-2-甲酯-1H-吡咯5-methyl-1H-pyrrole-2-carboxaldehyde	15.564	0.37	—	—	—
	合计	17.734	0.43	—	—	—
噻唑类	2-甲基噻唑2-methyl-thiazole	17.936	0.11	—	—	—
	4-甲基噻唑4-methylthiazole	0.98	3.01	0.00	0.00	—
	5-甲基噻唑5-methyl-thiazole	7.970	0.06	0.20	—	—
	2,4-二甲基噻唑2,4-dimethyl-thiazole	8.157	0.55	0.90	—	—
	2-乙基噻唑2-ethyl-thiazole	8.825	—	0.38	—	—
	4,5-二甲基噻唑4,5-dimethyl-thiazole	9.935	0.08	0.47	—	—
	乙基噻唑5-ethylthiazole	10.372	—	0.18	—	—
合计			12.62	3.23	18.09	16.98

续表1

	化合物名称	保留时间/min	化合物含量/%			
			自制油	商品油	1号香精	2号香精
酚类	3-甲基苯酚3-methyl-phenol	8.534	0.25	—	—	—
	4-[2-(5-nitro-2-benzoxazolyl)ethenyl]-phenol	12.218	—	—	0.02	—
	3,5-二甲基苯酚3,5-dimethyl-phenol	12.424	—	—	13.31	7.14
	2-甲氧基苯酚2-methoxy-phenol	14.514	9.45	2.99	4.75	9.84
	2-(1,1-二甲基乙基)苯酚2-(1,1-dimethylethyl)-phenol	15.261	0.14	—	—	—
	4-巯基苯酚4-mercaptophenol	15.898	0.18	—	—	—
	1,2,4-苯三酚1,2,4-benzenetriol	18.955	0.12	—	—	—
	4-乙基-2-甲氧基苯酚4-ethyl-2-methoxy phenol	21.327	0.48	0.08	—	—
	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚2-methoxy-4-vinylphenol	22.106	1.34	0.16	—	—
	2,3-甲基苯酚2,3-methylenedioxyphenol	22.655	0.52	—	—	—
	2,5-二甲基-1,3-苯二酚4,5-dimethyl-1,3-benzenediol	23.521	0.12	—	—	—
	合计		8.20	6.83	0.50	2.35
	环氧乙烷ethylene oxide	1.776	—	0.09	—	—
	二氧化碳carbon dioxide	1.586	7.80	6.57	—	1.89
	戊烷pentane	2.091	—	—	0.04	—
烷烃类	二氯甲烷methylene chloride	2.289	—	—	—	0.02
	2-甲基戊烷2-methyl-pentane	2.387	0.12	—	—	—
	3-甲基戊烷3-methyl-pentane	2.513	0.06	—	—	—
	己烷hexane	2.684	0.08	—	0.03	—
	三氯甲烷trichloromethane	3.045	—	—	0.04	—
	正辛烷octane	7.636	0.02	—	—	—
	1,3-二甲基环戊烷1,3-dimethyl-cyclopentane	9.715	—	—	—	0.14
	壬烷nonane	10.157	—	0.17	—	—
	癸烷decane	12.234	—	—	—	0.02
	2-托洛烷2-tolylloxirane	13.489	—	—	—	0.06
	环辛烷cyclooctane	13.938	—	—	0.38	0.16
	十二烷dodecane	18.362	—	—	—	0.04
	正十四烷tetradecane	23.398	0.10	—	—	—
	合计		0.00	0.26	0.00	0.00
噻吩类	噻吩thiophene	3.838	—	0.06	—	—
	2-甲基噻吩2-methyl- thiophene	6.808	—	0.08	—	—
	3-甲基噻吩3-methyl-thiophene	7.035	—	0.11	—	—
	合计		1.78	4.19	5.25	2.82
	丙酮acetone	1.999	0.30	0.78	—	—
酮类	2-丁酮2-butanone	2.723	0.07	0.38	—	—
	3-甲基-2-丁酮3-methyl-2-butanone	3.644	0.14	0.13	—	—
	2-己酮2-hexanone	3.714	0.08	—	—	—
	2-戊酮2-pentanone	4.345	—	0.08	—	—
	2,4-戊二酮2,4-pentanedione	7.180	—	0.09	—	—
	1-乙酰氧基-2-丙酮1-(acetyloxy)-2-propanone	9.658	—	—	0.29	—
	2-庚酮2-heptanone	9.984	—	0.84	—	—
	5,6-二氢-2H-吡喃-2-酮5,6-dihydro-2H-pyran-2-one	11.296	0.15	—	—	—
	3-辛酮3-octanone	11.976	—	0.27	—	—
	苯十八烷酮octadecanophenone	12.619	—	0.24	—	—
	1-吡咯-2-基乙酮1-(1H-pyrrol-2-yl)- ethanone	13.090	—	0.21	—	—
	2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-酮2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	13.175	—	—	4.84	1.61
	3-甲基-1,2-环戊二酮3-methyl-1,2-cyclopentanedione	13.340	—	—	0.11	0.04
	1,3-二甲基-2(1H)-吡啶酮1,3-dimethyl-2(1H)-pyridinone	13.408	0.16	—	—	—
	苯乙酮acetophenone	13.836	0.57	0.90	—	—
	2-methyl-6-methylene-1,7-octadien-3-one	15.099	—	0.22	—	—
	4H-吡喃-4-酮, 2-乙基-3-羟基-2-ethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-one	18.690	—	—	—	1.16
	2-methylthiocyclohexane-1,3-dione	20.184	0.17	—	—	—
	5-methy-2-(1-methylethenyl)-cyclohexanone	21.603	0.09	—	—	—
	合计		2.04	1.26	0.25	0.05
	甲苯toluene	6.639	0.15	0.27	—	—
	乙苯ethylbenzene	9.259	0.02	0.15	—	—
	苯乙烯styrene	9.966	0.24	—	—	—
	1,1'-[1,4-butanediylbis(oxy)methylene]]bis-benzene	11.321	—	0.19	—	—
	苯甲醛benzaldehyde	11.521	0.43	0.55	—	—
	3,4-二氟苯甲醚3,4-difluoroanisole	11.916	—	—	0.25	—
	3-氟-邻二甲苯3-fluoro-o-xylene	13.111	0.33	—	—	—
	1-甲基-3-丙基苯1-methyl-3-propyl-benzene	13.399	—	—	—	0.05
芳香类化合物	丁基苯butyl- benzene	13.506	0.22	—	—	—
	1,3-二甲氧基苯1,3-dimethoxy-benzene	16.227	0.16	—	—	—
	1,3-dimethyl-5-(1-methylethyl)- benzene	18.907	—	0.04	—	—
	2-氨基-脞-苯甲醛2-amino-,oxime- benzaldehyde	20.316	0.10	—	—	—
	1,2-苯二胺1,2-benzenediamine	20.524	0.08	—	—	—
	4-甲基苯甲腈4-methyl-benzonitrile	21.908	0.14	—	—	—
	2-甲基-三苯基甲醇2-methyl- benzenemethanol,	22.651	—	0.03	—	—
	乙酰胺-2-羟基苯基-n-甲基(2-hydroxyphenyl)-n-methyl-acetamide	23.850	0.08	—	—	—
	二丁基羟基甲苯butylated hydroxytoluene	24.394	0.04	—	—	—
	合计		1.48	9.95	0.29	0.03

续表1

	化合物名称	保留时间/min	化合物含量/%			
			自制油	商品油	1号香精	2号香精
醛类	乙醛acetaldehyde	1.814	—	—	0.07	—
	2-甲基丙醛2-methyl-propanal	2.409	—	0.08	—	—
	丁醛butanal	2.707	—	0.05	—	—
	3-甲基丁醛3-methyl-butanal	3.537	0.05	0.98	—	—
	2-甲基丁醛2-methyl-butanal	3.758	—	0.34	—	—
	正戊醛pentanal	4.621	—	—	0.044	—
	己醛hexanal	7.690	0.10	3.23	0.17	0.03
	庚醛heptanal	10.218	—	0.61	—	—
	2-庚烯醛(E)-2-heptenal	11.417	0.21	1.64	—	—
	(反)-2-辛烯醛(E)-2-octenal	13.522	—	1.40	—	—
	壬醛nonanal	14.777	1.01	1.40	—	—
	2,4-癸二烯醛2,4-decadienal	22.075	—	0.18	—	—
	(E,E)-2,4-壬二烯醛(E,E)-2,4-nonadienal	24.195	0.08	—	—	—
	合计		5.07	3.95	0.56	0.18
	甲硫醇methanethiol	1.783	0.10	—	—	0.01
醇类	乙醇ethyl alcohol	1.926	—	0.08	—	0.01
	正丙醇1-propanol	2.478	—	—	0.14	—
	3-甲基-1-丁醇3-methyl-1-butanol	5.975	—	—	—	0.03
	1-戊醇1-pentanol	6.921	—	0.08	—	—
	5-乙基-2-壬醇5-ethyl-2-nonanol	7.830	—	0.20	—	—
	2-呋喃甲醇2-furanmethanol	9.370	2.01	2.68	—	0.12
	己醇1-hexanol	9.756	—	—	0.41	—
	2-庚醇2-heptanol	10.297	—	0.09	—	—
	1-辛烯-3-醇1-octen-3-ol	11.912	0.22	0.78	—	—
	9-methyl-bicyclo[3.3.1]nonan-9-ol	20.824	0.05	—	—	—
	1,2-benzodioxol-5-ol	22.416	2.67	0.02	—	—
	合计		0.79	2.82	5.37	0.39
酸类	乙酸acetic acid	3.315	0.79	2.73	3.85	0.39
	丙酸propanoic acid	6.160	—	0.09	—	—
	己酸hexanoic acid	12.725	—	—	1.52	—
	合计		1.75	4.11	0.47	0.00
含硫化合物	二甲基二硫dimethyl sulfide	2.113	0.04	0.24	—	—
	二硫化碳carbon disulfide	2.271	—	0.44	—	—
	二甲基二硫dimethyl disulfide	5.952	0.61	1.60	—	—
	环硫乙烷thiirane	9.644	—	0.226	—	—
	二甲基三硫dimethyl trisulfide	11.665	1.091	1.591	—	—
	1,2-二硫戊环1,2-dithiolane	21.230	—	—	0.03	—
	糠基二硫醚bis(2-furfuryl) disulfide	22.376	—	—	0.43	—
	合计		0.46	1.58	0.00	0.00
烯类	1-辛烯1-octene	7.399	—	0.03	—	—
	E-4-甲氧基-2-己烯E-4-methoxy-2-hexene	9.753	—	0.30	—	—
	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	13.264	—	1.16	—	—
	1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,3-cyclohexadiene	18.742	0.15	—	—	—
	2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-bicyclo[3.1.1]hept-2-ene	23.950	0.27	0.08	—	—
	6-十四烯6-tetradecyne	24.491	0.04	—	—	—
	合计		2.11	0.61	3.99	9.98
酯类	乙酸甲酯acetic acid,methyl ester	2.182	0.63	—	—	—
	2-丙烯酸甲酯2-propenoic acid, methyl ester	2.992	—	0.30	—	—
	2-噻代糠酯2-furfurylthiol	10.467	—	—	3.99	9.55
	2-呋喃羧酸甲酯methyl 2-furoate	11.837	0.57	0.25	—	—
	乙酸己酯acetic acid,hexyl ester	12.540	—	—	—	0.42
	草酸十七烷基己酯oxalic acid, heptadecyl hexyl ester	20.792	—	0.05	—	—
	benzoic acid, 2,4-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	26.965	0.90	—	—	—
	1,6-二氢-咪唑并[4,5-D]咪唑1,6-dihydro-imidazo[4,5-D]imidazole	10.570	—	—	18.28	—
	4,6-二甲基嘧啶4,6-dimethyl-pyrimidine	10.999	—	—	0.08	—
	香兰素vanillin	23.716	—	—	0.26	—
	总计		78.05	91.59	96.13	52.96

2.1 自制芝麻油和商品芝麻油的挥发性成分分析

自制芝麻油中共检测出115种挥发性风味成分, 占总出峰面积的78.05%。这些成分主要包括22种吡嗪类(23.91%)、9种酚类(12.62%)、10种呋喃类(5.67%)、7种吡啶类(4.94%)、7种吡咯类(4.30%)、12种苯类(2.04%)、3种硫化物类(1.75%)、1种酸类(0.79%)、5种醛类(1.48%)、9种酮类(1.78%)、3种酯类(2.11%)、5种醇类(5.07%)和6种烃类(8.20%)等。其中相对含量较大的物质有: 甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基

吡嗪、糠醛、2-呋喃甲醇、1-(1H-吡咯-2基)乙酮、3-丁炔-1-醇和2-乙基-6甲基吡嗪。

商品芝麻油中共检测出106种挥发性风味成分, 占总出峰面积的91.59%。这些成分主要包括17种吡嗪类(40.21%)、3种酚类(3.23%)、6种呋喃类(2.68%)、5种吡啶类(2.05%)、4种吡咯类(2.77%)、6种苯类(1.21%)、3种噻吩类(0.26%)、5种硫化物类(4.11%)、8种噻唑类(3.01%)、2种酸类(2.82%)、10种醛类(9.95%)、11种酮类(4.19%)、3种酯类(0.61%)、7种醇类(3.95%)和3种烃类(6.83%)等。其

中相对含量较大的物质有: 甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-丁基-3,5-二甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪、己醛、乙基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2-乙基-5-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪。

通过比较表1可知, 自制芝麻油的呋喃类、吡啶类、酯类、醇类、吡咯类、酚类、烃类和苯类的含量比商品芝麻油大, 而吡嗪类、硫化物类、酸类、醛类、酮类、噻唑、噻吩和烯的含量比商品油小。自制芝麻油共测得115种挥发性风味成分, 而商品芝麻油测得106种化合物。两种芝麻油的制油工艺虽然相同, 但工艺中各个环节的具体条件不详, 可能造成制得的芝麻油香味成分有所差别。另外, 自制芝麻油是在实验室中参照水代法制得, 产量小, 周期短。而商品芝麻油, 产量大, 周期长, 生产过程中放置的时间比自制芝麻油较长, 使得某些含量小且易挥发的物质, 在装瓶之前已经挥发出去。所以, 两种芝麻油所含物质种类有一定差别。

2.2 两种芝麻香精的挥发性成分分析

芝麻粕是芝麻榨油后的副产物, 其中还有大量芝麻蛋白质。以这些复合风味蛋白酶水解芝麻粕蛋白质为主原料, 添加氨基酸, 还原糖和含硫化合物, 经过适当的热反应, 即可制成芝麻香精。在不纯的芝麻油中添加1%~2%的芝麻香精, 即可与纯芝麻油在气味上难以辨别。

由表1所示, 1号芝麻香精共检测出35种挥发性风味成分, 占总出峰面积的96.13%。这些成分主要包括: 2种吡嗪类(14.73%)、5种呋喃类(17.92%)、1种吡啶(10.03%)、2种硫化物(0.47%)、2种酸类物质(5.37%)、3种醛类(0.29%)、3种酮类(5.25%)、2种醇类(0.56%)、4种烃类(0.50%)、1种苯类(0.25%)、3种酚类(18.09%)。其中含量较大的6种物质分别为: 1,6-二氢-咪唑并[4,5-*D*]咪唑、甲基吡嗪、3,5-二甲基苯酚、糠醛、2,6-二甲基-4-氨基吡啶、5-甲基-2-呋喃甲醛。

2号芝麻香精共检测出29种挥发性风味成分, 占总出峰面积的52.96%。这些成分主要包括2种吡嗪类(11.10%)、4种呋喃类(1.27%)、1种吡啶(7.75%)、1种酸类物质(0.39%)、1种醛类(0.03%)、3种酮类(2.82%)、2种酯类(9.98%)、4种醇类(0.18%)、7种烃类(2.35%)、1种苯类(0.05%)和2种酚类(16.98%)等。其中含量较大的6种物质是: 2,3-二甲基吡嗪、2-糠酸糠酯、4-氨基吡啶、3,5-二甲基苯酚、乙酰基吡嗪、糠醛。

比较两种芝麻香精, 可知含量较大的前5类物质均为: 吡嗪类、呋喃类、吡啶类、酮类和酚类物质。

3 结 论

通过比较自制芝麻油、商品芝麻油和芝麻香精的挥发性风味成分的总离子流图, 发现芝麻香精的挥发性风

味成分在种类上和个数上都比芝麻油少, 这是因为芝麻香精是通过有限的几种物质合成制成, 虽然在气味上与天然的芝麻油相近, 但是不能完全体现其综合效果。芝麻香精中含量较高的几种物质: 吡嗪类、呋喃类、吡啶类、酮类和酚类物质, 正是芝麻油中对香气贡献较大的物质。芝麻香精中的3,5-二甲基苯酚、3-甲基-1,2-环戊二酮、2-羟基-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、环辛烷和2-硫代糠酯在芝麻油中未检测到。而芝麻油中所含的噻唑类和吡咯类物质, 在芝麻香精中没有检测到。

参考文献:

- [1] SHUICHI N, OSAMU N, HIDEKI M, et al. Identification of volatile flavor components of the oil from roasted sesame seeds[J]. *Agric Biol Chem*, 1989, 53(7): 1891-1899.
- [2] 刘平年. 芝麻油挥发性风味成分的研究[J]. *中国粮油学报*, 2005, 20(6): 88-90.
- [3] 刘乾坤, 周宝瑞. 芝麻香油挥发性风味成分研究[J]. *郑州粮食学院学报*, 1992(3): 1-13.
- [4] MITSUYA S, HIDEKI S, YUJI N, et al. Identification and sensory characterization of volatile flavor compounds in sesame seed oil[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44(12): 3909-3912.
- [5] SHAHIDI F. 肉制品与水产品的风味[M]. 李洁, 朱国斌, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 8.
- [6] MITSUYA S, YUJI N, MASATOSHI N, et al. Headspace gas analysis of volatile compounds of light and deep roasted sesame seed oil[J]. *Food Sci Technol Int Tokyo*, 1998, 4(1): 14-17.
- [7] HIROYUKI K, KOUICHI K, SHIGEO N. Relationship between the volatile components and the aromatic quality of roasted Sesame seed oils[J]. *J Oleo Sci*, 2002, 51(11): 691-698.
- [8] 陈俊卿, 王锡昌. 顶空萃取-气相色谱-质谱法分析芝麻油中的挥发性成分[J]. *质谱学报*, 2005, 26(1): 49-51.
- [9] 艾萍. 芝麻油挥发性风味成份的研究[C]//2006年全国芝麻及芝麻制品新技术论坛会刊. 上海: 中国粮油学会油脂专业分会, 2006: 42-52.
- [10] 刘平年. 顶空气相色谱质谱联用法分析芝麻油的挥发性气味成分[C]//2006年全国芝麻及芝麻制品新技术论坛会刊. 上海: 中国粮油学会油脂专业分会, 2006: 54-59.
- [11] 美国Supelco公司. 固相微萃取: 理论和条件优化[M/CD]. 北京: Sigma公司, 2010.
- [12] 张义, 高蓓, 徐玉娟, 等. 顶空固相微萃取-气质联用方法分析龙眼中的挥发性化合物[J]. *食品科学*, 2010, 31(16): 156-160.
- [13] 陈晓明, 朱鼎程. 固相微萃取气质联用分析芝麻油的挥发性成分的研究[J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(2): 570-574.
- [14] 李萍萍, 魏芳, 董绪燕, 等. 基于主成分分析法的芝麻油香气质量评价模型的构建[J]. *中国油脂*, 2009, 34(10): 75-79.
- [15] SAMYA S G, WELLYTA D O F, NILVA R P, et al. Volatile compounds of leaves and fruits of *Mangifera indica* var. *coquinho* (anacardiaceae) obtained using solid phase microextraction and hydrodistillation[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(2): 689-693.
- [16] SARA P, SILVIA S, LUCA M C, et al. A headspace solid-phase microextraction gas-chromatographic mass-spectrometric method to quantify hexanal in butter during storage as marker of lipid oxidation[J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(2): 886-889.
- [17] MI H C, EUN K K, KANG R L, et al. Quality control of *Schizonepeta tenuifolia* Briq by solid-phase microextraction gas chromatography/mass spectrometry and principal component analysis[J]. *Microchemical Journal*, 2010, 95(1): 25-31.
- [18] ZHANG Zhuomin, LI Tianlin, WANG Dan, et al. Study on the volatile profile characteristics of oyster *Crassostrea gigas* during storage by a combination sampling method coupled with GC/MS[J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(3): 1150-1157.
- [19] ZHANG Cong, QI Meiling, SHAO Qinglong, et al. Analysis of the volatile compounds in *Ligusticum chuanxiong* Hort using HS-SPME-GC-MS[J]. *J Phar & Bio Analysis*, 2007, 44(2): 464-470.